

有機指標成分の測定と CMBK モデルの適用による大阪市の PM_{2.5} 発生源寄与率推定

浅川大地、古市裕子、柏木宣久*、山本敦史、橋本俊次**、船坂邦弘

Estimation of source apportionment of PM_{2.5} at Osaka city
using organic molecular marker and CMBK modelDaichi ASAKAWA, Yuko FURUICHI, Nobuhisa KASHIWAGI*, Atsushi YAMAMOTO,
Shunji HASHIMOTO**, and Kunihiko FUNASAKA

Abstract

A simple and reliable quantification method without laborious derivatization for levoglucosan (1,6-anhydro-β-D-glucopyranose), which is a tracer for biomass burning sources, has been developed. Ion chromatography (IC) coupled to electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) running in positive-ion mode separated chromatographically levoglucosan from its isomers (mannosan and galactosan) and detected selectively. Limits of detection and quantification for this method are 0.4 and 1.3 ng/mL, respectively. The developed method is applied to ambient fine particulate matter (PM_{2.5}) collected in Osaka city. Source contribution of the PM_{2.5} was estimated by chemical mass balance (CMB) and CMBK models. Because the CMBK model suppress problems derived from source profile collinearity, the contributions of car exhaust and biomass burning in winter estimated by the CMBK model seems more probable than those estimated by the CMB model. Furthermore, the CMBK model could estimate the contribution of biomass burning without its source profile. The organic molecular marker and the CMBK model are useful for the estimation of source apportionment of PM_{2.5}.

Key words: PM_{2.5}, Source Apportionment, Levoglucosan, Chemical Mass Balance model, CMBK model

I はじめに

自治体による大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})の測定により、多くの地域で環境基準値(1年平均値 15 μg/m³、1日平均値 35 μg/m³)を超過していることが明らかになってきた[1]。特に、西日本地域で PM_{2.5} 濃度が高い傾向が見られ、偏西風上流からの越境汚染の影響があると推察されている[2]。実際に、中国の都市部で激甚な大気汚染が発生した数日後に、国内の PM_{2.5} 濃度が高濃度になることがある。また、昨年 10 月には国際がん研究機関によって大気粉じんが発がん性物質(Group 1)に分類され、PM_{2.5} の実態把握と濃度の削減がますます重要になってきている。今後、国や各自治体では PM_{2.5} の削減対策や住民への的確な情報提供のために、PM_{2.5} の成分分析結果等から発生源の解析等を行う予定である。

PM_{2.5} の発生源を精度良く推定するためには、指標性

の高い成分の測定と適切な統計解析手法の選択が必要である。そこで我々は、(1)指標成分の効率的な分析法の開発と(2)各種レセプターモデルの比較によって、発生源解析の推定精度の向上を目指している。今回は、植物質燃焼の指標成分である[3]レボグルコサンの測定法の開発と、Chemical Mass Balance (CMB)モデルの一つであるCMBKモデルのPM_{2.5}発生源解析への適用を試みた。

植物質燃焼は大気中の PM_{2.5} の発生源の一つであり、調理や暖房のために植物質燃料を使用する国・地域では PM_{2.5} への寄与割合が高く、健康影響も懸念されている。東京都の調査でも秋季から冬季にかけて PM_{2.5} の発生源として植物質燃焼は無視できないと推定され、その詳細な実態把握が求められている[4]。一般的にレボグルコサンは、試料から有機溶媒で抽出した後に濃縮、誘導体化を行い、ガスクロマトグラフィー質量分析(GC/MS)法で定量されている[5]。その操作には手間と時間がか

〒543-0026 大阪市天王寺区東上町 8-34

Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences, 8-34 Tojo-cho, Tennoji-ku, Osaka 543, Japan

*統計数理研究所

〒190-8562 東京都立川市緑町 10-3

The Institute of Statistical Mathematics, 10-3 Midori-cho, Tachikawa, Tokyo 190-8562, Japan

