

## 微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) のレボグルコサン等の分析結果

### 1. 目的

都内大気中 PM<sub>2.5</sub> 質量濃度に対するに含まれるバイオマス燃焼に伴って排出される微小粒子の寄与推定に資するためにレボグルコサンの分析を行い、それと炭素成分等の関係を考察する。

### 2. 測定方法

- PM<sub>2.5</sub> 捕集…PM<sub>2.5</sub> ローボリウムエアサンプラーにて捕集 (流速: 16.7 L min<sup>-1</sup>、捕集時間: 23.5 h)
- レボグルコサン、有機酸成分…誘導体化 GC/MS 法 (GCMS-QP2010) にて分析を行なった。そのフローを図 1 に示す。
- OC、EC…熱光學式炭素分析計 (DRI model 2001 ; IMPROVE 法 (表 1 参照) )
- イオン成分…イオンクロマトグラフ法 (IC)

### 3. 調査地点

平成 20 年度都内 17 地点にて行なわれた大気環境調査サンプルを用い分析を行なった。その地点を下記ならびに Fig. 1 に示す。

一般局: 晴海 (四季)、鹿骨 (夏冬)

自排局: 王子 (四季)、新川 (夏冬)

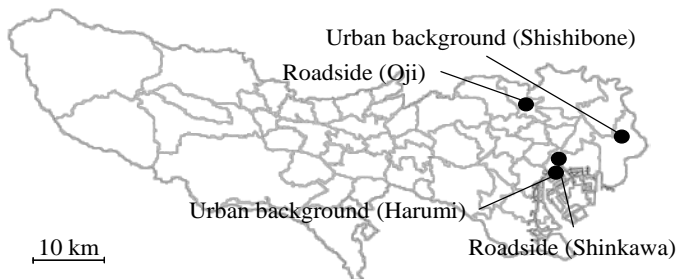


図 2. 調査地点

### 4. 結果

晴海、王子における char-EC、soot-EC、POC、char-EC/soot-EC、そしてレボグルコサン濃度の日変動の様子を図 3 に、各季節間レボグルコサン平均濃度を表 2 にそれぞれ示す。char-EC は低温での不完全燃焼成分であり、主に各種バイオマス燃焼から生成し、ディーゼルトラックからの排出も確認されており、soot-EC は高温における不完全燃焼のガス-粒子化により超微小粒子として発生したものが粒子に凝集して生成し、主にディーゼルトラックに由来する成分とされている<sup>1,2)</sup>。さらに、char-EC/soot-EC の比を取ることで、バイオマス燃焼由来成分ならびに化石燃料成分の影響が

表 1. IMPROVE 法による昇温プログラム

Carbon fraction	Temperature (°C)	Atmosphere
OC1	120	He
OC2	250	
OC3	450	
OC4	550	
EC1	550	He:O <sub>2</sub> (98:2)
EC2	700	
EC3	800	

OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + POC

EC = EC1 + EC2 + EC3 - POC

char-EC = EC1 - POC, soot-EC = EC2 + EC3

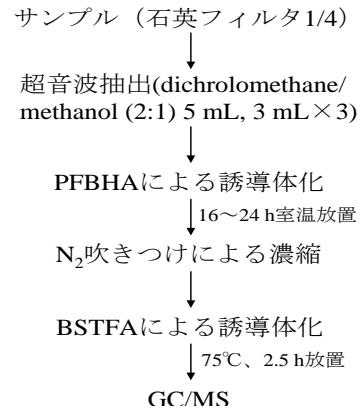


図 1. GC/MS 分析フロー

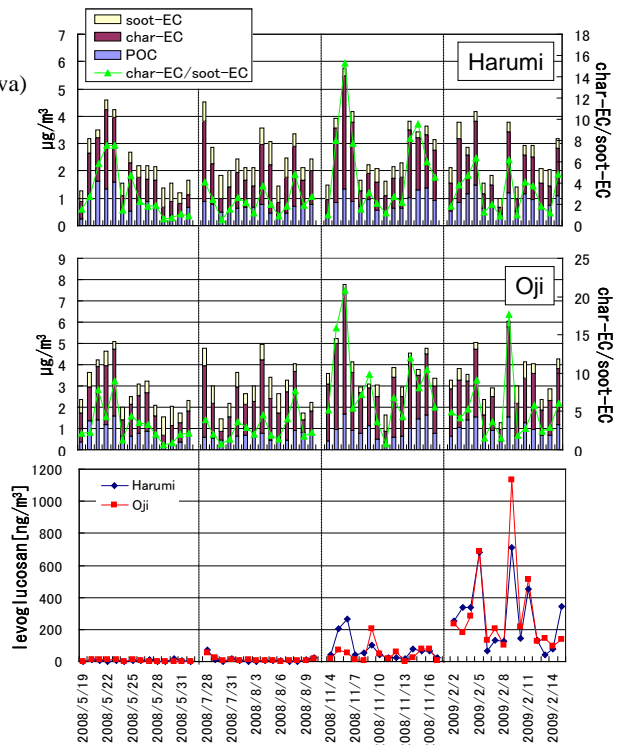


図 3. 晴海、王子における char-EC、soot-EC、POC、char-EC/soot-EC、levoglucosan 濃度変化

地点間や季節間で変化が見られるかどうかの検証を行なった。春夏においては char-EC/soot-EC の変動に伴うレボグルコサンの濃度変動は見られていないものの、秋ならびに冬においてはその変化が一致している。さらに、表 2 より季節毎のレボグルコサン平均濃度が秋冬において他の季節よりも顕著に高濃度を示していることから、秋冬においてバイオマス燃焼による影響を受けていることが示唆された。

次に、バイオマス燃焼による影響が示唆された秋冬において、各地点におけるレボグルコサンと char-EC ならびに soot-EC との相関を図 4 に示した。

soot-EC はレボグルコサン濃度とは無関係に秋冬でほぼ一定の濃度で存在していたが、春夏においてもその濃度はほぼ一定に存在しており、季節変化に伴う濃度変化は見出されなかった。季節変化による交通量変化が小さいと考えれば、これら soot-EC は自動車排ガスに由来する成分であることが推測される。一方、char-EC の場合、王子 (秋) においてはその傾向が見られなかったが、他の結果に関してはレボグルコサン濃度に比例して濃度が推移している結果となった。このことから、char-EC の大部分はバイオマス燃焼由来成分であることが推定され、

かつ切片はバイオマス燃焼以外による char-EC の発生を示唆していると考えられる。今後の検証が必要と考えられるが、この char-EC 切片分はディーゼル車由来の可能性が高いと思われる。

続いてレボグルコサンと OC、POC、EC、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、char-EC/soot-EC との相関をとり、係数値を表 3 に示す。OC、EC、K<sup>+</sup> はバイオマス燃焼の起こる地点で主要な成分として検出されることが知られており、バイオマス燃焼地点におけるレボグルコサンとそれらの成分が良い相関を示すことが報告されている。また、Cl<sup>-</sup> はバイオマス燃焼に伴って発生する成分であることが報告されている<sup>3)</sup>ことから、本研究においてもこれらの成分との相関を観察した。その結果、冬季において各種成分間との相関が特に高い傾向が観察された。しかし、鹿骨ではその傾向が見られなかった。レボグルコサンと各種成分間との相関における全体的な傾向として、OC との相関が EC よりも高い傾向がいずれの地点、季節において観察された。これは、EC の排出源はバイオマス燃焼のほか自動車排ガスによる排出も影響すること、燃焼条件によりその排出量が増えるためと考えられる。

表 2. 季節間レボグルコサン平均濃度 (ng/m<sup>3</sup>)

	Spring	Summer	Autumn	Winter
Harumi	6	2	76	274
Oji	5	12	49	300
Shishibone	-	6	-	135
Shinkawa	-	3	-	161

