

誘導体化-加熱脱着 GC/MS による PM_{2.5} 中有機成分の分析 (その2)

上野 広行 横田 久司 石井 康一郎 秋山 薫

齊藤 伸治 内田 悠太 鈴木 智絵* (*非常勤研究員)

1 はじめに

都内大気中のPM_{2.5}に含まれる成分のうち、有機炭素(OC)は質量濃度の2割程度を占めているが¹⁾、有機粒子としての質量はその1.4倍程度と言われている²⁾、PM_{2.5}低減対策を考えるうえでは重要な成分である。しかし、有機粒子の構成成分は多種多様で、全量を成分分析することは困難である。そのため、PM_{2.5}に含まれる有機成分の削減を検討するには、発生源の指標となる成分を分析し、その季節別、地域別の濃度変動を解析することが有効と考えられる。

粒子中の有機成分の分析では、複数の溶媒を使い溶媒抽出し、ろ過、濃縮後、極性成分を誘導体化し、GC/MS分析する方法が一般的であるが、これには多量の溶媒の使用や、多大な労力と測定時間がかかる等の問題もある。そこで、筆者らは溶媒を使用せずに、前処理をほとんど必要としない誘導体化-加熱脱着GC/MS法を検討した^{3,4)}。ここでは、この手法をPM_{2.5}の環境試料及び発生源試料に適用した結果を報告する。

2 実験方法

(1) 誘導体化-加熱脱着GC/MS法

本手法の詳細については、既報に報告⁴⁾したので、ここでは概要を述べる。

PM_{2.5}を採取したフィルタを適切な大きさのポンチでくり抜き、加熱脱着チューブに挿入した。ここに内標準物質を加え、誘導体化試薬(BSTFA/TMCS(99:1)とピリジンの混合試薬(9:1))を10μL添加し、加熱脱着装置のオートサンプラにセットした。

加熱脱着装置では、ヘリウムを20mL/minで流しながら320℃で10分間加熱し、誘導体化と脱着を同時に行いGC/MSに導入した。

分析対象物質は、二次生成有機粒子と考えられるシュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸及び植物燃焼の指標となるレボグルコサンである。

また、同じシステムで炭素数20-36(C20-C36)のn-ア

ルカン、多環芳香族炭化水素(PAHs)8成分

(Phenanthrene、Pyrene、Fluoranthene、Benzo(a)anthracene、Chrysene、Benzo(b)fluoranthene、Benzo(k)fluoranthene、Benzo(a)pyrene)を分析した。ただし、PAHsのうち、Benzo(b)fluorantheneとBenzo(k)fluorantheneは分離が不十分であったため、ピーク面積を合算し、Benzofluorantheneとして計算した。

(2)環境試料の採取

江東区にある東京都環境科学研究所及び東大和市奈良橋一般大気常時監視測定局において、ローボリュームサンプラを用い、PM_{2.5}を石英繊維フィルタに16.7 L/minで24時間採取した。採取期間は、2008年夏季(7月28日~8月9日)と2009年冬季(2月2日~2月13日)で、2地点でそれぞれ夏季10検体、冬季7検体を採取した。この試料についての有機炭素の分析方法については、既報⁵⁾で報告したとおりである。

(3)発生源試料の採取

東京都が平成20年度、21年度に採取した発生源試料のうち、表1に示す試料を分析した。試料採取はアンダーセンスタックサンプラにより、分級板を選択的に用い、

表1 分析した発生源試料

施設		燃料等
ガス燃焼	ボイラー	都市ガス
	ボイラー	都市ガス
	ガスタービン	都市ガス
	ガス機関	都市ガス
重油燃焼	ボイラー	重油
	ボイラー	重油
廃棄物焼却炉	都市ごみ焼却炉	都市ごみ
	都市ごみ焼却炉	都市ごみ
	下水汚泥焼却炉	下水汚泥
	下水汚泥焼却炉	下水汚泥
植物質燃焼	ボイラー	木くず
	野焼き	稲わら
	野焼き	雑草・剪定枝
喫煙所		タバコ
厨房		食堂
		家庭
ディーゼル車(新長期)		軽油
ディーゼル車(長期)		軽油
建設機械		軽油
船舶(補機)		重油

適切なノズル径と吸引流速を選択することにより、PM_{2.5}に相当する粒径分を石英繊維フィルタに採取した。施設や採取方法等についての詳細は、東京都微小粒子状物質検討会報告資料集⁹⁾を参照されたい。