**国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2

National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan

かるため、短時間に多検体を測定することは困難である。そのため、近年は、より簡便な非誘導体化分析法が提案されている。非誘導体化分析法として、液体クロマトグラフィー質量分析(LC/MS)法[6-8]やイオンクロマトグラフィー電気化学検出(IC/PAD)法[9]が報告されている。ただし、LC/MS法で用いられている逆相系のカラムでは、レボグルコサンの立体異性体(マンノサン、ガラクトサン)との分離度が低いという問題がある。一方、IC/PAD法では、レボグルコサンと異性体との分離は良好であるが、PAD検出器の選択性がMSほど高くないため、夾雑物とレボグルコサンのピークが重なる場合がある[10]。そこで、ICとMSを組み合わせたイオンクロマトグラフィー質量分析(IC/MS)法の開発を試みた。

次に、開発したIC/MS法を大阪市内のPM_{2.5}試料に適用し、その成分組成から発生源解析を行った。PM_{2.5}の発生源解析には、様々なシミュレーションモデルやレセプターモデルが利用されている。今後充実する観測データを活かし、事前情報のない未知発生源を推定するためには、レセプターモデルの利用が有効だと考えられる。レセプターモデルの中でも、米国の環境保護庁(US. EPA)が配布しているCMBモデルとPositive Matrix Factorization(PMF)モデルの利用例が多い。CMBモデルには発生源データの充実化という大きな課題もあるが、突発的な高濃度事象に対応可能であることや一意の解を得られるという利点がある。一方で、観測データによっては解析が収束しないことや負の発生源寄与率が算出されることもある。また、未知発生源の推定は不可能である。

こうしたCMBモデルの欠点を緩和したCMBKモデルが柏木によって提案されている[11,12]。CMBモデルでは一般的に有効分散法を解法に用いているが、CMBKモデルは成分濃度を比率として扱い、ベイズ的方法を適用することで従来のCMBモデルに見られた多重共線性の問題を緩和している。さらに、CMBKモデルでは、未知発生源の組成と寄与率を推定することが可能である。CMBKモデルは、主としてダイオキシン類の起源推定に利用されてきたが[eg. 13]、PM_{2.5}等の大気エアロゾルの発生源解析に応用した例は無い。そこで、CMBモデルとCMBKモデルによるPM_{2.5}の発生源解析結果を比較し、CMBKモデルの有用性を検証した。

II 試料と方法

1) レボグルコサンの分析

IC/MS法では、液体クロマトグラフ(Waters、2695 separation module)を質量分析計(Waters, XevoTM TQ MS)に接続した。カラムにはCarboPac PA1 (Dionex、10 μm、2×250 mm)を使用し、30°CでNaOH(0.5~200 mMグラジェント)を流速0.25 mL/minで流した。分析時間は16分で試料注入量は5-10 μLとした。また、カラム出口に電気透析型サブレッサー(Dionex, ASRS-300)を接続

表 1 質量分析計の測定条件

Ion mode	ESI(+)
Acquisition	SIM
Quantification ion	[M-Na ⁺], m/z 185.1
Capillary voltage	2.8 kV
Cone voltage	18 V
Extractor	3.0 V
Source temperature	150 °C
Desolvation temperature	400 °C
Desolvation gas flow	800 L/hour
Cone gas flow	10 L/hour
Dwell time	0.25 s

し、Externalモードで蒸留水を0.5 mL/minで流して過剰なNaイオンを除去した。さらに、サブレッサーの溶出液にMeOHを0.075 mL/minで添加して、質量分析計に導入した。試料をエレクトロスプレーイオン化法のポジティブモード(ESI(+))でイオン化し、レボグルコサンのナトリウムイオン付加分子([M+Na]⁺, m/z 185.1)を選択イオンモニタリング法で検出した。詳細な検出条件は表1に示す。なお、内標準物質には¹³C₆-レボグルコサンを使用した。