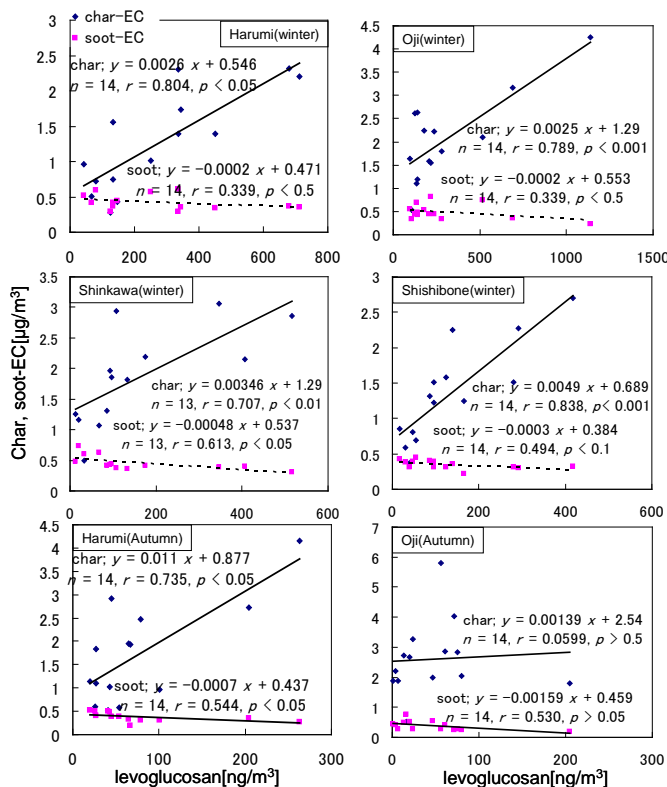


図 4. レボグルコサンと char-EC、soot-EC との相関関係

表 3. レボグルコサンと各成分間との相関係数 (n = 14, \* p < 0.05, \*\* p < 0.01, \*\*\* p < 0.001)

	Harumi				Oji				Shishibone		Shinkawa	
	spring	summer	autumn	winter	spring	summer	autumn	winter	summer	winter	summer	winter
OC	0.094	0.719 **	0.816 ***	0.839 **	0.788 ***	0.566 *	0.252	0.695 **	0.748 *	0.905 ***	0.915 ***	0.760 **
POC	0.174	0.502	0.513	0.823 ***	0.745 **	0.052	0.426	0.727 **	0.592 *	0.878 ***	0.579 *	0.823 ***
EC	0.019	0.489	0.723 **	0.744 ***	0.809 *	0.384	0.009	0.589 *	0.487	0.815 ***	0.750 **	0.688 **
K <sup>+</sup>	0.064	0.254	0.740 **	0.580 *	0.581 *	0.289	0.392	0.347 *	0.487	0.609 *	0.284	0.439
Cl <sup>-</sup>	0.102	0.179	0.295	0.684 **	0.202	0.192	0.600 *	0.894 ***	0.112	0.699 **	0.126	0.840 ***
charEC/sootEC	0.077	0.152	0.762 **	0.890 ***	0.663 **	0.400	0.350	0.869 ***	-	-	-	-

図5に四季におけるサンプリング期間中の後方流跡線解析結果（地上から500 mならびに10 m）を示す。春夏においては主に太平洋からの移流が卓越しており、そのほとんどが海風によるものである。秋になると海風の影響も観察されるが、北側からの移流影響が支配し始めるようになる。そして、冬では北西からの移流がそのほとんどを占め、中国東北部や北関東からの移流も数多く観察されている。中国東北部は、農村地域であり、いまだ多くのバイオマス（農業廃棄物等）が民生用燃料として利用され、特に冬季においてその消費が激しい。このことから、これらの大気が移流し、大気組成の季節間変化へ影響していることが推測された。

