

# 宮城県におけるPM<sub>2.5</sub>中のレボグルコサンと有機酸の解析

## Analysis of levoglucosan and organic acids in PM<sub>2.5</sub> in Miyagi Prefecture

吉川 弓林 太田 葉 菱沼 早樹子 佐久間 隆  
天野 直哉 大熊 一也 三沢 松子

Yuri KIKKAWA, Shiori OHTA, Sakiko HISHINUMA, Takashi SAKUMA,  
Naoya AMANO, Kazunari OOKUMA, Matsuko MISAWA

呼吸器・循環器への影響が懸念されている微小粒子状物質（以下、「PM<sub>2.5</sub>」）のより詳細な発生源寄与割合の把握に繋げるため、バイオマス燃焼マーカーであるレボグルコサンや光化学反応のマーカーである有機酸等の成分分析及びデータ解析を行った。名取自動車排出ガス測定局（以下、「名取自排局」）及び石巻一般環境測定局（以下、「石巻局」）における令和元年度から令和3年度までの分析結果を用いてPMF解析を行ったところ、採取地点ごとにそれぞれ特徴が見られ、名取自排局では道路交通が一年を通じて高く、一方、石巻局では生物起源二次有機粒子、二次生成硫酸塩、海塩粒子が比較的高い割合を占めた。また、両局ともに春季は生物起源二次有機粒子、夏季は海塩粒子、秋季及び冬季はバイオマス燃焼の占める割合が高く、季節により特徴が見られた。

キーワード：PM<sub>2.5</sub>；バイオマス燃焼；PMF解析

Key words : particulate matter 2.5 ; biomass combustion ; Positive Matrix Factor Analysis

### 1 はじめに

PM<sub>2.5</sub>は粒径が非常に小さく、肺の奥まで入り込みやすいため、呼吸器及び循環器への影響が懸念されており、効果的なPM<sub>2.5</sub>対策の検討のため、PM<sub>2.5</sub>の成分等の詳細な分析が必要とされている。

本県では、平成24年度からPM<sub>2.5</sub>の成分分析を行っているが、より詳細な発生源の推測や寄与割合の把握に繋げるため、平成28年度から表1に示す成分を順次追加しており、令和2年度からは有機炭素の代表的マーカーのうち8成分の一斉分析を実施している。今回、平成28年度から令和3年度までの名取自排局及び石巻局（令和2年10月から石巻西局に移設）におけるPM<sub>2.5</sub>の成分分析結果の解析を行ったので報告する。

表1 PM<sub>2.5</sub>の成分分析実施状況

	平成24年度	平成28年度	令和元年度	令和2年度
質量濃度 炭素成分				
イオン成分 無機元素	○	○	○	○
水溶性有機炭素				
レボグルコサン	-	○	●	●
コハク酸 ピノン酸	-	-	●	●
リンゴ酸 マレイン酸				
アゼライン酸 スペライン酸 マンノサン	-	-	-	●

※●は、一斉分析成分

### 2 方法

#### 2.1 調査地点及び調査期間

調査は、名取自排局及び石巻局の2地点で実施した。調査期間は、表2に示すとおりで、季節ごとに年4回、午前10時から翌日の午前10時まで24時間サンプリングを行った。

表2 調査期間

年度	調査地点	春季	夏季	秋季	冬季
H28	名取		7/20~ 7/27 8/8~8/15	10/20~ 11/3	1/18~ 1/31
	石巻	5/10~ 5/23	7/20~8/3	10/20~ 10/21 10/29~ 11/3 11/5~ 11/10	1/18~2/1
H29	名取		7/19~8/2	10/19~ 11/1	1/18~ 1/31
	石巻	5/10~ 5/24	7/27~ 8/10	10/27~ 11/9	
H30	名取		7/19~8/2	10/18~ 11/1	1/17~ 1/31
	石巻	5/9~ 5/23			
R1	名取		7/18~8/1	10/17~ 10/31	1/15~ 1/29
	石巻	5/9~ 5/23			1/15~ 1/23 1/29~ 1/31 2/7~2/9
R2	名取		7/23~8/7	10/21~ 11/5	1/21~2/5
	石巻	5/13~ 5/28	7/23~ 7/24,7/29 ~8/12	10/28~ 11/12	1/20~2/4
R3	名取	5/13~ 5/27	7/22~ 8/4	10/21~ 10/23,10/25 ~11/7	1/20~2/3
	石巻	5/13~ 5/14,5/20 ~6/1	7/26~8/8	10/21~ 11/3	

