

平成 21 年 4 月 1 日現在

研究種目： 若手研究 (B)
 研究期間： 2007~2008
 課題番号： 19710006
 研究課題名 (和文) 共鳴多光子イオン化法を用いた有害微量成分の実時間分析とその大気への影響の評価
 研究課題名 (英文) Real-time analysis of pollutants by resonance-enhanced multiphoton ionization technique and evaluation of impacts on the atmosphere
 研究代表者
 松本 淳 (JUN MATSUMOTO)
 首都大学東京・戦略研究センター・准教授
 研究者番号： 70402394

研究成果の概要：

人間活動に伴い放出される有害微量成分のうち芳香族炭化水素について、共鳴多光子イオン化法にて高速・選択的・高感度に直接分析し、発生源放出特性の詳細な把握と大気環境への影響評価を試みた。自動車排気では、揮発由来成分と燃焼由来成分で排出挙動が大きく異なることを秒単位で捕捉した。塗装からの放出では、ベンゼンなど高揮発性成分の影響が、塗布直後に重大であることを実験的に確認した。1秒値相関解析の短時間現象への有効性を示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	0	2,000,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	390,000	3,690,000

研究分野： 大気環境化学

科研費の分科・細目： 環境学・環境動態解析

キーワード： 芳香族炭化水素・自動車排気・塗装・大気放出・排出係数・1秒値・相関解析

1. 研究開始当初の背景

人間活動に伴い放出される揮発性有機化合物 VOC など有害微量成分は、直接的な健康影響だけでなく、二次生成物による環境問題も重大である。有害成分を効果的に抑制するには、放出特性の把握と環境影響評価が不可欠である。国内では最近、PRTR法の制定や大気汚染防止法の改正等、有害物質放出量の把握・規制に高い関心が集まっている。現状ではGC-MS等の公定法が分析に広く用いられるが、時間分解能が低く、短時間で変動する放出特性の把握は困難である。また、全炭化水素量 THC を通じた包括的対策では、

成分ごとの多様な影響を正しく反映しない。選択的分析法の活用も重要である。さらに、放出ガス中の成分間相関解析は、放出特性を調べるうえで有意義である。以上から、(1) 選択性が高く(2) 高時間分解能でリアルタイムな(3) 複数成分分析法、が求められる。

2. 研究の目的

本研究では、共鳴多光子イオン化質量分析法 REMPI-MS による高感度分析装置を活用し、自動車排気や塗料・溶剤の揮発ガスなど、発生源からの有害成分の放出特性を検証する：(1) 二組の波長可変レーザーの波長と照

射タイミングの制御にて、複数成分同時連続実時間測定を一台の装置で実現する；(2) 実放出ガスについて、放出条件に伴う成分変化特性を高時間分解能で把握する；(3) 相関解析を通して放出特性を検証する；(4) 成分放出特性から、環境影響評価を試みる。

3. 研究の方法

(1) REMPI-MS 法

分析には REMPI-MS 装置を用いた(図 1)。分子種固有な分光特性(イオン化エネルギー、吸収波長)を利用して最適な波長のレーザー照射によりイオン化し(REMPI 法、図 2)、質量分析計にて検出して高度の分子選択分析を実現した。

