

大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に含まれる有機成分
の分析とその動態に関する研究

Analysis and Behavior of Organic Compounds in Atmospheric
Fine Particulate Matter (PM_{2.5})

2013年2月

上野 広行

Hiroyuki UENO

大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）に含まれる有機成分
の分析とその動態に関する研究

Analysis and Behavior of Organic Compounds in Atmospheric
Fine Particulate Matter (PM_{2.5})

2013年2月

早稲田大学大学院 創造理工学研究科
地球・環境資源理工学専攻 環境安全工学研究

上野 広行

Hiroyuki UENO

目 次

第一章 序論.....	1
1.1 はじめに.....	1
1.2 東京の大気汚染の状況.....	1
1.3 大気中微小粒子(PM _{2.5}).....	4
1.4 PM _{2.5} の健康影響.....	6
1.5 PM _{2.5} の化学組成.....	8
1.6 PM _{2.5} に含まれる有機成分.....	11
1.7 本研究の目的.....	14
参考文献.....	15
第二章 PM _{2.5} の連続測定と水溶性成分の分析による二次生成粒子の挙動の解明.....	17
2.1 はじめに.....	17
2.2 方法.....	18
2.2.1 調査地点.....	18
2.2.2 PM _{2.5} 連続測定及び成分分析.....	18
2.2.3 フィルターサンプリング.....	19
2.2.4 ガス成分濃度.....	20
2.3 結果及び考察.....	20
2.3.1 PM _{2.5} の月別時間帯別濃度変動.....	20
2.3.2 PM _{2.5} の成分組成.....	21
2.3.3 PM _{2.5} 連続測定機とローボリュームサンプラーとの比較.....	22
2.3.4 水溶性成分分析におけるエタノールの効果.....	23
2.3.5 夏季のPM _{2.5} 濃度とオキシダント濃度との関係.....	23
2.3.6 夏季の二次生成粒子の挙動.....	25
2.3.7 他の季節のPM _{2.5} の測定結果.....	29
2.4 まとめ.....	33
参考文献.....	34
第三章 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法の開発.....	37
3.1 はじめに.....	37
3.2 方法.....	39
3.2.1 加熱脱着チューブ内での誘導体化.....	39
3.2.2 誘導体化条件の検討.....	41
3.2.3 非極性成分の分析条件.....	41
3.2.4 回収試験.....	42

3.2.5	粒子標準試料の分析	42
3.2.6	環境試料への適用	43
3.3	結果.....	43
3.3.1	加熱脱着チューブ内での誘導体化.....	43
3.3.2	誘導体化条件の検討	43
3.3.3	非極性成分の分析条件.....	47
3.3.4	回収試験.....	48
3.3.5	粒子標準試料の分析	51
3.3.6	PM _{2.5} 環境試料への適用	52
3.4	まとめ.....	55
	参考文献.....	55
第四章	東京都内における PM _{2.5} 中有機成分の動態及び発生源寄与.....	61
4.1	はじめに.....	61
4.2	方法.....	61
4.2.1	環境試料.....	61
4.2.2	発生源試料.....	62
4.2.3	分析方法.....	63
4.3	結果.....	64
4.3.1	有機成分分析方法の改良	64
4.3.2	環境試料の PM _{2.5} 質量濃度.....	68
4.3.3	環境試料の主要成分組成	70
4.3.4	環境試料の有機成分の濃度レベル.....	72
4.3.5	有機成分と OC フラクションとの関係	75
4.3.6	発生源試料中の有機成分の濃度レベル	76
4.3.7	一般環境大気測定局と自動車排出ガス測定局との比較.....	79
4.3.8	高濃度日の成分組成	82
4.3.9	有機成分の動態と発生源寄与.....	83
4.3.10	PM _{2.5} の発生源寄与.....	105
5	まとめ.....	107
	参考文献.....	108
第五章	総括.....	114
	研究業績.....	118
	謝辞.....	120

第一章 序論

1.1 はじめに

我が国における大気汚染は、1970年代までは工場から排出されるばい煙が主な問題であった。その後、大気汚染の主要な排出源は自動車となり、近年まで自動車排出ガスの規制は強化されてきた。

行政的な対策の目標値である大気環境基準は、二酸化硫黄（SO₂）、一酸化炭素（CO）、浮遊粒子状物質（SPM）、光化学オキシダント（O_x）については1973年に、二酸化窒素（NO₂）については1978年に設定され、環境基準達成に向けて様々な取り組みがなされてきた。SO₂は燃料の改善、COは自動車の三元触媒の普及等により環境基準より大幅に低い環境濃度になった。また、なかなか環境基準が達成できなかったNO₂、SPMについても近年の自動車排出ガス対策により環境基準達成率が大幅に改善されるようになってきた。

一方、光化学オキシダント（O_x）については、環境基準達成率はいまだに極端に小さいばかりでなく、近年では今まで光化学オキシダント注意報が発令されなかった地域で発令されるなど、汚染の広域化の様相を呈しており、大気汚染の構図も変わりつつあることを示唆している。

このような中で、2009年に大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）の大気環境基準（環境省、2009）が設定された。PM_{2.5}は、SPMよりも粒径が小さい粒子で、肺の奥深くに入り込むため、より健康影響が懸念されることがわかってきたためである。

本章では、まず東京の大気汚染の状況について、その濃度推移や環境基準の達成状況等を示す。次に本研究のターゲットであるPM_{2.5}について、その健康影響や環境濃度について整理することにより現在の課題を示す。そして本研究の目的について述べる。

1.2 東京の大気汚染の状況

東京都では、大気汚染の状況を把握するため、住宅地域等で測定する一般環境大気測定局（以下「一般局」という。）47箇所と、道路沿道で測定する自動車排出ガス測定局（以下「自排局」という。）35箇所、大気汚染物質濃度の常時監視を行っている（2011年5月現在）。

Fig. 1-1 に、東京都におけるSO₂、COの年平均値と、環境基準達成状況の推移を示した。SO₂は主に工場等で使用される化石燃料中の硫黄分に由来するため、低硫黄

燃料への転換や脱硫装置の普及により低減されてきた。近年は、自動車の燃料である軽油やガソリンに含まれる硫黄分も低減されてきており、2000年以降は自排局と一般局の濃度差もなくなっている。

COについては、1970年代は自排局において濃度が高く、その多くが自動車から排出されていたことがわかるが、自動車排出ガス対策の進展に伴い環境濃度も大きく減少し、現在では自排局と一般局との差も小さくなっている。

環境基準達成率は、都内全測定局のうち、基準を達成した局の割合で示しているが、SO₂とCOについてはほとんど1985年以降ほぼ100%である。2002年にSO₂の達成率が落ちたのは三宅島の噴火による火山ガスの影響である。

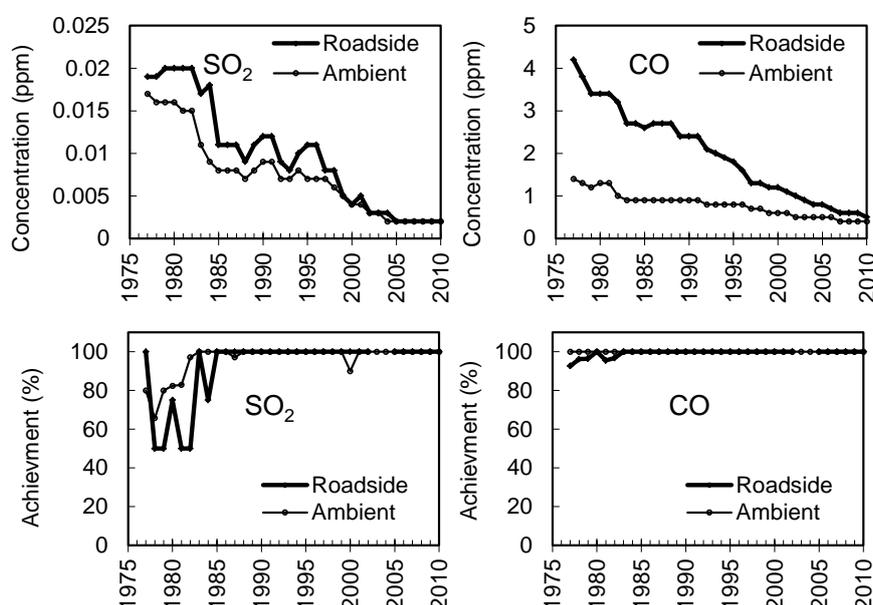


Fig. 1-1 Annual average concentrations of SO₂, CO and the achievement status of the environmental quality standards in Tokyo.

Fig.1-2には、NO₂とSPMについて、年平均濃度と環境基準達成率の推移を示した。これらの物質の低減対策は容易ではなく、環境濃度もなかなか低減しなかった。これは、自動車の使用の増加に加え、ディーゼル車対策においてはNO_xとPMを同時に低減することが技術的に困難であったことなども原因のひとつと考えられる。しかし、1990年代後半になると、自動車排出ガス対策の進展等により環境濃度も低減し、環境基準達成率も急速に改善されてきた。2003年度以降は、自排局のNO₂を除き、ほぼ100%となっている。

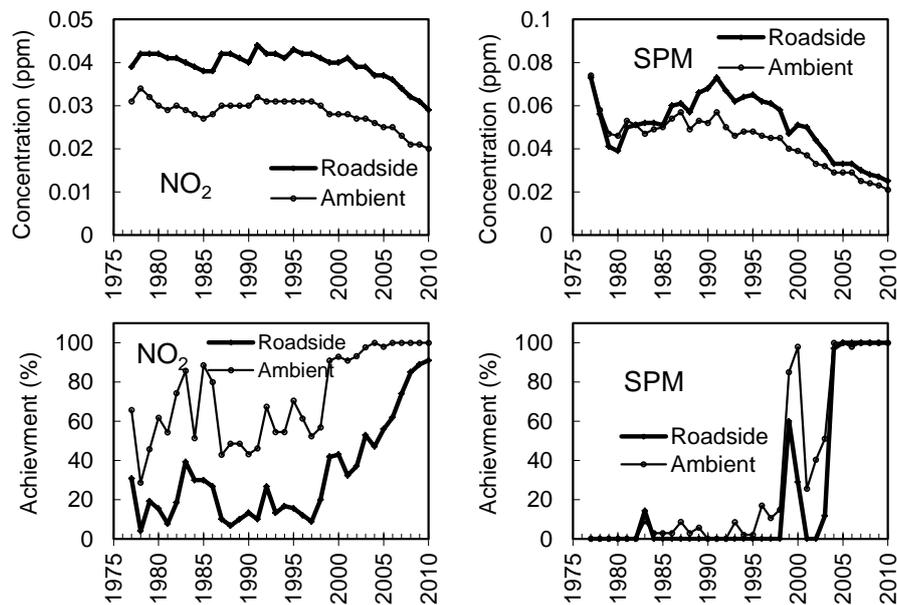


Fig. 1-2 Annual average concentrations of NO₂, SPM and the achievement status of the environmental quality standards in Tokyo.

Fig. 1-3 には、O_x について、年平均値と環境基準達成率の推移を示した。O_x は他の汚染物質とは異なり、年平均値は増加傾向にあり、環境基準達成率もほぼ 0%で推移している。Fig.1-4 には、O_x が注意報発令レベルである 120ppb を超えた時間数を 1 局あたりで示した。これを見ても 2000 年代に高濃度 O_x がより多く生成されていることがわかる。この理由については明確ではないが、現在、原因物質濃度である NO_x と揮発性有機化合物 (VOC) の濃度バランス等について検討されている状況にある (東京都環境局, 2007)。

また、光化学オキシダントについては、近年、九州地方や新潟など、これまで注意報の発令がなかった地域で注意報が発令されるなど、広域移流の問題も顕在化している (環境省, 2012)。

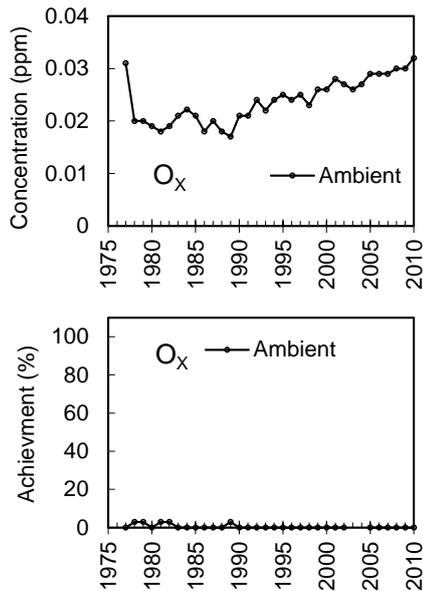


Fig. 1-3 Annual average concentrations of O_x and the achievement status of the environmental quality standards for O_x, in Tokyo.

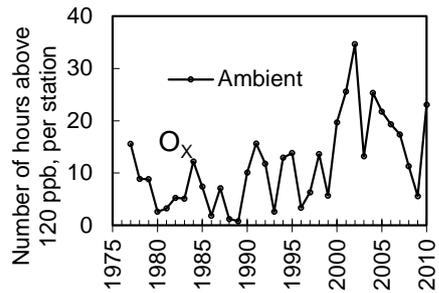


Fig. 1-4 Number of hours above 120 ppb of O_x, per station.

以上のように、東京の大気汚染は、工場や自動車等の発生源対策が進展し、NO₂、SPM の環境基準がほぼ達成されるようになってきたが、O_x については必ずしも改善傾向が見えないばかりか、増加傾向にあり、より複雑な汚染メカニズムの解明や新たな対策が求められている状況にある。

このような状況の中で、2009 年に新たに PM_{2.5} の環境基準が設定された。これは、米国での環境基準の設定（1997 年）、WHO のガイドライン制定（2006 年）などの世界的な動きの中で、我が国においても PM_{2.5} についての各種調査が行われてきた結果による。次節では、PM_{2.5} について詳しく述べていく。

1.3 大気中微小粒子(PM_{2.5})

平成 21 年 9 月 9 日に告示された微小粒子状物質に係る環境基準（環境省, 2009）は以下のようなものである。

第 1 環境基準

1. 年平均値が 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下かつ 1 日平均値が 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下。
2. 濾過捕集による質量濃度測定方法又は等価な値が得られる自動測定機による測定。
3. 一般公衆が通常生活していない地域又は場所には適用しない。

4. 微小粒子状物質とは、粒径が $2.5\mu\text{m}$ の粒子を 50%の割合で分離できる分粒装置で採取した粒子。

第2 達成時期

維持され又は早期達成に努める。

ここで、 $\text{PM}_{2.5}$ の定義としては、「微小粒子状物質とは、大気中に浮遊する粒子状物質であって、粒径が $2.5\mu\text{m}$ の粒子を 50%の割合で分離できる分粒装置を用いて、より粒径の大きい粒子を除去した後に採取される粒子をいう。」とされている。このことを説明すると以下のようなになる。

一般に、大気中に浮遊している粒子を粒径別に捕集し（分粒あるいは分級と呼ばれる）、粒径ごとの質量濃度を測定すると二山型になる（Fig. 1-5）。概ね谷は粒径 $2\mu\text{m}$ あたりの部分にあり、粗大粒子と微小粒子というように呼ばれている。なお、個数濃度を測定すると粒径が $0.1\mu\text{m}$ より小さい部分にピークが表れるが、これは質量は無視できるほど小さいが数が多いもので、ナノ粒子と呼んでいる。

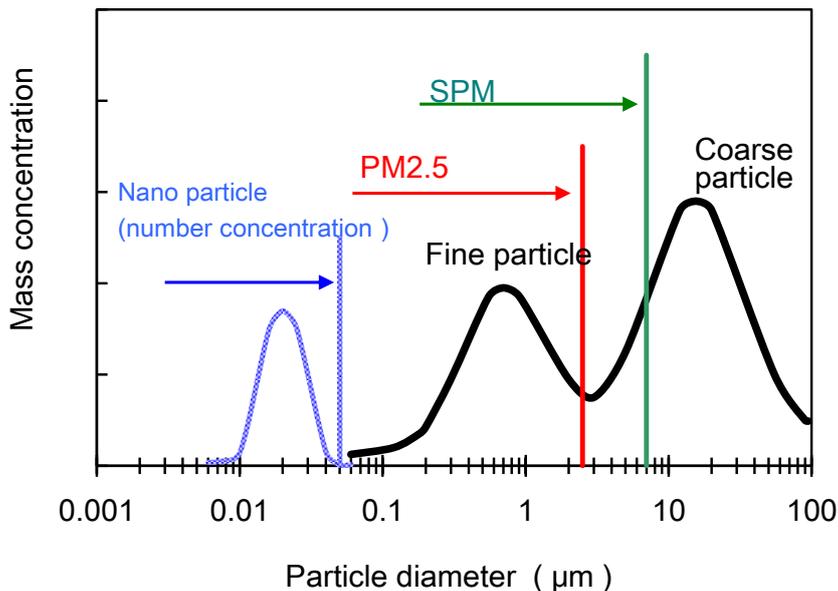


Fig. 1-5 Particle size distribution in the atmosphere.

分粒にはいろいろな方法があるが、例えばインパクト方式（Fig. 1-6）では、ポンプで一定の速度で空気を吸引し、粒子を含む空気の流れを衝突板（インパクトプレート）に衝突させる。すると、大きい粒子は慣性によって衝突板上に残り、小さい粒子は流れに乗ってそのまま進んでいく。この後にフィルターを入れることにより、小さい粒子を捕集することができる。なお、この場合の粒径は物理的な長さではなく、空

気の流れの場の慣性にかかわるもので、空気力学径と呼ばれている。

Fig. 1-7 には、PM_{2.5}を捕集するために米国で開発されたWINS (Well Impactor Ninety-Six) インパクトタの透過率曲線 (Peters et al., 2001) を示した。PM_{2.5}は、粒径が 2.5μm 以下の粒子と言われるが、測定原理上 2.5μm 以下の粒子を 100%含み、2.5μm を越える粒子は全く含まれないというものではない。インパクトタにおける粒径別の透過率は Fig.1-7 のような曲線となっており、PM_{2.5}は透過率が 50%となる空気力学径が 2.5μm となる粒子のことである。

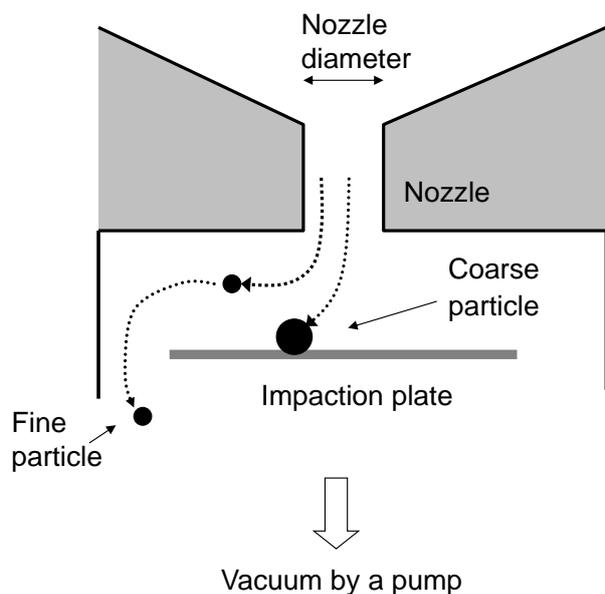


Fig. 1-6 Diagram of impactor.

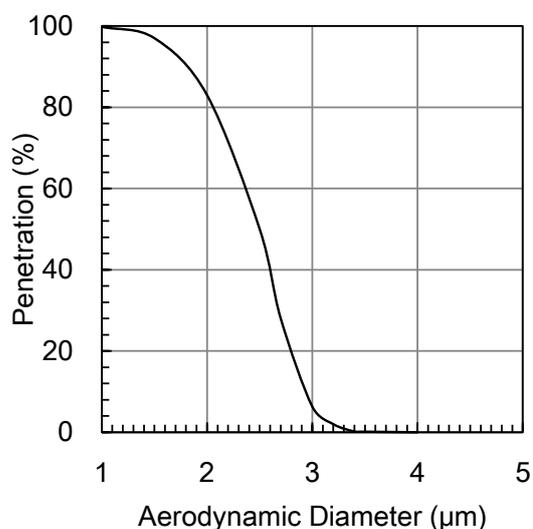


Fig. 1-7 Penetration curves of the WINS impactor (Peters et al., 2001).

1.4 PM_{2.5} の健康影響

PM_{2.5} の環境基準は、年平均値が 15μg/m³ 以下かつ 1 日平均値が 35μg/m³ 以下とされたが、これは健康影響の観点から定められたものである (中央環境審議会大気環境部会, 2009)。

PM_{2.5} の健康影響は、個人の健康への作用として日常的に臨床の場で観察されるものではなく、比較的小さな相対リスクが幅広い地域において疫学的に観察されるものとされている。すなわち、人体への健康影響を評価するには疫学的研究が行われてきた。

最も有名かつ重要な疫学研究は、米国のハーバード 6 都市研究 (Dockery et al., 1993) と呼ばれているもので、PM_{2.5} 濃度が長期にわたり相対的に高い都市では、呼吸器や循環器が原因の死亡が増加することを明らかにした。米国では、これらの研究を基に、1997 年に環境基準を設定している。

ハーバード 6 都市研究では、喫煙習慣、性別、年齢、その他のリスク要因を考慮に入れた上で、大気汚染の死亡率に及ぼす影響を評価することを目的とし、24~74 歳の白人約 8000 人を対象に 1974 年~1991 年の健康状態、死亡原因を追跡調査した。また、大気汚染調査を各地域の測定局で実施した。これらの結果を基に、性別、年齢、喫煙、職業暴露、教育レベル、肥満度で調整し、生存時間解析を行った。さらに、Landen et al. (2006) は、観察期間を 8 年間延長した。この研究はハーバード 6 都市拡張研究と呼ばれるが、PM_{2.5} 濃度と調整死亡率比 (Portage1974-1989 を 1 とする) の関係を Fig.1-8 に示した。この図から濃度が低くリスクの見られない都市の濃度は 11~13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるが、15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える都市では全死亡リスクが上昇していることがわかる。

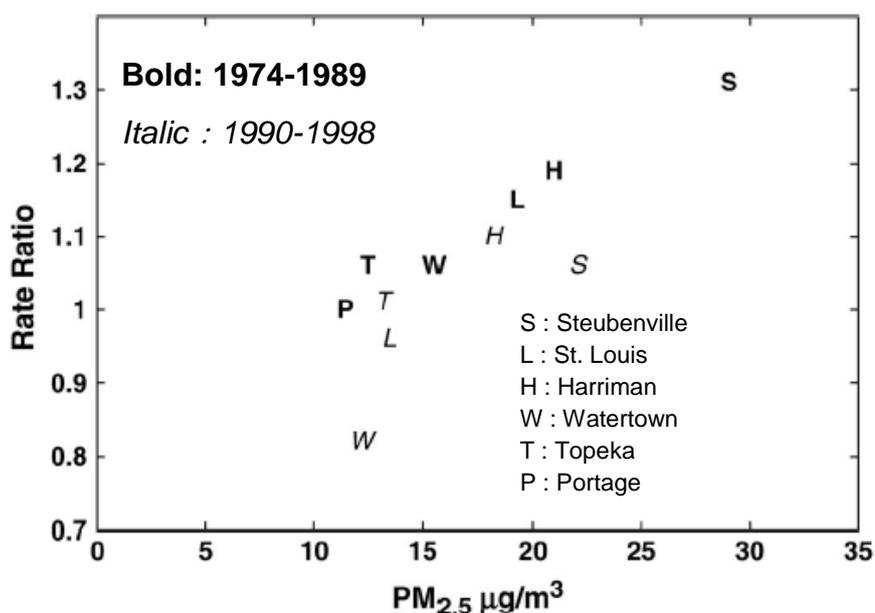


Fig. 1-8 Relation between PM_{2.5} and adjusted rate ratio (Landen et al., 2006).

我が国においても疫学研究が行われ、三府県コホート研究では、死亡をエンドポイントとすると影響が表れる濃度は 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であることが示された (内山, 2009)。我が国の環境基準の設定にあたっては、国内、国外知見の充実度、不確実性等を総合的に評価し、年平均値 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ が妥当とされた。また、より高濃度の短期暴露による健康影響も見られるため、1 日平均値の年間 98 パーセンタイル値 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下を短期基準として定められた。

健康影響のメカニズムを明らかにするためには、毒性学的研究が行われる。毒性学的研究から想定される健康影響メカニズムには下記のようなものがある (高野, 2009)。

呼吸器

- ・ 気道や肺に炎症反応を誘導し、より高濃度な暴露の場合、肺障害が発現する。
- ・ 気道の抗原反応性を増強し、喘息やアレルギー性鼻炎を悪化させる。
- ・ 呼吸器感染の感受性を増加する。

循環器

- ・ 呼吸器刺激や自律神経機能への影響等を介し、不整脈等、心機能に変化が生じやすくなる。
- ・ 生理活性物質や過酸化物の増加を起こし、血管系の構造変化を促進する。
- ・ 血小板や血液凝固系の活性化、血栓形成の誘導等を介し、血管狭窄性病変を起こしやすくし、心臓に直接的、間接的悪影響を及ぼす。

PM_{2.5}の環境基準は質量濃度として設定されたが、PM_{2.5}は様々な成分からなる混合物であり、その中には有害であるものと有害でないものも含まれている。しかし、成分と健康影響の関係には現在でも明確にはなっていない。

1.5 PM_{2.5}の化学組成

PM_{2.5}の環境基準を達成するためには、質量濃度を低減する必要があるが、PM_{2.5}は発生源から直接排出される一次粒子のみならず、大気中での化学反応等によって生じる二次生成粒子からも構成され、その対策は必ずしも容易ではない。

PM_{2.5}の構成成分はさまざまであるが、国内の調査結果（中央環境審議会大気環境部会、2009）では、炭素成分（元素状炭素：EC，有機炭素：OC）とイオン成分を分析することにより、その質量の8割程度が説明可能である。

東京都では、環境基準設定に先立ち、2008年度に都内13地点（一般環境大気測定局8地点、自動車排出ガス測定局8地点）においてPM_{2.5}調査を行った（東京都微小粒子状物質検討会、2011）。この調査では、春夏秋冬に2週間ずつ、フィルターにPM_{2.5}を採取し、質量、成分を測定した。なお、この調査では、秤量を相対湿度50%条件で行ったが、その後制定されたPM_{2.5}標準測定法では相対湿度35%とされた。質量濃度の差はその後の調査結果から5%程度と考えられる。

Fig.1-9 に各期ごとのPM_{2.5}濃度とその構成成分濃度（炭素、イオン成分）を示した。PM_{2.5}の濃度は、20μg/m³程度と環境基準値15μg/m³を上回っており、今後の対策の必要性を示していた。また、その主成分はEC、OC、NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻であり、これらの成分の対策が重要となる。

ECは主にディーゼル車から排出されるが、環境濃度も自排局の方が一般局よりも高

かった。ただし、近年の対策により、環境中の EC 濃度も過去にくらべて大きく減少している (Minoura et al., 2006; 高橋, 2008)。

OC については、不完全燃焼により一次排出されるもののほか、大気中のガス状有機物質が粒子化されるものもあり、その構成物質と起源は明らかではない。

SO₄²⁻は二次生成反応が盛んな春・夏季に高濃度で、NO₃⁻は気温が低く硝酸アンモニウムがガス化しない秋季、冬季に高濃度となった。

この他、塩化物イオンは非常に低濃度であったが、これは廃棄物焼却炉の排ガス対策によるものと考えられている (Minoura et al., 2006; 高橋, 2008)。

Fig.1-10 には、夏季と秋季の 17 地点の平均濃度と標準偏差を示した。硫酸塩は夏季は濃度が高いが標準偏差が小さく、地点間の濃度差が小さいことを示しており、広域的な成分と言える。秋季に高い OC や硝酸塩は逆に地点間の差異が大きく、地域的な影響が大きいことが示唆された。

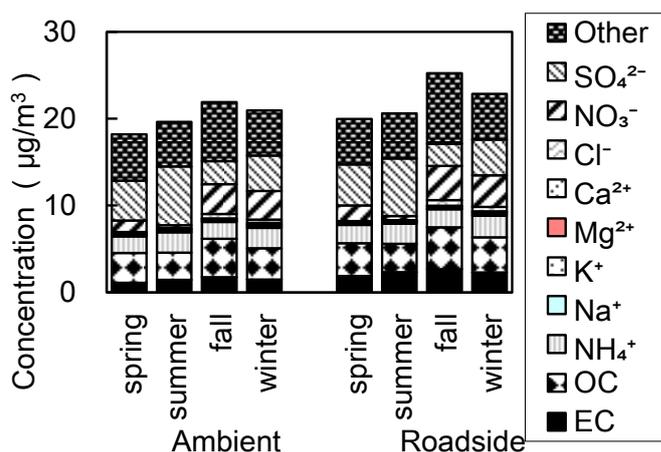


Fig. 1-9 Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Tokyo in FY2008.

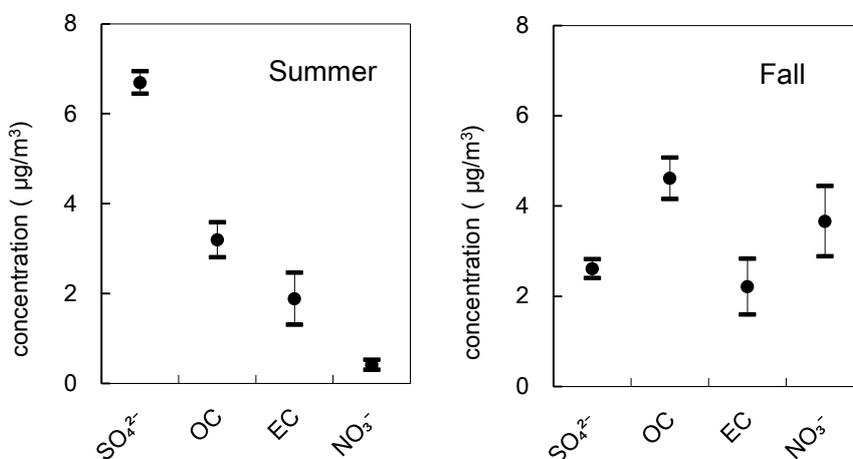


Fig. 1-10 Concentrations and the standard deviations of the components in PM_{2.5}.

また、本調査では、発生源調査及びシミュレーションモデル等も運用し、PM_{2.5}の発生源寄与を推定した (Table1-1)。これによると、都内の大気中の PM_{2.5}に対する都内発生源の寄与は推定できたものだけでは 14.8%で、都を除く関東域が 34.3%、関東外（国外を含む）からの寄与が 18.3%と都外発生源の寄与の方が大きかった。また、発生源が特定できない大気中でガス状の有機化合物が粒子化する二次有機粒子等は、20.8%であった。このように、PM_{2.5}は広域的な事象であり、広域的な観点からの検討や対策が必要であることがわかったが、二次有機粒子については、その発生源や地域等の内訳が不明であり、特に今後重点的に解明すべき課題とされた。

Table 1-1 Estimated source contributions on PM_{2.5} in Tokyo(%).

Tokyo	14.8
Automotive	4.6
Ship	1.3
Stationary source	0.6
Home and business	1.2
Construction machine	1.5
Other anthropogenic	1.8
Ammonia	3.8
Kanto 6 prefectures	34.4
Automotive	6.9
Ship	5.4
Stationary source	6.0
Home and business	1.1
Construction machine	1.6
Other anthropogenic	2.0
Ammonia	11.4
Out of Kanto	18.3
Secondary Organic Aerosol	20.8
Sea salt and soil	4.0
Water	7.9
Total	100

1.6 PM_{2.5}に含まれる有機成分

上記のように二次有機粒子には不明な点が多いが、その理由のひとつに、我が国では、通常の成分分析では有機物が OC としてしか測定されていないことがある。これは、個別の有機成分の分析が技術的に困難であること、また、実際の粒子に含まれる成分は非常に多く、全てを分析することは不可能であるためと考えられる。したがって、分析の簡易化が望まれるとともに、分析対象成分としては、発生源のよい指標となる成分を選択することが現実的である。

ここでは、既往の研究から、PM_{2.5}に含まれる有機成分で重要と考えられ、本研究において分析対象とした物質を以下に示す。なお、これ以外にも重要な有機成分は多く存在するものと思われる。

・ n-アルカン

n-アルカンは直鎖飽和炭化水素であり、最も単純なメタンのように、炭素数が小さいものは通常ガス体である。本研究ではフィルターに採取した粒子から検出された、C20 (エイコサン) ~C36 (ヘキサトリアコンタン) を対象とした。n-アルカンは化石燃料中に含まれているため、燃焼起源の粒子に含まれる。また、植物のワックス成分としては C31 (ヘントリアコンタン) を中心とした奇数アルカンが偶数アルカンよりも多く含まれているため、n-アルカンの分析は、植物起源と人為起源の割合の考察に有用である(Simoneit et al., 1982)。

・ PAHs

PAHs は有機物の燃焼の際に非意図的に生成されるが、その有害性から、多くの調査が行われてきた (嵐谷, 2007)。また、燃焼物や燃焼条件によって生成される PAHs の種類が異なることを利用して、起源の推定にも用いられてきた (Li et al., 2011)。PAHs には多くの種類があるが、本研究で対象としたのは Fig.1-11 に示した 12 成分である。

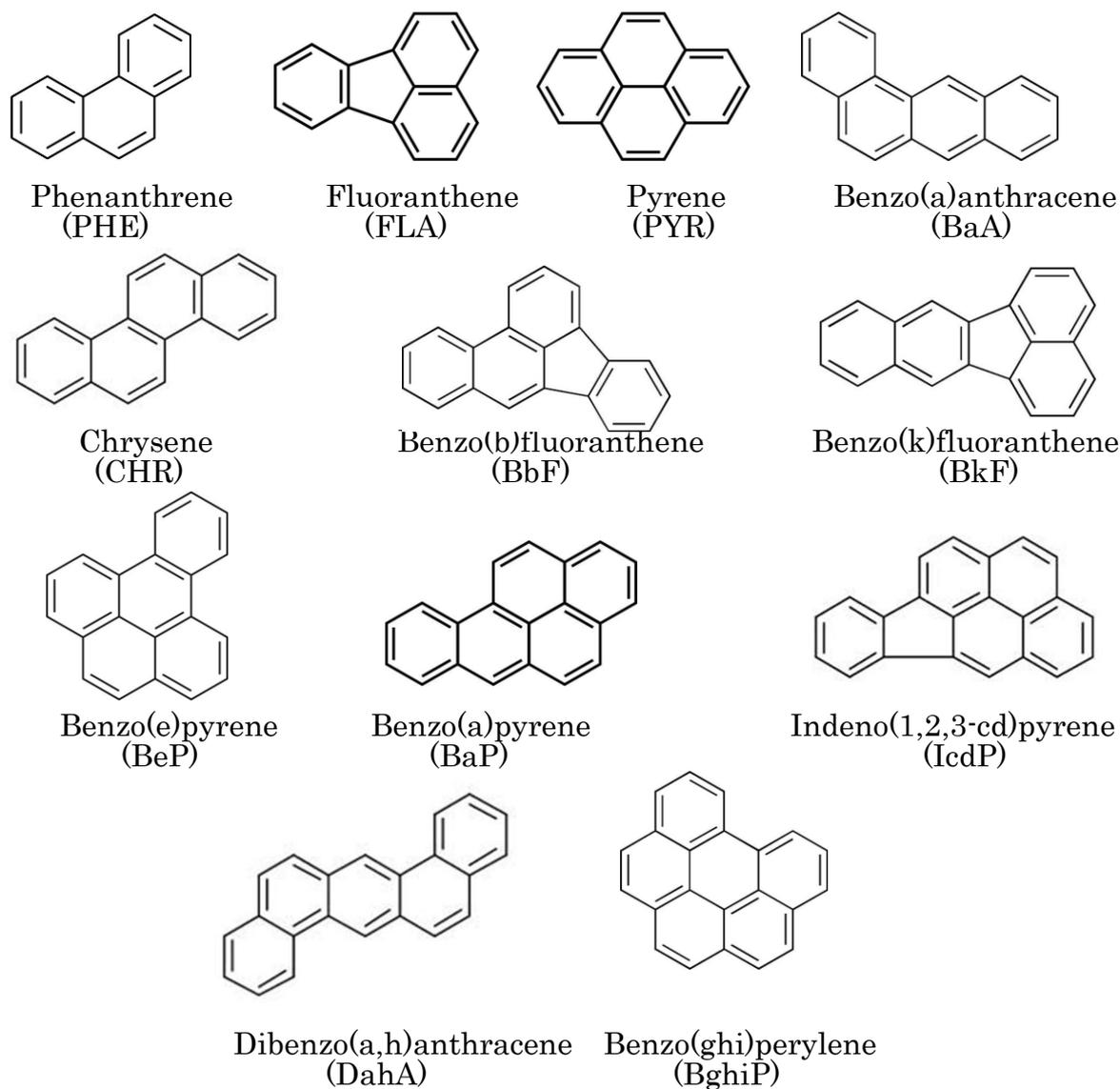


Fig. 1-11 Chemical structure of PAHs.

・17 α (H), 21 β (H)-ホパン

ホパンは、環状構造をもつ飽和炭化水素（脂環式炭化水素）で、石油や堆積岩中の中に含まれる生物起源の物質である。PM に関する研究では、エンジンオイルの指標として利用されている（Simoneit, 1984）。本研究では、標準物質としてよく用いられる 17 α (H), 21 β (H)-ホパンを対象とした（Fig. 1-12）。

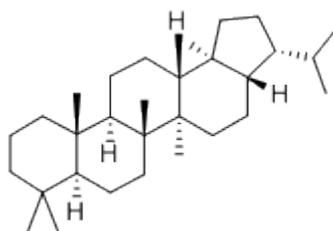


Fig. 1-12 Chemical structure of 17 α (H), 21 β (H)-hopane

- ・脂肪酸

食用油に含まれているパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸 (Fig.1-13) は、調理時にオイルミストとして排出されるほか、自動車、微生物、バイオマス燃焼などが発生源として挙げられている (Viana et al., 2008)。

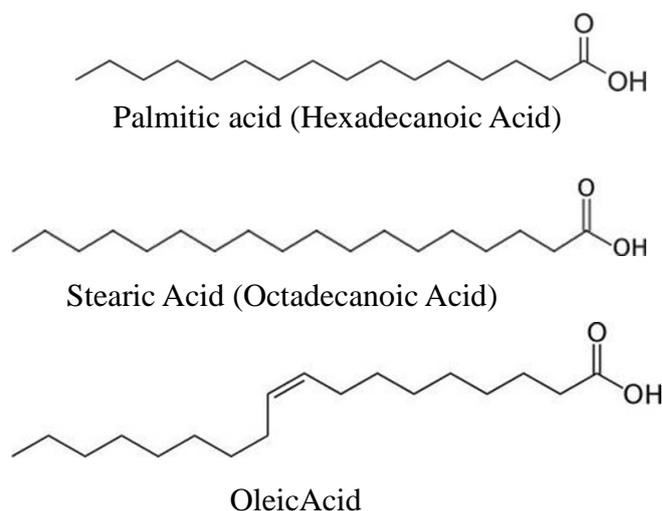


Fig. 1-13 Chemical structure of fatty acids.

- ・レボグルコサン

レボグルコサン (Fig. 1-14) は無水糖の一種で、セルロースの熱分解生成物である。バイオマス燃焼の指標として近年注目されている (Simoneit et al., 1999)。

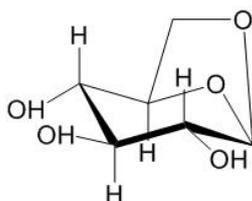


Fig. 1-14 Chemical structure of levoglucosan.

- ・ジカルボン酸

揮発性有機化合物 (VOC) から大気中の反応により揮発性の低いジカルボン酸が二次生成されると言われている。その存在量は最も低分子のシュウ酸が最も多いとされている (河村, 2006)。Fig.1-15 には炭素数 2~4 (以下、C2-C4 のように示す) のジカルボン酸 (シュウ酸、マロン酸、コハク酸) を示した。

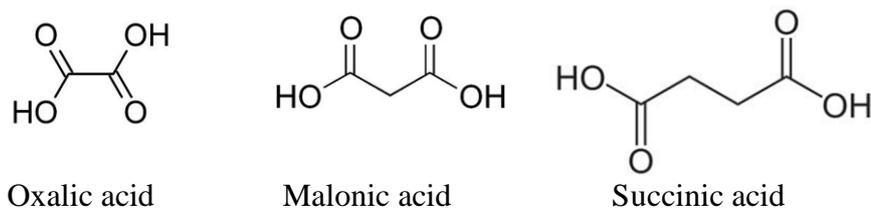


Fig. 1-15 Chemical structure of C2-C4 dicarboxylic acids.

・ピノン酸

植物起源 VOC のひとつとして α -ピネン等のモノテルペン類がある。ピノン酸 (Fig.1-16)はこれらが大気中で酸化されて生成されると言われている (Cheng et al., 2004)

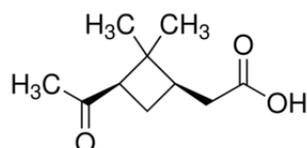


Fig. 1-16 Chemical structure of pinonic acid.

1.7 本研究の目的

PM_{2.5}の構成成分としては、主に硫酸塩、硝酸塩、炭素成分（元素状炭素（EC）、有機炭素（OC））が多い。また、近年の傾向としては、自動車排出ガス対策の進展により、自動車から排出される一次粒子が減少し、硫酸塩や有機粒子等の二次生成粒子の割合が高まっている。したがって、今後の対策を検討する上で、硫酸塩や有機物の起源及び生成機構に関する情報を得ることが重要である。このうち、硫酸塩は環境濃度に地域差が少なく、地域的な発生源対策が難しいと考えられる。

そこで本研究では、PM_{2.5}の有機粒子に焦点を当てることにした。有機粒子にも一次粒子と二次生成粒子が存在する。一次粒子としては、工場から排出されるばいじんや、自動車排出微粒子に付着している有機成分のほか、有機物の燃焼（バイオマス燃焼）、植物のワックス成分、タバコ、調理排気等が考えらるが、ばいじんや自動車排出微粒子以外の情報は非常に少ないのが現状である。二次有機粒子としては、揮発性有機化合物（VOC）が大気中で反応し蒸気圧の低い粒子状物質を生成するといわれている。しかし、二次生成がいつどこで起こっているのか、その生成機構や反応生成物についての情報も少ない。VOCにも有機溶剤等の人為起源のものと、植物が放出するイソプレンや α -ピネン等の自然起源のものもある。

このように、有機成分に関する情報が少ないのには、分析手法が煩雑で困難である

という点もあると考えられる。

本研究の目的は、二次有機粒子の東京都内における生成状況、また、発生源の指標となる有機成分の環境濃度と地域、季節変動を明らかにし、発生源寄与に関する情報を得ることである。そのために、水溶性有機炭素 (WSOC) や有機成分を簡易・迅速に測定できる手法を検討し、環境試料や発生源試料に適用した。

参考文献

嵐谷奎一：多環芳香族炭化水素分析に関する研究，大気環境学会誌，42，143-161 (2007).

Cheng, Y., Li, S. M., Leithead, A., Brickell, C., Leitch, R.: Characterizations of cis-pinonic acid and n-fatty acids on fine aerosols in the Lower Fraser Valley during Pacific 2001 Air Quality Study, *Atmos. Environ.*, **38**, 5789-5800 (2004).

中央環境審議会大気環境部会：微小粒子状物質環境基準専門委員会報告 (2009)

Dockery, D. W., Pope, C. A. III, Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, B. G. Jr, Speizer, F. E.: An association between air pollution and mortality in six US cities. *N. Engl. J. Med.*, **329**, 1753-1759 (1993).

環境省：微小粒子状物質による大気の汚染に係る環境基準について(2009).

環境省：光化学オキシダント調査検討会報告書—今後の対策を見ずえた調査研究のあり方について—平成24年3月，44 (2012).

河村公隆：大気中に存在する有機エアロゾルの組成分布と変質；地球化学，**40**, 65-82 (2006).

Laden, F., Sxhwartz, J., Speizer, F. E., Dockery, D. W.: Reduction in fine particulate air pollution and mortality, *Am. J. Respiratory Critical Care Med.*, **173**, 667-672 (2006).

Li, W., Peng, Y., Shi, J., Qiu, W., Wang, J., Bai, Z.: Particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban Northeast Region of China: Profiles, distributions and sources, *Atmos. Environ.*, **45**, 7664-7671 (2011).

Minoura, H., Takahashi, K., Chow, J. C. and Watson, J. G.: Multi-year trend in fine and coarse particle mass, carbon, and ions in downtown Tokyo, Japan. *Atmos. Environ.*, **40**, 2478-2487 (2006).