2.2 調査対象物質

質量濃度，炭素成分（有機炭素（OC），元素炭素（EC）），イオン成分（Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>），無機元素（Na, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Sb, Ba, Pb），レボグルコサン，コハク酸\*1，ピノン酸\*1，マンノサン\*2を対象とした（\*1：令和元年度～令和3年度のみ，\*2：令和2年度～令和3年度のみ）。

2.3 試料採取方法

試料採取は，調査地点ごとにFRM-2025i（Thermo Fisher Scientific）を2台使用し，PTFE及び石英フィルターを用い，流量16.7L/分で24時間行った。

2.4 測定方法

レボグルコサン，コハク酸，ピノン酸，マンノサンについては分析条件の検討を行い，図1の抽出法及び表3のGC/MS分析条件により一斉分析法で測定した。その他の成分については，「大気中微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）成分測定マニュアル」<sup>1)</sup>に準拠した。

質量濃度，イオン成分（8成分），無機元素（18成分）についてはPTFEフィルター捕集試料を，炭素成分，レボグルコサン，コハク酸，ピノン酸，マンノサンについては石英フィルター捕集試料を用いて分析を行った。なお，名取自排局における平成30年度秋季のイオン成分及び無機元素は，測定機器の不具合により欠測とした。

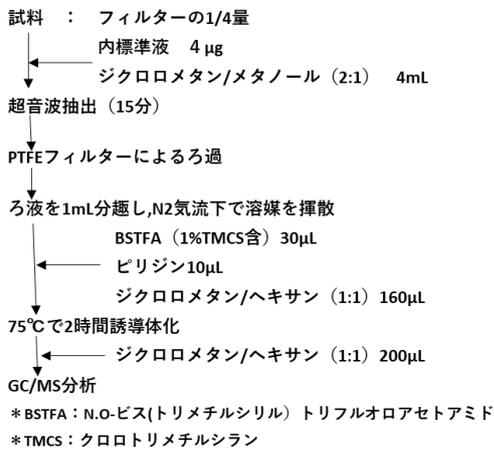


図1 GC/MS一斉分析法抽出法

表3 GC/MS分析条件

装置	GCMS-QP2010Ultora (島津)
カラム	DB-5MS(Agilent J&W) (内径0.18 mm,長さ20 m,膜厚0.18 μm)
カラム温度	60°C(2 min)→(5°C/min)→200°C(2 min) →(27°C/min)→300°C(7 min)
注入	スプリットレス(注入時間1 min), 1 μL, 270°C
キャリアーガス	ヘリウム(流速約1 mL/min)
イオン源	EI法, 70 eV, 230°C
測定方法	Scan/SIM検出法

3 結果

3.1 質量濃度

平成28年度から令和3年度までに採取したPM<sub>2.5</sub>の質量濃度は，名取自排局が0.9~27.9μg/m<sup>3</sup>で平均値は8.6μg/m<sup>3</sup>，石巻局が0.8~40.1μg/m<sup>3</sup>で平均値は9.1μg/m<sup>3</sup>と，自動車排出ガス測定局である名取自排局よりも，一般環境測定局である石巻局の方が高い値であった（図2）。