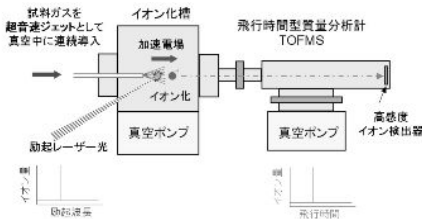


図 1 REMPI-MS 分析装置の概略。

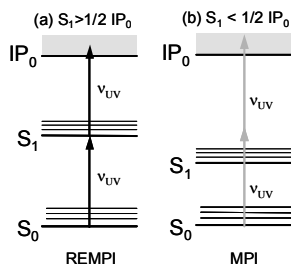


図 2 多光子イオン化(共鳴、非共鳴)。

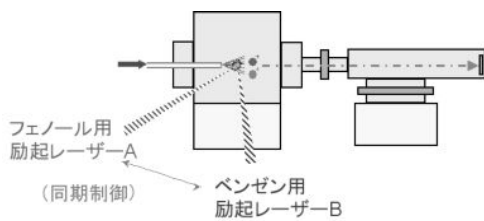


図 3 二成分同時 REMPI-MS 装置。

(2) 複数成分同時分析法

①二成分同時共鳴イオン化法

試料の再現性が担保できない場合、相関解析には複数成分の同時分析が必要となる。REMPI-MS は原理的に単一成分の高感度・選択的分析法である。ここでは、同期制御した波長の異なる二台のレーザーを用い、二成分を同時選択的に分析した(図 3)。レーザー波長は対象二成分の共鳴イオン化条件とした。

②多成分同時イオン化(非共鳴)

非共鳴条件を利用すれば、感度や選択性は

低下するが、レーザー一台でも複数成分同時分析が可能となる。たとえば、ベンゼンの共鳴波長を用い、ベンゼン(質量数 78)を ppbv レベルまで検出しつつ、非共鳴イオン化するトルエン(同 92)、キシレン(同 106)などを ppmv レベルで同時に把握した。以上から、再現性の低い試料の相関解析を実現した。

(3) 実試料の分析

①原動機付自転車の排気

燃焼発生源の試験として、原動機付自転車(以下、原付)排気を分析した。エンジンの ON/OFF、アイドリング、アクセルの空ふかし等、非走行状態の成分変動を調べた。

②塗装時の VOC 放出

塗装は VOC の重要な発生源で、放出特性の詳細な把握が急務である。塗装時の放出測定には小形チャンバー法が広く用いられる。既存の規格は、数時間～数日後に試料の一部を捕集・分析するバッチ法のため、排出係数の過渡的な変化は捕捉できなかった。そこで本研究では、高感度・高速応答の REMPI-MS を活用した VOC 測定により、排出係数変動を秒単位で追跡した。試料には、A.塗料液体入り金属缶、B.一定面積に塗装直後の金属板を用いた。A では十分な量のバルク(塗料液体)からの安定排出について成分間および水性-油性塗料間で比較した。B では、塗布面薄膜からの排出を調べた。

③走行中ディーゼルトラックの排気

自動車排気は、走行状態での放出特性を知る必要がある。そこで、シャーンダイナモーター上にてモード走行する暖機済みディーゼルトラック排気の分析データを、本研究の解析に用いた。

④たばこ煙

近年の受動喫煙に対する懸念から、たばこ煙は重要である。そこで、たばこ近傍空气中ベンゼンの連続分析を試みた。

(4) 相関解析による検証

二成分同時共鳴分析、非共鳴同時分析、また個別測定でも再現性が高い場合について、成分間の相関を調べ、放出過程を検証した。

(5) 環境影響評価の試み

①大気ラジカルとの関連

OH、NO₃ など大気ラジカルは、各成分との反応を通して大気化学反応や大気寿命を支配する。同様に VOC はラジカル反応性に関与する。そこで、排出量を反応性に換算し、大気化学への影響を検証した。

②光化学オキシダント生成

光化学オキシダント問題は、VOC と窒素酸化物 NO_x を前駆体とするラジカル連鎖反応による対流圏でのオゾン生成が主因である。各成分単位重量あたりのオゾン生成重量 MIR の文献値を活用し、排出量からオゾン生成量を算出した。オゾン生成の重要な要素となる VOC/NO_x 比も検証した。

③その他、有害物質の二次生成

発生源からの VOC 放出では、大気化学反応による二次生成成分を介した影響も重大である。そこで、フェノール類を例として、直接放出(実測)と二次生成(計算)の比較による大気中収支の検証を試みた。また、反応に伴う成分変質による影響も議論した。