Peters, T. M., Vanderpool, R. W., Wiener, R. W.: Design and calibration of the EPA

- PM_{2.5} Well Impactor Ninety-Six (WINS), *Aerosol Sci. Tech.* **34**, 389–397 (2001).
- Simoneit, B. R. T., Mazrek, A.: Organic Matter of the troposphere-II. Natural Background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States, *Atmos. Environ.*, **16**, 2139-2159 (1982).
- Simoneit, B. R. T.: Organic matter of the troposphere-III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States, *Atmos. Environ.*, **18**, 51 - 67 (1984).
- Simoneit, B. R. T., Schauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W. F., Cass, G. R. : Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmos. Environ.*, **33**, 173 - 182 (1999).
- 高橋克行, 箕浦宏明, 國見均, 坂本和彦 : 東京都心の微小粒子と成分濃度の長期 (1994-2004)変動, 大気環境学会誌, **43**, 315-322 (2008).
- 高野裕久 : 毒性学研究の現状と今後の課題について, 第 50 回大気環境学会年会講演要旨集、68 (2009).
- 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).
- 東京都環境局 : 光化学オキシダント対策検討会報告平成 17 年 2 月(2007).
- 内山巖雄: 中央環境審議会答申案の概要, 第 50 回大気環境学会年会講演要旨集、64(2009).
- Viana, M., López, J. M., Querol, X., Alastuey, A., García-Gacio, D., Blanco-Heras, G., López-Mahía, P., Piñeiro-Iglesias, M., Sanz, M. J., Sanz, F., Chi, X. and Maenhaut, W. : Tracers and impact of open burning of rice straw residues on PM in Eastern Spain, *Atmos. Environ.*, **42**, 1941-1957 (2008).

第二章 PM_{2.5}の連続測定と水溶性成分の分析による二次生成粒子の挙動の解明

2.1 はじめに

二次生成は光化学反応の盛んな夏季に活発に起こると考えられる。本研究では、夏季の硫酸塩や有機粒子の挙動を明らかにすることを目的とした。そのために、測定地点を原則として自動車排出ガスの影響を直接受けにくい一般環境大気測定局から選択した。また、二次生成の進行程度の異なる地点を選ぶため、光化学オキシダント(O_x)濃度を指標とした。すなわち、都内でも夏のO_x濃度が高くなる地点と低くなる地点を計4地点選択し調査を行った。

有機粒子は非常に多くの成分から構成されていると考えられるが、二次生成有機粒子全体の指標として、本研究では水溶性有機炭素(WSOC)を用いた。WSOCは有機炭素のうち、水溶性のもので、酸化された有機粒子の多くが含まれると報告されている(Miyazaki et al., 2006; 近藤ら, 2006; Kondo et al., 2007; Kondo et al., 2010)。また、WSOCにはバイオマス燃焼で生成される有機粒子も含まれるが(Viana et al., 2008)、夏季の東京においてはバイオマス燃焼(野焼き等)の影響は大きくないと考えられる。また、Kumagai et al.(2009)は群馬県前橋と赤城でアンダーセンサンプラーで捕集した微小粒子と粗大粒子に含まれるWSOCを測定し、その80%以上が微小粒子に含まれていることを報告しており、大気中のWSOCのほとんどはPM_{2.5}に含まれると考えられる。

測定手法としては、一般的に行われているフィルターサンプリングに加え、β線式PM_{2.5}連続測定機で用いられるテープろ紙に捕集された粒子を分析することにした。一般的なフィルターサンプリングでは、24時間かそれ以上のサンプリング期間で実施されることが多い。しかし、環境中のPM_{2.5}濃度変動はより短時間で変動しているはずであり、その挙動を平均化せずに明確に把握するためには、時間分解能を高くすることが有効と考えられる。高時間分解能の測定としては、エアロゾル質量分析計(AMS)による計測が非常に有効(近藤ら, 2006)であるが、粒径がPM₁であり行政的に重要なPM_{2.5}と若干異なること、機器が高価なため多点測定が困難である等の制約がある。このほかに、β線式SPM計のテープろ紙に1時間ごとに捕集された粒子を分析する手法はこれまでも数多く実施されてきた(中西ら, 2001; 日置ら, 2006; 竹内ら, 2007; 山崎ら, 2008)。これは質量濃度を把握した後に分析試料を選択できるという点でもメリットがある。しかし、PM_{2.5}の連続測定機を用いた例はほとんどない。これはPM_{2.5}連続測定機がまだそれほど普及していないこと、ローボリュームエアサンプラー

の測定値と必ずしも整合しないこと（長谷川ら，2006b）によると考えられる。本研究においては、PM_{2.5}連続測定機とローボリュウムエアサンプラーを並行運転してその一致性を確認した。

2.2 方法

2.2.1 調査地点

調査地点は、東京都内の4地点で Fig. 2-1 に示した。江東（東京都環境科学研究所）以外の3地点は東京都環境局の一般環境大気常時監視測定局である。一般に夏季の高濃度光化学オキシダントは、海風の侵入に伴って生成される。江東は4地点の中では、夏季の海風の風上側に位置するため、光化学オキシダントは高くない傾向にある。東大和（東大和市奈良橋一般大気環境測定局）及び青梅（青梅市東青梅一般環境大気測定局）は多摩地域の内陸側で夏季に光化学オキシダント濃度が比較的高くなる地域である。狛江（狛江市中和泉一般大気環境測定局）は多摩地域であるが光化学オキシダント濃度の点では中間的な位置づけである。

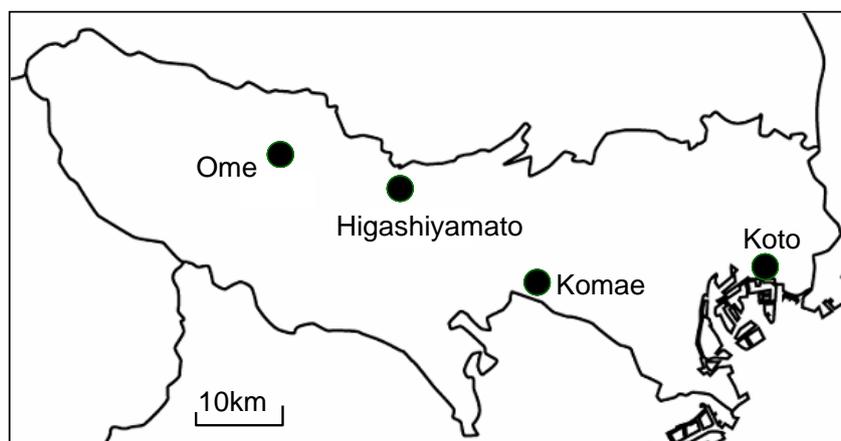


Fig.2-1 Locations of the observation sites.

2.2.2 PM_{2.5}連続測定及び成分分析

PM_{2.5}の連続測定は Fig.2-1 の4地点で実施した。測定に用いた装置は、Thermo Scientific 社製 Model5030 SHARP モニターである。この装置はβ線吸収法に加え光散乱法の検出器を有しており、粒子状物質の濃度変化を捉えるのに適したものになっている。また、大気の高湿度の場合には、サンプルガスを大気温度より最大+8℃になるよう加熱し水分の影響を抑える機構を備えている。分粒装置はシャープカットサイクロンである。テープろ紙は、標準ではガラス繊維のものであるが、水溶性成分の

分析においてはブランクが高いため、堀場製作所製の PTFE 製フィルターTFH-01 (篠原ら, 2008) を使用した。

2008年7月から、Fig.2-1の4地点においてSHARPモニターによる測定を行った。一般環境大気測定局においては、測定機は室内に設置したが、天井から直管で大気を導入することが困難であったため、銅パイプを用いて屋外から大気を導入した。フィルター送りは、1時間ごととした。測定後のフィルターは回収後冷凍保存し、必要に応じ後の分析に供した。

成分分析のための連続測定機の PTFE テープろ紙は、スポットごとにカットし、超純水 7mL を加え 15 分間超音波抽出した。これを、孔径 0.45 μ m のディスクフィルターでろ過し分析試料とした。Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Mg⁺, Ca²⁺ を日本ダイオネクス製イオンクロマトグラフ DX-500 で分析した。なお、水抽出にあたっては通常テフロンフィルタの水抽出時に必要とされるエタノール添加 (環境省, 2007a)を行うと WSOC の測定が不可能になるため、エタノール添加無しでの抽出率を検討した。WSOC の分析は、抽出液のうち 4mL を分取して超純水 9mL を加え、TOC 計 (Sievers 社製 900)で分析した。

2.2.3 フィルターサンプリング

SHARP モニターとローボリウムサンプラーの一致性の確認のため、R&P 社 (現 Thermo Scientific 社) 製 FRM-2000 ローボリウムサンプラーを用い、江東及び青梅で 2007 年度の夏季及び冬季にそれぞれ 11 日間、10 日間併行測定 (24 時間採取) を行った。FRM では石英繊維フィルター (Pallflex 2500 QAT-UP) を用い、秤量条件は 25°C、50%RH とした。

次に、調査期間中の PM_{2.5} の化学組成及び OC 中の WSOC の割合を調べるため、江東及び東大和の 2 地点で、2008 年夏季及び 2009 年冬季に、FRM を用い、PM_{2.5} を石英繊維フィルターに午前 10 時～翌 9 時 30 分まで 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 サンプル、冬季 7 サンプルを採取した。石英繊維フィルターは、1/4 にカットし、水溶性成分を同様に分析した。また、この石英繊維フィルターについては、更にポンチで 1cm² にくりぬき、サーマルオプティカル・リフレクタンス法により炭素成分 (EC/OC) を分析した。使用した装置は、Sunset Laboratory 社製のカーボンエアロゾル分析装置である。温度、ガス雰囲気については IMPROVE 方式の条件 (Chow et. Al., 2001) で測定した。

2.2.4 ガス成分濃度

O_x等のガス成分濃度は東京都環境局の常時監視測定局データを用いた。江東については、2.4km離れた江東区大島一般環境大気測定局のデータを使用した。

2.3 結果及び考察

2.3.1 PM_{2.5}の月別時間帯別濃度変動

Fig. 2-2 に、江東において2009年度から2011年度（2009年4月～2012年3月）までの3年間、SHARPモニターで測定したPM_{2.5}の月平均値を示した。PM_{2.5}は5～6月、10～11月、2月に濃度が高く、夏季には濃度が低めになる傾向であったが、明確ではなかった。

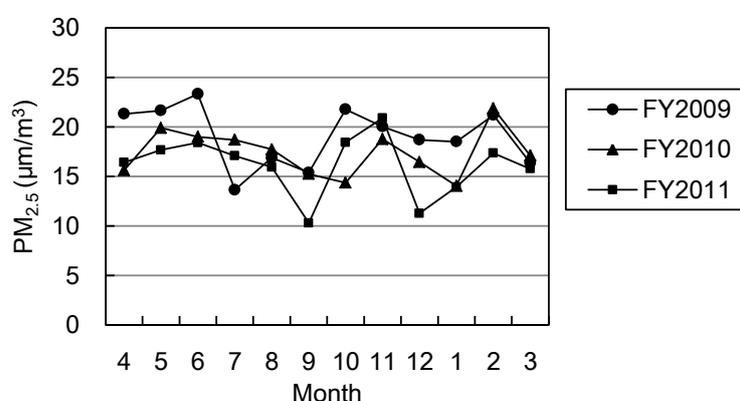


Fig. 2-2 Monthly concentration of PM_{2.5} in Koto, FY2009-2011.

Fig.2-3 には、3年間のデータを用いて季節別時刻別平均値を計算し、日変化パターンとして示した。春季は8時頃に高い傾向を示し、秋季、冬季には7時頃に低く14時頃に高い傾向が見られたが、その理由について明確な説明は困難である。一方、夏季には8時頃から濃度上昇が始まり13時ごろにピークが見られることから、日中に二次生成反応による濃度増加が起きていることが示唆された。

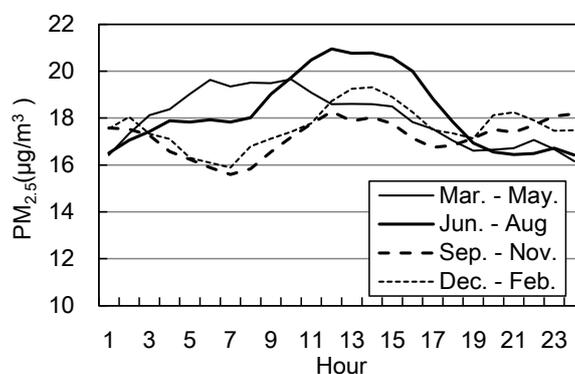


Fig. 2-3 Diurnal variation of PM_{2.5} in Koto, FY2009-2011.

2.3.2 PM_{2.5}の成分組成

Fig.2-4にローボリウムサンプラーで採取した江東及び東大和におけるPM_{2.5}の成分分析結果を示した。それぞれ2地点で同時採取した夏季10サンプル、冬季7サンプルの平均である。濃度の高い成分は、EC、OC、NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻であるが、NO₃⁻は夏季には気温が高くガス化するため(唐澤, 2000; 高橋ら, 2008)、粒子としてはほとんど観測されなかった。夏季のSO₄²⁻はカウンターイオンであるNH₄⁺と合わせるとPM_{2.5}の40%程度を占めていた。OCは有機物総量としては水素や酸素を加えると1.4倍程度といわれており(環境省, 2007b)、PM_{2.5}の30%程度を占めていることになる。したがって、PM_{2.5}対策としては、これらの成分の削減が重要であることを示している。

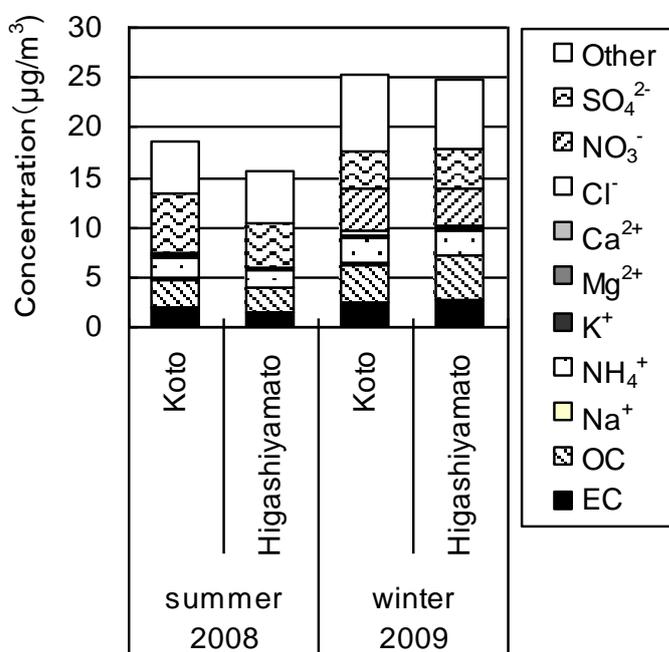


Fig.2-4 Chemical composition of PM_{2.5} at Koto and Higashiyamato in summer(n=10) and winter(n=7).

Table2-1には、EC、OC、WSOC濃度及びOCに占めるWSOCの割合を示した。数値はFig.2-4と同様平均値である。OC中のWSOCの割合は60~70%程度であった。Miyazaki et al.(2006)は、2004年の東京都心部におけるPM₁中のWSOC/OCを夏季0.35、冬季0.20と本研究よりも小さい値を報告している。この差異の理由としてはEC/OCの分析法が異なることがある。Miyazaki et al.(2006)が用いている光学補正を透過光で補正するサーマル・オプティカル・トラッサミッタンス法/NIOSHプロトコルは、本研究で用いた反射光で補正するリフレクタンス法/IMPROVEプロトコルよ

りも OC が高い値になるためである（長谷川ら, 2006a; Chow et al., 2001）。もうひとつは、自動車排出ガス対策の進展により、一次排出の WIOC (Water insoluble organic carbon) がここ数年で減少している可能性がある。このことは Fig. 2-4 に示したように、比較的都心に近い江東と郊外の東大和における EC 濃度の差異はそれほど大きくないことから推察される。本研究と同様の炭素分析法を用いている Kumagai et al.(2009) の報告では、2005 年から 2006 年の群馬県前橋における WSOC/OC を 0.49-0.70 としており、本研究の値と同レベルであった。

WSOC/OC の季節変化については、Miyazaki et al.(2006)と同様、Kumagai et al.(2009)もわずかに光化学活性の高い夏季の方が高いと報告しているが、Table 2-1 の結果からは、季節、地点間に明確な差異は見られなかった。しかし、OC 濃度は夏季より冬季の方が高く、冬季には光化学反応で生成される二次有機粒子以外の有機成分も多く存在していると考えられ、これらの WSOC への寄与がある可能性が考えられる。

Table2-1 Result of carbon analysis.

		EC	OC	WSOC	WSOC
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	/OC
Summer	Koto	2.1	2.7	1.6	0.57
2008	Higashiyamato	1.4	2.6	1.8	0.71
Winter	Koto	2.5	3.7	2.5	0.67
2009	Higashiyamato	2.7	4.4	2.7	0.61

2.3.3 PM_{2.5}連続測定機とローボリュウムサンプラーとの比較

Fig.2-5 に江東及び青梅における SHARP と FRM の併行測定結果を示した。SHARP の値は、FRM の採取時間に合わせた 24 時間平均値である。夏季及び冬季においても両者の値はよく一致した。β線吸収法では、夏季の高湿度時にフィルターや粒子が吸湿し測定値が高くなる可能性がある（長谷川ら, 2006b）。本測定における夏季の測定中は気温 30℃、湿度 70%程度の条件であったが、SHARP には吸湿の影響は見られなかった。

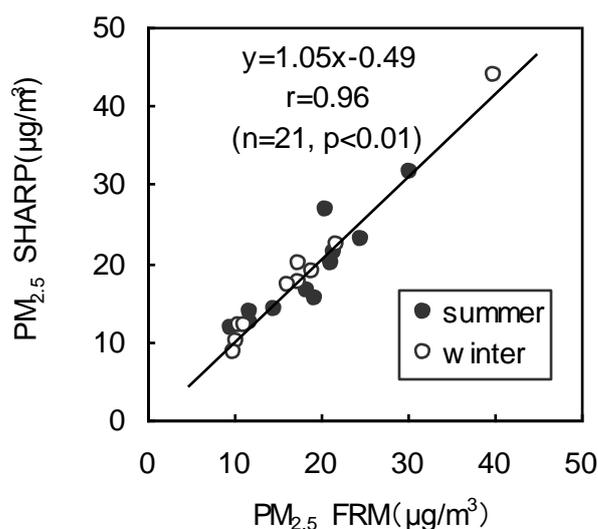


Fig.2-5 Comparison of PM_{2.5} concentrations measured by SHARP and FRM.

2.3.4 水溶性成分分析におけるエタノールの効果

疎水性の PTFE フィルターの水抽出では、エタノールを添加するとされている（環境省，2007a）。ここでは、テープろ紙のスポットを 1/2 にカットし、それぞれ水のみとエタノール添加の場合で抽出してイオンクロマトグラフで分析した。6 試料の分析値の比の平均を Table 2-2 に示したが、抽出率には大きな差がなく、水抽出のみで分析が可能であることがわかった。なお、Mg²⁺ と Ca²⁺については非常に低濃度なため誤差が大きくなったと考えられる。エタノール添加はイオンクロマトグラフ分析においてベースラインの変動の原因となるが、これを省略することにより、分析の精度向上も期待できる。また、同じ抽出試料で水溶性有機炭素の分析も可能であることがわかった。

Table 2-2 Ratios of concentrations of samples extracted with/without ethanol.

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Ratio	1.0	1.0	1.1	1.3	1.2	1.2	1.0	1.0

2.3.5 夏季の PM_{2.5}濃度とオキシダント濃度との関係

Fig.2-6 に、夏季の PM_{2.5}及び O_x濃度を 1 時間値で示した。ここで、PM_{2.5}のデータは一部欠測を含んでいる。O_x濃度は、どの地点においても日中に高濃度になり夜間には低濃度になる大きな濃度変動を示している。一方、PM_{2.5}濃度は O_xのような大きな濃度変動はないものの、O_x高濃度日に濃度が高くなる傾向が見える。PM_{2.5}は低濃

度日には $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であるが、8/1~8/5 のように 80ppb を超えるような O_x 高濃度日が続くと右肩上がりに増加し $40\sim 50\mu\text{g}/\text{m}^3$ まで達するようであった。

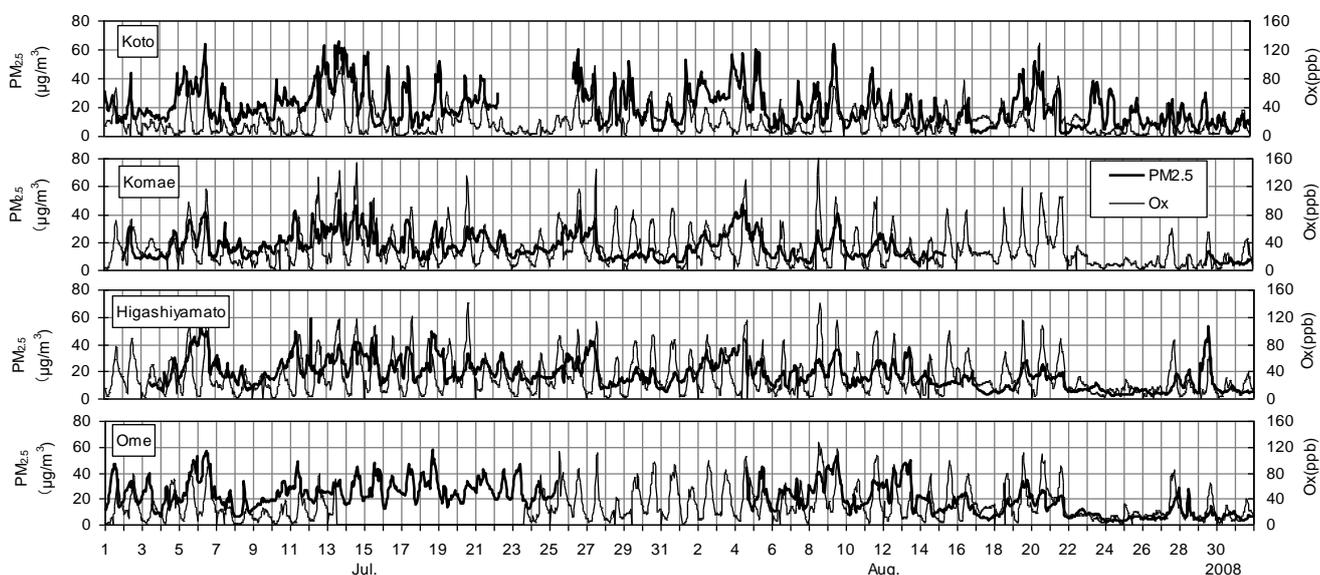


Fig. 2-6 Concentrations of $\text{PM}_{2.5}$ and O_x in summer 2008.

地点別では、8/23~8/26に見られるように江東は他の地点に比べ $\text{PM}_{2.5}$ 濃度が比較的高くなる傾向にあり、都心部の一次排出粒子が多いことが示唆された。多摩地域のなかで青梅は NO_x 濃度が最も低い地域であり一次排出される汚染物質は最も少ないと考えられるが、 O_x 濃度や $\text{PM}_{2.5}$ 濃度は東大和や狛江と同レベルであり、7月中旬や8月前半などはより高い場合も見られ、二次生成粒子の寄与が大きいと考えられる。

Fig.2-7には、 O_x 日最高濃度とその時の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度(1時間値)との関係を示した。ばらつきはあるものの、各地点において相関係数 0.7 程度の相関があり (いずれも危険率 1%で有意)、 O_x 高濃度時に $\text{PM}_{2.5}$ 濃度が高くなることがわかる。

Fig.2-6において O_x 高濃度日が続くと $\text{PM}_{2.5}$ も濃度が上がっていくのは、 O_x が高濃度になる気象条件、すなわち夏季の日中に日射があり海陸風循環が繰り返されるような場合に、海風により内陸部に輸送された汚染物質が夜間陸風により海方向に戻されること、また上空に残存した汚染物質が翌日に混合層に取り込まれることにより蓄積されていく現象 (若松, 2001; 早崎ら, 2008) が表れていると考えられる。また、高濃度 O_x が生成される条件で、有機物や SO_2 の酸化が促進され、 $\text{PM}_{2.5}$ が二次生成されている可能性も考えられる。

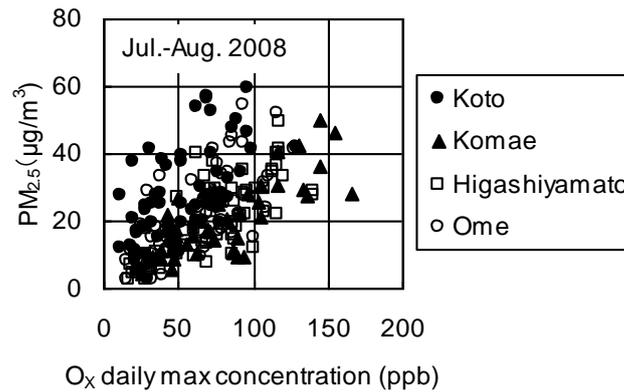


Fig.2-7 Relationship between daily max O_x and PM_{2.5} concentrations in summer 2008.

2.3.6 夏季の二次生成粒子の挙動

O_xとPM_{2.5}濃度が低濃度であった2009年8月7日、高濃度日となった8月8日～9日、また低濃度となった8月10日のテープろ紙中の水溶性成分を分析した。Fig.2-8に、風向・風速、O_x及びNMHC濃度、PM_{2.5}、SO₄²⁻、WSOC、Na⁺の濃度変化を示した。

8月7日、8日の風向風速を見ると日中に南の海風が進入しており、特に8日は風速が比較的弱く、狛江、東大和、青梅ではO_xが高濃度に生成されていた。8月9日の日中は東よりの風であったがO_x濃度は高かった。なお、O_x最高濃度の出現時間は4地点とも差異がなく、移流の影響は見る事ができなかったため、以下ではO_x濃度の差異を光化学反応の進行度の指標として検討することにした。

水溶性成分のうち、高濃度成分はFig.2-4と同様に、SO₄²⁻、NH₄⁺、WSOCであった。4地点ともSO₄²⁻、WSOCの濃度変化は似ており、O_x濃度と同様に日中に高くなる傾向であった。SO₄²⁻濃度は、概ねどの地点でもPM_{2.5}濃度の2割程度を占めていたが、WSOCについては地域差が見られた。青梅ではWSOCはSO₄²⁻と同程度か若干低い濃度レベルであったが、江東ではSO₄²⁻に比べ明らかに低濃度であった。すなわち、WSOCはO_x濃度の高い地域でより高濃度になっていた。

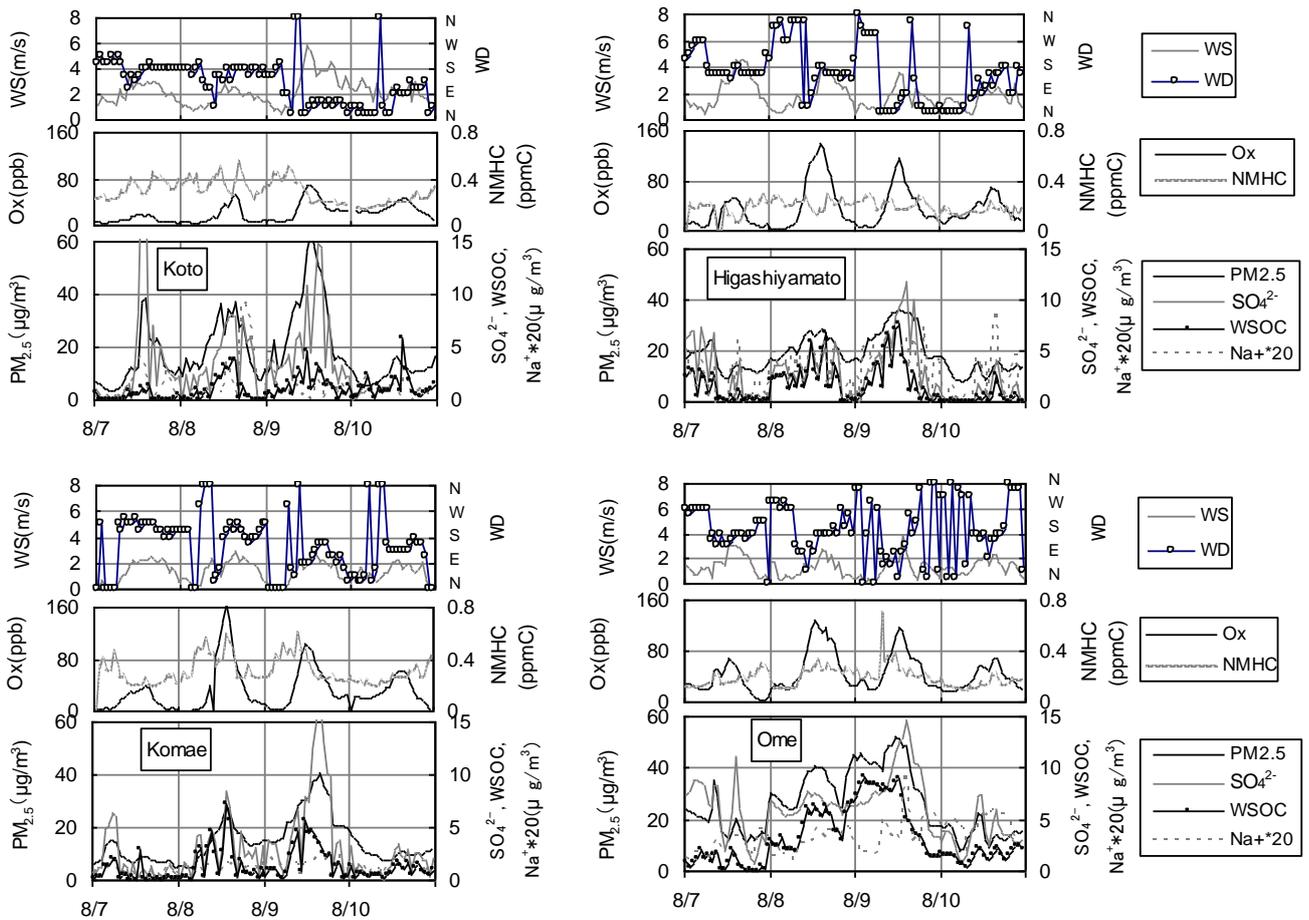


Fig.2-8 Hourly data plots of Wind speed(WS), Wind direction(WD), Ox, NMHC, PM_{2.5}, SO₄²⁻ WSOC, Na⁺ in Aug. 2008.

WSOCの前駆物質と考えられるNMHC濃度は、江東では南よりの風の時に高い傾向が見られ、発生源が南にあることを示唆していたが、他の地点では明瞭な傾向は見られなかった。なお、SO₄²⁻の前駆物質であるSO₂濃度は青梅のみで測定されているが、非常に低濃度(1ppb程度)であり、検討はできなかった。

SO₄²⁻やWSOCのような二次粒子の挙動を検討するうえでは、沿岸部で主に排出される一次粒子と対比することが有効と考えられる。ここでは通常海塩由来で粗大粒子に多く存在するNa⁺をPM_{2.5}においても一次粒子であると考え、Fig.2-8に示した。Na⁺濃度は海に近い江東では大きな値をとる場合が見られた。多摩地域では、概ねOx等と同様日中に高くなる変動を示し、気象要因による濃度変動であることを示している。しかし、その変動はWSOCのみならずSO₄²⁻よりも小さく、SO₄²⁻についても大気中での二次生成で日中濃度が高くなっていることが考えられた。

Fig.2-9には、日中 O_x濃度が高く PM_{2.5} 濃度の高いピークが見られた8月8日と9日の O_x濃度昼間平均値(5~20時)とその時の SO₄²⁻及び WSOC 濃度を示した。O_x濃度については、都心部については一次排出 NO との反応で O_x濃度が減少していることも考えられるため、(1)式で計算されるポテンシャルオゾン (PO) (大原, 2010)も示した。

$$PO = O_x + NO_2 - 0.1NO_x \quad (1)$$

ただし、狛江の 8/8(日)の PO は NO₂に一部欠測があったため算出していない。SO₄²⁻濃度は青梅で最も高かったが、O_x濃度との明確な関連は見られなかった(相関係数 8/8 : 0.46、8/9 : 0.71)。一方、WSOC 濃度は、8日の江東では 1.5μg/m³程度であったが、青梅では 4.5μg/m³程度と高かった。O_x濃度と WSOC の相関係数は、8/8 で 0.97、8/9 で 0.95 と高かった。このことは、SO₄²⁻の酸化生成は O_x生成と同時に起こるような短時間の反応ではないが、WSOC については、光化学反応が進んだ青梅の気中には多く含まれており、この地域内で酸化生成していると考えられる。その量は、江東と青梅の WSOC 含有率の差異と仮定すると 3μg/m³程度であり、PM_{2.5}中の 10%程度と考えられる。また、数 10km の範囲で酸化生成していることから、酸化反応は数時間のレベルで起きていると考えられる。8月9日には、SO₄²⁻も WSOC も8日に比べ濃度が高くなっているが、9日の朝には弱い北西よりの風があるため、8日に生成した物質に酸化生成されたものが上乗せされていたと考えられる。

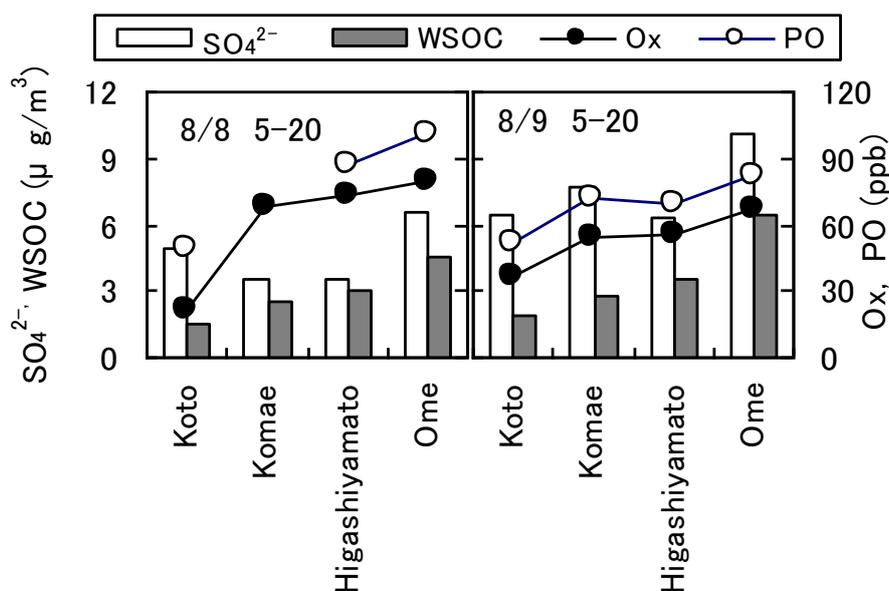


Fig.2-9 Relationship between O_x, PO and SO₄²⁻, WSOC.

PO in Komae on 8/8 is not calculated because of missing data of NO₂.

関東地方で2008年夏季に行われた広域調査(箕浦ら, 2010; 関東地方環境対策推進本部大気環境部会浮遊粒子状物質調査会議, 2010)においても、OC濃度やWSOC濃度は南関東よりも北関東の方が高く、二次生成粒子によることを示唆しており、本研究の結果と整合する。

光化学反応による二次生成される有機粒子の成分としては、ジカルボン酸が多いことが報告されており(Satsumabayashi et al., 1990; 河村, 2006)その前駆体のひとつとしてはVOCが挙げられる。また、近年、植物燃焼由来の成分であるレボグルコサンが冬季の粒子中に高濃度で観測されており、関東内陸部や都市近郊においては冬季に濃度が高く、WSOCや K^+ との高い相関関係が報告されている(萩野ら, 2006; Kumagai et al., 2009)。Kは古くから都市廃棄物焼却施設から排出される粒子の指標元素(溝畑ら, 1980)とされており、植物の燃焼由来が主と考えられている(米持ら, 2009)。Fig.2-10には、ローボリュームサンプラーで採取した試料のWSOCと K^+ の相関関係を示した。冬季では都心においても正の相関関係が認められ、WSOCには植物の燃焼由来の成分が含まれる可能性がある。一方、夏は相関関係が認められなかった。これは、4地点の連続測定機のテープろ紙の分析結果でも同様の傾向であった。したがって夏季のWSOCについては、燃焼由来ではなくVOC等の二次生成が主な生成要因であると考えられる。

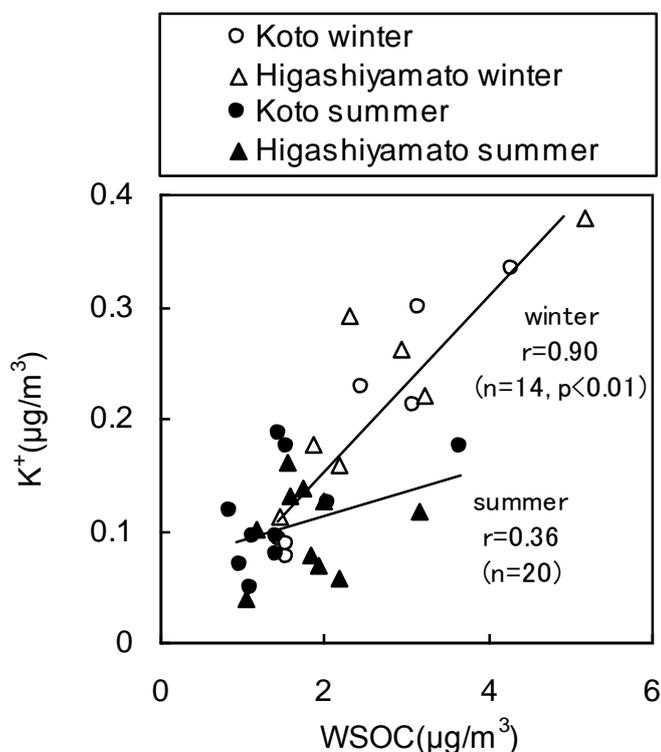


Fig.2-10 Relationship between WSOC and K⁺.

2.3.7 他の季節の測定結果

2.3.7.1 秋季

秋には、PM_{2.5} 高濃度時には、PM_{2.5} 濃度は NO_x 濃度と相関のある場合が多く見られた (Fig.2-11)。NO_x 濃度や SPM 濃度は、一般的に初冬季に最も高濃度になるが、この季節には大気の大気層高度が低くなり拡散が抑えられるためである。したがって PM_{2.5} も同様であると考えられる。なお、10 月から 3 月までは O_x 濃度は低くなるため図には示していない。

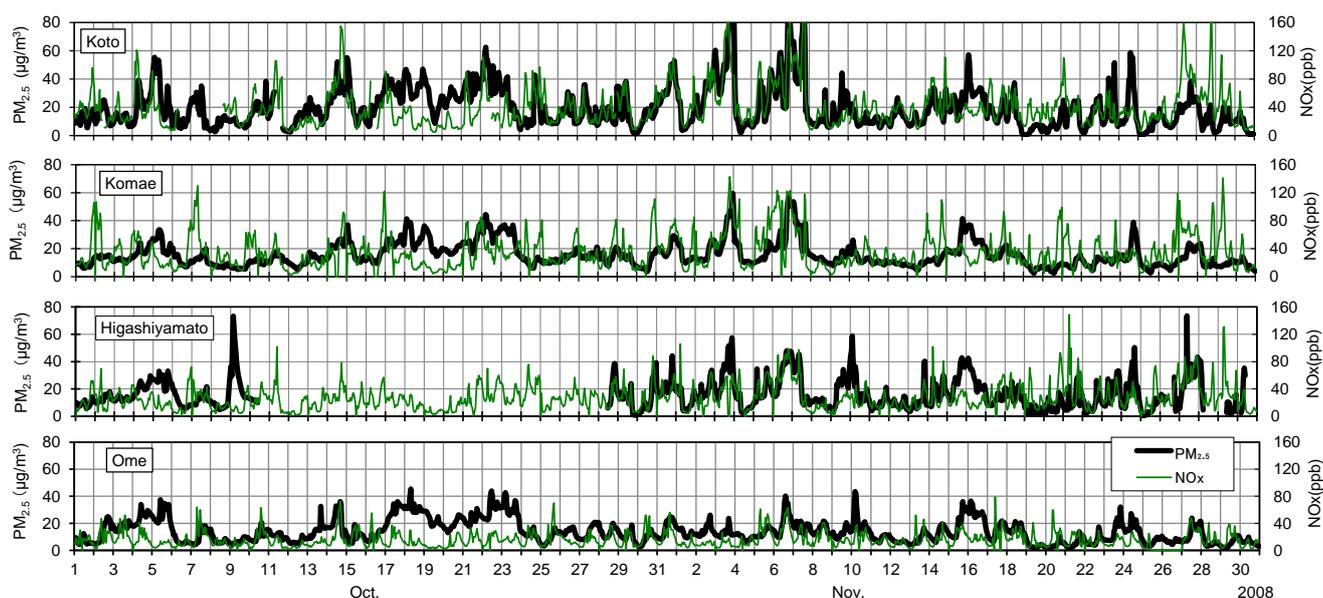


Fig. 2-11 PM_{2.5} and NO_x concentrations in fall, 2008.

PM_{2.5} 濃度が高濃度から低濃度に変動した 11 月 6 日～9 日の成分分析結果を Fig.2-12 に示した。11 月 6 日～7 日にかけては、江東、狛江、東大和で高濃度となり、成分では硫酸塩、WSOC が主成分で硝酸塩濃度は低かった。江東ではこれに加えて 11 月 7 日午後に硝酸塩が高濃度のピークが現れた。

Fig.2-11 より、この期間の PM_{2.5} は NO_x との相関も高いことがわかる。そこで NO_x と PM_{2.5} 中の成分濃度の相関を見ると、硫酸塩、硝酸塩よりも WSOC の方が高く (Fig.2-13)、濃度変動要因は NO_x 及び有機粒子の双方に関連がある粒子によるものであると考えられた。これは、自動車排出ガス由来の有機粒子かバイオマス燃焼起源の粒子の可能性が考えられる。後者については、近年、粒子状物質中のレボグルコサン分析結果から、冬季に寄与が大きいという報告 (萩野ら,2006; 大須賀ら,2009) がある。

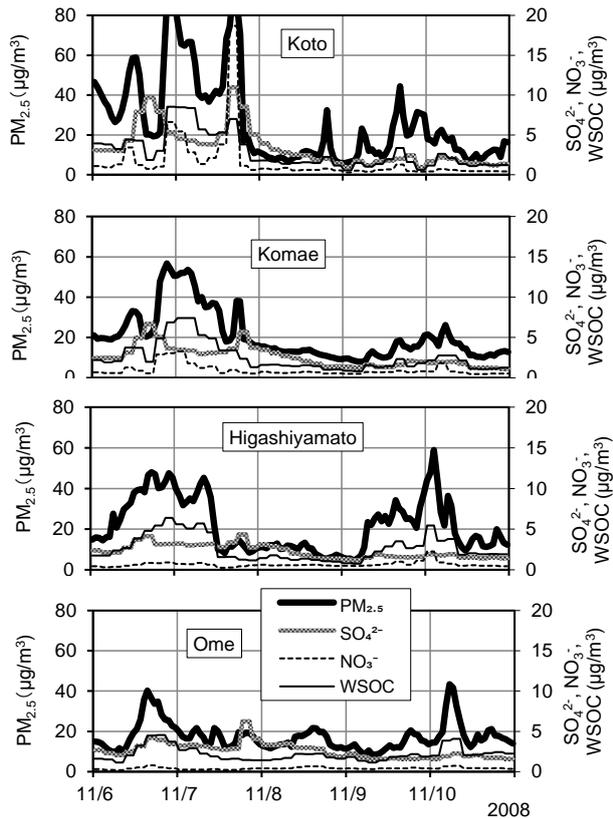


Fig. 2-12 $PM_{2.5}$, SO_4^{2-} , NO_3^- , WSOC concentrations in fall, 2008.

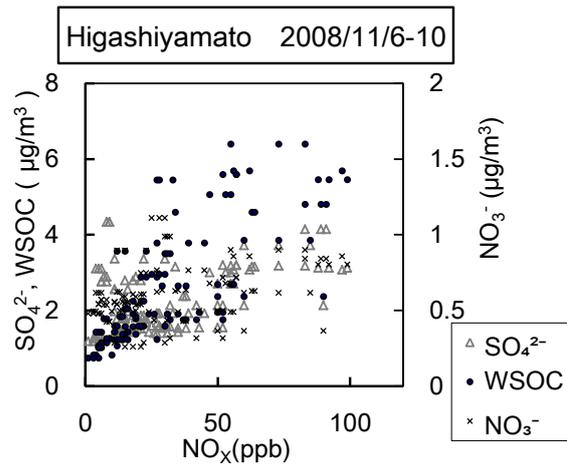


Fig. 2-13 Relation NO_x and SO_4^{2-} , WSOC, NO_3^- in fall, 2008.

