

博士論文概要

論文題目

大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に含まれる
有機成分の分析とその動態に関する研究

Analysis and Behavior of Organic
Compounds in Atmospheric Fine
Particulate Matter (PM_{2.5})

申請者

上野	広行
Hiroyuki	UENO

地球・環境資源理工学専攻 環境安全工学研究

2012年12月

我が国における大気汚染の主な原因は、1970年代までは工場から排出されるばい煙であったが、その後、主要な排出源は自動車となり、近年まで自動車排出ガスの規制は強化されてきた。その結果、二酸化窒素(NO_2)、浮遊粒子状物質(SPM)の大気環境基準の達成率は大幅に改善されるようになった。その一方、光化学オキシダント(O_x)については、環境基準達成率はいまだに極端に低いばかりでなく、近年では今まで光化学オキシダント注意報が発令されなかった九州や日本海側の地域で発令されるなど、地球規模の汚染の広域化の様相を呈している。

このような中で、2009年に大気中微小粒子状物質($\text{PM}_{2.5}$)の大気環境基準が設定された。 $\text{PM}_{2.5}$ は、SPMよりも粒径が小さい粒子で、肺の奥深くに入り込むため、より健康影響が懸念されることがわかってきたためである。

近年の国内での調査の結果、 $\text{PM}_{2.5}$ は多くの地域で環境基準を超過する状況にあるが、 $\text{PM}_{2.5}$ の構成成分は多岐にわたっており、対策は必ずしも容易ではない。特に、有機成分については $\text{PM}_{2.5}$ の大きな構成比を占めるにもかかわらず、その成分情報がほとんどないため、原因物質や発生源情報について不明な点が多い。本研究では、特に $\text{PM}_{2.5}$ に含まれる有機成分に着目し、二次有機粒子の東京都内の生成状況、発生源の指標となる有機成分の分析方法の開発、有機成分の環境と発生源における濃度、発生源寄与を明らかにすることを目的とした。

本論文は5章からなり、第一章は序論、第五章は総括とした。主な研究結果である第二章から第四章までの概要を以下に示す。

第二章 $\text{PM}_{2.5}$ の連続測定と水溶性成分の分析による二次生成粒子の挙動の解明

ガス状物質からの硫酸塩(SO_4^{2-})や二次有機粒子の生成は、光化学反応の盛んな夏季に活発に起こると考えられる。本研究では、都内における夏季の SO_4^{2-} や二次有機粒子の生成状況を明らかにするため、測定地点を自動車排出ガスの影響を直接受けにくい一般環境大気測定局とし、 O_x 濃度を指標として二次生成の進行程度の異なる地点を選定した。二次有機粒子全体の指標としては、水溶性有機炭素(WSOC)を用いた。WSOCは有機炭素のうち、水溶性のもので、酸化された有機粒子の多くが含まれるといわれている。採取方法としては、一般的な24時間のフィルターサンプリングに加え、 β 線式 $\text{PM}_{2.5}$ 連続測定機のテープろ紙に捕集された粒子を分析することにより時間分解能を高めた。

都内4地点(江東、狛江、東大和、青梅)において調査した結果、夏季の $\text{PM}_{2.5}$ の濃度は低濃度日では $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であるが、 O_x が日最高濃度で80ppbを超えるような日が続くと、 $40\sim 50\mu\text{g}/\text{m}^3$ まで上昇する傾向が見られた。 SO_4^{2-} 濃度、WSOC濃度も O_x 濃度とともに上昇していたが、 SO_4^{2-} と O_x の関連は明確な相関関係は見られなかった($r=0.4\sim 0.71$)。一方、WSOCについては、 O_x 濃度が高く光化学反応の進行が進んだ地域において濃度が高くなる傾向が認められ($r=0.95\sim 0.97$)、東京都内においても有機物の酸化による二次生成が起こっていると考え

られた。解析した事例では二次有機粒子生成量は PM_{2.5} の 10% 程度に及ぶと考えられた。WSOC とバイオマス燃焼の指標とされる K⁺ の相関関係は、冬には都心においても高く (r=0.90)、WSOC には一次粒子も含まれていることを示唆していた。しかし、夏には明確な関係は認められず、夏季の WSOC の増加は揮発性有機化合物 (VOC) の二次生成であることを示していた。

