

平成 31 年 4 月 17 日現在

機関番号：82659

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K12829

研究課題名(和文)微小粒子状物質に含まれる水溶性有機物の実態解明と発生源の推定

研究課題名(英文)Chemical composition and source apportionment of water-soluble organic matter in PM_{2.5}

研究代表者

須藤 菜那(Suto, Nana)

一般財団法人日本自動車研究所・エネルギー・環境研究部・研究員

研究者番号：70791424

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：水溶性有機炭素(WSOC)は、粒子状物質中の酸化された有機成分の多くを含んでいる。近年、粒子状物質の発生源推定に炭素安定同位体比(¹³C)測定が広く利用されているが、WSOCの測定は前処理が煩雑かつ時間がかかるという課題があった。そこで本研究は、湿式酸化/安定同位体比質量分析計を用いてPM_{2.5}に含まれるWSOCの¹³Cを測定する簡易な方法を構築した。この方法を用いて2017年7月から11月につくば市で観測されたPM_{2.5}を測定したところ¹³C値は-26.5%～-25.0%の範囲であることが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

PM_{2.5}は国内の発生源のほかにも、国外からの越境汚染が問題視されている。本研究で構築した水溶性有機炭素の安定同位体比測定技術は、複数の発生源を切り分けることのできる手法である。そのため学術的に大きな役割と意義がある。また、本研究で構築した測定技術は、河川や海水、土壌などの環境分野への応用が可能である。さらに将来的には、これらの技術を用いて、食品の偽装問題、スポーツドーピング、医薬品分野など他の分野への応用や分析技術の革新につながる可能性があると考えている。

研究成果の概要(英文)：Water-soluble organic carbon (WSOC) is formed by oxidation of organic compounds in particulate matter. Stable carbon isotope ratio (¹³C) analysis is widely used to identify the sources of particulate matter, but determining the ¹³C values of WSOC is complicated and requires a time consuming pretreatment process. This study tried to develop an online method for determining the ¹³C values of WSOC in PM_{2.5} by means of wet oxidation/isotope ratio mass spectrometry. This simple method is quick because the particulate matter is collected with a quartz fiber filter, extracted with water, and then analyzed without pretreatment. The quantitative method showed low blank levels for the analysis of the WSOC in atmospheric samples. Using this method, we determined ¹³C values of WSOC in PM_{2.5} samples collected in Japan during the period from July to November 2017 and found that the values ranged from -26.5‰ to -25.0‰.

研究分野：環境分析学

キーワード：粒子状物質 水溶性有機炭素 安定同位体比 発生源推定 有機エアロゾル

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

(1) 微小粒子状物質について

大気汚染物質のひとつである微小粒子状物質（PM_{2.5}）は、呼吸器や循環器など人体への健康影響が懸念されている。国内の大気環境は近年改善傾向にあるものの、PM_{2.5}については環境基準が未達成となっている地域もあり課題が残されている。PM_{2.5}の約3割を炭素成分が占めており、主要成分の一つである有機炭素は発生源から直接排出される一次粒子と揮発性有機化合物が大気中で反応してできる二次粒子の両方を含んでいる。有機炭素のうち水溶性を示す水溶性有機炭素（Water-Soluble Organic Carbon, WSOC）は、酸化された有機成分を多く含み、エアロゾルの吸湿特性に影響を与えて雲凝結核として寄与するなど気候変動において重要な成分である。しかし、WSOCの発生源は多数存在し、複雑な生成プロセスであるため実態の把握が難しく、これまで具体的な対策がほとんど行われていないのが現状である。

(2) 安定同位体比を用いた発生源の推定

安定同位体比は、植物や石油、食品などの発生源や生産地、生成過程による違いを識別できる有用な手法である。粒子状物質に含まれる炭素成分の安定同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ）を分析することで、発生源の推定や大気プロセスの解明につながる情報を得ることが可能である。しかし、これまでに粒子状物質中のWSOCを対象とする研究は、前処理方法が煩雑で時間がかかり、多量の試料が必要であることから測定事例が限られていた。

2004年に液体クロマトグラフと安定同位体比質量分析計が融合した（Liquid Chromatography/Isotope Ratio Mass Spectrometry, LC/IRMS）が実用化された。水溶性が高く、熱に不安定な成分の測定に優れており、蜂蜜中の糖やワイン中のアルコールなど食品分野での測定が行われてきた。しかし、LC/IRMSを大気試料に適応した研究事例は世界的にも報告されていない。

2. 研究の目的

そこで本研究では、PM_{2.5}に含まれるWSOCの $\delta^{13}\text{C}$ 値（ $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ ）を測定するために湿式酸化/安定同位体比質量分析計（wet oxidation/IRMS）を構築することを目的とした。wet oxidation/IRMSは、LC/IRMSのLC部に成分を分離するためのカラムを接続せずに全炭素として測定する方法である。分析法の精度、確度、検出下限などを評価し、一般環境で捕集したPM_{2.5}試料を測定した。

