

関東地域の都市・郊外・森林地点における PM_{2.5}中有機マーカ成分の特徴 Characterization of organic markers in PM_{2.5} collected at urban, suburban, and forest sites in Kanto area

(群馬県衛生環境研究所) ○熊谷貴美代*, 田子 博*, 齊藤由倫*
(高崎経済大学) 工藤慎治**, 飯島明宏**, (埼玉大学) 関口和彦***

Abstract

This study focused on organic marker components and measured them with other components in PM_{2.5}. PM_{2.5} sampling was conducted in four seasons at an urban site (Saitama), a suburban site (Maebashi), and a forest site (Akagi) in Kanto area, Japan. The concentrations of levoglucosan, a biomass burning marker, were higher in winter and fall at both the urban and suburban sites, whereas those of dicarboxylic acids were higher in warm seasons because of photo-oxidation activity. The concentrations of 2-methyltetrols, BSOA marker of isoprene, tended to increase in warm seasons, especially at the forest site in summer. We performed source apportionment of 38 compounds, including 17 organic marker compounds, in the PM_{2.5} samples collected at the three sites by Positive Matrix Factorization (PMF). The result revealed the existence of 12 factors: BPOA (F1), BSOA from monoterpene (F2), BSOA from isoprene (F3), cooking (F4), organic aerosol at the urban site (F5), biomass burning (F6), vehicle and road dust (F7), nitrate (F8), sulfate from fuel combustion (F9), sulfate from coal combustion (F10), transboundary pollution (F11), and soil (F12). Source contributions of organic aerosols to PM_{2.5}, which were the sum of F1 ~ F6, were estimated to be 39% at Maebashi, 46% at Akagi, and 41% at Saitama.

はじめに

PM_{2.5}対策を考える上でPM_{2.5}の主要成分である有機粒子 (OA) の環境動態や発生源寄与の解明が課題となっている。OAは一次粒子 (POA) と二次粒子 (SOA) に分けられ、それぞれに人為起源 (APOA、ASOA) と生物起源 (BPOA、BSOA) が存在するため、それらの寄与割合を知る必要がある。現在、地方自治体においては大気汚染常時監視業務としてPM_{2.5}成分測定が行われている。この中では炭素成分 (有機炭素 (OC)、元素状炭素 (EC)) が基本的な測定項目に入っているが、OC測定だけではPOA、SOAの割合や発生源に関する情報を得ることは困難である。OAに関しては、様々な発生源に対応した指標成分 (有機マーカ) が特定されており、代表的な成分にはバイオマス燃焼の指標であるレボグルコサンが挙げられる。PM_{2.5}の炭素分析に加えて、多様な有機マーカも測定することでOAの発生源探索が可能になると考えられる。

そこで本研究では、OAの動態および発生源寄与に関する新たな知見を得ることを目的とし、関東地域の都市、郊外、森林地点において、有機マーカに着目したPM_{2.5}観測とリセプターモデルによる発生源寄与解析を行った。

観測概要

観測は、さいたま (都市地点、埼玉大学)、前橋 (郊外地点、群馬県衛生環境研究所)、赤城

(森林地点、国設赤城酸性雨測定局) の3地点において実施した。観測期間は、2014年12月 (冬)、2015年5~6月 (春)、8月 (夏)、10月 (秋) の各季節2週間とし、ローボリュームエアサンプラによりPM_{2.5}を24時間毎に採取した。

PM_{2.5}の質量濃度、イオン成分、炭素成分、無機元素成分の測定は環境省マニュアルに準じた。有機マーカ成分の測定は、石英試料フィルターを使用し、溶媒抽出-誘導体化 GC/MS 法により行った。本法は対象成分をジクロロメタン:メタノール混合溶媒で抽出した後、BSTFA+10%TMCSでシリル化して GC/MS で測定する手法である。対象成分は、レボグルコサンおよびマンノサン (バイオマス燃焼由来)、ピノン酸 (α -ピネン由来 BSOA)、2-メチルテトラール類 (イソプレン由来 BSOA)、ジカルボン酸類 (光化学反応)、グルコース (BPOA)、オレイン酸およびコレステロール (調理由来)、ホパン (自動車由来) などであり、本研究ではこれらの多成分測定メソッドを確立した (熊谷ら, 2017)。

結果と考察

1. PM_{2.5}中の有機マーカ観測結果

さいたま、前橋、赤城における全期間中のPM_{2.5}平均濃度はそれぞれ12.7、12.3、7.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、OC平均濃度は3.9、2.8、1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。PM_{2.5}に占めるOCの割合は、さいたま>前橋>赤城となっていた。

* Kimiyo Kumagai, Hiroshi Tago, Yoshinori Saitoh, Gunma Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences, 378 Kamioki, Maebashi, Gunma 371-0052, Japan

** Shinji Kudo, Akihiro Iijima, Takasaki City University of Economics, 1300 Kaminamie, Takasaki, Gunma 370-0801, Japan

*** Kazuhiko Sekiguchi, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 255 Shimo-Okubo, Sakura, Saitama 338-8570, Japan

各地点における有機マーカー成分の季節別平均濃度をFig. 1に示す。有機マーカーの中で最も濃度レベルが高かったのは、レボグルコサンであった。レボグルコサンは、さいたまおよび前橋において寒候期に濃度が上昇し、OCとの間に強い相関関係が得られた (Fig. 2)。一方で森林地点の赤城ではいずれの季節も低濃度であった。バイオマス燃焼は、地域的な汚染であり、寒候期において注視すべきPM_{2.5}発生源である。

