

Environment Research and Technology Development Fund

環境省環境研究総合推進費終了研究等成果報告書

有機マーカに着目したPM_{2.5}の動態把握と
正值行列因子分解モデルによる発生源寄与評価
(5-1403)

平成26年度～平成28年度

Characterization and Source Apportionment Studies of PM_{2.5}
using Organic Marker-based Positive Matrix Factorization

群馬県衛生環境研究所

高崎経済大学

平成29年5月

環境省

総合環境政策局総務課環境研究技術室
環境保健部環境安全課環境リスク評価室
地球環境局総務課研究調査室

有機マーカーに着目したPM2.5の動態把握と
正值行列因子分解モデルによる発生源寄与評価
(5-1403)

I. 成果の概要	i
1. はじめに (研究背景等)		
2. 研究開発目的		
3. 研究開発の方法		
4. 結果及び考察		
5. 本研究により得られた主な成果		
6. 研究成果の主な発表状況		
7. 研究者略歴		
II. 成果の詳細		
(1) 有機粒子の起源解明を目的とした包括的な観測・分析プロトコルの構築 (群馬県衛生環境研究所)	1
要旨	1
1. はじめに	2
2. 研究開発目的	2
3. 研究開発方法	3
4. 結果及び考察	8
5. 本研究により得られた成果	37
6. 国際共同研究等の状況	37
7. 研究成果の発表状況	38
8. 引用文献	40
(2) 正值行列因子分解(PMF)モデルによる有機粒子の発生源寄与評価 (高崎経済大学)	42
要旨	42
1. はじめに	43
2. 研究開発目的	43
3. 研究開発方法	43
4. 結果及び考察	45
5. 本研究により得られた成果	74
6. 国際共同研究等の状況	75
7. 研究成果の発表状況	75
8. 引用文献	77
III. 英文Abstract	78

課題名 5-1403 有機マーカーに着目したPM_{2.5}の動態把握と正値行列因子分解モデルによる発生源寄与評価

課題代表者名 熊谷 貴美代（群馬県衛生環境研究所）

研究実施期間 平成26～28年度

累計予算額 23,877千円（うち平成28年度：7,292千円）
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード 有機炭素、レボグルコサン、二次生成、植物起源、バイオマス燃焼、一次有機粒子、二次有機粒子

研究体制

- (1) 有機粒子の起源解明を目的とした包括的な観測・分析プロトコルの構築（群馬県衛生環境研究所）
- (2) 正値行列因子分解（PMF）モデルによる有機粒子の発生源寄与評価（高崎経済大学）

研究協力機関

埼玉大学

研究概要

1. はじめに（研究背景等）

2009年に微小粒子状物質（PM_{2.5}）に係る大気環境基準が告示され、地方自治体ではPM_{2.5}の常時監視測定が行われている。その測定結果を見るとPM_{2.5}の環境基準達成率は低く、多くの地域で基準を超過している状況である。また2013年1月に中国北京で発生した深刻なPM_{2.5}汚染と我が国への越境汚染の可能性を報じた一連の報道を契機に、国民のPM_{2.5}に対する関心は高まっており、PM_{2.5}汚染への適切な対応策の検討が急がれている。PM_{2.5}は発生源から粒子として直接排出される一次粒子と、ガス状物質として排出された物質が光化学反応等によって大気中で二次的に生成する二次粒子に大別され、多様な化学種の混合物となっている。近年では焼却炉や自動車排ガス等への規制強化による一次粒子成分の濃度低下に伴い、二次粒子成分の割合が相対的に大きくなっていることから、PM_{2.5}問題の改善に向けた政策の糸口を見いだすためには、二次粒子の動態および発生源寄与に関する理解を深めていくことが不可欠である。

二次生成が含まれる有機粒子（OA）は、無機塩粒子とともにPM_{2.5}中で大きな割合を占めているが、発生源が多岐にわたり複雑な組成を持つことなどから、環境中の動態や個々の発生源寄与については十分に解明されていない。OAには一次有機粒子（POA）と二次有機粒子（SOA）があり、さらにそれぞれ人為起源（APOA、ASOA）と生物起源（BPOA、BSOA）のものがある。しかし、一般的に行われる炭素分析（OAの総量を有機炭素（OC）として測定する方法）だけでは、これらの割合や発生源に関する情報を得ることは困難である。一方で、OAに関しては、様々な発生源に対応した指標成分（有機マーカー）が特定されている。PM_{2.5}の炭素分析に加えて多様な有機マーカーも測定することでOAの発生源探索が可能になると考えられる。OAの有機マーカー成分に着目したフィールド観測およびリセプターモデリング（観測データセットから発生源を同定し寄与率を推定する手法）に関する研究は、米国の研究グループを中心に発展しているが、これまでの日本国内のフィールド観測においてはそのような観測研究は少なく、発生源に関する知見も限定的である。このことから、有機マーカー成分の分析法の確立と普及、さらには発生源寄与評価へと帰結するリセプターモデリングを想定した時空間的に密な観測体制の構築が期待されていると言える。

2. 研究開発目的

効果的なPM_{2.5}の低減対策を立案するためには、各種発生源の寄与割合を把握することが必要であるが、特に有機粒子（OA）に関しては環境動態や発生源寄与について未解明な点が多い。OAの起源探索に言及した先行研究を概観すると、寄与評価に資するいくつかの有用なマーカー成分が提案されている。本研究では、有機マーカー成分に着目したフィールド観測と、リセプターモデルによる発生源解析を融合させた研究フレーム（図1）に

城酸性雨測定局)、都市地域に位置するさいたま(埼玉大学)とした(図2)。観測期間は、2014年12月3日～18日(冬季)、2015年5月25日～6月8日(春季)、8月7日～21日(夏季)、10月5日～19日(秋季)とした。このときの夏季観測において降雨日が多かったため、2016年8月5日～15日に夏季追加観測も行った。PM_{2.5}採取方法は、環境省PM_{2.5}成分分析マニュアルに準じてローボリュームエアサンプラを用いた。またPM_{2.5}と併せてガス状物質の測定も行った。

各地点で採取したPM_{2.5}試料について、質量濃度、イオン成分(Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、(COO)₂²⁻)、水溶性有機炭素成分(WSOC)、炭素成分(有機炭素(OC)および元素炭素(EC))、元素成分(Fe、Zn、V、Cd、Pb、As、Alなど66成分)を測定した。有機マーカ成分の多成分測定は、本研究で確立した溶媒抽出-誘導体化GC/MS法を用いた。石英フィルタ試料を用いて、内部標準(Ketopinic acid、Levogluconan-d7)を添加し、ジクロロメタン:メタノール(2:1)溶媒で目的成分を抽出した。これをろ過後、N₂気流下で溶媒を除去し、シリル化剤(BSTFA+10%TMSC)を添加して70℃×2h加熱した。次にジクロロメタン:ヘキサン(1:1)混合溶媒で定容し、GC/MSで測定した。



図2 本研究の観測地点

3) 有機マーカ成分測定法マニュアルの作成

地方自治体のPM_{2.5}成分調査に利用してもらうことをねらいとし、本研究で確立した分析メソッドについて、マニュアルを作成した。このマニュアルには、測定データの解析事例としてサブテーマ(2)の研究結果(発生源寄与解析結果)も掲載した。

(2) 正値行列因子分解(PMF)モデルによる有機粒子の発生源寄与評価

1) PM_{2.5}の網羅的組成情報を用いた有機化合物の動態把握

PMFモデルにおける因子(発生源)の分解では、モデルに投入する各成分の大気中での動態の差異が重要な役割を担う。有機化合物の動態について予備的な知見を得るために、サブテーマ(1)で得られた既存PM_{2.5}試料のGC/MS測定結果(前橋において2012年に採取されたPM_{2.5}試料、n=56)を利用し、クラスター分析ならびに因子分析を行った。GC/MSのスキャンデータを解析し、Total Ion Chromatogram(TIC)に対して347ピーク(化合物)を抽出した。各ピークのターゲットイオンについて、マニュアル積分にてピーク面積を算出し、内部標準のピーク面積とのレスポンス比を求めた。347ピークのうち、十分なシグナル強度を持つ115ピークについて、レスポンス比を用いてクラスター分析を行った。クラスタリング手法は階層型の凝集法(距離計算: ウォード法)を用い、検出下限値以下のデータは便宜上1/2×DLの値を代入して解析を行った。得られたクラスター内の各ピークはライブラリ(NIST 2011)検索によって化学種の推定を行った。さらに、未定量ピークのレスポンス比およびOC実測値を用いて因子分析(条件: 最尤法, バリマックス回転)を行い、モデル化されたOC濃度が実測値を再現できるか確認した。なお、因子分析には各クラスターに含まれる複数の未定量ピークの中からライブラリー一致率の高いものを採用した。

2) PMFモデルに投入するための解析データセットの構築および計算条件の最適化

サブテーマ(1)で実施された本観測の結果を用いて、PMFモデルに投入する成分のスクリーニングと計算条件の最適化を行った。データセットは、前橋、赤城、さいたまの3地点における四季(冬季: 2014年12月、春季: 2015年5～6月、夏季: 2015年8月、秋季: 2015年10月)の計167サンプルで、PM_{2.5}質量濃度ならびにイオン成分、炭素成分、微量元素成分、有機マーカ成分の分析結果121項目を対象とした。まず、全成分のデータセットを作成した後、暫定的にモデル解析(Pre-run)を実行し、成分の選定を行った。各成分の選定はND%やS/N比、外れ値の存在、モデルによる成分濃度の再現性、実測との残差、指標性に関する情報の充実度などを基準とした。モデルの計算条件は、因子数および誤差を変化させた時の解のばらつき(RSD%)の他、Q_(cal.)/Q_(theory)比、発生源の割り当ての妥当性について検討し、最適化した。

3) PMFモデルによる発生源寄与解析

サブテーマ(1)で実施された四季のPM_{2.5}観測の成分分析結果を用いて、PMFモデル(EPA, version 5.0)による発生源寄与解析を行った。前述の計算条件の最適化に関する検討を踏まえて、最終的な解析データセットは前橋、赤城、さいたまの3地点の計167サンプルのPM_{2.5}質量濃度ならびに水溶性イオン成分(8成分: Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、(COO)₂²⁻)、炭素成分(OC、EC)、微量元素成分(10成分: Al、V、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Cd、Ba、Pb)、有機マーカ成分(17成分: Levogluconan、Malonic acid、Succinic acid、Glutaric acid、Malic acid、Adipic acid、2-methyltetrols、Pinonic acid、Phtalic acid、Arabitol、Azelaic acid、Glucose、C₁₆ acid、Linoleic acid、Oleic acid、β-sitosterol、17α(H)21β(H)-30-norhopane)の分析結果38項目とした。モデル

により分解された因子の解釈は、一般に各因子内のプロファイルのうち指標性を示す成分に基づいて判断される。本研究ではこのプロファイルに加え、それぞれの因子濃度の季節ごとの特徴や地点特性についても考慮し、PM_{2.5}に関する発生源を割り当てた。得られた因子寄与濃度とガス状汚染物質(NO_x、CO、オキシダントなど)との相関関係からモデル解の妥当性を検証し、地上風や高層風との関連から各因子の発生地域に関する知見を収集した。また、PMF解析結果から各発生源の寄与割合を明らかにした。

4. 結果及び考察

(1) 有機粒子の起源解明を目的とした包括的な観測・分析プロトコルの構築

1) 有機マーカー多成分同時分析法の検討

従来法を用いてPM_{2.5}既存試料を分析した結果、レボグルコサンと同時にマロン酸、コハク酸、ピノン酸の定量が可能であった。この分析で得られたGC/MS scanデータについて、サブテーマ(2)で実施された因子分析の結果(後述)をふまえ、検出率が高く因子分解に有効と考えられた特徴的な成分(フタル酸、リンゴ酸、脂肪酸(C₁₂~C₁₄))についても測定検討の対象成分に加えることにした。新規有機マーカー成分について、まず従来法で単一成分毎にシリル化処理を行い、GC/MSで測定してピークの保持時間およびMSスペクトルを得た。シリル化条件の再検討、多成分同時分析のためのGC/MSメソッド検討などを行い、分析条件を決定した。予備観測で得た実試料を上記手法で測定した結果、PM_{2.5}試料からはジカルボン酸(シュウ酸、マロン酸、コハク酸など)、無水糖(レボグルコサン、マンノサンなど)、BSOAマーカー(2-メチルテトラール類、ピノン酸)、糖/糖アルコール(グルコース、アラビトールなど)、フタル酸などが検出された。また前橋で採取したPM_{2.5}からは、調理マーカーのコレステロール、オレイン酸も検出された。これらの結果をもとに、実サンプルからの検出率や夾雑物の影響の有無を確認し、本観測における対象成分を決定した。

2) 前橋、赤城、さいたまにおけるPM_{2.5}観測結果(本観測結果)

上記で確立した有機マーカー測定手法を用いて、関東の都市(さいたま)、郊外(前橋)、森林(赤城山)において有機マーカー成分を含むPM_{2.5}観測を各季節に実施した。その結果、有機マーカーの挙動は季節や地域によって特徴が見られることが明らかとなった(図3)。

バイオマス燃焼マーカー(レボグルコサンなど)は、都市および郊外地点において寒候期に濃度が増加し、OC濃度と強い相関関係にあることが分かった。バイオマス燃焼は、地域的な汚染であり、寒候期における有機粒子の発生源として注目すべきである。光化学反応マーカー(ジカルボン酸)の結果から、光化学O_x濃度の増加とともにSOAが増加する傾向にあり、関東内陸地域(本研究における郊外、森林地点)の方がさいたまよりも粒子のエージング(酸化)が進行した状態であることが分かった。植物起源VOC(イソプレン、 α ピネン)由来のBSOAマーカーの中でも、イソプレン由来BSOAマーカー(2-メチルテトラール)は暖候期に増加する傾向があり、特に森林地点においてその傾向は顕著であった。VOC同時観測結果から、森林地点では前駆物質であるイソプレンの濃度レベルが高く、これがBSOA増加に関連していると考えられた。これに対し、 α ピネン由来BSOAマーカーは前橋の春季において高い濃度であったが、それ以外は季節差や地点差はあまりなく年間を通じて検出された。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。調理や自動車の有機マーカーは都市地点において相対的に高い濃度で検出された。

以上のように、有機マーカーに関して各観測地点の特徴を説明できる観測結果が得られた。今回の観測地点とは別の地点でも同様の観測を行えば、その地域における発生源の状況を把握することができると期待される。