また、一部の試料はネガティブモード(ESI(-))でも測定した。ESI(-)測定時は、サブレッサー溶出液にアセトニトリルを添加して、多重反応モニタリング法(m/z 161.0/100.8)で検出した。

IC/MS法と比較するために、一部の試料を誘導体化GC/MS法やIC/PAD法によって分析した。GC/MS法は、次の条件で分析を行った。システム; HP6890-Agilent 5973 inert MSD、カラム; Agilent DB-5 MS、定量イオン; m/z 217、注入量; 2 μL、注入法; スプリットレス、イオン化; EI法。また、IC/PAD法の分離条件は次の通り。カラム; CarboPac PA1 (Dionex、10 μm、2×250 mm)、カラム温度; 30°C、移動相; 15 mM NaOH、流速; 0.2 mL/min。検出器はWaters製の2465電気化学検出器に作用電極(金)と参照電極(水素)を接続して使用した。また、検出モードはパルスモード(E1; +0.05 V、t1; 400 ms、E2; +0.75 V、t2; 200 ms、E3; -0.15 V、t3; 400 ms、ts; 100 ms、polar; +)で測定した。

2) レボグルコサン分析試料の調製

PM_{2.5}試料は、PM_{2.5}サンプラー(Thermo、FRM 2025、石英ろ紙)で採取し、ろ紙を半分切断した後に内標準物質を添加して以下の抽出操作に用いた。ろ紙に蒸留水10mLを加えて30分間超音波抽出し、シリジフィルター(0.45 μm)でろ過してIC/MS法とIC/PAD法の試料液とした。また、GC/MS法の試料を調製するために、ろ

紙を CH₂Cl₂-MeOH(2:1)で超音波抽出した。この抽出液を濃縮乾固し、シリル化(N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide with 1% trimethylchlorosilane, 75°C, 2.5 h)した後にヘキサンに転溶してGC/MS分析に供した。

IC/MS法では、添加回収試験も実施した。試料採取前の石英ろ紙の一部にレボグルコサンを200 ngまたは500 ng添加して、PM_{2.5} サンプラーで大気を吸引した。サンプリング終了後に、レボグルコサン添加箇所を含むろ紙と添加していないろ紙の面積が等しくなるようにろ紙を切断し、それぞれをIC/MS法に供試して添加したレボグルコサンの回収率を算出した。

3) 発生源解析

PM_{2.5}の成分濃度データは、平成25年度の大阪市内の一般環境大気測定局(聖賢小学校局)と自動車排出ガス測定局(出来島小学校局)で測定した16成分濃度(元素状炭素(EC)、有機態炭素(OC)、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、Al、V、Mn、Fe、Zn、Sb、レボグルコサン)を使用した。試料採取期間は、春季;平成25年5月8日~平成25年5月22日、夏季;平成25年7月24日~平成25年8月7日、秋季;平成25年10月23日~平成25年11月6日、冬季;平成26年1月22日~平成26年2月5日であり、採取日の午前10時から翌日の午前9時まで16.7 L/minの流量で大気を採取した。全観測データ(114)のうちPM_{2.5}質量濃度が10 μg/m³以上の104の観測データを解析に使用した。イオン成分と無機成分、炭素成分の測定方法は、環境省のPM_{2.5}成分測定マニュアル(平成24年4月作成;平成25年6月一部改訂 環境省)に準じた。レボグルコサンはイオン成分分析用試料液の一部を分取し、内標準物質を添加してからIC/MS法で測定した。

