

氏名	柴田 慶子
博士の専攻分野の名称	博士 (工学)
学位記号番号	博理工甲第 789 号
学位授与年月日	平成 22 年 3 月 24 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	加熱脱着 -GC/MS による自動車から排出された超微小粒子中の多環芳香族炭化水素類の分析方法の開発とその応用
論文審査委員	委員長 教授 坂本 和彦 委員 教授 吉門 洋 委員 准教授 黒川 秀樹 委員 准教授 王 青躍

論文の内容の要旨

有害汚染物質として発がん性を有する多環芳香族炭化水素類 (Polycyclic aromatic hydrocarbons ; PAHs) の一般的な分析方法では、大気粒子あるいは自動車から排出される粒子をフィルタ捕集し、有機溶媒で 16 時間から 24 時間抽出し、さらに濃縮するという分析装置に導入するための前処理工程が必要である。この方法の欠点は、有機溶媒を多量に使用すること、抽出および濃縮工程で分析目的物質の一部が揮発・分解し、結果の再現性が低下してしまうこと、多くの試料を一度に処理できないことなどがあげられる。また、自動車から排出される粒子は、厳しい排ガス規制により低減してきており、分析に必要な質量の確保が難しい状況になっている。そのため、一般的な方法で分析可能とするためには捕集時間の延長などが必要になるが、そのためのコスト増や労力増が難点である。そこで、本研究では低濃度ディーゼル排気粒子 (Diesel exhaust particles ; DEP) 中の PAHs を分析するために、前処理が不要で、短時間捕集で得られた少ない試料量でも高感度に分析が可能との報告がある加熱脱着 -GC/MS 法にクライオフォーカスを組み合わせた低濃度ディーゼル排気粒子中の PAHs の分析方法を開発した。

一方で、大気中の超微小粒子 (Ultrafine particles ; UFP < 100 nm) が人の健康に悪影響を与えることは毒性学および疫学研究から報告されている。近年の研究報告から、大気中 UFP の発生源の一つが自動車であるという証拠が集まってきている。健康影響をおよぼすのはその超微小なサイズとも含有成分とも言われているが、成分分析に必要な質量は長時間捕集を行わないと得られないため、含有成分を解析する研究が進んでいない状況にある。そこで、自動車から排出された DEP のうち、UFP 領域の粒子には発がん性を有する PAHs が多く含まれているのか否かを調べるために加熱脱着 -GC/MS 法を用いた。DEP のほとんどが $1\mu\text{m}$ よりも小さいと報告されていることから、低圧インパクタを用いて $0.06 \sim 1.25\mu\text{m}$ の希釈 DEP を分級捕集した。30 分という短時間で分級捕集して得られた微量 DEP 中 PAHs の分析が本法で可能であることがわかった。結果として、エンジン速度を固定した低負荷条件においては UFP 領域に近い粒径 ($0.13 \sim 0.22\mu\text{m}$) が PAHs 排出の最大濃度粒径となっていることを明らかにした。42 日間大気粒子を低圧インパクタで分級捕集し、一般的な方法で PAHs 分析を実施した論文における PAHs の最大粒径は $0.48 \sim 0.68\mu\text{m}$ と報告されており、自動車から排出された DEP 中 PAHs の方が小さな粒径に多いことがわかった。このよう

に一般的な方法で大気粒子を分級捕集する場合には長時間捕集が必要であるが、本方法では2日間程度の捕集で分析が可能と推測できた。また、ディーゼルエンジンから排出された粒径の小さな粒子範囲に高い濃度のPAHsが分布していたことから、UFPの健康影響の要因として成分からのアプローチも重要であることを提示できた。

ディーゼルエンジンから排出される可溶性有機成分 (Soluble organic fraction ; SOF) および DEP を低減させる目的で開発された酸化触媒 (Diesel oxidation catalyst ; DOC) や触媒が担持されているディーゼルパティキュレートフィルタ (Catalyzed diesel particulate filter ; c-DPF) などの後処理装置装着条件においても得られる DEP は微量であり、従来成分分析が困難なレベルだったが、本法では定量可能であった。非装着と比較して DOC 単独装着や DOC + c-DPF 装着の場合に PAHs 排出量はどの程度低減されるのかについて検討し、DOC + c-DPF 装着の方が低減効果はより高いことを明らかにした。

また、PAHs の毒性当量を排出量と毒性等価係数から算出してその低減効果について評価し、DOC 単独装着よりも DOC + c-DPF 装着の方が低減効果は高いことを明らかにした。さらに元素状炭素量および有機炭素量や DEP の排出粒子数濃度についても、後処理装置装着による低減効果について検討した。結果として、5.6-200nm の範囲の粒子数、PAHs 排出量、EC 排出量および PAHs 毒性当量が DOC + c-DPF の装着によって顕著に低減することを明らかにした。PAHs の排出量と毒性当量による排出傾向には差は認められなかった。

加熱脱着-GC/MS法を開発したことにより、短時間捕集で微量しか確保出来ない試料でも、UFP中のPAHsを含む有機化合物の成分分析を前処理せずに高感度に分析出来るため、自動車から排出された粒子中の成分分析だけでなく、大気粒子の成分モニタリングが短時間で可能になることが推測され、人への急性影響と有機化合物濃度との関連性を調べる重要なツールとして今後有効に活用できると考えられた。

論文の審査結果の要旨

当学位論文審査委員会は、当該論文の発表会を平成 22 年 2 月 18 日に公開で開催し、約 45 分の発表の後、本論文に関する詳細な質疑を行い、論文内容を審査した。

