

<報文>

2014年度から2016年度に千葉県で分析されたPM<sub>2.5</sub>中の有機成分\*

市川有二郎\*\*・渡邊剛久\*\*・堀本泰秀\*\*・石井克巳\*\*・内藤季和\*\*

Key Words ①PM<sub>2.5</sub> ②Fine particulate matter ③Organic components ④Derivatization ⑤GC/MS ⑥Chiba

Abstract

Fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) samples were collected over 24-h periods for 2-week seasonal campaigns in spring, summer, autumn and winter, of the Japanese government's fiscal years (April to March of the following year) 2014-2016 in three sites of Chiba Prefecture, Japan. Organic components are key molecular markers responsible for evaluating emission sources; however, this information remains deficient in Japan. In this study, we have focused on analyzing 24 organic components contained within PM<sub>2.5</sub>. Selected organic compounds including dicarboxylic acids, anhydrous sugars, methoxylated phenols,  $\alpha$ -pinene-derived biogenic secondary organic aerosols (BSOA), fatty acids, glycerides and phytosterols were determined by the trimethylsilyl (TMS) derivatized procedure followed by GC/MS quantification (except oxalic acid, which was determined by ion chromatograph via the water extraction procedure). Dicarboxylic acids and  $\alpha$ -pinene-derived BSOA, which are thought to be produced by photo-chemically induced reactions, showed higher concentrations during spring, summer and autumn compared with winter. Oxalic acid was identified as the dominant member of the dicarboxylic acids, accounting for approximately 60-80% of total dicarboxylic acids. Anhydrous sugars, methoxylated phenols and phytosterols predominated in autumn and winter, which could be attributed to the impact of biomass burning, which is often practiced on farmlands in autumn and winter after the harvest period. Levoglucosan was the most concentrated type of anhydrous sugars, accounting for approximately 70-90% of total anhydrous sugars. Certain amounts of fatty acids and glycerides were determined but characteristics to evaluate or specify emission sources could not be obtained from our data.

1. はじめに

大気汚染物質である粒子状物質 (PM) を対象とした疫学研究が進められ、微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) などの微小粒子は肺胞にまで到達することから、粗大粒子と比較してヒトへの健康影響が大きいといわれている<sup>1)</sup>。日本では2009年にPM<sub>2.5</sub>の環境基準 (長期基準: 年平均15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 短期基準: 日平均の98%タイル値35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) が制定された。このことに伴い、千葉県では大気中のPM<sub>2.5</sub>の質量濃度及び構成成分の常時監視体制を整備し、PM<sub>2.5</sub>の実態把握に取り組んでいる。

なお、世界保健機構 (WHO) の外部組織である国際がん研究機関 (IARC) の2013年の報告書では、PM<sub>2.5</sub>などの大気汚染物質は危険度5段階のうちの最高レベルであるGroup 1 (ヒトに対する発がん性が認められる) に分類されている<sup>2)</sup>。

2015年度の全国におけるPM<sub>2.5</sub>の環境基準達成率は一般環境大気測定局で74.5%, 自動車排出ガス測定局で58.4%であり<sup>3)</sup>、前年度より改善されているものの

基準達成に向けてのさらなる対策が望まれる。対策を検討する上ではPM<sub>2.5</sub>の原因物質に関する科学的知見の集積、発生源の解明とその寄与割合を推定する必要がある。

PM<sub>2.5</sub>については、大陸からの越境汚染の影響も指摘されており、その寄与割合は九州地方が約7割、関東地方が約4割と試算され、越境汚染が低減した場合には日本におけるPM<sub>2.5</sub>の低減効果が期待される<sup>4)</sup>。一方で、国内発生源の寄与割合は九州地方が約2割、関東地方が約5割と推計されており地域間で差があることから、地域ごとにPM<sub>2.5</sub>の実態把握と対策の検討が重要である<sup>4)</sup>。

Ichikawaらは2013年から2014年に千葉縣市原市でPM<sub>2.5</sub>を連続で24時間サンプリングし、無機イオン成分と炭素成分を測定した結果 (n=373) から、有機炭素 (OC) が19.7%を占めていることを確認した<sup>5)</sup>。PM<sub>2.5</sub>中の有機物 (OM) には、OCだけでなく酸素や水素などの原子も含まれており、一般的にOMの質量濃度はOCに

\*Organic Components of PM<sub>2.5</sub> Observed in Chiba Prefecture during the Fiscal Years 2014-2016

\*\*Yujiro ICHIKAWA, Takehisa WATANABE, Yasuhide HORIMOTO, Katsumi ISHII, Suekazu NAITO (千葉県環境研究センター)

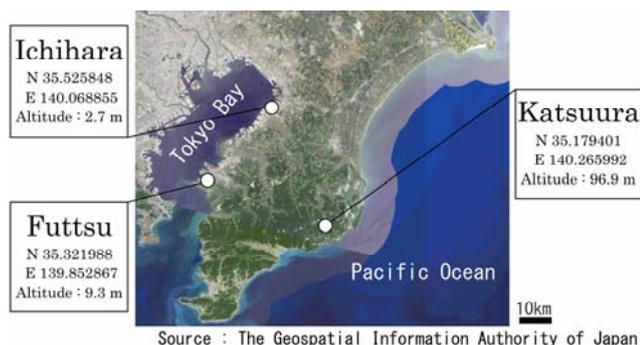


Fig. 1 Map indicating the location and altitudes of sampling sites.

