

# PM<sub>2.5</sub>に含まれる有機成分の簡易迅速分析と発生源解析

上野広行 秋山薫 齊藤伸治

## 要 旨

PM<sub>2.5</sub>に含まれる有機成分については、分析法の困難さもあり、その構成成分や発生源寄与については不明な点が多い。このため、加熱脱着GC/MSを用いた有機成分の簡易迅速分析法を確立し、これを環境試料、発生源試料に適用した。その結果を用いて発生源寄与解析を行った。

加熱脱着GC/MSを用いた分析法は、試料量の制限から極微量成分の分析には向かないが、レボグルコサン等比較的高濃度成分の分析に用いることができた。環境試料を分析した結果、測定した成分の中ではシュウ酸の濃度が高かった。レボグルコサンは季節性が大きく秋季及び冬季に濃度が高かった。発生源試料の分析から、*n*-アルカンは植物ワックス、レボグルコサンがバイオマス燃焼の良い指標と考えられた。指標元素法で求めた発生源寄与は、植物ワックスは2%未満であったが、バイオマス燃焼の寄与は秋季には10%近くになった。有機成分及び金属成分を用いたCMB法による解析を試みた結果、発生源として調理を入れて計算するとその寄与が非常に大きくなり、指標となるパルチミン酸等のより精確な濃度及び発生源の情報が必要と考えられた。

キーワード：PM<sub>2.5</sub>、有機成分、簡易迅速分析法、発生源寄与

## 1 はじめに

PM<sub>2.5</sub>の構成成分のうち、有機炭素(OC)は全体の2割程度を占める(図1)。さらに、実際の有機粒子には、炭素だけでなく酸素や水素も含まれている。これらの酸素や水素(図1では、「その他」に含まれる。)を加えると、その質量はOCの1.4倍<sup>1)</sup>程度になる。したがって、有機粒子としてはPM<sub>2.5</sub>の3割程度を占める重要な構成要素である。

しかし、有機粒子に含まれる個々の有機化合物の数は非常に多く、分析も困難であることから、その内訳は明確ではない。また、特に有機成分を多く含む一次発生源であるバイオマス燃焼、タバコ、調理等は、金属成分が少ないため、従来の金属を使用したCMB解析ではその発

生源寄与の算出が困難であった<sup>2)</sup>。そこで、本研究では、PM<sub>2.5</sub>の有機成分の簡易迅速分析法を確立し、これを環境試料及び発生源試料に適用した。その結果をもとに発生源寄与解析を行った。

## 2 調査方法

### (1) 有機成分の簡易迅速分析法の検討

粒子状物質に含まれる有機成分の分析は、一般的には、溶媒抽出-GC/MS法で行われることが多い<sup>3)</sup>。この手法は、抽出、ろ過、濃縮等の操作が多く非常に煩雑である。また、有機酸のような極性成分については、吸着性が高い等の理由で通常のGC/MSでは分離分析できないため、数時間かけて極性の低い物質に変化(誘導体化)させてからGC/MSに導入する必要がある。しかし、その条件等は研究者により様々であり、必ずしも統一されていない<sup>4)~6)</sup>。

本研究では、汎用的な加熱脱着装置を用いて、簡便にGC/MSで分析する手法を検討した<sup>7)</sup>。これは、加熱脱着チューブにフィルターを挿入して、後は加熱脱着装置のオートサンプラーで自動分析するものである。極性成分の分析時にはフィルターに誘導体化試薬を添加し、有機成分の揮発と、極性成分の誘導体化を同時に進行させ、

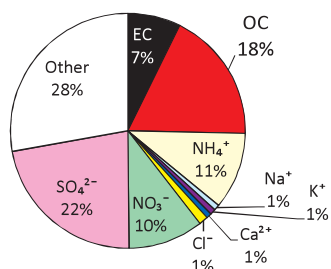


図1 2008年度都内一般局9局におけるPM<sub>2.5</sub>の化学成分分析結果(4季2週間の平均)

GC、MS に導入する。分析条件の最適化に当たっては、誘導体化試薬の量、加熱温度及び時間、キャリアーガス流量等を変化させて検討した。最適化した方法により、実際の PM<sub>2.5</sub> 試料を用いて添加回収試験を行い、分析法の妥当性を検討した。

