

二段階誘導体化法による PM_{2.5} 有機成分の分析法開発

松永 壮 島田 幸治郎 増田 龍彦 齊藤 伸治 上野 広行

要 旨

大気中に存在する微小粒子である PM_{2.5} の環境基準が制定されたが、一部では基準を達成できていない。この問題を解決するためには、PM_{2.5} の起源を明らかにし、原因物質の削減を進めることが必要である。PM_{2.5} に含まれる有機成分の起源は無機成分に比べて多岐にわたり、複雑であることから十分に理解が進んでいないのが現状である。そこで本研究では、PM_{2.5} に含まれる有機成分のうち、その起源に関する情報を持った、いわゆる指標物質の分析を行った。また、より幅広い指標物質を測定可能にする目的で、分析法の改善も行った。ガスクロマトグラフに導入する前の前処理段階で、二段階の誘導体化を行うことで、これまでは安定した定量ができなかった成分についても測定できるようになった。

キーワード：PM_{2.5}、有機成分、二段階誘導体化、指標物質

1 はじめに

大気中に存在する微小粒子である PM_{2.5} の環境基準が制定されたが、一部では基準を達成できていない。この問題を解決するためには、PM_{2.5} の起源を明らかにし、原因物質の削減を進めることが必要である。PM_{2.5} の 20% 程度が有機成分であると考えられている¹⁾。有機成分は、同様に PM_{2.5} の成分である無機成分（おもに硫酸塩や硝酸塩）に比べて、圧倒的に種類が多だけでなく、それらの起源も多岐にわたると考えられている。PM_{2.5} を削減するためには、その原因物質と発生源を解明し、原因物質の排出を抑制することが求められる。環境中に存在する物質のうち、その発生源（起源）に関する情報を持った物質は指標物質と呼ばれている。PM_{2.5} に含まれる有機成分にもいくつかの指標物質がある。これらの指標物質は、化学的性質が様々であるため、単一の分析装置で分析可能とするためには、前処理を行うことで化学的性質をある程度均一にそろえる必要がある。この前処理は、多くの場合、誘導体化する（有機化合物の官能基を化学的に修飾する）ことにより行う。一般的には、一種類の誘導体化を行う前処理が行われる。ただし、この場合には誘導体化できる官能基に限られるため、誘導体化できない官能基を持つ化合物は測定できない。そこで本研究では、二段階の誘導体化を行うことで、より多くの官能

基を持つ化合物についても誘導体化できるようにした。その結果、レボグルコサン（野焼きの指標物質）に加え、これまでは安定した測定ができなかったフタル酸（人為起源物質からの二次生成エアロゾルの指標物質）およびピノン酸（生物起源物質からの二次エアロゾルの指標物質）の測定が新たに可能になった。

2 方法

(1) 前処理法

試料は 47 mm 石英フィルターに採取したものを使用した。分析にはフィルター全量を使用し、1 : 1 メタノール：ジクロロメタン溶媒で超音波抽出を 10 分間、2 回行った。抽出液は PTFE フィルターによって濾過し、これを 50 mL ナシ型フラスコに移して、ロータリーエバポレーターによって 1 mL 程度まで濃縮した。これを 2 mL ガラスバイアルに移し、窒素気流下でほとんど乾固する状態まで濃縮した。ここに一段階目の誘導体化剤として Trimethylsilyl (TMS) ジアゾメタン（カルボキシル基をメチルエステル化する）を 30 μ L 程度とメタノールを少量加え、簡単に振り混ぜたのち、室温で 30 分程度放置した。その後、再度窒素気流下で TMS ジアゾメタンとメタノールを揮発させ、乾固に近い状態にまで濃縮した。この後、二段階目の誘導体化である、Trimethylsilyl (TMS) 化を行うのだが、予備実験の結果から、最初の濃