変換係数を乗じて算出されている。OMへの変換係数の文献値は概ね1.3~2.6の範囲であることから<sup>6-13)</sup>、千葉県においてPM<sub>2.5</sub>中のOMの割合は約25~50%と考えられる。OMは多数の有機成分で構成されており、生成機構や物理化学的性質などについては不明な点が多いが、有用な指標と成り得る個々の有機成分を分析することでPM<sub>2.5</sub>の発生源の特定や大気中での挙動の解明に必要な情報が得られ、PM<sub>2.5</sub>の効果的な削減対策につなげることが期待される。

本稿では、千葉県内の3地点で2014から2016年度の四季に実施したPM<sub>2.5</sub>調査研究のうち有機成分の分析結果を中心に報告する。

## 2. 方法

### 2.1 調査地点

Fig. 1 (国土地理院地図より作成) に示した市原岩崎西大気環境測定局 (以下「市原」とする。), 勝浦小羽戸大気環境測定局 (以下「勝浦」とする。), 富津下飯野大気環境測定局 (以下「富津」とする。) の3地点を調査地点とした。市原は千葉県環境研究センター敷地内に位置しており、半径約2km圏内に京葉工業地帯があり、石油化学系を中心とした大規模工場が複数存在し、また約200m北西には国道16号 (24時間交通量: 42007台, 大型車混入率: 29.1%)<sup>14)</sup>がある。勝浦は山林や田畑が多い地域にある中学校敷地内に位置しており、バックグラウンドとして設定した地点であるが、約100m南西に千葉県道82号 (24時間交通量: 4974台, 大型車混入率: 9.7%)<sup>14)</sup>がある。富津は中学校敷地内に位置しており、近隣には宅地と多少の農地が散在しているだけだが、半径約3km圏内に大規模な製鉄所や火力発電所があり、約600m北西には国道16号 (24時間交通量: 10893台, 大型車混入率: 18.8%)<sup>14)</sup>がある。

Table 1 Sampling conditions of individual seasonal campaign.

Fiscal year <sup>*1</sup>	Season <sup>*2</sup>	Sampling period	n
FY2014	Spring	May, 2014	14
	Summer	Jul.~Aug., 2014	14
	Autumn	Oct.~Nov., 2014	14
	Winter	Jan.~Feb., 2015	13
FY2015	Spring	May, 2015	14
	Summer	Jul.~Aug., 2015	14
	Autumn	Oct.~Nov., 2015	14
	Winter	Jan.~Feb., 2016	14
FY2016	Spring	May, 2016	12
	Summer	Jul.~Aug., 2016	14
	Autumn	Oct.~Nov., 2016	14
	Winter	Jan.~Feb., 2017	14

\*1: Years are based on Japanese government's fiscal years (April to March of the following year).

\*2: The four seasons were assigned based on the definition used by the Japanese Meteorological Agency.

### 2.2 サンプルング条件

サンプルングは、WINSインパクター方式によりPM<sub>2.5</sub>を分級する、米国連邦規格 (FRM) 準拠のサンプラー (サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社, 大気用シーケンシャルサンプラー2025i) を各調査地点に設置し行った。サンプラーは各地点に2台設置し、一方に石英繊維フィルター (日本ポール株式会社, 2500QAT-UP, 直径47mm), 他方にPTFEフィルター (日本ポール株式会社, Teflo, 直径47mm) をセットして稼働させ、両方のサンプルング状態が良好であった場合のみ解析に用いた。なお、石英繊維フィルターについては有機ガスの吸収による正のアーティファクトが知られていることから、使用前に加熱処理 (350°C, 1時間半) を行い、有機ガスの影響を排除した。

調査期間は2014から2016年度の春季, 夏季, 秋季, 冬季の各2週間程度とした (Table 1)。なお、当該期間は常時監視のPM<sub>2.5</sub>成分測定の前試料捕集期間である。

捕集時間は原則午前10時から24時間を1サイクルとし、設定流量は16.7L/min (24m<sup>3</sup>/d) とした。サンプルング後は、各フィルターをポリエチレン製ペトリス

ライド (メルク株式会社) に回収し, 更にチャック付きポリ袋に封入し, 成分の変質や揮発を避けるために分析するまで-30°Cで冷凍保存した。

### 2.3 PM<sub>2.5</sub>質量濃度

サンプリング前後のPTFEフィルターを温度21.5±1.5°C, 相対湿度35±5%の条件下で24時間程度コンデイションングした後に, 電子天秤 (BM-20, 株式会社エー・アンド・デイ) で秤量し, 採取時の流量で除することによってPM<sub>2.5</sub>質量濃度 (μg/m<sup>3</sup>) を求めた。

### 2.4 有機炭素

石英繊維フィルターの試料片 (1cm<sup>2</sup>) をカーボンアナライザー (Sunset Laboratory社, ラボモデル) で, 既報<sup>15)</sup>の通りIMPROVEプロトコルの昇温条件と分析雰囲気下で分析した。