分析対象成分としては、発生源の指標となる成分や二次生成成分が望ましい。本研究では、標準試料の入手のしやすさ、環境濃度レベル、誘導体化のしやすさの面等から、表 1 に示す成分を測定対象とした。

表 1 測定対象とした成分とその発生源等

非極性成分	
n-アルカン：植物ワックス、化石燃料の燃焼	
17α(H), 21β(H)-ホパン：潤滑油（自動車、船舶）	
多環芳香族炭化水素(PAHs)：非意図的燃焼生成物	
極性成分	
パルミチン酸、オレイン酸：調理、バイオマス燃焼	
レボグルコサン：バイオマス燃焼	
C2-C4 ジカルボン酸：二次生成	
ピノン酸：αピネンからの二次生成	

(2) 環境試料、発生源試料に含まれる有機成分の分析  
環境試料としては、平成 21 年度に東京都が PM<sub>2.5</sub> の成分分析を行った際にフィルターに捕集されたものを用いた<sup>8)</sup>。分析したのは都内 4 地点（足立区綾瀬、町田市 中町、京葉道路亀戸、甲州街道国立）の 4 季各 7 日分の試料である。

発生源試料としては、東京都が平成 20 年度、21 年度に行った発生源試料<sup>2)</sup>、都内の自動車トンネルで 2010 年<sup>9)</sup>、2011 年<sup>10)</sup> に採取した試料を用いた。

(3) 発生源寄与と解析

バイオマス燃焼の指標成分となるレボグルコサン、植物ワックスの指標となる n-アルカン、自動車排出ガスの指標となる 17α(H), 21β(H)-ホパンを用い、環境濃度と発生源における濃度から求める方法（指標元素法）により発生源寄与を求めた<sup>11)</sup>。

また、有機成分に加え、金属元素を含むその他の分析結果も利用し、CMB 法により、調理、タバコを含めた発生源寄与の推計を試みた。表 2 に発生源プロファイルの作成方法を示した。プロファイルとしては、基本的に本研究で分析した結果のみを基に作成したもの（プロファイル 1）、環境省のプロファイル<sup>12)</sup> に有機

成分を文献値も含めて加えて平均したもの（プロファイル 2）、さらに金属成分について都の調査結果と環境省のプロファイルを平均したもの（プロファイル 3）を用いた。ここで、海外の文献としては、バイオマス燃焼<sup>13-16)</sup>、タバコ<sup>17-19)</sup>、調理<sup>17-18, 20-21)</sup>、植物ワックス<sup>17, 22)</sup> についてのものを使用した。解析には米国環境保護庁が提供しているプログラム（CMB8.2）を用いた。

表 2 発生源プロファイル作成方法

	プロファイル1		プロファイル2		プロファイル3	
	金属成分	有機成分	金属成分	有機成分	金属成分	有機成分
道路粉じん	都	本研究	環境省	本研究	都+環境省	本研究
海塩	環境省	本研究	環境省	本研究	環境省	本研究
鉄鋼	環境省	本研究	環境省	本研究	環境省	本研究
石油燃焼	都	本研究	環境省	本研究	都+環境省	本研究
廃棄物焼却	都	本研究	環境省	本研究	都+環境省	本研究
自動車	都	本研究	環境省	本研究	都+環境省	本研究
バイオマス燃焼	都	本研究	都+文献	本研究+文献	都+文献	本研究+文献
タバコ	都	本研究	都+文献	本研究+文献	都+文献	本研究+文献
調理	都	本研究	都+文献	本研究+文献	都+文献	本研究+文献
植物ワックス	文献	文献	文献	文献	文献	文献

都：東京都分析結果 環境省：環境省プロファイル 本研究：本研究分析結果

3 結果と考察

(1) 分析方法の検討

非極性成分については、誘導体化を必要としないので、300℃程度で加熱脱着を行うことで、比較的容易に分析が可能であった。ただし、極性成分の分析に用いた加熱脱着装置（Perkinelmer ATD-650）では、高沸点成分（炭素数 35 以上の n-アルカン及び Dibenzo(a, h)anthracene、Benzo(ghi)perylene）が装置内の配管やバルブに吸着するため、加熱脱着チューブからカラムまでの配管が短い装置（Gerstel TDSA）を用いた。表 3 に非極性成分の分析条件を示した。また、パルミチン酸については、本条件で感度は悪いものの誘導体化しなくても検出されたこと、極性成分の分析法ではブランク値が高く定量できなかったことから、表 3 の条件で参考値として定量した。