2.3.7.2 冬季

冬季の $PM_{2.5}$ も秋季と同様、 NO_x との相関が高い場合が多かった (Fig. 2-14)。2月11日から14日の成分組成を Fig. 2-15 に示した。東大和と青梅には2月13日に高濃度硝酸塩のピークが見られたが、江東、狛江では見られなかった。高濃度硝酸塩のピークは秋季に江東にのみ見られたように、局地的なものであった。

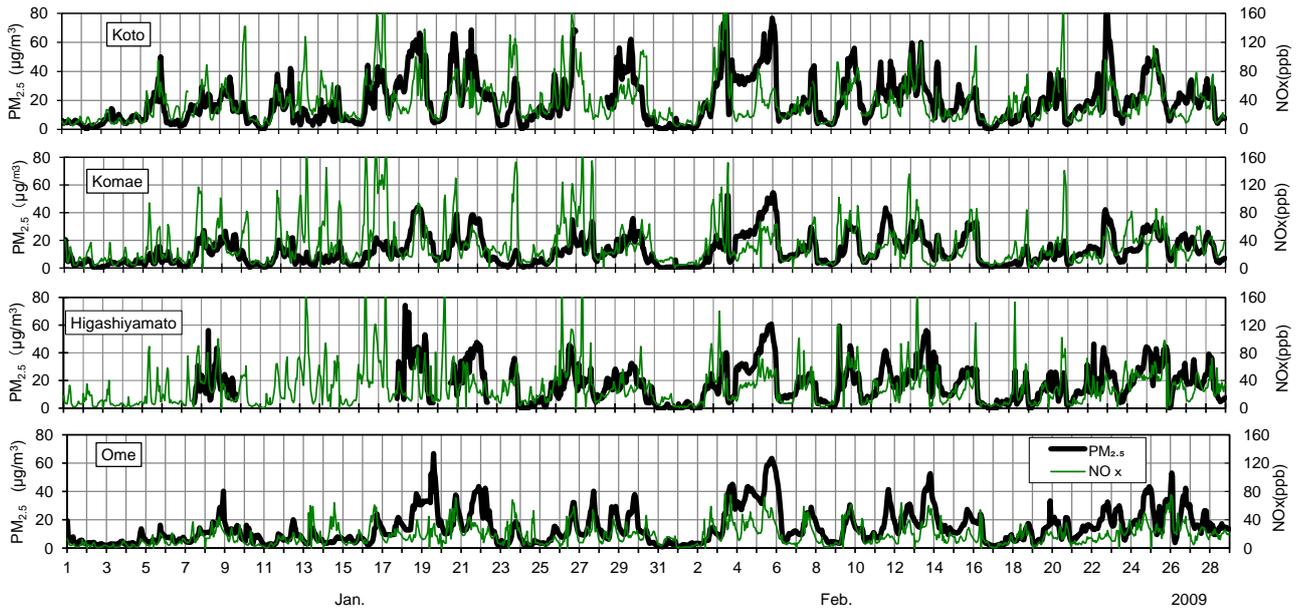


Fig.2-14 PM_{2.5} and NO_x concentrations in winter, 2008.

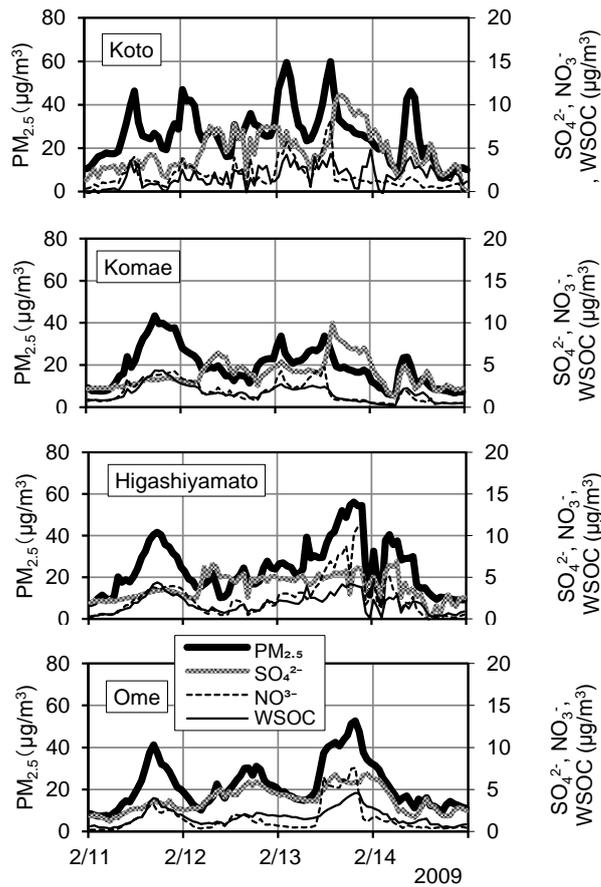


Fig.2-15 PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻, WSOC concentrations in winter, 2008.

2.3.7.3.春季

4月になると、Ox濃度が高くなってくるため、Fig.2-16には春季のPM_{2.5}とOx濃度を示した。夏季と同様に、Ox濃度が高い時にPM_{2.5}濃度も高くなる傾向が見えるが、2009年5月12日前後には、Fig. 2-16に示したように100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える高濃度PM_{2.5}が観測された。これはOx濃度との関係から見ても二次生成とは考えにくい。この時期の成分組成を分析しFig.2-17に示した。成分は硫酸塩の割合が特に高く、PM_{2.5}の質量濃度の25%程度を占めていた。春には、大陸に近い九州地方で煙霧と呼ばれる高濃度硫酸塩を含む粒子が問題になっている（山本ら，2008；山崎ら，2008）。Fig.2-18には、NOAA HYSPIRITを用いて、2009年5月13日5時東大和を起点として6日間の後方流跡線解析を行った結果を示した。これによると関東地方には西日本方面からの気塊が流れてきており、国内・国外を含む広域移流の影響が表れている可能性が考えられた。

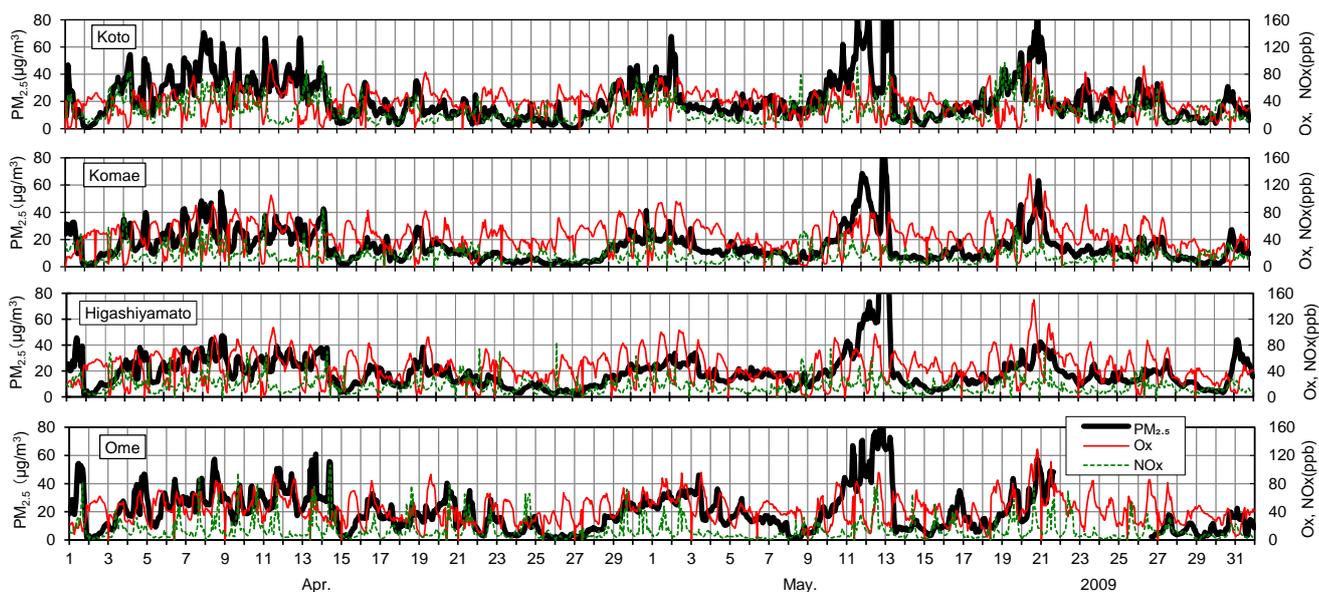


Fig. 2-16 PM_{2.5} and NOx concentrations in spring, 2009.

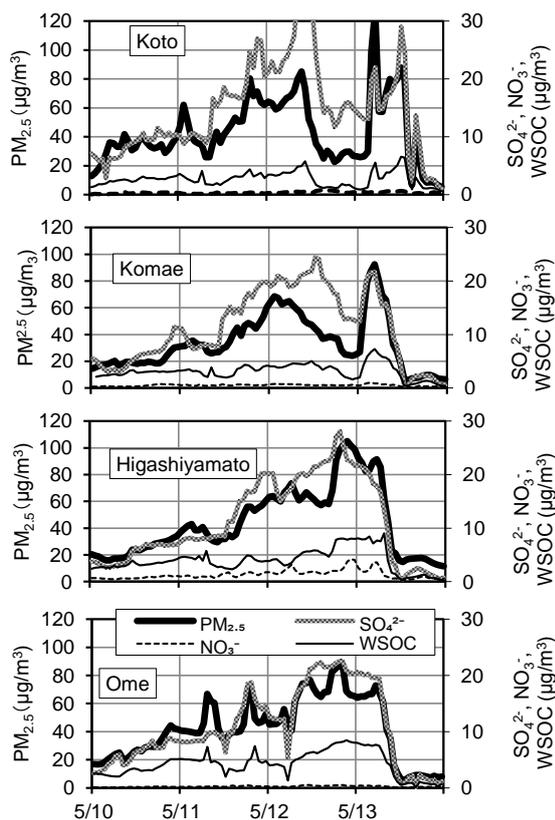


Fig. 2-17 PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻, WSOC concentrations in winter, 2008.

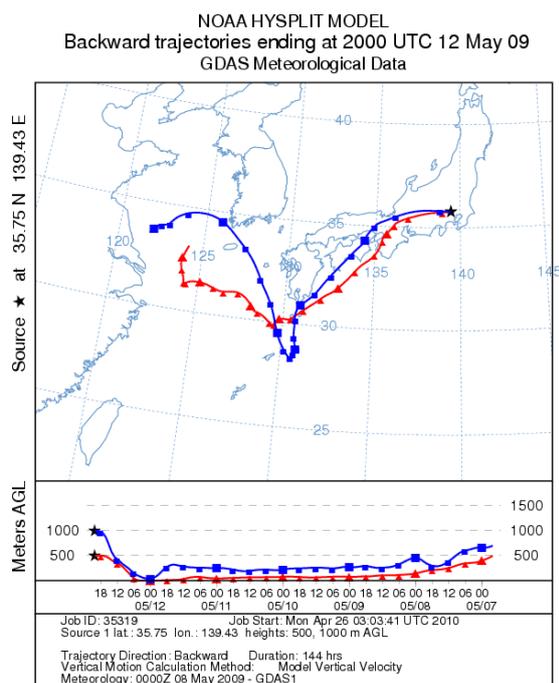


Fig.2-18 Back trajectory ending at 5:00, May13th, 2012, Higashiyamato.
 ■ : hight1000m ▲ : hight500m

2.4 まとめ

東京都において、PM_{2.5}の連続測定及びそのテープろ紙の分析、FRM ローボリウムサンプラーによるPM_{2.5}の採取・分析を行い、PM_{2.5}及びその構成成分(SO₄²⁻, NO₃⁻, WSOC)とO_x, NO_x等のガス成分濃度の関連を調査した。PM_{2.5}の測定には、β線/光散乱式の連続測定機を用い、そのテープろ紙を水溶性成分の分析に用いた。連続測定機の測定値はローボリウムサンプラーの測定値と一致することを確認した。

夏季のPM_{2.5}の濃度は、O_x高濃度が続くと高濃度になる傾向が見られた。SO₄²⁻もWSOC濃度もO_x濃度とともに上昇していたが、SO₄²⁻とO_xの関連は明確には見られなかった。一方、WSOCについては、O_x濃度が高く光化学反応の進行が進んだ地域において濃度が高くなる傾向が認められ、東京都内においても有機物の酸化による二次生成が起こっていると考えられた。今回解析した事例ではその量はPM_{2.5}の10%程度に及ぶと考えられた。WSOCとバイオマス燃焼の指標とされるK⁺の相関関係は冬には都心においても高かったが、夏には明確な関係は認められず、VOC等の二次生成

であることを示唆していた。

秋季、冬季の PM_{2.5} 濃度は、NO_x との相関が高い場合が多かった。成分組成では WSOC 濃度が NO_x 濃度と相関が高く、自動車排出ガスあるいはバイオマス燃焼由来の有機粒子と考えられた。また、硝酸塩が主のピークも観測されたが、局地的なものであった。

春季には全体としては O_x 濃度との関連が見られたが、100µg/m³ を越える高濃度の PM_{2.5} が観測され、これについては硫酸塩濃度が高いこと、流跡線解析から広域移流の影響と考えられた。

参考文献

Chow, J.C., Watson, J.G., Crow, D., Lowenthal, D. G. and Merrield, T.: Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements, *Aerosol Sci. Technol.*, **34**, 23-34 (2001).

萩野浩之, 小瀧美里, 坂本和彦: さいたま市における初冬季の微小粒子中のレボグルコサンと炭素成分, *エアロゾル研究*, **21**, 38-44 (2006).

長谷川就一, 若松伸司, 田邊潔, 小林伸治: 都市域におけるエアロゾル中炭素成分の実態, *エアロゾル研究*, **21**, 312-321 (2006a).

長谷川就一, 高橋克行, 西川雅高, 若松伸司: 冬季および夏季の PM_{2.5} モニタリング装置の並行測定試験, *大気環境学会第 47 回年会講演要旨集*, 1D1024 (2006b).

早崎将光, 大原利真, 黒川純一, 鶴野伊津志, 清水厚: 2007 年 5 月 8-9 日に発生した広域的な光化学オゾン汚染: 観測データ解析, *大気環境学会誌*, **43**, 225-237 (2008).

日置正, 中西 貞博, 向井 人史, 村野 健太郎: 日本海沿岸で粒径別連続採取したエアロゾル中の水可溶性イオン種および微量金属成分による長距離輸送現象の解析, *エアロゾル研究*, **21**, 160-175 (2006).

環境省: 大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})測定暫定マニュアル(改訂版)(2007a).

環境省: 微小粒子状物質暴露影響調査報告書, pp.156 (2007b).

関東地方環境対策推進本部大気環境部会浮遊粒子状物質調査会議: 平成 20 年度浮遊粒子状物質合同調査報告書 (2010).

唐澤正宜: SPM の挙動解析, *豊田中央研究所 R&D レビュー*, **35**, 21-30 (2000).

河村公隆: 大気中に存在する有機エアロゾルの組成分布と変質, *地球化学* **40**, 65-82 (2006).

近藤豊, 竹川暢之, 小池真, 宮崎雄三, 駒崎雄一: 都市域における炭素性エアロゾル

- 生成過程, エアロゾル研究, **21**, 287-296(2006).
- Kondo, Y., Miyazaki, Y., Takegawa, N., Miyakawa, T., Weber, J. Jimenez, J. L. Zhang, Q. and Worsnop, D. R.: Oxygeneated and water-soluble organic aerosol in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, **112**, D01203 (2007).
- Kondo, Y., Takegawa, N. Matsui, H., Miyakawa, T., Koike, M., Miyazaki, Y., Kanaya, Y., Mochida, M., Kuwata, M., Morino, Y. and Shiraiwa, M.: Formation and Transport of Aerosols in Tokyo in Relation to Their Physical and Chemical Properties: A Review, *J. Meteor. Soc. Japan*, **88**, 597-624 (2010).
- Kumagai, K., Iijima, A., Tago, H., Tomioka, A., Kozawa, K. and Sakamoto, K.: Seasonal characteristics of water-soluble oraganic carbon in atmospheric particles in the inland Kanto plain, Japan, *Atmos. Environ.*, **43**, 3345-3351(2009).
- 箕浦宏明, 森川多津子, 下紳朗, 島田悟, 大須賀肇太, 岡本敬義, 佐藤慎平, 坂本和彦, 小林伸治: JATOP PM_{2.5} 広域観測, 第 51 回大気環境学会年会講演要旨集, 535 (2010).
- Minoura, H., Takahashi, K., Chow, J. C. and Watson, J. G. : multi-year trend in fine and coarse particle mass, carbon, and ions in downtown Tokyo, Japan. *Atmos. Environ.*, **40**, 2478-2487 (2006).
- Miyazaki, Y., Kondo, Y., Takegawa, N., Komazaki, Y., Fukuda, M., Kawamura, K., Mochida, M., Okuzawa, K. and Weber, J.: Time-resolved measurements of water-soluble organic carbon in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, **111**, D23206 (2006)
- 溝畑朗, 真室哲雄: 境における待機浮遊粒子状物質中の諸元素の発生源の道程 (I), 大気汚染学会誌, **15**, 198-207 (1980).
- 中西貞博, 日置正, 筒井剛毅: 幹線道路沿線における微小粒子の挙動に関する研究—微小粒子中の成分の経時変化(I)—, 京都府保環研年報, **46**, 54-57 (2001).
- 大須賀肇太ら: 大気中微小粒子中のレボグルコサンと炭素成分に関する調査、第 50 回大気環境学会年会講演要旨集、p.526(2009).
- 大原利眞編: 光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究, 国立環境研究所研究報告, 203, pp.159 (2010).
- Satumabayashi,H., Kurita,H., Yokouchi,Y. and Ueda,H., *Atmos. Environ.*, **24A**, 1443-1450 (1990).
- 篠原政良, 水野祐介, 村尾直人, 太田幸雄: 夏季における PTFE/不織布メンブレン

- フィルタを用いた β 線吸収法及びFRM-LV標準測定法によるPM_{2.5}の計測, 大気環境学会誌, **43**, 301-306 (2008).
- 高橋克行, 箕浦宏明, 國見均, 坂本和彦: 東京都心の微小粒子と成分濃度の長期(1994-2004)変動, 大気環境学会誌, **43**, 315-322 (2008).
- 竹内淨, 井上俊明: テープろ紙を用いた川崎市におけるSPM高濃度時の無機粒子の二次生成に関する研究, 大気環境学会誌, **42**, 209-218(2007).
- 東京都環境局: 平成20年度大気汚染常時測定結果のまとめ(2010).
- 山本重一ら、福岡県における硫酸イオン濃度の推移について、第49回大気環境学会年会講演要旨集、p.286(2008).
- 山崎誠, 皆川孝子: PTFE テープろ紙上の硫酸塩を用いた福岡市における高濃度現象の事例解析, 第49回大気環境学会年会講演要旨集, 285 (2008).
- 米持真一, 梅沢夏実, 松本利恵, 武藤洋介: 騎西・鴻巣地域における秋から初冬季のPM_{2.5}汚染実態, 埼玉県環境科学国際センター報第1号, 100-105 (2000).
- 米持真一, 梅沢夏実, 磯部充久, 松本利恵, 深井順子, 城裕樹, 関根健司, 相沢和哉: マルチカスケードインパクト(MCI)サンプラーを用いた近年の道路沿道と一般環境における粒子状物質(PM_{2.5}及びPM_{2.5-10})の比較, 大気環境学会誌, **44**, 211-221(2009).
- Viana, M., López, J. M., Querol, X., Alastuey, A., García-Gacio, D., Blanco-Heras, G., López-Mahía, P., Piñeiro-Iglesias, M., Sanz, M. J., Sanz, F., Chi, X. and Maenhaut, W.: Tracers and impact of open burning of rice straw residues on PM in Eastern Spain, *Atmos. Environ.*, **42**, 1941-1957 (2008).
- 若松伸司: 都市・広域大気汚染の生成機構解明に関する研究, 大気環境学会誌, **36**, 125-136 (2001).

第三章 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法の開発

3.1 はじめに

PM_{2.5}に含まれる OC については、一次排出される燃焼由来の成分や、大気中で VOC 等から二次生成されてできる成分など、多種多様な発生源に由来するものが含まれている。PM_{2.5}削減対策を検討するためには、各発生源の指標となる成分の分析を行い、発生源の寄与割合等を求めていく必要がある。指標成分の例としては、有機物の燃焼起源として多環芳香族炭化水素 (PAHs) が古くから検討されている (Schauer et al., 1996; 嵐谷, 2007) ほか、エンジンオイルの指標としてのホパン (Simoneit, 1984) や、バイオマス燃焼の指標としてのレボグルコサンが近年注目されている (Simoneit et al., 1999; 萩野ら., 2006; 熊田ら, 2007)。また、二次生成粒子の指標としては、光化学反応でジカルボン酸が生成され、その存在量は最も低分子のシュウ酸が最も多いとされている (河村, 2006)。

粒子中の有機成分の測定では、溶媒抽出・ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) による分析を行うことが多い (Zhang et al., 2009)。溶媒抽出法では、極性の異なる成分を抽出するために、複数の溶媒を用いて抽出し、ろ過、濃縮後、極性成分を誘導体化して GC/MS 分析を行う (Mazurek et al., 1987)。溶媒抽出法は浮遊粒子状物質に対して多くの適用事例があるが、溶媒の種類、抽出方法、誘導体化試薬や条件については必ずしも統一されていない (Bi et al., 2008; Kleindienst et al., 2007; Stone et al., 2009)。特に、レボグルコサンについては、抽出溶媒 (Louchouart et al., 2009) やフィルタの種類 (Simpson et al., 2004) による回収率の差異、誘導体化試薬の種類や反応促進剤の有無による誘導体化率の比較 (Hsu et al., 2007)、回収率補正用の内標準物質の検討 (Zdrahal et al., 2002) 等、近年多数の報告が行われている。

溶媒抽出法は粒子中の有機成分の分析には非常に有効な手法であるが、複数かつ多量の溶媒の使用や、抽出、濃縮等の操作における対象成分の汚染や散逸の懸念、多大な労力と測定時間がかかるという問題もある。そのため近年、PAHs やアルカン等の非極性成分については、溶媒を使用せずに高温で分析成分を揮発させ、簡単な操作で高感度に分析できる加熱脱着 GC/MS 法の適用例が報告されている (Chow et al., 2007; Hays et al., 2007; Schnelle-Kreis et al., 2007; Sheesley et al., 2007; Bates et al., 2008; Ding et al., 2009; 柴田ら, 2010)。また、溶媒抽出法に比べて一般的に必要な試料量が少なくすむことから、ナノ粒子の成分分析にも適用されている (Fushimi et

al., 2007, 伏見ら, 2008)。

加熱脱着法の問題としては、高温で不安定な成分の熱分解や、試料のマトリックスの影響による脱着率の低下が懸念される。例えば、ディーゼル排気微粒子のような EC 濃度の高い試料では、5 環以上の PAHs はマトリックス効果により回収率が低くなることが指摘されている (Lavrich et al., 2007)。

また、GC カラムで分離できない極性成分は一般的な加熱脱着 GC/MS 法では分析が困難である。この場合、フィルタに誘導体化試薬を添加し、加熱脱着と同時に誘導体化ができれば操作が簡易で有効と考えられるが、これまでの検討事例は多くない (Chow et al., 2007)。熱分解装置付 GC/MS により、誘導体化試薬として水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を用いて 400°C~700°C の高温で誘導体化を行った例があるが、定性分析にとどまっている (Fabbri et al., 2002; Blazso et al., 2003)。キューリーポイント型熱分解装置付 GC/MS を用いた最近の研究 (Beiner et al., 2009) では、酢酸テトラメチルアンモニウムを用い 510°C、4 秒間の加熱で、炭素数 6~22 (以下、C6-C22 のように記す) の脂肪酸、C6-C10 のジカルボン酸等を定量できることが報告された。Sheesley et al. (2010) は、加熱脱着 GC/MS を用い、ジアゾメタンにより 360 °C、20 分間の脱着条件で、C25-C30 の脂肪酸、C6-C10 のジカルボン酸、数種類のベンゼンカルボン酸をメチル化し、非極性成分 (n-アルカン、PAHs、ホパン) との同時分析を行った。Orasche et al. (2011) は、フィルタの入ったライナーを GC の注入口に投入する直接加熱脱着 GC/TOFMS を用い、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド (MSTFA) により 300 °C、16 分間の脱着条件でレボグルコサン等広範な極性成分をシリル化し、非極性成分と同時分析できることを報告している。

加熱脱着と同時に誘導体化を行う手法は、以上のような数例の報告があるのみで、誘導体化試薬の種類や適用成分、脱着条件等の検討は十分とはいえない。特に、粒子中の存在量が多いと考えられる C2-C4 の低分子ジカルボン酸の分析例はみあたらないが、N, O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド (BSTFA) を用いて、浮遊粒子状物質の抽出液試料を GC 注入口において 220 °C で極短時間にシリル化できる報告 (Docherty et al., 2001) があり、加熱脱着 GC/MS によっても分析は可能と考えられる。

本研究では、加熱脱着 GC/MS を用いて、環境大気中の PM_{2.5} に含まれる低分子 (C2-C4) ジカルボン酸、フタル酸及びレボグルコサンを BSTFA によりシリル化して分析する、迅速で簡便な手法を検討した。さらに、同じシステムを用いて C20-C36 の

n-アルカン、17 α (H)、21 β (H)-ホパン、PAHs の分析条件も検討し、環境試料に適用した結果を報告する。

3.2 方法

3.2.1 加熱脱着チューブ内での誘導体化

使用した加熱脱着装置は、Perkinelmer 製 ATD650 である。加熱脱着チューブ内での誘導体化の概要を Fig. 3-1 に示した。チューブ（内径 4mm、長さ 89mm）はガラス製で、後述のように BSTFA の揮発の影響を抑えるため吸着剤である Tenax-TA を 50 mg 充填したものを使用した。フィルタ試料は、適当な大きさのポンチでくりぬいたものをチューブ内に挿入し、内標準試料を試料採取面に添加した。この場合の内標準は、GC への導入量の補正だけでなく、誘導体化操作の回収率の補正にも使用される。ここで、内標準を試料採取面に添加するのは、試料中の粒子への吸着等により誘導体化率が変わる場合でも、試料中の測定対象物質と内標準物質の誘導体化率をできるだけ揃えるようにするためである。これに窒素ガスを 80 mL/min で 10 分間流して乾燥した。次に、シリル化試薬を対象成分に対して過剰に（10 μ L 程度）添加し、さらに 30 秒間窒素ガスを流して石英ウールを詰めた。シリル化試薬はフィルタ全体が濡れるようにフィルタ上に添加した。これは、フィルタ上に試薬を添加すると、石英ウールに添加した場合に比べ、マロン酸のみであるがピーク面積が 1.4 倍ほど大きくなる傾向が見られたためである。標準溶液による検討の場合には、Tenax-TA をキャッピングしている上側の石英ウールにシリンジで溶液を注入した。

このチューブを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、最初にチューブ内吸着剤から空気及び水分を追い出すためヘリウムでパージするが、ここでは加熱前にシリル化試薬を揮発させないよう、ドライパージ機能によりヘリウムを 20 mL/min で 1 分間、脱着方向とは逆に流した。次に、Fig. 3-2 の流路図に示すように、Tenax-TA 側からヘリウムを 20 mL/min で流しながら設定温度（280~320 $^{\circ}$ C で検討）に加熱したヒートブロックをチューブに接触させることにより加熱し、一次脱着の操作を行った。この時、シリル化試薬が高温で気化しシリル化反応が進む。ここで揮発した成分は、5 $^{\circ}$ C に冷却したコールドトラップに捕集させた。コールドトラップは内径 2.8 mm で、Tenax-TA 20 mg を約 20 mm の長さに充填したものをを用いた。

次にコールドトラップを 300 $^{\circ}$ C まで 40 $^{\circ}$ C/秒で急速加熱し、捕集時とは反対側からヘリウムを流し GC/MS に導入した（二次脱着）。この時、シャープなピークを得るためにある程度のスプリットが必要となる。カラム流量制御は定圧モード（32 psi）にし、

初期カラム流量を 2.7 mL/min、スプリット流量を 20 mL/min とした。すなわち、カラムに導入されるのは全流量の 12 %である。

加熱脱着装置のバルブ温度、トランスファーライン温度は 280 °Cにセットした。

GC/MS は Agilent 製 7890A/5975C を使用し、分析条件は Table 3-1 に示した。

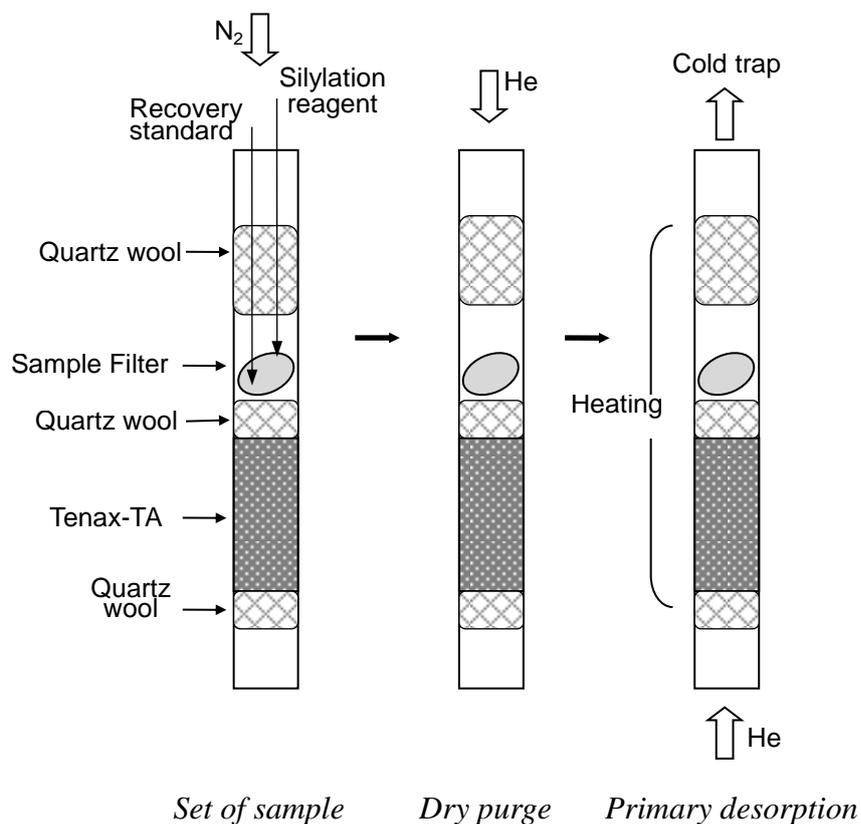


Fig. 3-1 Derivatization in the thermal desorption tube.

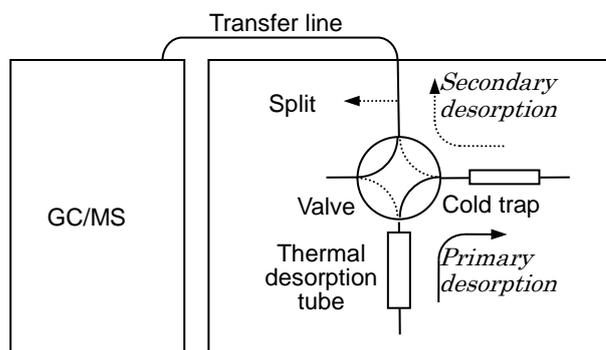


Fig. 3-2 Simplified flow diagram of the thermal desorber.

Table 3-1 Analytical condition of the GC/MS.

Column: Agilent DB-5MS 30 m, 0.25 mm I.D., 0.25 μ m f.t.
Oven temp. : 60 °C(5 min) – 10 °C/min – 325 °C(8 min)
Interface temp. : 280 °C
Ion source temp. : 280 °C
Ion source : EI 70 eV
Detection mode : SIM/SCAN

3.2.2 誘導体化条件の検討

誘導体化の条件検討には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸（和光特級）、レボグルコサン（東京化成）を酢酸エチル溶液として調整したもの（1~100 mg/L）を用いた。内部標準としては、コハク酸-d6、フタル酸-d4、レボグルコサン-d7（Cambridge Isotope Laboratory）を酢酸エチルに溶かしたものをを用いた。

シリル化試薬としては、BSTFA（沸点 142 °C）とトリメチルクロロシラン(TMCS、沸点 57 °C) の 99:1 混合試薬（Supelco）を用いた。BSTFA への TMCS の添加はレボグルコサン等の誘導体化率を高めることが報告されている（Hsu et al., 2007）。通常、BSTFA によるシリル化の液相反応では、BSTFA を過剰に加え、70 °C程度で 1~2 時間行われる。また、反応を促進するためにピリジンを加えることもあるが、これらの条件は必ずしも統一されていない（Pietrogrande et al., 2011）。今回検討した加熱脱着装置を用いた手法では、ヘリウムを流しながら加熱させるため反応時間が数分間と短く、できるだけ反応率を高く安定させることが必要である。ここでは、BSTFA 及びピリジン添加量、誘導体化温度（一次脱着時の温度）とその時に流すヘリウム流量を変化させて最適な条件を検討した。

なお、レボグルコサンについては、溶媒抽出後、誘導体化しなくても GC/MS 分析可能という報告がある（Jordan et al., 2006; Kleeman et al., 2008）が、今回用いた加熱脱着 GC/MS 法では誘導体化しないとピーク形状、感度とも、満足する結果は得られなかった。

3.2.3 非極性成分の分析条件

非極性成分として、C20~C38 の偶数 n-アルカン（GL サイエンス炭化水素定量用混合試料）、17 α (H), 21 β (H)-ホパン（Fluka）、PAHs16 成分標準試料（Supelco）を

イソオクタン溶液として標準溶液を作成し分析した。C21～C35 の奇数の n-アルカン を定量する場合には、GC の保持時間の前後の偶数アルカンのピーク面積の平均値を用いて検量線を作成した。内部標準としては、n-テトラコサン-d50、n-トリアコンタン-d62 (CDM Isotopes)、Acenaphthene-d10、Phenanthrene-d10、Chrysene-d12 (Supelco)を使用した。このうち、今回使用したシステムでは高沸点成分 (n-オクタトリアコンタン (C38))、Indeno(1,2,3-cd)pyrene、Dibenzo(a,h)anthracene、Benzo(ghi)perylene がテーリングにより定量が困難であったこと、一部 PAHs (Naphthalene、Acenaphthylene、Acenaphthene、Fluorene、Anthracene) については環境大気試料にはほとんど検出されなかったことから、分析対象としたのは C20～C36 の n-アルカン、17 α (H)、21 β (H)-ホパン、Phenanthrene、Pyrene、Fluoranthene、Benzo(a)anthracene、Chrysene、Benzo(b)fluoranthene、Benzo(k)fluoranthene、Benzo(a)pyrene とした。このうち Benzo(b)fluoranthene と Benzo(k)fluoranthene は分離が不十分であり、環境大気試料では Benzo(j)fluoranthene もピークが重なるため、これらのピーク面積を合算して Benzofluoranthene として算出した。

3.2.4 回収試験

実際の環境大気試料を用いて誘導体化を行う場合、試料量が多いとピーク形状が悪くなる傾向が見られた。また、加熱脱着において試料の種類及びその量によっては PAHs の脱着効率が低くなるという報告がある (伏見ら, 2008)。そこで、適正試料量を確認するため、PM_{2.5}を採取したフィルタを用いて添加回収試験を行った。

成分組成の異なる夏季及び冬季に PM_{2.5}を採取したフィルタ試料を、7.1~79 mm² (3~10 mm 径) のポンチでくり抜き、試料採取面に標準溶液を添加したもの (A)、フィルタ試料のみ (B)、標準溶液のみ (C)を分析した。標準の添加量はジカルボン酸及びレボグルコサンは各成分 50 ng、n-アルカン、17 α (H)、21 β (H)-ホパン、PAHs は各成分 20 ng とした。いずれも内標準溶液を添加した。回収率は、内標準物質については、ピーク面積を用いて (A と B の平均) /C により算出し、分析対象成分については、分析対象成分と内標準の面積比を用い、(A-B)/C により算出した。

3.2.5 粒子標準試料の分析

分析法の確からしさを確認するため、微小粒子標準試料 (National Institute of Standards and Technology (NIST) Standard Reference Material (SRM) 2786) を分

析した。この試料は、4 μm 以下の大気中微小粒子で、PAHs の保証値（一部参照値）、およびレボグルコサンの参照値が添付されている。この試料は粉末であるため、10～30 μg 程度を感度 1 μg の天秤で量り取り、7.1 mm^2 (3 mm 径) のポンチでくり抜いた石英繊維フィルタに菓さじで塗布したものを分析した。

3.2.6 環境試料への適用

東京都江東区にある東京都環境科学研究所及び東京都東大和市一般大気常時監視測定局において、FRM-2000 ローボリュウムサンプラを用い、 $\text{PM}_{2.5}$ を石英繊維フィルタに 16.7 L/min で 24 時間採取した試料を分析した。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。この試料については、質量濃度の他、炭素成分をサーマル・オプティカル・リフレクタンス法により分析した。また、水溶性有機炭素（WSOC）、イオン成分を、純水による抽出後、それぞれ TOC 計、イオンクロマトグラフにより分析した（上野ら, 2011）。

3.3 結果

3.3.1 加熱脱着チューブ内での誘導体化

今回用いたシリル化試薬（BSTFA）は揮発性が高いため、フィルタに試薬を添加してから加熱を始める間に揮散してしまうことが懸念された。実際に、予備試験では Tenax-TA を使用せず、ガラスキャピラリーに試薬を入れる方法（Itoh et.al., 2006）等を試みたが、ばらつきが大きかったり、オートサンプラでの連続分析では後の試料ほど誘導体のピーク面積が小さくなる傾向が見られた。そこで 2.1 で述べた Tenax-TA を用いる方法で誘導体化を行った。標準物質各 100 ng、BSTFA 10 μL を添加した捕集管 10 検体をオートサンプラにセットし、加熱温度 280 $^{\circ}\text{C}$ で自動分析した場合のピーク面積比の相対標準偏差は、シュウ酸は 19 %と比較的ばらつきが大きかったが、その他の成分は 5 %以下と良好な再現性が得られた。

3.3.2 誘導体化条件の検討

Fig. 3-3 に、誘導体化条件を変えた時の各成分のピーク面積の平均値（ $n=3$ ）及び標準偏差を示した。ピーク面積は各グラフの左側の条件の値（Fig. 3-3 (d)のみ 10 μL の値）で規格化してある。

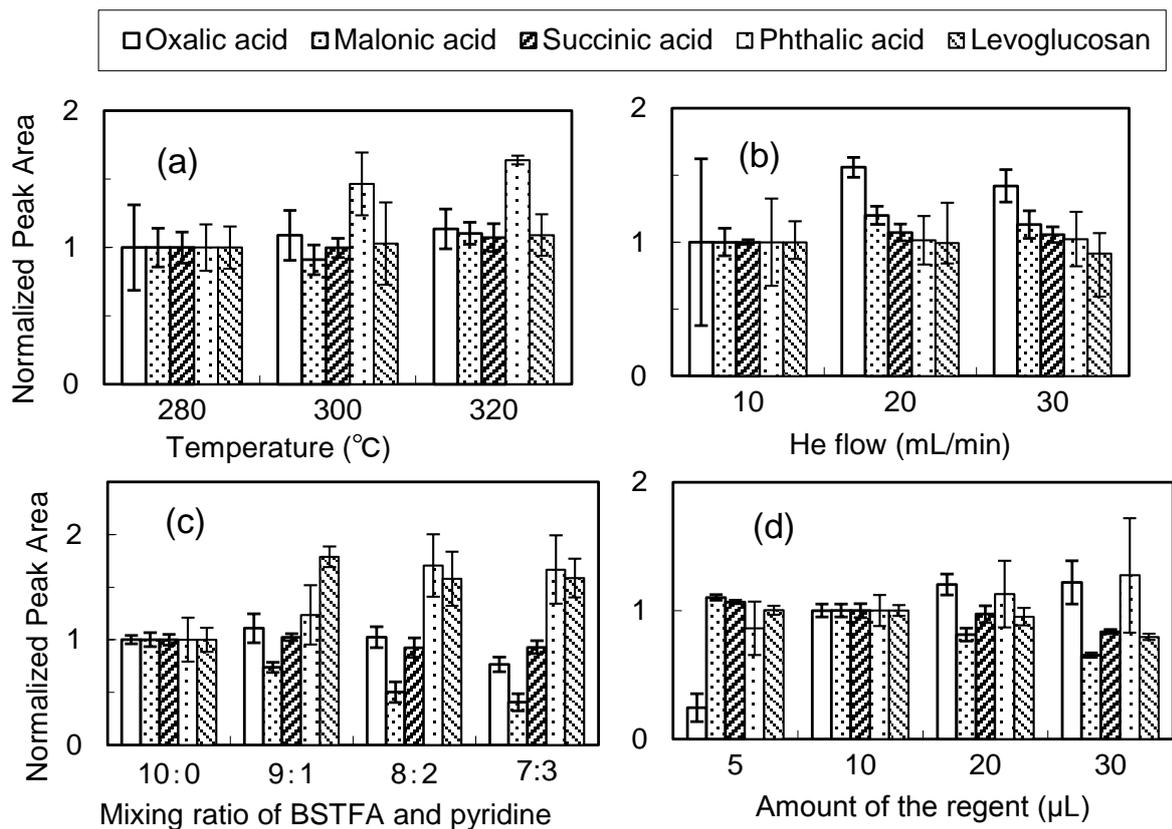


Fig.3-3 Effect of the optimization parameters on 10 minutes' derivatization yield. Error bar show the standard deviation (n=3).

- (a) He flow : 20 mL/min, BSTFA : 30 μ L, three different temperatures tested.
 (b) Temperature : 320 $^{\circ}$ C, BSTFA : 30 μ L, three different He flow rates tested.
 (c) Temperature : 320 $^{\circ}$ C, He flow rate : 20 mL/min, 30 μ L of BSTFA and Pyridine, four mixing rates tested.
 (d) Temperature : 320 $^{\circ}$ C, He flow rate : 20 mL/min, BSTFA and pyridine: 9:1, four volumes of the reagent tested.

最初に、誘導体化時（一次脱着時）の温度の影響を検討した。Fig. 3-3(a) は、BSTFA を 30 μ L 添加した標準試料を、ヘリウム流量 20 mL/min で 10 分間加熱した場合の誘導体化成分のピーク面積である。加熱温度は、加熱脱着装置のバルブの最高使用温度（300 $^{\circ}$ C）等を考慮すると、最高で 320 $^{\circ}$ C が適当と考えられたため、280~320 $^{\circ}$ C で検討した。その結果、大きな差異ではないが、320 $^{\circ}$ C の時にピーク面積が高くなる傾向が見られたため、これを最適の条件とした。

次に、Fig. 3-3(b) には、加熱温度 320 $^{\circ}$ C においてヘリウム流量を変えた場合のピーク面積を示した。原理的には、ヘリウム流量が少ないと、気化した BSTFA との反応時間が増加する一方、コールドトラップへの追い出しが不完全になり回収率が低下す

ると考えられる。Fig. 3-3(b) を見ると、10 mL/min ではシュウ酸の面積が小さくばらつきも大きかった。20 mL/min と 30 mL/min では大きな差はなかったが、ややばらつきが少ない 20 mL/min を最適条件とした。

Fig. 3-3(c) には、BSTFA とピリジンとの混合率を変化させた場合のピーク面積を示した。ピリジンはシリル化反応を促進することが知られているが、有機酸のシリル化では過剰の添加は効果が低くなるという報告がある (Pietrogrande et al., 2011)。Fig. 3-3(c) からは、フタル酸とレボグルコサンについては、ピリジン添加の効果が大きいことがわかる。一方、マロン酸は逆にピリジン添加によりピーク面積が小さくなった。また、全体的には、ピリジンを多くするとピーク面積は下がる傾向が見られたことから、混合比 9:1 が適当と考えられた。

Fig. 3-3(d) は、BSTFA:ピリジン(9:1) の添加量を変えて測定した結果である。シュウ酸は 5 μ L ではピーク面積が小さく、シリル化試薬が少ないと反応率が大きく下がると考えられた。一方、マロン酸、コハク酸、レボグルコサンはシリル化試薬が多いと逆にピーク面積が小さくなる傾向であった。フタル酸はシリル化試薬が多いとばらつきが大きくなった。また、多量のシリル化剤の添加は、ピーク形状の悪化や装置の汚染につながることから、ここでは 10 μ L にすることにした。

以上のことから、誘導体化の最適条件として、温度 320 $^{\circ}$ C、ヘリウム流量 20 mL/min、反応時間 10 min、BSTFA:ピリジン(9:1)添加量 10 μ L とした。

この条件において、一度分析した標準試料及び PM_{2.5} 試料にシリル化試薬のみを添加して再度分析した場合のピーク面積は最大でも最初の 5 %未満であり、未反応の成分の残存はほとんどないと考えられた。ただし、高濃度試料の後に低濃度試料を分析する場合はブランクをはさむ等の注意が必要である。

この条件で 1~200 ng の標準試料を分析し検量線を作成した。検量線は全濃度範囲では直線にはならなかったが、濃度範囲を 0~20 ng、20~200 ng に分けると直線として定量可能であった (Fig. 3-4, Table 3-2)。

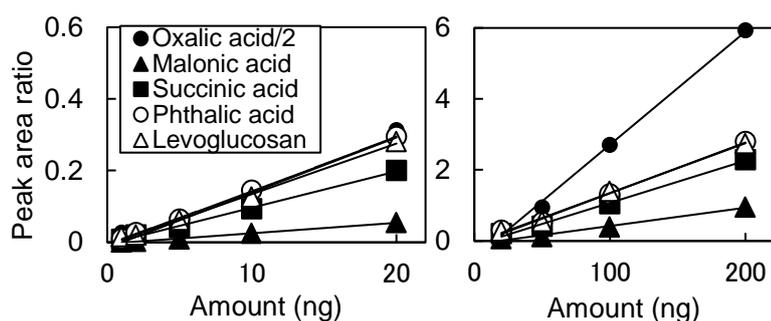


Fig. 3-4 Calibration curves of the TMS derivatives.