### 2.5 有機成分

分析を開始した年度は異なるが, Table 2に示した24物質を対象とした。また, Table 2に示すとおり有機成分の種類に応じて各グループに分類した。

石英繊維フィルターの試料片 (3~6cm<sup>2</sup>) を10mLの共栓付き試験管に入れ, 内部標準液添加後に溶媒を自然乾燥させた。その後, 試験管にジクロロメタン:メタノール混合溶液 (2:1, v/v) を5mL加え20分間超音波抽出した。親水性PTFEシリンジフィルター (アドバンテック東洋株式会社, DISMIC, 孔径:0.20 μm) を装着したガラス製シリンジでろ過した抽出液をリアクティブバイアル (ジーエルサイエンス株式会社) に分取し, 40°Cに加熱した状態で高純度窒素ガスを用いて乾固した。本稿で分析対象としている有機成分はヒドロキシル基やカルボキシル基を有しており, それら官能基の-OH部位をトリメチルシリル (TMS) 化するため, 40 μLのBSTFA+1%TMCSと10 μLのピリジンを加えた溶液を75°Cの条件下で, 2時間半誘導体化反応させGC/MS (アジレント・テクノロジー株式会社, 6890/5973) で分析した。

なお, ジクロロメタンは和光純薬工業株式会社製残留農薬・PCB試験用, メタノール, アセトニトリルは和光純薬工業株式会社製HPLC用を使用した。BSTFAとTMCSはシグマ・アルドリッチ・ジャパン合同会社製の混合液, ピリジンは和光純薬工業株式会社製インフィニティピュア用を使用した。個々の有機成分は市販されている純度98%以上の単成分標準試薬をメタノール又はアセトニトリルに溶解し標準原液とした。また, 内部標準試薬についても純度98%以上の単成分標準試薬を使用した。

Table 2 Organic components analyzed in this study.

Group	Analyte	Observation period <sup>*2</sup>
Dicarboxylic acids	Oxalic acid <sup>*1</sup>	2014~2016
	Malonic acid	2015~2016
	Maleic acid	2015~2016
	Succinic acid	2015~2016
	Glutaric acid	2015~2016
	Adipic acid	2015~2016
	Pimelic acid	2015~2016
	Suberic acid	2015~2016
	Azelaic acid	2015~2016
Anhydrous sugars	Galactosan	2015~2016
	Mannosan	2015~2016
Methoxylated phenols	Levoglucosan	2014~2016
	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyacetophenone	2016
α-pinene-derived BSOA	Vanillic acid	2015~2016
	4-Hydroxy-3-methoxycinnamaldehyde	2016
Fatty acids	Syringic acid	2015~2016
	Pinonic acid	2015~2016
Glycerides	Linoleic acid	2015~2016
	Oleic acid	2015~2016
Phytosterols	Monopalmitin	2015~2016
	Monolein	2015~2016
	Campesterol	2015~2016
Internal standard substances	Stigmasterol	2015~2016
	β-Sitosterol	2015~2016
Internal standard substances	1,2,3-Hexanetriol	
	Levoglucosan-d7	
Internal standard substances	Behenic acid	

\*1: Oxalic acid was analyzed by ion chromatography.

\*2: Years are based on Japanese government's fiscal years (April to March of the following year).

Table 3 Analytical conditions of the GC/MS systems.

-GC-	
Column	DB-5MS, 0.25mmI.D. × 30m × 0.25μm (Agilent Technologies Corp.)
Carrier gas	He (Flow rate 1.0 mL/min)
Injection amount	1 μL
Injection mode	Splitless
Injector temperature	270°C
Oven temperature	80°C→7°C/min→150°C(5min)→2°C/min→170°C(2min)→6°C/min→200°C(1min)→15°C/min→320°C(4min)
-MS-	
Ion source temperature	230°C
Ionization method	EI
Volatge	70 eV
Analytical mode	SIM

GC/MSの分析条件をTable 3に, トータルイオンクロマトグラムをFig. 2に示した。検量線は内部標準法により作成し, 良好な直線性が得られた。

各有機成分の添加回収率は, マロン酸が約40%, マレイン酸とコハク酸は約60%であり, その他の成分は70~120%の範囲内であった。シュウ酸については, 石英繊維フィルターから水抽出した試験液をイオンクロマトグラフィーで定量した。シュウ酸の抽出方法やイオンクロマトグラフィーの分析条件は既報<sup>15)</sup>を参照されたい。

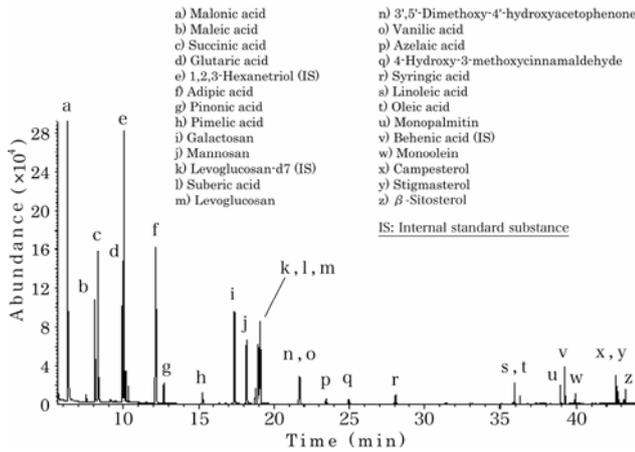


Fig. 2 Total ion chromatogram of 24 organic components mixed standard solution including internal standard substances obtained from GC/MS analysis.

