

Selected Article

一般論文

大気エアロゾル個別粒子の化学成分のリアルタイム計測技術とその応用

藪下 彰啓

大気中に浮遊しているエアロゾル粒子は、健康へ悪影響を及ぼし、地球の温暖化・冷却化にも関与し、また不均一反応を起こして大気環境に大きな影響を与えていると考えられているため、粒子の粒径分布計測や化学成分分析への要求が高まっている。オフラインでの計測ではエアロゾル粒子サンプルの輸送中や保存中に化学変化が起きる可能性があるため、リアルタイムでの計測が望まれている。HORIBAは名古屋大学などと共同で科学技術振興機構（JST）からの委託を受けてエアロゾルの化学成分のリアルタイム分析装置の開発を開始している。近年、質量分析法を利用した大気エアロゾル個別粒子の化学成分のリアルタイム計測技術は研究段階から応用へと進んでおり、大気エアロゾルのフィールド計測、ディーゼルエンジン排ガス計測、たばこ煙計測などに利用され始めている。

はじめに

科学技術振興機構（JST）の先端計測分析技術・機器開発事業のプロジェクトとして、HORIBAは名古屋大学などと共同で、「光イオン化質量分析法による微粒子・微量成分計測」を課題とする受託研究開発を平成16年10月から平成22年3月までの期間の予定で開始している。サイズごとに微小粒子の化学成分を測定するレーザイオン化微粒子質量分析器、及び揮発性有機化合物を高感度検出する可搬型高感度光イオン化質量分析器を開発する。この開発により、健康への悪影響が懸念されるディーゼル排ガス粒子などの大気中の微小粒子の分析が可能となり、大気環境問題やリスク低減へ貢献することができる。本稿では、レーザイオン化微粒子質量分析器に関連した大気エアロゾルのリアルタイム計測分析技術とその応用例に関する世界的な研究状況について紹介する。

大気エアロゾルの環境への影響

環境大気中に液体並びに固体の状態では浮遊している粒子を、大気エアロゾルと呼ぶ。大気浮遊粒子状物質という言葉もほぼ同義で用いられている。大気中で最も発生量の多いエアロゾルは、風などによって巻き上げられた土壌粒子（鉱物エアロゾル）と、海面で生じる気泡が破裂して生成する海塩粒子である。またエアロゾルは、産業活動による塵、化石燃料などからの元素状炭素並びにバイオマス燃焼などからの有機炭素など、人間

活動によっても大気中に供給されている^[1]。

エアロゾルの健康への影響に関して1990年代に疫学的な調査がなされ、呼吸器系の疾患や死亡率が直径2.5 μm以下の粒子状物質（PM_{2.5}）の量と強い相関があると報告された^[2]。大きな粒子より小さな粒子の方が気管を通過しやすく、肺胞など気道より奥に付着するからである。1997年米国EPAは、多くの疫学調査に従い粒子状物質に関する全国大気質基準を改正し、PM_{2.5}に関する新たな基準を設定した。2004年には“Particulate Matter Research Program: Five Years of Progress”と題する報告書を公表し、この中でPM_{2.5}の暴露が呼吸器系疾患、心肺の疾患、早死の増加と関連があると報告している^[3]。エアロゾルは、大気中のガス成分と不均一反応を起こし、酸性雨の生成などの大気環境に大きな影響を与えることが知られている^[4]。化学物質の大気からの除去機構はOHラジカルとの気相酸化反応であるが、気相におけるOHラジカルとの酸化反応が遅いSO₂は水滴などの大気エアロゾル中に取り込まれることで大気中から除去される。こうして水滴中に溶け込んだSO₂はHSO₃⁻やSO₃⁻となり、しだいにオゾン等によって酸化されて水滴中で硫酸に変換される。NO₂の硝酸への変換も大気エアロゾルが関与している。その他、成層圏オゾンの減少も成層圏エアロゾルにおける不均一反応と関わりが深い^[5]。このため、近年大気エアロゾルの特性や化学成分の解明に多くの注目が集まっている。