④効果的な排出対策の探索

自動車のアイドリングや走行について、VOC から見た効率的な方法の探索を試みた。

4. 研究成果

(1) REMPI-MS 法

装置の検出限界は 1 ppbv (ベンゼン、典型値、1 秒値) だが、各実験では測定濃度範囲が試料に対応するよう条件を調整した。

(2) 複数成分同時分析法

①二成分同時共鳴イオン化法

混合試料中の二成分を、同時かつ選択的に検出することに成功した(図4)。

②多成分同時イオン化(非共鳴条件)

排気的质量スペクトルに、ベンゼン、トルエン等のピークを確認し、多成分同時検出への有効性を示した(図5)。

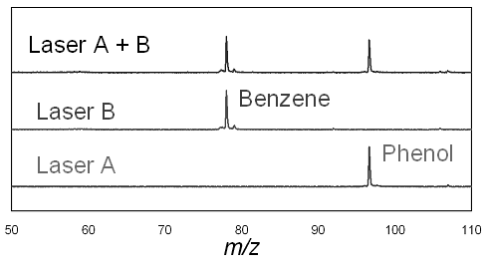


図4 二成分同時共鳴イオン化での質量スペクトルの例(原付排気)。

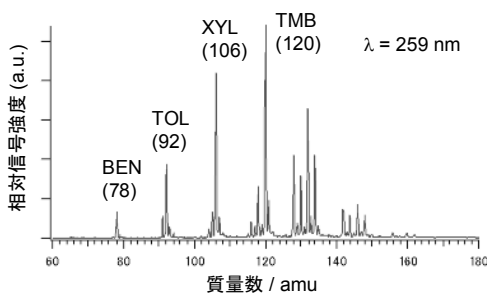


図5 非共鳴条件での多成分同時イオン化の質量スペクトル(原付排気)。

(3) 実試料の分析

①原動機付自転車の排気

アイドリング時の濃度を各成分個別に分析し、解析に活用した。また、二成分同時共鳴分析法によってベンゼン-トルエン、ベンゼン-フェノールの同時分析を実施した(図

6)。ベンゼンとトルエンは空ふかし時の極大(スパイク)など傾向が一致したが、フェノールにスパイクは見られなかった。

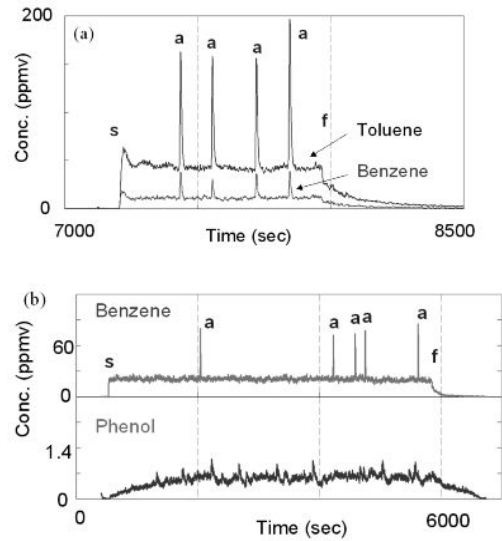


図6 原付排気二成分同時共鳴分析:
s = エンジン始動; a = エンジン空ふかし; f = エンジン停止。
(a) ベンゼン-トルエン;
(b) ベンゼン-フェノール。