3. 研究の方法

(1) 大気観測

茨城県つくば市にある一般財団法人日本自動車研究所の建物屋上において、ハイボリュームエアサンプラー（HV-1000F、柴田科学）を用いて石英繊維フィルタ（2500QAT-UP, Pallflex）上にPM_{2.5}を捕集した。フィルタは、炭素成分のブランクを低減させるために捕集前に450°Cで3時間燃焼した。捕集期間は、2017年7月19日～11月2日までの間に10日間ずつ捕集した。

(2) wet oxidation/IRMSを用いたPM_{2.5}中WSOCの炭素安定同位体比測定

PM_{2.5}を捕集した石英フィルタ14.13 cm²に超純水5mLを加えて30分間超音波抽出した。抽出液はシリンジフィルタ（0.45 μm 、ザルトリウス社）でろ過し、試料液とした。

分析は、秋田県立大学が保有している液体クロマトグラフ（LC-10ADvp、島津製作所）と安定同位体比質量分析計（IRMS, Isoprime社）が融合したLC/IRMSを改良し、LC部に分離カラムを接続せずにwet oxidation/IRMS法として分析を行った。

測定の流れとしては、試料が酸化剤（ペルオキシ二硫酸ナトリウムとリン酸）と混合され、燃焼炉内（99°C）で試料に含まれる炭素成分が完全に湿式酸化し、二酸化炭素ガスに変換されて溶液中に保持される。溶液は水冷（2-5°C）にて冷却されたのち、ガス交換膜においてヘリウムガスに二酸化炭素が分配される。ここで移動相を含む試薬は全て廃液として除去される。ヘリウムガスに移動した二酸化炭素相には水分が含まれているため、分離膜で水分をヘリウムとともに除去し、IRMSに運ばれて $\delta^{13}\text{C}$ が測定される。本研究では化合物ごとの分離は行わないため、LCには分離カラムを接続せずに分析を行った。試料の測定条件は、カラムの流量（超純水）が0.5mL/min、ペルオキシ二硫酸ナトリウムの流量が0.3mL/min、ポストカラムの流量が0.4mL/minとした。

$\delta^{13}\text{C}$ は式(1)によって表される。

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = (R^{(13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} / R^{(13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}) - 1 \quad \text{式 (1)}$$

ここで、 R_{sample} と R_{standard} はそれぞれ試料と国際標準物質の同位体比であり、炭素の場合は白亜紀Peedee層ペルムナイト炭酸塩（Peedee Belemnite, PDB） $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}=0.011180$ に対する千分率（‰）で表される。また、国際標準物質としては $\delta^{13}\text{C}$ 既知のスクロース（IAEA-CH-6, -10.449‰）と元素分析計/安定同位体比質量分析計（EA/IRMS）により測定したラボラトリースタンダードとしてアラビトール（-23.6‰）、レボグルコサン（-25.8‰）、シュウ酸（-28.7‰）を使用した。

4. 研究成果

(1) wet oxidation/IRMS 法の構築

① $\delta^{13}\text{C}_{\text{wsoc}}$ のクロマトグラム結果

wet oxidation/IRMS 法で測定された $\text{PM}_{2.5}$ 試料の $\delta^{13}\text{C}_{\text{wsoc}}$ クロマトグラムを図 1 に示す。LC 部には分離カラムを接続しないため、分析時間はわずか 6 分と短時間であった。よって、本研究の前処理時間 (30 分) と測定時間 (6 分) の合計は 40 分程度であった。既存研究の所要時間は 1.5~16 時間程度必要であったため、本研究は大幅に時間を短縮することができた。また、ブランクフィルターからの検出は無かった。

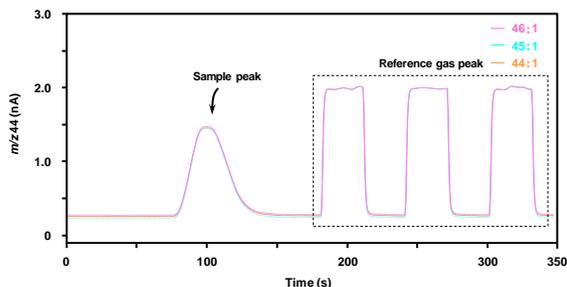


図 1 $\delta^{13}\text{C}_{\text{wsoc}}$ のクロマトグラム結果

② 低濃度試験の結果

低濃度領域を試験するために、レボグルコサンとシュウ酸の標準試薬をそれぞれ 222~6667ngC, 227~6800ngC の絶対量範囲で測定した。最低絶対量の際は、3 回測定の標準偏差はレボグルコサンが 0.6‰, シュウ酸が 0.8‰ と悪く、精度はシュウ酸が 1‰ 程度離れていた。その他の絶対量は、3 回測定の標準偏差が 0.3‰ 以内であり、精度も良好であった。本研究の測定条件での限界絶対量は、レボグルコサンが 1111ngC, シュウ酸が 1133ngC であることが分かった。