また、各有機成分の標準液の繰り返し測定 (n=5~7) により得られた標準偏差 ( $\sigma$ ) から算出した検出下限値 ( $3\sigma$ ) は0.14~6.4ng/m<sup>3</sup>の範囲内であった。検出下限値未満であった有機成分の分析値については、検出下限値の1/2として計算した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 PM<sub>2.5</sub>質量濃度と有機炭素

2014から2016年度におけるPM<sub>2.5</sub>質量濃度 (以下、「PM<sub>2.5</sub>濃度」とする。) とOCの季節平均値をFig. 3に示した。3地点のPM<sub>2.5</sub>濃度は同様な変動を示したが、工場などの人為起源発生源が多い市原と富津の濃度レベルはほぼ同程度であり、両地点ともにバックグラウンドの勝浦よりも高濃度であった。年度によってPM<sub>2.5</sub>濃度の季節変動は大きく異なっており、例えば2015年度では夏季が高い傾向を示した一方で、2016年度は夏季が最も低濃度であった。季節によるPM<sub>2.5</sub>濃度の変化に同様の傾向は認められず、PM<sub>2.5</sub>濃度に寄与する発生源は調査時期により異なることを示唆している。

OCについては、市原と富津の濃度レベルはほぼ同程度であり、両地点ともに勝浦よりも高かった。各地点の変動幅は数  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、PM<sub>2.5</sub>濃度の変動幅よりも小さかった。各地点のPM<sub>2.5</sub>濃度に対してOCの占める調査期間中の「最小値~最大値 (平均値)」は、市原で16.8~32.8% (23.4%)、勝浦で13.9~42.9% (25.4%)、富津で12.7~29.8% (20.5%) と平均値は全地点でPM<sub>2.5</sub>濃度の約20%であり、既報と相違は無かった<sup>5)</sup>。

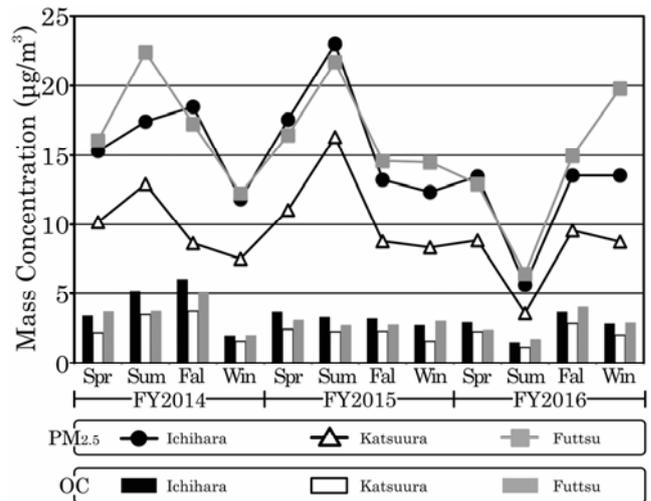


Fig. 3 Temporal variations of PM<sub>2.5</sub> mass concentrations and OC observed during the fiscal years 2014-2016 in Ichihara, Katsuura and Futtsu, Chiba Prefecture.

#### 3.2 有機成分

Fig. 4には、各グループに属する有機成分の合計濃度の季節平均値を調査地点別・時系列に示した。以下、グループ毎に分析結果を説明する。

##### 3.2.1 ジカルボン酸類

Fig. 4(a)に示したように、2014年度から2016年度の3地点における $\Sigma$ ジカルボン酸類 (各グループに属する有機成分の合計値を季節平均で表した値を「 $\Sigma$ グループ名」で示す。) は、24~190ng/m<sup>3</sup>の範囲であった。春季・夏季・秋季における $\Sigma$ ジカルボン酸類の値は冬季と比べて相対的に高かった。

$\Sigma$ ジカルボン酸類のPM<sub>2.5</sub>に占める割合は、どの調査地点でも春季・夏季・秋季で約1%前後、冬季で約0.5%前後であった。大気中の有機物の一部は光化学反応を起こすとジカルボン酸類に酸化されることが知られており<sup>16)</sup>、冬季では他の季節と比較して光化学反応が起こりにくい大気環境下であったことが考えられる。2016年度の夏季は低い濃度であったが、PM<sub>2.5</sub>に対する $\Sigma$ ジカルボン酸類の割合は他年度とほぼ同値であった。Fig. 3から当該期間のPM<sub>2.5</sub>濃度が例年に比べて低濃度であったことが要因の一つとして挙げられる。ジカルボン酸類の中でシュウ酸の割合が最も多くを占め、すべての調査地点・調査期間 (2014年度は、シュウ酸以外のジカルボン酸類は分析していないため除く) で約60~80%であり、Kawamuraら<sup>17)</sup>の報告と類似していた。