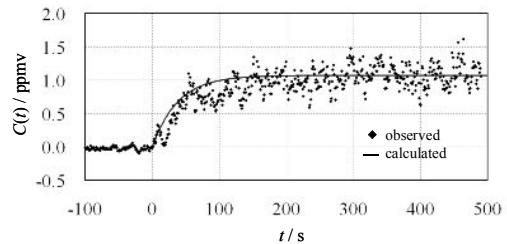


図7 缶に入った油性塗料を小形容器内に置いた ($t = 0$) 前後に実測されたトルエン濃度。実線は、一定の排出係数に対する容器内濃度の変動予測。

②塗装時の VOC 放出

小形チャンバー法にて塗料液体からの揮発ガスを分析した。その結果、液相からの排出が容器流出量と釣り合う過程を反映し、一定時間で安定な濃度を示した(図7)。

油性・水性塗料の各成分の排出係数分析結果を表1にまとめる。異性体を含め成分ごとに放出量が固有であるうえ、水性塗料への交替による VOC 削減の有効性を示した。

一方、金属板の一定面積に塗料を塗って揮発ガスを分析し、容器内濃度変化と、指数関数的に減衰する排出係数変化を、秒単位で把握した(図8)。各成分を分析した結果、成分の揮発性と排出の減衰速度に相関が見られた。塗布直後に大きい高揮発性成分の排出特性を実験的に確認した。

表 1 塗料の VOC 排出係数 (実測)

$EF(SS)$ (molecules $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$): ^a	oil-based	water-based
Benzene	2.0 (12)	2.7 (11)
Toluene	1.2 (13)	9.3 (10)
Phenol	1.0 (11)	1.6 (10)
<i>o</i> -Xylene	9.5 (13)	--- ^b
<i>m</i> -Xylene	1.1 (14)	--- ^b
<i>p</i> -Xylene	2.2 (13)	--- ^b

a $A(B)$ represents $A \times 10^B$.

b --- means no experiment in this study.

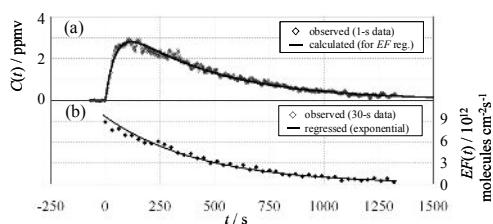


図 8 (a) 油性塗料を薄膜状に塗布した金属板を小形容器内に置いた ($t = 0$) 前後の実測トルエン濃度；

(b) 実測排出係数と、指数関数的な減衰を表す回帰曲線。

(a) の実線は (b) の排出係数 (回帰線) に対する濃度変動予測。

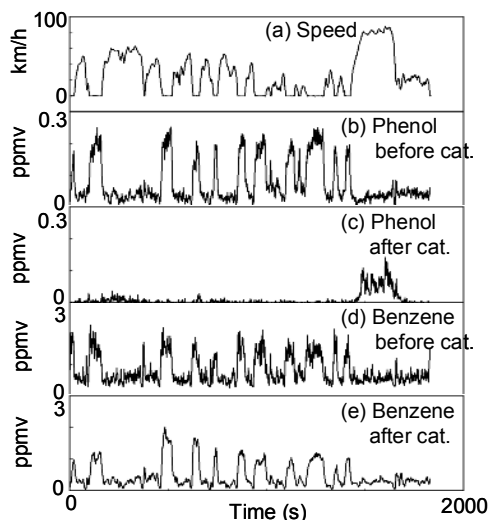


図 9 JE05 モード走行ディーゼルトラックの (a) 車速、(b) 触媒の前と (c) 後でのフェノール、(d) 触媒前と (e) 後でのベンゼンの濃度変動。

③ 走行中ディーゼルトラックの排気

市街地走行を再現した JE05 モードでのディーゼルトラック排気の各成分を個別に分析した。図 9 は、触媒前後で分析した例である。触媒前にて、アイドリング時に濃度 (ppmv 単位) が高くなったのは、排気流量

と希釈効果を考慮すれば妥当である。一方で、高速走行時の触媒後フェノールが上昇した点が特徴的である。触媒前後の変動を比較し、触媒におけるベンゼンの透過とフェノールの脱着の重要性を確認した。

④ たばこ煙

たばこ煙中ベンゼンを分析した結果、煙が配管を直撃した数十秒間、3 ppmv という高濃度ベンゼンを観測した (図 10)。空間的スケールの小さいたばこ煙も、秒単位の分析により挙動把握が可能である。