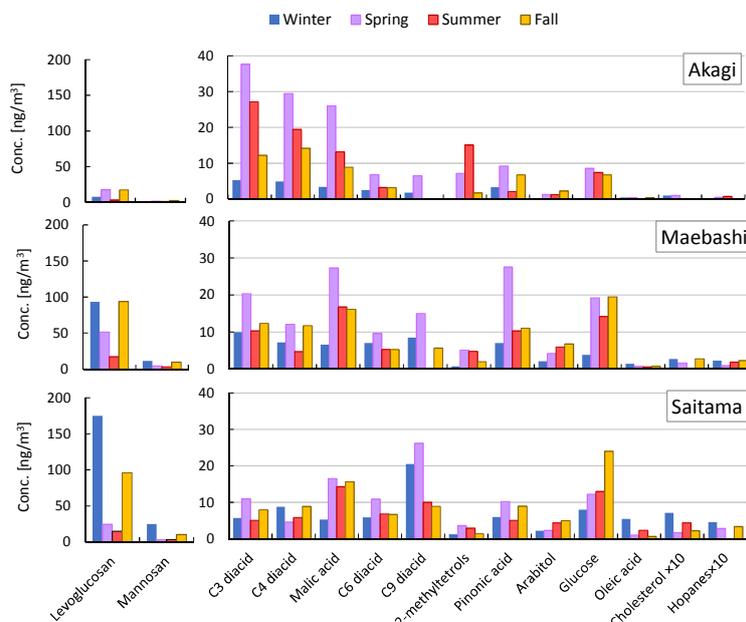


図3 赤城・前橋・さいたまにおけるPM_{2.5}中有機マーカの季節別平均濃度

3) 追加観測結果(2016年夏季)－夏季におけるPM_{2.5}中有機マーカ成分の挙動

前橋と赤城では、2016年夏季は2015年夏季に比べると光化学オキシダント濃度は高い状況であった。SOAに関係するジカルボン酸濃度を見ると、赤城では、C₃、C₄成分の濃度が高く、これらのC₃～C₉成分の合計に対する割合は赤城>前橋>さいたまとなっていた。これとは対照的にさいたまではhC₄(リンゴ酸)、C₆(アジピン酸)、C₉、Ph(フタル酸)成分の割合が高い傾向であった。C₃、C₄成分濃度が高いことは、それだけSOA生成が盛んであることを示唆する結果である。赤城でこれらの成分濃度が高かった要因の一つとして、Ox濃度が高いことが関係していると考えられた。また赤城では、2-メチルテトロールの濃度が2015年夏季観測と同様に高い濃度で存在しており、前駆物質であるイソプレン濃度も赤城では前橋やさいたまの4～5倍となっていた。このことから、赤城では、前駆物質が豊富に存在する環境下で、光化学反応によってイソプレン由来BSOA粒子も他の地点に比べて多く生成していると考えられた。

4) 有機マーカ多成分測定法マニュアルの作成

本研究で確立した有機マーカの測定手法について、マニュアル「誘導体化-GC/MS法によるPM_{2.5}中の有機マーカ多成分測定法」(群馬県衛生環境研究所、2017年3月)を作成した。本マニュアルで対象とした物質は、本研究の観測結果をふまえ、実際にPM_{2.5}試料からの検出率が高くかつ動態解析およびPMF解析に有用な成分(レボグルコサン、ジカルボン酸類、2-メチルテトロール、ピノン酸、オレイン酸など28成分)に限定した。

(2) 正値行列因子分解(PMF)モデルによる有機粒子の発生源寄与評価

1) PM_{2.5}の網羅的組成情報を用いた有機成分のグルーピング

サブテーマ(1)で得られたPM_{2.5}試料のGC/MS分析scanデータについて、115の未定量ピーク(レスポンス比)を用いてクラスター分析を行った。その結果、A～Iの9つのクラスターに分類できた。季節別に検出傾向を概観すると、クラスターA～Gは春、夏に顕著に検出されたピークが多く、HとIは秋、冬にシグナルの増加を示すピークが多いことがわかった。各クラスター内の大きな階層からライブラリー一致率の高い成分を抽出し、因子分析によるOC再現性の確認を行った。因子モデル推定値は各季節のOCの実測値をおおむね(約8割)再現できた。このことから、GC/MSにより検出された主要な有機成分の変動を因子分析で有効利用できることが確認された。

2) PMFモデルに投入するための解析データセットの構築および計算条件の最適化

Pre-runによりモデル化に適さない観測データセットのスクリーニングを行い、有機マーカ17成分を含む38項目を解析に用いることとした。PMFモデルでは計算値と実測値との差(残差)を不確かさで割った二乗和Qが最小となるよう繰り返し計算によって解を算出する。モデル計算値Q_{cal}と理論値Q_{theory}の比についてみると、因子数12においてQ_{cal} / Q_{theory} = 1.14であり、これが最適解と考えられた。PMFモデルによる分解因子の安定性を確認するために、因子数12の計算条件においてBootstrap(run = 100)を行った結果、すべての因子が8割以上一致していたことが分かり、モデル解の堅牢性が確認された。

3) PMFモデルによる発生源寄与解析

分解された因子のプロファイルから、指標性をもつ成分やそれぞれの因子濃度の季節ごとの特徴や地点特性から解釈を加え、発生源を割り当てた(表1)。発生源は、「バイオプライマリー(BPOA)」、「モノテルペン由来BSOA」、「イソプレン由来BSOA」、「調理」、「都市部ローカルOA」、「バイオマス燃焼」、「自動車+道路粉塵」、「硝酸塩」、「硫酸塩(重油燃焼)」、「硫酸塩(広域汚染・石炭燃焼)」、「広域汚染」、「土壌」であると解釈できた。従来の研究(PM_{2.5}のイオン成分、炭素成分、金属成分のデータセットによるPMF解析)では、広域汚染、自動車、硝酸塩、重油燃焼、硫酸塩、土壌+道路粉じん等の6~7因子が分解されるケースが多く、有機粒子の発生源として存在することが想定されるいくつかの候補(例えば植物起源二次有機粒子や調理など)を同定することが困難であったが、有機マーカーを加えたことにより、新たに「バイオプライマリー」、「モノテルペン由来BSOA」、「イソプレン由来BSOA」、「調理」、「都市部ローカルOA」というOAに関連した5因子が抽出された。このことは、PM_{2.5}の発生源寄与解析における有機マーカーの有用性を示すものである。

因子別寄与濃度と因子別寄与率をそれぞれ図4、図5に示す。前橋およびさいたまのPM_{2.5}質量濃度は同程度であったが、その発生源内訳は地点ごとに大きく異なっていることがわかった。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の硫酸塩(広域汚染・石炭燃焼)の17%、次いでF1のバイオプライマリー(BPOA)14%、F9の硫酸塩(重油燃焼)14%、F6のバイオマス燃焼13%であった。赤城ではF3のイソプレン由来BSOAの27%、次いでF10の硫酸塩(広域汚染・石炭燃焼)15%であった。さいたまでは、F5の都市部ローカルOAの寄与が17%、F10の硫酸塩(広域汚染・石炭燃焼)の寄与が16%、F9の硫酸塩(重油燃焼)の寄与が13%であった。

特に、有機粒子(OA)の発生源寄与率について、季節的な傾向に着眼すると、次のような特徴が認められた。前橋の春季、秋季、冬季ではバイオマス燃焼の影響が大きく、最も有機粒子濃度に影響を与えていた。赤城の春季および夏季ではイソプレン由来BSOAの寄与濃度が顕著に高かった。さいたまの暖候期では都市部ローカルOAの影響が、寒候期ではバイオマス燃焼の影響が特徴的であった。

表1 分解された12因子の発生源への割り当て

因子	指標成分	地点特徴	季節特徴
F1 バイオプライマリー(BPOA)	Arabitol, Glucose	前橋>>さいたま>赤城	春・夏・秋
F2 モノテルペン由来BSOA	Pinonic acid, C5-C6 diacids	前橋>赤城≒さいたま	冬・春
F3 イソプレン由来BSOA	2-methyltetrols, C3-C4 diacids	赤城>>前橋>さいたま	春・夏
F4 調理	Cl ⁻ , Linoleic acid, Oleic acid, β-sitosterol	さいたま>>前橋≒赤城	冬
F5 都市部ローカルOA	C16 acid, C9 diacid, Na ⁺	さいたま>>前橋≒赤城	春・夏
F6 バイオマス燃焼	K ⁺ , Levoglucosan	前橋>さいたま>>赤城	秋・冬
F7 自動車+道路粉塵	Ca ²⁺ , EC, Mn, Cu, Zn, Ba, HP29*	さいたま>前橋>赤城	通年
F8 硝酸塩	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	前橋>さいたま>赤城	冬・秋
F9 硫酸塩(重油燃焼)	V, Oxalate, SO ₄ ²⁻	さいたま≒前橋>赤城	春・夏
F10 硫酸塩(広域汚染・石炭燃焼)	NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , As	前橋≒さいたま>赤城	夏・秋
F11 広域汚染	As, Cd, Pb	前橋≒赤城≒さいたま	春・秋
F12 土壌	Ca ²⁺ , Al, Fe	前橋>>赤城≒さいたま	春

* HP29: 17α(H)21β(H)-30-norhopane

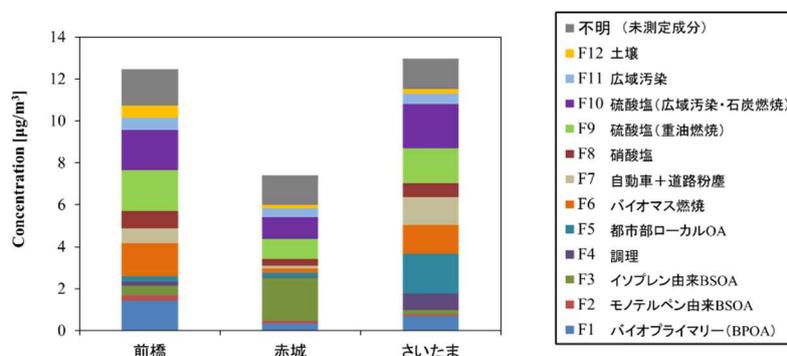


図4 全期間における12因子の積み上げPM_{2.5}質量濃度(未測定成分を含む)

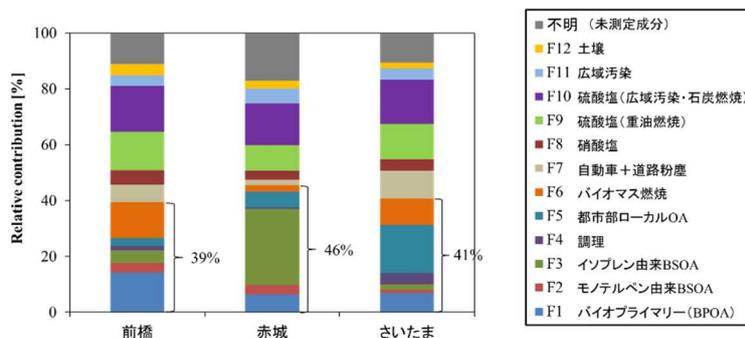


図5 全期間における12因子の寄与濃度割合（未測定成分を含む）

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

本研究において、これまで知見が十分に得られていなかったPM_{2.5}中の有機粒子に関して、関東の都市、郊外、森林における各種有機マーカ成分の季節的、地域的な特徴を明らかにした。例えば、都市および郊外地点では、バイオマス燃焼の影響が寒候期を中心に大きくなることが明らかとなった。また都市地点においては、調理や自動車などの有機マーカ成分が相対的に高いという特徴が見られた。暖候期では、SOAが増加する傾向にあり、ジカルボン酸組成の違いから関東内陸（本研究における森林、郊外地点）の方が粒子のエイジングが進行した状態であることが分かった。イソプレン由来BSOAは暖候期に増加する傾向があり、特に森林地点においてはその傾向が顕著であることが明らかとなった。 α ピネン由来BSOAと併せて、自然由来の二次生成有機粒子が無視できない割合で存在することが示された。

これまでの研究では、PM_{2.5}中の有機粒子(OA)の発生源寄与について定量的に評価を行うことが困難であったが、本研究では有機マーカ成分を加えたりセプターモデリングによって、バイオプライマリー(BPOA)、モノテルペン由来BSOA、イソプレン由来BSOA、調理、都市ローカルOA、バイオマス燃焼等の複数の発生源寄与を定量的に評価することができた。フィールド観測とリセプターモデリングを組み合わせたPM_{2.5}の発生源寄与評価に関する研究例は国内では非常に少なく、本研究で確立した手法は全国の他の地域に応用が可能である。

本研究で得られたPM_{2.5}観測データセットと、発生源寄与解析で得られた寄与濃度データは、有機粒子の予測精度の向上が課題とされているシミュレーションモデルの精緻化に資する学術的価値を有している。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

本研究で確立したPM_{2.5}中の有機マーカ成分多成分測定法については、これまでに学会発表の他、全国の地方環境研究所職員が参加する研究発表会、国立環境研究所と地方環境研究所のⅡ型共同研究などの場を通じて情報発信をしてきており、複数の地方環境研究所において本手法の導入検討が始められている。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究で得た都市、郊外、森林地点におけるPM_{2.5}中の有機マーカ成分の観測結果は、観測地点や季節によって有機粒子の化学的性状・発生源は一様ではないことを示しており、今後のPM_{2.5}モニタリング調査のあり方を検討する際に有用な情報になり得る。

本研究では、PM_{2.5}質量濃度の8~9割を12の発生源に割り当てることができた。BPOAやBSOA、バイオマス燃焼、調理など有機粒子に関する発生源についての寄与率を評価することが出来たことは大きな成果である。特に、有機粒子(OA)の発生源寄与率に着眼すると、次のような特徴が認められた。前橋の春季、秋季、冬季ではバイオマス燃焼の影響が大きく、最も有機粒子濃度に影響を与えていた。赤城の春季および夏季ではイソプレン由来BSOAの寄与濃度が顕著に高かった。さいたまの暖候期では都市部ローカルOAの影響が、寒候期ではバイオマス燃焼の影響が特徴的であった。PM_{2.5}中のOAに関与する発生源の寄与割合は、前橋では39%、赤城では46%、さいたまでは41%に相当することから、PM_{2.5}質量濃度の低減にはOA関連発生源への対策が有効であると結論付けられた。以上の成果は、我が国における今後のPM_{2.5}低減策を立案する上での基礎資料となる。

本研究で作成した有機マーカ成分多成分測定マニュアルは、各地方自治体で実施されている大気汚染常時

監視調査(PM_{2.5}成分調査)に適用できる手法であり、地方環境研究所の既存の設備で実施可能なものである。これにより、本研究の観測・発生源寄与解析手法が全国の地方自治体に普及すれば、有機粒子に関する知見が集積され、今後のPM_{2.5}発生源対策のあり方、対策効果の予測などの検討がより密に展開していくことが期待される。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) 工藤慎治、木村招美、飯島明宏: 日本地域政策研究, 18, 46-55, (2017)
群馬県におけるベンゼンの効率的な測定局の選定手法—常時監視データを利用した大気中ベンゼン濃度の推定—
- 2) 工藤慎治、飯島明宏: 大気環境学会誌, 52(3), (2017)
クラスター分析およびCWT解析を用いた東京のPM_{2.5}質量濃度の増加に影響を及ぼす地域の推定 (in press)