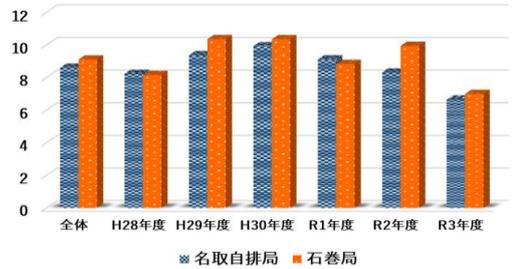


図2 名取自排局及び石巻局におけるPM<sub>2.5</sub>質量濃度 (μg/m<sup>3</sup>) (平成28年度～令和3年度)

3.2 レボグルコサン及びマンノサン

バイオマス燃焼の指標となるレボグルコサン及びマンノサン濃度は，両局ともに秋季及び冬季に高く，質量濃度に占める割合も大きかった（図3，4）。また，レボグルコサン/マンノサン比（以下，「L/M」）は，両局ともに秋季は高く (>10)，冬季は低い値 (<10) であった（図5）。

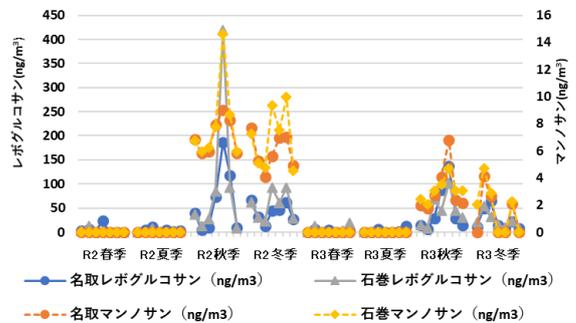


図3 名取自排局及び石巻局におけるPM<sub>2.5</sub>成分中レボグルコサン濃度とマンノサン濃度 (平成28年度～令和3年度)

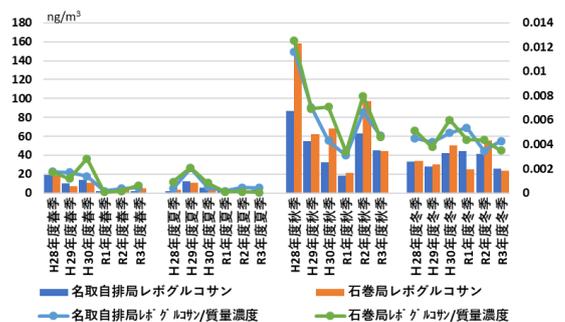


図4 名取自排局及び石巻局におけるPM<sub>2.5</sub>成分中レボグルコサン濃度と質量濃度 (平成28年度～令和3年度)

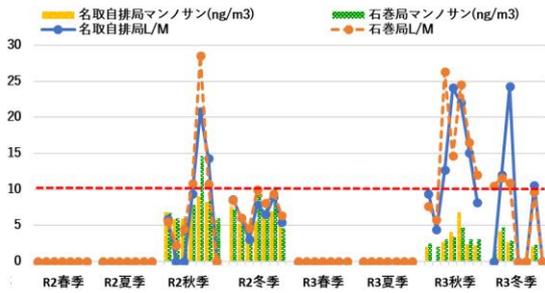


図5 名取自排局及び石巻局におけるPM<sub>2.5</sub>成分中マンノサン濃度とL/M（令和2年度～令和3年度）

広葉樹及び作物残渣の燃焼でL/Mは高くなる(>10)<sup>2)</sup>との報告があることから、秋季は収穫後の稲わらや落葉、その他のバイオマス燃焼の影響を受けている可能性が示唆された。

一方、後方流跡線解析では、冬季に中国東北部からの移流が見られたこと(図6)、また、両局ともに秋季及び冬季は内陸寄りの風(図7, 8)となっていることから越境汚染の可能性も考え、広域汚染の指標となるPb及びAsとレボグルコサンの相関を確認した結果、R<sup>2</sup>は0.07~0.19と、両局とも低い結果であった(図9, 10)。