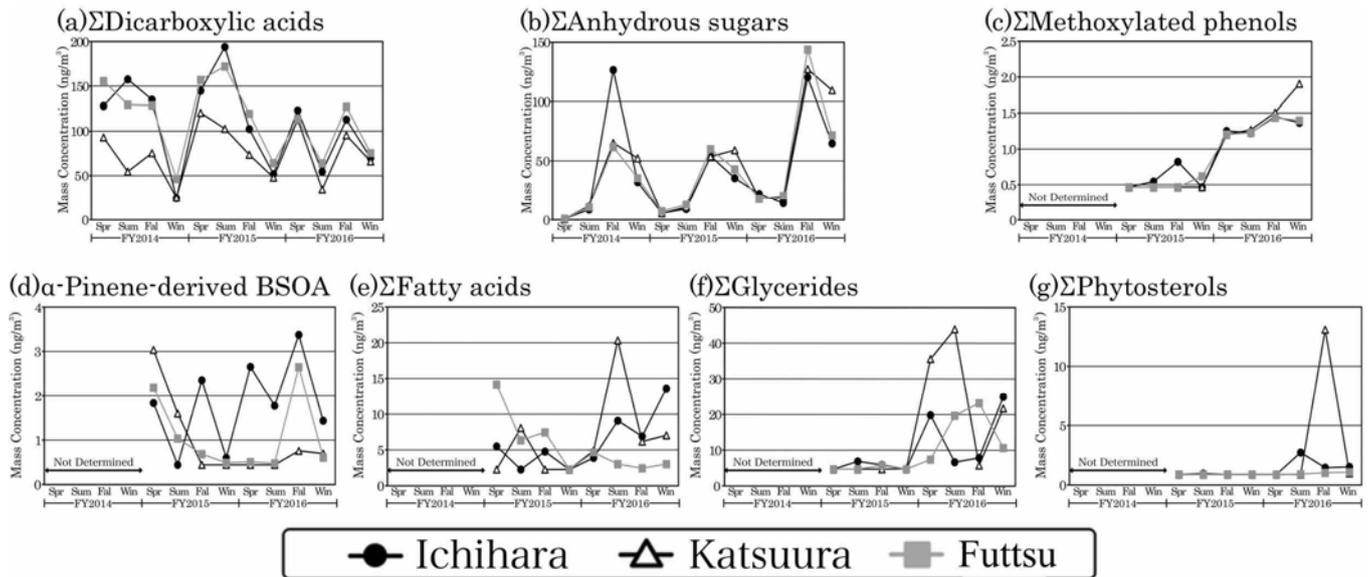


Fig. 4 Temporal variations of organic components observed during the fiscal years 2014-2016 in Ichihara, Katsuura and Futtsu, Chiba Prefecture.

ジカルボン酸類と発生源の関連性に係る指標としては、光化学反応以外に植物燃焼<sup>18)</sup>、ガソリン自動車<sup>19)</sup>、調理<sup>20)</sup>などが報告されている。また、ジカルボン酸類の二成分比（マロン酸/コハク酸比、アジピン酸/アゼライン酸比など）を用いる解析法も知られている<sup>17)</sup>。しかし、今回分析した24時間サンプルについては、シュウ酸を除く多くのジカルボン酸類は低濃度で推移し、検出下限値以下であったものも多々あったことから、上記既報に倣った解析は困難と判断した。これらの有機成分は低濃度であっても、発生源特定や大気環境中での挙動の解析において重要な成分であることから、サンプリング法や分析法について検討することが課題であると考えられる。

### 3.2.2 無水糖類

レボグルコサン（以下「Lev」とする。）は、植物細胞壁の構成成分であるセルロースの熱分解生成物質として知られており、植物燃焼の指標成分として用いられている<sup>15, 21)</sup>。また、ガラクトサン（以下「Gal」とする。）やマンノサン（以下「Man」とする。）は植物細胞壁の構成成分であるヘミセルロースの熱分解生成物質として知られており、Levと同様に植物燃焼の指標成分として用いられている<sup>22)</sup>。

Fig. 4(b)に示したように、2014年度から2016年度の3地点における分析されたΣ無水糖類は、0.73～140ng/m<sup>3</sup>の範囲であった。Lev, Gal, Manの3成分間の相関係数Rは約0.9であり、良好な相関性が認められたことから、発生源が類似している可能性や環境中での

挙動が共通していることが示唆される。

Σ無水糖類のPM<sub>2.5</sub>に占める割合については、2016年度における勝浦の秋季で1.3%、冬季で1.2%と1%以上であったが、それらを除く調査地点・調査期間では1%未満であった。無水糖類の中でLevが最も高い割合を占め、すべての調査地点・調査期間（2014年度は、Lev以外の無水糖類は分析していないため除く）で約80～90%であった。