Table 3-2 Linearity of the calibration curves of the TMS derivatives.

	0-20ng			20-200ng		
	slope	intercept	r	slope	intercept	r
Oxalic acid	0.0308	-0.0314	0.977	0.0637	-0.9550	0.999
Malonic acid	0.0029	-0.0040	0.998	0.0051	-0.0977	0.995
Succinic acid	0.0101	-0.0047	0.999	0.0119	-0.1157	0.998
Phthalic acid	0.0150	-0.0065	0.999	0.0143	-0.0885	0.997
Levoglucosan	0.0141	-0.0069	0.998	0.0140	-0.0554	0.998

また、標準試料 1 ng を繰り返し分析し、標準偏差の 3 倍として求めた検出下限値を、保持時間 (RT)、MS のターゲットイオン、参照イオンとともに Table 3-3 に示した。なお、Table 3-3 において検出下限値が 0.3 ng の場合、ローボリュームサンプラの典型的な採取条件 (47 mm 径のフィルタに 16.7 L/min で 24 時間採取) で、試料量を後述の回収試験結果から 7.1 mm² (3 mm 径) のポンチでくり抜いたものとする、大気中濃度としては約 2 ng/m³ に相当し、後述する環境試料の濃度の最低レベル (数 ng/m³) と同程度の感度が得られた。検出下限値を誘導体化-加熱脱着法を用いた他の報告と比較すると、メチル化-加熱脱着 GC/MS を用いた方法 (Sheesly et al., 2010) では、フタル酸が 1.1 ng に対し、本手法は 0.4 ng と良好であった。MSTFA によるシリル化-GC/TOFMS を用いた方法 (Orasche et al., 2011) では、高性能な TOFMS を使用しており、フタル酸が 0.015 ng、レボグルコサンが 0.006 ng と、本手法の 0.4 ng に対し一桁以上高感度である。しかし、同報告での測定可能な最も低分子な有機酸はリンゴ酸 (炭素数 4 のヒドロキシ酸: HOOC-CH(OH)-CH₂-COOH) で検出下限 0.5 ng であり、低分子ジカルボン酸については本手法の方が優れているといえる。

Table 3-3 Retention time, target ions and limit of detection.

	RT (min)	Target ion	Qualifier ion	LOD (ng)
Oxalic acid	11.3	147	190,219	0.3
Malonic acid	12.8	233	147	0.2
Succinic acid	14.6	247	147	0.3
Phthalic acid	19.7	295	221	0.4
Levogluconan	19.8	204	217,333	0.4
C20	23.3	85	99	0.1
C22	25.2	85	99	0.09
C24	27.1	85	99	0.1
C26	28.8	85	99	0.1
n-Alkanes C28	30.4	85	99	0.1
C30	31.9	85	99	0.08
C32	33.5	85	99	0.2
C34	35.5	85	99	0.3
C36	38.2	85	99	0.2
17 α (H), 21 β (H)-Hopane	33.9	191	398,137	0.1
Phenanthrene	21.2	178	152,89	0.1
Pyrene	24.9	202	101,88	0.1
Fluoranthene	24.1	202	101	0.1
Benzo(a)anthracene	28.0	228	114	0.09
Chrysene	28.1	228	114	0.2
Benzo(a)fluoranthene	30.6	252	126,113	0.1
Benzo(a)pyrene	31.4	252	126,113	0.1

C for n-Alkanes indicates the carbon number.

LOD : Limit of detection

3.3.3 非極性成分の分析条件

n-アルカン、17 α (H)、21 β (H)-ホパン、PAHs については、基本的には通常加熱脱着法により分析が可能である。Fig. 3-5 には、脱着温度を変えた場合のピーク面積を示した。280 °Cでは、特に高沸点成分のばらつきが大きくなったが、300 °C以上ではピーク面積も増大しばらつきも小さくなった。したがって、誘導体化の分析条件と同じ320 °Cで測定が可能であった。ただし、本システムではオクタトリアコンタン(C38 n-アルカン)及び高沸点 PAHs についてはテーリングが大きく定量が困難であった。特に高沸点 PAHs については、同程度の沸点の n-アルカンよりも吸着しやすいと考えられ、バルブやトランスファーラインの改善が課題と思われた。

これらの非極性成分についても、一度分析した試料を再分析した場合のピーク面積はすべて5 %未満であり、未脱着の成分の残存は小さいと考えられた。

また、これらの成分は、BSTFA を添加しても大きな影響は見られず、極性成分との同時定量も可能と思われたが、実大気試料では後述する適用試料量が異なるため困難であった。

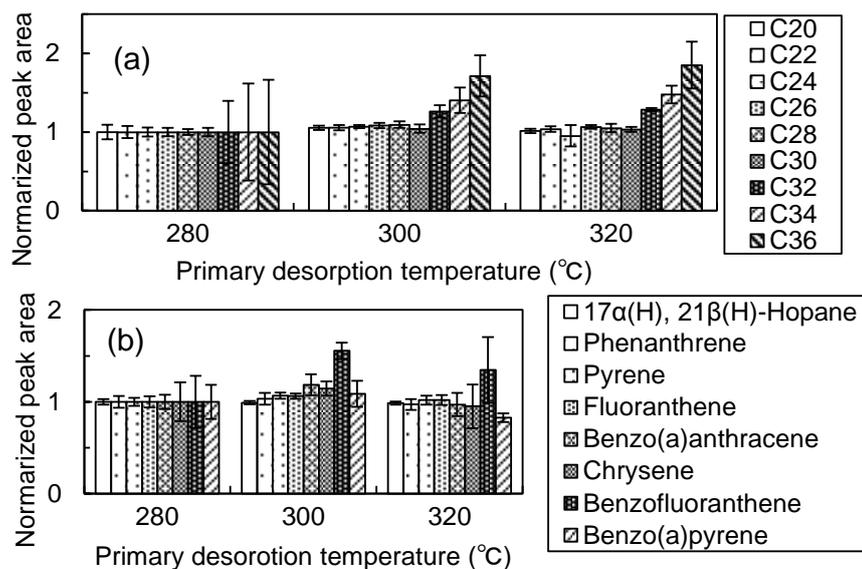


Fig.3-5 Effect of the temperature on peak area.

He flow rate: 20mL/min, Desorption time: 10min.

(a)n-Alkanes (b)Hopane and PAHs

これらの成分について、1~200 ng の標準試料を導入したところ、いずれの物質も相関係数 0.99 以上の良好な直線性が得られた。1 ng の試料を繰り返し分析し、標準偏差の 3 倍として求めた検出下限値を Table 3-3 に示した。なお、Table 3-3 において検出下限値が 0.1 ng の場合、典型的な採取条件（47 mm 径のフィルタに 16.7 L/min で 24 時間採取）で、試料量を後述の回収試験結果から 1 cm² (1 cm 角)のポンチで打ち抜いたものとする、大気中濃度としては約 0.05 ng/m³に相当する。通常 PAHs 等の微量成分の分析にはハイボリュームサンプラを使用する（小川ら, 2012）が、ローボリュームサンプラによる採取でも実際の大気中最低濃度レベルの感度を確保できた。

3.3.4 回収試験

Fig. 3-6 に、夏季に採取した同一のフィルタから 7.1 mm² (3 mm 径) と 20 mm² (5 mm 径) のポンチで打ち抜いた試料をそれぞれ分析したクロマトグラムを示した。導入量は PM_{2.5}としてそれぞれ 1.3 μg、3.7 μg である。Fig. 3-6 から、シュウ酸トリメチルシリル (TMS) 誘導体の後に溶出する硫酸 TMS 誘導体 (Butts et al., 1971) と思われる大きなピークが、それ以後に溶出する成分のピーク形状に影響を与えている可能性が考えられた。そのため、これらの成分のピーク形状が悪くならない範囲に試料量を調整する必要があった。

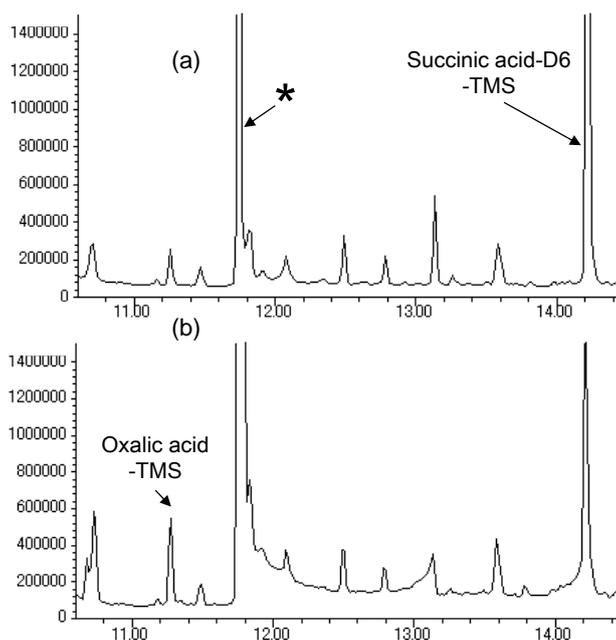


Fig. 3-6 Ion chromatograms (m/z:147) of the same sample.

Injection amount of PM_{2.5} : (a)1.3μg, (b)3.7μg.

* : presumed to be SO₄²⁻-TMS

Table 3-4(a) は、ジカルボン酸及びレボグルコサンについて、夏季及び冬季に PM_{2.5} 実試料を採取したフィルタについて、ポンチ径を変えることにより試料導入量を変えて回収試験を行った結果である。回収率は内標準物質についてはピーク面積から求めた回収率、測定対象物質は内標準によって補正した回収率である。測定対象物質と内標準の組み合わせは化合物名の後ろの数字で示した。Table 4 には装置に導入される主要成分の量も示した。夏季試料 (S1) では、PM_{2.5} としての導入量が 1.3 μg の場合、内標準の回収率はフタル酸-d4 とレボグルコサン-d7 が 30 %、58 %とやや低いものの、測定対象成分の回収率は 100 %に近く良好であった。しかし、試料量を 3.7 μg に増やすと内標準及び測定対象成分のピークがテーリングし回収率が著しく悪くなった。シュウ酸 TMS の保持時間は硫酸 TMS よりも早いため影響を受けないが、内標準のコハク酸-d6 のピーク面積が影響を受けるため回収率が悪くなっている。コハク酸、マロン酸の回収率がそれほど悪くないのは、内部標準のコハク酸-d6 と同様にピーク面積が変化したためである。フタル酸-d4 は保持時間は遅いが、マトリックス効果の影響を受けやすいためか、試料量が少ない場合の回収率も小さく、特にテーリングしやすい物質であった。冬季試料(W1)では、妨害の原因と考えられる硫酸塩濃度が低く、このような回収率低下は夏季のように顕著ではなかったが、試料量を増やすとレボグルコサンの回収率が悪くなった。レボグルコサン-d7 の回収率は夏季試料よりも小さく、夏季と

は別の要因、例えば EC 等のマトリックス効果の影響を受けている可能性が考えられる。なお、レボグルコサンについては、溶媒抽出法においても、石英のブランクフィルタに標準物質を注入した場合の回収率が、60 % (Zdrahal et al., 2002)、69 % (Simpson et al., 2004) という報告があり、レボグルコサンが粒子だけではなく石英フィルタにも吸着する可能性があることを示している。以上のように、極性成分の誘導体化については、共存物質の濃度やマトリックス効果等による妨害が現れる場合があることから、対象物質と回収率が最も一致すると考えられる対象物質の重水素置換体等を内標準物質として用いること、内標準の回収率を分析ごとに確認することが非常に重要と考えられる。

Table 3-4 Recoveries of recovery standards and the target compounds spiked on PM_{2.5} samples.

(a) Dicarboxylic acids and Levoglucosan					(b) n-Alkanes, Hopane and PAHs						
Filter No.	S1		W1		Filter No.	W2			W3		
Injection amount (µg)					Injection amount (µg)						
PM _{2.5}	1.3	3.7	2.3	6.3	PM _{2.5}	1.4	3.9	10	33		
EC	0.19	0.52	0.42	1.2	EC	0.23	0.63	1.6	3.7		
OC	0.25	0.70	0.55	1.5	OC	0.28	0.76	2.0	6.9		
SO ₄ ²⁻	0.49	1.4	0.27	0.76	SO ₄ ²⁻	0.17	0.46	1.2	6.4		
Recovery (%)					Recovery (%)						
Succinic acid-d6	1 *	90	34	95	69	Tetracosane-d50	4 *	101	102	116	101
Phthalic acid-d4	2 *	30	19	76	81	Triacontane-d62	5 *	98	99	113	103
Levoglucosan-d7	3 *	58	41	38	32	Phenanthrene-d10	6 *	102	101	108	104
Oxalic acid	1	109	2	110	109	Chrysene-d12	7 *	96	99	107	96
Malonic acid	1	95	129	89	116	C20	4	107	109	103	103
Succinic acid	1	112	111	101	102	C22	4	107	114	105	106
Phthalic acid	2	103	3	81	106	C24	4	107	108	100	102
Levoglucosan	3	112	111	92	65	C26	4	108	108	101	102
						n-Alkanes C28	5	109	109	102	98
						C30	5	108	107	101	103
						C32	5	107	108	106	103
						C34	5	107	107	105	103
						C36	5	108	107	110	102
						17α(H), 21β(H)-Hopane	5	99	102	92	98
						Phenanthrene	6	102	104	100	108
						Pyrene	7	102	102	98	104
						Fluoranthene	7	104	103	98	105
						Benzo(a)anthracene	7	103	104	102	113
						Chrysene	7	98	96	92	91
						Benzo(a)fluoranthene	7	96	97	95	110
						Benzo(a)pyrene	7	95	96	96	87

The numbers after the compound names show the combination of the internal standard and the target compound.

*Recovery of the recovery standards were calculated by the peak area.

実際の環境試料の分析では、夏季試料については、PM_{2.5}として 2 µg 程度、冬季試料では 4 µg 程度以下に抑えることを目安として試料量を調整し、テーリングが起こっていないこと、内標準の回収率が極端に悪くないことを確認した。この試料量は、47

mm 径のフィルタを用いてローボリュームサンプラで 24 時間採取した場合、概ね 3.1 ~7.1 mm² (2~3 mm 径) のポンチでくり抜いた試料量であり、試料が少なくすすむ反面、炭素数の多いジカルボン酸等の極微量成分の分析は困難と考えられた。

非極性成分については、上記のような試料量の問題は見られなかった。Table 3-4(b) には冬季試料について、試料量を大きく変えた場合の回収試験の結果を示したが、PM_{2.5} として 33 µg 導入しても、回収率は良好であった。n-アルカン及び PAHs はシュウ酸やレボグルコサンに比べ大気中の濃度が低いため、感度を上げるためには試料量を多くする必要がある。現実的には他の分析も行うため 47 mm のフィルタの 1/4 しか使用できない場合が多いこと、多量の試料の導入はシステムの汚染を招くため、1 cm² のポンチでくり抜いたものを使用することが適当と考えられた。

3.3.5 粒子標準試料の分析

通常のフィルタ試料の場合、内部標準の添加に際しては試料採取面に添加することにより粒子への吸着等の影響を補正できる。粒子標準試料 SRM2786 は粉末状であり、フィルタ上に均一に塗布することが困難であったが、シリンジで内部標準液を添加する際、可能な限りフィルタ上の粒子上に注入するようにした。

試料を 5 回分析した分析結果及び保証値及び参照値とともに Table 3-5 に示した。本手法では、Benzo(b)fluoranthene、Benzo(j)fluoranthene、Benzo(k)fluoranthene は分離が不十分のため合計値となっている。すべての成分の保証値(一部は参照値)との差異は概ね 30 %以内であった。SRM2786 の分析方法は、PAHs については複数の条件で分析されているが、基本的には数十 mg の試料を溶媒抽出し、DB-17 等の極性のあるカラムで GC/MS で分析している。レボグルコサンについては、30 mg の試料を溶媒抽出後、BSTFA+TMCS(99:1) を用い 75 °C で 1 時間誘導体化を行い、微極性の DB-5 で GC/MS 分析を行っている。今回用いた加熱脱着 GC/MS 法では、試料量が数十 µg と非常に少なく、秤量誤差も 10 %程度あると考えられるが、両者の値はよく一致した。

Table 3-5 Analytical result of SRM 2876.

	Certified value		This method (n=5)	
	Mass Fraction (mg/kg)		Mass Fraction (mg/kg)	SD RSD (%)
Levogluconan	465 ± 10	a	409 ± 91	22
Phenanthrene	3.34 ± 0.065	a	4.55 ± 0.63	14
Pyrene	8.01 ± 0.22		9.89 ± 0.99	10
Fluoranthene	10.28 ± 0.36		10.5 ± 1.4	13
Benzo(a)anthracene	4.82 ± 0.17		5.02 ± 1.01	20
Chrysene	6.82 ± 0.53		7.34 ± 1.12	15
Benzo(b)fluoranthene	7.51 ± 0.36		17.8 ± 1.56	b 9
Benzo(j)fluoranthene	4.37 ± 0.32			
Benzo(k)fluoranthene	3.48 ± 0.32			14
Benzo(a)pyrene	3.7 ± 0.13		3.7 ± 0.8	22

a : Reference value b : Sum of Benzo(b)fluoranthene, Benzo(j)fluoranthene and Benzo(k)fluoranthene

3.3.6 PM_{2.5} 環境試料への適用

Table 3-6 には、都内二地点で夏季及び冬季に採取した試料の、PM_{2.5} 及び各成分の地点別季節別濃度を示した。今回分析した有機成分のうち、最も高濃度であった成分はシュウ酸で、230～360 ng/m³ の範囲であった。レボグルコサンも高濃度であったが季節差が非常に大きく、最大は東大和・冬季の 260 ng/m³ であったが、最少は江東・夏季の 14 ng/m³ であった。マロン酸の濃度範囲は 23～28 ng/m³、コハク酸は 8～17 ng/m³、フタル酸は 9～14 ng/m³ であった。n-アルカン等の非極性成分の濃度レベルはこれより小さく、C₂₀～C₃₀ の n-アルカンで数 ng/m³ 程度、C₃₀ 以上の n-アルカン、17α(H), 21β(H)-ホパン、PAHs の濃度レベルは数百 pg/m³ であった。

Fig. 3-7 には、各成分の濃度 (n-アルカンと PAHs は合計値) 及び OC と WSOC を示した。シュウ酸については、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るが、冬季にも夏季の 8 割程度は存在していた。レボグルコサンは冬季には非常に高濃度になっており、冬季のバイオマス燃焼の影響が示唆された。これは関東地方で測定された報告 (Kumagai et al., 2010; 萩野ら., 2006) と一致する。夏季に低濃度であるのは、野焼きのようなバイオマス燃焼が少ないことや、大気中での分解の可能性が考えられる (Hoffmann et al., 2010; 熊谷, 2011)。今回測定した有機成分の合計値は 390～680 ng/m³ であり、OC の 1.4 倍 (環境省, 2007) を有機粒子とするとその 13 %程度に相当するが、OC、WSOC の変動とはよく一致していた。以上のことから、夏季と冬季では極性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中心で、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夏季よりも高濃度になっている可能性がある。

Table 3-6 Concentration of PM_{2.5} and the components in summer and winter samples .

(μg/m ³)	summer						winter					
	Koto (n=10)			Higashiyamato (n=10)			Koto (n=7)			Higashiyamato (n=7)		
	ave.	min.	max.	ave.	min.	max.	ave.	min.	max.	ave.	min.	max.
PM _{2.5}	18.6	8.4	30.3	15.5	9.7	21.2	25.3	10.7	47.4	24.8	13.2	51.2
EC	2.1	1.0	3.9	1.4	0.74	2.1	2.5	1.0	4.3	2.7	1.2	4.6
OC	2.7	1.8	5.5	2.6	1.1	4.1	3.7	1.8	6.0	4.4	2.5	8.3
WSOC	1.6	0.86	3.7	1.8	1.0	3.2	2.5	1.4	4.3	2.7	1.4	5.2
(ng/m ³)												
Oxalic acid	360	130	780	270	120	400	240	110	410	230	120	330
Malonic acid	23	12	34	25	10	35	27	12	44	28	11	40
Succinic acid	8.0	4.2	16	9.4	5.0	15	17	5.1	49	12	4.7	30
Phthalic acid	9.1	5.9	16	13	5.8	29	14	3.1	38	10	5.3	26
Levoglucosan	14	0.97	77	34	11	63	200	29	520	260	68	600
n-Alkanes												
C20	0.11	0.06	0.17	<0.05	<0.05	<0.05	0.70	0.35	0.93	5.1	0.26	30
C21	0.09	0.05	0.17	0.07	0.07	0.07	1.2	0.66	1.9	7.8	0.54	35
C22	0.29	0.18	0.40	0.16	0.05	0.54	2.4	1.1	3.8	9.2	1.5	33
C23	1.2	0.92	1.5	0.68	0.28	1.8	3.3	1.4	5.6	8.4	1.4	22
C24	2.7	1.8	3.1	1.8	1.0	3.5	3.7	1.4	5.5	7.3	1.5	16
C25	4.1	2.9	5.5	2.7	1.1	4.0	3.8	1.7	6.2	5.0	1.5	9.6
C26	4.1	2.5	5.4	2.9	1.6	3.6	2.7	1.2	4.6	3.1	1.1	5.5
C27	3.1	1.6	4.0	2.3	1.3	3.4	2.8	1.1	5.8	3.0	1.4	4.8
C28	2.5	0.96	3.9	1.4	0.77	2.2	2.0	0.71	4.1	1.8	0.80	2.9
C29	2.2	1.0	3.3	1.7	0.83	2.3	3.4	1.1	8.2	3.6	1.7	7.0
C30	1.3	0.52	2.3	0.78	0.40	1.2	1.6	0.53	3.3	1.7	0.79	2.9
C31	2.3	1.2	4.3	1.9	1.1	3.1	4.0	1.4	8.4	4.2	2.0	8.0
C32	0.88	0.32	1.6	0.57	0.27	0.99	1.0	0.24	2.1	1.1	0.50	1.9
C33	0.95	0.54	1.9	0.75	0.38	1.2	1.7	0.55	3.8	1.8	0.86	3.5
C34	0.39	0.16	0.58	0.21	0.10	0.41	0.39	0.13	0.92	0.44	0.17	0.86
C35	0.21	0.12	0.40	0.22	0.20	0.23	0.51	0.08	1.2	0.44	0.11	1.1
C36	0.22	0.11	0.38	0.19	0.15	0.23	0.35	0.21	0.73	0.34	0.10	0.58
17α(H), 21β(H)-Hopane	0.22	0.09	0.41	0.18	0.10	0.27	0.23	0.08	0.41	0.16	0.06	0.26
Phenanthrene	0.10	0.05	0.15	0.07	0.04	0.12	0.28	0.10	0.52	0.38	0.15	0.62
Pyrene	0.18	0.07	0.31	0.10	0.05	0.21	0.44	0.21	0.68	0.55	0.36	0.73
Fluoranthene	0.18	0.06	0.36	0.11	0.06	0.26	0.51	0.24	0.78	0.58	0.40	0.78
Benzo(a)anthracene	0.16	0.08	0.26	0.08	0.05	0.16	0.40	0.08	0.66	0.97	0.17	2.3
Chrysene	0.24	0.05	0.53	0.13	0.06	0.26	0.50	0.17	0.89	0.62	0.30	0.94
Benzo(b)fluoranthene	0.60	0.23	1.1	0.38	0.24	0.63	1.2	0.40	2.5	1.9	1.1	3.2
Benzo(a)pyrene	0.32	0.06	0.68	0.12	0.05	0.20	0.51	0.07	0.92	0.76	0.13	1.7

C for n-Alkanes indicates the carbon number.

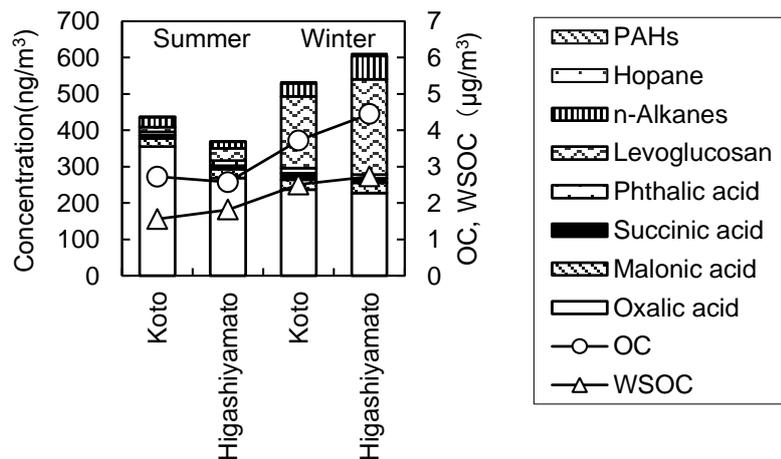


Fig. 3-7 Average concentrations of the organics in PM_{2.5}.

Fig. 3-8 には n-アルカン等非極性成分の地点別季節別平均値を示した。n-アルカンについては、夏季には地点間の差異は小さく、C25 及び C26 の濃度が最も高かった。冬季には気温が低いため夏季よりも低沸点側の濃度が大きくなることは他の観測事例（国立環境研究所, 2001; Bi et al., 2003）からも予想される。しかし、東大和の C20～C24 の濃度は江東に比べて非常に高く、局地的な発生源の影響を受けている可能性を示唆していた。例えば、ディーゼル排気微粒子の n-アルカンは C20～22 の濃度が高いという報告があり (Shah et al., 2005)、その影響も考えられるが、同様にディーゼル車から排出されるといわれている PAHs については、濃度は東大和のほうが高かったものの、PAHs 間の濃度比には明確な差異は見られなかった。酸化触媒の装着等、近年の自動車排出ガス対策により PAHs はかなり削減されることが報告されており (柴田ら, 2010)、明確な結論を得るためには最近の発生源の情報を精査する必要がある。また、C29、C31 の奇数アルカンは濃度が高い傾向にあるが、これらはワックス等植物起源の影響が表れている可能性がある (小川ら, 2012; 国立環境研究所, 2001)。

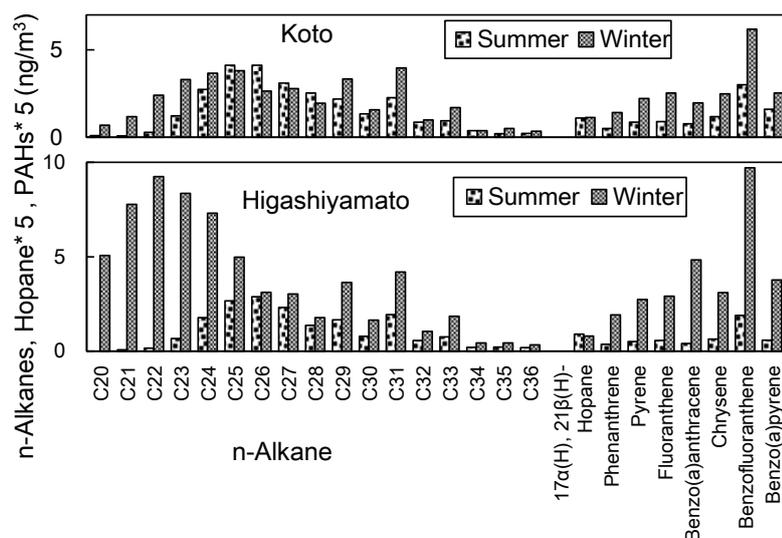


Fig. 3-8 Average concentrations of non-polar compounds in PM_{2.5}.

3.4 まとめ

加熱脱着装置を用いて PM_{2.5} 中のジカルボン酸、レボグルコサンを誘導体化して分析する迅速で簡便な手法を確立した。この手法は、適正試料量に制約があり極微量成分の分析には向かないが、溶媒を使わず、前処理操作がほとんど不要であり簡易分析手法としては有効と考える。同時分析は困難であるものの、n-アルカン、PAHs 等の非極性成分についても同じシステムで分析可能であった。

この手法を用いて東京都内の環境試料に適用した結果、夏季と冬季では成分組成が大きく異なること、n-アルカンの濃度パターンは複数の発生源の影響を受けていることが示唆され、本手法は有機成分の発生源寄与等の検討に有効と考えられる。

参考文献

嵐谷奎一：多環芳香族炭化水素分析に関する研究，大気環境学会誌，42，143-161 (2007)。

Bates, M., Bruno, P., Caputi, M., Caselli, M., Gennaro, G., Tutino, M., : Analysis of polycyclic hydrocarbons (PAHs) in airborne particles by direct sample introduction thermal desorption GC/MS, *Atmos. Environ.*, **42**, 6144 - 6151 (2008)。

Beiner, K., Plewka, A., Haferkorn, S., Iinma, Y., Engewald, W., Herrmann, H.: Quantification of organic acids in particulate matter by coupling of thermally assisted hydrolysis and methylation with thermodesorption-gas

- chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **1216**, 6642 - 6650 (2009).
- Bi, X., Sheng, G., Peng, P., Chen, Y., Zhang, Z., Fu, J.: Distribution of particulate- and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China, *Atmos. Environ.*, **37**, 289 - 298 (2003).
- Bi, X., Simoeit, B. R. T., Sheng, G., Ma, S., Fu, J.: Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols, *Atmos. Res.* **88**, 256 - 265 (2008).
- Blazso, M., Janitsek, S., Gelencer, A., Artaxo, P., Graham, B., Andreae, M. O.: Study of tropical organic aerosol by thermally assisted alkylation-gas chromatography mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **68-69**, 351 - 369 (2003).
- Butts, W. C., Rainey, Jr., W. T.: Gas chromatography and mass spectrometry of the trimethylsilyl derivatives of inorganic anions, *Anal. Chem.*, **43**, 538 - 542 (1971).
- Chow, J. C., Yu, J. Z., Watson, J. G., Ho, S. S., Bohannon, T. L., Hays, M. D., Fung, K. K.: The application of thermal methods for determining chemical composition of carbonaceous aerosols: A review, *J. Environ. Sci. Health A*, **42**, 1521 - 1541 (2007).
- 中央環境審議会大気環境部会：微小粒子状物質環境基準専門委員会報告 (2009).
- Ding, L. C., Ke, F., Wang, D. K. W., Dann, T., Austin, C. C.: A new direct thermal desorption-GC/MS method: Organic speciation of ambient particulate matter collected in Golden, BC, *Atmos. Environ.*, **43**, 4894 - 4902 (2009).
- Docherty, K. S., Ziemann, P. J.: On-line, inlet-based trimethylsilyl derivatization for gas chromatography of mono- and dicarboxylic acids, *J. Chromatogr. A*, **921**, 265 - 275 (2001).
- Fabbri, D., Prati, S., Vassura, I.: Molecular characterization of organic material in air fine particles (PM₁₀) using conventional and reactive pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, *J. Environ. Monit.*, **4**, 210 - 215 (2002).
- Fushimi, A., Tanabe, K., Hasegawa, S., Kobayashi, S.: Investigation of characterization method for nanoparticles in roadside atmosphere by thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry using a pyrolyzer, *Sci. Total Environ.*, **386**, 83 - 92 (2007).

- 伏見暁洋, 長谷川就一, 藤谷雄二, 高橋克行, 斉藤勝美, 田邊潔, 小林伸治: 加熱脱着 GC/MS によるディーゼル排気および大気中ナノ粒子の有機成分分析, エアロゾル研究, **23**, 163-171 (2008).
- Hays, M. D., Lavrich, R. J.: Developments in direct thermal extraction gas chromatography – mass spectrometry of fine aerosol, *Trends Analyt. Chem.*, **26**, 88 - 102 (2007).
- 萩野浩之, 小瀧美里, 坂本和彦: さいたま市における初冬季の微小粒子中のレボグルコサンと炭素成分, エアロゾル研究, **21**, 38-44 (2006).
- Hoffmann, D., Tilgner, A., Iinuma, Y., Herrmann, H.: Atmospheric stability of levoglucosan: A detailed laboratory and modeling study, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 694 - 699 (2010).
- Hsu, C. L., Cheng, C. Y., Lee, C. T., Ding, W. H.: Derivatization procedures and determination of levoglucosan and related monosaccharide anhydrides in atmospheric aerosols by gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta*, **72**, 199 - 205 (2007).
- Itoh, N., Tsoa, H., Ibusuki, H.: In-tube silylation in combination with thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry for the determination of hydroxyl polycyclic aromatic hydrocarbons in water, *Analytica Chimica Acta*, **555**, 201 - 209 (2006).
- Jordan T. B., Seen, J. S., Jacobsen, G. E.: Levoglucosan as a atmospheric tracer for wood smoke, *Atmos. Environ.*, **40**, 5316 - 5321 (2006).
- 環境省: 微小粒子状物質暴露影響調査報告書, p.156 (2007).
- 環境省: 平成 22 年度大気汚染状況について ~微小粒子状物質 (PM_{2.5})~, (2012).
- 河村公隆: 大気中に存在する有機エアロゾルの組成分布と変質; 地球化学, **40**, 65-82 (2006).
- Kleeman M. J., Robert, M. A., Riddle, S. G., Fine, P. M., Hays, M. D., Schauer, J. J., hnigan, M. P.: Size distribution of trace organic species emitted from biomass combustion and meat charbroiling, et al., *Atmos. Environ.*, **42**, 3059 - 3075 (2008).
- Kleindienst, T. E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenber, J. H., Lewis, C. W., Bhave, P. V., Edney, E. O.: Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US

- location, *Atmos. Environ.*, **41**, 8288 - 8300 (2007).
- 国立環境研究所：大気エアロゾルの計測手法とその環境影響評価手法に関する研究、
国立環境研究所特別研究報告 SR-43-2001 (2001).
- Kumagai, K., Iijima, A., Shimoda, M., Saitoh, Y., Kozawa, K., Hagino, H., Sakamoto, K.: Determination of carboxylic acids and levoglucosane in fine particles in the Kanto Plain, Japan, for source apportionment of organic aerosols. *Aerosol and Air Quality Research*, **10**, 282 - 291 (2010).
- 熊谷貴美代：関東内陸部における大気中炭素性エアロゾルの特性および粒子状物質汚染に関する研究，エアロゾル研究，**26**，315-320 (2011).
- 熊田英峰，兼保直樹，Kang, C., 後藤優，内田達也，都筑幹夫，藤原祺多夫：韓国済州島ハルラ山における燃焼起源分子マーカーの季節変動，地球化学，**41**，135-143 (2007).
- Lavrich, R. J., Hays, M. D.: Validation studies of thermal extraction-GC/MS applied to source emission aerosols. 1. Semivolatile analyte – Nonvolatile matrix interactions, *Anal. Chem.*, **79**, 3635 - 3645 (2007).
- Louchouart, P., Kuo, L. J., Wade, T. L., Sahantz, M.: Determination of levoglucosan and its isomers in size fractions of aerosol standard reference materials, *Atmos. Environ.*, **43**, 5630 - 5636 (2009).
- Mazurek, M. A., Simoet, B. R. T., Cass, G. R., Gray, H. A.: Quantitative high-resolution gas chromatography/Mass spectrometry analyses of carbonaceous fine aerosol particles, *Intern. J. Environ. Ana. Chem.*, **29**, 119 - 139 (1987).
- 小川佳美，兼保直樹，佐藤圭，高見昭憲，林政彦，原圭一郎，畠山史郎：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，**47**，18-25 (2012).
- Orasche, J., Schnelle-Kreis, J., Abbaszade, G., Zimmermann, R.: Technical Note: In-situ derivatization thermal desorption GC-TOFMS for direct analysis of particle-bound non polar and polar organic species, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 8977 - 8993 (2011).
- Pietrogrande, M. C., Bacco, D.: GC-MS analysis of water-soluble organics in atmospheric aerosol : Response surface methodology for optimizing silyl-derivatization for simultaneous analysis of carboxylic acids and sugars,

Anal. Chim. Acta, **689**, 257 - 264 (2011).

Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R.: Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmos. Environ.*, **30**, 3837 - 3855 (1996).

Schnelle-Kreis, J., Sklorz, M., Orasche, Strolzel, M., Peters, A., Zimmermann, R.: Semi volatile compounds in ambient PM_{2.5}. Seasonal trends and daily resolved source contributions, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 3821 - 3828 (2007).

Shah, S. D., Ogunyoku, T. A., Miller, I. W., Cocker III, D. R.: On-load emission rates of PAH and n-alkane compounds from heavy-duty diesel vehicles, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5276 - 5284 (2005).

Sheesley, R. J., Schauer, J. J., Meiritz, M., DeMinter, J. T., Bae, M. S., Turner, J. R.: Daily variation in particle-phase source tracers in an urban atmosphere, *Aerosol Sci. Technol.*, **41**, 981-993 (2007).

Sheesley, R. J., Deminter, J. T., Meiritz, M., Snyder, D., Schauer, J. J.: Temporal trends in motor vehicle and secondary organic tracers using in situ methylation thermal desorption GCMS, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 9398 - 9404 (2010).

柴田慶子, 柳沢伸浩, 田代欣久, 坂本和彦: ディーゼル排気粒子中多環芳香族炭化水素の排出特性—酸化触媒の効果—, *大気環境学会誌*, **45**, 144-152 (2010).

Simoneit, B. R. T.: Organic matter of the troposphere-III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States, *Atmos. Environ.*, **18**, 51 - 67 (1984).

Simoneit, B. R. T., Schauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W. F., Cass, G. R. : Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmos. Environ.*, **33**, 173 - 182 (1999).

Simpson, C. D., Bethany, L. D., Katz, S., Kalman, D. A.: Determination of levoglucosan in atmospheric fine particulate matter, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **54**, 689 - 694 (2004).

Stone, E. A., Zhou, J., Snyder, D. C., Rutter, A. P., Meiritz, M., Schauer, J. J.: A comparison of summertime secondary organic aerosol source contributions at contrasting urban locations, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 3448 - 3454 (2009).

上野広行, 秋山薫, 石井康一郎, 三好猛雄, 横田久司, 名古屋 俊士, 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**, 124 -130 (2011).

Zdrahal, Z., Oliveira, J., Vermeylen, R., Claeys, M., Maenhaut, W.: Improved method for quantifying levoglucosan and related monosaccharide anhydrides in atmospheric aerosols from urban and tropical locations, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 747 - 753 (2002).

Zhang, Y., Schauer, J. J., Stone, E. A., Zhang, Y., Shao, M., Wei, Y., Zhu, X. : Harmonizing molecular Marker Analyses of organic aerosols, *Aerosol Sci. Technol.*, **43**, 275 - 283 (2009).

第四章 東京都内における PM_{2.5} 中有機成分の動態及び発生源寄与

4.1 はじめに

都内 PM_{2.5} に含まれる有機成分の挙動や発生源寄与に関する情報を得るために、第三章で開発した手法を都内 PM_{2.5} 環境試料及び種々の発生源試料に適用した。環境試料は、東京都が 2010 年度 4 季に採取し、基本的な成分分析を行った試料（三好ら，2009）とした。東京都の環境調査は区部と多摩部でそれぞれ一般環境大気測定局と自動車排出ガス測定局で行われており、PM_{2.5} の大きな発生源の一つである自動車について考察を行うことができる。発生源試料としては、東京都が 2008 年度、2009 年度に採取した試料（東京都微小粒子状物質検討会，2011）を用いた。

PM_{2.5} に含まれる有機成分の濃度レベル、季節変動、地点間の差異を検討し、二次生成粒子の成分の挙動を明らかにするとともに、発生源試料中の指標成分濃度から発生源寄与について検討した。発生源寄与としては、特にこれまで国内ではほとんど情報のない、バイオマス燃焼、葉の摩擦生成物、タバコ等の一次粒子について考察を行った。

4.2 方法

4.2.1 環境試料

東京都が実施している成分分析の調査地点は、足立区綾瀬一般環境大気測定局、亀戸自動車排出ガス測定局、町田市中町一般環境大気測定局、甲州街道国立自動車排出ガス測定局である (Fig. 4-1)。

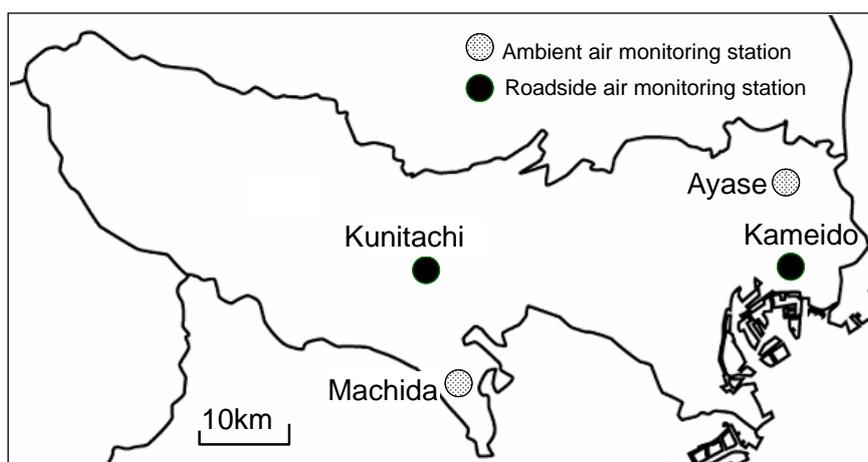


Fig.4-1 Sampling location for PM_{2.5} chemical analysis.

本研究で有機成分を分析した試料は、2010 年度に採取された四季各 1 週間分（4/19-4/25、7/26-8/1、11/5-11/11、2/2-2/8）とした。この試料は、各地点に PM_{2.5} ローボリュームサンプラー（柴田科学 LV-250 型）を 2 台設置し、16.7L/min で 23.5 時間（9:30～翌 9:00）、直径 47mm の PTFE フィルター及び石英繊維フィルターに PM_{2.5} を採取したものである。PM_{2.5} の質量濃度は、PTFE フィルターを温度 21.5°C ± 1.5°C、相対湿度 50% ± 5% 及び 35% ± 5% に保たれた恒温恒湿の部屋に 24 時間以上放置した後、感度 1 µg を有する天秤を用いて秤量された。

4.2.2 発生源試料

東京都が 2008 年度、2009 年度に採取した発生源試料（東京都微小粒子状物質検討会、2011）のうち、Table 4-1 に示す試料を分析した。

燃焼施設等の発生源における PM_{2.5} の試料採取法は、ISO 化の動きはあるものの我が国では確立されたものがない（上野ら、2010）。そこで、この試料の採取にあたっては、JIS K0302（排ガス中のダスト粒径分布の測定方法）に規定されている円形多孔ノズル式カスケードインパクト（アンダーセンスタックサンプラー）を用いた。通常は 8 枚ある分級板をすべて使用するが、これを選択的に用い（使用しない段はスぺーサーを用いた）、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} に相当する粒径分がインパクトを通過してバックアップフィルターに採取されるようにした。バックアップフィルターとしては PTFE フィルター及び石英繊維フィルターを用いた。

土壌、ロードダストの試料については、都内の公園の土壌及び自動車排出ガス測定局近傍の道路粉塵を採取し、アクリル製のチャンバー内で再飛散させて PM_{2.5} ローボリュームサンプラーで採取した。

Table 4-1 Source sample analyzed.