縮で、抽出溶媒の残留量が多いと TMS 化がうまくいかないことが分かった。これは、TMS 化が水分に阻害されやすいためであると考えられる。TMS 化には、*N,O*-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) : Trimethylchlorosilane (TMCS) : ピリジンの 10 : 1 : 1 混合液を用いた²⁾。一段階目の誘導体化ではカルボキシル基を、二段階目の誘導体化では水酸基を誘導体化している。この誘導体化試薬を 30 μL 程度加えたのち、70°C で 2 時間放置した。二段階目の誘導体化が終わった後、誘導体化試薬を窒素気流で揮発させ、乾固に近い状態まで濃縮し、ヘキサンを 20 μL 程度加えて、最終的な試料溶液とした。前処理法の概要を図 1 に示す。

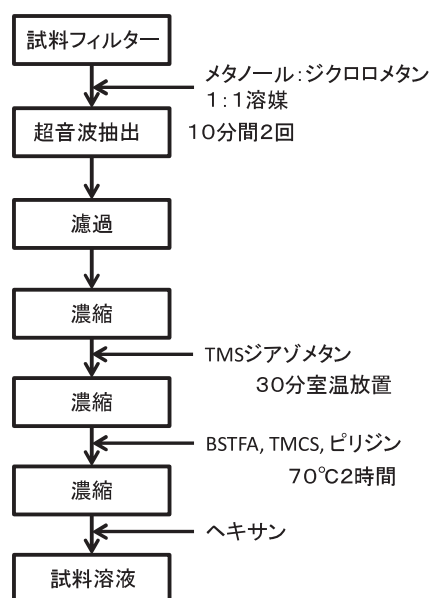


図 1 二段階誘導体化法の概要

(2) ガスクロマトグラフィー

試料溶液は、Agilent 社製 7890GC-5975MSD ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)で分析した。試料注入口はスプリット/スプリットレスインジェクターを使用し、試料溶液を 1 μL 注入した。インジェクターはスプリットレスモードで、サンプリング時間は 1 分間で分析を行った。インジェクター温度は 270°C とした。分離カラムは、Agilent 社製 HP-5 (60 m, 内径 0.25 μm, 膜厚 0.25 μm) を使用した。カラムオープンのプログラムは、60°C で開始、1 分間保持、10°C/min で 200°C まで昇温、その後 5°C/min で 300°C まで昇温し 10 分間保持した。

(3) 質量分析

EI モード、イオン化エネルギーは 70 eV でイオン化

を行った。対象化合物及び内部標準の検出は SIM モードで行った。イオン源温度及び四重極温度はそれぞれ、230°C、150°C であった。

(4) 検量線

検量線は、内部標準物質と目的物質の濃度比、及び、それぞれのレスポンス比を比較することによって作成した。検量線の作成には、対象化合物濃度が 338~393 ng/μL の標準溶液を、1, 2, 3, 4 及び 5 μL 含有させた溶液に内部標準 (フタル酸-D₄、レボグルコサン-D₇、パルミチン酸-D₃₁ 及びコレステロール-¹³C₂) を添加して分析操作を行った。内部標準は、ピノン酸にはパルミチン酸-D₃₁、フタル酸には、フタル酸-D₄ 及びレボグルコサンにはレボグルコサン-D₇ を用いた。フタル酸及びレボグルコサンでは、良好な検量線が得られた (図 2 及び図 3)。