3 結果

図1には、環境試料の有機成分の季節別地点別平均濃度（n-アルカンとPAHsは合計値）及びOC濃度を地点別に示した。濃度が顕著に高いのはシュウ酸とレボグルコサンであった。シュウ酸は、夏季に高く冬季に低い傾向があり、夏季に二次生成が盛んであることを示していると考えられた。しかし冬季にも夏季の8割程度は存在していた。レボグルコサンは夏季には低濃度であったが、冬季には非常に高濃度になっており、冬季の野焼き等のバイオマス燃焼の影響が示唆された。なお、江東周辺では野焼きは多くないと考えられるため、広域的な影響の可能性はある。

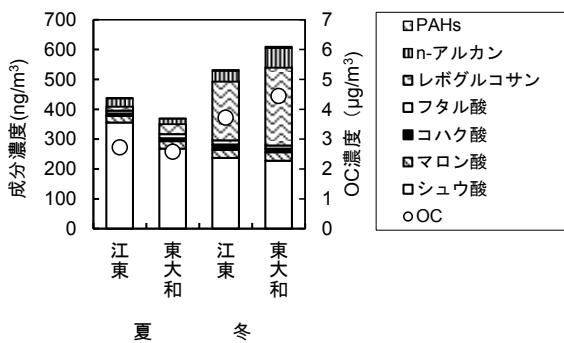


図1 PM_{2.5} 中有機成分の季節別平均濃度

発生源試料のシュウ酸とレボグルコサンの濃度（データが複数ある場合は中央値とした。）を図2に示した。これを見ると、植物質燃焼のレボグルコサンの高濃度が際立っており、レボグルコサンがバイオマス燃焼のよい指標であることを示している。夏季にレボグルコサン濃度が低いのは、野焼き等が少ないことが考えられる。ただし、近年、夏季の大気中での分解の可能性も指摘されている⁷⁾。シュウ酸は喫煙所や厨房排気から一次粒子として検出されており、必ずしもすべてが二次生成粒子とはいえないことを示している。シュウ酸の一次排出については今後明らかにする必要がある。

今回測定した有機成分の合計値は370~610 ng/m³であり、OCの1.4倍を有機粒子とするとその13%程度に相当するが、図1からわかるように、成分合計値とOCの濃度

傾向とはよく一致していた。

以上のように、夏季と冬季では有機成分の中身が大きく異なっており、夏季は二次生成粒子が多く、冬季には二次生成粒子は少なくなるが、バイオマス燃焼由来の成分等が上乘せされている可能性がある。これはKumagaiらが群馬県で測定した結果⁸⁾と一致する。

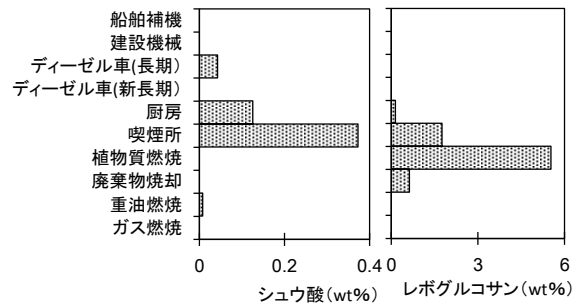


図2 PM_{2.5} 発生源試料のシュウ酸、レボグルコサン濃度

図3にはn-アルカンとPAHsの地点別季節別平均値を示した。全体的には、夏季については江東の方が濃度が高い傾向にあったが、冬季については特に低沸点側（C20-C24）のn-アルカンとPAHsが東大和の方が高かった。

図4にはn-アルカン、PAHsについて、これらの成分がほとんど検出されなかったガス・重油燃焼、廃棄物焼却以外の発生源試料の分析結果を示した。n-アルカンとPAHsはディーゼル車、建設機械、船舶補機（いずれもディーゼルエンジン）から排出されているものの、その成分パターンはエンジンの用途や型式によって異なっていた。n-アルカンで比較的高濃度かつ低沸点側で高いパターンを示したのがディーゼル車と船舶（補機）であった。東大和の冬季のn-アルカンとPAHsの高濃度については、地理的に船舶の影響は考えにくいので、ディーゼル車の排気の影響を受けた可能性が考えられる。また、図4において、PAHsについては植物質燃焼の試料も濃度が高く、冬季にレボグルコサン濃度が高いことを合わせると冬季には植物質燃焼の影響も考えられる。

図3において、C29、C31、C33の奇数アルカンの濃度が、隣接する偶数アルカンに比べ高いことがわかる。また図4においては、喫煙所や厨房の試料がC29、C31、C33の奇数アルカンが高濃度であった。これらの奇数アルカンは植物のワックス成分が植物の不完全燃焼⁹⁾や葉の摩擦¹⁰⁾によって大気中に放出されると言われてお