表 3 非極性成分の分析条件

加熱脱着装置：Gerstel TDSA
TDS：スプリットレス 30℃-60℃/min-300℃(10min)
CIS：グラスウールインサート、ソルベントベント (50mL/min)、25℃-12℃/s-300℃(10分)
GC/MS：Agilent 7890GC/5975MSD
カラム：DB-5MS 60 m, 内径 0.32 mm, 膜厚 0.25 μm
オープン温度：50℃(1分) - 10℃/min - 325℃(8分)
インターフェース温度：280℃
イオン源：EI70eV, 250℃
検出モード：SIM/SCAN

極性成分の分析について、誘導体化の最適条件を検討

したところ、誘導体化の進行に比較的大きく影響を与えたのは、誘導体化試薬 (BSAFA) の量と、反応を促進するためのピリジンの混合比であった<sup>6)</sup>。また、当初は BSTFA に触媒として TMCS が混合されていた試薬を用いた<sup>6)</sup>が、カラムの劣化等の問題があることから、TMCS 無しものを用いた。最適と考えられた極性成分の分析条件を表4に示した。

表4 極性成分の分析条件

加熱脱着装置	: Perkinelmer ATD-650
加熱脱着チューブ	: ガラス製 Tenax-TA50mg 充填
誘導体化試薬	: BSTFA:ピリジン (9:1) 30 $\mu$ L
ドライパージ	: ヘリウム 20mL/分 1分間
一次脱着	: 300 $^{\circ}$ C 10分間 (ヘリウム 10mL/分)
コールドトラップ	: 5 $^{\circ}$ C Tenax-TA
二次脱着	: 300 $^{\circ}$ C スプリット比 (20 : 1)
GC/MS	: Agilent 7890GC/5975MSD
カラム	: DB-5MS 60 m, 内径 0.32 mm, 膜厚 0.25 $\mu$ m
オープン温度	: 50 $^{\circ}$ C(1分) - 10 $^{\circ}$ C/min - 325 $^{\circ}$ C(8分)
インターフェース温度	: 280 $^{\circ}$ C
イオン源	: EI70eV, 250 $^{\circ}$ C
検出モード	: SIM/SCAN

以上の条件により、実際の PM<sub>2.5</sub> 試料に標準試薬を添加し、分析結果から添加回収率を求めた結果を表5に示した。ここで、導入量とは、元の PM<sub>2.5</sub> 試料に含まれる成分の量である。コハク酸-d4 からケトピン酸までは内部標準物質である。回収率はいずれの物質も 100%近い良好な結果であり、実際の PM<sub>2.5</sub> 本測定法が実際の試料

表5 添加回収試験結果

	夏季試料	冬季試料
<u>導入量(<math>\mu</math>g)</u>		
PM <sub>2.5</sub>	1.7	1.7
EC	0.22	0.16
OC	0.47	0.32
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.23	0.27
<u>回収率(%)</u>		
コハク酸-d4	107	100
レボグルコサン-d7	107	111
パルミチン酸-d31	121	102
ケトピン酸	105	100
シユウ酸	93	89
マロン酸	96	112
コハク酸	91	107
レボグルコサン	94	101
オレイン酸	97	120
ピノン酸	98	118

において有効であることを示している。ただし、試料導入量が多くなると PM<sub>2.5</sub> に含まれる成分により誘導体化が阻害されるため、回収率が落ちる傾向にあった。したがって、本分析法は極微量成分の分析には適用できない。また、パルミチン酸はブランク値が高く定量は困難であった。

(2) 環境試料、発生源試料の分析

図3に環境試料の PM<sub>2.5</sub> 質量濃度を示した。PM<sub>2.5</sub> 質量濃度は4地点とも同様の変化をしており、PM<sub>2.5</sub> の広域性が現れている。また、自排局と一般局の差よりは地域の差の方が大きいことがわかる。