上記の結果を踏まえ、秋季及び冬季のレボグルコサン濃度を平日と休日に分けて比較したところ、両局とも冬季においては差が見られなかったが、秋季においては名取自排局の平日の中央値が31ng/m<sup>3</sup>、休日の中央値が37ng/m<sup>3</sup>、石巻局の平日の中央値が41ng/m<sup>3</sup>、休日の中央値が58ng/m<sup>3</sup>と、休日の方が高い結果となった(図11)。これは、平日より人手が確保しやすい休日に、農作物の野外焼却を行うことが背景にあるのではないかと推察された。

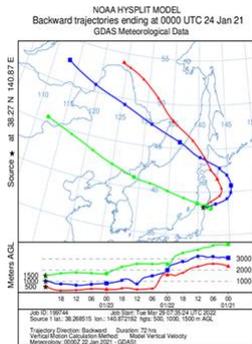


図6 令和3年1月24日後方流跡線解析

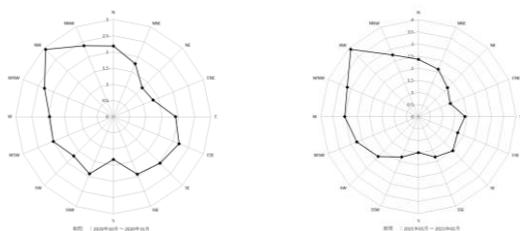


図7 令和2年度10~11月及び1~2月における岩沼局風向別風速(m/s)

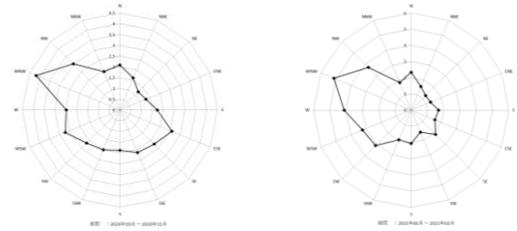


図8 令和2年度10~11月及び1~2月における石巻西局風向別風速(m/s)

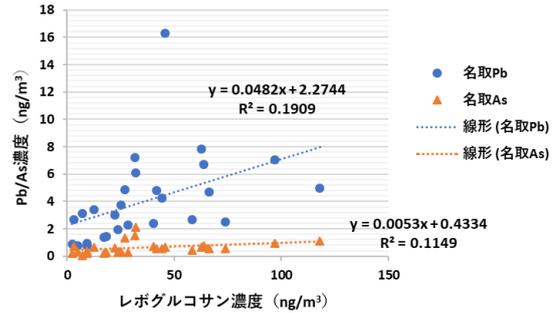


図9 令和元年度～令和2年度秋季及び冬季における名取自排局のレボグルコサン濃度とPb, As濃度

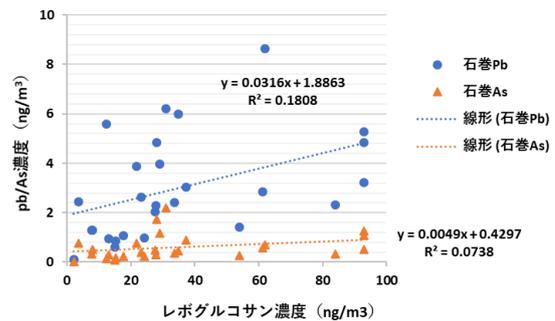


図10 令和元年度～令和2年度秋季及び冬季における石巻西局のレボグルコサン濃度とPb, As濃度

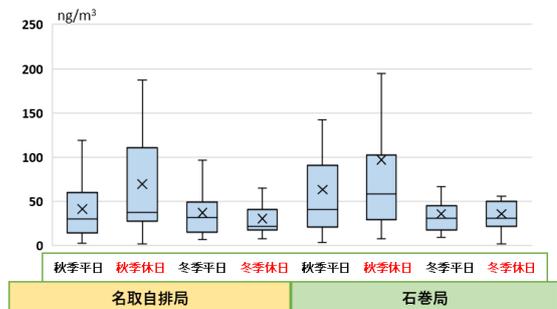


図11 名取自排局及び石巻局における平日・休日別レボグルコサン濃度(平成28年度～令和3年度)