ジカルボン酸類は、3地点ともOx濃度が高かった春に濃度が増加しており、SOA生成が盛んであったと考えられた。またマロン酸 (C₃ diacid)、コハク酸 (C₄ diacid) の割合が、赤城>前橋>さいたまとなっており、関東内陸地域では粒子のエージングが進行した状態であることが示唆された。

BSOAマーカーに関しては、イソプレンから二次生成する2-メチルテトラオール類が暖候期に増加する傾向が見られ、特に森林地点の赤城においてその傾向は顕著であった。ピノン酸も含めBSOAマーカーの結果は、自然起源の二次生成粒子がPM_{2.5}の質量濃度に対して一定程度影響していることを示唆している。その他の成分では、オレイン酸 (調理由来) やホパン (自動車由来) など人為起源の成分が都市地点のさいたまで相対的に高い濃度となっていた。

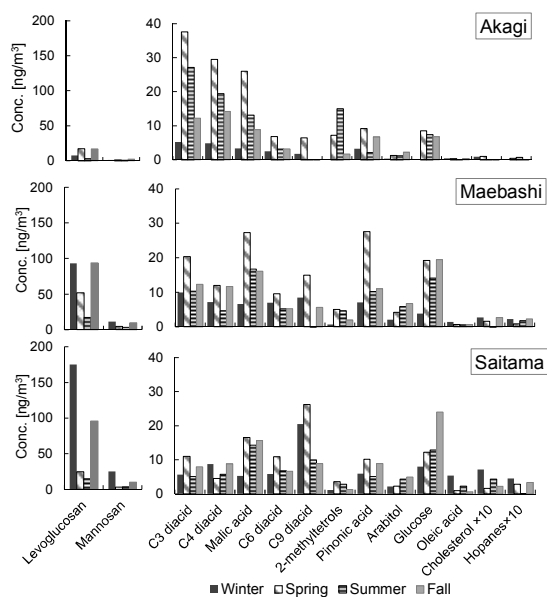


Fig. 1 Seasonal average concentrations of organic markers in PM_{2.5}.

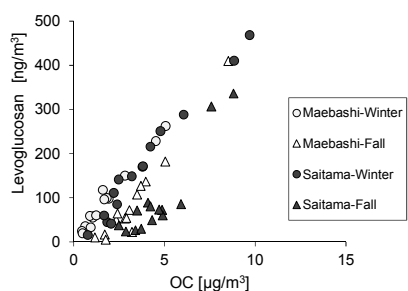


Fig. 2 Relationship between OC and levoglucosan in fall and winter.

2. 発生源寄与解析

3地点における大気観測で得たPM_{2.5}データセット ($n = 167$) に対し、正値行列因子分解モデル (PMF 5.0) を用いて発生源寄与の分解を試みた。Pre-runによるデータスクリーニングを行った結果、有機マーカー17成分を含む38項目を解析に用いた。

PMF解析で抽出された因子は、バイオマス燃焼、イソプレン由来BSOA、モノテルペン由来BSOA、BPOA、調理、都市ローカルOAなどを含む12因子であった。主要成分と無機元素成分のみでPMF解析を行う既往研究では6~7因子が分解されるケースが多いが、有機マーカーを解析に加えることで有機粒子に関する発生源因子が抽出された。

各地点におけるPM_{2.5}に対する因子別寄与濃度をFig. 3に示す。PM_{2.5}質量濃度に最も寄与していた発生源は、前橋ではF10硫酸塩 (広域汚染・石炭燃焼) の17%、次いでF1バイオプライマリー (BPOA) 14%、F9硫酸塩 (重油燃焼) 14%、F6バイオマス燃焼13%であった。PM_{2.5}中のOAに関与する発生源の寄与割合 (F1~F6) は、前橋では39%、赤城では46%、さいたまでは41%に相当すると推定された。また、OAの発生源寄与率について、季節的な傾向に着目すると、前橋の春、秋、冬ではバイオマス燃焼の影響が大きく、赤城の春および夏ではイソプレン由来BSOAの寄与濃度が顕著に高いという結果が得られた。

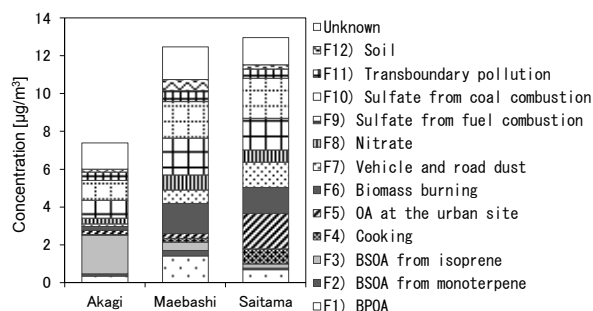


Fig. 3 Annual average of each factor contributions in PM_{2.5}.

まとめ

PM_{2.5}に含まれる複数種の有機マーカーを測定した結果、都市、郊外、森林における有機マーカーの季節的/地域的な特徴が明らかになった。また、それらを用いた発生源寄与解析によって、有機粒子に関する複数の発生源寄与を定量的に評価できた。

今後、多数の地点で同様の観測を行えば、より詳細に発生源寄与を評価でき、PM_{2.5}対策に資する知見が得られると期待される。

謝辞

本研究は環境研究総合推進費 5-1403 により実施しました。

Reference

熊谷, 田子, 齊藤, 工藤, 飯島 (2017) 全国環境研究会誌, 42, in press.