

# 安定同位体比質量分析計を用いた粒子状物質の測定

## Measurement of Particulate Matter Using a Stable Isotope Ratio Mass Spectrometer

須藤 菜那 \*1

Nana SUTO

### 1. はじめに

大気中の粒子状物質は、呼吸器や循環器等の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、微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)については環境基準未達成となっている地域もある。粒子状物質の約3割は炭素成分が占めており、無機炭素と有機炭素(Organic Carbon, OC)に分けられる。さらに、無機炭素は元素状炭素(Elemental Carbon, EC)と炭酸塩炭素から構成されている。ECは主に石油や石炭燃焼、自動車排出ガス等人為起源からの一次排出によるものである。一方、OCは発生源から直接排出させる一次粒子と揮発性有機化合物等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。そのため、OCに含まれる化合物は数百種類以上にも及ぶとされている。大気汚染の低減を考える上では、各発生源からの寄与を算出することが非常に重要である。

近年、粒子状物質の発生源を推定するための手法として安定同位体を用いられ始めている<sup>1),2)</sup>。安定同位体は、石油や植物、食品等の発生源や生産地、生成過程による違いを識別するための有用な手法である。90年代以降、前処理装置である元素分析計(Elemental Analyzer, EA)やガスクロマトグラフ(Gas Chromatography, GC)、液体クロマトグラフ(Liquid Chromatography, LC)と安定同位体比質量分析計(Isotope Ratio Mass Spectrometer, IRMS)が接続したEA/IRMS, GC/IRMS, LC/IRMSが実用化された。現在までに食品分野や環境分野、スポーツ科学分野等幅広い分野で利用されている。上記の装置は、一部を除いて炭素や窒素、水素、酸素、硫黄の安定同位体比を測定することが可能である。最も広く利用されているのは炭素安定同位体比( $\delta^{13}\text{C}$ )であるが、近年は窒素や硫黄安定同位体比に

も注目が集まっている。

そこで本稿では、安定同位体比の原理や計測方法を整理し、安定同位体比を用いた粒子状物質の研究事例について総説する。また、窒素や硫黄安定同位体比等の多元素同位体比を用いた粒子状物質の測定例について紹介する。

### 2. 安定同位体比の測定方法

#### 2.1 安定同位体比

同位体とは、原子核内の陽子数が同じで質量数(陽子数と中性子数の和)が異なる原子である。同位体には、放射線を出さず半永久的に存在量が変化しない安定同位体と放射線を出して他の元素や状態に変化する放射性同位体の2種類がある。例えば、炭素には3つの同位体が存在する(Fig. 1)。安定同位体として質量数12(存在比率98.894%)と質量数13(存在比率1.106%)があり、放射性同位体として質量数14(存在比は極微量)がある。 $\delta^{13}\text{C}$ は、国際的に決められた標準物質の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比に対する試料の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比で表される。天然に存在する同位体は、Fig. 1に示すように存在比のバランスが極端に異なるため同位体の変動は非常に小さな違いを利用した識別法であるといえる。

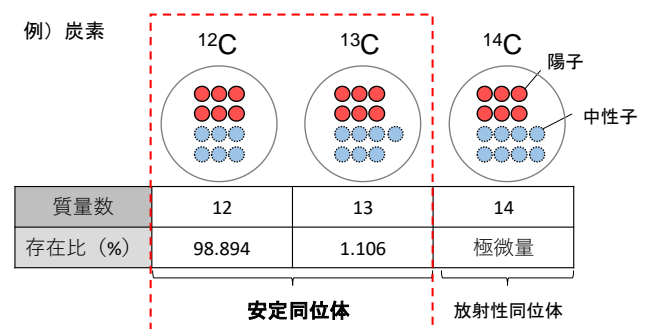


Fig. 1 炭素同位体と地球上での存在比

\*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

## 2.2 安定同位体比の計算式

安定同位体比は、国際原子力機関が管理する国際的に定められた標準物質に対する相対比で示される。相対比は、デルタ(δ)とよばれる千分偏差値(単位は‰：パーミル)として式(1)に示す。

$$\delta(\text{‰}) = \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \times 1000 \quad (1)$$

ここで  $R_{\text{sample}}$  は測定試料の同位体比を示し、 $R_{\text{standard}}$  は標準物質の同位体比を示す。国際的に定められた標準物質として、炭素は白亜紀Peedee層ベルムナイト炭酸塩(Vienna Peedee Belemnite : VPDB,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0.011180$ )を用いる。