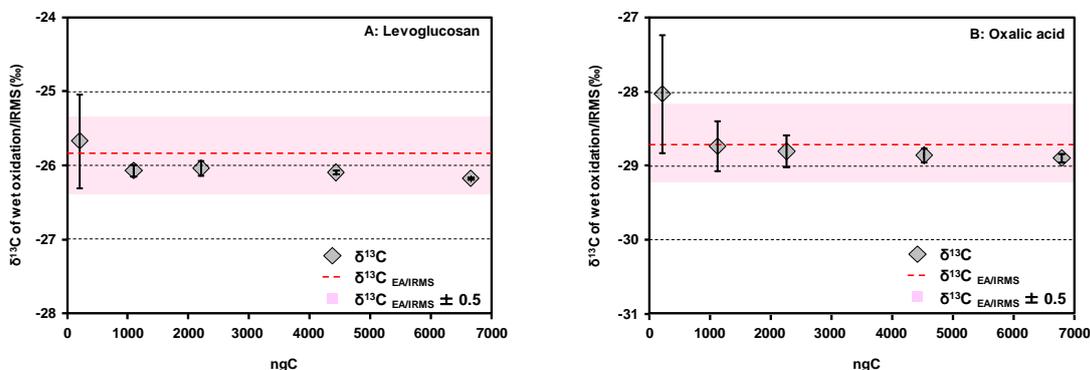


図 2 低濃度試験の結果, A: レボグルコサン, B: シュウ酸

③ 注入量試験の結果

最適な注入量を試験するために、絶対量を一定にしたレボグルコサン (4444ngC) とシュウ酸 (4533ngC) を用いて、それぞれ注入量 10~500 μL の範囲で測定した。最大注入量の 500 μL は、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の精度は安定して得られたものの、ピーク形状が悪くなった。これは注入量が多いため装置内での不完全な酸化の可能性が考えられた。その他の注入量は安定した $\delta^{13}\text{C}$ 値と形状が得られた。実試料の濃度とフィルタ抽出量を考慮すると、注入量は 100 μL が最適だと考えられた。

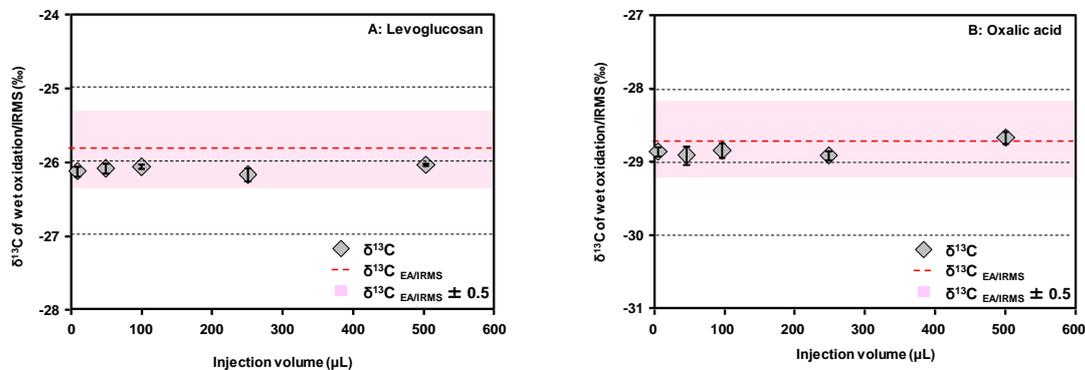


図 3 注入量試験の結果, A: レボグルコサン, B: シュウ酸

③ EA/IRMS と wet oxidation/IRMS の比較・検証

5つの標準試薬(D-マンニトール, マンノサン, ガラクトサン, マロン酸, シュウ酸)をEA/IRMSとwet oxidation/IRMSでそれぞれ測定し, 結果を比較・検証した(図4)。EA/IRMSとwet oxidation/IRMSの相関図において, 傾きが1.03, 切片が0.11, 決定係数が0.99となり, ほぼ同一の結果が得られた(図4A)。また, EA/IRMSとwet oxidation/IRMSの2つの方法を評価するためにBland-Altmanプロットを示した(図4B)。縦の散らばり(偏り)が-0.61‰と小さいため, 上記と同様に2つの手法は同一の結果が得られたことを示していた。