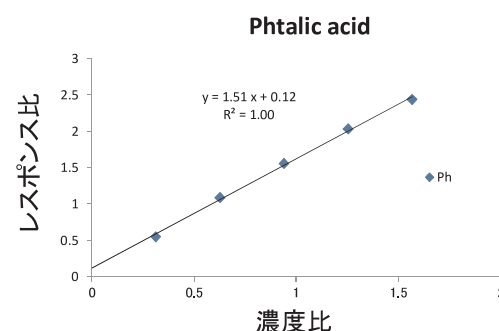


図 2 フタル酸の検量線

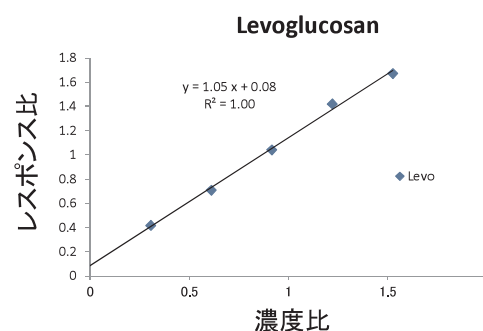


図 3 レボグルコサンの検量線

しかしながら、ピノン酸 (生物起源 VOC の二次生成物質) については、検量線にばらつきが現れてしまった (図 4)。これは炭素数 10 のモノカルボン酸であるピノン酸の誘導体分子 (炭素数 11) が、フタル酸やレボグルコサンの誘導体 (それぞれ、炭素数 12 及び 15) に比べて小さく、前処理操作、特に窒素気流下での濃縮作業中に誘導体が揮発するために、検量線にばらつきが生じてしまっているものと考えられる。

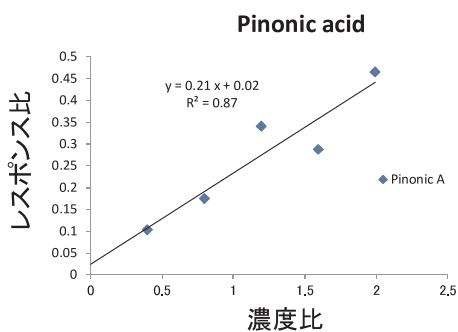


図4 ピノン酸の検量線

とはいえ、ピノン酸の検量線もある程度の直線性を示したことから、ピノン酸は今回測定対象とした化合物の中で唯一、生物起源 VOC の二次生成物³⁾であることから、ピノン酸のデータも参考までに示すこととした。

(5) PM_{2.5}試料採取

この分析法を用いて、実試料の分析を行うために、大気試料の採取を行った。有機化合物の分析用には石英フィルターを用いて、ムラタ計測器サービス製 MCAS-SJA によって毎日朝 9 時から翌朝 10 時まで採取した。各試料大気の体積は 43.2 m³であった。石英フィルターは、有機物による汚染を防ぐために、事前に 450℃で 5 時間加熱したものを用いた。また、PM_{2.5}の質量濃度は紀本電子工業製 ACSA-08 により測定した。

石英フィルター試料および質量濃度データは、2014 年 5 月末から 6 月初めにかけて起こった、PM_{2.5}の高濃度イベント時に採取あるいは測定されたものを用いた。

3 結果と考察

(1) 二段階誘導体化法による有機指標物質の分析

本研究では、これまで同時に測定することが困難であった有機指標成分を、二段階誘導体化を行うことで同時に測定できるようにした。その結果、生物起源物質の二次生成物質の指標であるピノン酸³⁾、人為起源物質の二次生成物質であるフタル酸⁴⁾、野焼きなど、植物燃焼の指標物質であるレボグルコサン⁵⁾の同時測定が可能になった。このことにより、これまで起源や生成過程に不明な部分が多かった PM_{2.5}中の有機成分についてより鮮明な情報を得られるようになった。また、それだけでなく、本分析法を用いることで、上記以外の指標物質についても将来分析可能になり、新たな起源・生成情報を得ることができるようになる可能性がある。

(2) 質量濃度と指標物質の濃度変動

高濃度イベントがあった時期における PM_{2.5}の質量濃度変化(日平均)とそれぞれの指標物質の濃度とその日変化を図5に示した。上述のようにピノン酸は生物起源有機化合物の分解による二次生成物質の指標であり³⁾、フタル酸は人為起源有機化合物による二次生成物質である⁴⁾。レボグルコサンは、野焼きなど植物が燃焼したときに発生する植物燃焼の指標物質である⁵⁾。

それぞれの指標物質は、おおよそ似た濃度変化をしたが、その傾向は質量濃度の傾向とは異なるものであった。濃度の絶対値は、質量濃度に対して指標物質が非常に小さく、3桁ほど小さな値となっていた。このことは、指標物質が質量濃度に対する重量割合としての重要性を持った成分であるというよりも、指標物質が持つ起源情報を知ることができるというところに重要性があるということを示している。