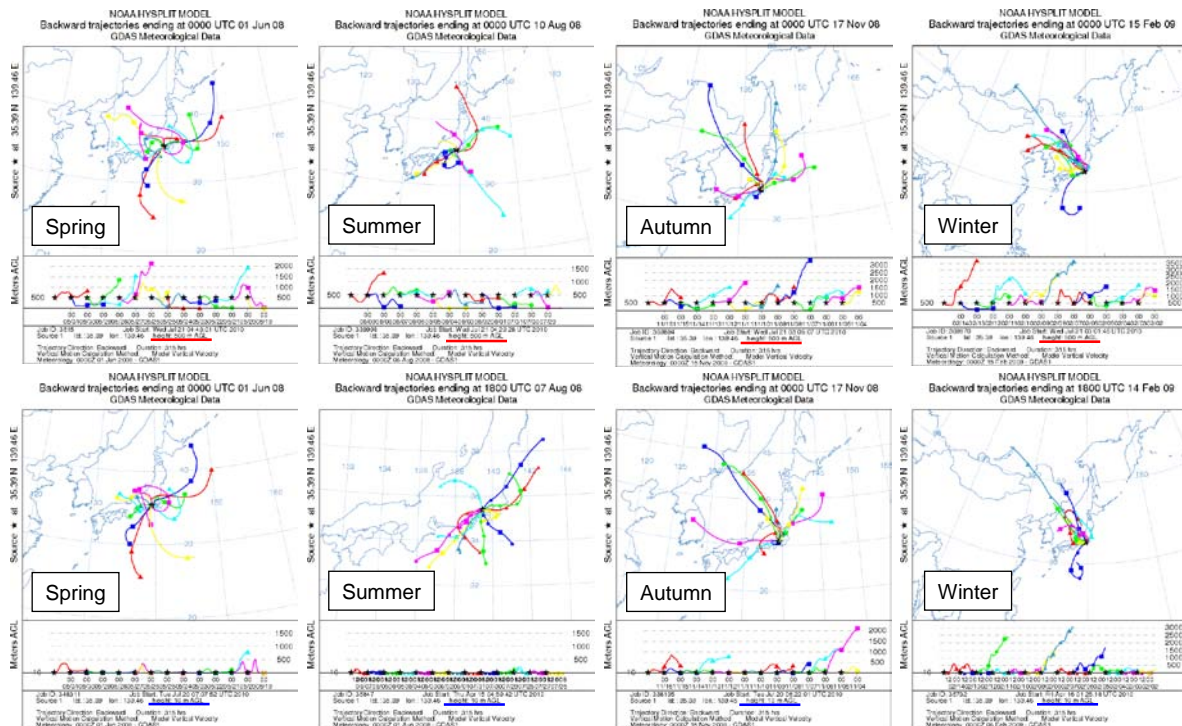


図5. HYSPLITによるサンプリング期間中後方流跡線の結果（上段4つが地上500 m地点、下段が地上10 m地点における解析線結果）

- 1) Han, Y. M., Cao, J. J., Chow, J. C., Watson, J. G., Fung, K., Jin, Z. D., Liu, S. X., An, Z. S. Evaluation of the thermal/optical reflectance method for discrimination between char- and soot-EC. *Chemosphere*, **69**, 569–574, 2007.
- 2) Han, Y. M., Cao, J. J., Lee, S. C., Ho, K. F., An, Z. S., Different characteristics of char and soot in the atmosphere and their ratio as an indicator for source identification in Xi'an, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**, 595–607, 2010.
- 3) J. Lobert, W. Keene, J. Logan, R. Yevich., Global chlorine emissions from biomass burning: Reactive Chlorine Emissions Invent., *J. Geophys. Res.* **104** (D7), 8429–8440, 1999.

## PM<sub>2.5</sub>発生源調査サンプルにおけるレボグルコサン等の分析結果

### 5.目的

PM<sub>2.5</sub>の発生源別寄与割合を推定するため、発生源から排出される有機粒子の構成を把握し、炭素成分ならびにイオン成分等の関係を考察する。

### 6.測定方法

- レボグルコサン、有機酸成分：誘導体化GC/MS法（GCMS-QP2010）にて分析を行った。分析方法に関しては、上記の図1と同じ手順で行った。

### 7.調査対象（表4参照）

- PM<sub>2.5</sub>の採取について、

JIS K 0302「排ガス中のダスト粒径分布の測定方法」に準拠する。アンダーセンスタックサンプラーを煙道内に設置し、PM<sub>2.5</sub>採取用の分級板を選択し、バックアップフィルターに目的粒分を採取した。吸引流量は、排ガスの流速と吸引ノズルの径により決定した。排ガス温度は、吸引ガスメーターにより測定を行った。

地下街はダクトからの採取が困難であったため、PM<sub>2.5</sub>用インパクターを使用して環境試料装置（FRM）により採取した。

表4 調査対象

調査対象	試料名	粒径
ボイラ	木くず	PM <sub>2.5</sub>
ボイラ	重油	PM <sub>2.5</sub>
野焼き	稲わら	PM <sub>2.5</sub>
野焼き	剪定枝・雑草	PM <sub>2.5</sub>
船舶	重油	PM <sub>2.5</sub>
喫煙所	タバコ	PM <sub>2.5</sub>
地下街	通路、厨房、駐車場	PM <sub>2.5</sub>
厨房	調理排気	PM <sub>2.5</sub>
厨房	家庭台所排気	PM <sub>2.5</sub>
廃棄物焼却炉	下水汚泥	PM <sub>2.5</sub>
廃棄物焼却炉	都市ごみ	PM <sub>2.5</sub>

### 8.結果

各調査対象のレボグルコサンと炭素成分（char-EC、soot-EC、OC）の関係を図6に、レボグルコサンとイオン成分（K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>）の関係を図7に示す。