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 熊谷貴美代: 第55回大気環境学会年会(2014)
「PM_{2.5}中有機マーカー成分の測定と群馬県における観測結果」
- 2) 一条美和子、熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、小澤邦壽、飯島明宏: 第55回大気環境学会年会(2014)
「PMF法を用いた群馬県におけるPM_{2.5}の発生源寄与評価」
- 3) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎治: 第56回大気環境学会年会(2015)
「PM_{2.5}の起源解明に向けた有機マーカーの多成分同時測定」
- 4) 田子博、熊谷貴美代、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎治: 第56回大気環境学会年会(2015)
「群馬県におけるPM_{2.5}と無機ガスの同時測定」
- 5) 工藤慎治、飯島明宏、熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫: 第56回大気環境学会年会(2015)
「PM_{2.5}サンプルのGC/MS分析によって得られた未定量ピークの利用可能性(1)—クラスター分析による経時変化の特性把握」
- 6) 飯島明宏、工藤慎治、熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫: 第56回大気環境学会年会(2015)
「PM_{2.5}サンプルのGC/MS分析によって得られた未定量ピークの利用可能性(2)—因子分析による発生源の推定」
- 7) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、木村真也、飯島明宏、工藤慎治: 第42回環境保全・公害防止研究発表会(2015)
「PM_{2.5}中の有機マーカー成分の測定について」
- 8) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎治: 第31回全国環境研究所交流シンポジウム(2016)
「PM_{2.5}中の有機マーカー成分の測定について」
- 9) 熊谷貴美代、関口和彦、山口良介、藤谷雄二、Nguyen Thi Thu Thuy、Nghiem Trung Dung: 第33回エアロゾル科学・技術研究討論会(2016)
「ベトナムハノイと日本関東地域における大気エアロゾル中有機成分の特徴」
- 10) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、木村真也、工藤慎治、飯島明宏、関口和彦: 第57回大気環境学会年会(2016)
「都市、郊外、森林地点におけるPM_{2.5}同時観測—有機マーカー成分の挙動」
- 11) 田子博、熊谷貴美代、木村真也、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎治、関口和彦: 第57回大気環境学会年会(2016)
「都市、郊外、森林地点におけるPM_{2.5}同時観測—無機ガスとの関係」
- 12) 齊藤由倫、熊谷貴美代、田子博、木村真也、飯島明宏、工藤慎治、関口和彦: 第57回大気環境学会年会(2016)
「都市、郊外、森林地点におけるPM_{2.5}同時観測—無機元素の特徴」
- 13) 飯島明宏、工藤慎治、熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、木村真也、関口和彦: 第57回大気環境学会年会(2016)
「有機マーカー成分を用いたPM_{2.5}発生源寄与の推定(1)—PMFモデルによる発生源の割り当て」
- 14) 工藤慎治、飯島明宏、熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、木村真也、関口和彦: 第57回大気環境学会年会

(2016)

「有機マーカ成分を用いたPM_{2.5}発生源寄与の推定(2)－気象解析による発生地地域の推定」

15) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎治：第43回環境保全・公害防止研究発表会(2016)

「有機マーカに着目したPM_{2.5}の発生源寄与評価」

16) 熊谷貴美代：群馬分析研究会第41回研究発表会(2017)

「誘導体化GC/MS法によるPM_{2.5}中の有機マーカ成分分析」

17) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、工藤慎治、飯島明宏、関口和彦：第34回エアロゾル科学・技術研究討論会(2017)

「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」

7. 研究者略歴

課題代表者：熊谷 貴美代

埼玉大学大学院理工学研究科博士後期課程修了、博士(工学)、現在、群馬県衛生環境研究所
独立研究員

研究分担者

1) 熊谷 貴美代 (同上)

2) 飯島 明宏

中央大学大学院理工学研究科博士後期課程修了、博士(工学)、現在、高崎経済大学地域政策
学部准教授

5-1403 有機マーカーに着目したPM_{2.5}の動態把握と正値行列因子分解モデルによる発生源寄与評価

(1) 有機粒子の起源解明を目的とした包括的な観測・分析プロトコルの構築

群馬県衛生環境研究所

熊谷 貴美代

田子 博

齊藤 由倫（平成27～28年度）・ 一条 美和子（平成26年度）

<研究協力者> 公立大学法人埼玉大学 関口 和彦

平成26～28年度累計予算額：9,414千円（うち平成28年度：2,048千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

本研究では、これまで知見が十分に得られていないPM_{2.5}中の有機粒子について、環境動態や発生源に関する新たな知見を得ることを目的に、発生源の指標となる有機マーカーに着目したPM_{2.5}観測を主とする研究を行った。

様々な発生源に対応すべく有機マーカー成分の多成分分析法を検討した。分析手法は誘導体化-GC/MS法を用いて、地方自治体で実施されている大気汚染常時監視PM_{2.5}成分測定に適用できることを前提とし検討を行った。分析条件検討や予備観測を実施し、バイオマス燃焼マーカーのレボグルコサン、光化学反応マーカーのジカルボン酸、植物由来二次有機粒子（BSOA）マーカーのピノン酸および2-メチルテトロールなどの多成分測定方法を確立した。

関東のさいたま（都市地点）、前橋（郊外地点）、赤城（森林地点）において有機マーカー成分を含むPM_{2.5}観測を各季節に実施し、各種有機マーカー成分の季節的、地域的な特徴を明らかにした。前橋とさいたまでは、レボグルコサン濃度が秋冬季に増加し、バイオマス燃焼の影響は寒候期を中心に増大することが分かった。ジカルボン酸はOx濃度が高い暖候期に増加する傾向が見られた。関東内陸の赤城や前橋では低級ジカルボン酸の割合が高く、粒子の酸化が進行した状態であることが分かった。イソプレン由来BSOAは夏季に増加し、特に森林地点で高い濃度であった。この要因として前駆物質であるイソプレンの濃度レベルが高かったことが関連していると考えられた。これに対し α -ピネン由来BSOAは年間を通じて一定程度存在していた。調理や自動車などの有機マーカーは都市地点のさいたまで相対的に高いという特徴が見られた。

本研究で確立した有機マーカーの多成分分析プロトコルについてマニュアルを作成した。このマニュアルを利用して、有機マーカーの測定が全国の地方自治体へ展開されれば、有機粒子に関する知見が集積されるとともにPM_{2.5}発生源対策の検討に貢献できると期待される。

[キーワード]

有機炭素、レボグルコサン、二次生成、植物起源、バイオマス燃焼

1. はじめに

微小粒子状物質（PM_{2.5}）に係る大気環境基準が2009年に告示され、地方自治体ではPM_{2.5}の常時監視測定が行われている。その測定結果を見るとPM_{2.5}の環境基準達成率は低く（平成25年度一般局16.1%、自排局13.3%；平成26年度一般局37.8%、自排局25.8%）^{1,2)}、多くの地域で基準を超過している状況である。また2013年1月に中国北京で発生した深刻なPM_{2.5}汚染と我が国への越境汚染の可能性を報じた一連の報道を契機に、国民のPM_{2.5}に対する関心は高まっており、PM_{2.5}汚染への適切な対応が急がれている。PM_{2.5}は発生源から粒子として直接排出される一次粒子と、ガス状物質として排出された物質が光化学反応等によって大気中で二次的に生成する二次粒子に大別され、多様な化学種の混合物となっている。近年では焼却炉や自動車排ガス等への規制強化による一次粒子成分の濃度低下に伴い、二次粒子成分の割合が相対的に大きくなっており、PM_{2.5}問題の改善に向けた政策の糸口を見いだすためには、二次粒子の動態および発生源寄与に関する理解を深めていくことが不可欠である。

二次粒子も含まれる有機粒子（OA）は、PM_{2.5}の主要成分の一つであるものの極めて複雑な組成を持つため十分な知見が得られておらず、OAに関する環境動態や発生源寄与の解明が大きな課題となっている。OAには一次有機粒子（POA）と二次有機粒子（SOA）があり、さらにそれぞれ人為起源（APOA、ASOA）と生物起源（BPOA、BSOA）のものがある。しかし、PM_{2.5}成分分析として一般的に実施されている炭素成分分析（OAの総量を有機炭素（OC）として測定する方法）だけでは、ASOA・BSOAといった区別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、既往研究において様々な発生源に対応した指標成分が特定されており、最も代表的な有機マーカーとしては、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³⁾。様々な有機マーカーを測定することでOAの発生源探索が可能になると考えられる。OAの有機マーカー成分に着目したフィールド観測およびリセプターモデリングに関する研究は、米国の研究グループを中心に発展している。一方で、これまでの日本国内のフィールド観測においてはOCの観測データは比較的充実しているものの、OA個別成分に着目した観測研究は少なく、発生源に関する知見も限定的である。このことから、有機マーカー成分の分析法の確立と普及、さらには発生源寄与評価へと帰結するリセプターモデリングを想定した時空間的に密な観測体制の構築が期待されていると言える。

2. 研究開発目的

効果的なPM_{2.5}の低減対策を立案するためには、各種発生源の寄与割合を把握することが必要であるが、特に有機粒子（OA）に関しては環境動態や発生源寄与について未解明な点が多い。OAの起源探索に言及した先行研究を概観すると、寄与評価に資するいくつかの有用なマーカー成分が提案されている。本研究では、有機マーカー成分に着目したフィールド観測と、リセプターモデルによる発生源解析を融合させた研究フレームにより、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た。

本サブテーマでは、大気フィールド観測をメインとし、PM_{2.5}中の有機マーカー成分の多成分分析法の確立、立地環境の異なる3地点における有機マーカーを含むPM_{2.5}観測データセットの取得、

有機粒子を中心としたPM_{2.5}各種成分の挙動に関する地域的、季節的特徴の把握を目的とした。さらに、有機マーカ成分を含むPM_{2.5}の観測・解析手法を全国の自治体に普及すべく、地方自治体が行う『微小粒子状物質に係る常時監視成分分析調査』の枠組みの中で実施可能な有機マーカ成分の観測・分析プロトコルの確立も目指した。

3. 研究開発方法

(1) 有機マーカ多成分同時分析法の検討

1) 新規成分探索を目的としたPM_{2.5}既存試料のGC/MS分析

代表的な有機マーカであるレボグルコサン（バイオマス燃焼マーカ）は、溶媒抽出—誘導体化—GC/MS法で測定されることが多く、当研究所でもこの手法でのレボグルコサンの分析実績がある（従来法）⁴⁾。なお、この手法は環境省PM_{2.5}成分測定マニュアル（レボグルコサン測定法）⁵⁾に掲載されている。

まず、PM_{2.5}中に存在する有機成分の予備的な知見を得るために、2012～2013年度に前橋（群馬県衛生環境研究所）で採取されたPM_{2.5}既存試料を用いて、従来法によるレボグルコサンの測定を行った。同時にマロン酸およびコハク酸（光化学反応マーカ）、ピノン酸（ α -ピネン由来BSOAマーカ）の定量も試みた。PM_{2.5}試料は石英繊維フィルタ（47 mm ϕ ）上に午前10時から24時間毎にサンプリングしたものである。分析には試料フィルタの1/2枚を用いて、内部標準（Ketopinic acid、Levoglucosan-d7）を添加し、ジクロロメタン：メタノール（2:1）溶媒で超音波抽出した。抽出液をろ過後、N₂気流下で溶媒を除去した。シリル化剤（BSTFA+10%TMCS）とジクロロメタン：ヘキサン（1:1）混合溶媒を添加して、70℃で2時間加熱し、目的成分をシリル化した。試験液をGC/MSに導入しscan法で目的成分を測定した。

ここで得られたscanデータは、サブテーマ（2）において網羅的組成情報を用いた統計解析に用いられた。

2) 誘導体化およびGC/MS測定条件の検討

レボグルコサンなど上記4成分の他に、以下に列記する有機マーカ成分を含む多成分一斉分析法の検討を行った。具体的には、ピノン酸（ α -ピネン由来BSOAマーカ）、2-メチルエリスリトールおよび2-メチルスレイトール（以下、2-メチルテトロール類と表記、イソプレン由来BSOAマーカ）、C₃～C₉ジカルボン酸およびマレイン酸、フタル酸（光化学反応マーカ）、レボグルコサン、ガラクトサン、マンノサン、 β -シトステロール、バニリン酸（バイオマス燃焼マーカ）、アラビトール、グルコース、フルクトース、マンノースなどの糖類（BPOAマーカ）、オレイン酸、リノール酸、コレステロール（調理マーカ）、ステランおよびホパン（自動車由来マーカ、化石燃料マーカ）など45成分を検討した（表(1)-1）。

標準物質は、純度98%以上の市販品を用いた。2-メチルテトロール類に関しては市販されている標準品がないため、類似構造をもつmeso-エリスリトールで代用し、ピークの同定は文献値⁶⁾を参考にした。ホパン類はホパン・ステラン混合標準（NIST SRM2266）を用いた。各標準品をアセトニトリル（ただし、meso-エリスリトールはメタノール溶媒を、糖、糖アルコール、C₁₂～C₁₆カル

ボン酸、リンゴ酸、フタル酸はアセトニトリル/メタノール混合溶媒を、ステロール類はトルエン溶媒をそれぞれ使用))で溶解した標準溶液(1mg/mL)を作成し、BSTFA+10%TMCSを用いて対象成分を誘導体化(シリル化)した後にGC/MSで測定した。ステラン、ホパンは誘導体化する必要がないためそのまま測定した。内部標準物質にはKetopinic acidおよびLevoglucosan-d7を用いた。各成分の保持時間の確認、MSスペクトルの取得、GC昇温条件の検討などGC/MS分析条件を検討した。

実サンプルの分析においては、フィルタ試料をジクロロメタン:メタノール(2:1)混合溶媒で超音波抽出し、抽出液のろ過、N₂気流下での溶媒除去の操作後に、BSTFA+10%TMSCで誘導体化処理をした。

表(1)-1 検討対象成分リスト

Compounds	Compounds	Compounds
<i>Dicarboxylic acids</i>	<i>Sugars</i>	<i>Other organic acids</i>
Malonic acid, C ₃	D-Xylose	Benzoic acid
Maleic acid, ML	D(-)-Fructose	p-Toluic acid
Succinic acid, C ₄	D-Mannose	Vanillic acid
Glutaric acid, C ₅	D(+)-Glucose	<i>Sterans</i>
Adipic acid, C ₆	<i>Sugar alcohols</i>	αα20R-cholestane
Pimelic acid, C ₇	Xilitol	αβ20R-cholestane
Suberic acid, C ₈	D(+)-Arabitol	αβ20R-24S-methylcholestane
Azelaic acid, C ₉	D-Mannitol	αα20R-24R-ethylcholestane
Malic acid, hC ₄	<i>Sterols</i>	αβ20R-24R-ethylcholestane
Phtalic acid, Ph	Cholesterol	<i>Hopans</i>
<i>BSOA markers</i>	β-Sitosterol	17α(H)-22,29,30-trisnorhopane
(meso Erythritol)	<i>Fatty acids</i>	17α(H),21β(H)-30-norhopane
2-methylthreitol	Dodecanoic acid	17α(H),21β(H)-hopane
Pinonic acid	Tridecanoic acid	17α(H)-21β(H)-22S-homohopane
2-methylerythritol	Tetradecanoic acid	17α(H),21β(H)-22R-homohopane
<i>Anhydro sugars</i>	cis-9-hexadecenoic acid	
Galactosan	Hexadecanoic acid	<i>IS</i>
Mannosan	Linoleic acid	Levoglucosan-d7
Levoglucosan	Oleic acid	Ketopinic acid

3) PM_{2.5}観測(予備観測)の実施

実サンプルを使って分析法の検討をするため、予備観測として、2014年7月28日~8月3日(夏季)および10月22日~28日(秋季)に、前橋と赤城においてPM_{2.5}とその前駆物質であるガス状物質の同時観測を行った。観測地点の詳細については後述する。この予備観測では、成分分析の検討に十分な試料量を確保するために、PM_{2.5}インパクター付ハイボリュウムエアサンプラを用いてPM_{2.5}を採取した。PM_{2.5}採取フィルタには、炭素ブランク値を低減させるための加熱処理(350°C×1時間)を行った石英繊維フィルタを用いた。吸引流量は1000 L/min、採取時間は10時から24時間毎とした。

この予備観測では、有機マーカの他にPM_{2.5}の質量濃度(ただし恒量条件は20°C、RH50%)、イオン成分、水溶性有機炭素成分(WSOC)、炭素成分(有機炭素(OC)および元素状炭素(EC))を測定した。また、PM_{2.5}前駆物質の無機ガス成分(SO₂、HNO₃、HCl、NH₃ガス)と揮発性有機化合物(VOC)の測定条件検討も行った。無機ガス成分の測定はフィルターパック法、VOCはキャニスター採取-GC/MS法を用いた。

(2) 都市、郊外、森林地点におけるPM_{2.5}観測

1) 本観測概要 (2014年冬季～2015年秋季)

