

加熱脱着 GC/MS による自動車 排気由来ナノ粒子の分析



伏見 暁洋

1 はじめに

超微小粒子（粒径<100 nm）やナノ粒子（粒径<50 nm）は、大きな粒子に比べ生体への影響が強い可能性があるため、近年、関心が高まっている。例えば、超微小粒子は、同一質量の粒径 0.1~1 μm の粒子よりも下気道の炎症反応を強く引き起こすことが動物実験で確認されている¹⁾。ナノ粒子は、ディーゼルエンジンから多く排出されることや²⁾、沿道大気や一般大気中に存在することが確認されているが³⁾⁴⁾、大気中ナノ粒子の化学組成や由来、動態についてはいまだ不明な点が多い。本稿では、自動車に由来するナノ粒子の特徴を概観した後、ナノ粒子の由来・動態解析に役立つ有機成分の分析法について紹介する。

2 自動車由来ナノ粒子の特徴

DPF（Diesel particulate filter）や酸化触媒などが装着されていないディーゼルエンジンから排気される粒子の粒径分布を図 1 に示す²⁾。この図のように、ディーゼル排気粒子は、核モード粒子（粒径約 10~30 nm に個数濃度のピークを有し、大半が 50 nm 以下の粒子）、及び凝集モード粒子、粗大粒子（それぞれ 0.1~1 μm、数 μm に質量濃度のピークを有する粒子）に大別される。核モード粒子は、粒子質量では総量の 1~20% を占める程度であるが、粒子個数では総量の 90% 以上を占める。

一般に、ディーゼル排気中の凝集モード粒子の主成分は元素状炭素であり²⁾、揮発性は低い。一方、低・中負荷運転のディーゼル排気中に含まれる核モード粒子は、揮発性が高く、エンジンオイル由来の有機物が主成分であることが示唆されている⁵⁾。このほか、ディーゼル排気中核モード粒子の主成分は、未燃燃料（アイドリング時）または未燃オイル（減速時）、硫酸塩（高硫黄燃料
Analysis of Nanoparticles Originated from Vehicle Exhausts by Thermal Desorption GC/MS.

を使用し、高負荷条件で酸化触媒付車両を運転した場合）であるという報告もあり⁶⁾、車両や排気処理装置、燃料、運転条件等によって、核モード粒子の成分は大きく変わる可能性がある。

沿道大気中からは、主にディーゼル車に由来すると考えられる高濃度の核モード粒子が観察されているが³⁾⁴⁾、幹線道路から 100 m 以上離れた後背地では核モード粒子のピークは観察されない⁴⁾。核モード粒子が大気中で消失する理由は主に凝集であるという推定⁷⁾のほか、揮発と凝集によるという説⁸⁾もあり、共通の見解は得られていない。

3 加熱脱着 GC/MS によるナノ粒子の分析

これまで粒子の有機成分分析には、溶媒抽出-GC/MS 法が広く用いられてきた。溶媒抽出法は一般に mg オーダーの粒子を必要とするが、ナノ粒子の捕集量は通常数十 μg 程度以下であるため、同法をナノ粒子に適用することは難しい。一方、サンプルを直接加熱し、気化した成分を GC/MS で分離・定量する加熱脱着（TD）-GC/MS 法は、前処理が不要で、かつサンプル全量を導入することができるため、極微量サンプルの分析に適している。

TD-GC/MS によって、木材燃焼排気中のナノ粒子に含まれる多環芳香族炭化水素（PAHs）を定量した例⁹⁾や、ディーゼル排気ナノ粒子に適用した例⁶⁾が報告されている。また、TD-GC/MS によるクロマトグラムパターンの比較から、沿道大気ナノ粒子（粒径 30~60 nm）に対してエンジンオイルの寄与が高いことが示唆されている¹⁰⁾。

TD-GC/MS による粒子分析には種々の加熱脱着条件が用いられてきたが¹¹⁾¹²⁾、脱着時の最高温度は 275°C で十分という報告¹³⁾のほか、350~450°C が最適であり、250°C 以下では脱着が不十分で 550°C 以上では熱分解が顕著であるという報告¹⁰⁾もある。また、検出感度と装置内への成分の残留の観点から、有機物総量が 3~40 μg になるようサンプル量を調節するのがよいといわれている¹⁴⁾。

PAHs のほか、種々の化合物（*n*-アルカン、分岐アルカン、炭水化物、カルボン酸、ケトン、アルデヒド、エステル、アルコール、ステロイド、アミン、ニトリル）への TD-GC/MS の適用例がレビューされており¹¹⁾、PAHs や *n*-アルカン等については、TD-GC/MS 法と溶媒抽出法による定量値がおおむね一致することが報告されている^{11)~13)}。

ただし、Chow らの総説¹²⁾によれば、TD-GC/MS によって検出されるアミドやニトリル、高揮発性酸化物は、加熱により生成する可能性があるため、注意が必要であろう。また、極性化合物（カルボン酸、糖、エステル、アルコール等）はしばしば熱分解を起こすため、