## 2.3 安定同位体比質量分析計

安定同位体比の測定には、ファラデーカップ検出器を5基搭載した磁場型の質量分析計を用いる(Fig. 2)。安定同位体比を測定するために、試料はあらかじめ前処理装置で測定対象とする元素ガスへ変換しておく必要がある。例えば、 $\delta^{13}\text{C}$ を測定する場合は二酸化炭素ガスにする。試料の二酸化炭素ガスはイオン源でイオン化され $\text{CO}_2^+$ となる。その後、電磁石に導入され、磁石によって生み出された磁界の中を通過する際にローレンツ力を受けて質量ごとに分離され、それぞれファラデーカップに入る。この時、 $\delta^{13}\text{C}$ 測定であれば二酸化炭素の質量電荷比(m/z)44, 45, 46の3つのイオンそれぞれに入るように磁場を調整し、同時に検出する。

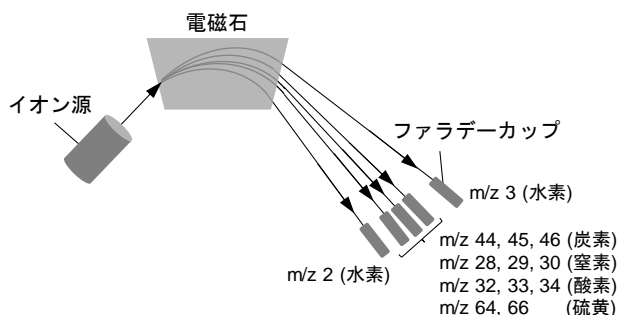


Fig. 2 安定同位体比質量分析計の内部構造

## 2.4 前処理装置

粒子状物質中の $\delta^{13}\text{C}$ を測定する前処理方法は、大きく分けて3つの工程がある(Fig. 3)。まず、石英フィルタ上に粒子状物質を捕集し、試料とする。次に、試料は測定対象成分に応じて、溶媒抽出や乾固、濃縮等の前処理を行う。その後、IRMSに導入し、 $\delta^{13}\text{C}$ を測定する。前処理装置は、試料の状態や測定対象成分によって選択する。

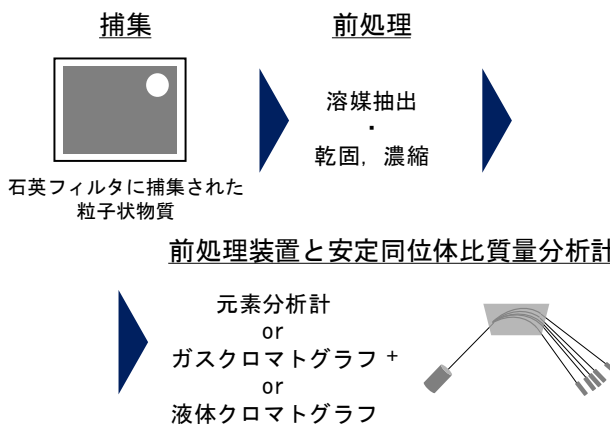


Fig. 3 前処理と分析の工程

測定装置の特徴と測定対象成分について、Table 1にまとめた。

Table 1 測定装置と対象成分

測定装置	対象成分
EA/IRMS	試料全体の全炭素や全窒素 (例) TC, EC等
GC/IRMS	試料中の揮発性有機化合物 (例) OC中のn-アルカン, 脂肪酸, 多環芳香族炭化水素等
LC/IRMS	試料中の極性有機化合物 (例) WSOC等

粒子状物質中の全炭素(Total Carbon, TC)やECの $\delta^{13}\text{C}$ は、EA/IRMSによって測定される。OCに含まれる様々な有機化合物(n-アルカン, ジカルボン酸, 脂肪酸, 多環芳香族炭化水素, 無水糖)の $\delta^{13}\text{C}$ を測定する場合は、GC/IRMSを使用する。一方、極性の高い成分の測定はLC/IRMSが用いられ、水溶性有機炭素(Water-Soluble Organic Carbon, WSOC)の測定が可能である。

### 3. 粒子状物質に関する応用事例

#### 3.1 元素状炭素中の $\delta^{13}\text{C}$

粒子状物質中に含まれる炭素成分の $\delta^{13}\text{C}$ 測定において最も報告数が多いのはECに関する研究である。主な発生源である石油や石炭、自動車等の燃焼によって排出される一次粒子の寄与を把握するための指標として利用される。非反応性の成分であることから一次発生源の同位体比をそのまま保持しており、発生源と一般環境の $\delta^{13}\text{C}$ 値を直接比較することが可能である<sup>3)</sup>。