PM_{2.5}の発生源は、東京都の微小粒子状物質検討会

による検討結果[3]を参考にして、道路粉じん(ROAD)、海塩(SEA)、鉄鋼業(IRON)、重油燃焼(FUEL)、焼却工場(REFUSE)、自動車排ガス(CAR)、ブレーキダスト(BRAKE)の7発生源に、植物質燃焼(BIOMAS)と硫酸アンモニウム塩(AmSul)、硝酸アンモニウム塩(AmNit)を加えた10種を選択した。なお、BIOMASの発生源組成にはOC濃度の7.9% (w/w)のレボグルコサン濃度を追加した[14]。発生源寄与率の推定には、CMBKモデル(Kashiwagi [12]、CMBKv2.0)とCMBモデル(US. EPA、CMB8.2)を使用した。

III 結果と考察

1) レボグルコサン分析法の開発

IC/PAD法によるレボグルコサンの分析結果を図1(a)に示す。レボグルコサンとその異性体(マンノサンやガラクトサン)との分離は良好であった。IC/PAD法によるレボグルコサンの定量は多くの報告例があるが、市内のPM_{2.5}試料を分析すると、レボグルコサンのピークと夾雑物のシグナルが重なり、この試料中のレボグルコサンの定量分析は困難だと判断した。図1(b)には、同じ試料をIC/PAD法と同様のインクラティック条件で分離し、IC/MSで測定した図を示した。IC/MS法では、レボグルコサンのピーク周辺に夾雑物のシグナルは見られず、MSの方が選択的な検出が可能であることが示された。

また、イオン化モード(ESI(+))とESI(-))と添加塩の種類を検討してレボグルコサンの感度を比較したところ、メタノール存在下でのESI(+))による[M+Na]⁺の感度が最も高かった(図1(b))。また、ESI(+))-MSではレボグルコサンの方がマンノサンやガラクトサンよりも高感度だったが、ESI(-))-MS/MSでは逆であった。従って、ESI(+))-MSで測定することで、レボグルコサンをより選択的に測定することができる。

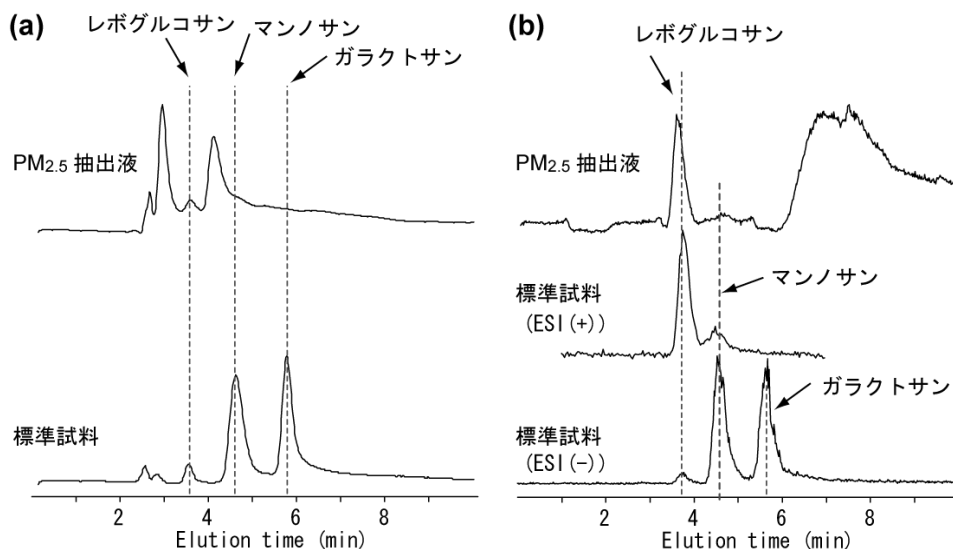


図1 PM_{2.5}試料と標準試料のIC/PADクロマトグラム(a)とIC/MSクロマトグラム(b)

* (b)のIC/MS法における分離条件はIC/PAD法と同じインクラティック条件

なお、イソクラティック条件で長時間分析を行うと、異性体の分離度が低下した。カラムを高濃度の NaOH(200 mM)で洗浄すると分離度は回復したため、以降では分析中に NaOH 濃度を上昇させるグラジェント条件で分析することにした。