	Facility	Fuel etc.	Sample name
Gas combustion	boiler	city gas	gas1
	boiler	city gas	gas2
	gas turbine	city gas	gas3
	gas engine	city gas	gas4
Heavy oil combustion	boiler	heavy oil	heavy oil1
	boiler	heavy oil	heavy oil2
Waste incinerator		municipal waste	municipal waste1
		municipal waste	municipal waste2
		sewage sludge	sewage sludge1
		sewage sludge	sewage sludge2
Biomass burning	boiler	wood waste	wood waste
	open burning	paddy straw	paddy straw
	open burning	weed	weed
Smoking area		tobacco	tobacco
kitchen	restaurant	cooking	cooking1
	standard home	cooking	cooking2
Diesel vehicle(new long-term regulations)		diesel oil	diesel1
Diesel vehicle(long-term regulations)		diesel oil	diesel2
Diesel engine(no PM regulations)		diesel oil	diesel3
Construction machine (diesel engine)		diesel oil	diesel4
Ship auxiliary machine (diesel generator)		heavy oil	ship
Electric furnace			electric furnace
Soil			soil
Road dust			road dust

4.2.3 分析方法

4.2.3.1 有機物の分析

第3章で開発した誘導体化-加熱脱着 GC/MS 法は、短期間の使用では問題が生じなかったが、分析を繰り返していくとシリル化試薬に含まれている TMCS から塩化水素が生成し、カラムにダメージを与えたり、装置の腐食の原因になることが懸念された。そこで、TMCS を含まない BSTFA を使用することにした。ただし、TMCS を使用しないと反応性が落ちる可能性があるため、あらためて BSTFA とピリジンの比率、一次脱着時のヘリウム流量、試薬量の検討を行った。

測定対象物質としては、スキャンモードで検出されたオレイン酸及びピノン酸を測定対象として追加した。なお、パルミチン酸、ステアリン酸、グリセロールも検出されたが、ブランクが大きく定量には至らなかった。また、フタル酸については、BSTFA

のみでは反応率が大きくばらつく傾向が見られたため測定対象から除外した。

非極性成分の分析においては、高沸点 PAHs のテーリングが著しかったため、吸着の原因となるバルブを使用しない加熱脱着 GC/MS (Gerstel TDSA, Agilent 7890GC/5975MSD) を使用することにより、Benzo(b)fluoranthene と Benzo(k)fluoranthene との分離の改善、Indeno(1,2,3-cd)pyrene、Dibenzo(a,h)anthracene、Benzo(ghi)perylene の分析を可能とした。また、パルミチン酸とステアリン酸のピークも検出されたため、n-テトラコサン-d50 を内標準とし誘導体化せずに定量した。ただし、感度が低い (検出限界 10ng) ため、ステアリン酸については環境試料で定量できたのは全試料の半数程度であった。

4.2.3.2 その他の成分の分析方法

東京都が実施した成分分析は、炭素成分 (EC, OC) は、サーマル・オプティカル・リフレクタンス法、イオン成分 (NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}) はイオンクロマトグラフ法、金属成分は中性子放射化分析法で行われた。金属成分の分析対象は、短寿命核種として、V、Al、Mn、Na、Ca、Cu、Cl、Ti、Mg、K、中・長寿命核種として Br、As、Cr、La、Cd、Mo、Sm、Au、Sc、Fe、Ce、Ni、Zn、Co、Se、Ba、Sr、Rb、Ag、Sb、Cs、Eu である。

4.3 結果

4.3.1 有機成分分析方法の改良

誘導体化-加熱脱着 GC/MS 法において、トリメチルシリル (TMS) 誘導体化試薬を TMCS の入っていない BSTFA を使用することにした。また、装置の消耗品等の寿命の問題から、脱着温度を 320°C から 300°C に、バルブ及びトランスファーラインの温度を 280°C から 260°C に変更した。

誘導体化の条件を変えた時の標準試料のピーク面積の変化を Fig. 4-2 に示した。ピーク面積は、最適と思われる条件で規格化してある。

Fig. 4-2(a) は、加熱脱着時のヘリウム流量とその時間を変更した場合の結果である。シュウ酸及びオレイン酸の TMS 誘導体のピーク面積の変動が大きく、20mL/min で 10 分あるいは 10mL/min で 15 分よりも、10mL/min で 10 分の場合が良好であった。

Fig. 4-2(b) は、誘導体化試薬 (BSTFA : ピリジン、9 : 1) の添加量を変えた場合の結果である。標準試薬添加量はそれぞれ 100ng であるが、誘導体化試薬添加量が 10 μ L、20 μ L ではシュウ酸、オレイン酸のピーク面積が小さく、30 μ L の添加が必要であった。

ただし、多量の誘導体化試薬の添加はピーク形状の悪化につながるため、カラム入口でのスプリット流量を 20mL/min から 30mL/min に増加した。

Fig.4-2(c) は、BSTFA とピリジンの混合比を変えた時のピーク面積の変化である。ここでも、シュウ酸とオレイン酸に与える影響が大きく、9 : 1 が良好であった。

Table 4-2 には、実際の PM_{2.5} 試料に標準試料を添加した場合の回収率を示した。回収率は、内標準試料については、ピーク面積から求めた値、測定対象物質については内標準で補正をしたピーク面積比から求めた値である。夏季及び冬季いずれの試料についても良好な結果を得た。

非極性成分については、バルブを使用していない加熱脱着 GC/MS を使用することにより、高沸点 PAHs まで良好に分析できた。ただし、分析を繰り返すと高沸点化合物のピークが小さくなる傾向が見られ、定期的に GC 注入口のライナーを交換する必要がある。

極性及び非極性成分の分析条件を、それぞれ Table 4-3、Table 4-4 に示した。

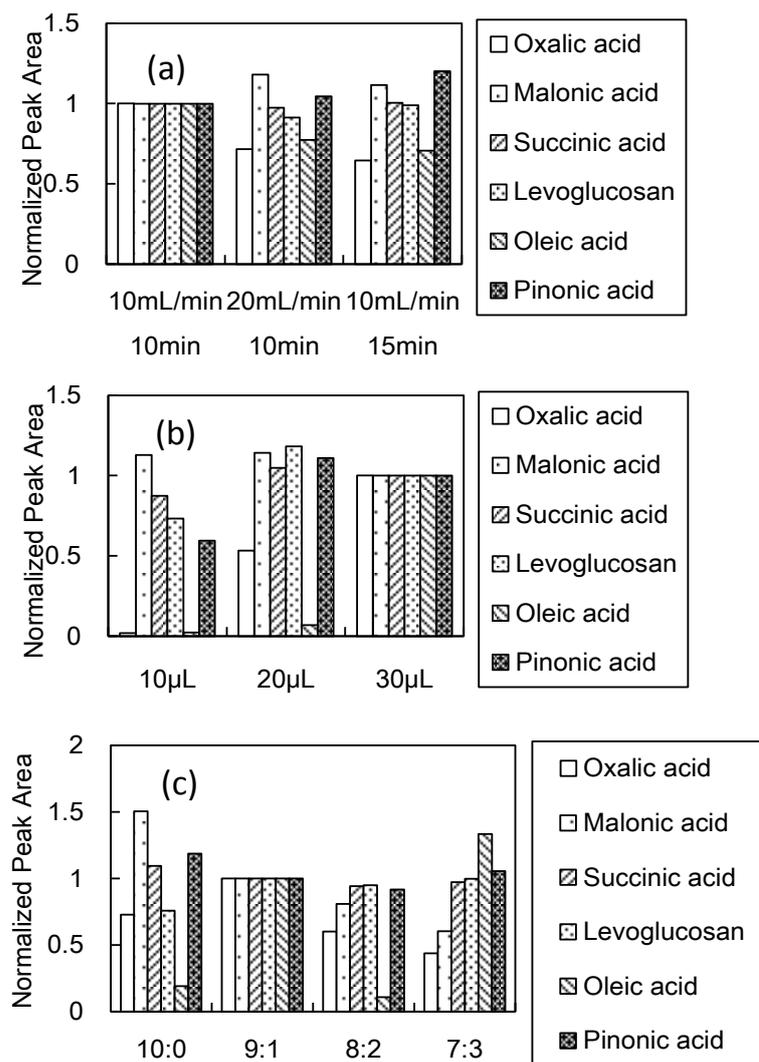


Fig.4-2 Effect of the optimization parameters on derivatization yield.

- (a) BSTFA and pyridine: 9:1 20μL : 30 μL, three different He flow tested.
- (b) He flow rate : 10mL/min, 10min, BSTFA and pyridine : 9:1, three different volumes of the reagent tested.
- (c) He flow rate : 10 mL/min, 10min, 30 μL of BSTFA and Pyridine, four mixing rates

Table 4-2 Recovery of polar compounds by the new derivatization condition.

Injection(μg)	PM _{2.5} sample	
	Summer	Winter
PM _{2.5}	1.7	1.7
EC	0.22	0.16
OC	0.47	0.32
SO ₄ ²⁻	0.23	0.27
Recovery(%)		
Succinic acid-d4	107	100
Levogluconan-d7	107	111
Palmitic acid-d31	121	102
Ketopinic acid	105	100
Oxalic acid	93	89
Malonic acid	96	112
Succinic acid	91	107
Levogluconan	94	101
Oleic acid	97	120
Pinonic acid	98	118

Table 4-3 Analytical condition for polar-compounds in PM_{2.5}.

Thermal desorption unit : PerkinElmer ATD-650

Dry purge : 20mL/min, 1min

First desorption : 300°C, He flow 10mL/min, 10min

First split : 1mL/min

Cold trap : Tenax TA, 5°C

Second desorption : 300°C, 32mL/min

Column flow : 2mL/min

Second split : 30mL/min

GC/MS : Agilent 7890GC/5975MSD

Column: Agilent DB-5MS 60 m, 0.32 mm I.D., 0.25 μm f.t.

Oven temp. : 50 °C(1 min) – 10 °C/min – 325 °C(8 min)

Interface temp. : 280 °C

Ion source temp. : 250 °C

Ion source : EI 70 eV

Detection mode : SIM/SCAN

Table 4-4 Analytical condition for non-polar compounds in PM_{2.5}.

Thermal desorption unit : Gerstel TDSA

TDS : splitless

30°C-60°C/min-300°C(10min)

CIS : Insert type : glass wool

Solvent vent (50mL/min)

25°C-12°C/s-300°C(10min)

GC/MS : Agilent 7890GC/5975MSD

Column: Agilent DB-5MS 60 m, 0.32 mm I.D., 0.25 μm f.t.

Oven temp. : 50 °C(1 min) – 10 °C/min – 325 °C(8 min)

Interface temp. : 280 °C

Ion source temp. : 250 °C

Ion source : EI 70 eV

Detection mode : SIM/SCAN

4.3.2 環境試料の PM_{2.5} 質量濃度

Fig. 4-3 に、4 地点における四季各一週間の PM_{2.5} の濃度を示した。PM_{2.5} 濃度の変化は、各地点で似通っていた。すなわち、PM_{2.5} は広域的に濃度差が少なく、局地的な排出の影響が少ないことが示唆された。また、地点別にみると、綾瀬と亀戸、町田と国立の類似性が高く、一般局と自動車排出局の違いよりは、区部と多摩部との違いが大きいことがわかった。

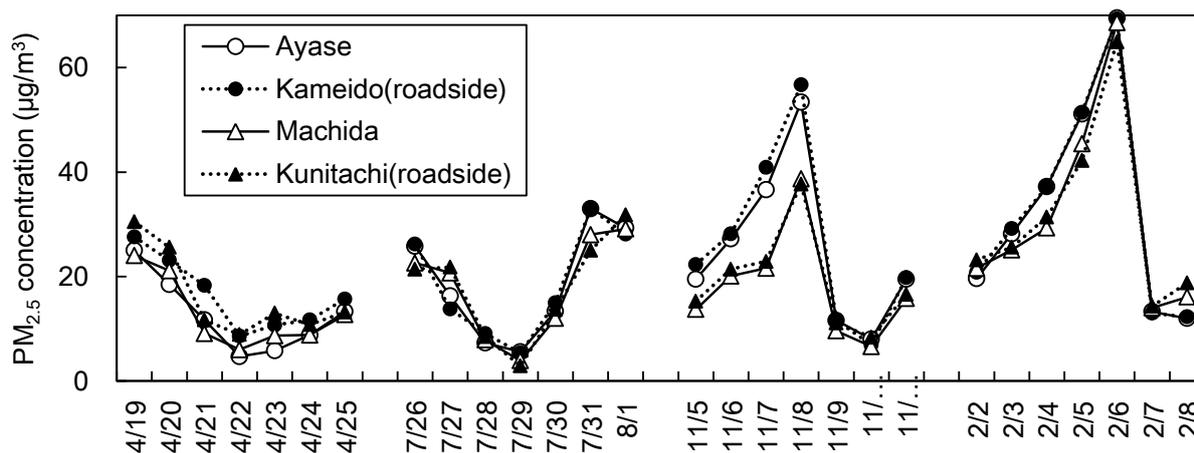


Fig. 4-3 PM_{2.5} daily concentrations measured by filter method at the four sites in FY 2010.

この測定結果は、各季節一週間と短いため、その季節としての代表性を確認しておく必要がある。Table 4-5 に、試料採取時の気象条件を示した。また、Fig.4-4 には東

京都江東区で Sharp モニターにより測定した PM_{2.5} の累積出現日数を示し、その線の上に分析用試料採取日をプロットした。気象条件を見ると、春、夏には降雨があり、その日は PM_{2.5} 濃度も低かった。Fig.4-4 から、各季一週間の単純な平均値がその季節の代表性を持つとは必ずしも言えない。しかし、各季の試料採取日も低濃度日から高濃度日を概ね含んでいると言え、その比較をすることができる。PM_{2.5} 対策を考えるうえでは高濃度日が重要となるが、ここでは高濃度日として季節別平均を取る場合は、PM_{2.5} が概ね 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった日を対象とした（春：4/19, 4/20、夏：7/26, 7/27, 7/31, 8/1、秋：11/5～11/8、冬：2/2～2/6）。

Table 4-5 Weather conditions in the sampling period.

	Precipitation	Mean temperature	Mean humidity	Mean wind speed	Most frequent wind direction	Sunshine duration	Solar radiation
	mm	°C	%	m/s		h	MJ/m ²
2010/4/19	--	15.2	55	2.8	SSE	7.9	20.8
2010/4/20	6.5	15.6	71	3	SSW	0	7.7
2010/4/21	0.5	18.8	62	2.7	NNW	7.2	20.7
2010/4/22	22	9.1	70	3.4	NNW	0	2.4
2010/4/23	3	8.2	82	1.9	N	0	3.0
2010/4/24	0	11.2	54	2.6	ENE	5.8	20.0
2010/4/25	--	12.7	44	3	SSE	12.2	27.0
2010/7/26	0.5	28.6	71	2.7	WNW	5.4	18.8
2010/7/27	0	29.8	64	3.5	S	11.6	24.7
2010/7/28	--	30.0	59	5.1	S	11.3	24.2
2010/7/29	6.5	26.3	76	6.2	S	0	6.4
2010/7/30	4.5	26.8	82	4.3	S	2.2	9.7
2010/7/31	0	29.2	74	2	SSE	2.5	13.2
2010/8/1	0	29.8	71	2.6	SSE	8.1	20.1
2010/11/5	--	13.9	54	1.7	NW	9.7	13.9
2010/11/6	--	15.4	56	2.1	NW	9	13.4
2010/11/7	--	14.9	61	1.8	NNW	2.5	8.3
2010/11/8	0	16.1	62	2	SSE	7.4	11.6
2010/11/9	--	16.8	43	3.1	NW	9.6	13.6
2010/11/10	--	14.3	41	2.2	NW	9.6	13.2
2010/11/11	--	14.1	43	2.5	NW	8.7	13.1
2011/2/2	--	5.8	42	2.2	NNW	2.2	7.3
2011/2/3	--	7.4	46	2.3	SSE	9.6	14.1
2011/2/4	--	8.8	40	2.3	NW	9.6	13.8
2011/2/5	--	8.1	48	2	NNW	4.7	10.2
2011/2/6	0	8.3	56	2	NNW	3.8	9.1
2011/2/7	--	8.2	42	3.9	NNW	9.4	14.2
2011/2/8	1	5.8	37	2.6	NNW	0.5	6.4

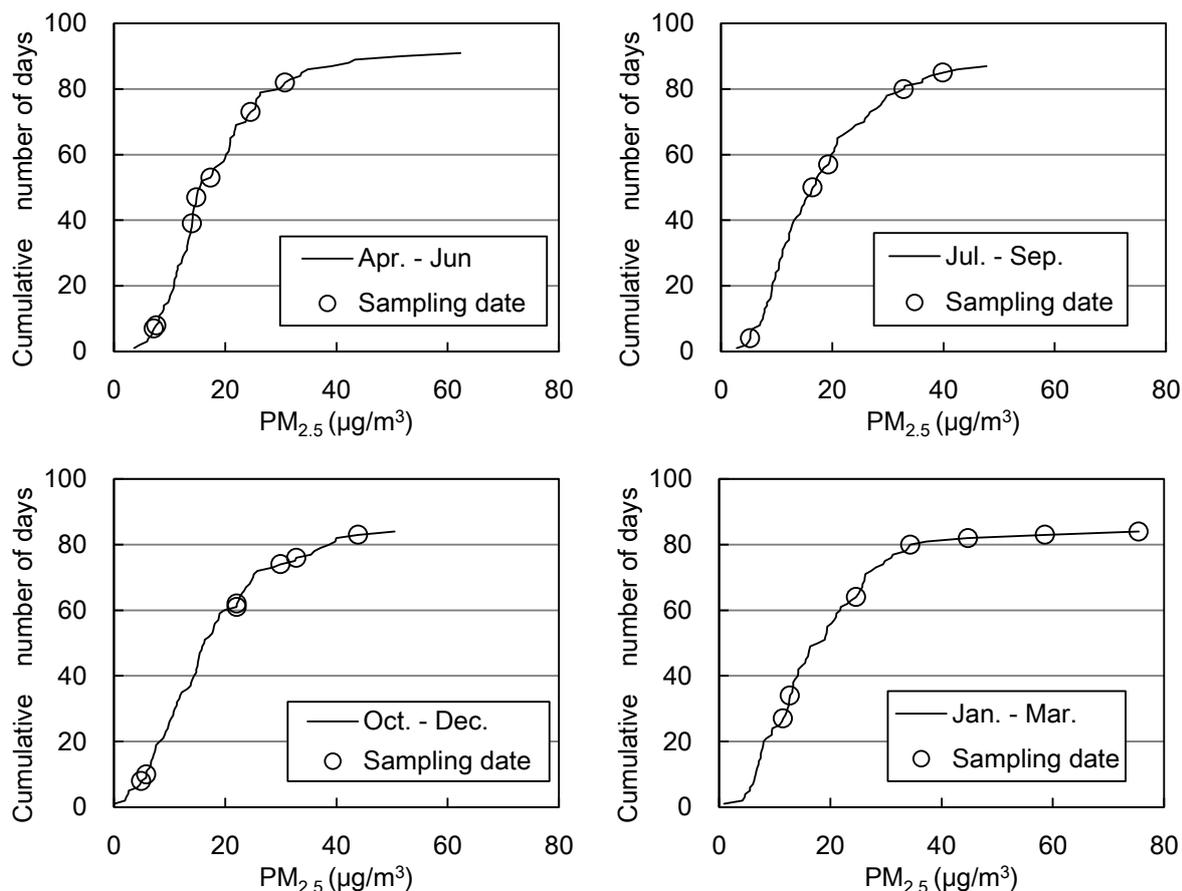


Fig. 4-4 PM_{2.5} daily concentrations in Koto and the cumulative number of days in FY2010.

The circles mean the sampling date for chemical analysis.

4.3.3 環境試料の主要成分組成

Fig.4-5 に、PM_{2.5} の主要成分組成を示した。Fig.4-5 には、既往の研究（三好ら、2009）でみられたものと同様に以下のような特徴がみえる。

- ・硫酸塩（アンモニウム塩）は年間を通して高濃度であるが、特に夏季に高い。
- ・硝酸塩（アンモニウム塩）は、夏季には低濃度であるが、秋季、冬季に特に高濃度になる。
- ・OC は、年間を通して高濃度であるが、秋季、冬季にやや高くなる。
- ・自排局は一般局に比べ、EC が高い。

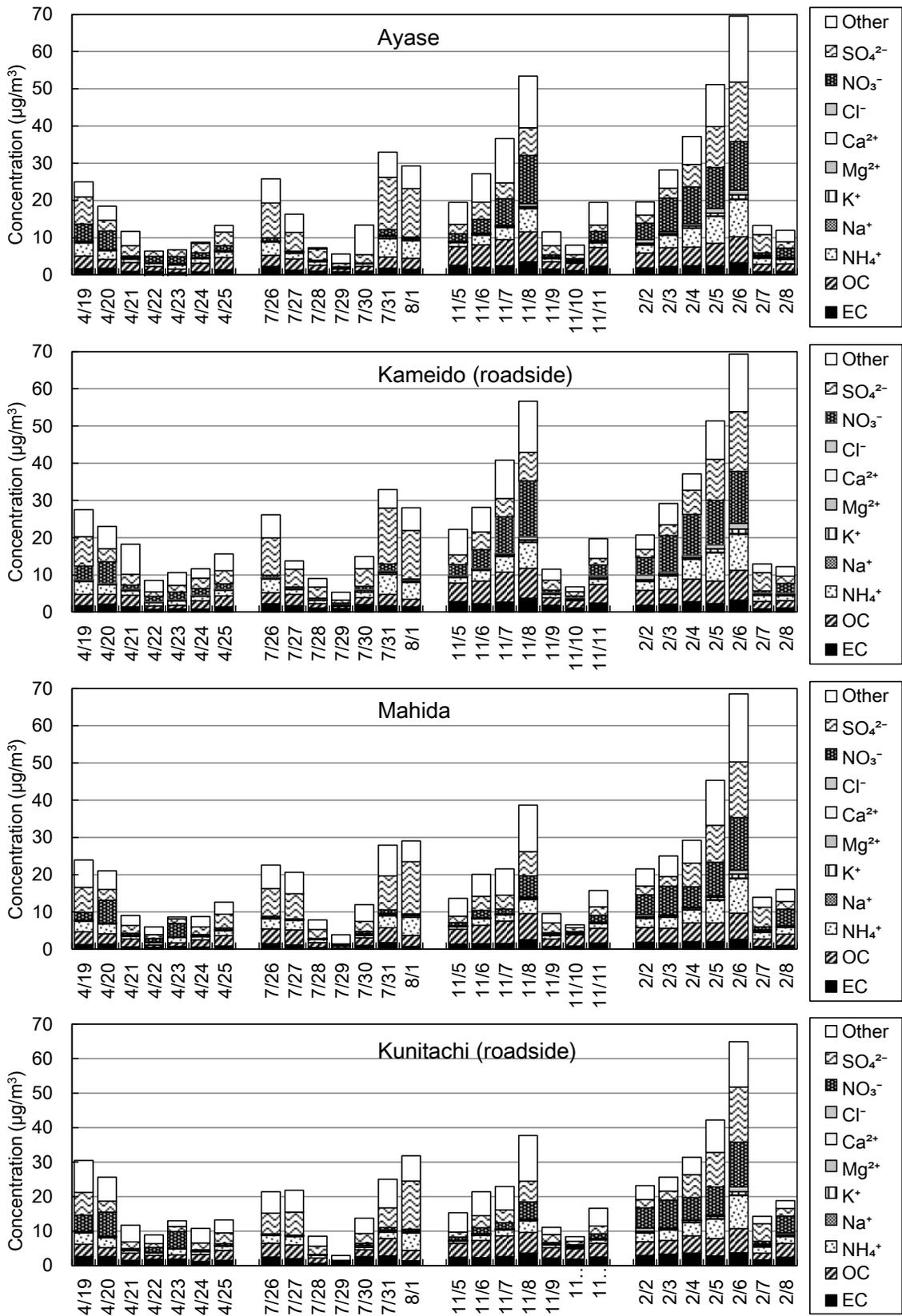


Fig.4-5 Concentrations of PM_{2.5} and the major components at four sites in FY2010.

4.3.4 環境試料の有機成分の濃度レベル

Fig.4-6 には測定した有機成分濃度（*n*-アルカンと PAHs は合計値）を地点別に示した。また、PM_{2.5} が高濃度になった場合の組成を見るため、Fig.4-7 には、PM_{2.5} が概ね 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上となった日の季節別平均濃度及びその構成比を示した。

いずれのグラフを見ても濃度が顕著に高いのはシュウ酸であった。シュウ酸は、夏季の高濃度日に高く、最高で 800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達していた (Fig.4-6)。このことは、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。Fig.4-7 に示した PM_{2.5} 高濃度日の組成では、夏季で 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度と高かったが、冬季でも 300~400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度あり、全季節で最も構成比が高かった。マロン酸、コハク酸はシュウ酸に比べると濃度レベルは低かった。

レボグルコサンは夏季には極低濃度であったが、秋季、冬季には高濃度になっており、この季節の野焼き等のバイオマス燃焼の影響が示唆された。Fig.4-7 に示す PM_{2.5} 高濃度日では、春季、夏季では 10~20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったのに対し、秋季、冬季には 100~200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度であった。

飽和脂肪酸であるパルミチン酸、ステアリン酸も大気中の濃度としては数十~100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度のレベルで存在しており、季節の差が小さかった。また、シュウ酸やレボグルコサンと異なり、日変動も小さく (Fig.4-6)、常に排出されていることを示唆していた。不飽和脂肪酸であるオレイン酸は、パルミチン酸、ステアリン酸に比べて濃度は低かった。

n-アルカン濃度はシュウ酸に比べると一桁低く、PAHs はさらに一桁低かった。Fig.4-8 に、PM_{2.5} 高濃度日の *n*-アルカンと PAHs の季節別平均濃度を示したが、夏季に低い傾向がみられた。夏季は混合層高度が高く拡散が進むため、大気汚染物質の濃度は全般的に低濃度になるが、比較的分子量の *n*-アルカン、PAHs は揮発性があるため (Bi et al., 2003; Kavouras et al., 1999; Yamasaki et al., 1982) り、夏季には気温が高いため気化することも考えられる。

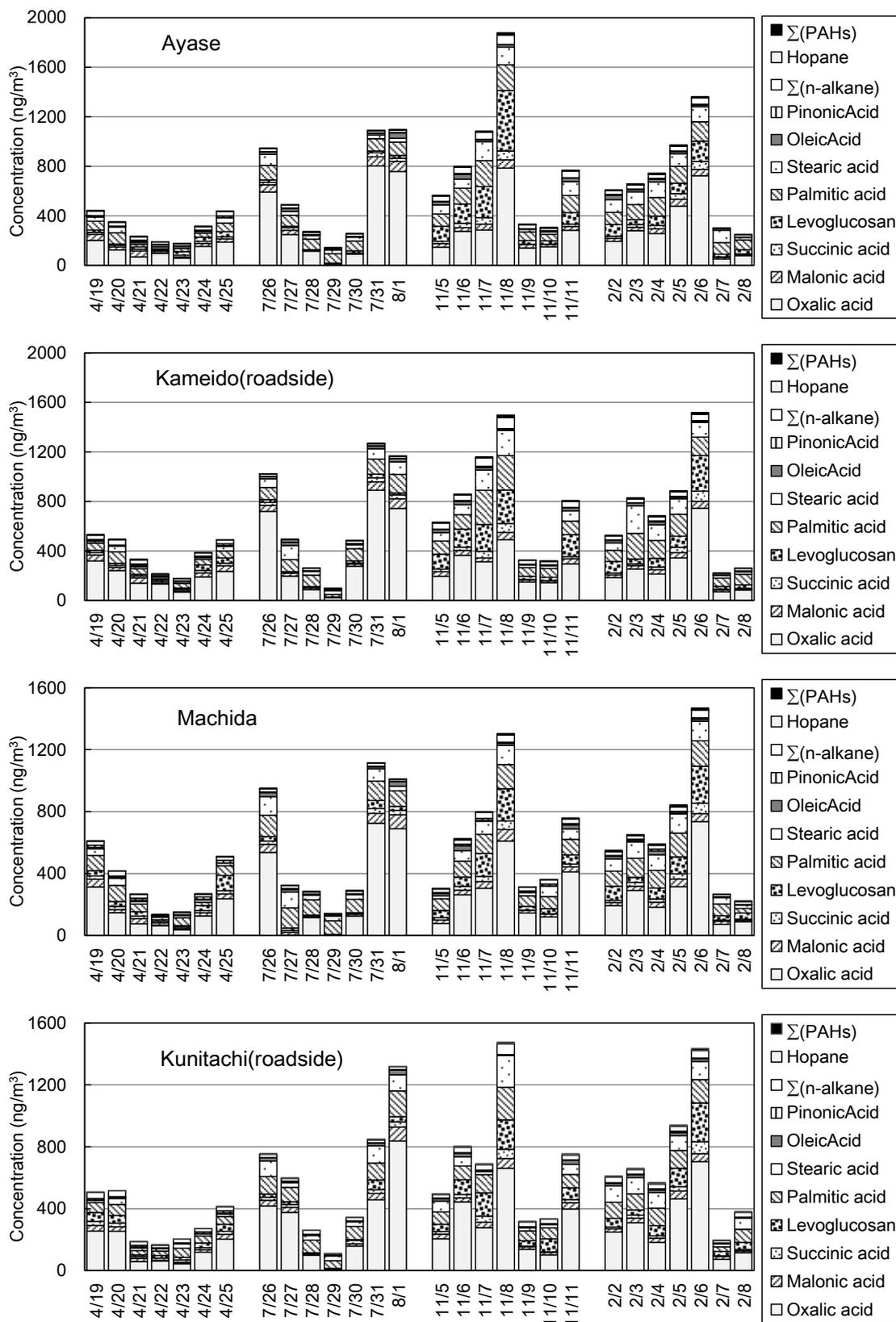


Fig. 4-6 Concentrations of organic compounds in $PM_{2.5}$ at four sites in FY2010.

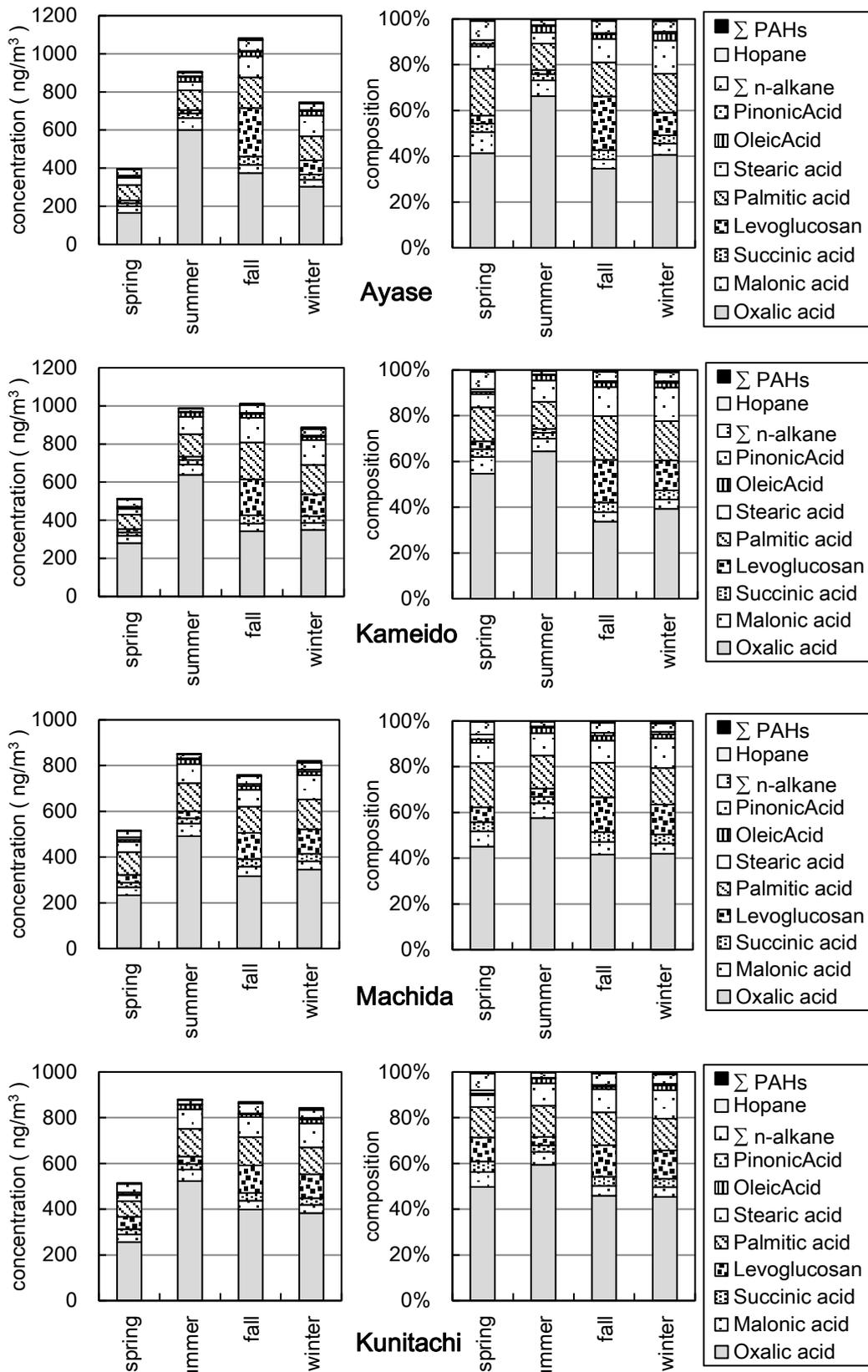


Fig. 4-7 Seasonal concentrations and the composition of the organic compounds analyzed in PM_{2.5} at the four sites in FY2010. PM_{2.5}>20μg/m³.

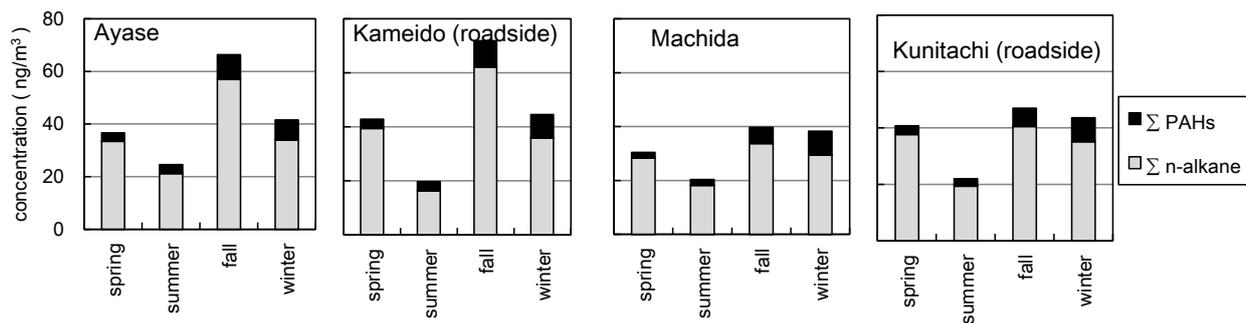


Fig.4-8 Seasonal concentrations of n-Alkane and PAHs in PM_{2.5} at the four sites in FY2010. (PM_{2.5}>20μg/m³) .

4.3.5 有機成分と OC フラクションとの関係

Fig.4-9 には、OC とそのフラクシヨンの季節別平均濃度を示した。OC フラクシヨンは測定条件によって分類されるものである。すなわち、カーボンアナライザーにおいて炭素分析を行う際には、燃焼条件を低温から高温へと段階的に変えていく。最も低温の条件で二酸化炭素になる炭素フラクシヨンを OC1 とし、以降、順に高温かつ酸素を加えるなど条件を変えていき、OC2、OC3、OC4、EC1、EC2、EC3 まで測定する。ここで、高温になると OC が炭化して EC として測定されてしまう。測定中にフィルター試料にレーザー光を当てて反射光をモニタリングし、炭化により反射率が一旦下がってから炭化成分が燃焼して反射率がもとに戻る時点を求める。これにより炭化して EC として測定された OC 分を OCpyro として算出する。通常、EC1 から OCpyro を差し引いたものを実際の EC1 とする。

Fig.4-9 には OC1 は示していないが、これは OC1 がガスに近い成分であり、環境試料にはほとんど検出されなかったためである。

Fig.4-7 と Fig.4-9 を比較すると、Fig.4-7 に示したシュウ酸等の有機酸及びレボグルコサンの合計値の変動は、Fig.4-9 の OC2、OCpyro の変動と類似性があった。このことは、有機酸、レボグルコサンが OC2、OCpyro として測定されていることを示唆する。一方、Fig.4-8 に示した n-アルカン、PAHs の変動は OC3、OC4 の変動と類似しており、これらの成分が OC3、OC4 として測定されていることを示唆していた。

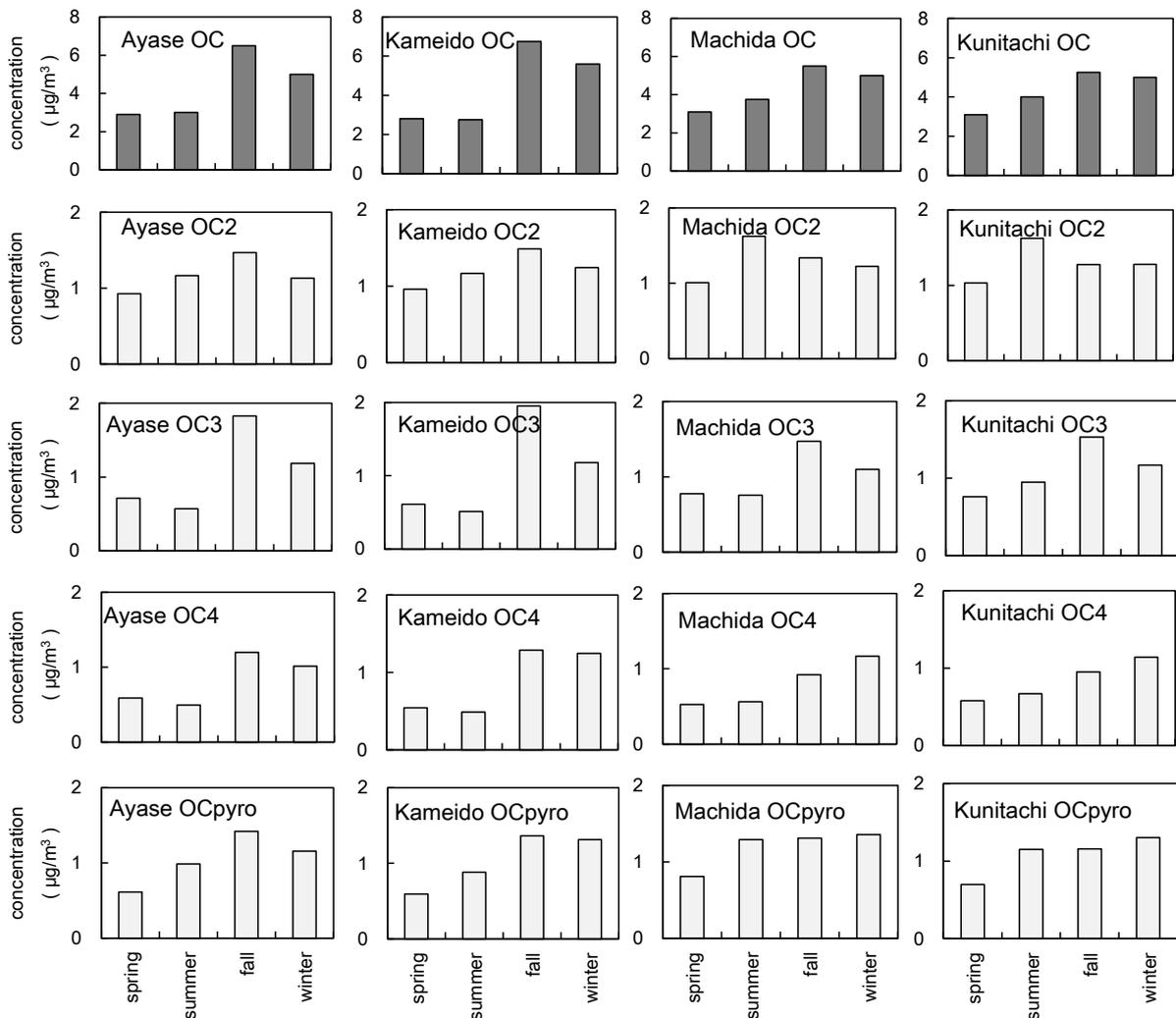


Fig.4-9 Seasonal concentrations of OC and the fractions in $PM_{2.5}$ at the four sites in (FY2010. $PM_{2.5} > 20 \mu g/m^3$).

4.3.6 発生源試料中の有機成分の濃度レベル

発生源試料の各物質の濃度(wt%)を Fig. 4-10 に示した。全体を見ると、植物質燃焼のレボグルコサンの高濃度が際立っており、 $PM_{2.5}$ 粒子全体に占める含有率は、稲わらで 12%、雑草で 4%、木くずで 6%、タバコで 2%であった。これらを OC に占めるレボグルコサンの割合で示すと、それぞれ 21%、11%、12%、3%であった。Kleeman et al. (2008) は、OC 中のレボグルコサンの割合を木材の燃焼で 4~13%、稲わらで 6%、タバコで 3%と報告しており、比較的よく一致していた。レボグルコサンの環境試料の含有率は $PM_{2.5}$ に対して 0.01~1%程度と高く、レボグルコサンはバイオマス燃焼のよい指標といえる。したがって夏季に環境中の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(Hoffmann et al., 2010)。

次いで濃度レベルが高いのは、調理及び植物質燃焼における脂肪酸(パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸)であった。特に調理のパルミチン酸とオレイン酸は、それぞれ4%、2%を超えるものもあった(cooking1)。環境中のパルミチン酸、オレイン酸濃度はPM_{2.5}質量に対してそれぞれ0.1~2%、0.01~0.4%であり、一次排出の影響が示唆された。

シュウ酸は比較的多くの試料で検出されているが、その濃度は1%以下であった。大気中のシュウ酸は数百ng/m³の濃度で存在するが、概ねPM_{2.5}質量の0.02~3%であり、今回測定した発生源試料の濃度は環境試料の濃度レベルと比べそれほど高くない。したがって、環境中のシュウ酸の多くは二次生成されたものと考えられる。マロン酸、コハク酸、ピノン酸も同様であった。

n-アルカン、PAHsについては通常一次粒子と考えられており、バイオマス燃焼やディーゼルエンジンの発生源試料での濃度は環境中の濃度よりも高い場合があった。

Table 4-6には、発生源試料と環境試料において各成分のOC中に占める割合(%)をそれぞれ最大値、80パーセンタイル値で示した。また、発生源と環境の比も示した。この比の値が大きければ、発生源試料により高濃度に含まれており、その成分は一次粒子である可能性が高くなる。一次粒子の可能性が高いのは、レボグルコサン、パルミチン酸、オレイン酸、n-アルカン、ホパン、ステアリン酸については比の値が小さいが、環境試料においては分析感度が不十分であった影響が考えられる。ジカルボン酸、ピノン酸は二次生成の可能性が高いと考えられる。ただし、今回分析した発生源試料の数は少なく、さらに各成分の高濃度な発生源がある可能性が高いことにも注意する必要がある。

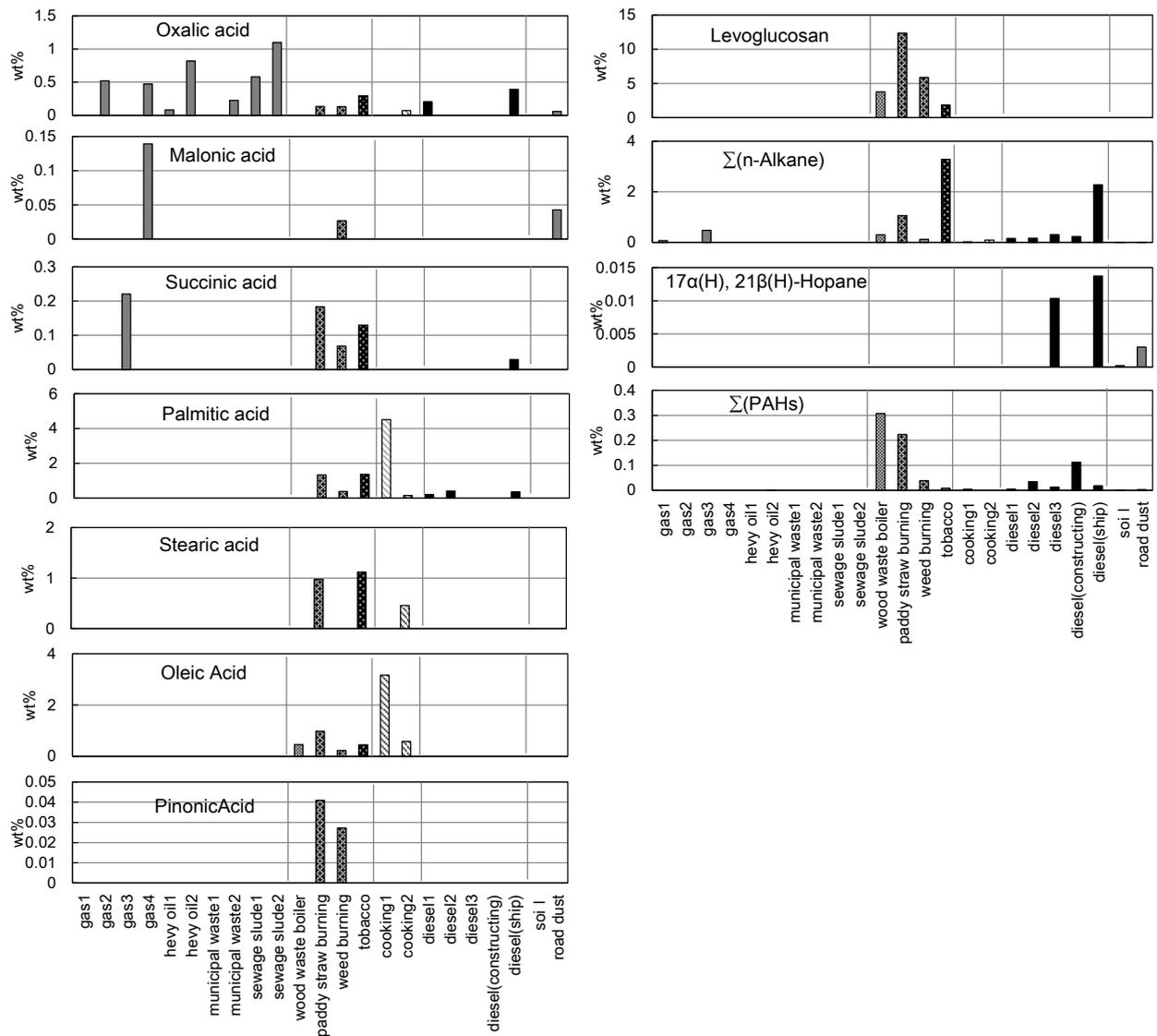


Fig.4-10 Concentration of organic compounds in source samples.