### 3.3 コハク酸及びピノン酸

光化学反応の指標となるコハク酸濃度とオキシダント濃度の令和元年度から令和3年度までの季節別平均値は、両局とも春季が最も高い値であった（図12, 13）。

植物由来二次有機粒子の指標であるピノン酸は、両局ともに春季に高く、冬季に低い値であり、一年を通して検出された。これは、ピノン酸が、主に広葉樹を起源とする $\alpha$ -ピネンから二次生成されることが要因のひとつと考えられる（図14）。

コハク酸、ピノン酸ともに春季に高い値を示したことから、オキシダント濃度との比較を行ったが、両成分ともに相関は見られなかった（図15~18）。

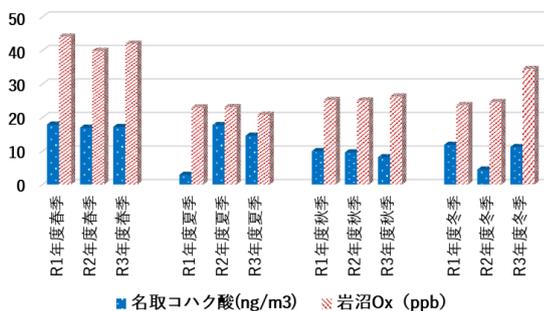


図12 名取自排局におけるコハク酸濃度及びオキシダント濃度季節別平均値（令和元年度～令和3年度）

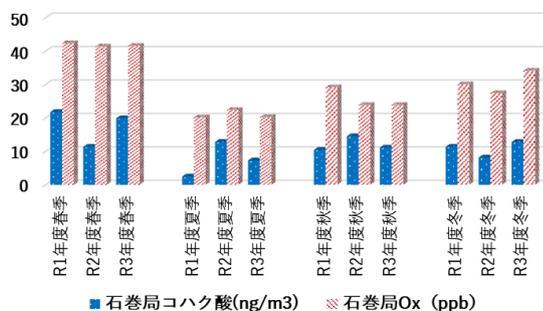


図13 石巻局におけるコハク酸濃度及びオキシダント濃度季節別平均値（令和元年度～令和3年度）

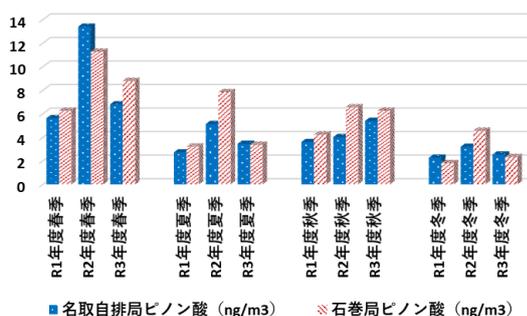


図14 名取自排局及び石巻局におけるピノン酸濃度（令和元年度～令和3年度）

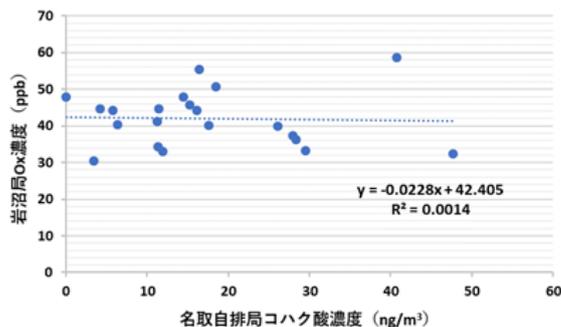


図15 令和元年度～令和3年度の春季における名取自排局のコハク酸濃度及び岩沼局のオキシダント濃度

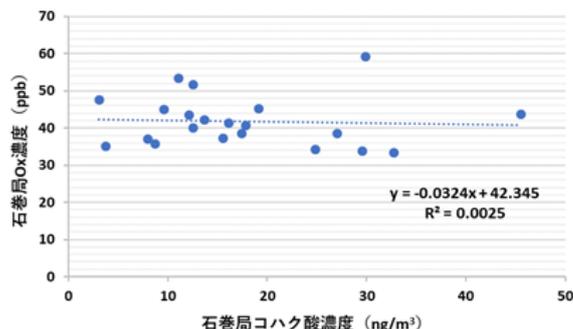


図16 令和元年度～令和3年度の春季における石巻局のコハク酸濃度及びオキシダント濃度

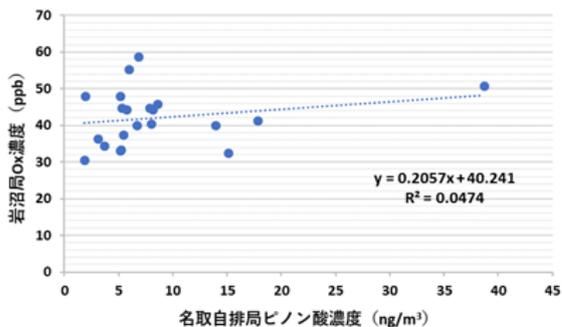


図17 令和元年度～令和3年度の春季における名取自排局のピノン酸濃度と岩沼局におけるオキシダント濃度

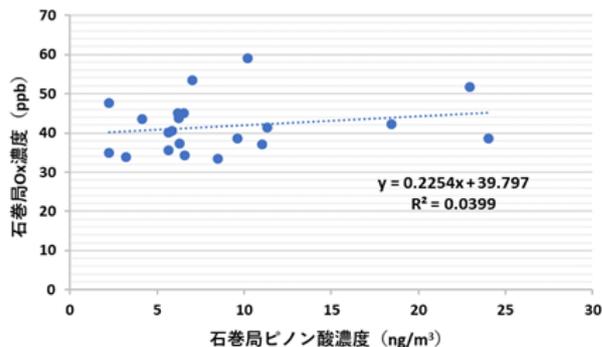