レボグルコサン標準液の分析結果から得られた検量線は、広い濃度範囲(4-5000 ng/mL)で直線性を示した(図 2)。また、添加回収率は 81.3-99.6%(n=4)、2 重測定値の差は 0.7%と 5.6%(n=2)であった。ブランクろ紙からはレボグルコサンは検出されなかった。低濃度標準溶液(4 ng/mL)の繰り返し分析(n = 6)から求めた検出下限値(3σ)と定量下限値(10σ)は、それぞれ 0.4 と 1.3 ng/mL であった。この検出下限値は、最近 Piot ら[15]が報告した IC/ESI(-)-MS/MS 法による検出下限値(30 ng/mL)よりも 1/100 程度低い値であった。PM_{2.5} 試料の 1/2 を 10 mL の蒸留水で抽出した場合、IC/MS 法の定量下限値は 1.1 ng/m³ に相当し、国内のレボグルコサン濃度[5]を測定するのに十分な感度であると考えられた。さらに、今回開発した IC/MS 法は従来の GC/MS 法による結果と同等の結果が得られることも確認した(data not shown)。

今回開発した方法は、減圧濃縮や誘導体化、溶媒置換といった操作が不要な非誘導体化法であり、簡便に短時間で多数の検体を分析することができる。また、PM_{2.5} の水抽出液を分析に用いるため、イオン成分の分析用の水抽出試料の一部を使用できることも利点である。

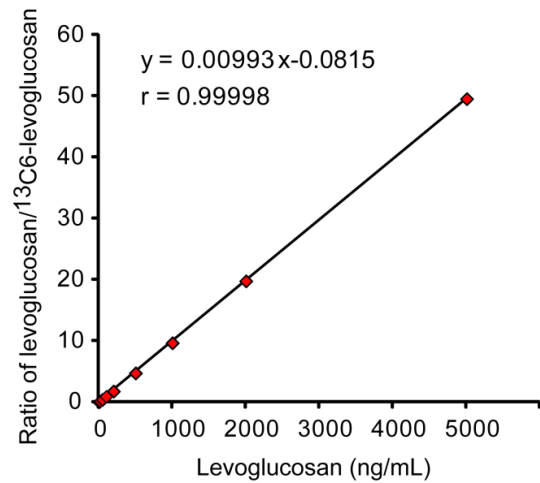


図 2 レボグルコサン濃度とレボグルコサン/内標準 (¹³C₆-レボグルコサン)ピーク面積比の関係

2) CMB モデルと CMBK モデルの比較

平成 25 年度の大阪市内 2 地点における 104 日分の観測データを CMB モデルで解析したところ、13 日分の観測データの計算が収束しなかった。また、推定結果には負の発生源寄与濃度が複数みられた。本来は、これらの不合理性を軽減するために、発生源の種類や成分の取舍選択等を行って最適化を図るが、今回はそうした恣意的な選択を行わずに、CMBK モデルと比較することにした。CMBK モデルでは、すべての測定データの解析が可能であり、負の寄与濃度も見られなかった。CMB