エアロゾルのリアルタイム計測分析法

大気エアロゾルを分析する方法は、フィルタ等にエアロゾルを集めた後に分析するオフライン分析法と、その場で実時間計測するリアルタイム分析法に分けられる。オフライン分析法の利点は、例えば顕微鏡を用いることで大気エアロゾルの化学的不均質性や形態に関する情報が得られる。しかし他方 ①サンプリング中や保存中や輸送中にエアロゾルの一部が揮発してしまう ②相対湿度や温度の変化が気相と固相の割合に影響を及ぼす ③ガスがフィルタに吸着してしまう、もしくはフィルタと反応してしまう ④サンプル中の別の成分と反応してしまう ⑤分析に費用と時間がかかるなどの欠点がある。このため、個々のエアロゾル粒子の化学成分をリアルタイムで分析できる質量分析法を利用した装置の開発が盛んに行われている。その一つが個別粒子質量分析器である。

リアルタイム個別粒子質量分析器の構成は、大きく分けて4つの部分から成っている。①エアロゾルを導入する部分 ②エアロゾル粒子のサイズを測定する部分 ③エアロゾル粒子を気化させイオン化する部分 ④生成したイオンを検出する質量分析部である。これら4つの構成部分各々に対してさまざまな方法があり、測定対象によってそれらの組み合わせを変えることで数多くの装置が開発される。これらのリアルタイム個別粒子質量分析器はSuess and Prather^[6]、明星・小野^[7]、桜井・高見^[8]、松見・高橋^[9]らによる総説があるので参考にされたい。これらの装置のうち、Worsnopらが開発したAerodyne Research社AMS(Aerosol Mass Spectrometer)^[10]とカリフォルニア大学Pratherらが開発したATOFMS(Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer)^[11]は市販され、大気エアロゾルの粒径別化学成分分析に利用されている。Worsnopらが開発した装置の模式図を図1^[10]に示す。粒子がチョップのスリットを通過した時刻を飛行開始時間とし、イオンが検出された時刻までを粒子の飛行時間としている。粒子の飛行時間は粒子サイズに換算される。スリットを通過した粒子は約600℃に加熱された蒸発器表面に衝突して気化し、電子衝撃法によりイオン化し4重極質量分析器により分析される。測定可能な粒子サイズは50 nm - 2.5 μmである。

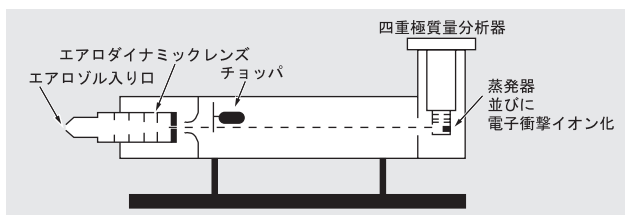


図1 Aerodyne Research社で市販されているエアロゾル質量分析計の模式図^[10]

図2^[11]に Pratherらが開発した装置の模式図を示す。2つの連続光をエアロゾルが通過する際に散乱した光の時間差を測定することで、エアロゾルの飛行速度が求められ、飛行速度はエアロゾルの粒子サイズに換算される。粒子サイズ測定部を通過した粒子は、化学成分分析部でレーザーによりアブレーションイオン化^{*}され、対向した2つのリフレクトロン型の飛行時間質量分析器により、正・負両イオンが同時に測定される。測定可能な粒子サイズは100 nm - 3 μmである。

*1: 強いレーザー光を固体に照射した時に、急激な発熱と光化学反応の両方が起きて成分が爆発的に気化し、原子、分子またはイオンが放出される現象。

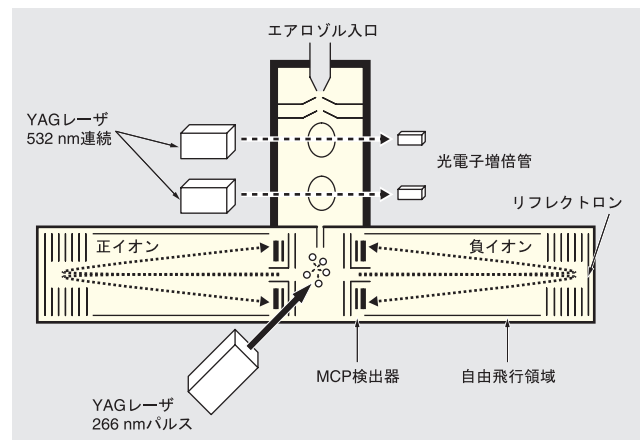


図2 TSI社で市販されているエアロゾル質量分析計の模式図^[11]