第三章 誘導体化-加熱脱着 GC/MS 法による PM_{2.5} 中の極性及び非極性有機成分の簡易迅速分析法の開発

PM_{2.5} 削減対策を検討するためには、発生源の指標となる成分の分析を行い、発生源寄与を求めていく必要がある。しかしながら、我が国では有機成分の指標成分の分析はほとんど行われていない。これは、粒子中の有機成分の測定で用いられる溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) 法が、複数の溶媒による抽出、ろ過、濃縮、極性成分の誘導体化など、大きな労力と時間を必要とすることも一因である。そこで本研究では、加熱脱着-GC/MS を用い、加熱脱着と同時に極性成分の誘導体化を自動で行う簡易で迅速な分析手法を検討した。

フィルタ試料をポンチで適当な大きさにくり抜き、加熱脱着チューブに入れて誘導体化試薬を添加し、オートサンプラーにセットし自動分析を行った。C₂-C₄ ジカルボン酸(シュウ酸、マロン酸、コハク酸)、レボグルコサン、フタル酸を分析対象として誘導体化条件を検討した結果、最適な条件として、温度 320 °C、ヘリウム流量 20 mL/min、反応時間 10min、誘導体化試薬 BSTFA+TMCS (99:1) とピリジンの混合比 9:1、誘導体化試薬添加量 10 µL が得られた。ただし、添加回収試験の結果、過大な試料を用いると誘導体化成分のピーク形状が悪くなるため、試料量を制限する必要がある。非極性成分である n-アルカン、17 α (H), 21 β (H)-ホパン、多環芳香族炭化水素 (PAHs) については、感度の点から試料量を多くする必要があり、極性成分との同時分析は困難であったものの、同じシステムで分析可能であった。

この手法は適正試料量に制約があり、極微量成分の分析には向かないが、溶媒を使わず、前処理操作がほとんど不要であり簡易迅速分析手法としては有効と考える。この手法を都内の環境試料に適用した結果、夏季と冬季では成分組成が大きく異なること、n-アルカンの濃度パターンは複数の発生源の影響を受けていることが示唆され、本手法は有機成分の発生源寄与等の検討に有効と考えられた。

第四章 東京都内における PM_{2.5} 中有機成分の動態及び発生源寄与

都内の一般環境大気測定局 2 地点、自動車排出ガス測定局各 2 地点において、各季節ごとに 7 日間採取 (24 時間採取) した PM_{2.5} 試料及び種々の発生源試料について、第三章で開発した分析方法を適用した。分析にあたっては、第三章の手法を誘導体化試薬や温度を変更するなどさらに改良し、レボグルコサン、C₂-C₄ ジ

カルボン酸、ピノン酸、オレイン酸を誘導体化・加熱脱着 GC/MS 法により分析した。また、*n*-アルカン、PAHs、 17α (H)、 21β (H)-ホパン、パルミチン酸、ステアリン酸を誘導体化せずに分析した。

大気中濃度が顕著に高いのはシュウ酸であり、特に夏季に高濃度で、有機炭素 (OC) に占める割合も大きかった(最大 30%)。また、ジカルボン酸、ピノン酸の濃度は O_x 高濃度時に高くなっており、光化学反応により二次生成されていることを示していた。ただしシュウ酸は冬季にも夏季の 6 割程度の濃度で存在しており、全季節を通して二次生成が行われていることを示唆していた。

レボグルコサンは夏季には低濃度であったが、秋季、冬季には高濃度となり、この季節のバイオマス燃焼の影響が示唆された。なお、4 地点の成分濃度変化が似ていること、最も高濃度になった秋季には野焼きの可能性の少ない区部(綾瀬、亀戸)の方が多摩部(町田、国立)より高濃度であったことから、野焼きの影響だとすると局地的なものではなく、広域的な影響の可能性が高いと考えられた。

飽和脂肪酸であるパルミチン酸、ステアリン酸は、ジカルボン酸に次ぐ濃度レベルで存在しており、どの季節においても高濃度であった。不飽和脂肪酸であるオレイン酸は、パルミチン酸、ステアリン酸に比べて濃度は低かった。

n-アルカン濃度はシュウ酸に比べると一桁低かったが、炭素数別にみると、奇数アルカンが高く植物の寄与を示していた。PAHs は *n*-アルカンよりさらに濃度が低かった。自動車の影響は *n*-アルカンについては低沸点側で高く、PAHs については高沸点側で高かった。