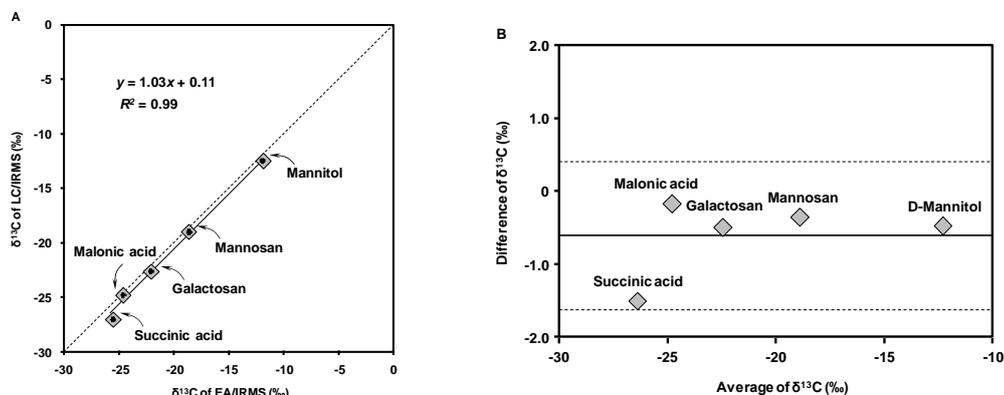


図4 EA/IRMS と wet oxidation/IRMS の比較, A: 相関図, B: Bland-Altman プロット

(2) PM_{2.5} 試料の δ¹³C_{WSOC} 結果

上記で構築した wet oxidation/IRMS 法を用いて, 2017年7月~11月に捕集したPM_{2.5}の9試料を分析した。PM_{2.5}のδ¹³C_{WSOC}値は, -26.5~-25.0‰の値を示した(表1)。3回測定の実験精度は0.1‰以内の高精度な分析であった。本研究で得られたδ¹³C_{WSOC}値は既存の報告とも同様の値を示しており, 本研究で構築した分析法をPM_{2.5}試料の分析に適応することができた。

表1 δ¹³C_{WSOC} の結果

観測期間	δ ¹³ C of WSOC (‰)
19-29 July	-26.2 ± 0.1
29 July-13 Aug	-26.0 ± 0.0
22 Aug-1 Sep	-25.9 ± 0.1
1-11 Sep	-25.8 ± 0.1
11-21 Sep	-26.1 ± 0.0
21 Sep-2 Oct	-25.4 ± 0.0
2-12 Oct	-25.7 ± 0.1
12-24 Oct	-26.5 ± 0.0
24 Oct-2 Nov	-25.0 ± 0.0

よって, 本研究ではPM_{2.5}に含まれるWSOCのδ¹³Cの前処理が簡易かつ, 低濃度まで測定可能な方法を構築した。構築した分析法を用いて, 一般環境のPM_{2.5}試料を分析し, δ¹³C_{WSOC}値を得ることができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① [Nana Suto](#), Hiroto Kawashima, Online wet oxidation/isotope ratio mass spectrometry method for determination of stable carbon isotope ratios of water-soluble organic carbon in particulate matter, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol.32, pp.1668-1674, 2018. (査読有) doi.org/10.1002/rcm.8240.
- ② Hiroto Kawashima, Momoka Suto, [Nana Suto](#), Determination of carbon isotope ratios for honey samples by means of a liquid chromatography/isotope ratio mass spectrometry system coupled with a post-column pump, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol.32, pp.1271-1279, 2018. (査読有) doi.org/10.1002/rcm.8170.
- ③ Hiroto Kawashima, Momoka Suto, [Nana Suto](#), Stable carbon isotope ratios for organic acids in commercial honey samples, *Food Chemistry*, vol.289, pp.49-55, 2019. (査読有) doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.053

[学会発表] (計3件)

- ① [Nana Suto](#), Hiroto Kawashima, Online wet oxidation/isotope ratio mass spectrometry method for determination of stable carbon isotope ratios of water-soluble organic carbon in PM_{2.5}, *American*

Geophysical Union Fall meeting, 2018.

- ② 須藤菜那, 萩野浩之, 西隆行, 岩本真二, 越境汚染地域における有機トレーサー成分の季節変動と特性, 第 59 回大気環境学会年会講演要旨集, pp.318, 2018.
- ③ 須藤菜那, 萩野浩之, 溶媒抽出 GC/MS 法による冬季 PM_{2.5} 中 *n*-アルカンの測定, 第 58 回大気環境学会年会講演要旨集, pp.378, 2017.

[その他]

- ① Cover Image, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, doi.org/10.1002/rcm.8279

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。