国内では、唯一名古屋大学のグループによりレーザーを用いたエアロゾル質量分析装置が開発されている。装置の模式図を図3^[9]に示す。真空中に導入されたエアロゾルは、YAGレーザー光を通過する際に生じる散乱光によって検出される。この散乱光強度は、粒子サイズの情報にもなる。検出されたエアロゾルは、エキシマレーザーによってアブレーションイオン化され、飛行時間質量分析される。測定可能な粒子サイズは、現在のところ300 nm - 3 μmである。

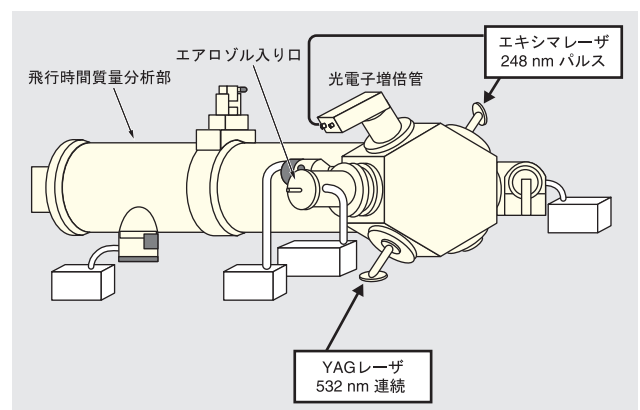


図3 名古屋大学で開発されたレーザーイオン化個別粒子質量分析計の模式図^[9]

名古屋大学で開発された装置を用いて、つくば市で測定された代表的なマイナスイオンの質量スペクトルを図4(a)(d)^[12]に示す。図4(a)は、黄砂の標準サンプルのマイナスイオンの質量スペクトルである。図4(b)には、図4(a)には存在しない NO_2^- 及び HSO_4^- のピークがある。黄砂粒子が、中国から日本へ飛来して途中で硝酸塩や硫酸塩が粒子に付着していることがわかる。図4(c)は、Cl⁻の成分を多く含んだ粒子で海塩粒子と考えられる。図4(d)は、一連の C_n^- のピークを示しており、有機エアロゾル粒子もしくは元素状炭素粒子であると考えられる。このように、海塩粒子とカーボン粒子とを分離することが可能である。つまり、質量スペクトルの特徴的なパターンにより粒子を分類することができる^[12]。