Table 4-6 Ratio to OC of the source and ambient samples.

compound	Source sample (%)		Ambient air sample(%)	Source/ambient
		max	80percentile	
Oxalic acid	16.2	sewage slude2	9.8	1.7
Malonic acid	0.6	gas4	1.1	0.5
Succinic acid	0.4	gas3	0.87	0.5
Levoglucosan	20.9	paddy straw burning	2.32	9.0
Palmitic acid	11.9	diesel1	3.53	3.4
Stearic acid	1.8	tobacco	2.39	0.8
Oleic Acid	3.7	cooking1	0.49	7.5
Pinonic Acid	0.07	paddy straw burning	0.34	0.2
Σ(n-Alkane)	9.0	diesel1	1.2	7.4
17α(H), 21β(H)-Hopane	0.03	diesel(ship)	0.009	3.7
Σ(PAHs)	1.0	wood waste boiler	0.18	5.4

4.3.7 一般環境大気測定局と自動車排出ガス測定局との比較

PM_{2.5} の質量濃度の変動は、区部の綾瀬（一般局）と亀戸（自排局）、多摩部の町田（一般局）と国立（自排局）の類似性が高いことは既に述べた。すなわち、区部と多摩部でそれぞれ広域的に同様の粒子が存在し、自排局にはそこに直近の道路からの自動車の影響が上乘せされていると考えられる。そこで、自排局と一般局の濃度差を綾瀬と亀戸の組み合わせ、町田と国立の組み合わせでみれば、直近の道路からの影響をある程度見積もることができるはずである。

Fig.4-11 に EC と OC について季節別平均濃度の差を示した。EC については、亀戸 - 綾瀬、国立 - 町田のどちらの組み合わせにおいても、自排局の濃度が高かったが、その差は国立 - 町田の方が大きく、亀戸では自動車の影響が大きいと考えられた。OC については EC のように明確な傾向は見られず、自動車排出由来の OC の影響は大きくはないと考えられるが、国立 - 町田では春、夏、冬においては自排局の濃度が高くなっていた。以下では、国立 - 町田に絞って有機成分についてデータを検討していく。

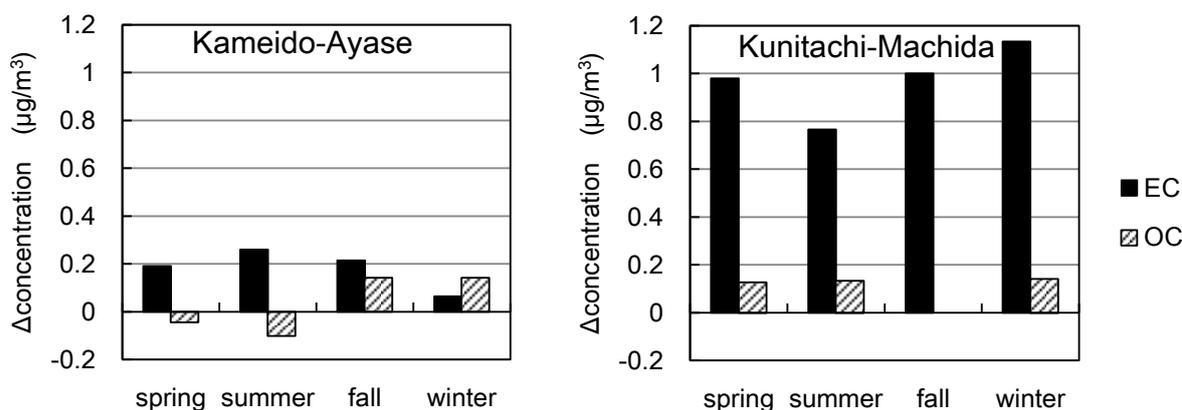


Fig. 4-11 Difference of seasonal concentration between roadside and ambient.

Fig. 4-12 には、測定した有機成分について道路沿道と一般環境の差を見るため、国立と町田の濃度差をとり国立の濃度で除した値 $(Cr - Ca)/Cr$ で示した。ここで、Cr は国立（道路沿道）の濃度、Ca は町田（一般環境）の濃度である。

Fig.4-12(a) には、炭素フラクションを示した。EC については EC1～EC3 まですべて自動車排出の影響がわかる。一方、OC については、比較的ガスに近い低沸点成分である OC1 は春、冬には自動車排出の影響が伺えるが、OC2～OC4 については明瞭ではない。OCpyro については、いずれの季節もマイナスになっており、自動車の影響はないことがわかる。

Fig.4-12(b) の n-アルカンについては、春、夏、冬については OC と同様に自排局

の方が濃度が高く、その傾向は低沸点側で顕著であった。これは、今回測定した発生源試料のディーゼル車においても、測定した C22-C36 の n-アルカンでは低沸点側が高濃度であるものが多かったことと一致する。夏に低沸点側の n-アルカンが大きくなるのは気温の上昇のため気化していると考えられる。これらのことから、Fig.4-12(b)において、春、夏、冬及び秋の低沸点側の n-アルカンについては自動車由来を示していると思われる。

秋季に高沸点側の n-アルカンがマイナスになっているのは、一般局である町田の方が濃度が高いことを示している。これは、自動車由来以外の n-アルカンが一般局である町田のほうにより大きく影響を及ぼしている可能性を意味する。これについては、バイオマス燃焼の可能性はあるが、詳細は後述する。Fig.4-12(c) に示したホパンと PAHs についても概ね同様の傾向であった。

Fig.4-12(d) に示したシュウ酸等のジカルボン酸、レボグルコサン、脂肪酸には、明確な傾向が見えなく、自動車の影響は小さいと考えられた。

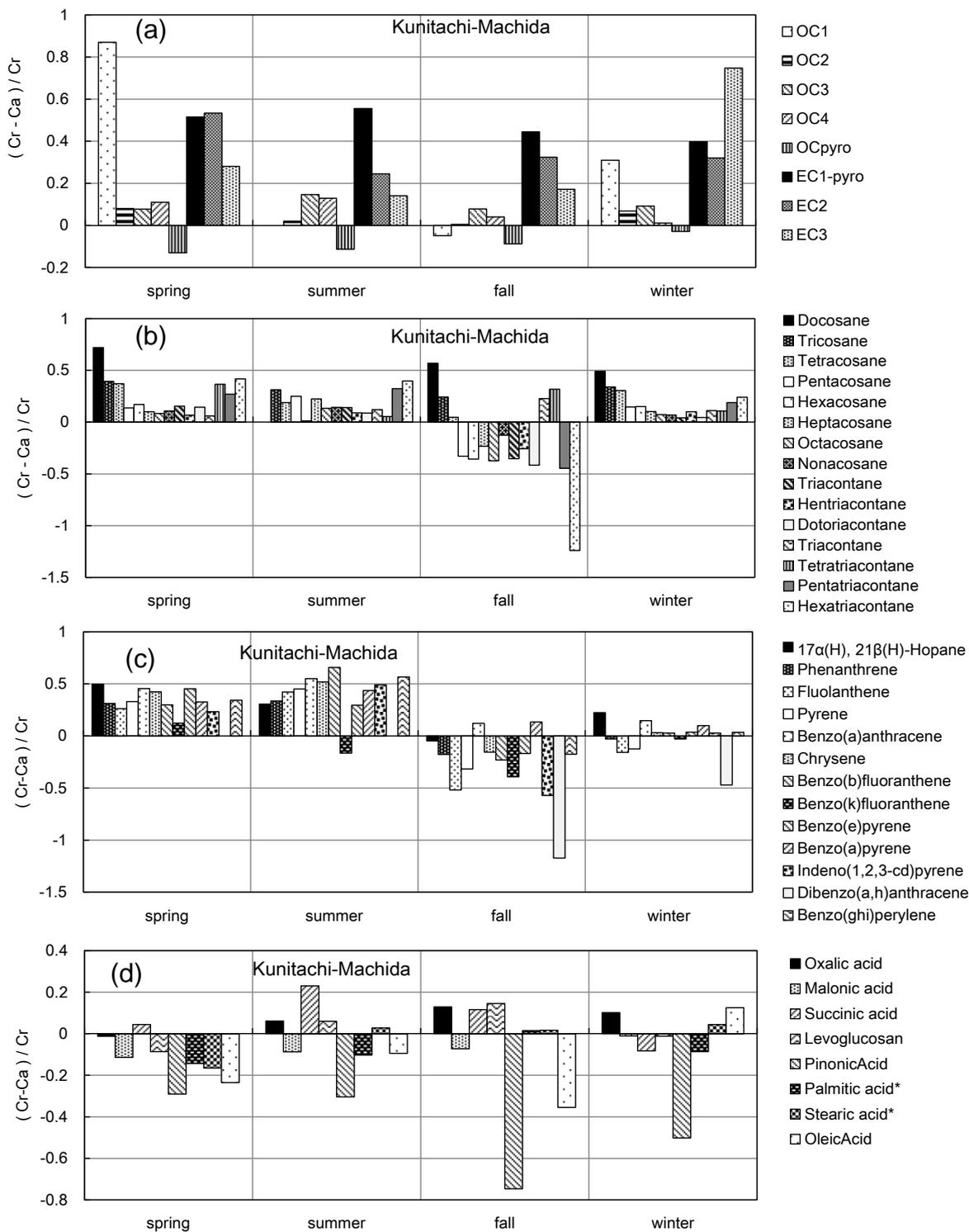


Fig. 4-12 Difference of seasonal concentration of organic compounds between Kunitachi(roadside) and Machida (ambient). Cr : Concentration at Kunitachi (roadside), Ca : Concentration at Machida(ambient). (a) Carbon fraction (b) n-Alkane (c) Hopane and PAHs (d) Organic acids and Levoglucosan

4.3.8 高濃度日の成分組成

PM_{2.5} 対策を考える上では高濃度日の成分組成の特徴を把握することが重要である。Fig.4-4 に示した累積出現日数のグラフから、PM_{2.5} が概ね 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上となった日（春：4/19, 4/20、夏：7/26, 7/27, 7/31, 8/1、秋：11/5～11/8、冬：2/2～2/6）を高濃度日とし、それ以外の日（低濃度日）と成分構成比を比較することにした。各成分濃度の組成が一様で単純に気象条件によって希釈されているだけであれば、成分構成比は変わらないが、高濃度日に構成比が高くなっているものはその時に多く排出あるいは生成されていることになる。

Fig. 4-13 に、町田と国立について、PM_{2.5} の主要成分の構成比を高濃度日平均(H)と低濃度日平均(L)に分けて示した。Fig.4-13 より以下のことが言える。

- ・全ての季節で高濃度日には EC の割合が小さくなる。
- ・高濃度日には OC の割合は EC ほどではないがやや小さく傾向にある。
- ・夏季の高濃度日には硫酸塩の割合が大きくなる。
- ・秋季、冬季には硝酸塩の割合が大きくなる。

このことから、夏季の高濃度日には硫酸塩が、秋季・冬季の高濃度日には硝酸塩が多く生成されており、自動車等から定常的に排出されている EC は高濃度日には構成比が低くなることを示している。OC の結果はその中間と言え、定常的に排出されている粒子が多いか、二次有機粒子の生成量は、硫酸塩、硝酸塩の増加よりは小さいことを示している。

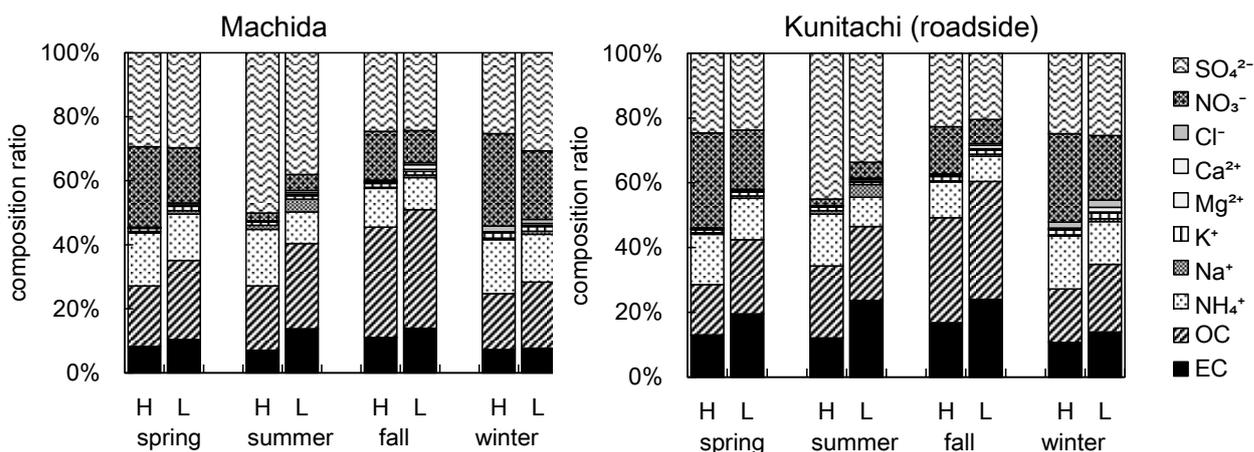


Fig. 4-13 Composition of major components of PM_{2.5}.

H : PM_{2.5} > 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ L : PM_{2.5} < 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Fig. 4-14 には、測定した有機成分について、その構成比を高濃度日と低濃度日について示した。ここから以下のことが読み取れる。

- ・シュウ酸の割合は、春季、夏季、冬季の高濃度日に大きくなる。
- ・レボグルコサンの割合は秋季の高濃度日に特に町田で大きくなる。
- ・パルミチン酸等脂肪酸の割合は高濃度日には小さくなる。

このことから、シュウ酸は、高濃度日に二次生成量が増大していると考えられる。それは、春季、夏季だけでなく、冬季にもその可能性がある。また、秋にはレボグルコサンの増加があるにもかかわらずシュウ酸の割合は変わらないことから、二次生成は年間を通して高濃度現象に寄与していると考えられた。

また、レボグルコサンは秋季の高濃度日に割合が増加することから、バイオマス燃焼も高濃度化の一因になっていると考えられる。

パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸は、高濃度日に特に排出量が増加するわけではなく、定常的に排出されている可能性が高いことがわかった。

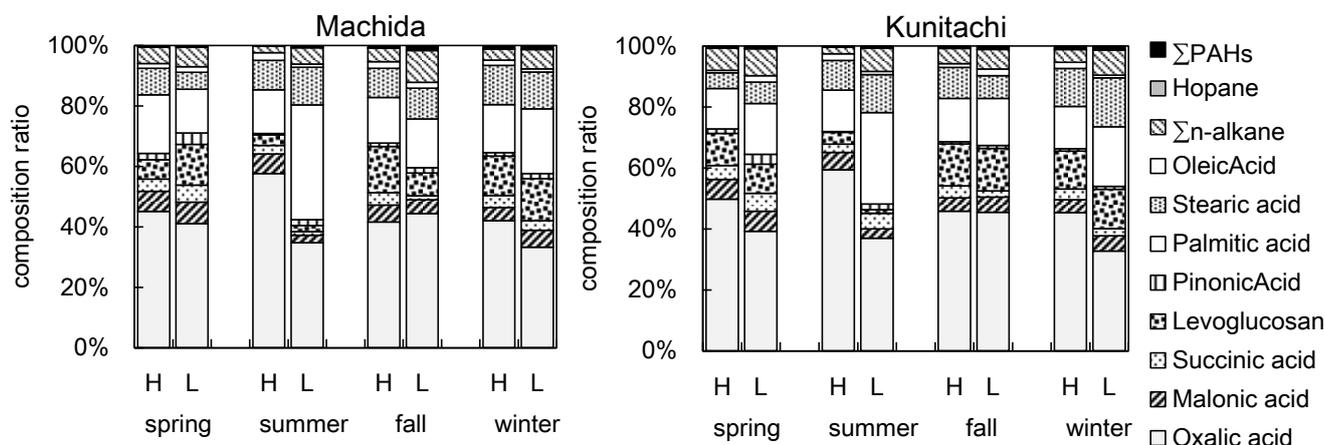


Fig. 4-14 Composition of organic compounds analyzed in PM_{2.5}.

H : PM_{2.5} > 20 µg/m³ L : PM_{2.5} < 20 µg/m³

4.3.9 有機成分の動態と発生源寄与

以下には、各成分ごとに環境中での動態及びその発生源寄与について考察する。

4.3.9.1 n-アルカン

Fig.4-15 に PM_{2.5} 高濃度日 (20µg/m³ 以上) の n-アルカンの季節別組成を示した。Fig.4-15 から下記のことが読み取れる。

- ・夏季には C24 以下の成分は特に低濃度になるが、これは気温が高くなりガス化するためと考えられる。
- ・秋季には全体的に最も高濃度になる。特に C31 が最も高く、C29, C33 も高濃度になる。この奇数アルカンは後述するように植物由来である。
- ・春季、冬季は秋季と似た傾向であるが、C33 はそれほど高濃度にはならない。
- ・自動車の影響が見られた自排局（国立）と、同じ多摩地域の一般局（町田）との比較では、低沸点側で自排局の方が高く、自動車由来であることが推定される。

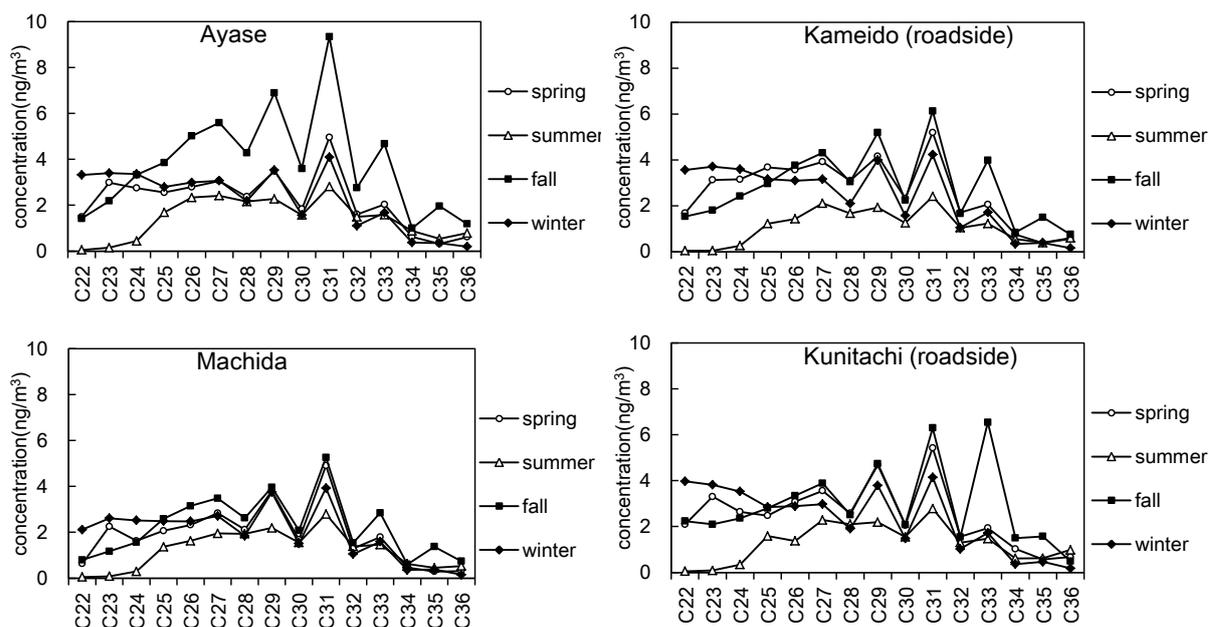


Fig. 4-15 Seasonal composition of n-alkane in PM_{2.5}. (PM_{2.5} > 20 μg/m³)

Fig.4-16 には発生源試料の n-アルカンの組成を示した。野焼きや調理など、植物起源のものは C27～C31 の奇数アルカンの濃度が高いことがわかる。また、今回の発生源調査では測定していないが、葉の摩擦生成物（ワックス成分）が PM に寄与しているといわれている。その組成 (Rogge et al., 1993) は Fig.4-17 に示したが、C29, C31, C33 が非常に高い。タバコについても C31 が高く、次いで C33 が高かったが、これは Rogge et al.(1993) の結果とよく一致した。一方ディーゼルエンジンからは C27 以下の比較的低温側の成分が多くなっている。ただし、それぞれ、どの成分が卓越するかはエンジンの種類や燃焼状態によって変わるようであった。

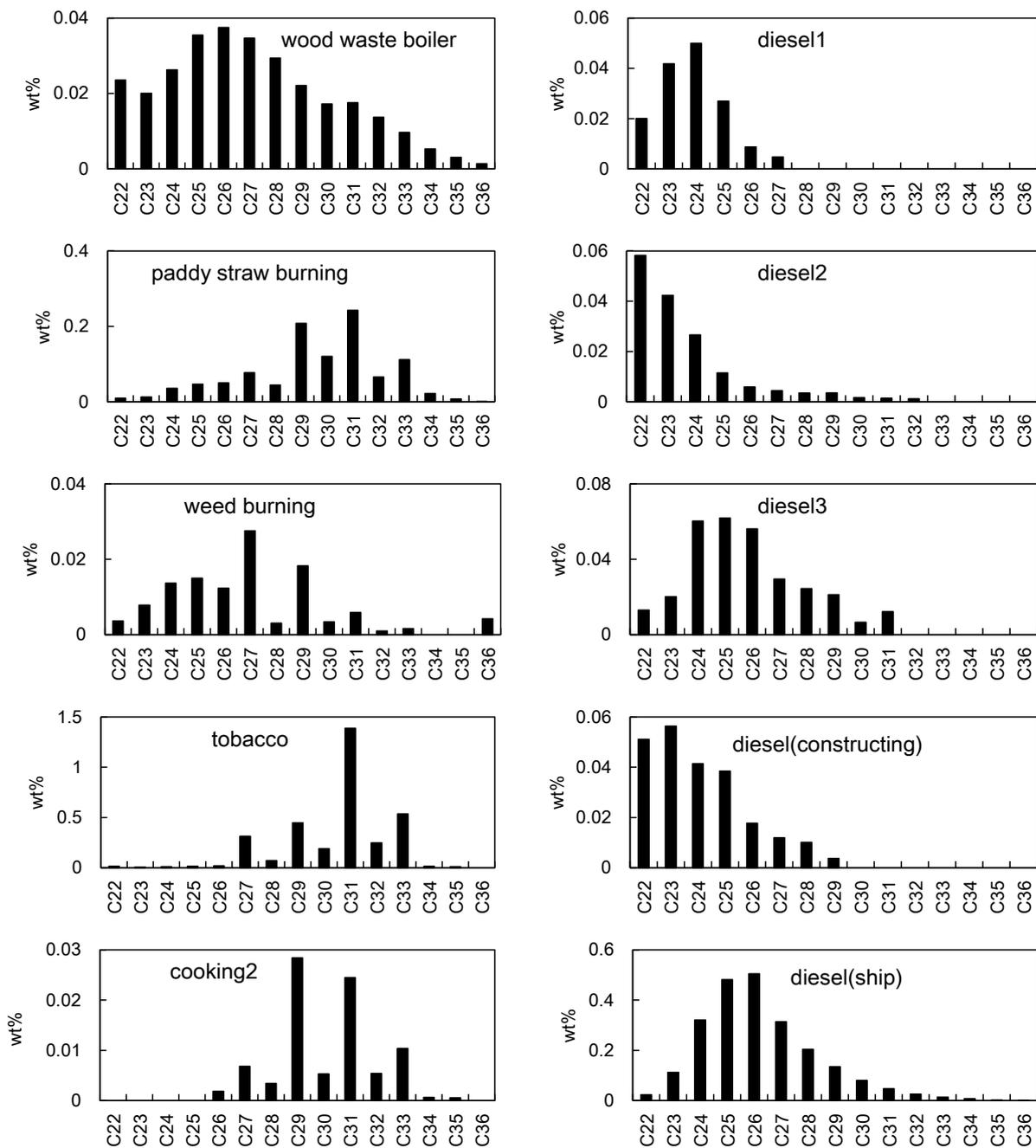


Fig.4-16 Compositions of n-alkane in source samples.

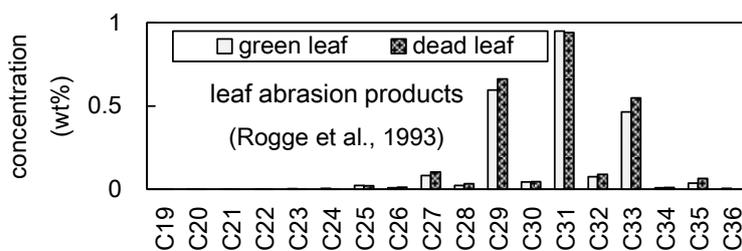


Fig.4-17 n-alkane concentration in leaf abrasion products.(Rogge et al., 1993)

以上のように、環境中の n-アルカンは、植物起源（葉の摩擦生成物、バイオマス燃焼等）と化石燃料（自動車）起源の混合であると考えられる。

植物起源の指標としてよく使われるものに CPI (carbon number index) がある (Simoneit et al, 1982; Zheng et al., 2000)。

$$CPI = \frac{\sum C_{\text{odd}}}{\sum C_{\text{even}}}$$

これは、アルカンの場合、偶数アルカンに対する奇数アルカンの比で、この値が 3 以上であると、新鮮な植物の影響が大きく、1 に近づくほど人為起源（化石燃料由来）の寄与が大きいと言われている。例えば化石燃料由来の大気汚染が激しく、n-アルカンの成分濃度が数十 ng/m³ 以上もあるような都市では、CPI はほぼ 1 で C29~C31 の奇数アルカンの高濃度も見られない (Kavouras et al., 1999; Bi et al., 2003; Li et al., 2009)。Fig.4-18 に CPI を PM_{2.5} の高濃度日と低濃度日とに分けて示した。CPI は季節別にみると、秋に高く冬に低い傾向にあるが高濃度日と低濃度日の差異は明確ではなかった。CPI の数値は概ね 1.2~1.7 であった。この数値は、植物由来と化石燃料由来の混合を示している (Duan et al., 2010)。

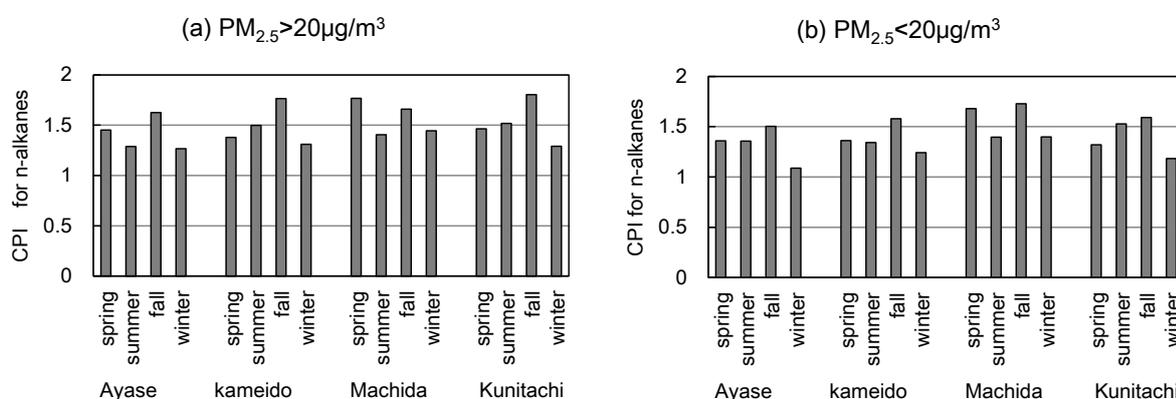


Fig.4-18 CPI for n-alkane.

また、植物のワックス成分は奇数アルカンが卓越していることから、その見積もりとして、下記の式が使われている (Simoneit et al., 1991)。

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

ここで、数値がマイナスになった場合はゼロとする。上式に従い、今回測定した総アルカンに占めるワックスアルカンを求め、Fig. 4-19 に示した。ワックスアルカンの割合は総アルカンの概ね 12~30%であった。

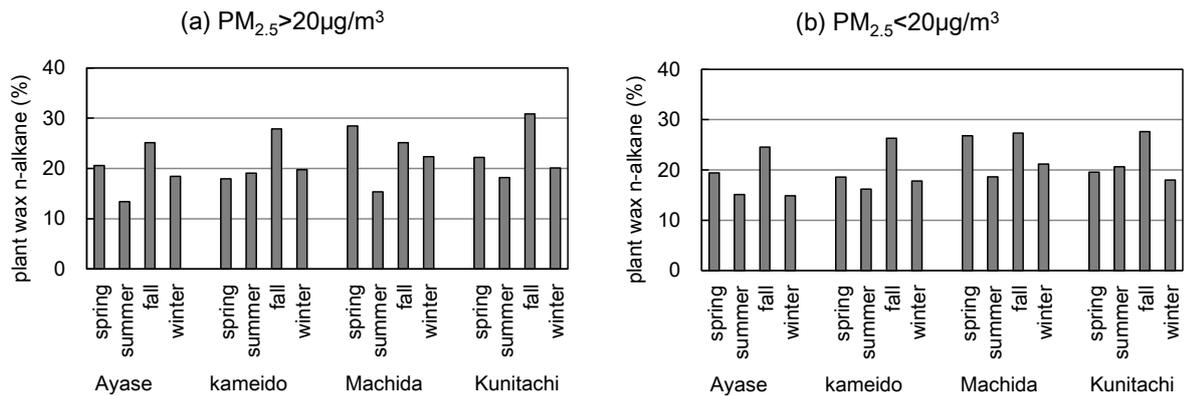


Fig.4-19 Ratio of plant wax n-alkane to total n-alkane.

ここで、このワックスアルカンは葉の摩擦生成物や野焼きの成分を含むため、植物起源のアルカン(ここでは $n\text{-Alkane}_{\text{VEG}}$ と表記する) ということができる。総アルカンから植物起源アルカンを差し引いたものが自動車由来(化石燃料起源)のアルカン($n\text{-Alkane}_{\text{VEH}}$)となる。

$$n\text{-Alkane}_{\text{VEH}} = n\text{-Alkanes}_{\text{Total}} - n\text{-Alkane}_{\text{VEG}}$$

これらを Fig.4-20 に示した。自動車(化石燃料起源)のアルカンは植物起源のアルカンの2倍~3倍高かった。

なお、植物起源のアルカンは秋に高濃度になっているが、これは葉の摩擦生成物が秋季に多くなっているのか、バイオマス燃焼なのかを確かめるため、Fig. 4-21 に季節別のレボグルコサンと植物起源アルカンとの関係を示した。秋季及び冬季にはレボグルコサンが高濃度時にアルカンも高濃度にはなっているが相関関係は必ずしも高いとは言えない。Table 4-7 には、発生源試料の植物起源アルカン/レボグルコサン比を示した。野焼き(稲わら、雑草)の数値は環境濃度よりも低く、野焼きが影響していたとしても環境の植物起源 n -アルカンの方が過剰である。タバコは逆に植物起源 n -アルカンの割合が高く、環境中の値と整合しない。このことから、秋季の植物起源 n -アルカンの高濃度は、枯葉等による葉の摩擦生成物の増加の可能性が高いといえる。

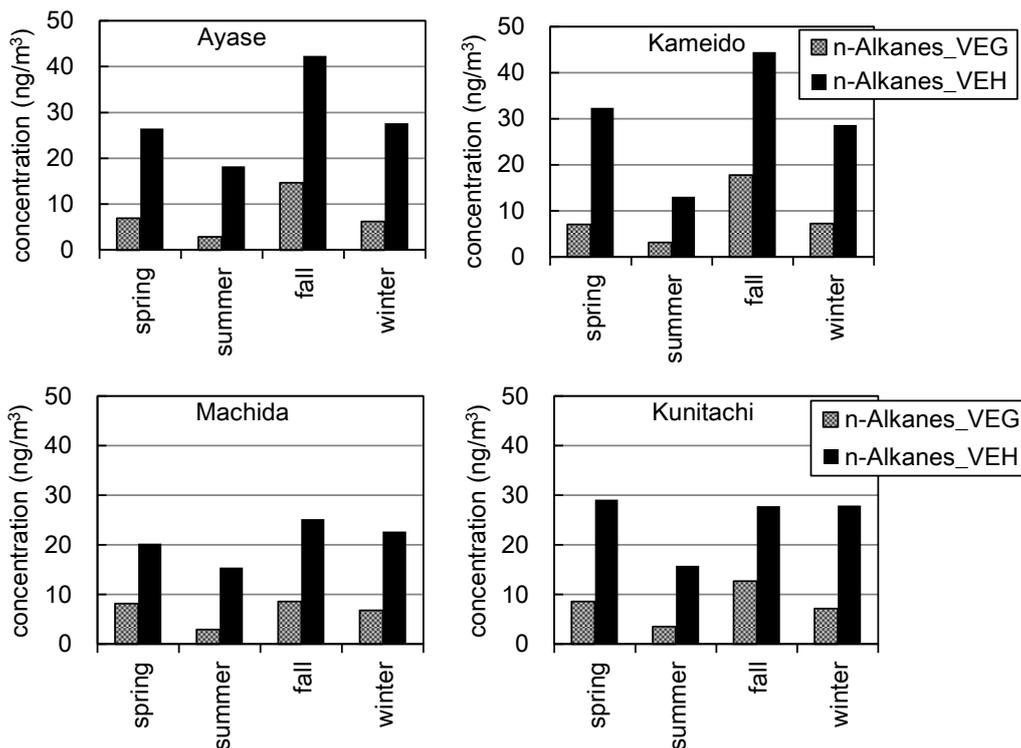


Fig.4-20 Estimated n-Alkanes derived from vegetative detritus and vehicles.

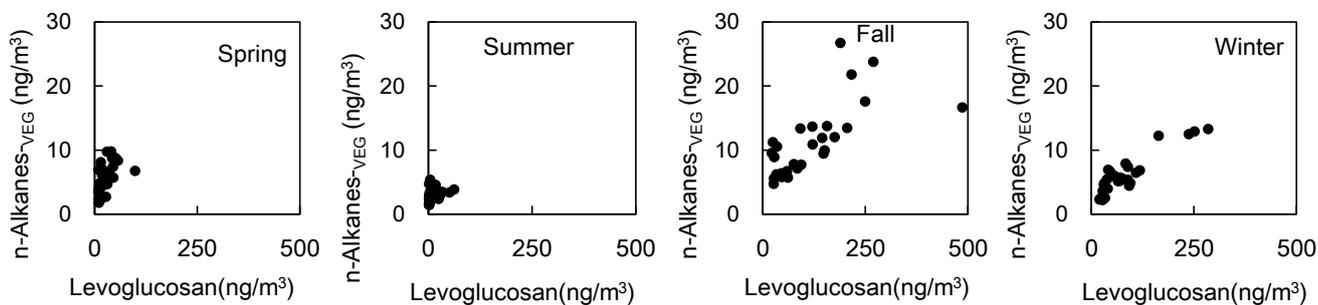


Fig. 4-21 Relation between levoglucosan and n-alkanes derived from vegetative detritus.

Table 4-7 n-Alkanes_{BEG} / Levoglucosan ratios of source and ambient samples.

	wood waste boiler	paddy straw burning	weed burning	tobacco	ambient (fall*)
n-Alkanes _{VEG} / Levoglucosan	0.0028	0.031	0.0073	1.2	0.087

*PM_{2.5}>20ng/m³

仮にこの植物起源のアルカンをすべてが葉の摩擦生成物であると仮定して発生源寄与を試算する。Rogge et al.(1993) のデータから、摩擦生成物中の C22-C36 の n-アルカン含有量を 2.4wt%、OC 含有量を 32% (Wang et al., 2009) とし、植物由来 OC

の OC に占める割合、植物由来粒子の PM_{2.5} に占める割合を計算し、それぞれ Fig. 4-22, Fig. 4-23 に示した。OC に占める割合は PM_{2.5} 高濃度日で 1 から 3% 程度であり、春、秋に高い傾向であった。区部と多摩部の地域差に明瞭な差異は見えなかった。PM_{2.5} に占める割合は高濃度日で 0.5% から 2% 程度と小さいものであった。一方、PM_{2.5} 低濃度日では 1~3% 程度と割合が高くなっていた。このことは、PM_{2.5} 高濃度日には植物起源粒子以外の成分が生成あるいは放出量が増加していることを示している。

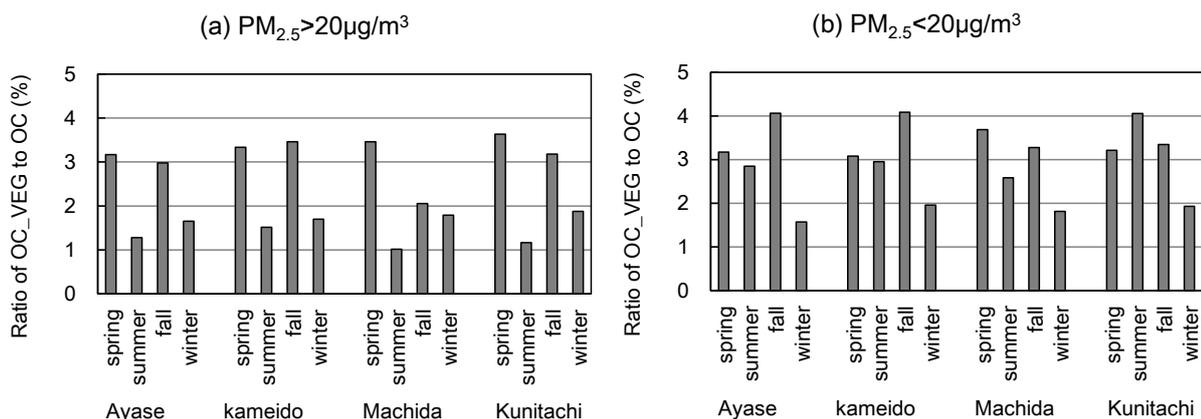


Fig.4-22 Ratio of OC_vegetative detritus to OC.

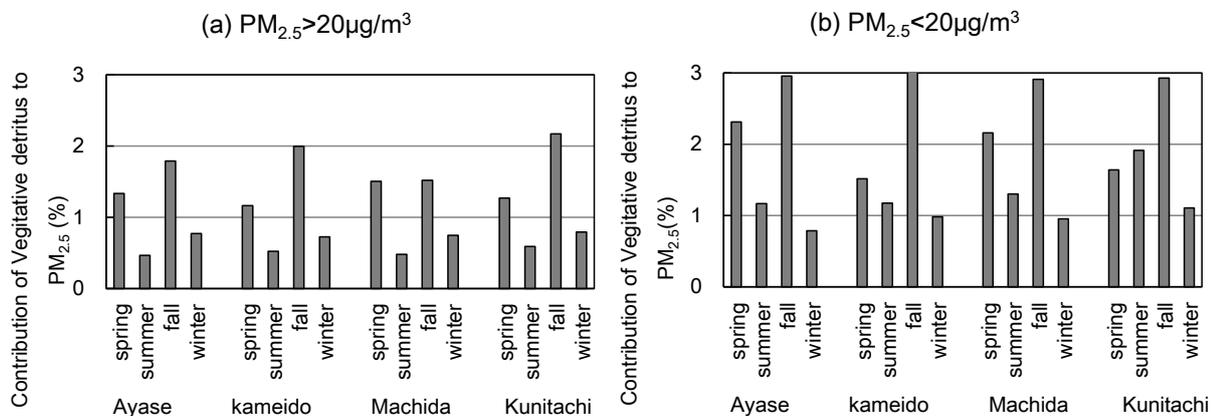


Fig. 4-23 Estimated contribution of abrasion product to PM_{2.5}

4.3.9.2 17α(H), 218(H)-Hopane 及び PAHs

17α(H), 218(H)-Hopane 及び PAHs について、PM_{2.5} 高濃度時の季節別平均組成及び発生源試料の組成を Fig.4-24, Fig.4-25 に示した。

17α(H), 218(H)-Hopane については、潤滑油の指標となりうることを報告されてい

る (Simoneit, 1984)。今回の環境試料においても Fig.4-12(b) にも示したように、自排局の方が高い傾向にあったが、EC ほど自動車の影響は明確ではなかった。環境中の濃度は $0.1-0.3\text{ng/m}^3$ 程度であった。これは米国ヒューストンでの測定値 $0.02-0.54\text{ng/m}^3$ (Fraser et al., 2002) と概ね一致したが、中国 Chandao 島での測定値 $1.6-5.2\text{ng/m}^3$ (Feng et al, 2007) とはかなり異なっており、使用している潤滑油の産地等により大きく異なることが示唆される。発生源調査(Fig.4-20)においては、一部のディーゼルエンジンから検出されたが、データが少ないため平均的な濃度を求めることは困難である。17 α (H), 21B(H)-Hopane はロードダスト (道路堆積物) において、他の成分よりも高濃度で検出されたが、ロードダストには潤滑油が残留している可能性がある。

PAHs については、Fig.4-12(b)に示したように、春と秋には自排局の国立の方が一般局の町田より濃度が高かったが、秋冬については必ずしも自排局の方が高いわけではなかった。したがって、自動車排出粒子とその他の排出源粒子の PAHs 成分構成比が異なっていれば季節別に PAHs 成分構成比の変化があるはずである。実際に Fig.4-24 の環境試料の PAHs 組成を見ると、春夏と秋冬で大きく異なっていた。秋冬には特に高沸点側の IcdP, BghiP が高くなっていた。また、FLA, BbF が高くなる傾向にあるのは通年を通して見られるが、FLA が夏季に低いのは気温が高いためという可能性もある。なお、夏には BkF が特徴的に高くなっているが春には高くなっていない。

Fig.4-25 の発生源試料の結果から環境試料と対比させて明確な結論を得ることは困難であったが、大きく見ると、バイオマス燃焼からは FLA から BghiP まで検出されているのに対し、ディーゼル車からの排出では BghiP 等の高沸点側の排出が少なかった。すなわち、春夏は比較的自動車の寄与が高く、秋冬にはバイオマス燃焼の寄与が表れていると考えることができる。発生源試料の組成と環境試料の組成との整合性が明瞭でないのは PAHs は排出されてから、気温によって気化したり光化学反応により成分組成が変わるとためという可能性もある。

PAHs は世界規模では、植物由来の燃料の燃焼からの排出が最も多く、次いで山火事が多いという報告がある (Zhang et al., 2009)。秋季の PAHs が広域的なものであれば、北関東地方の野焼き、あるいは大陸方面からの野焼きの移流の可能性も考えられる。

PAHs の起源の推定のために、FLA/PYR 比、IcdP/BghiP 比等を発生源データと比較することがよく行われるが、近年、自動車から排出される PAHs については、酸化触媒等の普及により大きく排出特性が変わっている可能性があり (三矢ら, 2005; 柴

田ら,2010)、特に自動車排出由来の PAHs の組成については最近の発生源データを精査する必要が考えられる。

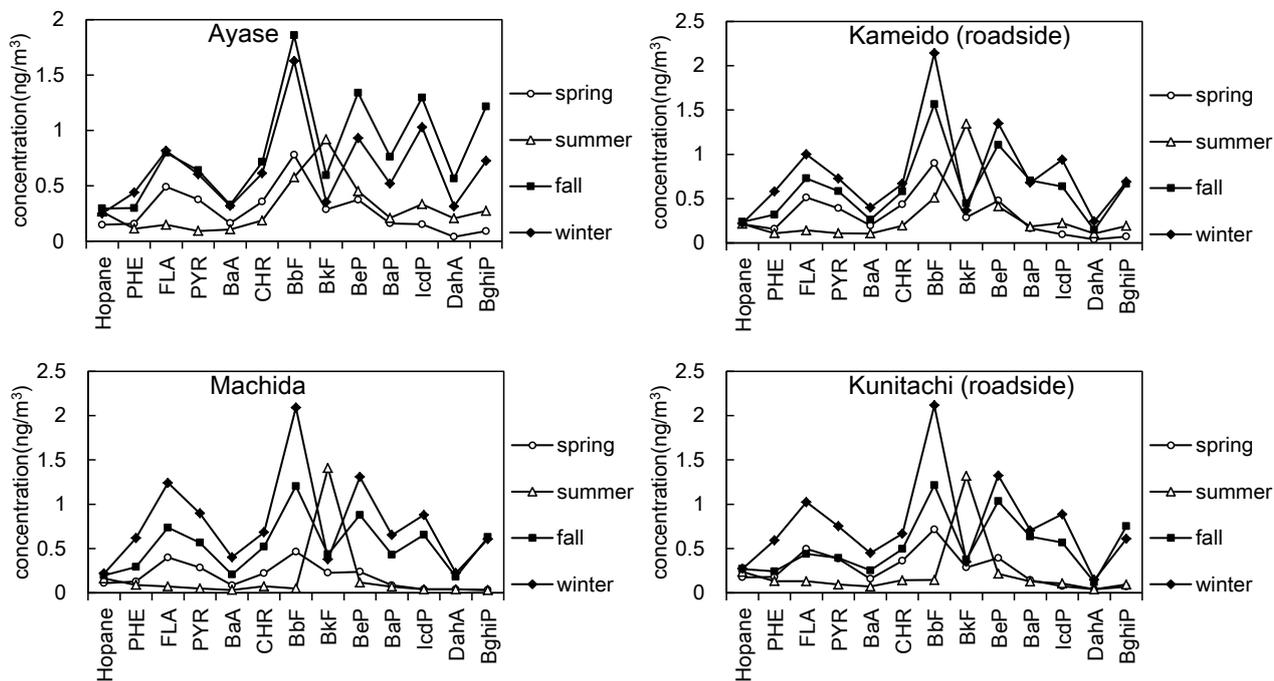


Fig. 4-24 Seasonal concentrations of Hopane and PAHs.