図18 令和元年度～令和3年度の春季における石巻局のピノン酸濃度及びオキシダント濃度

### 3.4 その他の有機酸

一斉分析法による検出下限値は、リンゴ酸 4.0ng/m<sup>3</sup>、マレイン酸 5.5ng/m<sup>3</sup>、アゼライン酸 7.2ng/m<sup>3</sup>、スベライン酸 6.7ng/m<sup>3</sup>で、令和2年度から令和3年度までの検出下限値以上の割合は、リンゴ酸が名取自排局で34%、石巻局で30%、アゼライン酸が石巻局で5.4%であり、マレイン酸、スベリン酸、及び名取自排局のアゼライン酸は、全て検出下限値未満であった(表4)。

表4 名取自排局及び石巻西局における有機酸の検出下限値以上の割合(令和2年度～令和3年度)

	名取自排局	石巻局
リンゴ酸	34	30
マレイン酸	0	0
アゼライン酸	0	5.4
スベリン酸	0	0

### 3.5 PMF解析結果

多数組の観測データを用い、主要発生源(影響因子)に分解する手法である Positive Matrix Factorization (以下、「PMF」)解析を表5の解析条件により行い、各因子の寄与割合を推定した。

平成28年度から令和3年度までのイオン成分、無機元素、炭素成分(従来項目)の分析結果を用いてPMF解析を行った結果、発生源として5因子が推定された(図19)が、Bootstrap法による統計的妥当性の検証では、100回計算を行った場合のマッチングの当てはまりが91～99回という結果であった(表6)。

一方、従来項目にレボグルコサン、コハク酸、ピノン酸を分析データに加えた、令和元年度から令和3年度までの分析結果を用いてPMF解析を行ったところ、発生源として6因子が推定され(図20)、Bootstrap法においても、マッチングの当てはまりが100回の計算中95～100回と、従来項目のみの場合よりも良好な結果が得られた(表7)。