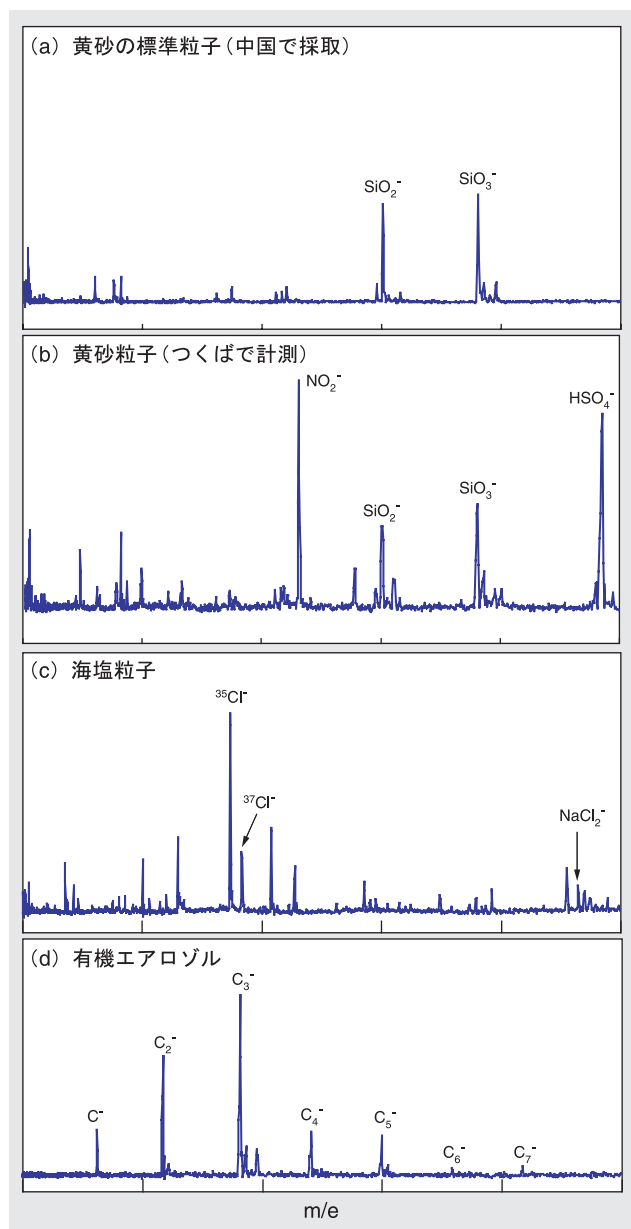


図4 つくば市において名古屋大学で開発された装置を用いて測定された代表的な大気エアロゾルの質量スペクトルの例^[12]

リアルタイム個別粒子質量分析器の応用

個別粒子質量分析器が開発された主な目的は、大気エアロゾルの粒子サイズと化学成分について知ること、それらが大気化学や健康に及ぼす影響について理解を深めることである。

個別粒子質量分析器の主な利点は、粒子サイズと化学成分を基に個々の粒子を分類できることである。このため発生源の特定や輸送経路の解明などに利用できる^[13,14]。BeinらはPittsburghにおいて、306日間にわたって粒子サイズが30 nm - 1100 nmの約236,000個の大気エアロゾルの正・負両イオンを質量分析し、正イオンスペクトルを基に20種類の粒子に分類している^[14]。本装置は、有機物質だけでなく金属等の無機物質も測定できる。最も主要なエアロゾルの成分は炭素性硝酸アンモニウムで、全体の約54%を占めている。これらの炭素は、エンジン排ガスやバイオマス燃焼や二次有機エアロゾル生成反応によって供給されていると考えられる。有機成分の他に Na^+ 、 K^+ 、 Fe^+ 、 Pb^+ 、 Ga^+ 、 Zn^+ 等の金属も測定されている。これらを含むエアロゾルのサイズは75 nm - 300 nmで風向きにより特徴的なスペクトルを示している。それゆえこれらのデータは高温燃焼炉、製鉄工場、海塩粒子等の発生源を推測するのに有効である。

ディーゼルエンジン排出粒子の粒径はKittelsonらが見るように、 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒径のものが多くPM2.5の主要な発生源と見なされている^[15]。ディーゼル排ガス中粒子は主に、スス、硫酸のような半揮発性物質並びに有機物質で構成されている。Ford社のScheerらは、Aerodyne Research社AMSを用いてディーゼル排ガスの粒径別化学成分分析を行った^[16]。AMSの蒸発器温度を 500°C に設定すると、この温度でススは揮発しないので検出されない。ディーゼル車のスピードと負荷を増加させるに従って、半揮発性物質の量が増加する。有機物質の量も少しずつ増加したが、硫酸塩のように急激には増加しなかった。有機物質と硫酸塩の生成量は、粒子サイズの関数としてプロットするととてもよく形が似ているので、粒子を球形と仮定すると、有機物質と硫酸塩の核生成と累積が同じタイムスケールで起こっていると考えられる。

たばこ煙は、発ガン性物質である多環芳香族化合物等を含んでいるため健康影響が懸念されている。Philip Morris社のYadavらは、TSI社ATOFMSを用いてたばこ煙の粒径分布計測や化学成分分析を行った^[17]。正イオンとして、多環芳香族がフラグメンテーション^[2]した分子量の小さいスペクトルが測定された。

またNa⁺やK⁺のような無機物質も測定されている。負イオンはCN⁻が主要な成分であり、その他NO⁻、NO₂⁻、NO₃⁻等が検出された。CN⁻が多数存在していることから、たばこ煙中にはHCNが存在していると考えられる。またフレッシュな煙と比べて24時間保管した後に測定した煙では、NO₃⁻の信号強度がかなり増加した。これはNOが酸化されてNO₂になった後にCH₃OHと反応して、CH₃NOとHNO₃になったからと考えられている。