本研究課題の目標は、有機マーカーを利用したより精緻な発生源寄与評価である。このためには、指標成分の豊富さ、観測地点のバリエーションがポイントとなることから、本研究では立地環境の異なる3つの地点を選定した。観測地点は、二次粒子によるPM_{2.5}の高濃度化が顕著と予想される都市郊外に位置する前橋（群馬県衛生環境研究所）を中心に、森林地域に位置する赤城（国設赤城酸性雨測定局）、都市地域に位置するさいたま（埼玉大学）の3地点である。観測地点の位置を図(1)-1に、観測概要を表(1)-2に示す。前橋とさいたまは関東平野に位置し、赤城地点は前橋の北方にそびえる赤城山の山頂付近である。赤城の周囲は森林（樹種は主にシラカバ、ブナ林）で、人為発生源はない。前橋地点は市街地の郊外に位置し、周辺は農地と住宅である。さいたま地点の周辺は住宅や商業施設で、近傍に交通量の多い国道463号と国道17号が通っている。関東平野の気象的な特徴として、海陸風循環により日中は南寄りの風、夜間は北寄りの風になるが、夏季は大規模海風の発生により南寄りの風が卓越し、冬季には山岳地から平野部に向かって吹き下ろす北寄りの風が卓越する。観測期間は、2014年12月3日～18日（冬季）、2015年5月25日～6月8日（春季）、8月7日～21日（夏季）、10月5日～19日（秋季）とした（ただし赤城の2014年12月4、6日および2015年8月7、8日は欠測）。この観測では、PM_{2.5}およびガス状物質の同時サンプリングを行った。ガス状物質は無機ガス成分および揮発性有機化合物（VOC）を対象とし、前者はPM_{2.5}と同じ観測期間、後者はPM_{2.5}観測期間のうちの7日間（表(1)-2）とした。採取時間はPM_{2.5}もガス状物質も10時から翌日10時とした。

PM_{2.5}採取方法は、環境省PM_{2.5}成分分析マニュアルに準じて、ローボリュームエアサンプラを用いた（表(1)-2）。PM_{2.5}採取フィルタには、加熱処理済み（350℃、1時間）石英繊維フィルタおよびPTFEフィルタを用いた。

2) 夏季追加観測 (2016年夏季)

本観測の夏季観測（2015年8月実施）においては、台風の接近や前線や低気圧の影響で降雨が多く、光化学オキシダント濃度もあまり高濃度にならなかった。いわゆる典型的な夏季の光化学大気汚染をとらえることができなかつたため、2016年8月5日～15日に追加観測を行った。採取方法および成分分析方法は本観測と同様である（表(1)-2）。



図(1)-1 本研究の観測地点

表(1)-2 本観測および追加観測概要

地点名	前橋	赤城	さいたま
場 所	群馬県衛生環境研究所 群馬県前橋市	国設赤城酸性雨測定局 群馬県前橋市（赤城山）	埼玉大学 埼玉県さいたま市
緯度経度	36.40°N, 139.10°E	36.54°N, 139.18°E	35.86°N, 139.61°E
標高	100m	1500m	40m
PM _{2.5} サンプラ (吸引流量)	FRM2025 (16.7 L/min)	MCAS-SJ (30.0 L/min)	冬 MCAS-SJ (30.0 L/min) 冬以外 MCI (20.0 L/min)
観測期間	本観測 冬 2014年12月3日～18日 (VOC測定12月3日～10日) 春 2015年5月25日～6月8日 (同 5月25日～6月1日) 夏 2015年8月7日～21日 (同 8月14日～21日) 秋 2015年10月5日～19日 (同 10月5日～12日) 追加観測 夏 2016年8月5日～15日 (同 8月5日～12日)		
採取時間	10時～翌10時 (24時間)		

3) PM_{2.5}試料の成分分析

a 質量濃度および主要成分

PM_{2.5}濃度は、PTFEフィルタ試料を使用し、秤量法（恒量条件は21.5±1.5℃、RH35±5%）により測定した。PM_{2.5}中のイオン成分（Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、(COO)₂²⁻）および水溶性有機炭素成分（WSOC）は、PTFEフィルタ試料を超純水で抽出し、それぞれイオンクロマトグラフ、TOC計を用いて測定した。炭素成分（有機炭素（OC）および元素状炭素（EC））は、石英フィルタ試料をサーマルオプティカル炭素分析計で測定した。元素成分（Fe、Zn、V、Cd、Pb、As、Alなど66成分）は、PTFEフィルタ試料を酸分解した後、ICP-MSにより測定した。なお、これらのPM_{2.5}成分分析は、環境省PM_{2.5}成分測定マニュアル⁷⁾に従い実施した。

b 有機マーカ成分

有機マーカ成分の測定は、先述の溶媒抽出-誘導体化GC/MS法を用いた。対象成分は、ピノン酸（α-ピネン由来BSOAマーカ）、2-メチルテトラオール類（イソプレン由来BSOAマーカ）、ジカルボン酸類（C₃～C₉）（光化学反応マーカ）、レボグルコサン、マンノサン（バイオマス

燃焼マーカー)、アラビトール(生物起源一次有機粒子(BPOA)マーカー)、 $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -30-norhopane (HP29)、 $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -hopane (HP30)などのホパン類(自動車マーカー)などであり、ブランク値が高い成分や妨害ピークにより定量困難な成分(例えば安息香酸、マンニトール)は対象外とした。石英フィルタ試料の1/2枚を用いて、ジクロロメタン:メタノール(2:1)混合溶媒5 mLと内部標準(Ketopinic acid、Levoglucosan-d7、各1 μg 相当)を添加し、超音波を15分照射して目的成分を抽出した。抽出液をシリンジフィルタでろ過した後、 N_2 気流下で溶媒を除去し、シリル化剤(BSTFA+10%TMSC)を添加して $70^\circ\text{C}\times 2\text{h}$ 加熱し、目的成分をシリル化させた。次にジクロロメタン:ヘキサン(1:1)混合溶媒で定容し、GC/MSで測定した。

GC/MSの測定条件は表(1)-3に示すとおりである。大部分の成分はMethod Aの条件(scan法)で定量したが、ホパン類に関しては予備観測における検討結果から試料量が十分でないことが予想されたため、これらの成分は感度の高いsim/scan法のGC/MS分析条件(表(1)-3 Method B)で測定した。Method Bでは、ホパン類の他に検出感度の低い成分(オレイン酸、リノール酸、コレステロール、 β -シトステロール)も含めた。手順としては、まずMethod Aでレボグルコサンなどの有機マーカー成分を測定後、同じ試験液を用いてMethod Bによりホパン類等を測定した。なお、ジカルボン酸のうち C_2 diacid ($(\text{COO})_2^{2-}$)は、前述のイオン成分分析により測定した。

表(1)-3 GC/MS分析条件

	Method A	Method B
Column	DB-5MS, 60 m \times 0.25 mmID \times 0.25 μm	DB-5MS, 60 m \times 0.25 mmID \times 0.25 μm
GC oven temp.	60 $^\circ\text{C}$ (1min) \rightarrow (10 $^\circ\text{C}/\text{min}$) \rightarrow 200 $^\circ\text{C}$ \rightarrow (5 $^\circ\text{C}/\text{min}$) \rightarrow 300 $^\circ\text{C}$ (15min)	60 $^\circ\text{C}$ (1min) \rightarrow (15 $^\circ\text{C}/\text{min}$) \rightarrow 300 $^\circ\text{C}$ (20min)
Carrier gas	He 1 mL/min	He 1 mL/min
Injection	Spritless, 1 μL	Spritless, 2 μL
Inlet temp.	270 $^\circ\text{C}$	270 $^\circ\text{C}$
MS interface temp.	280 $^\circ\text{C}$	280 $^\circ\text{C}$
Ionization	EI, 70eV	EI, 70eV
Ion source temp.	230 $^\circ\text{C}$	230 $^\circ\text{C}$
Mass	scan mode	sim/scan mode

4) ガス状物質の測定

無機ガス成分(SO_2 、 HNO_3 、 HCl 、 NH_3 ガス)の採取および測定は、フィルタパック捕集ーイオンクロマトグラフ法(環境省 $\text{PM}_{2.5}$ 成分測定マニュアル/ガス成分の測定方法(暫定法))に従った。サンプリング流速は2~10 L/minとした。

VOCの測定は、キャニスター採取ーGC/MS測定法により実施した。VOCの対象成分は、トルエンやベンゼン、イソプレンなど58成分とした。定量には標準ガスPAMS-J58(住友精化製)を使用した。

また上記のほか光化学オキシダント(Ox)や窒素酸化物(NOx)、一酸化炭素(CO)などの大気汚染物質濃度は、前橋とさいたまはそれぞれ前橋一般局(衛生環境研究所局)、さいたま一般局(さいたま市役所局)のデータ、赤城は群馬県大気汚染移動観測車により取得したデータを利用した。

(3) 有機マーカー多成分測定法マニュアルの作成

本研究で確立した分析メソッドについて、マニュアルを作成した。対象成分は、本研究の観測結果をふまえ、実際に標準採取法で検出される成分に限定した。またサブテーマ(2)の研究成果をもとに発生源寄与解析事例としてとりまとめた。

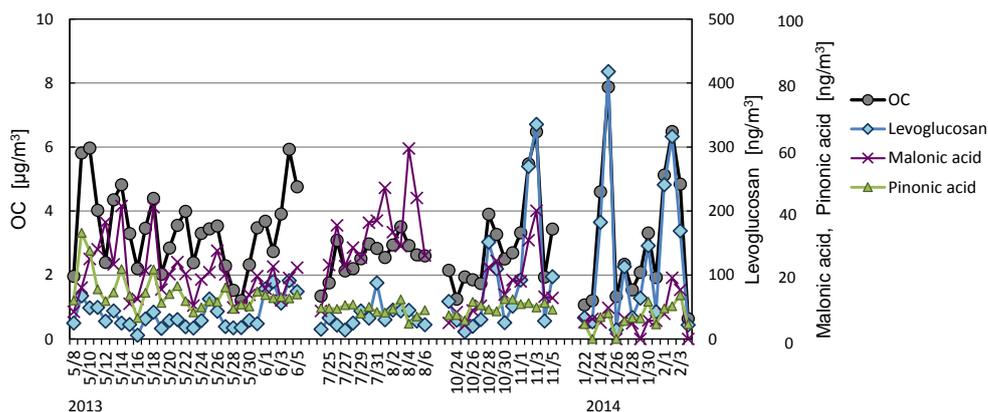
4. 結果及び考察

(1) 有機マーカー多成分同時分析法の検討

1) 新規成分探索を目的としたPM_{2.5}既存試料のGC/MS分析

従来法を用いてPM_{2.5}既存試料を分析した結果、レボグルコサンと同時にマロン酸、コハク酸、ピノン酸の定量が可能であった。2013年度試料の測定結果を図(1)-2に示す。マロン酸は春および夏に、レボグルコサンは秋および冬に高濃度が見られ、それぞれOCの濃度上昇と同期していた。このことから春夏は二次生成、秋冬はバイオマス燃焼がOAの重要な発生源であると考えられた。ここで得られたレボグルコサンおよびジカルボン酸(C₃、C₄)濃度データを用いて、試行的にPMF解析を行ったところ、バイオマス燃焼およびSOAに相当する因子を抽出することができ、OAの発生源寄与評価が可能になることが示唆された⁸⁾。

この分析で得られたGC/MS scanデータについて、サブテーマ(2)で実施された因子分析の結果(後述)をふまえ、検出率が高く因子分解に有効と考えられた特徴的な成分(フタル酸、リンゴ酸、脂肪酸(C₁₂~C₁₄))についても測定検討の対象成分に加えることにした。フタル酸は、芳香族炭化水素(人為起源)の酸化、リンゴ酸は主に不飽和脂肪酸(生物起源、人為起源)の酸化により生成する成分である。



図(1)-2 前橋におけるPM_{2.5}中のOC, レボグルコサン, マロン酸, ピノン酸濃度

2) 誘導体化-GC/MS法の有機マーカー分析検討結果

新規有機マーカー成分について、まず従来法で単一成分毎にシリル化処理を行い、GC/MSで測定してピークの保持時間およびMSスペクトルを得た。グルコース、フルクトース、キシロース、

マンノースなど糖類の一部は、異性体や副生成物と考えられるピークが出現した。このため、反応時間、ピリジン（シリル化の反応補助剤）の添加、溶媒の添加有無などの前処理条件を再検討し、シリル化試薬（BSTFA+10%TMCS）だけで誘導体化した方が糖類に関して感度の向上が認められたため、本研究ではこの方法を採用した。次に、多成分の同時分析を検討するため、各成分を混合してシリル化処理を行い、GC/MSで測定してピーク分離の確認と定量イオンおよび確認イオンを決定した。検量線を0.1~5 µg/1µg-ISの範囲で作成したところ、概ね良好な直線性が得られた。一部の成分（アゼライン酸、コレステロールなど）では低濃度域で検量線の傾きが小さくなり二次曲線となった。予備観測で得たPM_{2.5}試料フィルタを用いて添加回収試験を行った結果、レボグルコサンは回収率101%であり、大部分の成分は70%~127%の範囲であった。一部の成分（ガラクトサン、フルクトース、キシロースなど）はこの範囲外であったため対象外とした。

以上の検討により決定したGC/MS分析条件は、前述（3（2）3節）の表(1)-3に示したとおりである。有機マーカー各成分リストとその保持時間、定量イオンについては表(1)-4に示す。なお、次に述べる予備観測結果をふまえ、本観測においては表(1)-4の「*」を付与した成分を対象にし、実サンプルから検出されない成分、夾雑物の妨害ピークにより定量困難な成分、ブランク値が高い成分も対象から外した。

表(1)-4 化合物リストとGC/MS 分析における保持時間および定量イオン

Compounds	RT**	Base ion fragments	Compounds	RT**	Base ion fragments
<i>Dicarboxylic acids</i>			<i>Sterols</i>		
Malonic acid, C3 *	12.77	233	Cholesterol *	44.64	329
Maleic acid, ML *	14.26	245	β-Sitosterol *	50.68	396
Succinic acid, C4 *	14.39	247	<i>Fatty acids</i>		
Glutaric acid, C5 *	15.65	261	Dodecanoic acid *	19.18	257
Adipic acid, C6 *	17.04	275	Tridecanoic acid *	20.65	271
Pimelic acid, C7 *	18.41	289	Tetradecanoic acid *	22.15	285
Suberic acid, C8 *	19.79	303	cis-9-hexadecenoic acid	25.02	311
Azelaic acid, C9 *	21.26	317	Hexadecanoic acid *	25.29	313
Malic acid, hC4 *	16.69	233	Linoleic acid *	28.03	337
Phtalic acid, Ph *	19.78	295	Oleic acid *	28.11	339
<i>BSOA markers</i>			<i>Other organic acids</i>		
(meso Erythritol)	16.93	217	Benzoic acid	13.62	179
2-methylthreitol *	17.36	219	p-Toluic acid	15.29	193
Pinonic acid *	17.51	171	Vanillic acid *	20.84	297
2-methylerythritol *	17.62	219	<i>Sterans</i>		
<i>Anhydro sugars</i>			aaa20R-cholestane	38.03	217
Galactosan	19.25	217	αβ20R-cholestane	38.60	217
Mannosan *	19.58	333	αβ20R-24S-methylcholestane	39.91	217
Levogluconan *	19.86	333	aaa20R-24R-ethylcholestane	41.59	217
<i>Sugars</i>			αβ20R-24R-ethylcholestane	42.57	217
D-Xylose	19.95, 20.65	191	<i>Hopans</i>		
D(-)-Fructose	21.25, 21.36	437	17α(H)-22,29,30-trisnorhopane	40.42	191
D-Mannose	21.28, 22.92	191, 204	17α(H),21β(H)-30-norhopane *	43.21	191
D(+)-Glucose *	22.67, 23.86	204	17α(H),21β(H)-hopane *	45.37	191
<i>Sugar alcohols</i>			17α(H),21β(H)-22S-homohopane	48.31	191
Xilitol	19.76	307	17α(H),21β(H)-22R-homohopane	48.68	191
D(+)-Arabitol *	19.96	307	<i>IS</i>		
D-Mannitol	23.32	319	Levogluconan-d7	19.80	339
			Ketopinic acid	17.36	239