新たにレボグルコサン、コハク酸、ピノン酸の分析結果を加えることで、より詳細な発生源の推定が可能となり、その有効性を確認することができた。

PMF解析により得られた6つの因子の割当てと指標となった成分を表8に示す。令和元年度から令和3年度のPMF解析結果からは採取地点ごとにそれぞれ特徴が見られ、名取自排局では道路交通が一年を通じて高く、一方、石巻局では生物起源二次有機粒子、二次生成硫酸塩、海塩粒子が比較的高い割合を占めた(図21、22)。また、両局ともに春季は生物起源二次有機粒子、夏季は海塩粒子、秋季及び冬季はバイオマス燃焼の占める割合が高く、季節により特徴が見られた。

表5 PMF解析条件

解析ソフト	EPA PMF5.0
解析データの抽出	・イオンバランス(0.7～1.3) ・マスクロージャーモデル(0.7～1.3) ・検出下限値未満のデータが20%を超える成分を除外
対象期間及び解析データ数	・平成28年度～令和3年度:20成分、247データ ・令和元年度～令和3年度:23成分、127データ
解析対象成分	質量濃度、OC、EC、Cl、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、Na <sup>+</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、Al、V、Mn、Fe、Sb、Ba、Pb、As、Mo、レボグルコサン*、コハク酸*、ピノン酸* (*:令和元年度～令和3年度のみ)

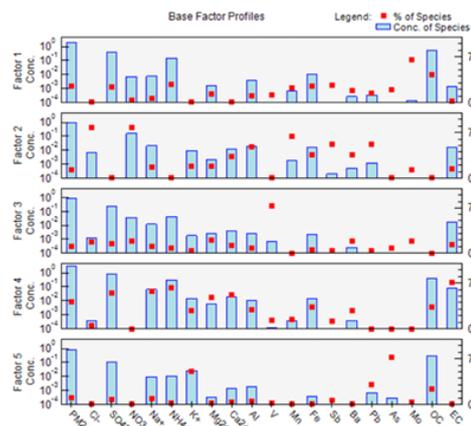


図19 平成28年度～令和3年度因子別成分濃度及び成分割合①(従来項目のみ)

表6 平成28年度～令和3年度データでのBootstrap法による検証結果①(従来項目のみ)

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Unmapped
Boot	93	5	0	0	2	0
Factor 1						
Boot	0	95	0	0	5	0
Factor 2						
Boot	1	1	98	0	0	0
Factor 3						
Boot	0	1	0	99	0	0
Factor 4						
Boot	4	5	0	0	91	0
Factor 5						

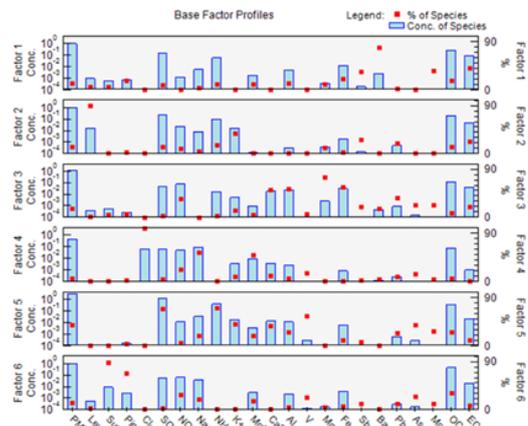


図20 令和元年度～令和3年度因子別成分濃度及び成分割合②(従来項目+レボグルコサン等追加)

表 7 令和元年度～令和3年度データでの Boot strap 法による検証結果②

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Unmapped
Boot Factor 1	96	0	1	0	0	3	0
Boot Factor 2	0	100	0	0	0	0	0
Boot Factor 3	0	0	95	0	3	2	0
Boot Factor 4	0	0	0	100	0	0	0
Boot Factor 5	0	0	0	0	96	4	0
Boot Factor 6	0	0	0	0	1	99	0