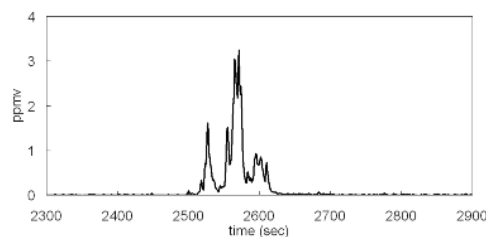


図 10 燃焼中たばこの 35 cm 上方におけるベンゼン濃度変動。

(4) 相関解析による検証

原付排気の同時分析結果について相関を調べた (図 11)。ベンゼン-トルエンは高い相関が見られ、ともに未燃燃料の揮発が支配的であることが示された。各々の標準試料データから、互いに相手の干渉にならないことも確認した。ベンゼン-フェノールは独立に変動しており相関が見られず、フェノールはベンゼンと異なりスパイクも示さなかったことから、燃焼生成起源と示唆された。

今回のモード走行車排気分析では、各成分とも高い再現性が得られたため、個別成分分析結果を相関解析に用いた。また、大気への排出量として評価するため、実測濃度に排気流量の変動を加味した「単位時間あたりの排出分子数」を用いた。その結果、トルエン-キシレン相互間の相関が特に高く、燃料揮発といった排出機構の類似性を示した (表 2)。燃焼生成や触媒脱着が支配的と思われるフェノールも揮発由来成分と有意な相関係数を持つが、これは成分排出量に対する流量変動の寄与を示している。走行中自動車について、成分ごとの生成要因と排気流量変動の重要性を確認した。なお、VOC と同時に化学発光法にて測定した NO_x との相関を調べた (図 12)。その結果、 NO_x のみ増加した領域 (図の右下) や VOC のみ増加した領域 (図の左上) が見られた。これは、起源の相違 (燃焼生成 NO_x と燃料揮発 VOC)、および後処理装置への応答の相違によると考えられる。

塗装に関しても、実測濃度・排出量を用いて解析した結果、塗布後の時間経過に伴う高揮発成分の放出量減少と低揮発成分の重要

性の増大、放出後の空気塊における反応進行に伴う成分変質を示した。

実時間分析と相関解析は、排出特性の詳細な評価に有効であることを示した。

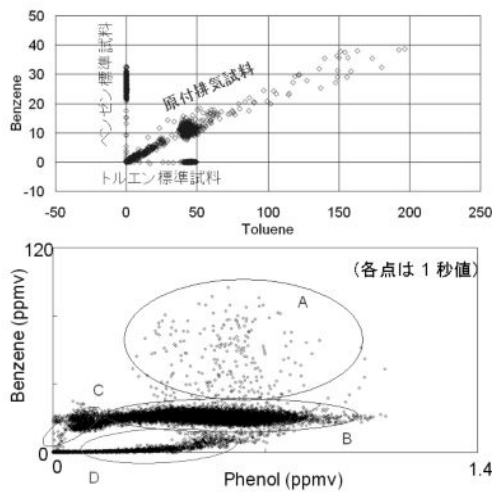


図 11 原付排気同時分析の成分間相関
(上) ベンゼン-トルエン；
(下) ベンゼン-フェノール。

表 2 モード走行ディーゼル車の成分放出量 (1 秒値、分子/s) の相関係数

R^2	B.	T.	oX.	mX.	pX.	P.
Benzene	1.00	0.55	0.52	0.46	0.43	0.27
Toluene		1.00	0.84	0.80	0.76	0.43
o-Xylene			1.00	0.83	0.73	0.40
m-Xylene				1.00	0.76	0.52
p-Xylene					1.00	0.51
Phenol						1.00

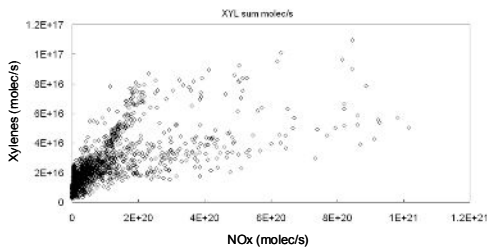


図 12 モード走行車の NOx と VOC (キシレン総和) の放出量の相関。

(5) 環境影響評価の試み

①大気ラジカルとの関連

今回分析した成分のみに関して、得られた濃度・排出量を OH 反応性に換算した。モード走行車排気 (図 13) は、排気流量が大きい高速走行時 (図の 1500 s 前後) に最大となることがわかった。各試料の OH 反応性の成分内訳を調べ、表 3 にまとめた。各試料では m-キシレンが OH 反応性に対して最も寄与が