* 本観測における対象成分 ** Method Aで測定した場合

3) 予備観測（2014年夏季、秋季）の結果

a. PM_{2.5}主要成分およびガス状物質

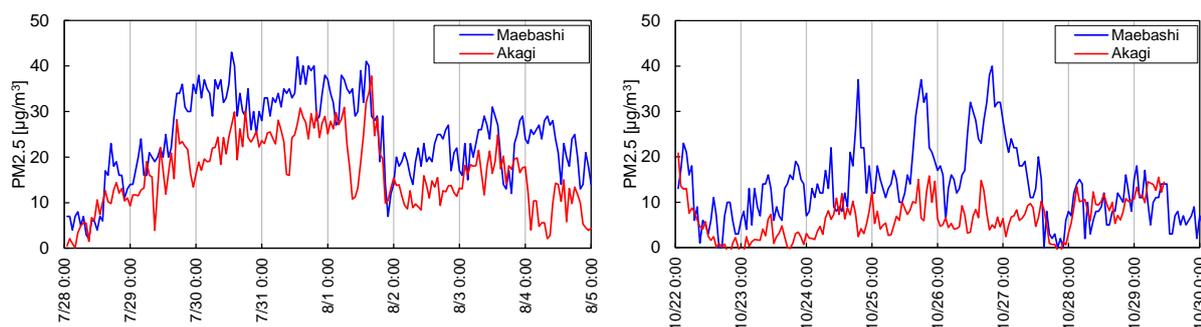
前橋と赤城におけるPM_{2.5}主要成分濃度とガス状物質の測定結果を表(1)-5に示す。

PM_{2.5}平均濃度は両地点とも夏の方が秋よりも高かった。赤城のPM_{2.5}濃度は、夏は前橋の6割、秋は3割程度であり、夏の方が地点間の差が小さかった。関東平野では夏は大規模海風の発生により南寄りの風が卓越する。実際に夏は東～南風の頻度が秋よりも多かったことから、夏の方が平野部から赤城へ大気が入りやすい状況であったと考えられる。PM_{2.5}自動測定データ（図(1)-3）から、前橋では7月29日夕方から8月1日日中にかけて30 μg/m³を超える高い濃度が継続していた。この間、光化学オキシダント（Ox）も日最高値が約100 ppbと連日高い濃度となっており、典型的な夏の光化学大気汚染が発生していたと考えられる。一方、秋のPM_{2.5}濃度変動は、夏のように高い濃度が継続するのではなく、前橋にだけ夜間にピーク状の濃度上昇が見られた。

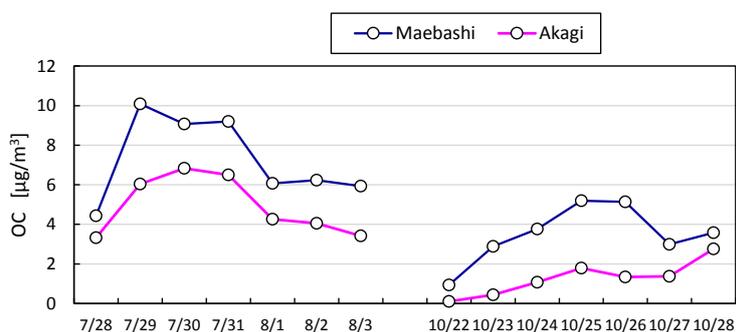
PM_{2.5}成分は、前橋では夏はOCに次いでSO₄²⁻の濃度が高く、秋はOCに次いでNO₃⁻の濃度が高かった。赤城では夏も秋もOCとSO₄²⁻が同程度に多い成分であった。図(1)-4にOC濃度変動を示す。OCは前橋の方が赤城よりも高い濃度で推移しており、それぞれの地点でPM_{2.5}濃度と同様の濃度変動を示した。OCはPM_{2.5}濃度と強い相関関係（前橋 $r = 0.95$ 、赤城 $r = 0.96$ ）があり、PM_{2.5}濃度に占める割合も大きいことから、OCはPM_{2.5}濃度に影響する重要な成分であることが再確認できた。

表(1)-5 2014年夏・秋のPM_{2.5}およびガス状物質濃度

		Maebashi		Akagi	
		Summer Average	Fall Average	Summer Average	Fall Average
PM _{2.5} [μg/m ³]	PM _{2.5}	31.7	19.8	19.4	5.3
	Na ⁺	0.07	0.05	0.05	0.15
	NH ₄ ⁺	1.54	1.41	1.61	0.39
	K ⁺	0.14	0.09	0.09	0.04
	Mg ²⁺	0.02	0.01	0.01	0.00
	Ca ²⁺	0.14	0.07	0.04	0.03
	Cl ⁻	0.03	0.25	0.01	0.01
	SO ₄ ²⁻	3.54	1.98	4.22	1.32
	NO ₃ ⁻	1.06	2.30	0.44	0.16
	OC	7.29	3.50	4.92	1.27
	EC	1.36	1.05	1.32	0.31
	WSOC	5.38	2.20	4.04	0.88
Inorganic gas [nmol/m ³]	SO ₂	21	11	11	10
	HCl	33	14	14	7.1
	HNO ₃	33	12	20	6.0
	NH ₃	593	235	45	25
VOC [pptv]	Total VOCs	9.3×10 ³	8.4×10 ³	5.6×10 ³	2.0×10 ³
	Toluene	1.6×10 ³	1.2×10 ³	7.4×10 ²	2.0×10 ²
	Isoprene	70	17	6.9×10 ²	0.1
	α-pinene	77	94	83	57



図(1)-3 前橋および赤城におけるPM_{2.5}濃度変動（左図：2014年夏、右図：同秋）



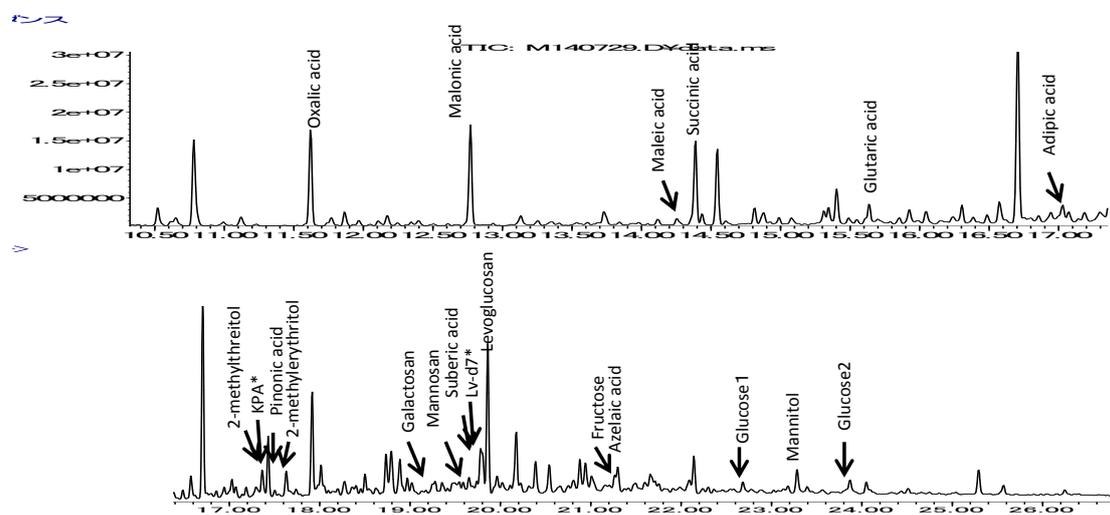
図(1)-4 前橋および赤城における2014年夏・秋のPM_{2.5}中OC濃度

無機ガス状物質は、全体的に秋よりも夏の方が濃度は高かった（表(1)-5）。地点間で比較すると、SO₂、HNO₃、HClガスは、赤城では前橋の概ね5割程度の濃度であったが、NH₃ガスは前橋では極めて高濃度であるのに対し赤城ではその1/10程度と顕著な地点差が見られた。前橋市の赤城山麓地域は畜産が盛んなため、農業活動がNH₃発生源の一つとして挙げられる。ガスと粒子（PM_{2.5}中の成分）の関係について、粒子化率（粒子／（ガス＋粒子））を求めたところ、SO₄粒子は全体的に粒子化率（前橋65%、赤城71%）が高かった。半揮発性粒子であるNO₃粒子については気温依存性があるため、夏よりも秋のほうが粒子率は高くなると考えられ、前橋ではその傾向が見られたが（夏35%、秋80%）、赤城では秋であっても粒子化率は低いままであった（夏20%、秋35%）。PM_{2.5}中のNO₃粒子は主としてNH₄塩として粒子を形成しているため、前橋では高濃度のNH₃ガスによりガス-粒子平衡が粒子側に偏り粒子化率が高められている可能性がある。

VOCの測定については、既存の有害大気汚染物質分析メソッドにPAMS対象成分の情報を加えることで、58成分中51成分が定量できた（主に低級炭化水素類は分析不可）。表(1)-5に示したようにVOCs濃度（51成分の合計）は、前橋では夏と秋の差は小さかったが、赤城では夏＞秋となっており、夏の方が前橋との差は小さかった（夏：6～7割程度、秋：3割程度）。人為起源VOC、例えばトルエン、ベンゼンは、前橋のほうが赤城よりも高濃度だった。一方で、植物起源VOCであるα-ピネンは、夏と秋の差、前橋と赤城の差がいずれも小さかったが、同じく植物起源VOCのイソプレンは夏の赤城において比較的高い濃度が検出された。このように郊外地点の前橋と森林地点の赤城とで、VOC組成はそれぞれの地点の特徴を反映していた。

b. PM_{2.5}中の有機マーカ成分

PM_{2.5}中の有機マーカ成分について、誘導体化-GC/MS法によって得られたGC/MSクロマトグラムの一例を図(1)-5に示す。夏季のPM_{2.5}試料からはジカルボン酸（シュウ酸、マロン酸、コハク酸など）、無水糖（レボグルコサン、マンノサンなど）、BSOAマーカ（2メチルテトロール類、ピノン酸）、糖アルコール（マンニトール）、糖類（グルコース）などが検出された。その他には、菌類や花粉などのマーカであるアラビトールやフルクトースおよび芳香族炭化水素の不完全燃焼や光化学酸化によって生成するフタル酸が、ほぼすべてのサンプルから検出された。前橋で採取したPM_{2.5}からは、調理マーカのコレステロール、オレイン酸が検出された。ホパンおよびステランについては、今回のscan法による分析メソッドではピークが検出されなかったため、より高感度で検出できるsim/scan法の分析メソッドを作成し測定したところ（表(1)-3のMethod B）、前橋のサンプルからホパンが検出された。

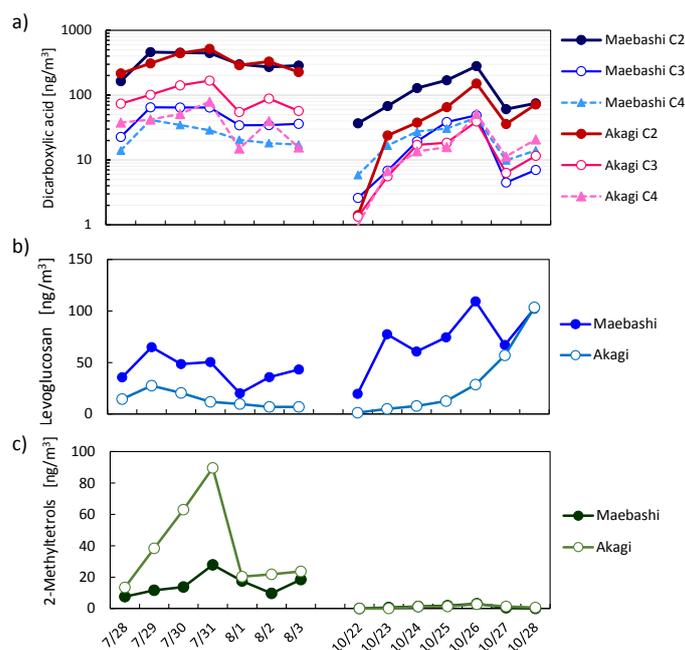


図(1)-5 GC/MSクロマトグラム例

(2014/7/29, 前橋, PM_{2.5}サンプル, 保持時間10~26minの抜粋)

図(1)-6にジカルボン酸（C₂~ C₄ diacid）、レボグルコサン、2-メチルテトロール類（2-メチルスレイトールと2-メチルエリスリトールの合計）の濃度変動を示す。

光化学反応マーカであるジカルボン酸のうち、シュウ酸（C₂ diacid）、マロン酸（C₃ diacid）、コハク酸（C₄ diacid）の濃度変動（図(1)-6(a)）はOC（図(1)-4）と同じ変動パターンであった。7月29~31日には濃度が増加しており、この時Ox濃度も高い状況であったことから二次生成が盛んになり濃度が増加したと考えられる。両地点ともジカルボン酸の中ではC₂ diacidが最も濃度が高く、次いで夏はC₃、C₄ diacidの順に高かったが、秋はC₃ diacidとC₄ diacidの濃度は同程度かC₄ diacidの方が高い値であった。光化学反応が盛んな時はC₄ diacidに対するC₃ diacidの存在比が高くなることが知られており⁹⁾、本研究でも同様の結果が得られた。また、OCは赤城では前橋の7割程度の濃度（表(1)-3）であるのに対し、ジカルボン酸濃度は同程度か赤城の方が高い濃度となっていたことから、赤城ではOAに対するSOAの存在割合が前橋よりも大きいと考えられた。



図(1)-6 2014年夏・秋のPM_{2.5}中のジカルボン酸(a)、レボグルコサン(b)、
2-メチルテトロール類(c)濃度

バイオマス燃焼マーカーでは、レボグルコサン、マンノサン、ガラクトサン、バニリン酸、 β -シトステロールが検出され、これらの成分の中ではレボグルコサンが最も高い濃度で存在した。図(1)-6(b)に示すように、レボグルコサン濃度は夏よりも秋の方が高い濃度となっていた。2014年10月27～28日を除き、全体的に前橋の方が赤城よりも高い濃度で推移していた。7月29日に見られたレボグルコサンの濃度上昇については、同時期に北日本でシベリア森林火災の影響と見られるPM_{2.5}濃度増加が観測されていること、後方流跡線解析（NOAA HYSPLIT MODEL）を行ったところシベリアからの気塊の到達が示されたことなどから、この日の濃度上昇はその影響を含んでいる可能性がある。また10月27～28日については、10月27日を境に終日強い北風が吹いており、赤城のレボグルコサンの増加は北方からの移流と推定された。後方流跡線解析によりシベリア方面からの流跡線が得られているため、国内の北部地域からの移流だけでなく越境汚染の可能性も考えられる。