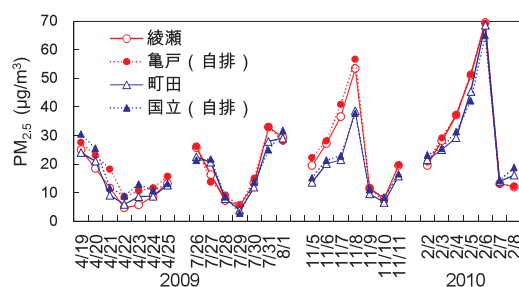


図3 環境試料の PM2.5 質量濃度

有機成分濃度も4地点で大きな差異はなかったことから、図4に一例として綾瀬における測定結果を示した。濃度が高かったのは大気中で二次生成されるシユウ酸で、最高で 800ng/m<sup>3</sup> 近くになった。シユウ酸は二次生成がさかんと考えられる夏季だけでなく、冬季にも高濃度であり、一次排出の可能性も否定できない。レボグルコサンは季節の差が大きく、秋季に高濃度になり、バイオマス燃焼の影響を示唆していた。次いで濃度が高かったのはパルミチン酸であった。パルミチン酸は後述するように、調理だけでなく、バイオマス燃焼等、発生源が多岐にわたると考えられる。

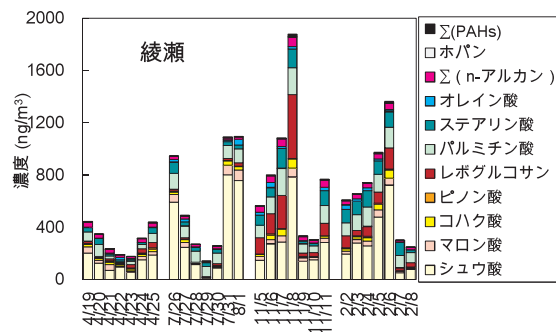


図4 有機成分分析結果(足立区綾瀬)

発生源試料の分析結果を図 5 に示した。ここで、n-アルカンは炭素数 22~36 の合計、PAHs は測定した 12 成分の合計である。

n-アルカンはバイオマス燃焼、ディーゼル排気から検出され、植物及び化石燃料の燃焼由来であることを示している(図 5)。図 6 に、環境(綾瀬)、葉の摩擦生成物<sup>22)</sup>、ディーゼル車排出粒子中の n-アルカン濃度を炭素数別に示した。葉の摩擦生成物はワックス成分と考えられ、

特に炭素数 29, 31, 33 の奇数アルカン濃度が高い。一方、ディーゼル車由来の n-アルカンは炭素数が小さいほうが濃度が高い。環境中の PM<sub>2.5</sub> 中の n-アルカンは、植物ワックス由来と自動車(化石燃料)由来の混合と考えられる。したがって、炭素数が奇数の n-アルカンは植物ワックス中の指標となる。なお、環境中では、夏季には炭素数 24 以下の n-アルカンは気化して粒子としては検出されていないと考えられる。