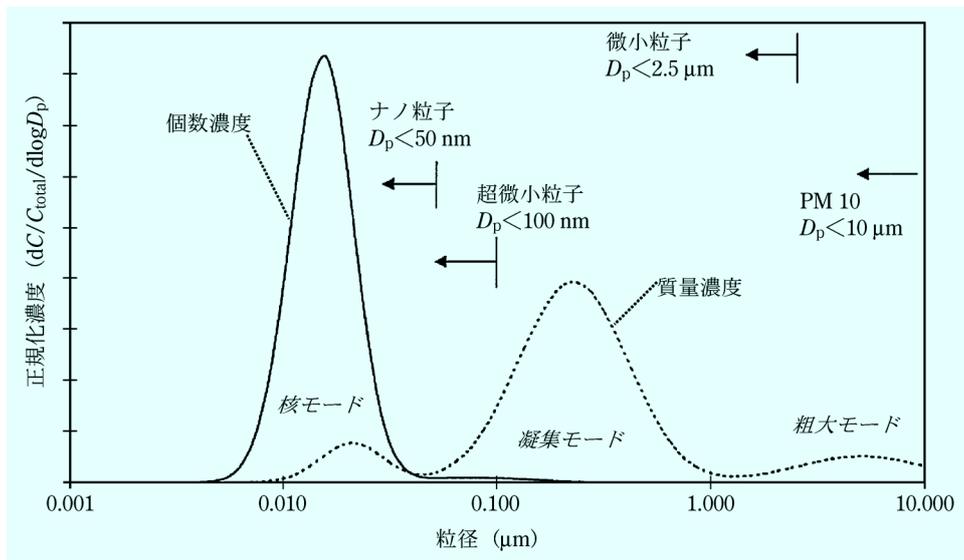


図1 ディーゼル排気粒子の個数濃度と質量濃度の粒径分布 (概念図; Elsevier より許可を得て, Kittelson (1998)²⁾より転載・訳)

TD-GC/MS をそのまま適用することは困難であるが、有機酸やアルコール等を誘導体化することにより測定可能にした例も報告されている¹²⁾。

4 加熱脱着 GC×GC/MS によるナノ粒子の分析

近年、GC よりも高感度・高分離分析が可能な二次元 GC の開発が進み、GC×GC/飛行時間型 (TOF) MS によって、大気中の微小粒子から 15000 以上の成分が検出されている¹⁵⁾。また、沿道大気ナノ粒子の TD-GC×GC/四重極 MS 測定では、脂肪族炭化水素、含酸素脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、含酸素芳香族炭化水素、含窒素芳香族炭化水素、PAHs、oxy-PAHs、複素環化合物など様々な化合物群の存在が示唆されている¹⁶⁾。さらに、TD-GC×GC を高分解能 TOFMS や窒素リン検出器に接続することで、沿道大気ナノ粒子中の oxy-PAHs や含窒素化合物等が同定されている¹⁶⁾。

5 おわりに

ナノ粒子は、自動車以外にも工場や廃棄物焼却、バイオマス燃焼などから排出される他、大気中で二次生成することもある。バイオマス由来や二次生成有機物の多くは熱に不安定であり、誘導体化 TD-GC/MS のさらなる発展が望まれる。また、TD-GC×GC/高分解能 TOFMS による定量性の向上は重要な課題であろう。このような先端計測技術に基づき、微小粒子やナノ粒子の由来・動態解析が進展することが期待される。

文 献

1) G. Oberdörster, J. N. Finkelstein, C. Johnston, R. Gelein, C. Cox, R. Baggs, A. C. P. Elder : *Health Effects Institute, Research Report*, **96** (2000).

2) D. B. Kittelson : *J. Aerosol Sci.*, **29**, 575 (1998).
 3) S. Hasegawa, M. Hirabayashi, S. Kobayashi, Y. Moriguchi, Y. Kondo, K. Tanabe, S. Wakamatsu : *J. Environ. Sci. Heal. A*, **39**, 2671 (2004).
 4) D. B. Kittelson, W. F. Watts, J. P. Johnson : *Atmos. Environ.*, **38**, 9 (2004).
 5) H. Sakurai, H. J. Tobias, K. Park, D. Zarling, K. S. Docherty, D. B. Kittelson, P. H. McMurry, P. J. Ziemann : *Atmos. Environ.*, **37**, 1199 (2003).
 6) 久保修一 : エンジンテクノロジー, **7**, 49 (2005).
 7) Y. Zhu, W. C. Hinds, S. Kim, C. Sioutas : *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **52**, 1032 (2002).
 8) M. Z. Jacobson, D. B. Kittelson, W. F. Watts : *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 9486 (2005).
 9) M. D. Hays, N. D. Smith, J. Kinsey, Y. Dong, P. Kariher : *J. Aerosol Sci.*, **34**, 1061 (2003).
 10) A. Fushimi, S. Hasegawa, K. Tanabe, S. Kobayashi : *Sci. Total Environ.*, **386**, 83 (2007).
 11) M. D. Hays, R. J. Lavrich : *Trends Anal. Chem.*, **26**, 88 (2007).
 12) J. Chow, J. Z. Yu, J. G. Watson, S. S. H. Ho, T. L. Bohanan, M. D. Hays, K. K. Fung : *J. Environ. Sci. Heal. A*, **42**, 1521 (2007).
 13) S. S. H. Ho, J. Z. Yu : *J. Chromatogr. A*, **1059**, 121 (2004).
 14) R. J. Lavrich, M. D. Hays : *Anal. Chem.*, **79**, 3635 (2007).
 15) W. Welthagen, J. Schnelle-Kreis, R. Zimmermann : *J. Chromatogr. A*, **1019**, 233 (2003).
 16) N. Ochiai, T. Ieda, K. Sasamoto, A. Fushimi, S. Hasegawa, K. Tanabe, S. Kobayashi : *J. Chromatogr. A*, **1150**, 13 (2007).



伏見暁洋 (Akihiro FUSHIMI)

国立環境研究所化学環境研究領域有機環境計測研究室 (〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2)。横浜国立大学大学院工学研究科博士課程修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》GC/MS 等を用いた大気中微小粒子の分析と動態解析。《趣味》テニス、サッカー。

E-mail : fushimi.akihiro@nies.go.jp