また一部のサンプルでレボグルコサンとマンノサンや β -シトステロールの濃度比に違いが見られた。燃焼物（木、わら、草など）によって、これらの成分排出比が異なるとの報告があることから^{10,11)}、これらのマーカーをモニタリングすることで、バイオマス燃焼の具体的な発生源に関する情報が得られる可能性がある。

α -ピネン由来BSOAマーカーのピノン酸平均濃度は夏（前橋6.6、赤城3.6 ng/m³）と秋（前橋6.3、赤城5.2 ng/m³）で季節による濃度差はみられなかったが、図(1)-6cに示すイソプレン由来BSOAマーカーの2-メチルテトロール類は、季節差が見られた。両地点とも秋よりも夏の方が高い傾向となっており、特に赤城で高い濃度となることが分かった。夏の平均濃度は、前橋で15 ng/m³、赤城で39 ng/m³であった。BSOAの前駆ガス状物質であるイソプレンは、赤城で夏に高い濃度レベルであ

ったことから（表(1)-3）、森林地点である赤城ではBSOA生成が盛んであったと推察された。

本研究で確立した手法でPM_{2.5}中の様々な有機マーカ成分を測定することができた。今回の検討では、PM_{2.5}標準サンプリング法で採取される量（47 mmφフィルター）の3倍に相当する粒子量を分析に供した。標準サンプリング法では粒子量が少ない分、一部の微量成分は検出できない可能性はあるものの、ジカルボン酸、レボグルコサン、ピノン酸、2-メチルテトロール、アラビトールなど存在量が多いマーカは測定可能と予想された。

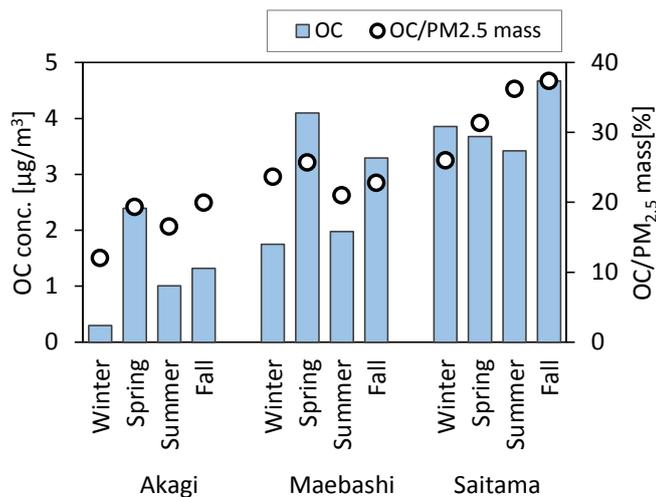
以上の結果をふまえ、最終的に決定した測定手順および分析条件に関しては、3.(2)3節に記したとおりである。

（2）前橋、赤城、さいたまにおけるPM_{2.5}観測結果（本観測結果）

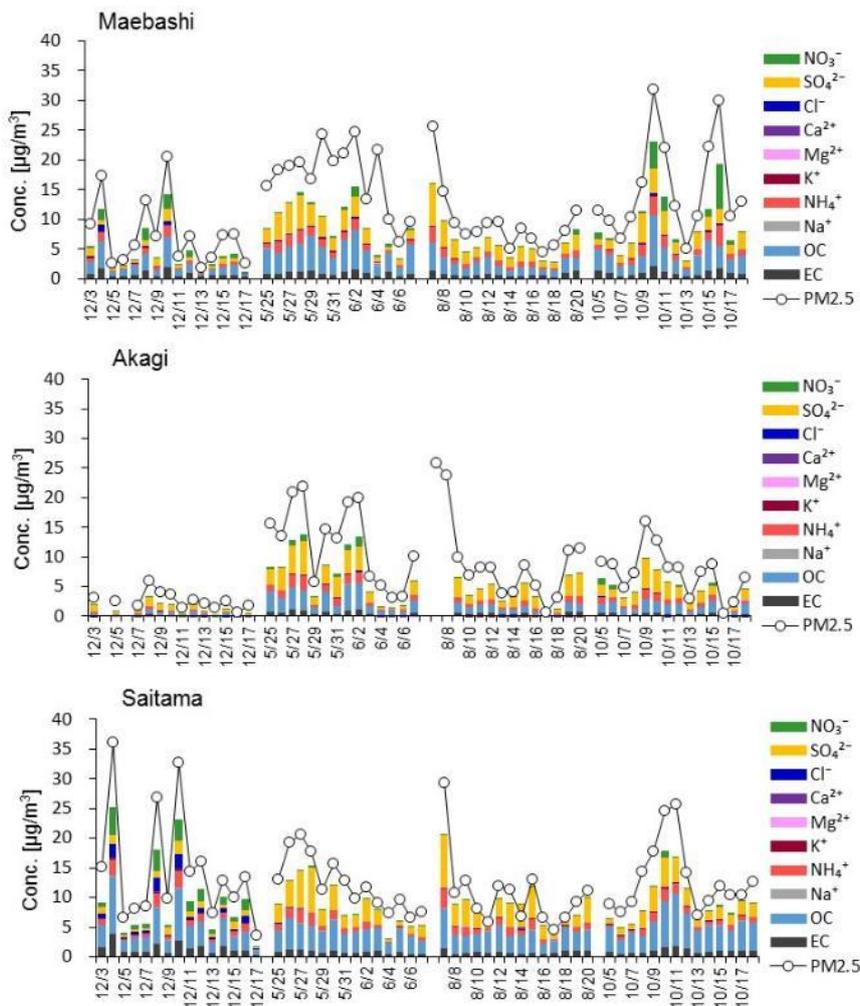
1) PM_{2.5}および主要成分濃度

2014年12月～2015年10月の四季において実施した本観測では、赤城、前橋、さいたまにおける全期間中のPM_{2.5}平均濃度はそれぞれ7.2、12.3、12.7 μg/m³、OC平均濃度はそれぞれ1.3、2.8、3.9 μg/m³であった。図(1)-7に各地点の季節別OC平均濃度とPM_{2.5}に占めるOCの割合を示す。OC平均濃度は前橋では春や秋に高く、赤城も濃度レベルは低いが前橋と同様の季節傾向を示していた。一方、さいたまでは季節間の差はあまりなく、地点によって季節間の傾向は異なっていた。PM_{2.5}濃度に占めるOCの割合は、さいたま>前橋>赤城の順になっていた。いずれの地点および季節においてもOCはPM_{2.5}の主要な成分となっていた。

図(1)-8にPM_{2.5}濃度と成分組成を示す。冬季は、前橋とさいたまではPM_{2.5}濃度が低い日と高い日の差があり変動幅が大きいのにに対し、赤城では低濃度で推移していた。PM_{2.5}が高い日の成分としては、OCとNO₃が増加しており、さいたまではこれらに加えてECやClも増加していた。このとき風が弱く大気汚染物質が滞留しやすい気象状況になっており、これが高濃度化の要因になったと推察された。赤城で低濃度だったのは、降雪があったことや北風の卓越により人間活動が盛んな平野部からの大気汚染の流入がなかったことが要因として挙げられる。春季は、PM_{2.5}の変動幅が比較的小さく、3地点とも高い濃度で推移していた。成分としてはいずれの地点もOCやSO₄²⁻の割合が大きかった。春季の観測期間中、光化学オキシダント(Ox)が100ppbレベルの高濃度で数日発生しており、PM_{2.5}濃度が高い値だったのは二次生成の影響が考えられる。一方、夏季は観測期間の初日(8月7日)～2日目は高い濃度であったが、それ以後は低濃度で推移した。夏季観測の初日はOxが高濃度になっており(最大値;さいたま110ppb、前橋78ppb)、春季と同様に二次生成が促進される状況であったのに対し、2015年8月10日～12日頃は台風14号に次いで13号の接近、13日以降は前線の影響で降雨が続いたためPM_{2.5}は低濃度であったと考えられる。秋季は2015年10月9～11日の3地点、10月15日には前橋にだけ濃度の上昇が見られた。冬季と同様にPM_{2.5}濃度の変動幅が大きかった。成分としては、OCが増加しており、前橋ではOCに加えてNO₃も増加していたことが特徴的であった。四季を通じて全体的にPM_{2.5}とOCの変動は概ね一致しており、OCの増加に伴いPM_{2.5}濃度も増加する傾向であった。



図(1-7) 有機炭素 (OC) の季節別平均濃度および PM_{2.5} に占める割合

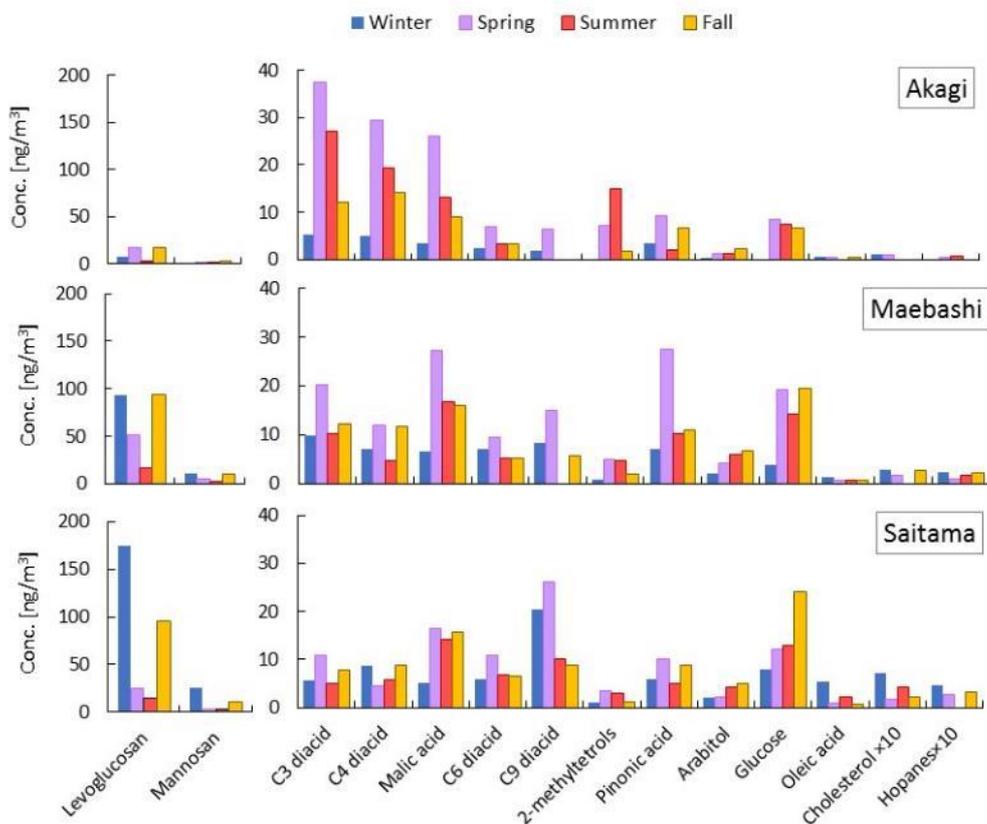


図(1-8) PM_{2.5} およびイオン・炭素成分の濃度変動

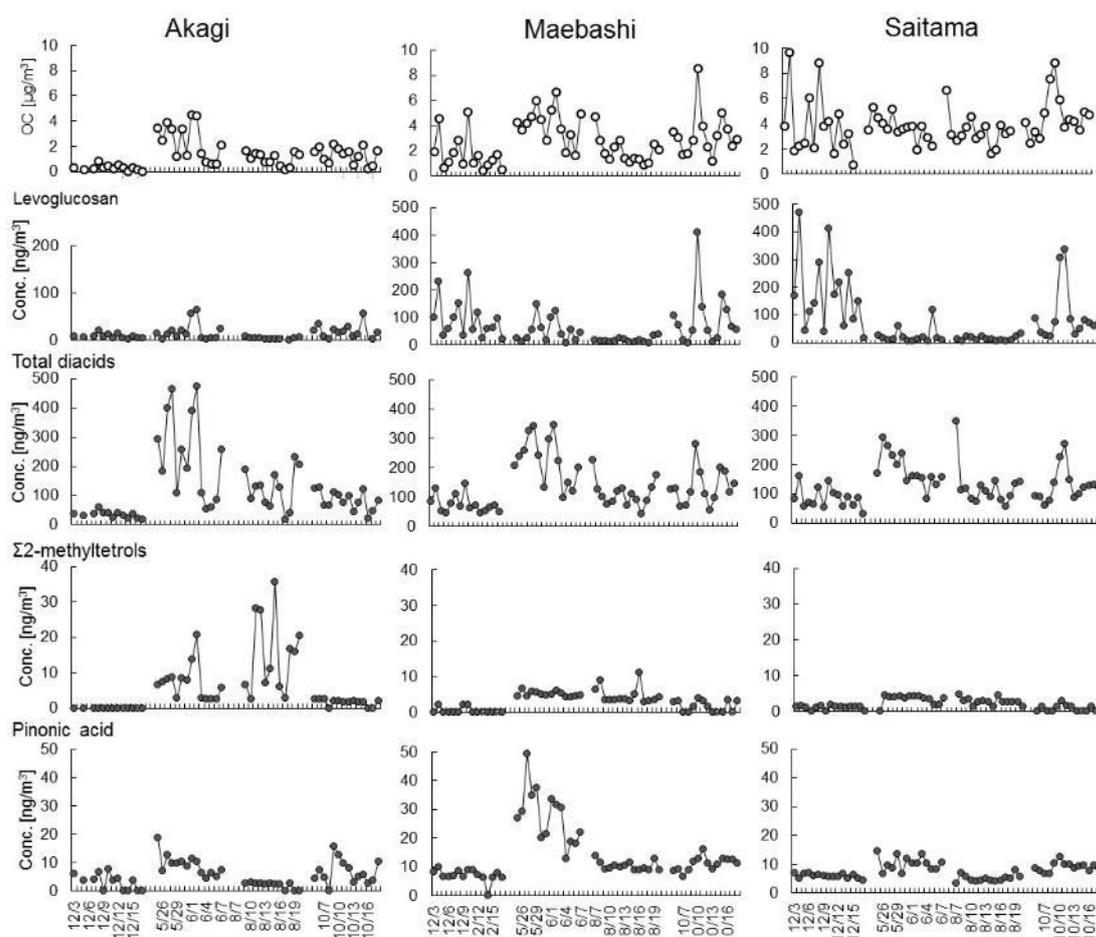
2) PM_{2.5} 中の有機マーカー成分の地域特性および季節変動

本研究で測定した有機マーカー成分の中から、特徴が見られた成分について季節別平均濃度を図(1)-9に示す。これらの成分は、それぞれバイオマス燃焼、光化学反応、BSOA、BPOA、調理、自動車の発生源に対するマーカーである。また図(1)-10にOC、レボグルコサン、全ジカルボン酸(シュウ酸(C₂)～アゼライン酸(C₉)、リンゴ酸(hC₄)、マレイン酸(ML)、フタル酸(Ph)の合計)、2-メチルテトラオール類、ピノン酸の濃度変動を示す。

有機マーカー成分の中で最も濃度レベルが高かったのは、レボグルコサン(バイオマス燃焼マーカー)であった。各地点または各季節によって各種有機マーカーの濃度レベルは異なっていた。以下に発生源種類毎にそれらの特徴を述べる。