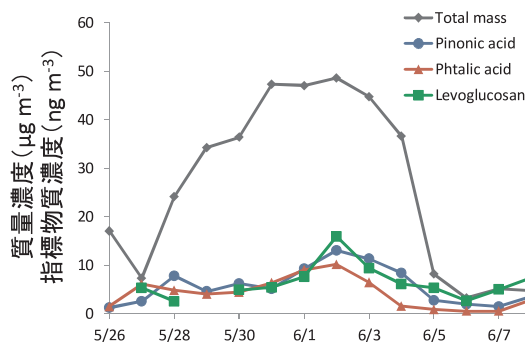


図5 高濃度イベント時における PM_{2.5}の質量濃度と、各指標物質の濃度変化

(3) 質量濃度に対する指標物質濃度の比率

PM_{2.5}質量濃度に対する各指標物質の比率を図6に示した。

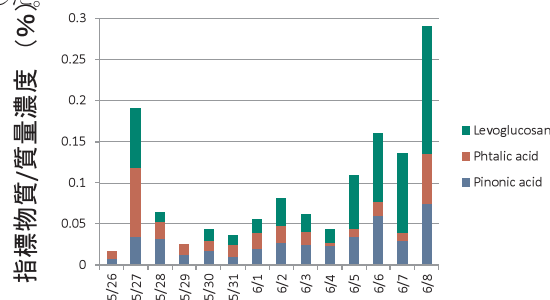


図6 高濃度イベント時における各指標物質濃度の質量濃度に対する割合

質量濃度に対する指標物質濃度の比は、全体的な傾向として、質量濃度が高いときに低く、質量濃度が低いときに高い傾向がみられた（図5及び図6）。これは、今回観測した高濃度イベントについては無機成分が卓越していることを反映している可能性がある。

図6に示した通り個別の指標物質の割合の変化から、一つの高濃度イベントの中でも、人為起源物質や生物起源物質及び植物燃焼など、異なる起源をもつPM_{2.5}有機成分が異なる比率で混在していることが分かる。つまり、有機成分については、一つの高濃度イベントの中で、主要な起源が変わっているということが考えられる。

4 まとめ

二段階誘導体化法によって、生物起源及び人為起源の二次生成物質の指標物質であるピノン酸とフタル酸、植物燃焼の指標物質であるレボグルコサンの同時測定が可能になった。本研究により開発された分析法を用いて、実際の大气試料の分析も行った。大气試料の分析は、PM_{2.5}の5月末から6月初めにかけての高濃度イベント時に採取された試料について行った。それぞれの指標物質の濃度変化は、高濃度イベント時にはPM_{2.5}中の有機成分比率が低くなることを示唆していた。また、イベントの前半と後半で、有機成分の起源組成が変わっている可能性も示唆された。

参考文献

- 1) 東京都微小粒子状物質検討会：東京都微小粒子状物質検討会報告書，pp. 4-6 (2011)
- 2) Kumagai et al. : Determination of dicarboxylic acids and levoglucosan in fine particles in the Kanto plain, Japan, for source appointment of organic aerosols, *Aerosol Air Qual. Res.*, 10, pp. 282-291 (2010)
- 3) Cheng et al. : Seasonal variation in the biogenic secondary organic aerosol tracer *cis*-pinonic acid: Enhancement due to emissions from regional and local biomass burning, *Atmos. Environ.*, 45, pp. 7105-7112 (2011)
- 4) Matsunaga et al. : Seasonal changes of low molecular weight dicarboxylic acids in snow samples from Dome Fuji Station, Antarctica, *Polar Meteorol. Glaciol.*, 13, pp. 53-63 (1999)
- 5) Pietrogrande et al. : Chemical characterization of polar organic markers in aerosols in a local area around Bologna,

Italy, *Atmos. Environ.*, 75, pp. 297-286 (2013).