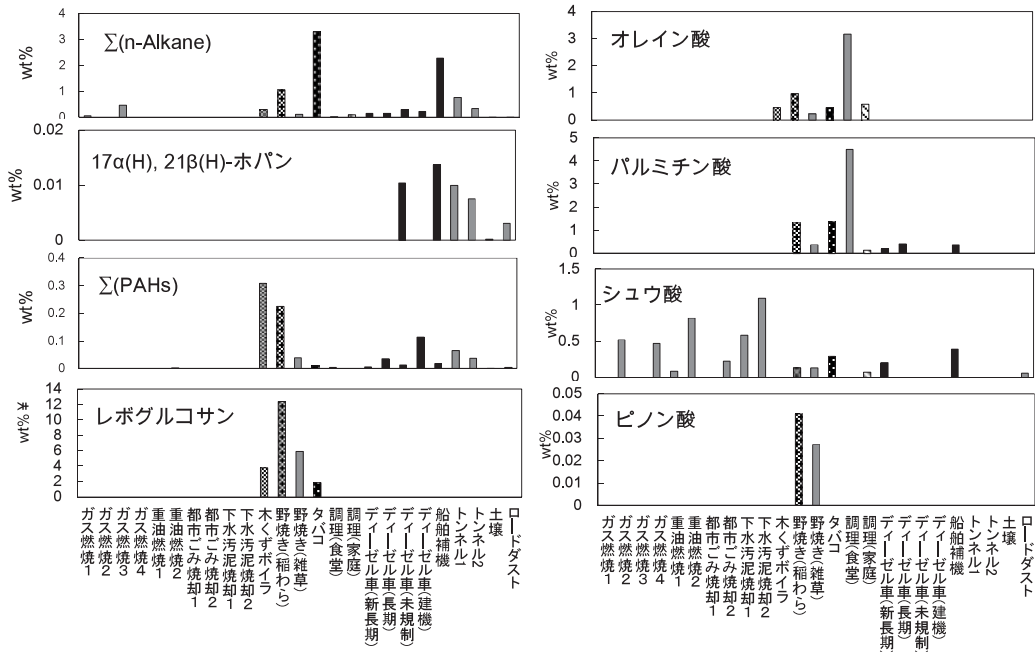


図 5 発生源試料の有機成分分析結果

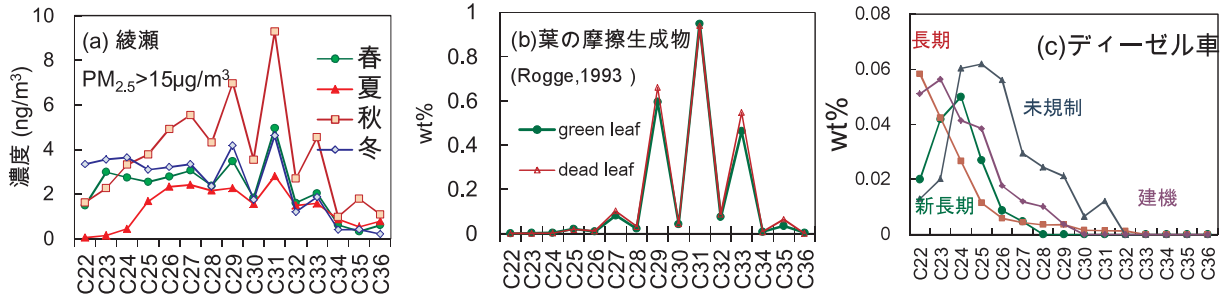


図 6 n-アルカン分析結果

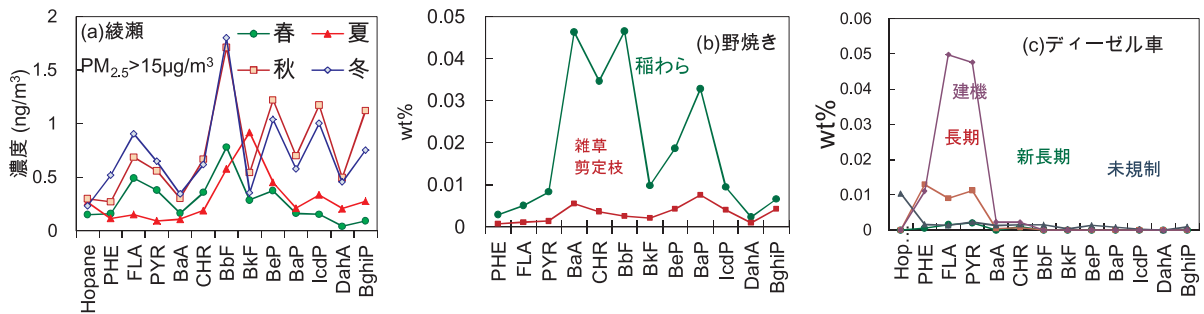


図 7 ホパン及び PAHs の分析結果

17 $\alpha$  (H), 21 $\beta$  (H)-ホパンは、潤滑油に含まれていると言われている。実際に、発生源試料でホパンが検出されたのは、ディーゼルエンジン、自動車トンネルの試料であった(図 5)。また、ロードダストにも含まれたが、自動車由来のものと考えられる。船舶の影響が無視できるようなところでは自動車由来の指標成分となり得ると考えられる。