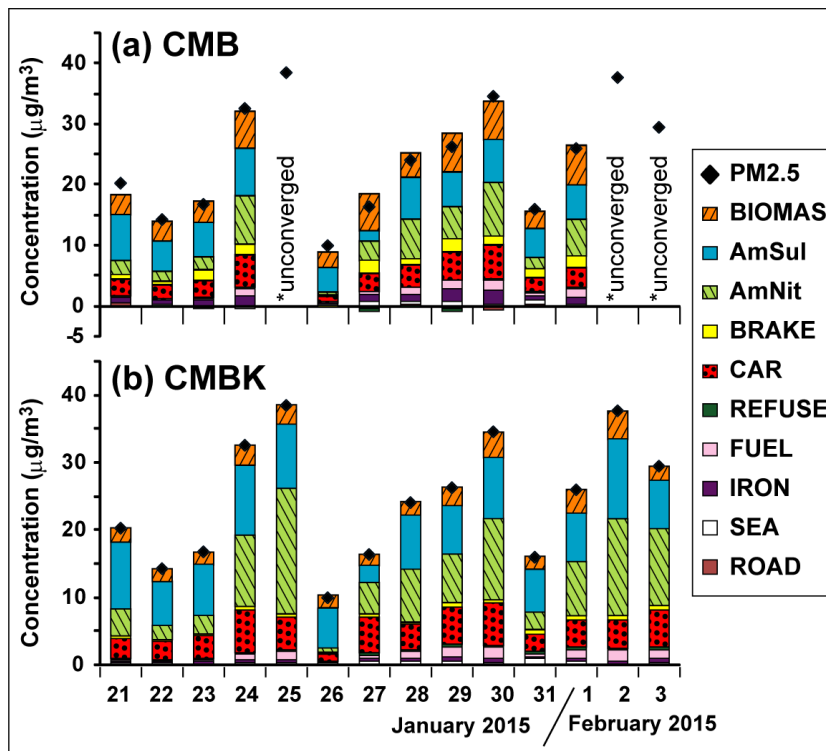


図 3 CMB モデル(a)と CMBK モデル(b)によって推定した PM_{2.5} (出来島小学校局、2015 年 1 月 21 日～2 月 3 日)の発生源組成

*unconverged: 解析が収束しなかったことを示す。

モデルと CMBK モデルの解析結果の違いを以下で考察する。

出来島小学校局における冬季の観測データの解析結果を図 3 に示す。いずれの季節においても、両モデルで推定した各発生源の寄与割合の変化傾向は類似していた。しかし、一部の発生源寄与割合には差が見られた。CMBK モデルでは、出来島小学校局における冬季の平均寄与割合は、BIOMAS が 11.7% で、CAR の 18.3% よりも低かった(CMB モデルでの解析が収束しなかった 1/25 と 2/2、2/3 の観測値を除く)。一方、CMB モデルではそれらの割合が逆転し、BIOMAS が 22.1%、CAR が 15.7% の平均寄与割合を示した。夏季においては、AmSul と CAR、FUEL の寄与割合にモデルによる差が見られた。これらの発生源は、EC や OC、NH₄⁺、SO₄²⁻ といった主要な成分が共通しており、多重共線性の影響を受けやすい。冬季の解析結果については、都市部で BIOMAS が CAR を上回る寄与割合を示すことは考えにくい。この結果は、CMBK モデルの推定結果の方が現実的だと考えられた。この結果は、CMBK モデルが多重共線性の影響を緩和している事を示唆しており、主要な成分が共通する発生源の場合は両モデルの推定結果に差が生じると考えられた。

3) CMBK モデルによる未知発生源の推定

CMBK モデルは既知発生源に加えて、1 つの未知発生源の組成と寄与割合の推定が可能である。そこで、PM_{2.5} の観測データにレボグルコサン濃度を含むが、発生源データには BIOMAS を含まないデータを用意し、BIOMAS を未知発生源として推定することが可能か検

証した。

未知発生源の推定精度には観測値の繰り返し数が重要であり、繰り返し数が 5 前後より大きい場合に実用的な推定が可能である[12]。そこで、III-2)での発生源解析結果が比較的類似した 4 日分の観測データを選択し、それらを繰り返し数 4 と仮定して解析した。その結果、図 4(b)に示したように、レボグルコサン濃度が比較的高かった冬の観測データからはレボグルコサンを成分組成に含む未知発生源が推定された。BIOMAS を発生源に含めて CMBK モデルで解析した結果(図 4(a)、4 日分の平均値)と比較すると、FUEL の寄与割合が低くなる傾向が見られたが、主要な発生源の寄与割合に顕著な影響は見られなかった。さらに、この解析で使用した観測試料において、冬季の未知発生源の平均寄与割合は 11.6% であり、BIOMAS の平均寄与割合 11.4% に近い値を示した。従って、CMBK モデルでは、BIOMAS を未知発生源として推定可能だと考えた。ただし、個々の推定結果をみると、未知発生源と BIOMAS の寄与割合に差がある観測データや、推定結果が有意でない観測データも見られ、CMBK モデルの解析パラメータの最適化や、同じ観測日の繰り返しデータでの検証が必要であると考えられた。