Σ無水糖類は春季・夏季に比べて秋季・冬季に高い傾向を示した。秋季・冬季は稲わら、せん定枝などの野焼きが濃度上昇に寄与していると推察される。一方、春季・夏季に低濃度であったことについては、当該時期は植物燃焼の寄与が相対的に少なかった可能性がある。また、Levはヒドロキシルラジカル（・OH）によって分解されることがHenniganら<sup>23)</sup>の研究結果より得られていることから、・OHが相対的に多くなりやすい春季や夏季ではLevが分解され、Σ無水糖類が低濃度となったことも考えられる。

各調査時期におけるΣ無水糖類の濃度については、調査地点間の差が比較的少なかった。植物燃焼による影響は発生源が近傍に無くても、ある一定の範囲に影響を与えている可能性がある。Ikemoriら<sup>24)</sup>は放射性炭素<sup>14</sup>Cを用いたPMの解析から、2003年の春季から夏季にかけて起ったシベリア森林火災の影響が同年5月から6月頃にかけて日本国内（調査場所は名古屋市）に及んだことを報告している。シベリア森林火災と田畑などでの野焼きは規模が異なるが、植物燃焼の影響は広域的（数千kmの規模）に渡って及ぶ可能性もある。

無水糖類についてもジカルボン酸類と同様、二成分比を用いる発生源解析法が用いられている<sup>25)</sup>。ジカルボン酸類と同様でPM<sub>2.5</sub>濃度が低かった時期の複数のサンプルでGalやManが検出下限値以下であったことから、二成分比による解析を本稿では行わなかった。

### 3.2.3 メトキシフェノール類

メトキシフェノール類は、植物細胞壁の構成成分であるリグニンの熱分解生成物質として知られている。リグニンはフェノール性骨格でメトキシル基(-OCH<sub>3</sub>)を有した基本構造であり、植物細胞壁内では網目構造に重合した高分子化合物である。その分解物質であるメトキシフェノール類も-OCH<sub>3</sub>が結合したフェノール性化合物であることが特徴として挙げられる。リグニンは、植物種によって含有量が大きく異なる(木質系植物が多い)ことから、燃焼された植物種判別の解析に有用と考えられている<sup>26)</sup>。

Fig. 4(c)に示したように、2014年度から2016年度の3地点におけるΣメトキシフェノール類は、0.47~1.9ng/m<sup>3</sup>の範囲であった。無水糖類と同様に田畑などで野焼きが行われることが多い秋季・冬季に濃度上昇が確認された。2015年度より分析を実施しているバニリン酸とシリング酸についてLevとの相関性を解析したところ、前物質とはR=0.54、後物質とはR=0.61で有意な相関関係が認められ、植物燃焼に由来する物質である可能性が示唆された(バニリン酸とシリング酸間のR=0.61)。本研究で分析対象としたメトキシフェノールの各成分は1ng/m<sup>3</sup>以下であり、低濃度であった。また本調査期間中では、調査地点による特徴的な分析結果は得られなかった。

我々の知る限り、日本国内のPM<sub>2.5</sub>調査で熊谷ら<sup>27)</sup>によるバニリン酸の分析事例以外で、メトキシフェノール類の分析例が無いことから、以後も分析データの蓄積を進めていく。

### 3.2.4 α-ピネン由来BSOA

Fig. 4(d)に示したように、2014年度から2016年度の3地点における分析されたピノン酸の季節平均値は、0.48~3.4ng/m<sup>3</sup>の範囲にあった。ピノン酸は植物起源揮発性有機化合物(Biogenic Volatile Organic Compounds, BVOC)であるα-ピネンが光化学的酸化過程を経て二次生成される有機成分(Biogenic Secondary Organic Aerosols, BSOA)であり<sup>28)</sup>、春季・夏季・秋季に比べて冬季が低くなるという傾向はジカルボン酸類と類似していた。ピノン酸は、調査地点によって異なる変動パターンが認められた。調査地点周辺環境の特徴から勝浦で他の2地点に比べ、α-ピネ

ンの放出量が相対的に多いと推測されるが、当該地点のピノン酸の濃度は他の調査地点よりも低い傾向であった。推察の域を出ないが、α-ピネンは輸送過程で光化学的に酸化され、市原や富津で勝浦よりも濃度が高く測定された可能性がある。

### 3.2.5 脂肪酸類

脂肪酸類は調理、植物、海洋微生物、自動車など様々な発生源から排出されることが報告<sup>29)</sup>されている。Fig. 4(e)に示したように、2014年度から2016年度の3地点における分析されたΣ脂肪酸類は、2.3~20ng/m<sup>3</sup>の範囲であった。本調査期間中に分析されたΣ脂肪酸類は、調査地点間で差が確認された。

リノール酸とオレイン酸の両物質に相関は無く、それぞれが検出される時期や変動パターンも異なっていた。脂肪酸類を排出する発生源は多岐に渡るため、その他の有機成分との関連性に基づいた発生源解析を進めることが最良な手段と考えられるが、本調査期間中に検討したその他の有機成分と両物質に相関性は認められなかった。

我々の知る限り、日本国内のPM<sub>2.5</sub>調査で脂肪酸類を分析した事例は熊谷ら<sup>27)</sup>、伏見ら<sup>30)</sup>と少なく、以後も分析データの蓄積を進めていく。