発生源および環境試料の指標成分濃度から、 $PM_{2.5}$ 高濃度日の発生源寄与を見積もった。植物体由来の寄与は、OC に対して 1~3%、 $PM_{2.5}$ に対して 0.5%~2.2% であった。バイオマス燃焼の寄与は、春と夏では OC の 3.3~12%、 $PM_{2.5}$ の 0.8~2.3% であったが、秋季には OC の 9.9~26%、 $PM_{2.5}$ の 2.6~8.8% を占めていた。自動車の寄与は、OC に対しては 11~38%、 $PM_{2.5}$ に対しては 5.5~21% であった。このほか、パルミチン酸等の濃度から調理の影響が強く示唆されたが、寄与は推定出来なかった。また、OC の中には未同定の高分子量有機化合物の存在が指摘されている。以上の寄与を総 OC から差し引いた分を二次有機粒子(+未推定一次有機粒子)とすると、その寄与は OC の 47~83%、 $PM_{2.5}$ の 7.2~23% であった。二次有機粒子の寄与を過大評価している可能性があるが、自動車、バイオマス燃焼とともに、バランスのよい対策が必要であることを示していた。

以上のように本研究では、 $PM_{2.5}$ に含まれる簡易迅速分析法を確立し、二次有機粒子の生成が都内において起こっており、その主要成分がシュウ酸であり、寄与濃度も大きいこと、また、自動車やバイオマス燃焼の寄与も相当程度あることを明らかにした。今後はさらにデータを積み重ね、調理など寄与の不明な部分を解明し、環境施策に生かしていくことが課題である。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 上野 広行 印

(2012年12月現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文	○ 上野広行, 横田久司, 石井康一郎, 秋山薫, 内田悠太, 齊藤伸治, 名古屋俊士: 誘導体化-加熱脱着 GC/MS 法による PM _{2.5} 中の極性及び非極性有機成分の簡易迅速分析, 大気環境学会誌, 47, 241-252 (2012).
	○ 上野広行, 秋山薫, 石井康一郎, 三好猛雄, 横田久司, 名古屋俊士: 東京都における夏季の PM _{2.5} 及び水溶性有機炭素とオキシダント濃度との関係, 大気環境学会誌, 46, 124-130 (2011).
講演	上野広行, 横田久司, 石井康一郎, 秋山薫, 三好猛雄, 名古屋俊士: 誘導体化-加熱脱着 GC/MS による PM _{2.5} 中有機成分の分析, 第 53 回大気環境学会年会, 横浜市, 2012 年 9 月. 上野広行, 横田久司, 名古屋俊士: 誘導体化-加熱脱着 GC/MS による PM _{2.5} 中有機成分分析法の検討, 第 52 回大気環境学会年会, 長崎市, 2011 年 9 月. 上野広行, 横田久司, 石井康一郎, 三好猛雄, 名古屋俊士: 東京都における PM _{2.5} 濃度の季節別高濃度パターン, 第 51 回大気環境学会年会, 豊中市, 2010 年 9 月. 上野広行, 横田久司, 石井康一郎, 三好猛雄, 名古屋俊士: 東京都における PM _{2.5} 中水溶性成分の時間変化, 第 50 回大気環境学会年会, 横浜市, 2009 年 9 月. 上野広行, 石井康一郎, 横田久司, 名古屋俊士: PM _{2.5} の連続測定と水溶性成分の分析, 第 49 回大気環境学会年会, 金沢市, 2008 年 9 月.
その他 (所報)	上野広行, 横田久司, 藤原哲之: 誘導体化-加熱脱着 GC/MS 法による PM _{2.5} 中有機成分分析方法の検討, 東京都環境科学研究所年報 2011, 139-142 (2011). 上野広行, 秋山薫, 三好猛雄, 横田久司, 石井康一郎, 伊藤雄一, 樋口幸弘: エンジンダイナモによる PM _{2.5} 測定方法の検討, 東京都環境科学研究所年報 2010, 132-134 (2010). 上野広行, 秋山薫, 三好猛雄, 横田久司, 石井康一郎, 鈴木智絵, 伊藤雄一, 樋口幸弘: 東京都における季節別 PM _{2.5} 高濃度パターン, 東京都環境科学研究所年報 2010, 135-136 (2010). 上野広行, 秋山薫, 三好猛雄, 横田久司, 石井康一郎, 石井真理奈, 伊藤雄一, 樋口幸弘: PM _{2.5} 発生源調査方法について, 東京都環境科学研究所年報 2009, 114-115 (2009). 上野広行, 秋山薫, 三好猛雄, 横田久司, 石井康一郎, 石井真理奈, 鈴木智絵, 伊藤雄一, 樋口幸弘: PM _{2.5} に含まれる水溶性成分の時間変化, 東京都環境科学研究所年報 2009, 116-117 (2009).

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
	<p>上野広行、秋山薫、石井康一郎、横田久司、佐々木啓之：PM_{2.5}の連続測定について，東京都環境科学研究所年報 2008，93-94（2008）.</p>