測定方法は、捕集した石英フィルタ試料をあらかじめ塩酸蒸気もしくは酸添加で炭酸塩炭素を除去する。その後、ヘリウム雰囲気下の $550^\circ\text{C}$ で15分間加熱してOCを除去する。最終的に残ったECを測定用のスズコンテナに入れて、EA/IRMSでEC中の $\delta^{13}\text{C}$ を測定する。

北京と東京で観測されたEC中の $\delta^{13}\text{C}$ は、それぞれの地点で異なる特徴が示された<sup>4)</sup>。東京のEC中の $\delta^{13}\text{C}$ は、年間を通して一定の値を示し、ディーゼル車排出ガスの $\delta^{13}\text{C}$ と近い値であった。一方、北京は東京に比べて値の変動幅が大きく、発生源が多様に存在すると考えられた。春から秋はディーゼル車排出ガスと近い値を示し、秋から冬は中国で使用している石炭やフライアッシュの値に近かった。また、中国での報告例では、冬季に $\delta^{13}\text{C}$ が重くなる顕著な季節傾向が観測された<sup>5)</sup>。これは中国東北部の住宅用暖房由来としての石炭燃焼が影響していると推察された。同じく冬季に日本の日本海側地域においても、EC中の $\delta^{13}\text{C}$ 値が重くなる同様の傾向が示され、中国からの越境汚染が示唆された<sup>6)</sup>。

以上のように、EC中の $\delta^{13}\text{C}$ は自動車排出ガスや石炭燃焼の発生源影響を区分することが可能である。

#### 3.2 有機炭素中化合物の $\delta^{13}\text{C}$

一方、OCは一次粒子と二次粒子の両方を含んでいるため、発生源と一般環境の $\delta^{13}\text{C}$ を直接比較することはできない。これまで報告されている主なOC中の化合物は、*n*-アルカン<sup>7)</sup>、ジカルボン酸<sup>8)</sup>、脂肪酸<sup>9)</sup>、多環芳香族炭化水素<sup>10)</sup>、無水糖<sup>11)</sup>等がある。

試料はジクロロメタン等の有機溶媒で抽出し、乾固、濃縮させ、GC/IRMSで測定する。GC/IRMSは

OC中の化合物ごとの $\delta^{13}\text{C}$ 測定が可能である。

*n*-アルカンは、自動車排出ガス、石炭燃焼、天然ガス、植物等様々な発生源が存在する。植物が作る*n*-アルカンは、強い奇数優位性を持つため、それらの $\delta^{13}\text{C}$ は発生源解析や粒子状物質の輸送の寄与推定に長年用いられてきた<sup>7)</sup>。粒子状物質に含まれる*n*-アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ は、その地域の植生の違いを識別するのに非常に有効である<sup>12)</sup>。しかし、化石燃料の影響を大きく受けている都市大気の場合は、化石燃料中に含まれる*n*-アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の変動域が狭いため、寄与を推定することが困難な場合もあるので注意が必要である。

大気中のジカルボン酸は、主に光化学反応によって生成され、それらの同位体比は反応経路や過程によって $\delta^{13}\text{C}$ が変化する。粒子状物質中のカルボン酸の $\delta^{13}\text{C}$ は、光化学反応の変化とともに軽くなることが指摘されており、 $\delta^{13}\text{C}$ が光化学反応の指標として利用できる可能性を報告している<sup>8)</sup>。

また、高分子脂肪酸は、粒子状物質に対する葉ワックスの寄与を表す良好な指標である。低分子脂肪酸は高分子脂肪酸と比べてより重い $\delta^{13}\text{C}$ 値を示し、それは共通の供給源及び輸送経路を示唆している<sup>9)</sup>。

以上のように、OC中の $\delta^{13}\text{C}$ は反応過程や程度を示す指標となる可能性がある。

#### 3.3 水溶性有機炭素中の $\delta^{13}\text{C}$

OCは、水溶性の成分であるWSOCと非水溶性有機炭素の2種類に分けられる。特にWSOCは、大気中で酸化された有機粒子を多く含み、バイオマス燃焼で生成するレボグルコサンや光化学生成由来のシュウ酸等が含まれている。

前述したように極性が高い成分の $\delta^{13}\text{C}$ を測定するにはLC/IRMSを使用する。2004年に実用化された装置で、これまで食品分野を中心に利用されてきた。しかし筆者らは最近になって、粒子状物質中のWSOCの測定にLC/IRMSを初めて適応させた<sup>13)</sup>。

これまでEA/IRMSを用いた方法は、抽出液を乾固させてから測定する必要があるため前処理が煩雑で時間がかかり、低濃度分析が困難という欠点があった。筆者らが報告した方法では、前処理時間の大幅な短縮に成功し、高感度な測定を実現することが可能となった。特に、WSOCは反応過程や反応の程度