*2: 分子またはイオンが1つまたは複数の結合開裂により、それより小さい質量の原子、分子またはイオンを生成する反応。

工業燃焼プロセスなどから排出されるスス粒子も、多環芳香族化合物を吸着している。これらの排出量を低減するためには、有害化学物質の生成のみならずスス粒子の生成プロセスについても理解を深める必要がある。そのためZimmermanらは、燃焼炉から排出されるスス粒子からの多環芳香族の計測を行った^[18]。スス生成メカニズムは、少なくとも2つに分類できると報告している。それは、多環芳香族を多量に含むものと少量しか含まないものである。Smithらは、リアルタイム個別粒子質量分析器をオレイン酸エアロゾル粒子とオゾンの不均一反応速度論の研究に応用している^[19]。オゾン暴露量の関数としてサイズ選別された粒子中のオレイン酸の減少量を測定することで、オレイン酸エアロゾル粒子に対するオゾンの反応吸着係数を求めている。

おわりに

リアルタイム個別粒子質量分析器は、強い研究・社会的ニーズからここ数年で急速に発展してきている。本稿では、リアルタイム個別粒子質量分析器が環境や健康の分野での研究に有用であることを示している。しかし定量性の問題、装置の簡便性など解決しなければならない課題がまだ残っている。今後も計測技術、データ解析法、デザイン、操作性などの更なる研究開発が期待されている。

参考文献

- [1] J. T. Houghton, L. G. Meira Filho, B. A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg, K. Maskell (eds.), IPCC'95, Climate Change 1995, The Science of Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, (1996).
- [2] C. A. Pope, M. J. Thun, M. M. Namboodiri, D. W. Dockery, J. S. Evans, F. E. Speizer, C. W. Heath, Am. J. Respir. Crit. Care Med., **151**, 669 (1995).
- [3] A. J. Ghio, J. Aerosol Med., **17**, 157 (2004).
- [4] 秋元肇, 河村公隆, 中澤高, 鷲田伸明 編, 対流圏大気の化学と地球環境, 学会出版センター, 東京, (2002).
- [5] 三崎方郎, 微粒子が気候を変える 大気環境へのもう一つの視点, 中央公論社, 東京, (1992).
- [6] D. T. Suess and K. A. Prather, Chem. Rev., **99**, 3007 (1999).
- [7] 明星敏彦, 小野真理子, エアロゾル研究, **19**, 10 (2004).
- [8] 桜井博, 高見昭憲, エアロゾル研究, **19**, 14 (2004).
- [9] 松見豊, 高橋けんし, 気象研究ノート「先端質量分析技術による反応性大気化学組成の測定」, in press.
- [10] J. L. Jimenez, J. T. Jayne, Q. Shi, C. E. Kolb, D. R. Worsnop, I. Yourshaw, J. H. Seinfeld, R. C. Flagan, X. Zhang, K. A. Smith, J. Morris, P. Davidovits, J. Geophys. Res., **108**(D7), 8425, doi:10.1029/2001JD001213 (2003).
- [11] E. Gard, J. E. Mayer, Morrical, T. Dienes, D. P. Fergenson, K. A. Prather, Anal. Chem., **69**, 4083 (1997).
- [12] 松見豊, 光イオン化質量分析法による微粒子・微量成分計測, 原子・分子レベルの材料創製とキャラクタリゼーション - 「ナノレベルで制御した材料創製と先端計測技術」 - 資料集, (2005).
- [13] D. M. Murphy, D. S. Thomson, M. J. Mahoney, Science, **282**, 1664 (1998).
- [14] K. J. Bein, Y. Zhao, A. S. Wexler, M. V. Johnston, J. Geophys. Res., **110**, D07S05, doi:10.1029/2004JD004708 (2005).
- [15] D. B. Kittelson, J. Aerosol Sci., **29**, 575 (1998).
- [16] V. Scheer, U. Kirchner, R. Casati, R. Vogt, B. Wehner, S. Philippin, A. Wiedensohler, N. Hock, J. Schneider, S. Weimer, S. Borrmann, SAE Paper 2005-01-0197 (2005).
- [17] R. Yadav, K. Saoud, F. Rasouli, M. Hajaligol R. Fenner, J. Anal. Appl. Pyrolysis, **72**, 17 (2004).
- [18] R. Zimmermann, T. Ferge, M. Galli, R. Karlsson, Rapid Commun. Mass Spectrom., **17**, 851 (2003).
- [19] G. D. Smith, E. Woods, C. L. DeForest, T. Baer, R. E. Miller, J. Phys. Chem. A, **106**, 8085 (2002).



藪下 彰啓

Akihiro Yabushita

環境・プロセスシステム統括部
ガス計測開発部
Process チーム
博士 (工学)