PAHs は、ディーゼル排気からも検出されたが、バイオマス燃焼の方が含有量が高かった(図 5)。これは、世界的に見ると、PAHs の排出量はバイオマス燃焼が最も大きい<sup>23)</sup> こととも一致する。図 7 に環境、野焼き、ディーゼル車の成分ごとの結果を示したが、野焼きからの PAHs の成分構成比は燃焼物や燃焼状態によって大きく異なることが予想された。また、環境中の PAHs 濃度と野焼き、ディーゼル車由来の PAHs 組成パターンには関連性が見られなかった。PAHs はその成分組成パターンにより発生源の指標とされてきた<sup>24)</sup> が、今回の結果からは、PAHs を発生源の指標に用いることは難しいと考えられた。

図 5 において、レボグルコサンは木くずボイラ、野焼き、タバコという植物を燃焼した試料でのみ検出され、バイオマス燃焼のよい指標成分であることがわかる。

オレイン酸及びパルミチン酸は、調理(食堂)の排気から検出されたが、バイオマス燃焼からも検出された。

シュウ酸は二次生成成分であるが、燃焼施設からも検出され、一次排出の寄与も示唆された。ピノン酸についても、含有量は小さいもののバイオマス燃焼から検出された。二次生成成分については、イソプレンから生成さ

れる成分の分析<sup>25)</sup> など、分析対象成分の検討も含め今後の課題といえる。

(3) 発生源寄与解析

n-アルカン、ホパン、レボグルコサンを指標成分とし、指標元素法により植物ワックス、自動車、バイオマス燃焼の発生源寄与を計算した。指標元素法は、環境試料の指標元素のすべてが一つの発生源由来と仮定して計算する最も簡単な方法である。図 8 に、PM<sub>2.5</sub> に対する寄与濃度、寄与割合を PM<sub>2.5</sub> 濃度が概ね 15 $\mu$ g/m<sup>3</sup> 以上/未満の日に分けて示した。ここで、全有機炭素(OC) から、推定した一次粒子の OC 寄与を差し引いたものに 1.4 を乗じたものを二次生成+未同定一次粒子とした。

植物ワックスの寄与割合は 2%以下と小さかった。自動車の寄与濃度は PM<sub>2.5</sub> 濃度によって大きく変わることがなく、定常的に排出されていることを示していた。バイオマス燃焼、二次生成+未同定一次粒子の寄与濃度は PM<sub>2.5</sub> 高濃度日に高くなっており、高濃度要因であることを示していた。バイオマス燃焼の寄与は、秋に高くなっており、PM<sub>2.5</sub> の 10%弱を占めた。また、バイオマス燃焼の寄与は、地点別には多摩部(町田、国立)より区部(綾瀬、亀戸)が高く、都内には野焼き等の発生源が少ないこと、北寄りの風であったことから、少なくとも関東地方レベルの広域的な影響であることが示唆される。

次に、環境濃度と 3 種類の発生源プロファイルを用いて CMB 解析を行った。プロファイル 1 では、データ数が少ないためか、良好な結果が得られなかった。また、成分としてはホパンを使用すると、自動車の寄与が小さく

