

## 大気汚染物質放出量の短時間変動の測定

## Measurements of fast varying emission factors of atmospheric pollutants

# 松本 淳 [1]

# Jun Matsumoto[1]

[1] 首都大

[1] TMU

<http://www.comp.tmu.ac.jp/jm-strategy/index-j.html>

[序] 人間活動に伴って大気中に放出される有害微量成分は、発がん性や内分泌攪乱性といった健康への直接影響のほか、光化学反応による二次生成物も重要である。特に揮発性有機化合物 VOC は、対流圏オゾンや浮遊粒子状物質の前駆体としての役割が注目されている。現状の排出規制では、炭化水素全量 THC による包括的な対策が採用されているが、大気反応性などの影響は VOC 成分ごとに多様であり、その相違を考慮しつつ排出特性を把握することが、大気化学現象の解明と実効的な対策に不可欠である。化石燃料燃焼のような人為発生源から大気中に放出される汚染物質は、短時間での濃度変動が大きい。反応性の異なる微量成分が複雑に混合しているため、高速応答性と分子選択性を有する分析手法が望ましい。しかし従来法は前処理のために高々数十分に 1 回程度の時間分解能しかない。本研究では、共鳴多光子イオン化質量分析法 REMPI-MS など応答の速い分析法を発生源での放出特性把握に活用し、排出変動測定値 (1 秒値) を用いて大気化学反応への影響の検証を試みた。

[実験] VOC の分析には、超音速ジェット共鳴多光子イオン化 - 飛行時間型質量分析装置 Jet-REMPI-TOFMS を用いた。照射するレーザー光の波長と検出するイオンの質量数を目的分子固有の値に設定し、異性体選別可能な分子選択性を実現した。発生源放出試料を加熱配管経由で分析装置に直接導入し、各成分の濃度変動を 1 秒値にて測定した。分析装置の校正には、ガス拡散管法により生成した標準試料を用いた。VOC 発生源として、原動機付自転車 (以下、原付)、シャーシダイナモーター上で走行状態を再現したディーゼルトラック (DT 車)、塗装作業、たばこ煙、を対象とし、ベンゼン、トルエン、キシレン異性体、フェノール、クレゾール異性体、の芳香族化合物を分析した。各成分について、他成分の濃度、発生源の種類・条件、との相関を 1 秒値に対して調べ、放出過程を考察した。さらに、大気ラジカル反応性やオゾン生成能について影響を評価した。

[結果と考察] レーザー光源を 2 台用いた二成分同時共鳴イオン化法による原付排気測定の結果、ベンゼン - トルエン (1 秒値) に関して高い相関が見られた。一方、ベンゼン - フェノールの相関では、エンジン空ふかしの際にはベンゼンのみ高濃度スパイクが見られ、フェノールには見られなかった。ベンゼンとトルエンは未燃燃料の揮発が、フェノールは燃焼生成が、それぞれ重要であることが示された。同様に、モード走行 DT 車についても、ベンゼン、トルエン、キシレンなど高揮発性成分は加速時やアイドリング時に高濃度となったが、フェノールは高速走行でガスが高温の時のみ高濃度を示した。これは、排気浄化触媒での吸着・脱着がフェノール放出を支配することを示している。塗装に関しては、容積の小さいガラス容器を用いて流量条件を最適化した小形チャンバー法を REMPI 法と組み合わせ、単位時間・塗布面積あたりの放出量 (排出係数) の変動の捕捉に成功した。塗装時は、VOC の揮発性が高いほど塗布直後の排出係数が大きいもののすぐに放出量が減衰することを、実験的に確かめた。たばこ煙測定を試したところ、試料取込口を煙が直撃する短い時間のみベンゼンやトルエンが観測された。喫煙のような空間的・時間的に小さい範囲で起こる放出現象も捕捉可能とした。今回測定した成分・発生源について、ラジカル反応性やオゾン生成能の視点から検証した結果、以下のことがわかった: (1) 原付や DT 車の排気では、トルエンと m - キシレンが OH 反応性やオゾン生成に重要である一方、NO<sub>3</sub> 反応性にはフェノールが特に重要である; (2) 走行中 DT 車では、OH 反応性・オゾン生成能・NO<sub>3</sub> 反応性のすべてに対して、高速走行時のフェノール放出の影響が重大である; (3) 塗装では、塗布直後はベンゼン・トルエン放出が大きい、数十分経つとキシレン・フェノールなどが支配的となり、塗料乾燥に伴う影響変化の重要性が示された。

[謝辞] 本研究は、東京工業大学統合研究院の REMPI-MS 分析装置、および交通安全環境研究所のシャーシダイナモーターを活用して実施された。