図(1)-9 赤城・前橋・さいたまにおける PM_{2.5} 中有機マーカーの季節別平均濃度



図(1)-10 OC、レボグルコサン、全ジカルボン酸、2-メチルテトロール類、ピノン酸の濃度変動

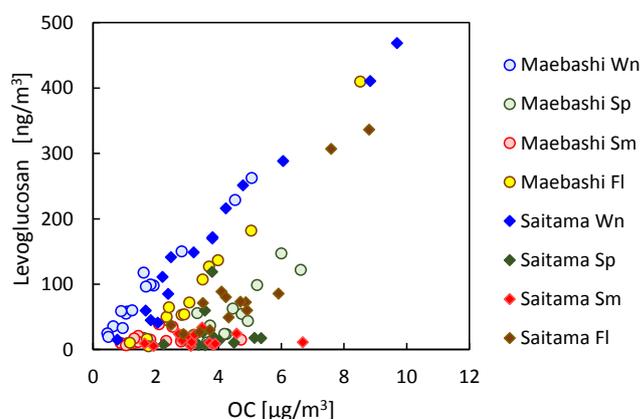
a. バイオマス燃焼マーカー

レボグルコサン濃度は、前橋とさいたまでは、冬と秋に高い濃度となる傾向が見られた（図(1)-9）。冬も秋もレボグルコサンの変動はOCの濃度変動パターンと良く一致しており（図(1)-10）、両地点で観測されたOCは、バイオマス燃焼発生源の影響を強く受けていたと考えられた。また、前橋では春にも比較的高い濃度となっており、この季節にもバイオマス燃焼発生源の影響が示唆された。前橋の周辺地域では、稲作と麦の二毛作が行われており、春季には麦刈り後の野焼きなどの農業活動が発生源になっている可能性が考えられる。一方で、赤城ではいずれの季節もレボグルコサンは低濃度となっていた（図(1)-9）が、春や秋にわずかながら濃度上昇ピークが見られた（2015/6/1～2 および 2015/10/15）。このときいずれも南寄りの風が主風向になっていたことから、平野部で排出されたバイオマス燃焼粒子が山岳地の方に移流して濃度が増加したと推察される。これらのことからバイオマス燃焼は前橋やさいたまにおける地域的な汚染と考えられた。

レボグルコサン以外のマーカー成分（マンノサン、バニリン酸、 β -シトステロール）は、レボグルコサンと同様の季節変動を示し、前橋とさいたまにおいて冬に高くなる傾向であった。赤城では四季を通じて低濃度であることもレボグルコサンと同様であった。図(1)-9のマンノサンの結果をみても分かるように、これらの成分はレボグルコサンよりも濃度レベルが低く（例えばマンノサンはレボグルコサンのおよそ8分の1）、濃度が低下する夏などにおいては検出下限値未満に

なることが散見された。

図(1)-11に前橋とさいたまにおけるレボグルコサンとOC濃度の相関図を示す。図(1)-11において、両成分には秋季と冬季それぞれにおいて強い相関 ($r = 0.92 \sim 0.99$) が得られた。さらに、さいたまと前橋の冬季のプロットが同一線上に乗っており、OCに対するレボグルコサンの存在比率が両地点で同じであることが分かった。すなわちOC濃度に対するバイオマス燃焼の影響は両地点とも同程度であると推察される。この解釈は、サブテーマ(2)の発生源寄与解析結果においても、両地点の冬季のバイオマス燃焼因子の寄与濃度は同程度となっていたことから支持される。一方で、前橋の夏やさいたまの春夏はOCとレボグルコサンの関係性は見られなかった。これらのことから、バイオマス燃焼は都市および郊外地点における寒候期特有の発生源であることが分かった。



図(1)-11 前橋、さいたまにおけるOCとレボグルコサンの関係
(Wn: 冬、Sp: 春、Sm: 夏、Fl: 秋)

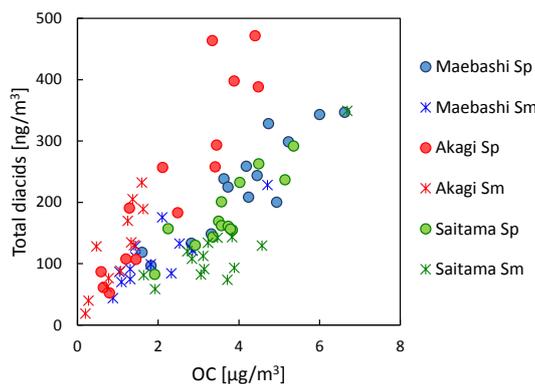
b. 光化学反応マーカー

ジカルボン酸濃度は、3地点とも比較的高い濃度で検出された。大きな地点差が見られなかったことは、SOAが広域的に分布していることを示唆している。図(1)-9に示したように、マロン酸(C₃ diacid)、コハク酸(C₄ diacid)、リンゴ酸(Malic acid、hC₄ diacid)、アジピン酸(C₆ diacid)、アゼライン酸(C₉ diacid)は、3地点とも春に濃度が高い傾向がみられた。これは、本研究の観測期間中において、O_x濃度が春>夏となっていたことに関連していると考えられた。通常、夏に高濃度O_xが発生するが、本観測においては、春のO_x濃度は前橋で平均49ppb(最大値100ppb)、夏は平均38ppb(最大値78ppb)となっており、春のほうが光化学反応の活性が高い状況であった。このため、SOA生成が促進されてジカルボン酸成分が増加したのであろう。

ジカルボン酸の中ではシュウ酸(C₂ diacid)が最も濃度レベルは高く、このことは3地点に共通していたが(春季平均: 前橋 111ng/m³、赤城 108 ng/m³、さいたま 82 ng/m³)、それ以外の成分については、赤城と前橋ではC₃ diacid、C₄ diacid、hC₄ diacidの低級成分の割合が大きく、さいたままではこれらよりもC₉ diacidの割合が大きいという違いが見られた。粒子中の有機物は大気中で酸化分解されるため、光化学反応が進むほど低級ジカルボン酸成分が増加する¹²⁾。したがって、

赤城や前橋ではエージングの進んだ SOA が多く存在すると言える。関東平野では暖候期は南風が卓越するため、さいたま地点を含む関東南部から前橋や赤城のある内陸部に向かって大気汚染物質が輸送される。これは Ox 濃度の変動において、濃度ピークに時間差が見られることから分かる。赤城や前橋で低級ジカルボン酸の割合が多いことは、汚染物質の輸送過程において粒子の酸化が進行しながら内陸部へ到達しているものと考えられる。一方で、さいたまでは、C₉ diacid 濃度が高いことが特徴的であり、光化学活性が高くない冬にも比較的高い濃度となっていた。冬季の C₉ diacid に関してはレボグルコサンの濃度変動と同期していた。冬季の濃度変動に関しては大気拡散の程度の違いに起因していることも考えられるが、バイオマス燃焼からの一次排出¹³⁾が存在するのか、あるいは排出後の二次生成なのかは不明であるが、いずれにしても、地域特有の発生源が存在し、その影響を受けた可能性がある。

図(1)-10 から全ジカルボン酸濃度 (C₂~C₉ diacid、Malic acid、Maleic acid、Phtalic acid の合計) の変動は、季節によって濃度レベルは異なるものの OC 濃度変動と同期していた。図(1)-12 に春と夏における OC と全ジカルボン酸濃度の関係を示す。相関係数は $r=0.83\sim0.92$ と高い値となっており、このことから春夏の有機粒子は SOA の影響が大きいと言える。この相関図において、赤城では他の 2 地点よりも上方にプロットされた。すなわち OC に含まれるジカルボン酸の割合が高いことを示しており、周辺に人為発生源のない赤城では SOA の割合が相対的に大きいことが分かる。



図(1)-12 春夏季における OC 濃度とジカルボン酸の関係 (Sp: 春、Sm: 夏)

c. 植物起源 SOA (BSOA) マーカー

植物起源 VOC の一種である α -ピネンから二次生成するピノン酸は、図(1)-10 に示したとおり、前橋の春季において高い濃度で検出されたが、それ以外の季節や地点ではあまり差はなく特定の傾向は見られなかった。前橋の春季のピノン酸濃度は Ox 平均値と正の相関 ($r=0.65$) となっており、光化学反応によって α -ピネン由来の BSOA が生成していると考えられた。ただし、赤城やさいたまでも Ox や後述する前駆物質の α -ピネンは前橋と同程度の濃度レベルであるにも関わらず、ピノン酸濃度に差が見られた要因については現時点では明らかになっていない。

イソプレン由来 BSOA マーカーの 2-メチルテトラール類は、暖候期に濃度が増加する傾向にあり、特に森林地点の赤城では他の 2 地点よりも高い濃度で存在し、夏に最大となっていた(図(1)-9、図(1)-10)。赤城の夏において 2-メチルテトラール類の濃度が高いことは前年度に実施した予備観測でも見られており、森林地点の特徴と言える。今回の観測では Ox 濃度は春季(赤城平均 62 ± 15

ppb) よりも夏季 (同 34 ± 10 ppb) の方が低く、二次生成という観点では春の方が有利な条件であったが、2-メチルテトラール濃度は夏の方が高かったのは、後述する前駆物質のイソプレン濃度の違いが影響しているものと推察された (4 (2) 4) b 節)。これらの結果は BSOA が無視できない割合で存在することを示しており、PM_{2.5} 発生源の一つとして BSOA がどの程度寄与しているのかはサブテーマ (2) の発生源寄与解析により示されている。

d. その他のマーカー

生物起源一次粒子 (BPOA) マーカーのアラビトールとグルコースは、花粉や孢子、生物片などの指標である。図(1)-9の結果をみると、冬は低濃度で春～秋に濃度が増加する傾向がみられた。赤城よりも前橋やさいたまで相対的に高い濃度であった。

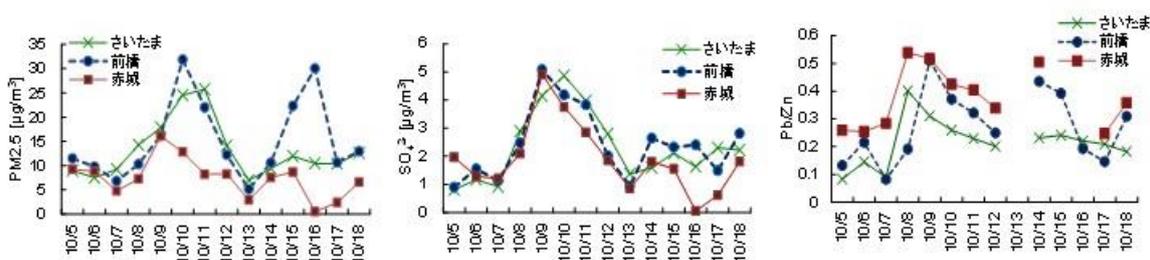
調理マーカーのオレイン酸、リノール酸、コレステロールは、都市地点のさいたまが最も高く、次いで前橋、赤城の順であった (図(1)-9)。

また飽和脂肪酸 (C₁₂～C₁₆) についても同様の傾向が見られた。脂肪酸に関しては、植物起源だけでなく化石燃料の燃焼からも排出されるため、現時点で発生源を絞ることはできない (指標性に乏しい) が、さいたまで濃度レベルが高かったため、都市地点に特有の発生源があると予想される。

自動車マーカーのホパン (17 α (H),21 β (H)-30-norhopane、17 α (H),21 β (H)-hopane の合計として図(1)-9に図示) は、都市地点のさいたまで相対的に高い濃度となっており、次いで前橋であった。赤城では検出されない試料が大部分であった。先述したとおり、さいたまの観測地点の近くには交通量の多い国道が通っているため、その影響が反映されたものと考えられる。

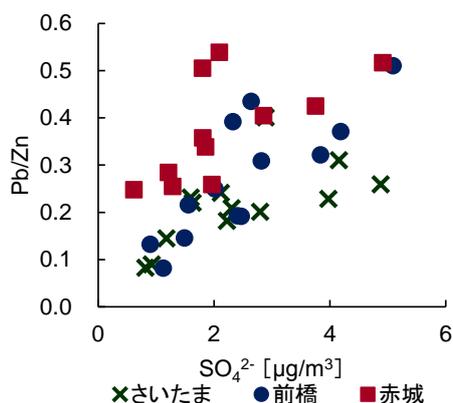
3) PM_{2.5} 中の硫酸塩と金属成分の関係

PM_{2.5} の主要成分である SO₄²⁻ は、地域汚染の影響も受けるが越境汚染の影響を反映する可能性が考えられる。そこで、越境汚染の指標の一つとされる Pb/Zn 比の挙動を、SO₄²⁻ 濃度の挙動と比較した。2015 年秋季観測期間の PM_{2.5} 濃度、SO₄²⁻ 濃度、Pb/Zn 比の日間変動を図(1)-13a、b、c にそれぞれ示す。PM_{2.5} 濃度は 2015 年 10 月 8 日から 3 地点で同時に上昇をはじめ、同じように SO₄²⁻ 濃度も上昇をはじめた (図(1)-13a、b)。Pb/Zn 比は、国内起源の汚染の場合は 0.2~0.3 程度、大陸起源の場合は 0.5~0.6 程度をとると報告されている¹⁴⁾。このときの 3 地点の Pb/Zn 比は、10 月 8～9 日に 0.4~0.5 程度まで上昇しており (図(1)-13c)、さらに国内の他の地点でも PM_{2.5} の濃度上昇が見られていたことから (千葉大学環境リモートセンシング研究センター)、越境汚染の影響を受けている可能性が考えられた。なお、PM_{2.5} 濃度のピークは赤城が 10 月 9 日であったのに対し、前橋とさいたまでは 10 月 10～11 日にピークとなっており (図(1)-13a)、このときの PM_{2.5} 増加は OC と NO₃ 成分の増加によるものであった。したがって、前橋とさいたまでは、越境汚染に地域汚染が付加されたことが高濃度要因と考えられた。さらに OC の増加に関しては、前述のレボグルコサン濃度が上昇していることから (図(1)-10)、地域汚染の発生源としてバイオマス燃焼の寄与が示唆される。一方、10 月 16 日における前橋の PM_{2.5} 濃度のピークは、NO₃ 濃度が顕著に上昇したことによるものであり、また Pb/Zn 比が低かったことから地域汚染の影響であったと考えられた。



図(1)-13 2015年秋のPM_{2.5}濃度(a)、SO₄²⁻濃度(b)、Pb/Zn比(c)の日間変動

3地点におけるSO₄²⁻濃度とPb/Zn比の関係を図(1)-14に示す。いずれの地点も両者には正の相関が見られたが、SO₄²⁻濃度に対するPb/Zn比は赤城、前橋、さいたまの順に高い傾向が見られた。このことから、秋の観測期間においては、赤城は3地点の中では大陸起源の影響を相対的に強く受け、一方さいたまでは地域汚染の影響が強く、前橋はそれら2地点の中間的な特徴であったことが考えられた。すなわち、10月8日から12日にかけてSO₄²⁻濃度が3地点で同程度上昇していたが(図(1)-13b)、各地点における越境汚染の寄与の程度は異なり、赤城、前橋、さいたまの順に高かったことが示唆された。