表 8 令和元年度～令和3年度PMF解析結果の推定因子と指標成分

因子名	推定因子	指標成分
Facter1	道路交通	EC, Sb
Facter2	バイオマス燃焼	レボグルコサン, K <sup>+</sup>
Facter3	土壌	Fe, Al, Ca <sup>2+</sup>
Facter4	海塩粒子	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Mg <sup>2+</sup>
Facter5	二次生成硫酸塩	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Facter6	生物起源二次生成有機粒子	ピノン散

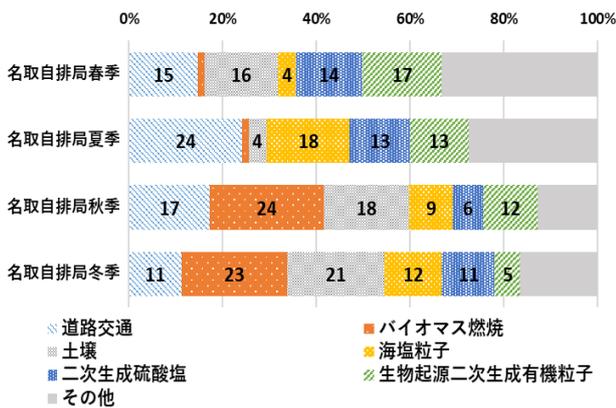


図 2 1 令和元年度～令和3年度データでの名取自排局PM<sub>2.5</sub>寄与割合

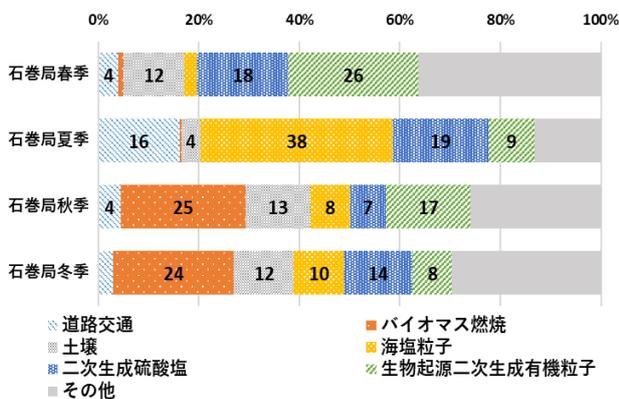


図 2 2 令和元年度～令和3年度データでの石巻局PM<sub>2.5</sub>寄与割合

#### 4 まとめ

平成28年度から令和3年度までの名取自排局及び石巻局におけるPM<sub>2.5</sub>成分分析結果の解析を行ったところ、両局ともにレボグルコサン及びマンノサン濃度は秋季及び冬季に高く、その中でも秋季は、収穫後の稲わらや落葉、その他のバイオマス燃焼の影響を受けている可能性が示唆された。

令和元年度から令和3年度のPM<sub>2.5</sub>成分分析結果を用いたPMF解析では、自動車排出ガス測定局である名取自排局と、一般環境大気測定局である石巻局とでは、それぞれ特徴的な寄与割合となり、また、両局ともに季節ごとに特徴があることが確認できた。

PMF解析では、従来の分析項目（イオン成分、無機元素、炭素成分）にレボグルコサン、コハク酸、ピノン酸を追加することで、より詳細な発生源寄与割合の推定が可能となったことから、今後、PM<sub>2.5</sub>の削減に繋がる施策の検討のための基礎データとなることが期待できる。

#### 5 参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局大気環境課長，自動車環境対策課長通知「大気中微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）成分測定マニュアルの策定について」（平成24年4月19日環水大発120419002号，環水大自発第120419001号）
- 2) Cheng, Y., Engling, G., He, K. B., Duan, F. K., Ma, Y. L., Du, Z. y., Liu, J. M., Zheng, M., Weber, R. J.: Biomass burning contribution to Beijing aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 7765-7781 (2013)