

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 中の *n*-アルカンに関する文献調査

Literature Research of *n*-alkane in Fine Particulate Matter (PM_{2.5})

須藤 菜那 *1

Nana SUTO

1. はじめに

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。また、PM_{2.5}の環境基準値は未達成であり、効果的な環境対策を行うためには PM_{2.5}の詳細な成分情報が必要である。

PM_{2.5}の約 3 割を炭素成分が占めており、特に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 (VOC) など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。さらに、有機炭素は数百から数千種類以上の化合物から形成されており、成分の実態が解明されていないのが現状である。有機炭素の中でも主要な成分である *n*-アルカンは、大気中での反応が比較的遅く、人為起源と植物起源を推定する有用な指標である。

そこで本稿では、PM_{2.5}に含まれる有機炭素の主要成分である *n*-アルカンに着目し、分析方法、起源同定のための指標化、また安定同位体を用いた技術について文献調査を行った。

2. 有機成分の種類と分析方法

2.1 *n*-アルカンについて

大気中に粒子状物質として存在している *n*-アルカン (C_{*n*}H_{2*n*+2}) は、一般的に C₂₀ (エイコサン) 以上のものである¹⁾。現在までに、主な *n*-アルカンの発生源として、自動車排ガス、沿道ダスト、天然ガス、ボイラー、石炭燃焼、木材、タバコ、調理などが報告されている^{2)~5)}。また、*n*-アルカンは、植物起源と人為起源の寄与を算出するのに有用な指標であることがわかっている¹⁾。

2.2 観測方法

大気試料の捕集にはハイボリュームエアサンプラーを用いる場合が多い。一例を挙げると、石英繊維フィルタ (ADVANTEC QR-100やPallflex 2500QAT-UP) を使用し、捕集時間は24時間、流量は500 L/minから1000 L/minで捕集する^{6),7)}。炭素成分を測定する場合には、捕集前に石英繊維フィルタを350 °Cで1時間加熱処理を行う⁸⁾。

また、次章で紹介する加熱脱着法を利用する場合には高感度で分析が可能のため、FRM-2000ローボリュームサンプラーで試料を捕集することも可能である⁹⁾。この場合は流量16.7 L/minで、24時間捕集である。

2.3 有機成分の分析方法

粒子状物質中の有機成分の分析は、一般的にガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) が用いられる。その前処理方法としては、溶媒抽出法と加熱脱着法の2種類がある。この2つの方法について、近年報告された論文を中心にそれぞれの分析法を比較した。

2.3.1 溶媒抽出法

溶媒抽出法は古くから広く用いられてきた手法である^{2),3)}。抽出溶媒としてジクロロメタンやメタノール、シクロヘキサンなどの有機溶媒を使用し、超音波抽出もしくはソックスレー抽出を行う。その後、ろ過、濃縮 (窒素乾固もしくはロータリーエバポレーター) 後、GC/MSにて測定する。溶媒抽出法は PM_{2.5}の分析について多くの研究が報告されており^{10),11)}、測定試料にあわせて、適宜抽出溶媒の種類や抽出方法を検討する必要がある。

*1 一般財団法人日本自動車研究所 エネルギー・環境研究部

2.3.2 加熱脱着法

加熱脱着法は、サンプルを直接加熱し、気化した成分を GC/MS にて測定する方法である。近年、多環芳香族炭化水素 (PAH) や *n*-アルカン等の成分については、加熱脱着法を用いた研究報告が増加している¹²⁾。加熱脱着法は、溶媒抽出法に比べて使用する有機溶媒の量が少ないことや、前処理を簡略化できるなど利点が多い。また、一般的に溶媒抽出法に比べて必要サンプル量が少なくすむことから、ナノ粒子の分析にも適用されている¹³⁾。加熱脱着法を使用する場合には、高温で不安定な成分の熱分解や脱着率の低下を事前に検討する必要がある。また、*n*-アルカンの回収率は、認証標準物質として市販されている粒子標準試料 SRM1649b (NIST) の Information Mass Fraction Values (情報値) と比較することで、分析法の妥当性を判断する。

2 つの手法について比較した研究も報告されており¹²⁾、主要な項目を以下の表にまとめた。

Table 1 溶媒抽出法と加熱脱着法の比較¹²⁾

	溶媒抽出	加熱脱着
溶媒量	多量	極少量
分析時間	数十分/試料	1~2 時間/試料
汚れ混入	高い	低い
検出限界	38~125ng/試料	0.4~4ng/試料
複数回測定	可	不可