### 3.2.6 グリセリド類

グリセリド類は食用油などに含まれることから調理由来と考えられる。Fig. 4(f)に示したように、2014年度から2016年度の3地点におけるΣグリセリド類は、4.7~44ng/m<sup>3</sup>の範囲であった。Σグリセリド類は、勝浦で比較的高濃度に検出される調査期間があり、当該期間では近隣の民家や飲食店での調理による影響があった可能性がある。

我々の知る限り、グリセリド類については日本国内での分析事例が無いことから、以後も分析データの蓄積を進めていく。

### 3.2.7 フィトステロール類

植物脂質として広く植物に含まれているフィトステロール類は植物燃焼の際に排出される有機成分としても近年分析されており、無水糖類に変わる植物燃焼の指標成分として提唱する報告もある<sup>31)</sup>。

Fig. 4(g)に示したように、2014年度から2016年度の3地点におけるΣフィトステロール類は、0.88~13ng/m<sup>3</sup>の範囲であった。2015年度の調査では、多くのサンプルで検出下限値未満であり、季節平均値がどの地点でもほぼ変わらない値であった。2016年度の調査では、無水糖類やメトキシフェノール類と同様、秋季

・冬季に濃度が高い傾向を示した。同年度の秋季の勝浦で測定されたフィトステロール類の3物質はいずれもその他の2地点と比べて濃度が高い傾向を示した。

我々の知る限り、日本国内のPM<sub>2.5</sub>調査で熊谷ら<sup>27)</sup>によるβ-シトステロールの分析事例以外にフィトステロール類の分析例が無いことから、以後も分析データの蓄積を進めていく。

#### 4. 結言

本研究では、2014年度から2016年度までの四季（常時監視のPM<sub>2.5</sub>成分測定の試料捕集期間）に、市原（工業地帯）、勝浦（バックグラウンド）及び富津（工業地帯）の3地点でPM<sub>2.5</sub>を捕集し有機成分等の分析を行った。分析対象は、ジカルボン酸類、無水糖類、メトキシフェノール類、α-ピネン由来BSOA、脂肪酸類、グリセリド類、フィトステロール類等の24物質であった。

ジカルボン酸類については、冬季は春季・夏季・秋季と比べて低い傾向であったことから、冬季は他の季節と比較して光化学反応が起こりにくい大気環境であると考えられた。また、ジカルボン酸類の中ではシュウ酸が全体の約60～80%であった。植物燃焼の指標成分である無水糖類は春季・夏季に比べて秋季・冬季に高い傾向であり、無水糖類の約80～90%はレボグルコサンであった。さらに植物燃焼の指標成分であるメトキシフェノール類やフィトステロール類も秋季・冬季で相対的に高い傾向が認められたことから、当該期間は田畑など行われている野焼きがPM<sub>2.5</sub>に寄与していると推察された。α-ピネン由来BSOAであるピノン酸については、ジカルボン酸類と同様で春季・夏季・秋季に比べて冬季で低くなる傾向を示し、冬季は他の季節と比較して光化学反応が起こりにくい大気環境であると考えられた。また、脂肪酸類、グリセリド類については、調査時期によって数十ng/m<sup>3</sup>の濃度レベルで検出された。

有機成分によっては、濃度変動が調査地点によって異なっていた。有機成分は低濃度であっても、PM<sub>2.5</sub>の発生源の特定や大気環境中での挙動の解析に有用である。このことから、調査地点による有機成分の特徴を解明することで、地点特有の発生源の把握や環境中での挙動を理解する上での手掛かりとなり得ることが期待されることから、以後も分析や解析を進めていく。

#### 5. 引用文献

- 1) 上田佳代：微小粒子状物質の健康影響．大気環境学会誌，**46**，A7-A13，2011
- 2) IARC：Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths．Press

- release, **211**, 2013
- 3) 環境省：平成27年度大気汚染状況について（一般環境大気測定局，自動車排出ガス測定局の測定結果報告），平成29年3月28日報道発表，2017
- 4) 環境省：微小粒子状物質の国内における排出抑制策の在り方について（中間取りまとめ）及び意見募集（パブリックコメント）の結果について，平成27年3月31日報道発表，2015
- 5) Ichikawa Y., Naito S., Ishii K., Oohashi H. : Seasonal variation of PM<sub>2.5</sub> components observed in an industrial area of Chiba Prefecture, Japan. *Asian Journal of Atmospheric Environment*, **9**, 66-77, 2015
- 6) White W.H., Roberts P.T. : On the nature and origins of visibility-reducing aerosols in the Los Angeles air basin. *Atmospheric Environment*, **11**, 803-812, 1977
- 7) Turpin B.J., Lim H. : Species contributions to PM<sub>2.5</sub> mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology*, **35**, 602-610, 2001
- 8) Harrison R.M., Jones A.M., Lawrence R.G. : A pragmatic mass closure model for airborne particulate matter at urban background and roadside sites. *Atmospheric Environment*, **37**, 4927-4933, 2003
- 9) Bae M., Schauer J.J., Turner J.R. : Estimation of the monthly average ratios of organic mass to organic carbon for fine particulate matter at an urban site. *Aerosol Science and Technology*, **40**, 1123-1139, 2006
- 10) El-Zanan H.S., Lowenthal D.H., Zielinska B., Chow J.C., Kumar N. : Determination of the organic aerosol mass to organic carbon ratio in IMPROVE samples. *Chemosphere*, **60**, 485-496, 2005
- 11) El-Zanan H.S., Zielinska B., Mazzoleni L.R., & Hansen D.A. : Analytical Determination of the Aerosol Organic Mass-to-Organic Carbon Ratio. *Journal of the Air & Waste Management Association*, **59**, 58-69, 2009
- 12) Schurman M.I., Lee T., Desyaterik Y., Schichtel B.A., Kreidenweis S.M. : Transport, biomass burning, and in-situ formation contribute to fine particle concentrations at a remote site near Grand Teton National Park. *Atmospheric Environment*, **112**, 257-268, 2015
- 13) Ichikawa Y., Naito S. : Chemical compositions