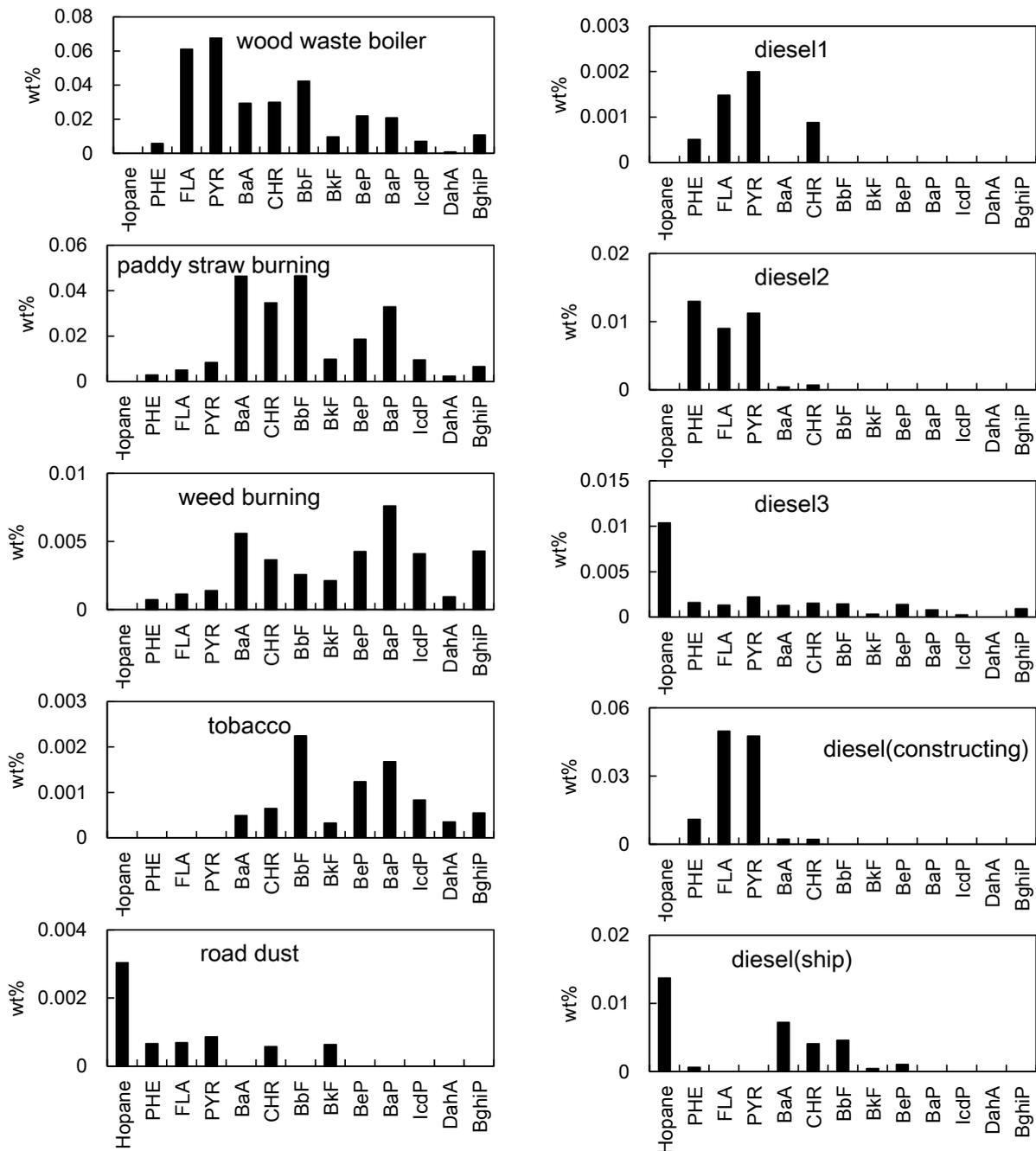


Fig.4-25 Concentrations of hopane and PAHs in source samples.

4.3.9.3 レボグルコサン

レボグルコサンの4地点の24時間値の濃度、OCに占める割合をFig.4-26に示した。レボグルコサンの濃度、OC中の割合とも秋季が高くなっていた。レボグルコサンは、植物のセルロースが燃焼する際に生成すると言われており、バイオマス燃焼由来の粒子が秋季に増えていたと考えられる。11月の濃度変化をみると、5日から濃度が上昇し最も高濃度になったのは8日であった。このパターンは4地点とも同じであり、

野焼きをしている可能性の小さい区部の綾瀬が最も高濃度であることから、広域的な影響が北関東方面からやってきたことを示唆する。この時期の風向も、Table 4-5 に示したように、一時的に南よりの風もあるが、概ね北ないし北西の風が主である。9日には低濃度になるが、これは風速が10m/s程度と大きくなったためと考えられる。

2月にも全地点で2月6日に高濃度になっていたが、この時も北よりの風であった。

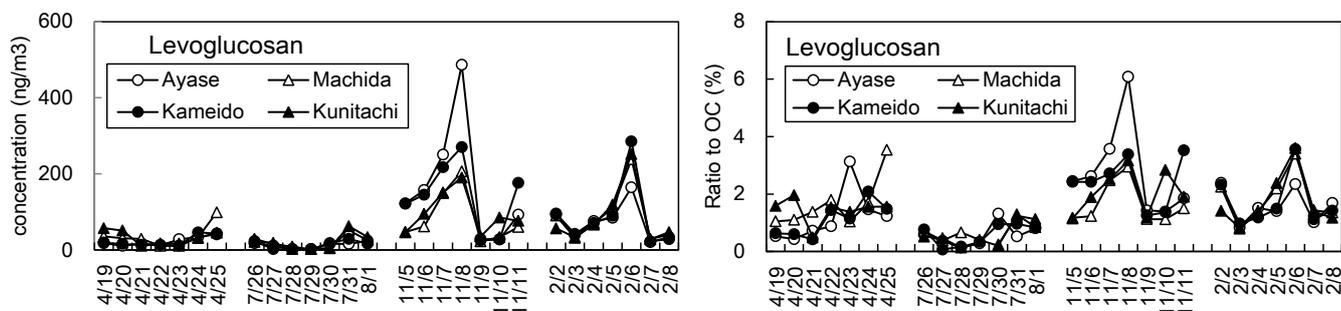


Fig. 4-26 Concentration and ratio to OC of levoglucosan.

Fig.4-27にはK⁺とレボグルコサンの相関関係を季節別に示した。カリウムは植物体に多く、バイオマス燃焼の指標ともなりうる。Fig.4-27を見ると、秋には相関関係が高くなり、傾きも他の季節と異なっていた。すなわち、秋季に特有の粒子が存在していることを示している。

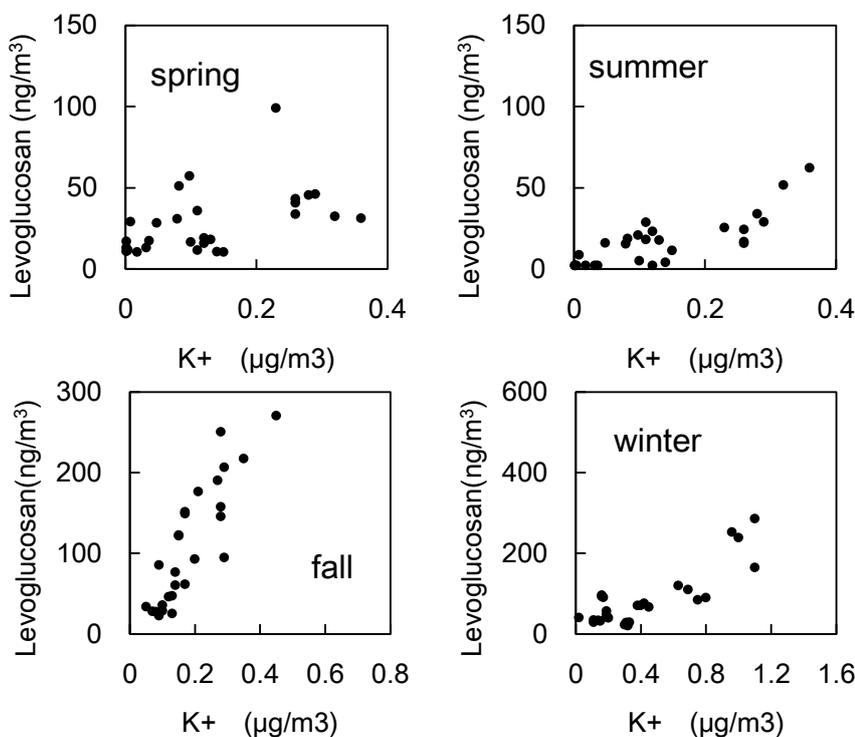


Fig. 4-27 Relationship between K⁺ and levoglucosan.

バイオマス燃焼起源の粒子に含まれるレボグルコサン含有量は燃焼物の種類等により異なる (Puxbaum et al., 2007 ; Alves et al., 2012)。欧米では暖炉についてのデータがよく用いられており、アジアでは調理等に使うバイオマス燃料なども調べられている (Sheesely et al., 2003)。わが国では、暖炉はそれほど普及しておらず、稲わら、麦わら、雑草、剪定枝等の野焼きが多いと考えられる。Table 4-8 には近年測定されたバイオマス燃焼についての発生源データの文献値及び本研究の値を示した。EC, OC, レボグルコサン, カリウムの値は、各データについてかなり異なっているが、野外焼却と暖炉に分けると、前者は後者に比べ、レボグルコサン濃度、レボグルコサン/OC 比はやや低めである。カリウムも植物燃焼の指標であり、環境中ではレボグルコサンとの相関も高くなるが、発生源での K/レボグルコサン比は一定ではなく、燃焼物や燃焼状態によって大きく異なることを示唆している。また、環境大気の K/レボグルコサン比は発生源よりも大きい値であり、K にはバイオマス燃焼以外の寄与がある可能性がある。

環境試料と発生源試料のデータから発生源寄与を求める場合には、分析誤差を考えると同一の分析方法で得られた値を用いることが望ましい。ここでは本研究で得られた発生源データのレボグルコサン/EC : 0.91、レボグルコサン/OC : 0.15 及び OC 含有量 (55.8 wt%) を用いた。ただし、野外燃焼の平均値(レボグルコサン/EC : 0.96、レボグルコサン/OC 比 : 0.07、OC 含有量 53.8 wt%)を採用した場合には発生源寄与は 2 倍程度になることに注意が必要である。

Fig.4-28 Fig.4-29 に、OC と PM_{2.5} に対するバイオマス燃焼の寄与を示した。概して春、夏の寄与は低く、PM_{2.5} 高濃度日では OC の 5%以下、PM_{2.5} の 3%以下程度であった。対照的に、秋季には OC の 15~25%、PM_{2.5} の 6~8%を占めており、無視できない割合であった。前述したように、レボグルコサンの発生源データによっては、この 2 倍程度になる可能性もある。Kumagai et al. (2010) は群馬県での 12 月のバイオマス燃焼の PM_{2.5} に占める割合を 20%としているが、群馬県は東京よりも野焼きの影響が大きいことは容易に想像されるため、本研究の結果と矛盾しない。

なお、タバコからも高濃度のレボグルコサンが検出されており、もし寄与があるとすれば、バイオマス燃焼の発生源寄与に含まれることになる。しかし、タバコ排出に大きな季節変化があるとは考えられないため、その寄与は小さいと考えられる。

Table 4-8 EC, OC, Levoglucosan and Pottasium of biomass burning samples in recent studies.

	EC (wt%)	OC (wt%)	LG (wt%)	K (wt%)	LG/EC	LG/OC	K/LG	Particle diameter	Analytical method for K	Reference
Open burning										
Paddy straw burning	6.4	59.1	12.4	1.09	1.94	0.21	0.09	PM _{2.5}	IC	This study
Weed burning	13.7	52.6	5.9	0.53	0.43	0.11	0.09	PM _{2.5}	IC	This study
Coconut Leaves	11.4	49.4	2.8	3.04	0.24	0.06	1.09	PM _{2.5}	INAA	Sheesley et al., 2003
Rice Straw	1.1	56.3	1.8	2.50	1.66	0.03	1.37	PM _{2.5}	INAA	Sheesley et al., 2003
Cowdung	0.6	47.8	1.9	2.01	3.18	0.04	1.05	PM _{2.5}	INAA	Sheesley et al., 2003
Biomass Briquettes	1.1	55.1	9.8	1.34	8.79	0.18	0.14	PM _{2.5}	INAA	Sheesley et al., 2003
Jackfruit Branches	2.0	53.9	4.5	1.17	2.25	0.08	0.26	PM _{2.5}	INAA	Sheesley et al., 2003
Wheat straw	11.0	26.1	3.3	24.60	0.30	0.13	7.45	PM _{2.5}	IC	Hays et al., 2005
Rice straw	1.3	69.0	6.9	0.58	5.26	0.10	0.08	PM _{2.5}	IC	Hays et al., 2005
Prescribed burning	3.9	60.3	5.7	0.65	1.45	0.09	0.11	PM _{2.5}	IC	Lee et al., 2005
Cereal straw	7.1	54.6	4.5	-	0.63	0.08	-	PM _{2.5}	-	Zhang et al., 2007
Wheat	11.7	63.3	5.0	-	0.43	0.08	-	PM _{2.5}	-	Dhammapla et al, 2007
Kentucky bluegrass	5.2	57.0	2.9	-	0.56	0.05	-	PM _{2.5}	-	Dhammapla et al, 2008
Leaf	6.4	61.4	2.1	0.62	0.33	0.03	0.29	PM ₁₀	IC	Schmidl et al., 2008
Leaf	10.0	56.0	2.1	0.89	0.21	0.04	0.41	PM ₁₀	IC	Schmidl et al., 2008
Fireplace										
Red maple	6.7	85.5	9.3	1.24	1.38	0.11	0.13	PM _{2.5}	XRF	Fine et al., 2001
Red oak	3.8	87.5	14.7	1.00	3.87	0.17	0.07	PM _{2.5}	XRF	Fine et al., 2001
Paper birch	22.0	86.8	9.5	0.98	0.43	0.11	0.10	PM _{2.5}	XRF	Fine et al., 2001
White pine	31.3	73.4	3.8	0.44	0.12	0.05	0.11	PM _{2.5}	XRF	Fine et al., 2001
Hemlock	5.4	102.3	9.8	1.32	1.81	0.10	0.14	PM _{2.5}	XRF	Fine et al., 2001
Balsam fir	7.0	16.3	1.3	1.48	0.19	0.08	1.11	PM _{2.5}	XRF	Fine et al., 2001
Yellow poplar	3.4	84.9	13.3	0.73	3.90	0.16	0.05	PM _{2.5}	XRF	Fine et al., 2002
White ash	6.4	76.8	7.6	1.75	1.19	0.10	0.23	PM _{2.5}	XRF	Fine et al., 2002
Sweetgum	2.7	78.8	10.1	0.80	3.74	0.13	0.08	PM _{2.5}	XRF	Fine et al., 2002
Mockckemut hiickory	1.2	74.2	11.8	0.20	9.84	0.16	0.02	PM _{2.5}	XRF	Fine et al., 2002
Lobbly pine	17.9	100.4	3.7	0.44	0.20	0.04	0.12	PM _{2.5}	XRF	Fine et al., 2002
Slash pine	14.2	100.6	4.7	0.65	0.33	0.05	0.14	PM _{2.5}	XRF	Fine et al., 2002
Pine	1.4	56.0	14.5	0.28	10.34	0.26	0.02	PM ₁₀	XRF	Schauer et al., 2001
Oak	3.2	59.1	13.8	0.65	4.33	0.23	0.05	PM ₁₀	XRF	Schauer et al., 2001
Euucalyptus	2.6	43.7	22.8	0.81	8.78	0.52	0.04	PM ₁₀	XRF	Schauer et al., 2001
Geometric mean										
This study	9.3	55.8	8.5	0.76	0.91	0.15	0.09			
Open burning	4.2	53.8	4.0	1.42	0.96	0.07	0.35			
Fireplace	5.5	69.7	8.3	0.73	1.50	0.12	0.09			
Ambient observation($\mu\text{g}/\text{m}^3$)										
fall, PM _{2.5} >20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.5	6.0	0.17	0.25	0.07	0.00	1.46			This study

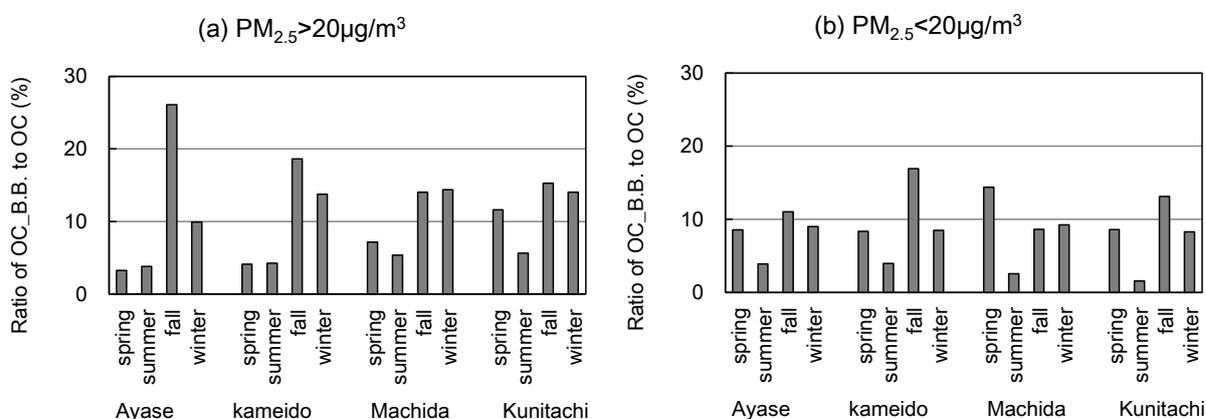


Fig. 4-28 Ratio of OC_biomass burnig to OC.

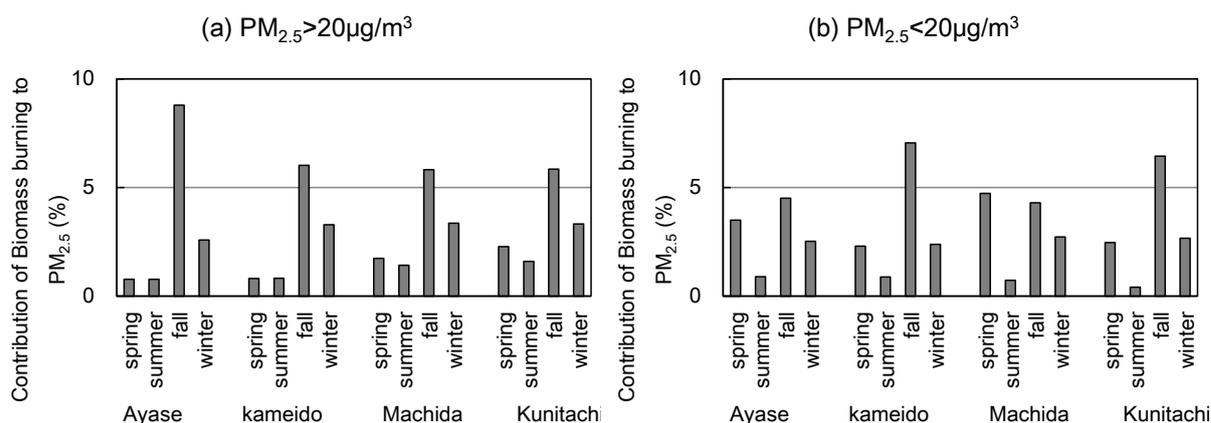


Fig. 4-29 Contribution of biomass burning to PM_{2.5}

次に Kumagai et al.(2010) が行ったように、OC の主要な発生源のひとつである自動車について、OC 及び PM_{2.5} の寄与を算出する。まず、バイオマス燃焼由来の EC について、レボグルコサン/EC 比 (バイオマス燃焼発生源データ : 0.91) を用いて求める。また、重油燃焼由来の EC については、重油燃焼に特有のトレーサーであるバナジウムを用い、重油燃焼の V/EC 比から、重油燃焼由来の EC を求める。環境中の総 EC からバイオマス燃焼起源 EC と重油燃焼起源 EC を差し引いたものを自動車排出起源の EC と仮定する。そして、自動車排出 EC/OC 比及び EC/PM_{2.5} 比から自動車排出の寄与を見積もった。ここで、バイオマス起源 EC の値は Table 4-8 のように、本研究の値も、文献値平均にも大きな差はなかったため本研究の値を用いた。重油燃焼起源粒子中の EC, V 含有量 (EC: 0.30g/g、V:0.00638g/g) 及び自動車排出起源粒子中の EC, OC 含有量 (EC:0.494g/g、OC : 0.247g/g) は、東京都, 2010 が CMB 法に用いた発生源プロファイルの値を用いた。結果を Fig. 4-30 及び Fig. 4-31 に示す。自動車の OC に対する寄与は PM_{2.5} 高濃度日で 10~30%程度であり、自排局である国立で高い傾向にあった。PM_{2.5} に対する寄与は、PM_{2.5} 高濃度日で 5~20%程度であった。PM_{2.5} 低濃度日では、その寄与は大きくなり、自動車排出が定常的に排出されていることを示していた。

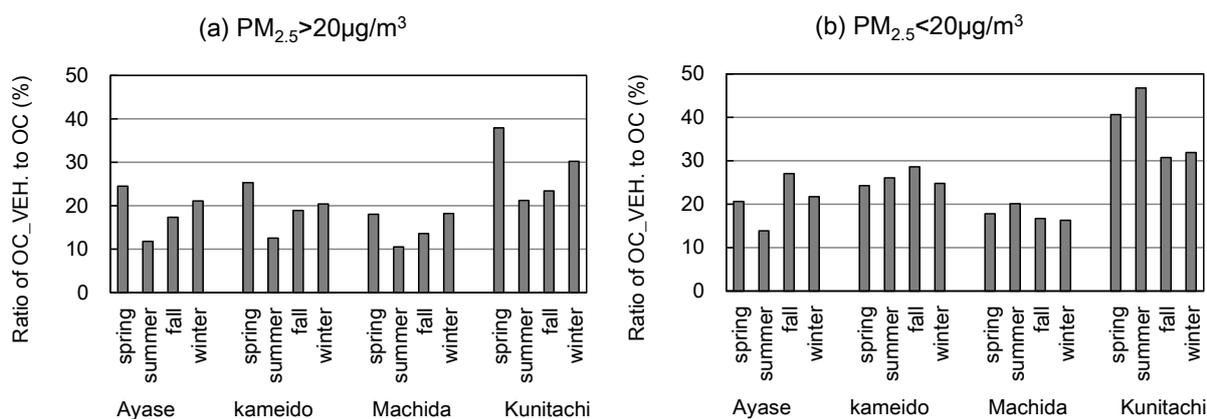


Fig. 4-30 Ratio of OC_vehicle emission to OC.

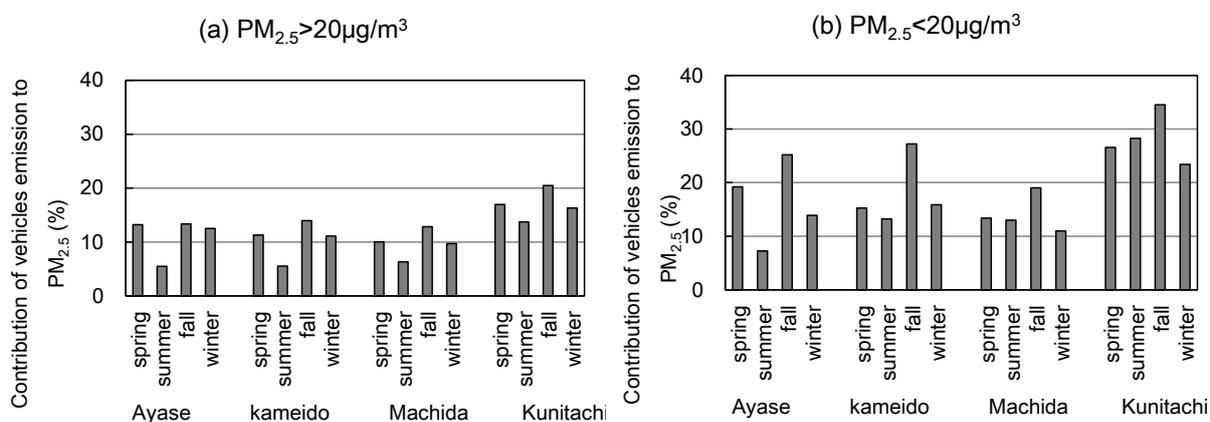


Fig. 4-31 Contribution of vehicle emission to $PM_{2.5}$.

4.3.9.4 ジカルボン酸、ピノン酸

今回測定した、C2-C4 ジカルボン酸、ピノン酸の大気中濃度と OC に対する比を Fig.4-32 に示した。これらは、大気中で二次生成される成分と考えられる (河村、2006; Ho et al., 2006)。また、シュウ酸、マロン酸は特に、7月26日及び7月31日、8月1日に高濃度になっており、OC に対する比も特に増加していた。シュウ酸は特に高濃度で最大 $800ng/m^3$ に達した。一方、秋冬には濃度は高くなるものの、OC に占める割合は高くなり、気象要因等による濃度変動であることを示唆している。このことから、近年、ジカルボン酸がバイオマス燃焼由来の粒子にも含まれることが報告 (Falkovich et al., 2005; Kundu et al., 2010) されているが、その影響は大きくないと推察できる。

Kawamura et al, (2005) は、1989年に東京でジカルボン酸濃度の時間変動を測定し、光化学反応により特に夏季の日中に高濃度になることを明らかにした。また、その濃度はシュウ酸で最大 815ng/m^3 (3時間値) であった。また、11月にもシュウ酸の濃度は最大 401ng/mg に達した。また、Kawamura et al,(1993)は1988-1989年に東京において14-52時間採取した試料のジカルボン酸を測定し、シュウ酸の濃度範囲が $36\text{-}730\text{ng/m}^3$ であったことを報告している。内山(1996)は、千葉市内において1987年から6年間にわたりアンダーセンサンプラにより7日間採取した試料のシュウ酸をイオンクロマトグラフを用いて測定し、その濃度は $170\sim 790\text{ng/m}^3$ (平均 380ng/m^3) で夏季に高く冬季に低くなることを報告している。本研究の結果はこれらのデータと整合するが、濃度レベルが大きく変化しておらず、二次生成粒子の量はこの20年間でそれほど減少していない可能性がある。行政的に二次生成有機粒子対策を検討するうえでは、最も高濃度であるシュウ酸のモニタリングをするべきと考える。

ピノン酸は、 $2\sim 15\mu\text{g/m}^3$ 程度の濃度であった。ピノン酸の濃度を測定した研究は少ないが、他の研究では、ピノン酸の濃度は $0.1\sim 100\text{ng/m}^3$ 程度の範囲にあり、かなり高濃度になる場合もある (Zhang et al.,2010)。また、今回の測定結果では夏季よりも春季の方が濃度もOC比も高かった。ピノン酸の季節変動は必ずしも夏季に高いわけではなく、植生や気候に依存する可能性がある (Wagener et al., 2012)。

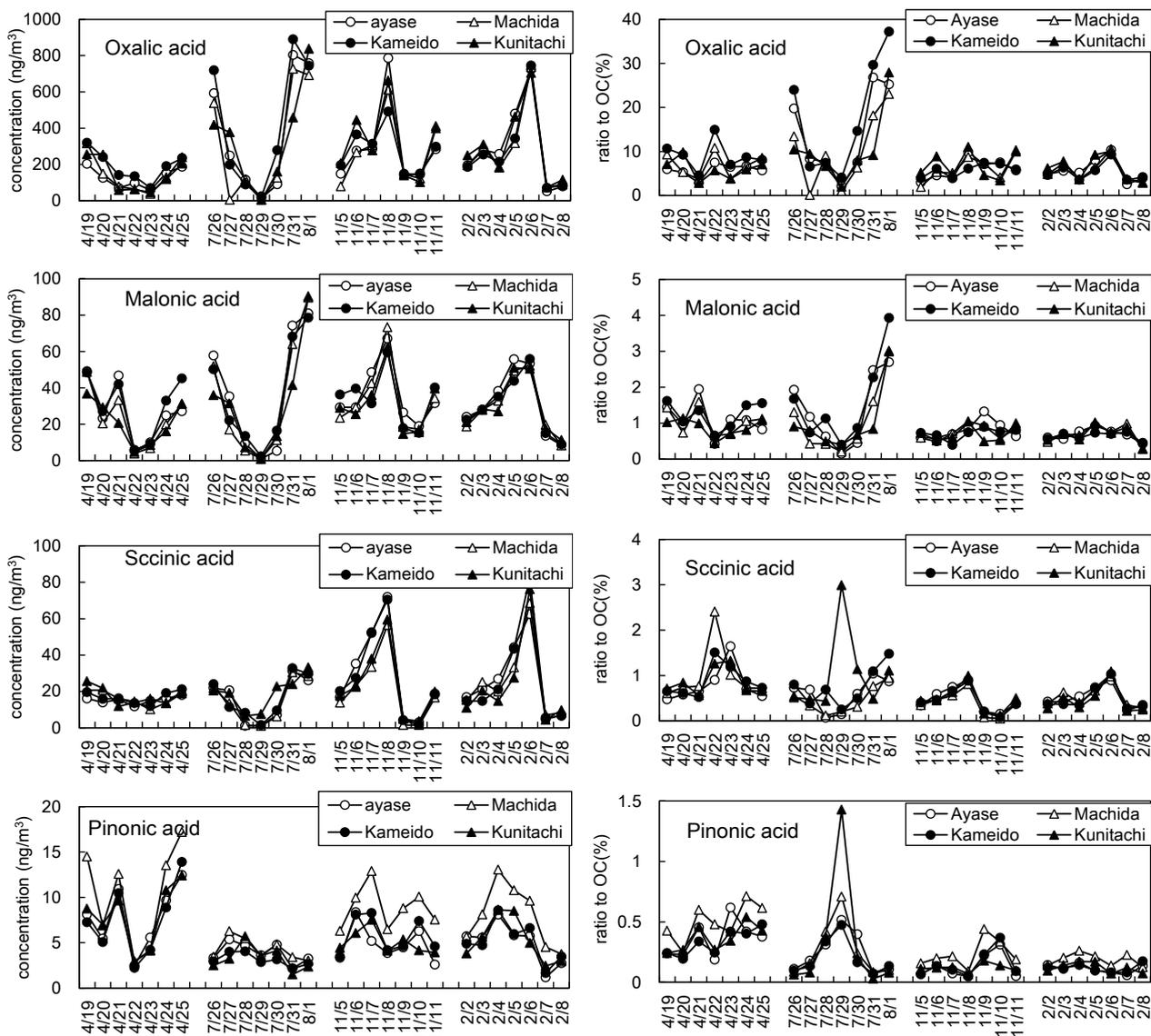


Fig.4-32 Concentration and ratio to OC of dicarboxylic acids and pinonic acid.

Fig.4-33 には町田における日最高オキシダント濃度と有機成分 24 時間値の関係を示した。ジカルボン酸、ピノン酸は、パルミチン酸、オレイン酸に比べ、高濃度 Ox が観測された日すべてで高濃度ではないが、ある程度正の相関がみられ、光化学反応の盛んな夏季に多く二次生成されることがうかがわれる。ピノン酸は α -ピネン等のモノテルペン類が酸化されて生成されると言われている (Cheng et al., 2004) ことと一致する。Fig.4-32 の OC に対する比率は、夏季のシュウ酸が最も高くなり、マロン酸、コハク酸はシュウ酸よりも夏季の二次生成の影響は小さくなるようであった。

これらの二次生成されるジカルボン酸の前駆物質は大気中に存在する VOC と考えら

れるが、アルケンや芳香族炭化水素、イソプレンなど多くの成分が考えられ (Fisseha et al., 2004; Myriokefalitakis et al., 2011) など多くの成分が考えられる。今後は、化石燃料由来の VOC か、植物由来の VOC かを放射性炭素同位体比等を用いての割合を求め、化石燃料由来の VOC の寄与が大きければその対策を推進していくことが重要と考える。

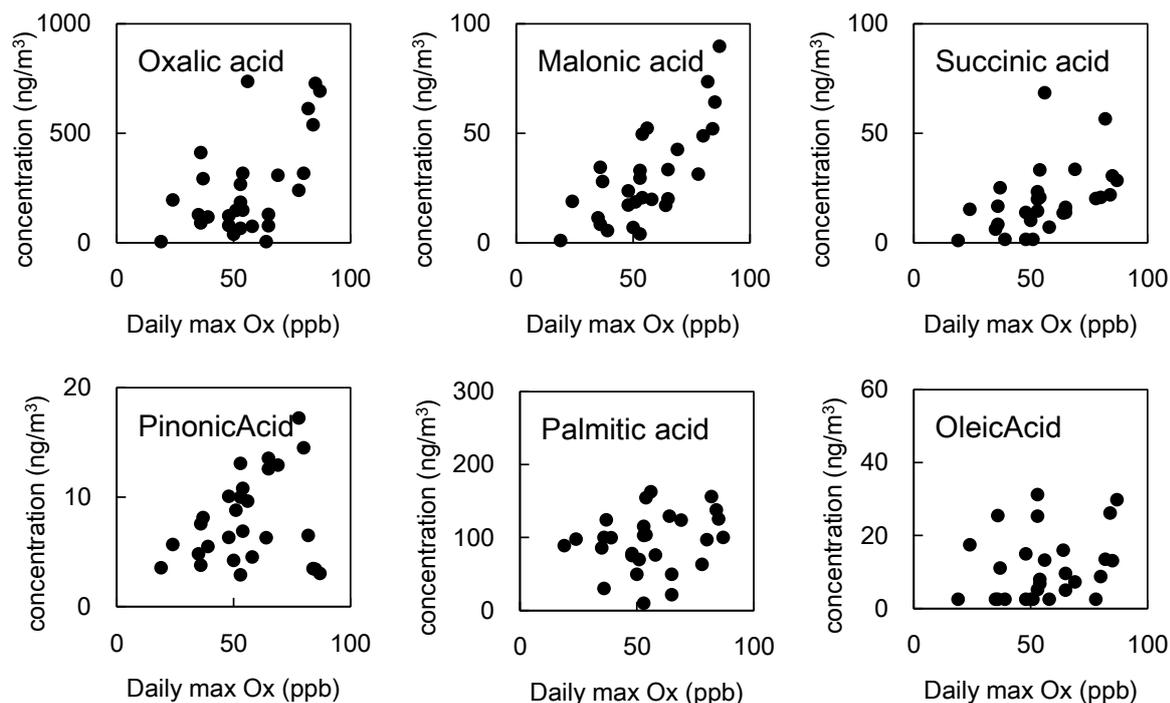


Fig. 4-33 Relation between daily max Ox and organic acids at Machida.

4.3.9.5 脂肪酸

Fig. 4-34 に脂肪酸の濃度変化と OC 比を示した。飽和脂肪酸であるパルミチン酸とステアリン酸は似たような挙動であった。これらの飽和脂肪酸は、不飽和脂肪酸であるオレイン酸よりも安定であり、より高濃度で観測されることが多い (Zheng et al., 2000; Cheng et al., 2004)。Fig.4-34 のようにこれらの脂肪酸の存在量は高濃度時には数百 ng/m³ とシュウ酸に次ぐ濃度レベルで存在していた。

オレイン酸の濃度変動は若干異なり、夏季にはシュウ酸と同じような濃度変化パターンを示しており、高濃度 Ox 生成時に二次生成されている可能性も示唆された。また、オレイン酸のような不飽和脂肪酸は、大気中で容易に反応するため (Kawamura et al., 1987)、排出量に比べ環境中の濃度は低くなると思われる。

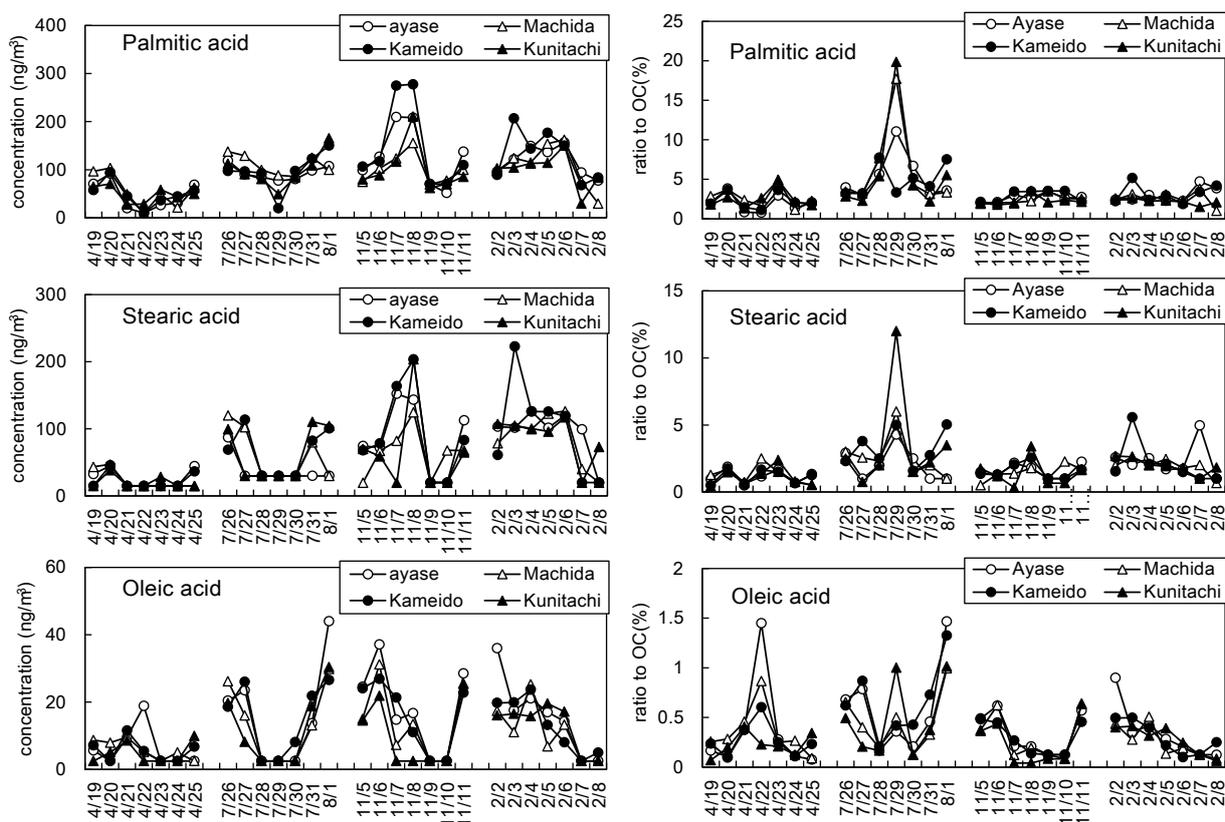


Fig.4-34 Concentration and ratio to OC of fatty acids.

環境中で検出されるパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸等の脂肪酸の起源は必ずしも明確ではなく、調理、自動車、微生物、バイオマス燃焼などと言われている (Viana et al., 2008)。調理の場合、これらの脂肪酸は植物油等に含まれており、調理排気からオイルミストとして排出される (津崎ら, 2010; He et al., 2004)。Fig.4-35 に調理の発生源試料について測定した有機成分の含有量を示した。cooking1 は、職員食堂での電磁調理器での調理、cooking2 は家庭のガスコンロでの調理である。cooking1 では、パルミチン酸とオレイン酸が主であった。これは揚げ油に使用されるパーム油の組成と一致する。cooking2 は家庭での調理のため、パーム油ではなく、サラダ油 (菜種油、大豆油) を使用したため、オレイン酸濃度が高かったと考えられる。

他の環境測定例では、中華料理の調理油の影響が大きいとされる都市では、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸の濃度がそれぞれ 167、67、21ng/m³ という報告がある (He et al., 2004)。

近年、フランスのパリにおいてエアロゾル質量分析計(AMS)による測定値を因子分

析の一種である PMF (Positive matrix factorization) 法により解析した事例 (Crippa et al., 2012) では、有機粒子の中で自動車の寄与が 11-15%、バイオマス燃焼が 13-15% に対し、調理が 11-17% とかなりの割合を占めるといふ報告があり、PMF で得られた調理成分は、GC/MS で測定されたステアリン酸とよい相関を示している。

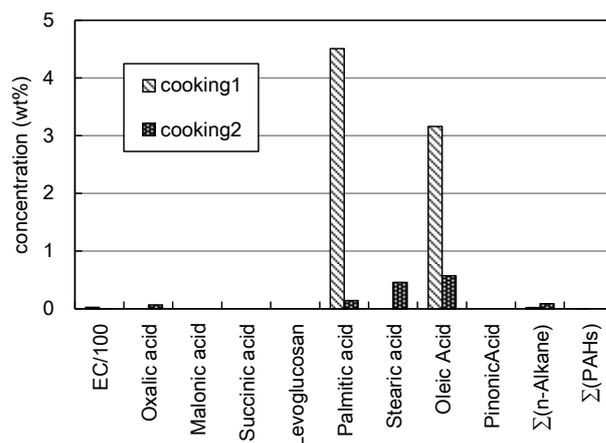


Fig. 4-35 Concentrations of organic compounds analyzed in cooking samples.