それぞれの前処理法に利点、欠点があるため、分析対象試料に合わせて適切に選択する必要がある。

3. *n*-アルカンの指標化

n-アルカンの起源を分類するための指標として代表的な CPI, WNA%, PNA%, Cmax, ACL についてまとめた¹⁴⁾。

・CPI (Carbon Preference Index)

n-アルカンは、大きく分けて植物由来と人為由来の 2 種類がある。植物由来としては、葉の摩擦生成物やバイオマス燃焼などから排出され、人為由来としては石炭燃焼や自動車排ガスである。

CPI 指標は、式 (1) で示される。

$$CPI = \frac{\sum_{j=21}^{33} C_j}{\sum_{k=20}^{32} C_k} \quad (1)$$

i は奇数、*k* は偶数で式 (1) は、炭素数が奇数のアルカン類総和を偶数のアルカン類総和で除した値である。植物が作る *n*-アルカンは強い奇数優位性を持つことから^{11),14)}、この値が 3 以上であると植物からの影響が大きく (植物由来)、1 に近づくほど人為起源 (化石燃料由来) の寄与が大きいことを示している。

・ワックス *n*-アルカン割合 (Wax *n*-alkanes percentage: WNA%)

総アルカンに対する植物由来の *n*-アルカンの割合を示している。一般的に、植物の活動が活発な夏に高い値を示す。(2), (3) で示される。

$$WNA_C_n = [C_n] - [(C_{n+1} + C_{n-1})/2] \quad (2)$$

$$WNA\% = \frac{\sum WNA_C_n}{\sum NA} \times 100 \quad (3)$$

ここで、数値がマイナスになった場合はゼロとする。

・石油由来の *n*-アルカン割合 (Petrogenic *n*-alkane percentage: PNA%)

ワックス *n*-アルカン割合 (WNA%) から人為由来の *n*-アルカンの割合を求める。

$$PNA\% = 100 - WNA\% \quad (4)$$

・最大濃度炭素数 (Cmax)

同族の中の最大濃度の炭素数 *n*-アルカンが、C₂₃ および C₂₅ の場合はディーゼル排ガス、C₂₇ より大きいものは植物ワックスの起源を示している。

・*n*-アルカンの平均炭素鎖長 (Average Chain Length: ACL)

一般的に、植物ワックスの ACL の違いは、その生育地の気温や湿度を反映していると考えられている。C₂₃ から C₃₅ までの *n*-アルカン炭素鎖長の加重平均であり式 (5) で表される。

$$ACL = (\sum [C_i] \times i) / \sum [C_i] \quad (5)$$

i = 23~35, C_{*i*} は炭素数 *i* の *n*-アルカン濃度炭素鎖の長い化合物が多く含まれているほど値が大きくなる。

本稿で紹介した 5 つの指標を用いることで、起

源推定の解析に役立てることができる。

4. 安定同位体を用いた有機炭素の研究事例

安定同位体とは、原子核内の陽子数が同じで中性子数が異なる安定した原子のことをいう。例えば炭素の場合、陽子数は同じで、中性子数6個（質量数12）の ^{12}C と中性子数7個（質量数13）の ^{13}C があり、それぞれの存在割合は98.89%と1.11%である。安定同位体は、物質の生産地や発生源、生成過程によって異なる値を示すことから、植物や石油、食品などの起源や産地を識別する分析技術に適用されている。

近年では、安定同位体を粒子状物質の研究に応用した事例が数多く報告されている^{15)~17)}。Caoらは、粒子状物質中の元素炭素及び有機炭素両方の炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) を測定し、上海における $\text{PM}_{2.5}$ の主要な供給源は化石燃料の燃焼であると報告している¹⁷⁾。また、有機成分 n -アルカンについては、総浮遊粒子状物質 (TSP) の $\delta^{13}\text{C}$ と水素安定同位体比 (δD) を測定した研究が報告されている¹⁸⁾。C₂₁から C₃₃までの n -アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ は -32.8‰ ~ -25.5‰ で、植物や化石燃料の $\delta^{13}\text{C}$ 値に相当する。一方、 δD は -157‰ ~ -55‰ であり、C₂₁から C₂₄と C₂₆から C₃₂の偶数の n -アルカンは海洋原油の値に相当し、人為排出が示唆された。 $\delta^{13}\text{C}$ のみでは識別できなかった起源について δD を用いることで分類できる可能性が示されている。