IV 結論

今回開発した IC/MS 法では、PM_{2.5} に含まれるレボグルコサンを簡便に高感度で定量可能であった。それにより、他の成分分析に加えてレボグルコサン濃度の測定を効率的に実施することができた。また、この手法では、PM_{2.5} 質量濃度自動測定機の 1 時間毎の試料スポットに

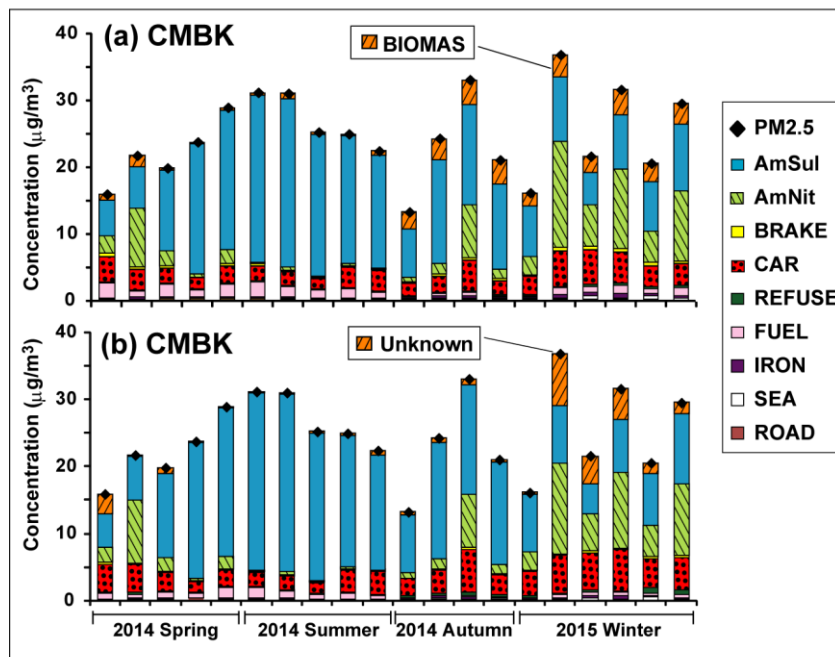


図 4 発生源に植物質燃焼(BIOMAS)を含めて CMBK モデル推定した PM_{2.5} の発生源組成(a)と BIOMAS を除外し未知発生源(Unknown)を含めて CMBK モデルで推定した発生源組成(b)

含まれるレボグルコサンも定量可能である。高時間分解能でレボグルコサン濃度を測定することで、植物質燃焼由来の PM_{2.5} の発生メカニズムの把握に繋がると思われる。

我々は、これまで主にダイオキシン類の発生源解析に利用されてきた CMBK モデルを PM_{2.5} の発生源解析に適用した。その結果、発生源データや成分の選択、計算パラメータの最適化という課題もあるが、今回の解析条件下では、CMB モデルよりも CMBK モデルの方が現実的な推定結果を示す場合があった。また、CMBK モデルでは、レボグルコサンを成分に含む発生源を未知発生源として推定可能であり、その寄与割合は BIOMAS の寄与割合に類似していた。すなわち、発生源の成分組成という事前情報が無い未知の発生源でも、CMBK モデルによってその成分組成と寄与割合を推定できることが示唆された。ただし、そのためには、発生源の指標になる成分の測定と観測データの繰り返し数が必要である。今後は、二次生成や越境汚染の指標となる成分の探索と測定法の確立、さらに近隣自治体との同期観測データの CMBK による解析を行うことで、PM_{2.5} の実態把握を進めたい。