等を $\delta^{13}\text{C}$ から求めることが可能となれば二次生成粒子の解明にもつながる。

#### 4. 多元素同位体測定

安定同位体比質量分析計の技術発展により、炭素と窒素、硫黄の3元素を同時に測定することが可能となった。このように複数の元素の同位体を使用した手法をマルチアイソトープアプローチという。

安定同位体比質量分析計の販売元の1つであるThermo Fisher Scientific社のアプリケーション<sup>14)</sup>では、韓国のPM<sub>2.5</sub>試料中の全炭素、全窒素、全硫黄の各安定同位体を測定した事例を紹介している。窒素や硫黄の同位体結果から、PM<sub>2.5</sub>の高濃度時と低濃度時は異なるグループに分けることが可能であった。窒素同位体比は、自動車や石炭・火力発電所由来、硫黄同位体は石炭燃焼や土壌由来の違いから識別を行っている。ここでは全炭素の結果に違いは無かった。複数元素の同位体比を測定することで、多角的な解析に役立つと考えられ、今後の応用が期待される。

#### 5. まとめ

本稿では、安定同位体比質量分析計の原理や計測方法、粒子状物質中の安定同位体比の測定事例を総説した。安定同位体比を用いた研究は、一般大気と発生源の同位体情報をもとに、発生源の寄与を推定できる有用な手法である。近年はアジア地域を中心に、ECやOC中の化合物の $\delta^{13}\text{C}$ 測定が活発に行われている。今後は一次粒子だけでなく、二次生成粒子の解明に役立つことが期待される。

#### 参考文献

- 1) Gensch, I. et al. : Isotope ratio studies of atmospheric organic compounds: Principles, methods, applications and potential, *International Journal of Mass Spectrometry*, Vol.365-366, p.206-221 (2014)
- 2) Cao, J. et al. : Stable carbon and oxygen isotopic composition of carbonate in fugitive dust in the Chinese Loess Plateau, *Atmospheric Environment*, Vol.42, p.9118-9122 (2008)
- 3) Huang, L. et al. : Stable isotope measurements of carbon fractions (OC/EC) in airborne particulate : a new dimension for source characterization and apportionment, *Atmospheric Environment*, Vol.40, p.2690-2705 (2006)
- 4) 高橋克行ほか : 北京と東京における都市大気エアロゾル中の炭素成分の特徴, *エアロゾル研究*, Vol.23, p.194-199 (2008)
- 5) Zhao, Z. et al. : Stable carbon isotopes and levoglucosan for PM<sub>2.5</sub> elemental carbon sources apportionments in the largest city of Northwest China, *Atmospheric Environment*, Vol.185, p.253-261 (2018)
- 6) Kawashima, H., Haneishi, Y. : Effects of combustion emissions from the Eurasian continent in winter on seasonal  $\delta^{13}\text{C}$  of elemental carbon in aerosols in Japan. *Atmospheric Environment*, Vol.46, p.568-579 (2012)
- 7) Simoneit, B. : Compound-specific carbon isotope analyses of individual long-chain alkanes and alkanic acids in Harmattan aerosols, *Atmospheric Environment*, Vol.31, p.2225-2233 (1997)
- 8) Aggarwal, S., Kawamura, K. : Carbonaceous and inorganic composition in long-range transported aerosols over northern Japan : Implication for aging of water-soluble organic fraction, *Atmospheric Environment*, Vol.43, p.2532-2540 (2009)
- 9) Ma, S. et al. : Stable carbon isotopic compositions of organic acids in total suspended particles and dusts from Guangzhou, China, *Atmospheric Research*, Vol.98, p.176-182 (2010)
- 10) Okuda, T. et al. : Origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese cities solved by compound-specific stable carbon isotopic analyses, *Organic Geochemistry*, Vol.33, p.1737-1745 (2002)
- 11) Sang, X. et al. : Stable Carbon Isotope Ratio Analysis of Anhydrosugars in Biomass Burning Aerosol Particles from Source Samples, *Environmental Science & Technology*, Vol.46, p.3312-3318 (2012)
- 12) Bendle, J. et al. : Latitudinal distribution of terrestrial lipid biomarkers and n-alkane compound-specific stable carbon isotope ratios in the atmosphere over the western Pacific and Southern Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.71, p.5934-5955 (2007)
- 13) Suto, N., Kawashima, H. : 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, p.1668-1674 (2018)
- 14) Thermo Fisher Scientific Application Brief 30482, EA-IRMS : Using isotope fingerprints to track sources of PM<sub>2.5</sub> in air pollution (2017)