- of primary PM<sub>2.5</sub> derived from biomass burning emissions. *Asian Journal of Atmospheric Environment*, **11**, 79-95, 2017
- 14) 千葉県県土整備部：平成27年度道路・街路交通情勢調査 一般交通量調査基本集計表, 2017
- 15) 市川有二郎, 井上智博, 大橋英明, 渡邊剛久, 石井克巳, 内藤季和：2013年11月4日に東日本として初めて注意喚起が実施された千葉県のPM<sub>2.5</sub>高濃度エピソードの要因推定. *大気環境学会誌*, **50**, 152-165, 2015
- 16) Kawamura K., Kasukabe H., Barrie L. A. : Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations. *Atmospheric Environment*, **30**, 1709-1722, 1996
- 17) Kawamura K., Bikina S. : A review of dicarboxylic acids and related compounds in atmospheric aerosols: Molecular distributions, sources and transformation. *Atmospheric Research*, **170**, 140-160, 2016
- 18) Kawamura K., Tachibana E., Okuzawa K., Aggarwal S., Kanaya Y., Wang Z. : High abundances of water-soluble dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and  $\alpha$ -dicarbonyls in the mountaintop aerosols over the North China Plain during wheat burning season. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**, 8285-8302, 2013
- 19) Kawamura K., Kaplan I.R. : Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air. *Environmental Science & Technology*, **21**, 105-110, 1987
- 20) Rogge W.F., Mazurek M.A., Hildemann L.M., Cass G.R., Simoneit B.R.T. : Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment*, **27**, 1309-1330, 1993
- 21) 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. *Atmospheric Environment*, **33**, 173-182, 1999
- 22) Schmidl C., Bauer H., Dattler A., Hitzemberger R., Weissenboeck G., Marr I.L., Puxbaum H. : Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves. *Atmospheric Environment*, **42**, 9070-9079, 2008
- 23) Hennigan C. J., Sullivan A. P., Cllett Jr. J. L., Robinson A. L. : Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. *Geophysical Research Letters*, **37**, L09806, 2010
- 24) Ikemori F., Honjyo K., Yamagami M., Nakamura T. : Influence of contemporary carbon originating from the 2003 Siberian forest fire on organic carbon in PM<sub>2.5</sub> in Nagoya, Japan. *Science of the Total Environment*, **530-531**, 403-410, 2015
- 25) Fabbri D., Torri C., Simoneit B.R.T., Marynowski L., Rushdi A.I., Fabiańska M.J. : Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene lignites. *Atmospheric Environment*, **43**, 2286-2295, 2009
- 26) Simoneit B.R.T. : Biomass burning - a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, **17**, 129-162, 2002
- 27) 熊谷貴美代, 田子博, 齊藤由倫, 工藤慎治, 飯島明宏 : PM<sub>2.5</sub>発生源寄与解析の高度化を目指した誘導体化-GC/MS法による有機マーカー多成分測定法の確立. *全国環境研会誌*, **42**, 10-15, 2017
- 28) Fu P., Kawamura K. : Diurnal variations of polar organic tracers in summer forest aerosols: A case study of a Quercus and Picea mixed forest in Hokkaido, Japan. *Geochemical Journal*, **45**, 297-308, 2011
- 29) Yang F., Kawamura K., Chen J., Ho K., Lee S., Gao Y., Cui L., Wang T., Fu P. : Anthropogenic and biogenic organic compounds in summertime fine aerosols (PM<sub>2.5</sub>) in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, **124**, 166-175, 2016
- 30) 伏見暁洋, 齊藤勝美, 古山昭子, 佐藤圭, 藤谷雄二, 田邊潔, 高見昭憲 : 野焼きシーズンにおける大気PM<sub>2.5</sub>中の野焼きマーカー濃度と酸化ストレス強度. 第57回大気環境学会年会講演要旨集, 336, 2016
- 31) Fushimi A., Saitoh K., Hayashi K., Ono K., Fujitani Y., Villalobos A.M., Shelton B.R., Takami A., Tanabe K., Schauer J.J. : Chemical characterization and oxidative potential of particles emitted from open burning of cereal straws and rice husk under flaming and smoldering conditions. *Atmospheric Environment*, **163**, 118-127, 2017