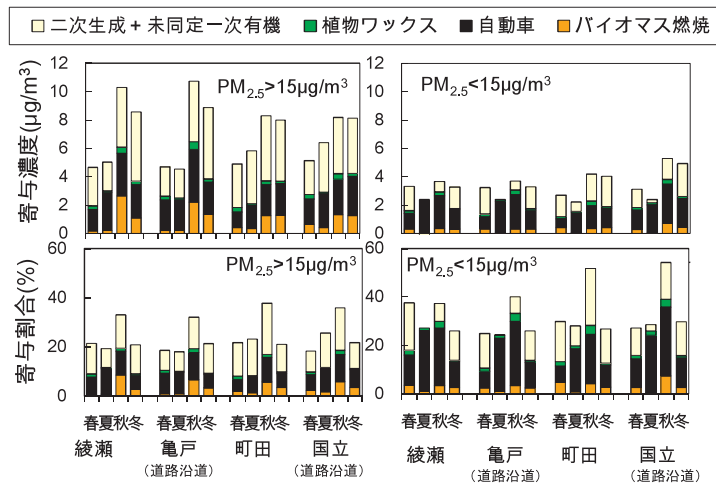


図 8 指標元素法を用いた発生源寄与推定結果



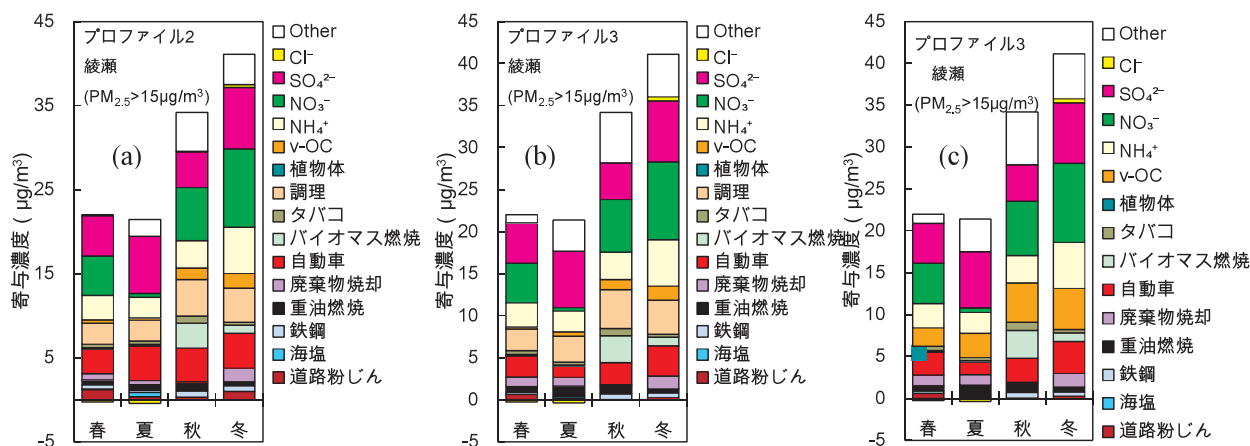


図9 CMB法を用いた発生源寄与と濃度推定結果

なるなど、不自然な結果となった。また、カルシウムは今回使用しなかったが、分析値が検出限界に近く、誤差が大きいと考えられた。発生源としてブレーキを入れなかったが、これはブレーキに特徴的なアンチモンの日平均値がなく、適切な結果が得られなかったためである。

図9(a)及び(b)にはプロファイル2とプロファイル3での計算結果を示した。概ね同様の傾向であるが、自動車と廃棄物焼却に違いが現れていた。このことは、自動車や廃棄物焼却の発生源プロファイルにも精査する余地があることを示唆している。

図9(b)と(c)はパルミチン酸及び調理の有無の違いであるが、これを入れると、調理の寄与が大きくなり、v-OC(有機炭素から一次粒子のOC分を差し引いたもの：二次生成有機粒子及び未把握一次有機粒子)が小さくなった。パルミチン酸の環境濃度分析値は参考値であり、発生源プロファイルのデータも少ないため、精度が低いと考えられる。

いずれにおいても、バイオマス燃焼の寄与は指標元素法で求めた結果と同様に秋に高くなっていた。一方、植物ワックスの寄与はほとんど見られなかった。タバコについては、2%前後の寄与と計算された。

#### 4 おわりに

本研究によって、以下のことが明らかとなった。

○PM<sub>2.5</sub>中の有機成分組成は季節別に大きく異なっていた。すなわち、夏季は二次生成成分のひとつであるシュウ酸濃度が高く、秋季にはバイオマス燃焼由来のレボグルコサン濃度が高くなった。

○バイオマス燃焼の寄与は秋季には10%近くになり、ある程度広域的な影響と考えられた。

○植物ワックス、タバコの寄与は小さいと考えられた。

しかし、CMB解析において調理の寄与は精確に求められないなど課題が残った。今後は、調理の指標となる脂肪酸等の分析を精確に行うことや、自動車、廃棄物焼却を含めた発生源プロファイルの精査が必要である。また、人為起源/植物起源炭素の切り分けが可能になる放射性炭素同位体<sup>14</sup>Cの測定も、今後必要であろう。さらに、イソプレン等からの二次生成成分の分析<sup>25)</sup>、燃焼施設等から排出される凝縮性有機粒子<sup>2)</sup>についても検討が必要と考えられる。