大きかった。これは、m-キシレンの揮発性と反応性と、塗料や燃料の組成が複合した結果である。なお、高速走行時の高い OH 反応性については、フェノールの寄与が無視できない。同様に NO3 反応性も調べた結果、全体的にフェノールが支配的であった。

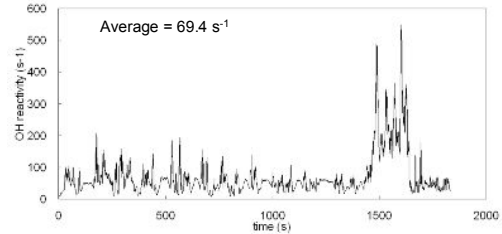


図 13 モード走行車排気の OH 反応性 (今回分析した成分の寄与の総和)。

表 3 各試料 OH 反応性の成分内訳

Fraction of R_{OH} (%) ^a	Idling motorcycle	JE05 driving diesel truck	Oil-based painting
Benzene	4	15	0
Toluene	38	22	1
o-Xylene	6	17	31
m-Xylene	45	24	60
p-Xylene	4	7	7
Phenol	2	15	0

^a Contribution of cresols is excluded in this table.

②光化学オキシダント生成

今回分析した成分のみに関して、得られた濃度・排出量に MIR 文献値を考慮し、オゾン生成能を見積もった結果、モード走行中の高速時に特に影響が大きい点、原付と塗装について m-キシレンの寄与が最大となった点で OH 反応性と類似していた。しかしモード走行車では、全体を通してフェノールの寄与が最小で、トルエンの寄与が最大となった。これは、オゾン生成能は OH による反応開始とその後の反応機構によって決まり、フェノールは OH との反応が速いがオゾン生成収率が低いことを反映している。

実際のオゾン生成は非常に複雑で、VOC と NOx の関係が重要である。NOx-VOC 相関 (図 12) において、NOx のみ増加した排気は「NOx 律速領域」の、VOC のみ増加した排気は「VOC 律速領域」の大気にそれぞれ放出されると、より大きなオゾン生成につながるだろう。

③その他、有害物質の二次生成

フェノール類の直接放出 DE と、前駆体 (ベンゼン、トルエン) からの二次生成 SP を、フェノール類/前駆体の比から検証した (表 4)。比が大気中の定常状態より十分大きい試料は、反応により定常に到達するまで DE が支配的、と判断した。前駆体の放出が特に優

勢な場合、または排気濃度が十分低い場合に、SP が重要となった。これは、ニトロ化合物など有害物質の二次生成の評価への活用が期待される知見である。

表 4 各試料 フェノール類の支配要因

(a) Bike, Idle	Phenol	o-Cresol	m-Cresol	p-Cresol
Concentration (ppmv)	0.60	0.019	0.105	0.035
Phenol/benzene, cresol/toluene	0.025	0.0004	0.003	0.001
Steady state ratio	0.011	0.016	0.002	0.004
Dominant source of phenols*	DE	SP	DE, SP	SP
(b) Phenol in JE05 mode:	Idling	80 km/h	Through JE05	
Phenol/benzene	0.00	0.40	0.05	
Steady-state ratio	0.011	0.011	0.011	
Dominant source of phenol*	SP	DE	DE	
(c) Phenol in oil-based painting:	Just after painted	1000-s after painted	Total (t=0 ~ infinity)	
Phenol/benzene	0.05	0.22	0.35	
Steady-state ratio	0.011	0.011	0.011	
Dominant source of phenol*	DE	DE	DE	

* DE = Direct emission as exhaust;
SP = Secondary production in the atmosphere from benzene or toluene.