このように安定同位体は、発生源や起源を推定できる手法であり、今後は自動車排ガスの測定や燃料の識別など幅広い研究での応用が期待されている。

5. まとめ

本稿では、 $\text{PM}_{2.5}$ に含まれる有機炭素の主要成分である n -アルカンに着目し、分析方法、起源同定のための指標化、また安定同位体を用いた技術について文献調査を報告した。粒子状物質中の有機成分の分析は、溶媒抽出法と加熱脱着法があり、どちらにも利点と欠点があるため、適宜、分析方法を選択する必要がある。さらに、 n -アルカンの起源を分類するための代表的な指標である CPI, WNA%, PNA%, Cmax, ACL を用いることで、

起源同定の解析をより深めることが可能であると考えられる。さらに、近年、安定同位体を粒子状物質の研究に適用する研究事例が増加しており、効果的な環境対策を行うための発生源同定法として期待されている。

最後に、本稿が読者の方々の研究の一助となれば幸いです。

謝辞

本研究の一部はJSPS科研費 (17K12829) の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) A., Gelencser: Carbonaceous Aerosol, Springer, (2010).
- 2) W.F., Rogge et al: Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning no. 2 Distillate fuel oil, Environ. Sci. Technol., Vol.31, p.2726-2730 (1997).
- 3) J.J., Schauer et al: Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks, Environ. Sci. Technol., Vol.33, p.1578-1587 (1999).
- 4) J.J., Schauer: Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1 - C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles, Environ. Sci. Technol., Vol.36, p.1169-1180 (2002).
- 5) B.R.T., Simoneit et al: Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (pinus elliottii), Chemosphere - Global Change Science, Vol.2, p.107-122 (2000).
- 6) 小川佳美ほか: 長距離輸送された多環芳香族炭化水素と n -アルカン—2009年春季および秋季の沖縄辺戸岬, 福江島, 福岡での測定から—, 大気環境学会誌, Vol.47, p18-25 (2012).
- 7) P., Kotianová et al: Temporal Patterns of n -alkanes at Traffic Exposed and Suburban Sites in Vienna, Atmos. Environ., Vol.42, p.2993-3005 (2008).
- 8) 大気中微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) 成分測定マニュアル, 成分測定用微小粒子状物質捕集法, 環境省
- 9) 上野広行ほか: 誘導体化・加熱脱着GC/MS法による $\text{PM}_{2.5}$ 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, Vol.47, p241-251 (2012).
- 10) L., Young et al: Characterization of n -alkane in $\text{PM}_{2.5}$ of the Taipei aerosol, Atmos. Environ., Vol.36, p.477-482 (2002).
- 11) X., Bi et al: Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols, Atmos. Res., Vol.88, p.256-265 (2008).
- 12) J.C., Chow et al: The application of thermal methods

-
- for determining chemical composition of carbonaceous aerosols: A review, *Journal of Environmental Science and Health*, Vol.42, p.1521–1541 (2007).
- 13) A. Fushimi et al: Investigation of characterization method for nanoparticles in roadside atmosphere by thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry using a pyrolyzer, *Sci. Total Environ.*, Vol.386, p.83–92 (2007).
- 14) S., Yadav et al: Monthly and seasonal variations in aerosol associated n-alkane profiles in relation to meteorological parameters in New Delhi, India, *Aerosol Air Qual. Res.* Vol.13, p.287–300 (2013).
- 15) J.J., Cao et al: Characterization of airborne carbonate over a site on Asian dust source regions during spring 2002 and its climatic and environmental significance, *J. Geophys. Res.*, Vol.110, p. D03203 (2005).
- 16) B., Chen et al: Dust transport from the northeastern China inferred from carbon stable isotopes of atmospheric dust carbonate, *Atmos. Environ.*, Vol.42, p.4790–4796 (2008).
- 17) J.J., Cao et al: Characteristics and sources of carbonaceous aerosols from Shanghai, China, *Atmos. Chem. Phys.*, Vol.13, p.803–817 (2013)
- 18) S., Yamamoto, K., Kawamura: Compound specific stable carbon and hydrogen isotopic compositions of n-alkanes in urban atmospheric aerosols from Tokyo, *Geochem. J.*, Vol.44, p.419–430 (2010).