謝辞 データ使用を快諾していただいた大阪市環境局環境管理課環境情報グループ各位に御礼申し上げます。

付記 本研究は平成 23~25 年度当研究所重点課題研究「大阪市内における大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})の成分分析法の開発と発生源寄与率の推定」として実施し、その概要は第 29 回エアロゾル科学・技術研究討論会北九州大会 2012 年 8 月等に発表した。

参考文献

- 1) 環境省, 平成 24 年度大気汚染状況について, <http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=17974> (2014/7/25).
- 2) 独立行政法人国立環境研究所, 日本国内での最近の PM_{2.5} 高濃度現象について, <http://www.nies.go.jp/whatsnew/2013/20130221/20130221.html> (2014/7/25).
- 3) Simoneit BRT, Schauer JJ, Nolte CG, Oros DR, Elias VO, and Fraser WF, et al. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmos Environ* 1999 ; 33 : 173-182.
- 4) 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 ; 2011.
- 5) Kumagai K, Iijima A, Shimoda M, Saitoh Y, Kozawa K, and Hagino H, et al. Determination of Dicarboxylic Acids and Levoglucosan in Fine Particles in the Kanto Plain, Japan, for Source Apportionment of Organic Aerosols. *Aerosol Air Qual Res* 2010 ; 10 : 282-291.
- 6) Christian Dye, and Karl Espen Yttri. Determination of Monosaccharide Anhydrides in Atmospheric Aerosols by Use of High-Performance Liquid Chromatography Combined with High-Resolution Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 2005; 77(6) : 1853-1858.
- 7) Schkolnik G, and Rudich Y. Detection and quantification of levoglucosan in atmospheric aerosols: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2006 ; 385(1) : 26-33.
- 8) 小西千絵, 代田千秋, 宝輪 勲, 倉重千恵子. 微小粒子状物質中のレボグルコサンの LC-MS/MS を用いた分析法の検討. 第 53 回大気環境学会年会講演要旨集 2012 : 272.
- 9) Iinuma Y, Engling G, Puxbaum H, and Herrmann H. A highly resolved anion-exchange chromatographic method for determination of saccharidic tracers for biomass combustion and primary bio-particles in atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment* 2009 ; 43 : 1367-1371.
- 10) Gao S, Hegg DA, Hobbs PV, Kirchstetter TW, Mag BI, and Sadilek M. Water-soluble organic components in aerosols associated with savanna fires in southern Africa: Identification, evolution, and distribution. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 2003 ; 108(D13) 8491.
- 11) 柏木宣久, 佐々木裕子, 飯村文成, 安藤晴夫. 関数関係解析による Chemical Mass Balance. *応用統計学* 2002 ; 31 : 59-74.
- 12) Kashiwagi N. Chemical mass balance when an unknown source exist. *Environmetrics* 2004 ; 15 : 777-796.
- 13) 柏木宣久, 吉澤 正, 茨木 剛, 加藤謙一, 橋本俊次, 佐々木裕子. 環境汚染に対する未確認発生源の寄与率の推定. *統計数理* 2006 ; 54 : 123-146.
- 14) Sheesley RJ, Schauer JJ, Chowdhury Z, Cass GR, and Simoneit BRT. Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 2003; 108(D9) 4285.
- 15) Piot C, Jaffrezo J-L, Cozic J, Pissot N, Haddad IE, and Marchand N, et al. Quantification of levoglucosan and its isomers by High Performance Liquid Chromatography - Electrospray Ionization tandem Mass Spectrometry and its application to atmospheric and soil samples. *Atmospheric Measurement Techniques* 2012 ; 5(1) : 141-148.