Fig. 4-10 に示したようにバイオマス燃焼、ディーゼル排気でもこれらの脂肪酸を含んでいたことから、バイオマス燃焼の発生源試料についての有機成分含有量を Fig. 4-36 に、ディーゼル排気についてを Fig. 4-37 に示した。これらの図には EC の数値 (1/100) も示した。Fig. 4-38 と Fig. 4-39 には、脂肪酸とレボグルコサンの相関及び脂肪酸と EC との関係を季節別に示した。相関図を見ると、オレイン酸はレボグルコサンとも EC とも相関関係は高くなかった。これに対しパルミチン酸は、秋季にレボグルコサン、EC とも相関が高くなるように見えた。秋季のパルミチン酸の高濃度が、バイオマス燃焼とディーゼル排気とどちらが影響しているのか確認するため、パルミチン酸/レボグルコサン比とパルミチン酸/EC 比を発生源試料と環境試料(高濃度時)について計算し、Table 4-9 に示した。Table 4-9 から、環境試料の値を説明できるのはバイオマス燃焼と考えられた。

これらの脂肪酸 (ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸) は植物のワックス成分由来との報告もあるが (Pietrogrande et al., 2011)、Rogge et al., 1993 のデータによると葉の摩擦生成物中の脂肪酸の濃度レベルは、n-アルカンの 1/10 程度であるのに対し、環境中 PM_{2.5} の濃度では n-アルカンより濃度レベルがかなり高いことから葉の摩擦生成物だけでは説明できない。

以上のことから、環境中の脂肪酸（ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸）の発生源としては、調理の可能性が高いが、葉の摩擦生成物や、バイオマス燃焼の影響も入っていると思われる。そのため、CMB法のような解析方法を用いなければ発生源寄与を計算することは困難と考えられた。

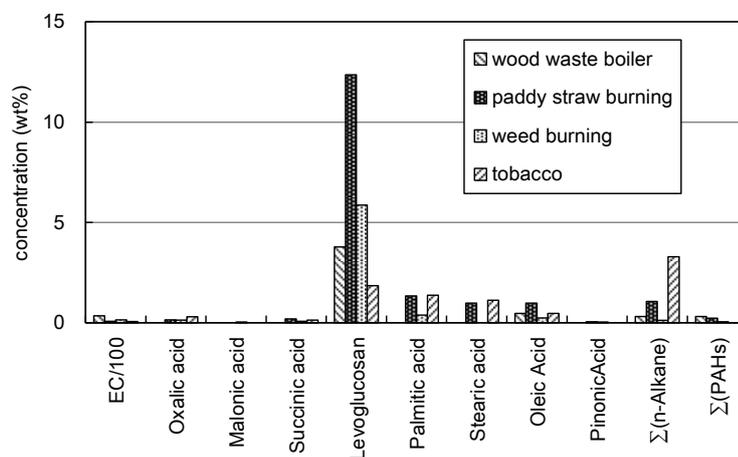


Fig. 4-36 Concentrations of organic compounds analyzed in biomass burning samples.

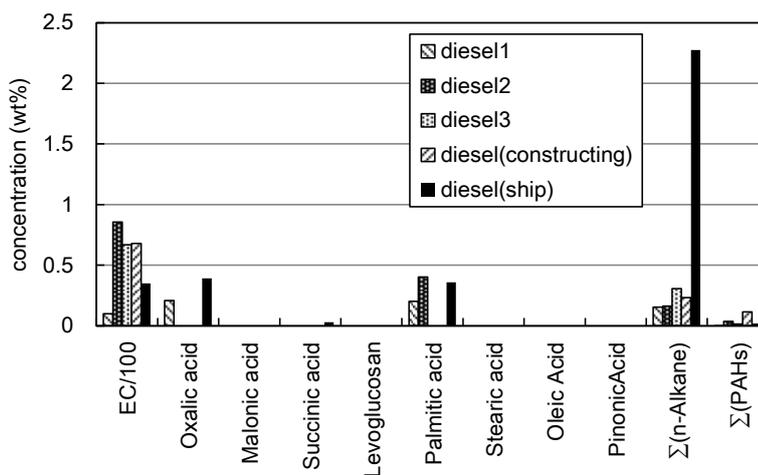


Fig. 4-37 Concentrations of organic compounds analyzed in diesel exhaust samples.

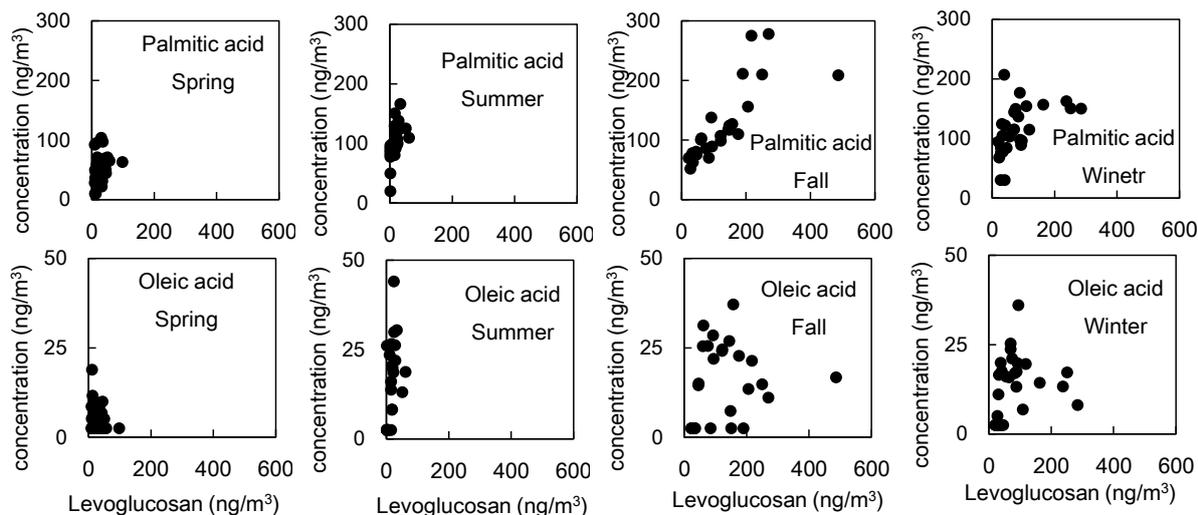


Fig.4-38 Relation between levoglucosan and fatty acids.

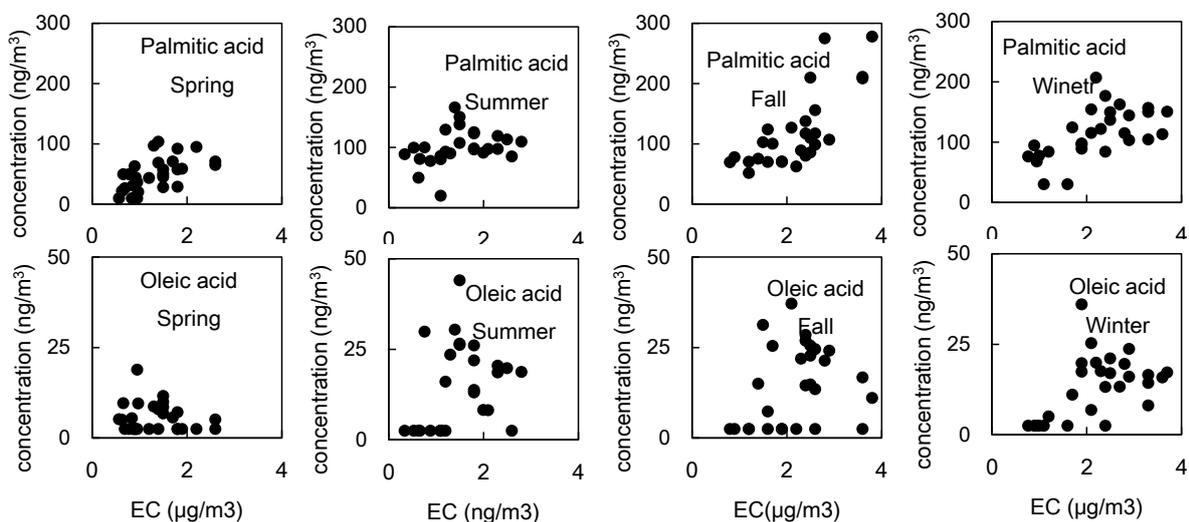


Fig.4-39 relation between EC and fatty acids.

Table 4-9 Ratio of palmitic acid to EC and levoglucosan in source and ambient samples. Ambient : Palmitic acid $>200\text{ng/m}^3$

	biomss burning	diesel exhaust	ambient (fall)
Palmitic acid / EC	0.03-0.3	0.005-0.02	0.06-0.1
Palmitic acid / Levoglucosan	0.06-0.7	-	0.4-1

4.3.10 PM_{2.5}の発生源寄与

前節までに計算した発生源寄与を OC としての質量濃度 (Fig. 4-40) とその構成比 (Fig. 4-41) で示した。ここで、トータルの OC から植物体、自動車、バイオマス燃焼由来 OC を差し引いたものを二次生成 (+未同定一次有機粒子) OC とした。未同定一次有機粒子には、今回発生源寄与を算出できなかった調理由来の OC が含まれる。また、OC の中には未同定の高分子量有機化合物 (フミン様物質: HULIS) の存在も指摘されており (Stone et al., 2009)、その分も含まれることになる。

Fig. 4-41 に示した OC に占める割合は、二次生成 (+未同定一次有機粒子) が夏季だけでなく全季節を通して高い (47~83%)。自動車の寄与は 11~38%であった。バイオマス燃焼の寄与は 3~26%であるが、季節の差異が大きく、秋冬に高く (9.9~26%)、春夏は低かった (3.3~12%)。植物体由来の OC は 1~4%と全体的に寄与が低かった。

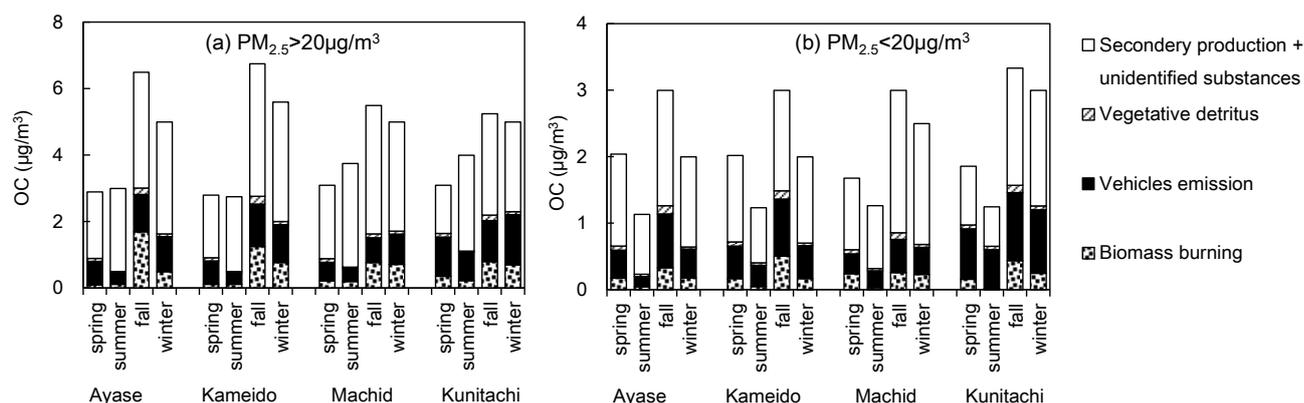


Fig. 4-40 Estimated OC derived from various sources.

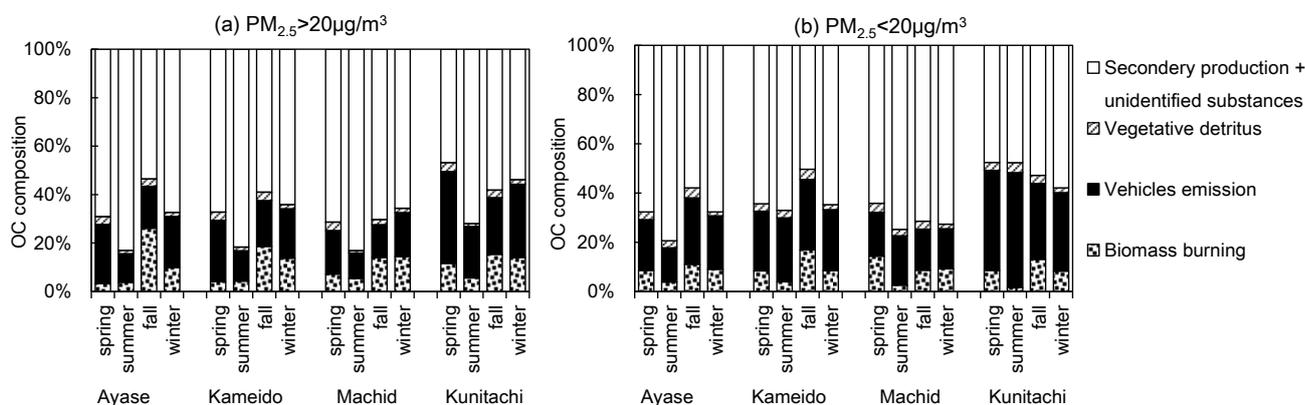


Fig. 4-41 Estimated OC derived from various sources (composition).

粒子質量としての PM_{2.5} に対する寄与については、各発生源の PM_{2.5} に対する OC 含有率から求められるが、二次生成（+未同定一次有機粒子）分については OC 含有率が不明なため、全量を有機物質と仮定し、OC の 1.4 倍（環境省）として計算した。Fig. 4-42 には、硫酸塩、硝酸塩等も含めた PM_{2.5} トータルに対する寄与を示した。また、Fig.4-43 には構成比を示した。

PM_{2.5} 高濃度日における各発生源の PM_{2.5} に寄与する濃度は、バイオマス燃焼が 0.2～3μg/m³ (0.8～8.8%)、自動車が 1.4～6.1μg/m³ (5.5～217%)、植物体由来は 0.1～0.7μg/m³ (0.5～2.2%)、二次生成（+未同定一次有機粒子）で 1.5～4μg/m³ (7.2～23%)、硫酸塩が 5.1～14.7 (19～58%)、硝酸塩は 0.5～13.3μg/m³ (1.9～32%) であった。季節変動が大きいバイオマス燃焼は、春夏が 0.2～0.6 (0.8～2.3%)、秋冬が 0.9～3.0 (2.6～8.8%) であった。

以上のように、PM_{2.5} 高濃度日の寄与としては硫酸塩、硝酸塩が高いが、二次生成有機粒子（+未同定一次有機粒子）、自動車、バイオマス燃焼もそれなりに寄与があり、バランスのよい対策が必要であることを示している。

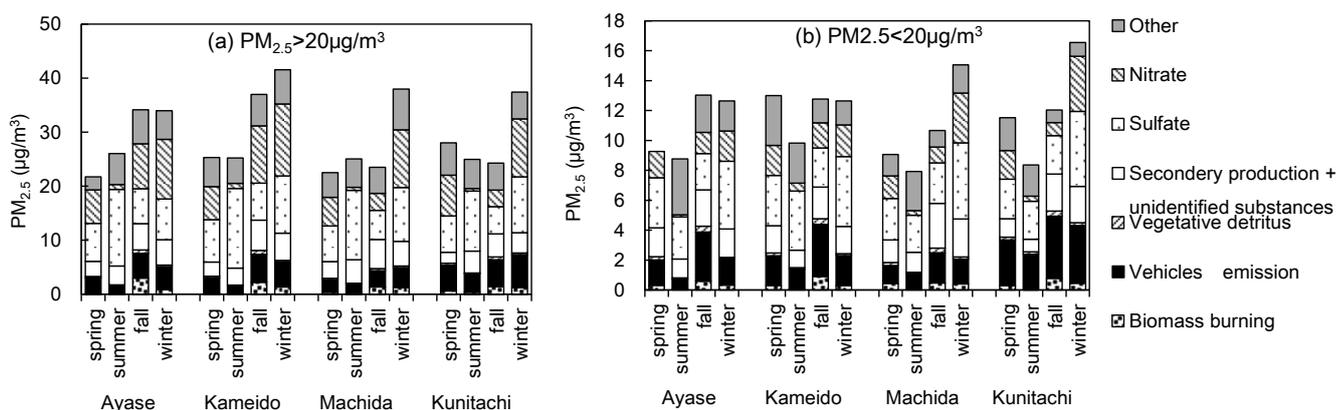


Fig. 4-42 Contribution of various sources to total PM_{2.5}

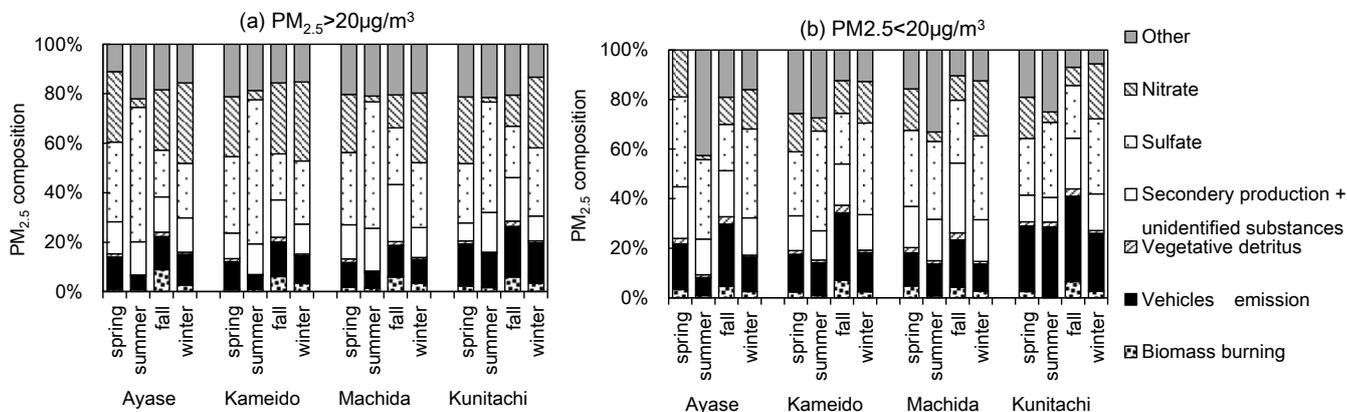


Fig. 4-43 Contribution of various sources to total PM_{2.5} (composition).

5 まとめ

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。

環境中の濃度が顕著に高いのはシュウ酸であった。シュウ酸は、夏季に高く冬季に低い傾向があり、OC に占める割合も高くなっていた。また、ジカルボン酸、ピノン酸の濃度は Ox 高濃度時に高くなっていた。これは、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 6 割程度は存在しており、全季節をとおして二次生成のあることを示唆していた。

レボグルコサンは夏季には低濃度であったが、秋季、冬季には高濃度になっており、この季節の野焼き等のバイオマス燃焼の影響が示唆された。なお、4 地点の成分濃度の日変化の違いが少ないこと、最も高濃度になった秋季には野焼きの可能性の少ない区部の方が多摩部より高濃度であったことから、野焼きの影響だとしても局地的なものではなく、広域的な影響の可能性が高い。

飽和脂肪酸であるパルミチン酸、ステアリン酸も大気中の濃度としては相当程度存在しており、どの季節においても高濃度であった。不飽和脂肪酸であるオレイン酸は、パルミチン酸、ステアリン酸に比べて濃度は低かった。

n-アルカン濃度はシュウ酸に比べると一桁低かったが、炭素数別にみると、奇数アルカンが高く植物の寄与を示していた。PAHs はさらに濃度が低く、比較的分子量の n-アルカン、PAHs は夏季には気温が高いため気化していることが示唆された。

OC フラクションと今回測定した有機酸、レボグルコサンの合計値の変動は、OC₂、OCpyro の変動と類似性があり、有機酸、レボグルコサンが OC₂、OCpyro として測定されていることを示唆していた。一方、n-アルカン、PAHs の変動は OC₃、OC₄ の変動と類似しており、これらの成分が OC₃、OC₄ として測定されていることを示唆していた。

発生源試料の特徴的な成分組成は、環境中の成分濃度に影響を与えている。これらの指標成分を用いて環境への寄与の検討を行った。

n-アルカンは、植物由来と自動車由来に大きく分けられる。植物由来の n-アルカンが特徴的に奇数アルカンで占められることを利用し、植物由来の寄与を見積もった。その結果、OC に占める割合は PM_{2.5} 高濃度日で 1 から 3% 程度であり、PM_{2.5} に占める割合は高濃度日で 0.5% から 2% 程度と小さいものであった。

バイオマス燃焼の指標であるレボグルコサン及びカリウム、PAHs 等の濃度変動から秋季には特にバイオマス燃焼の寄与が大きいと推察された。レボグルコサンを用い

てその寄与を計算した結果、春、夏の寄与は低く、OC の 5%以下、PM_{2.5} の 3%以下程度であった。対照的に、秋季には OC の 15~25%、PM_{2.5} の 6~8%を占めていた。

レボグルコサンからバイオマス燃焼由来の EC を算出し、バナジウムから重油燃焼由来の EC を算出し、総 EC からこれらを差し引いたものを自動車由来の EC とし、自動車の寄与を見積もった。自動車の OC に対する寄与は PM_{2.5} 高濃度日で 10~30%程度であり、自排局である国立で高い傾向にあった。PM_{2.5} に対する寄与は、PM_{2.5} 高濃度日で 5~20%程度であった。PM_{2.5} 低濃度日では、その寄与は大きくなり、自動車排出が定常的に排出されていることを示していた。

パルミチン酸等の脂肪酸は、調理の影響が強く示唆されたが、自動車等他の発生源からの影響も考えられることから、今回のデータでは調理の影響を見積もることはできなかった。シュウ酸等の二次生成の原因物質とともに、今後の課題である。

以上の結果から PM_{2.5} の発生源寄与を計算した。トータル OC から自動車、植物体、バイオマス燃焼由来の OC を差し引いたものを、二次生成（+未同定一次粒子）とした。高濃度日の発生源寄与からは、硝酸塩、硫酸塩等の二次無機粒子の他、二次生成有機粒子（+未同定一次有機粒子）、自動車、バイオマス燃焼もそれなりに寄与があり、バランスのよい対策が必要であることを示していた。

参考文献

- Alves, C., Vicente, A., Pio, C., Kiss, G., Hoffer, A., Decesari, S., Prevôt, A. S. H., Minguillón, M. C., Querol, X., Hillamo, R., Spindler, G.: Organic compounds in aerosols from selected European sites – Biogenic versus anthropogenic sources, *Atmos. Environ.*, **59**, 243-255 (2012).
- Bi, X., Sheng, G., Peng, P., Chen, Y., Zhang, Z., Fu, J.: Distribution of particulate- and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China, *Atmos. Environ.*, **37**, 289-298 (2003).
- Cheng, Y., Li, S. M., Leithead, A., Brickell, C., Leitch, R.: Characterizations of cis-pinonic acid and n-fatty acids on fine aerosols in the Lower Fraser Valley during Pacific 2001 Air Quality Study, *Atmos. Environ.*, **38**, 5789-5800 (2004).
- Crippa, M., DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C. F., Elsassner, M., José, N., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J. L., Prevôt, A. S.

- H., Baltensperger, U.: Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **12**, 22535-22586 (2012).
- Duan, F., He, K., Liu, X.: Characteristics and source identification of fine particulate n-alkanes in Beijing, China, *J. Environ. Sci.*, **22**, 998–1005 (2010).
- Falkovich, A. H., Graber, E. R., Schkolnik, G., Rudich, Y., Maenhaut, W., Artaxo, P.: Low molecular weight organic acids in aerosol particles from Rondônia, Brazil, during biomass-burning, transition and wet periods, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 781-797 (2005).
- Feng, J., Guo, Z., Chan, C. K., Fang, M.: Properties of organic matter in PM_{2.5} at Changdao Island, China – A rural site in the transport path of the Asian continental outflow, *Atmos. Environ.*, **41**, 1924-1935 (2007).
- Fine, P. M., Cass, G., Simoneit, B. R. T.: Chemical characterization of fine particle emissions of woods grown in the northeastern United States, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2665-2675 (2002).
- Fine, P. M., Cass, G., Simoneit, B. R. T.: Chemical characterization of fine particle emissions of woods grown in the southern United States, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1442-1451 (2002).
- Fisseha, R., Dommen, J., Sax, M., Paulsen, D., Kalberer, M., Maurer, R., Höfler, F., Weingartner, E., Baltensperger, U.: Identification of organic acids in secondary organic aerosol and corresponding gas phase from chamber experiments, *Anal. Chem.*, **76**, 6535-6540 (2004)
- Fraser, M. P., Yue, Z. W., Tropp, R. J., Kohl, S. D., Chow, J. C.: Molecular composition of organic fine particulate matter in Houston, TX, *Atmos. Environ.*, **36**, 5751-5758 (2002).
- Hays, M.D., Fine, P. M., Geron, C. D., Kleeman, M. J., Gullet, B. K.: Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions, *Atmos. Environ.*, **39**, 6747-6764 (2005).
- He, L. Y., Hu, M., Huang, X. F., Yu, B. D., Zhang, Y. H., Liu, D. Q.: Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking, *Atmos. Environ.*, **38**, 6557-6564 (2004).
- Ho, K. F., Lee, S. C., Cao, J. J., Kawamura, K., Watanabe, T., Cheng, Y., Chow, J.

- C.: Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban roadside area of Hong Kong, *Atmos. Environ.*, **40**, 3030-3040 (2006).
- Hoffmann, D., Tilgner, A., Inuma, Y., Herrmann, H.: Atmospheric stability of levoglucosan: A detailed laboratory and modeling study, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 694 - 699 (2010).
- Kavouras, I. G., Lawrence, J., Koutrakis, P., Stephanou, E. G., Oyola, P.: measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbon in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts, *Atmos. Environ.*, **33**, 4977-4986 (1999).
- 河村公隆：大気中に存在する有機エアロゾルの組成分布と変質；地球化学, **40**, 65-82 (2006).
- Kawamura, K., Gagoisan, R. B.: Implications of ω -oxocarboxylic acids in the remote marine atmosphere for photo-oxidation of unsaturated fatty acids, *Nature*, **325**, 330-332 (1987).
- Kawamura, K., Ikushima, K.: Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2227-2235 (1993).
- Kawamura, K., Yasui, O.: Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere, *Atmos. Environ.*, **39**, 1945-1960 (2005).
- Kleeman M. J., Robert, M. A., Riddle, S. G., Fine, P. M., Hays, M. D., Schauer, J. J., hnnigan, M. P.: Size distribution of trace organic species emitted from biomass combustion and meat charbroiling, et al., *Atmos. Environ.*, **42**, 3059 - 3075 (2008).
- Kumagai, K., Iijima, A., Shimoda, M., Saitoh, Y., Kozawa, K., Hagino, H., Sakamoto, K.: Determination of carboxylic acids and levoglucosane in fine particles in the Kanto Plain, Japan, for source apportionment of organic aerosols. *Aerosol and Air Quality Research*, **10**, 282 - 291 (2010).
- Kundu, S., Kawamura, K., Andreae, T. W., Hoffer, A., Andreae, M. O.: Molecular distributions of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and α -dicarbonyls in biomass burning aerosols: implications for photochemical production and degradation in smoke layers, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 2209-2225 (2010).
- Lee, S., Baumann, K., Schauer, J. J., Sheesley, R. J., Naeher, L. P., Meinardi, S.,

- Blake, D. R., Edgerton, E. S., Russell, A. G., Clements, M.: Gaseous and particulate emissions from prescribed burning in Georgia, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 9049-9056 (2005).
- Li, X., Guo, X., Liu, X., Liu, C., Zhang, S., Wang, U.: Distribution and source of solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} during 2007 Chinese Spring Festival in Beijing, *J. Environ. Sci.*, **21**, 142-149 (2009).
- 三矢律子, 石井康一郎, 飯村文成, 木瀬晴美, 吉野彩子, 木下輝昭: ディーゼル車走行規制による自動車排出ガス中多感芳香族炭化水素等の低減効果について, 東京都環境科学研究所年報 2005, 55-63 (2005).
- 三好猛雄, 秋山薫, 上野広行, 横田久司, 石井康一郎, 石井真理奈, 伊藤雄一, 樋口幸弘: 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 2009, 114-115 (2009)
- Miriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Mihalopoulos, N., Sciare, J., Nenes, A., Kawamura, K., Segers, A., Kanakidou, M.: In-cloud oxalate formation in the global troposphere: a 3-D modeling study, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 5761-5782 (2011).
- Pietrogrande, M. C., Bacco, D.: GC-MS analysis of water-soluble organics in atmospheric aerosol : Response surface methodology for optimizing silyl-derivatization for simultaneous analysis of carboxylic acids and sugars, *Anal. Chim. Acta*, **689**, 257 - 264 (2011).
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S.: Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *J. Geophys. Res.*, **112**, D23S05, (2007).
- Rogge, W. F. 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)
- Schmidl, C., Bauer, H., Dattler, A., Hitzenberger, R., Weissenboeck, G., Marr, I. L., Puxbaum, H.: Chemical characterization of particle emissions from burning leaves, *Atmos. Environ.*, **42**, 9070-9079 (2008).
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from

- fireplace combustion of wood, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1716-1728 (2001).
- Sheesley, R. J., Schauer, J. J., Chowdhury, Z., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T.: Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia, *J. Geophys. Res.*, **108**, 4285 (2003).
- 柴田慶子, 柳沢伸浩, 田代欣久, 坂本和彦: ディーゼル排気粒子中多環芳香族炭化水素の排出特性—酸化触媒の効果—, *大気環境学会誌*, **45**, 144-152 (2010).
- Simoneit, B. R. T., Mazrek, A.: Organic matter of the troposphere-II. Natural Background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States, *Atmos. Environ.*, **16**, 2139-2159 (1982).
- Simoneit, B. R. T.: Organic matter of the troposphere-III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States, *Atmos. Environ.*, **18**, 51 - 67 (1984).
- Simoneit, B. R. T., Sheng, G., Chen, X., Fu, J., Zhang, J., Xu, Y.: Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China, *Atmos. Environ.*, **25A**, 2111-2129 (1991).
- Stone, E. A., Hedman, C. J., Sheesley, R. J., Shafer, M. M., Schauer, J. J.: Investigating the chemical nature of humic-like substances (HULIS) in North American atmospheric aerosols by liquid chromatography tandem mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, **43**, 4205-4213 (2009).
- 津崎昌東, 田中伸幸: 業務用厨房における調理排気中化学成分の計測(1) - ガス厨房における計測 - , *電力中央研究所報告 V09012* (2010).
- 東京都微小粒子状物質検討会 (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, 111-166 (2011)
- 内山茂久: 大気エアロゾル粒子中におけるシュウ酸の挙動, *大気環境学会誌*, **31**, 141-148 (1996).
- 上野広行, 秋山薫, 三好猛雄, 横田久司, 石井康一郎, 石井真理奈, 伊藤雄一, 樋口幸弘: PM_{2.5} 発生源調査方法について, *東京都環境科学研究所年報 2009* 114-115 (2009).
- Viana, M., López, J. M., Querol, X., Alastuey, A., García-Gacio, D., Blanco-Heras, G., López-Mahía, P., Piñeiro-Iglesias, M., Sanz, M. J., Sanz, F., Chi, X. and Maenhaut, W. : Tracers and impact of open burning of rice straw residues on PM in Eastern Spain, *Atmos. Environ.*, **42**, 1941-1957 (2008)

- Wagener, S., Langner, M., Hansen, U., Moriske, H. J., Endlicher, W. R.: Spatial and seasonal variations of biogenic tracer compounds in ambient PM₁₀ and PM₁ samples in Berlin, Germany, *Atmos. Environ.*, **47**, 33-42 (2012).
- Wang, Q., Shao, M., Wei, Y., Hu, M., Guo, S.: Source apportionment of fine organic aerosols in Beijing, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 8573-8585 (2009).
- Yamasaki, H., Kuwata, K., Miyamoto, H.: Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 189-194 (1982).
- Zhang, Y., Tao, S.: Global atmospheric emission inventory of polycyclic hydrocarbons(PAHs) for 2004, *Atmos. Environ.*, **43**, 812-819 (2009).
- Zhang, Y., Min, S., Zhang, Y., Zeng, L., He, L., Zhu, B., Wei, Y., Zhu, X.: Source profiles of particulate organic matters emitted from cereal straw burnings, *J. Environ. Sci.*, **19**, 167-175 (2007).
- Zhang, Y. Y., Müller, L., Winterhalter, R., Moortgat, G. K., Hoffmann, T., Pöschl, U.: Seasonal cycle and temperature dependence of pinene oxidation products, dicarboxylic acids and nitrophenols in fine and coarse air particulate matter, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 7859-7873 (2010).
- Zheng, M., Fang, M., Wang, F., To, K. L.: Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} aerosols in Hong Kong, *Atmos. Environ.*, **34**, 2691-2701 (2000).

第5章 総括

本研究では、PM_{2.5} に含まれる有機成分に着目し、二次有機粒子の東京都内の生成状況、発生源の指標となる有機成分の分析方法の開発、有機成分の環境と発生源における濃度、発生源寄与を明らかにすることを目的とした。

主な研究結果である第二章から第四章までの概要を以下に示す。

第二章では、PM_{2.5} の連続測定と水溶性成分の分析による二次生成粒子の挙動の解明について述べた。

ガス状物質からの硫酸塩 (SO₄²⁻) や二次有機粒子の生成は、光化学反応の盛んな夏季に活発に起こると考えられる。ここでは、都内における夏季の SO₄²⁻ や二次有機粒子の生成状況を明らかにするため、測定地点を自動車排出ガスの影響を直接受けにくい一般環境大気測定局とし、O_x 濃度を指標として二次生成の進行程度の異なる地点を選定した。二次有機粒子全体の指標としては、水溶性有機炭素 (WSOC) を用いた。WSOC は有機炭素のうち、水溶性のもので、酸化された有機粒子の多くが含まれるといわれている。採取方法としては、一般的な 24 時間のフィルターサンプリングに加え、β線式 PM_{2.5} 連続測定機のテープろ紙に捕集された粒子を分析することにより時間分解能を高めた。

都内 4 地点（江東、狛江、東大和、青梅）において調査した結果、夏季の PM_{2.5} の濃度は低濃度日では 10µg/m³ 程度であるが、O_x が日最高濃度で 80ppb を超えるような日が続くと、40~50µg/m³ まで上昇する傾向が見られた。SO₄²⁻ 濃度、WSOC 濃度も O_x 濃度とともに上昇していたが、SO₄²⁻ と O_x の関連は明確な相関関係は見られなかった (r=0.4~0.71)。一方、WSOC については、O_x 濃度が高く光化学反応の進行が進んだ地域において濃度が高くなる傾向が認められ (r=0.95~0.97)、東京都内においても有機物の酸化による二次生成が起こっていると考えられた。解析した事例では二次有機粒子生成量は PM_{2.5} の 10% 程度に及ぶと考えられた。WSOC とバイオマス燃焼の指標とされる K⁺ の相関関係は、冬には都心においても高く (r=0.90)、WSOC には一次粒子も含まれていることを示唆していた。しかし、夏には明確な関係は認められず、夏季の WSOC の増加は揮発性有機化合物 (VOC) の二次生成であることを示していた。

第三章では、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法の開発について述べた。

PM_{2.5} 削減対策を検討するためには、発生源の指標となる成分の分析を行い、発生源寄与を求めていく必要がある。しかしながら、我が国では有機成分の指標成分の分

析はほとんど行われていない。これは、粒子中の有機成分の測定で用いられる溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) 法が、複数の溶媒による抽出、ろ過、濃縮、極性成分の誘導体化など、大きな労力と時間を必要とすることも一因である。そこで本研究では、加熱脱着-GC/MS を用い、加熱脱着と同時に極性成分の誘導体化を自動で行う簡易で迅速な分析手法を検討した。

フィルタ試料をポンチで適当な大きさにくり抜き、加熱脱着チューブに入れて誘導体化試薬を添加し、オートサンプラーにセットし自動分析を行った。C2-C4 ジカルボン酸(シュウ酸、マロン酸、コハク酸)、レボグルコサン、フタル酸を分析対象として誘導体化条件を検討した結果、最適な条件として、温度 320 °C、ヘリウム流量 20 mL/min、反応時間 10min、誘導体化試薬 BSTFA+TMCS (99:1) とピリジンの混合比 9 : 1、誘導体化試薬添加量 10 μ L が得られた。ただし、添加回収試験の結果、過大な試料を用いると誘導体化成分のピーク形状が悪くなるため、試料量を制限する必要がある。非極性成分である n-アルカン、17 α (H), 21 β (H)-ホパン、多環芳香族炭化水素 (PAHs) については、感度の点から試料量を多くする必要があり、極性成分との同時分析は困難であったものの、同じシステムで分析可能であった。

この手法は適正試料量に制約があり、極微量成分の分析には向かないが、溶媒を使わず、前処理操作がほとんど不要であり簡易迅速分析手法としては有効と考える。この手法を都内の環境試料に適用した結果、夏季と冬季では成分組成が大きく異なること、n-アルカンの濃度パターンは複数の発生源の影響を受けていることが示唆され、本手法は有機成分の発生源寄与等の検討に有効と考えられた。

第四章では、東京都内における PM_{2.5} 中有機成分の動態及び発生源寄与について検討した。

都内の一般環境大気測定局 2 地点、自動車排出ガス測定局各 2 地点において、各季節ごとに 7 日間採取(24 時間採取)した PM_{2.5} 試料及び種々の発生源試料について、第三章で開発した分析方法を適用した。分析にあたっては、第三章の手法を誘導体化試薬や温度を変更するなどさらに改良し、レボグルコサン、C2-C4 ジカルボン酸、ピノン酸、オレイン酸を誘導体化-加熱脱着 GC/MS 法により分析した。また、n-アルカン、PAHs、17 α (H), 21 β (H)-ホパン、パルミチン酸、ステアリン酸を誘導体化せずに分析した。

大気中濃度が顕著に高いのはシュウ酸であり、特に夏季に高濃度で、有機炭素 (OC) に占める割合も大きかった(最大 30%)。また、ジカルボン酸、ピノン酸の濃度は O_x 高濃度時に高くなっており、光化学反応により二次生成されていることを示していた。

ただし、シュウ酸は冬季にも夏季の6割程度の濃度で存在しており、全季節を通して二次生成が行われていることを示唆していた。

レボグルコサンは夏季には低濃度であったが、秋季、冬季には高濃度となり、この季節のバイオマス燃焼の影響が示唆された。なお、4地点の成分濃度変化が似ていること、最も高濃度になった秋季には野焼きの可能性の少ない区部（綾瀬、亀戸）の方が多摩部（町田、国立）より高濃度であったことから、野焼きの影響だとすると局地的なものではなく、広域的な影響の可能性が高いと考えられた。

飽和脂肪酸であるパルミチン酸、ステアリン酸は、ジカルボン酸に次ぐ濃度レベルで存在しており、どの季節においても高濃度であった。不飽和脂肪酸であるオレイン酸は、パルミチン酸、ステアリン酸に比べて濃度は低かった。

n-アルカン濃度はシュウ酸に比べると一桁低かったが、炭素数別にみると、奇数アルカンが高く植物の寄与を示していた。PAHsはn-アルカンよりさらに濃度が低かった。自動車の影響はn-アルカンについては低沸点側で高く、PAHsについては高沸点側で高かった。

発生源および環境試料の指標成分濃度から、PM_{2.5}高濃度日の発生源寄与を見積もった。植物体由来の寄与は、OCに対して1~3%、PM_{2.5}に対して0.5%~2.2%であった。バイオマス燃焼の寄与は、春と夏ではOCの3.3~12%、PM_{2.5}の0.8~2.3%であったが、秋季にはOCの9.9~26%、PM_{2.5}の2.6~8.8%を占めていた。自動車の寄与は、OCに対しては11~38%、PM_{2.5}に対しては5.5~21%であった。このほか、パルミチン酸等の濃度から調理の影響が強く示唆されたが、寄与は推定出来なかった。また、OCの中には未同定の高分子量有機化合物の存在が指摘されている。以上の寄与を総OCから差し引いた分を二次有機粒子(+未推定一次有機粒子)とすると、その寄与はOCの47~83%、PM_{2.5}の7.2~23%であった。二次有機粒子の寄与を過大評価している可能性があるが、自動車、バイオマス燃焼とともに、バランスのよい対策が必要であることを示していた。

以上のように本研究では、PM_{2.5}に含まれる簡易迅速分析法を確立し、二次有機粒子の生成が都内において起こっており、その主要成分がシュウ酸であり、PM_{2.5}への寄与も大きいこと、また、自動車やバイオマス燃焼の寄与も相当程度あることを明らかにした。今後はさらにデータを積み重ね、調理など寄与の不明な部分を解明していく必要がある。

発生源寄与をより詳細に検討する方法のひとつに、CMB (Chemical Mass Balance)

法や PMF(Positive Matrix Factorization)法のようなレセプターモデルがある。CMB 法は通常、環境中で変質しない金属元素を用いて行うが、比較的安定な有機成分の発生源プロファイルを精査し、これも含めて CMB 解析を行うことも可能である。PMF 法は一種の因子分析であり環境のみのデータから発生源プロファイルに相当する因子を抽出しその寄与を計算することができる。本研究で開発した簡易迅速分析法により環境や発生源の多くのデータを蓄積し、CMB 法や PMF 法により発生源寄与解析を行うことが今後の課題のひとつである。

今後の PM_{2.5} 中の有機成分の削減対策のひとつとして、二次有機粒子対策を考えた場合、二次有機粒子の原料となる揮発性有機化合物等の排出抑制が考えられる。ただし、この場合、植物由来の VOC も多量に存在するため、人為起源 VOC と植物起源 VOC の寄与を把握しなければならない。そのためには、年代測定等で利用されている放射性炭素同位体 ¹⁴C の測定が有効であろう。もうひとつの対策としては、夏季については高濃度オキシダントが生成されないような環境を生成していくことである。そのためには、VOC のみならず光化学オキシダント生成に寄与する窒素酸化物についても考慮に入れた削減対策が必要である。

さらに重要なのは、広域的な対策である。本研究でもバイオマス燃焼由来の粒子は広域的に存在すると考えられたため、都道府県ごとの対策だけでなく、関東域あるいは国際的な共同歩調を取っていくことが重要と考える。

研究業績

本研究に関係した論文

上野広行, 横田久司, 石井康一郎, 秋山薫, 内田悠太, 齊藤伸治, 名古屋俊士: 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, **47**, 241 -252 (2012).

上野広行, 秋山薫, 石井康一郎, 三好猛雄, 横田久司, 名古屋俊士, 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**, 124 -130 (2011).

その他の論文

横田久司, 上野広行, 石井康一郎, 内田悠太, 秋山薫: ガソリン給油ロスによる VOC の排出について, 大気環境学会誌, **47**, 231-239 (2012).

内田悠太, 石井康一郎, 上野広行, 横田久司, 秋山薫: トンネルを利用した自動車による揮発性有機化合物等の排出実態の変遷に関する調査, 大気環境学会誌(印刷中).

学会発表

上野広行, 横田久司, 石井康一郎, 秋山薫, 齊藤伸治, 内田悠太, 名古屋俊士: 誘導体化 - 加熱脱着 GC/MS による PM_{2.5} 中有機成分の分析, 第 53 回大気環境学会年会, 横浜市, 2012 年 9 月

秋山薫, 上野広行, 横田久司, 石井康一郎, 三好猛雄, 齊藤伸治, 内田悠太: 東京都における PM_{2.5} 中の炭素成分について, 第 53 回大気環境学会年会, 横浜市, 2012 年 9 月

上野広行, 横田久司, 名古屋俊士: 誘導体化 - 加熱脱着 GC/MS による PM_{2.5} 中有機成分分析法の検討, 第 52 回大気環境学会年会, 長崎市, 2011 年 9 月

上野広行, 横田久司, 石井康一郎, 三好猛雄, 名古屋俊士: 東京都における PM_{2.5} 濃度の季節別高濃度パターン, 第 51 回大気環境学会年会, 豊中市, 2010 年 9 月

三好猛雄, 上野広行, 横田久司, 石井康一郎: PMF 法による東京都の PM_{2.5} 発生源寄与割合の推定, 第 51 回大気環境学会年会, 豊中市, 2010 年 9 月

上野広行, 横田久司, 石井康一郎, 三好猛雄, 名古屋俊士: 東京都における PM_{2.5} 中水溶性成分の時間変化, 第 50 回大気環境学会年会, 横浜市, 2009 年 9 月

三好猛雄, 秋山薫, 上野広行, 横田久司, 石井康一郎, 石井真理奈, 伊藤雄一, 樋口幸

弘:東京都における PM_{2.5} 大気環境調査について, 第 50 回大気環境学会年会, 横浜市, 2009 年 9 月

上野広行, 石井康一郎, 横田久司, 名古屋俊士:PM_{2.5} の連続測定と水溶性成分の分析, 第 49 回大気環境学会年会, 金沢市, 2008 年 9 月

謝辞

本論文を作成するにあたり、長期にわたって終始暖かい御指導を賜りました名古屋俊士先生に心より感謝申し上げます。大河内博先生には、本研究を進めるにあたり、的確な御助言をいただくとともに、常に叱咤激励していただいたことを厚く御礼申し上げます。香村一夫先生には丁寧にご校閲いただき、厚く感謝いたします。

東京都環境科学研究所及び東京都環境局の皆様には、社会人博士後期課程への入学に関して、また、本研究の遂行に関して、多くのご助言、激励をいただきくとともに、試料採取や分析など多くのご協力をいただきました。皆様に深く感謝申し上げます。