り、今後は環境大気中のPM_{2.5}への寄与を把握していく必要がある。

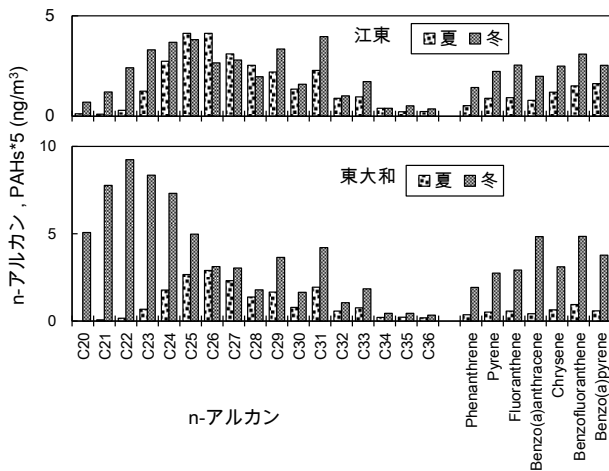


図3 PM_{2.5}中 n-アルカン、PAHs の季節別平均濃度

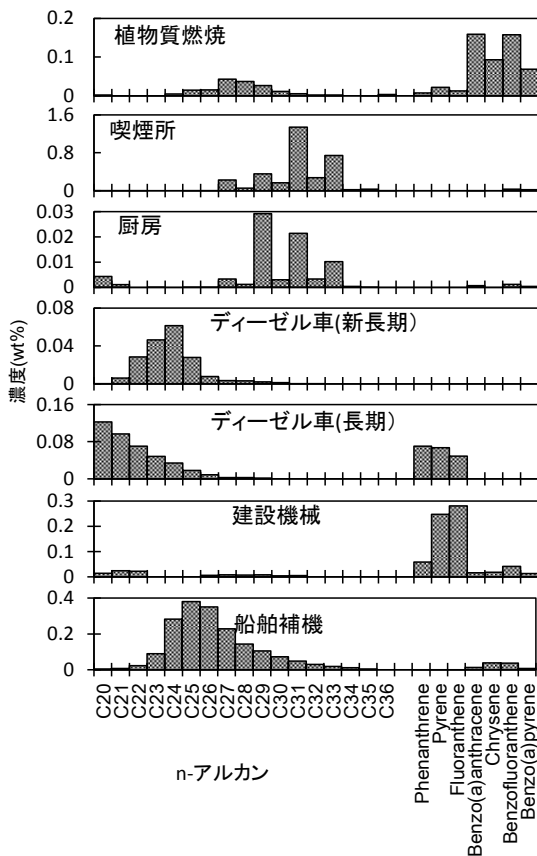


図4 PM_{2.5}中発生源試料中の n-アルカン、PAHs の濃度

4 おわりに

誘導体化-加熱脱着GC/MS法によりPM_{2.5}中の有機成分の分析を行い、大気環境試料、発生源試料に適用した。その結果、大気環境試料中の有機成分組成は夏季と冬季で大きく異なっていた。また、発生源試料のレボグルコ

サン、n-アルカン、PAHs濃度は、各発生源において特徴的な濃度パターンを示しており、これらの指標成分を用いて環境への寄与の検討を行うことが有効と考えられる。今後は、さらに地点別季節別データ等を蓄積し、より明確な検討を進めていく予定である。

本研究の一部は、独立行政法人科学技術振興機構 (JST) による地域結集型研究開発プログラム「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」の一環として行われたものである。

参考文献

- 1) 三好猛雄ら：PM_{2.5}大気環境調査について、東京都環境科学研究所年報，pp.114-115 (2009)
- 2) 環境省：微小粒子状物質暴露影響調査報告書，pp.156 (2007)
- 3) 上野広行ら：誘導体化-加熱脱着GC/MSによるPM_{2.5} 中有機成分分析方法の検討，東京都環境科学研究所年報，pp.139-142 (2011)
- 4) 上野広行ら：誘導体化-加熱脱着GC/MS法によるPM_{2.5} 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 (印刷中)
- 5) 上野広行ら：東京都における夏季のPM_{2.5}及び水溶性有機炭素とオキシダント濃度との関係：大気環境学会誌，46, pp.124-130 (2011)
- 6) 東京都環境局環境改善部計画課編：東京都微小粒子状物質検討会報告 資料集，pp.111-166 (2011)
- 7) D. Hoffmann et al.: Atmospheric stability of levoglucosan: A detailed laboratory and modeling study, Environ. Sci. Technol., 44, pp.694-699 (2010)
- 8) K. Kumagai et al.: Determination of carboxylic acids and levoglucosan in fine particles in the Kanto Plain, Japan, for source apportionment of organic aerosols. Aerosol and Air Quality Research, 10, pp.282-291 (2010).
- 9) B. R. T. Simoneit : Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion., Appl. Geochem., 17, pp.129-162(2002)
- 10) W. F. Rogge 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)