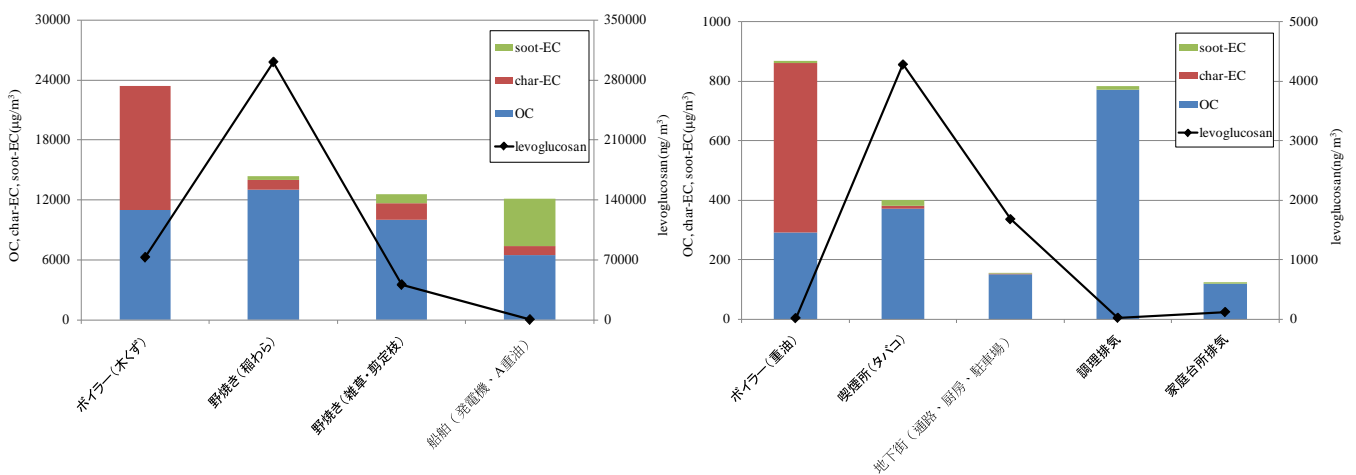


図6. 各排出源からのレボグルコサン、OC、char-EC、soot-EC 排出濃度

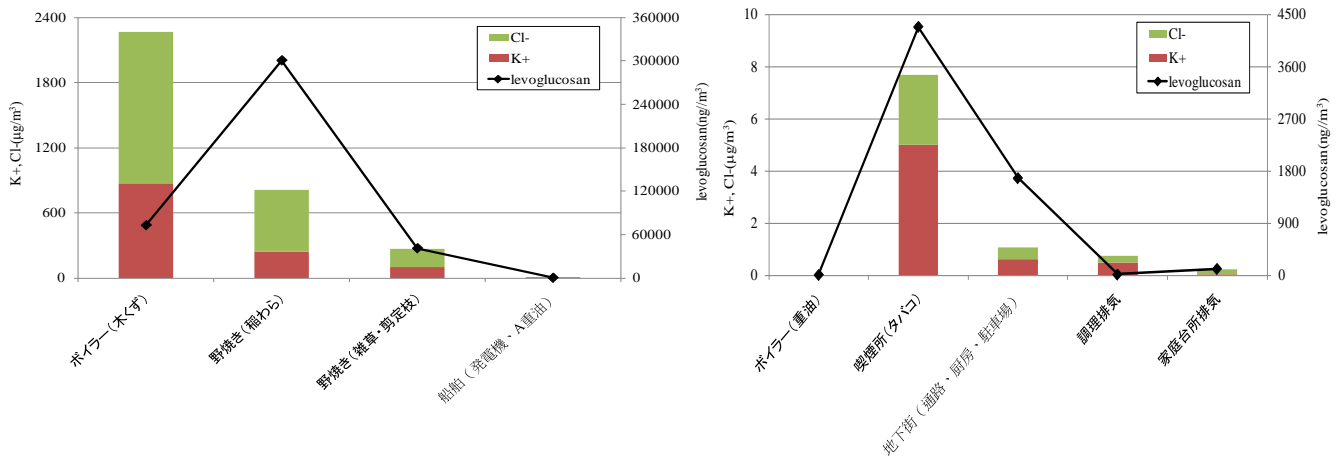


図7. 各排出源からのレボグルコサン、 $K^+$ 、 $Cl^-$ 排出濃度

### 9.まとめ

ボイラー（木くず）、野焼き、喫煙所、地下街においてはレボグルコサンが顕著に検出された。これらの結果はレボグルコサンがバイオマス燃焼に伴って発生する成分であることから妥当な結果であると考えられる。一方で、船舶、ボイラー（重油）、調理排気、家庭台所排気といった発生源においてもレボグルコサンは検出されたが、その濃度は他の発生源と比較すると極めて低い値を示していた（船舶： $480 \text{ ng/m}^3$ 、ボイラー（重油）： $12 \text{ ng/m}^3$ 、調理排気： $18 \text{ ng/m}^3$ 、家庭台所排気： $114 \text{ ng/m}^3$ ）。

また、レボグルコサンとイオン成分（ $K^+$ 、 $Cl^-$ ）の関係では、バイオマス燃焼ではイオン成分、レボグルコサンの両方とも検出できたが、化石燃料燃焼ではイオン成分は検出されず、レボグルコサンは微量、検出された。