以下に論文内容を示し、学位論文審査の結果を要約する。

第 1 章では、ディーゼル車排ガス規制の推移と規制物質濃度との関係を整理し、NO_x 対策と比較して当初は遅れていた PM 規制値は 1994 年と比べて 2009 年の目標値は 1/100 と厳しい値になったこと、規制物質の濃度低下状況に関する報告は多いが未規制物質の濃度測定に関する研究例が少ないことを述べている。さらに、健康影響が注目されている大気中超微小粒子の成分分析のためにはその質量確保が必要であるが、それが困難なことから高感度の成分分析方法の開発が求められていることを要約し、本研究の目的と概要を説明している。

第 2 章では、多環芳香族炭化水素類の発癌性と物理化学的性状を説明したのちに、それらを分析するための一般的な方法（従来法）と加熱脱着-GC/MS 法の特徴を整理し、本研究で開発したクライオフォーカスと組み合わせた加熱脱着-GC/MS 法とを比較し、本法の優位性を述べている。

第 3 章では、加熱脱着-GC/MS の各分析条件と分析法バリデーションの詳細を述べるとともに、検出下限および定量下限については、Ho ら（2004）の既報と比較して本研究の対象物質である 8 種の多環芳香族炭化水素全てについてより低い値が得られていることから、高感度分析が可能であるとしている。

4 章と 5 章では、実機のディーゼルエンジンを用いて 2 種類の実験を行った結果についてまとめている。

第 4 章では、6.6L のディーゼルエンジンを低負荷、高負荷条件で運転させ、酸化触媒を装着させた場合に、非装着の場合と比較して排出粒子中 PAHs 量および PAHs 毒性当量がどの程度低減するのか、運転条件による違いも考慮して、その効果について評価している。

第 5 章では、約 3L のディーゼルエンジンを欧州過渡モードと欧州定常モードで運転させ、酸化触媒および触媒付ディーゼルパーティキュレートフィルタ (DEP) の一体型後処理装置を装着・非装着の場合における排出粒子中 PAHs 量、PAHs 毒性当量、OC 量、EC 量、排気粒子数濃度について調べ、OC 量を除く排出粒子中 PAHs 量、PAHs 毒性当量、EC 量、排気粒子数濃度において、いずれも高い削減率が得られたことを述べている。なお、これらの PAHs の排出傾向に違いは認められず、さらに運転モードの違いによる差も認められなかったことを報告している。

第 6 章では、3L ディーゼルエンジンを用いて、負荷が異なる 2 条件下（回転数；1600rpm 一定、負荷；75Nm および 225Nm）で運転させ、捕集粒子を低圧インパクタで分級し、微小粒子および超微小粒子中の PAHs を加熱脱着-GC/MS で分析した結果について説明している。低負荷条件では、ディーゼルエンジンから排出された粒径別 PAHs の排出量が、大気中 PAHs 排出最大粒径（0.48 ~ 0.68 μm）と比較して、より小さな粒径（0.13 ~ 0.22 μm）で最大濃度となっており、ディーゼルエンジンからの排出粒子は環境中へ放出されたのちに、大きい粒径に成長している可能性を指摘している。

第 7 章では、本研究で得られた成果と今後の課題を取りまとめている。まず、大気中超微小粒子の健康影響に関する報告から、重要成分の一つと考えられている PAHs を研究対象物質とし、近年の厳しい排出規制から排出濃度が著しく低下している PAHs を高感度分析するために、加熱脱着-GC/MS を用いた分析方法を開発した事を述べている。開発した方法は、低濃度 PAHs の分析にも適用可能であることを示し、後処理装置による PAHs 排出量の低減の程度、後処理装置の種類の違いによる排出濃度の差などを評価している。さらに、PAHs 排出量と毒性等価係数を用いて計算が可能な PAHs の毒性当量、DEP の排出粒子数、EC、OC 排出量についても、同様に評価し、5.6-200nm の範囲のディーゼル排気粒子数、PAHs 排出量、

EC 排出量および PAHs 毒性当量が酸化触媒 + 触媒付ディーゼルパーティキュレートフィルタのコンビネーション装着によって顕著に低減することを明らかにしている。PAHs の排出量と毒性当量については PAH 種による排出傾向に差は認められなかったが、OC 排出量の低減効果は EC 排出量ほど高くなかったと報告している。最後にディーゼル排気粒子を分級捕集し、低負荷条件の場合に $0.13 \sim 0.22 \mu\text{m}$ に PAHs の最大濃度分布を示していたが、大気の場合 ($0.48 \sim 0.68 \mu\text{m}$) と比べて小さく、ディーゼルエンジンから排出された瞬間は小さい粒径にあるが、大気放散後に凝集や凝縮により、大きな粒径へと成長していく可能性を推定している。さらに、今後はここで開発した分析方法をニトロ PAHs などの健康影響を考える上で重要な物質に応用することを検討したいとしている。

以上に要約したように、本論文は、作業性の高いディーゼル排気粒子中多環芳香族炭化水素類の測定法として、作業性が高く、高感度な方法の開発であり、工学的価値の高い成果を挙げている。また、これに関わる内容が 1 編の論文として学術誌に公表されており、さらに 1 編が受理され公表の段階にあり、本論文は博士 (工学) の学位を授与するにふさわしい内容を備えていると判断し、当学位論文審査委員会は合格と判定した。