④効果的な排出対策の探索

今回分析した各成分の排出量と反応性を、走行車の速度により分類した(表 5)。その結果、アイドリング (< 1 km/h) では走行距離が無く無駄に VOC を放出していた。十分暖機した車でのアイドリング停止効果を、VOC とその OH 反応性から示した。また、単位距離あたりの OH 反応性は中速域 (50 - 70 km/h) が最小となった。中速域は一般に燃費も良いが、VOC 放出も効率的とわかった。

表 5 VOC 放出量と反応性の車速依存

JE05 mode	Range of speed, v (km/h)					
	< 1 km/h	1 - 10	10 - 30	30 - 50	50 - 70	> 70
Benzene (molecule/s)	1.2 (17)	5.5 (16)	6.5 (16)	1.0 (17)	1.3 (17)	2.0 (17)
Toluene (molecule/s)	2.5 (16)	2.1 (16)	2.7 (16)	3.5 (16)	3.8 (16)	7.4 (16)
Xylenes (molecule/s)	1.6 (16)	1.4 (16)	1.9 (16)	2.4 (16)	2.7 (16)	5.5 (16)
Phenol (molecule/s)	1.3 (12)	2.7 (14)	1.3 (14)	7.1 (14)	3.4 (15)	4.6 (16)
Sum (molecule/s)	1.6 (17)	9.0 (16)	1.1 (17)	1.6 (17)	2.0 (17)	3.8 (17)
(molecule/km)	---	5.1 (19)	2.0 (19)	1.4 (19)	1.3 (19)	1.7 (19)
R_{OH} (s^{-1})	48	37	48	63	79	239
R_{OH} (s^{-1}) / v (km/h)	---	5.8	2.4	1.6	1.4	3.0
R_{NO_3} (s^{-1})	0.1	0.2	0.2	0.4	1.2	14.6
R_{NO_3} (s^{-1}) / v (km/h)	---	0.03	0.01	0.01	0.02	0.18

(6) まとめ

REMPI-MS による実時間分析は、発生源 VOC の詳細な評価に有用である。今後は、多様な試料・成分・条件について知見を蓄積し、実効的な排出対策の実現に活用することが重要となる。

なお、REMPI-MS 装置の活用、およびモーター走行車の排気分析試験における、東京工業大学統合研究院と交通安全環境研究所の関係者の御助力に感謝する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- 1) Jun Matsumoto et al., "In Situ, Fast-response, Molecular-selective Methods for Measuring Emission Factors of Volatile Organic Compounds (VOCs) into the Atmosphere", Chem. Lett., 38, 74-75 (2009) 査読有(1/4 人)

[学会発表] (計 5 件)

- 1) 松本淳, 共鳴多光子イオン化法を用いた VOC 放出フラックス測定, 大気環境学会年会, 2008 年 9 月 17 日, 金沢
- 2) 松本淳, 共鳴多光子イオン化質量分析法による揮発性有機化合物の分子選択的リアルタイム分析—大気化学への活用—, 地球惑星科学連合大会, 2008 年 5 月 30 日, 千葉
- 3) 松本淳, 共鳴多光子イオン化法を用いた排出ガス中フェノールの分子選択的リアルタイム分析および大気環境への影響評価, 自動車技術会, 2008 年 5 月 22 日, 横浜
- 4) 松本淳, 共鳴多光子イオン化—飛行時間型質量分析法を用いた気相中フェノール類の分子選択的リアルタイム分析, 分析化学討論会, 2008 年 5 月 15 日, 名古屋
- 5) 松本淳, 共鳴多光子イオン化法を用いたベンゼン類の分子選択的排出挙動観測, 大気環境学会年会, 2007 年 9 月 5 日, 岡山

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 淳

首都大学東京・戦略研究センター・准教授
研究者番号: 70402394

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者

三澤 健太郎 東工大・統合院・特任助教