#### 参考文献

- 1) 環境省：微小粒子状物質暴露影響調査報告書，p. 156 (2007)。
- 2) 東京都微小粒子状物質検討会報告書資料集 (2012)
- 3) Zhang, Y. et al. : Harmonizing molecular marker analyses of organic aerosols, *Aerosol Sci. Technol.*, **43**, pp. 275 - 283 (2009)
- 4) Bi, X. et al. : Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols, *Atmos. Res.* **88**, pp. 256 - 265 (2008)
- 5) Kleindienst, T. E. et al. : Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location, *Atmos. Environ.*, **41**,

- pp. 8288 - 8300 (2007)
- 6) Stone, E. A. et al. : A comparison of summertime secondary organic aerosol source contributions at contrasting urban locations, *Environ. Sci. Technol.*, 43, pp. 3448 - 3454 (2009)
- 7) 上野広行ら：誘導体化-加熱脱着 GC/MS 法による PM<sub>2.5</sub> 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(6), pp. 241-251(2012)
- 8) 東京都環境局：  
[http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/air/conference/particulate\\_matter/study\\_committee\\_07.html](http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/air/conference/particulate_matter/study_committee_07.html)
- 9) 内田悠太ら：2010 年におけるトンネルを利用した自動車による揮発性有機化合物、窒素酸化物、微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の排出実態調査：2001 年との比較、*大気環境学会誌*、48(3), pp. 145-153 (2013)
- 10) 斎藤伸治ら：トンネル調査による実走行車両からの窒素酸化物排出特性、*東京都環境科学研究所年報*、pp. 37-42(2012)
- 11) 上野広行ら：PM<sub>2.5</sub> の有機成分の分析とその発生源解析、*東京都環境科学研究所年報*、pp. 60-61(2013)
- 12) 村田計測器サービス株式会社：平成 20 年度環境省請負業務結果報告書、「平成 20 年度微小粒子状物質等実測調査（データ解析（発生源寄与濃度の推計）報告書）」、平成 21 年 3 月 (2009)
- 13) U. S. EPA : SPECIATE4. 2, 3243, 3258, 3448, 3453, 42322. 5, 423232. 5, 423242. 5
- 14) Sheesley, R. J. et al. : Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia, *J. Geophys. Res.*, 108(D9), 4285(2003)
- 15) Zhang, Y. et al : Source profiles of particulate organic matters emitted from cereal straw burnings, *J. Environ. Sci.*, 19, pp. 167-175(2007)
- 16) Dhammapala, R. et al. : Emission of PAHs, methoxyphenols, levoglucosan, elemental carbon and organic carbon from simulated wheat and Kentucky bluegrass stubble burns, *Atmos. Environ.*, 41, pp. 2660-2669(2007)
- 17) Hildemann, L. M. et al. : Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol; *Environ. Sci. Technol.*, 25(4), pp. 744(1991)
- 18) Schauer, J. J. et al. : Characterization and control of organic compounds emitted from air pollution sources, Final Report, Contract 93-329, prepared for California Air Resources Board Research Division, Sacramento, CA, April 1998.
- 19) Rogge, W. F. et al. : Sources of fine organic aerosol. 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 28, pp. 1375-1388(1994)
- 20) Zhao et al., Chemical compositions of fine particulate organic matter emitted from Chinese cooking, *Environ. Sci. Technol.*, 41, pp. 99-105(2007)
- 21) See, S. and Balasubramanian, R. : Chemical characteristics of fine particles emitted from different gas cooking methods, *Atmos. Environ.*, 42, pp. 8852-8862(2008)
- 22) Rogge, W. F. et al. : Source of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants., *Environ. Sci. Technol.*, 27, pp. 2700-2711(1993)
- 23) Zhang et al. : Global atmospheric emission inventory of polycyclic hydrocarbons(PAHs) for 2004, *Atmos. Environ.*, 43, 812-819 (2009).
- 24) Khalili, N. R. et al : PAH source fingerprints or coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions, *Atmos. Environ.*, 29(4), pp. 533-542(1995)
- 25) 熊谷貴美代ら：大気エアロゾル中の生物起源二次有機マーカー(BSOA マーカー)の測定、第 54 回大気環境学会年会講演要旨集、379 (2013)