図(1)-14 SO₄²⁻濃度とPb/Zn比の関係

4) ガス状物質の測定結果

a. 無機ガス成分

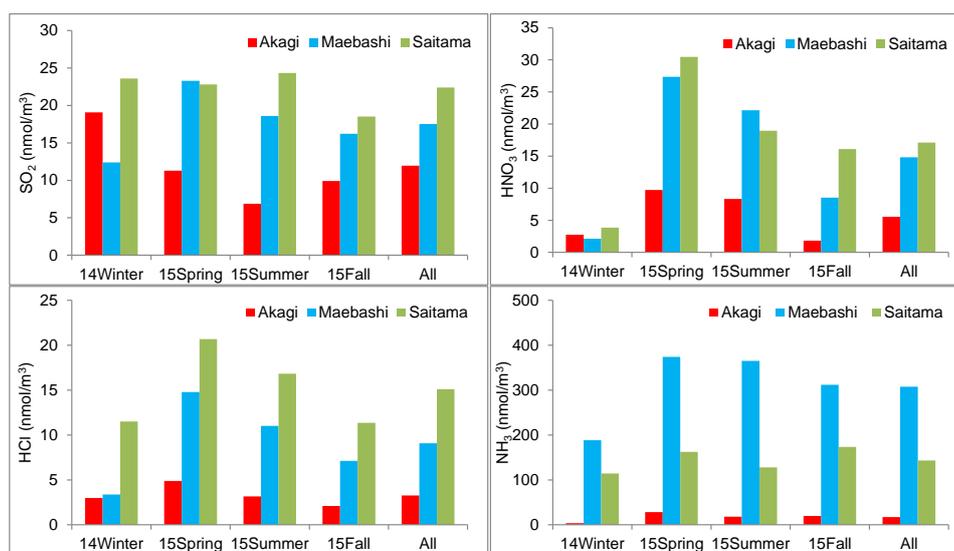
図(1)-15にSO₂、HNO₃、HCl、NH₃の平均濃度を示す。SO₂は一般的に都市規模と濃度が比例関係にありながらも、広域的な分布を示すのが特徴である。今回の結果はほぼその特徴に沿った結果となった。都市規模の大きいさいたまは季節間の濃度差が比較的小さいのに対し、赤城ではその差が大きい。また、日によってその変動が大きく、赤城の冬季において濃度が高いのは、2日間あった高濃度に平均値が引っ張られたためである。国内におけるSO₂排出量が日によって大きく変わることは余り考えられないため、気象条件によるところが大きいと思われる。冬季以外では各地点の濃度変動パターンが似ていることから、関東域全体での汚染状況が反映されていると考えられる。一方、冬季はその挙動が一部異なり、北西の季節風の影響が考えられる。

HNO₃の年間の平均値はさいたま≧前橋>赤城となった。前駆体であるNO_xはSO₂より狭い地域の発生源の影響を受け、その濃度はさいたま>前橋である。HNO₃はNO_xから二次的に生成するため、移流の過程でその濃度が上昇すると考えられる。実際、南東風の卓越する夏季においてはさいたま<前橋になっている。季節別では冬季に極端に濃度が低くなっており、これは気温の低下によりその多くが粒子化しているためと考えられる。粒子化は気温等の気象条件の他に、反応の相手となるNH₃濃度にも影響を受ける。次節で述べるが、前橋ではNH₃濃度が極めて高く、冬季に粒子化が大きく促進されると思われる。このため、NH₃濃度の低い赤城より冬季におけるHNO₃濃度が低かったと推察される。冬季および秋季の赤城を除くとSO₂と同様に日間変動が大きくなっていた。秋季のさいたまで、1回観測された高濃度が平均値を押し上げている状況が観測された。

NH₃はHNO₃よりもさらに狭い範囲の発生源の影響を受け、広域汚染にはなりにくい成分である¹⁵⁾。そのため、地域間の濃度差がもっとも大きくなっている。前橋における濃度が非常に高い一方で赤城は低濃度で推移していた。前橋における高濃度NH₃の排出源は周辺の畜産であると考えられ、暖候期には揮発量が増大するため高濃度になったと考えられる。冬季は揮発量の減少に加え、粒子化する割合が増えるため、比較的low濃度になっている。

一方、さいたまでは前橋より季節間の濃度差が小さい。これはNH₃の発生源の違いによるものと考えられる。都市部においては畜産はほとんど無い代わりに、自動車や人間そのものからの発生源が無視できなくなるため、季節の影響を受けにくくなると思われる。特に大規模発生源（畜産地帯）に近い前橋では日間変動が大きく、発生源からの直接的な影響の有無により、NH₃濃度が大きく変動すると考えられた。

HClはHNO₃と同様に暖候期に濃度が増加し、寒候期に濃度は低くなっている。HClはNH₃と粒子化するが、NH₄Clは半揮発性のため冬は粒子化が促進され、ガス濃度は低くなる。濃度レベルはさいたま>前橋>赤城の順になっていた。先述したPM_{2.5}の組成において（図(1)-8）、さいたまの冬季にCl成分の濃度が他の2地点に比べて高かったのは、HClガス濃度の違いによるものと考えられた。

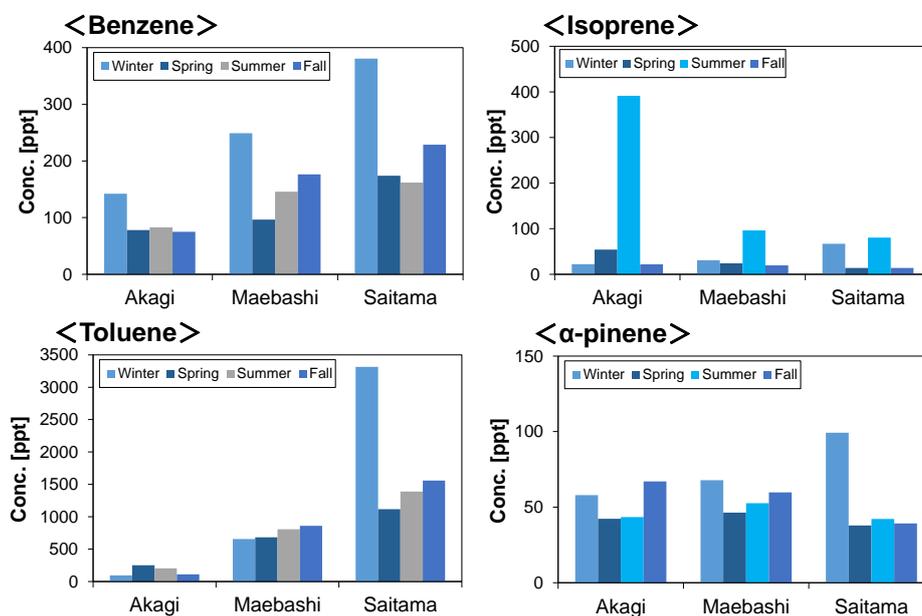


図(1)-15 ガス状物質 (SO₂、HNO₃、HCl、NH₃) 平均濃度

b. VOC成分

図(1)-16にVOCの測定結果からベンゼン、トルエン（人為起源VOC）および α -ピネン、イソプレン（植物起源VOC）の季節別平均濃度を示す。VOCの測定期間は先述したとおりPM_{2.5}観測期間の半分の7日間である。

ベンゼンもトルエンも、都市地点のさいたまが最も高い濃度であり、次いで郊外地点の前橋、森林地点の赤城の順になっていた。季節的な特徴については、さいたまの冬季に高い値となっていたこと以外はあまり季節差は見られなかった。植物起源VOCの一つである α -ピネンは、さいたまの冬季にやや高い値であったが、地点差も季節差もあまりなかった。これに対しイソプレンは、赤城の夏季において顕著に高い濃度を示し、前橋やさいたまでも夏季に高くなる傾向が見られた。イソプレンは主に落葉樹から放出される。赤城地点の周辺は、シラカバなどの落葉樹が多く植生していることから、樹木の葉が生い茂る夏季にイソプレンの放出量が増加し高濃度になると推察される。BSOAマーカールの結果（図(1)-9）と合わせて考えると、 α -ピネンは地点や季節によらず一定量存在するため、その成分から二次生成するピノン酸も年間を通じて存在していると考えられる。一方、イソプレン濃度は夏季に濃度が高い傾向があり地点差も見られることから、その二次生成成分である2-メチルテトラオール類も季節や地域的な特徴を示す。BSOA生成には、前駆物質だけでなく反応に関与するOHラジカルやO₃も重要な因子であるが、本研究の結果から前駆物質の存在量の違いがBSOA生成量に影響している可能性が示唆された。



図(1)-16 ガス状物質（ベンゼン、トルエン、イソプレン、 α -ピネン）の季節別平均濃度

5) 本観測結果のまとめ

前橋、赤城、さいたまにおいてPM_{2.5}およびガス状物質の四季観測を行った結果、3地点ともOCがPM_{2.5}の主要成分になっていた。PM_{2.5}中の有機マーカール成分の結果から、以下のことが明らか

となった。

前橋とさいたまでは、寒候期にバイオマス燃焼マーカの濃度が高く、寒候期における有機粒子の発生源としてバイオマス燃焼が重要であることが明らかとなった。赤城ではその影響は小さい。暖候期には3地点とも光化学反応マーカ濃度が増加しており、OCの増加要因はSOA生成であることが示唆された。またBSOAマーカの測定から、 α -ピネン由来BSOAは前橋の春に増加したが、年間を通じて一定程度は存在していることが示唆された。イソプレン由来BSOAは暖候期に増加し、特に森林地点の赤城では夏に生成量が増えると考えられた。またこれらのBSOA生成については、前駆ガス濃度に依存している可能性が示唆された。その他、都市地点のさいたまでは、自動車マーカ、調理マーカなどの人為発生源の影響が相対的に大きかった。

以上のようにPM_{2.5}に含まれる有機マーカ成分は、その地点の周辺環境や季節によって、挙動に特徴が見られることが分かった。様々な有機マーカ成分を測定すれば、その地域における発生源の影響の程度や季節的な変動を把握することが出来る。さらに本研究で得られた観測データを用いて、発生源寄与解析を行うことにより、各発生源の寄与を定量的に評価することができると期待される。

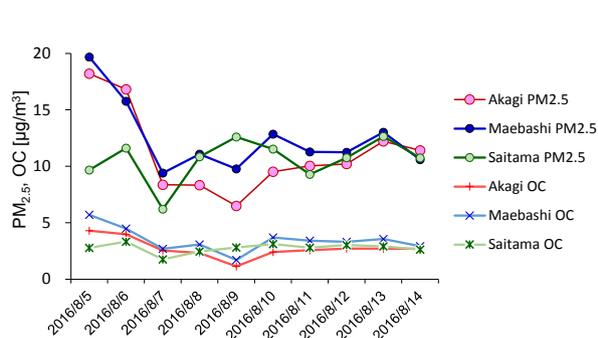
(3) 追加観測結果 (2016年夏季) - 夏季におけるPM_{2.5}中有機マーカ成分の挙動

表(1)-6に2015、2016年の夏季観測におけるPM_{2.5}、OC、Ox濃度を示す。PM_{2.5}濃度は、赤城、前橋、さいたまで、それぞれ2015年夏は6.7、9.6、10.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、2016年夏は11.2、12.5、10.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。OC濃度は、赤城、前橋、さいたまで、それぞれ2015年夏は1.0、2.0、3.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、2016年夏は2.7、3.5、2.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。PM_{2.5}およびOCともに、赤城と前橋では、2015年夏に対し2016年夏のほうが高い濃度で、さいたまでは同程度であった。Ox濃度は、赤城では2015年よりも2016年の方が平均値および最大値ともに高く、前橋では平均値は同程度であったが、最大値は2016年度の方が高かった。さいたまでは、Oxは2015年と2016年は同等レベルであった。地点間で比較すると、2016年は地点間の差が見られており、赤城>前橋>さいたまの順に内陸ほど高い値となっていた。

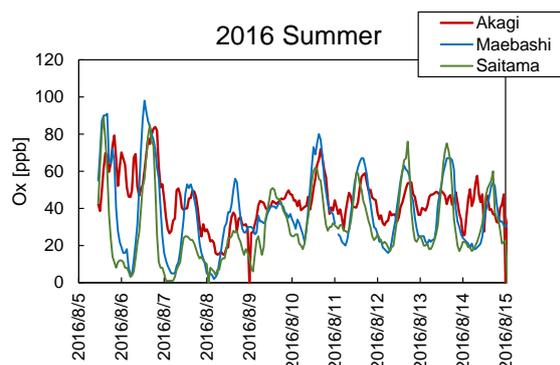
表(1)-6 2015年および2016年夏季観測におけるPM_{2.5}、OC、Ox濃度

		2015 Summer (2015/8/7 11am~8/21 10am)			2016 Summer (2016/8/5am11~8/15am10)		
		Akagi	Maebashi	Saitama	Akagi	Maebashi	Saitama
PM _{2.5} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Ave	6.7	9.6	10.6	11.2	12.5	10.6
	OC [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	1.0	2.0	3.4	2.7	3.5	2.8
	Ave	30.1	34.4	28.1	43.4	37.4	29.8
Ox [ppb]	SD	18.4	10.0	20.3	13.4	20.7	18.8
	Max	62	78	114	84	98	89

2016年夏季観測におけるPM_{2.5}濃度およびOC濃度変動を図(1)-17に、Ox濃度変動を図(1)-18に示す。前橋と赤城のPM_{2.5}濃度は、同様の変動を示し、2016/8/5が最も濃度が高く（前橋 19.7 μg/m³、赤城 18.2 μg/m³）、その後減少して8/7以降は10 μg/m³前後で大きな変動はなく推移した。図(1)-18のOx濃度の推移も同様の状況であった。一方、さいたまでは、2016/8/5～6に前橋や赤城のような濃度増加はなく、これら2地点とは変動は一致していなかった。さいたまでは、8/5のPM_{2.5}濃度は9.7 μg/m³と前橋の半分の濃度にとどまり、観測期間中は横ばいに推移した。

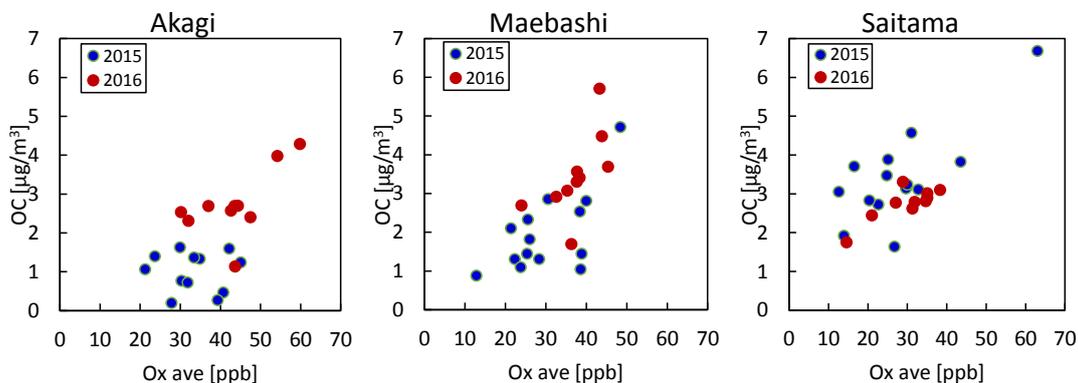


図(1)-17 2016年夏季観測におけるPM_{2.5}、OC濃度変動



図(1)-18 2016年夏季観測期間中のOx濃度変動

OxとOCの関係を知るため、2015年と2016年の夏の観測データについてOxとOCの相関プロットを図(1)-19に示す。赤城と前橋では、OxもOCも2016年の方が2015年よりも高くなっており、全体として正の相関関係が見られた（前橋、 $r = 0.70$, $n = 24$, $p < 0.005$ ；赤城 $r = 0.63$, $n = 22$, $p < 0.005$ ）。赤城と前橋に関しては、OC増加に対して二次生成の影響を強く受けていると推察される。一方、さいたまでは、先述したようにOxもOCも2015年と2016年で同レベルの濃度であったため、両者とも同じ範囲にプロットされた。OxもOCも顕著に高かった日が一日あったため（図中右上の1プロット）全体の相関係数は $r = 0.68$ ($n = 24$, $p < 0.005$)となっていたが、そのデータを除けば有意な相関はなかった（ $r = 0.36$, $n = 23$, $p > 0.05$ ）。



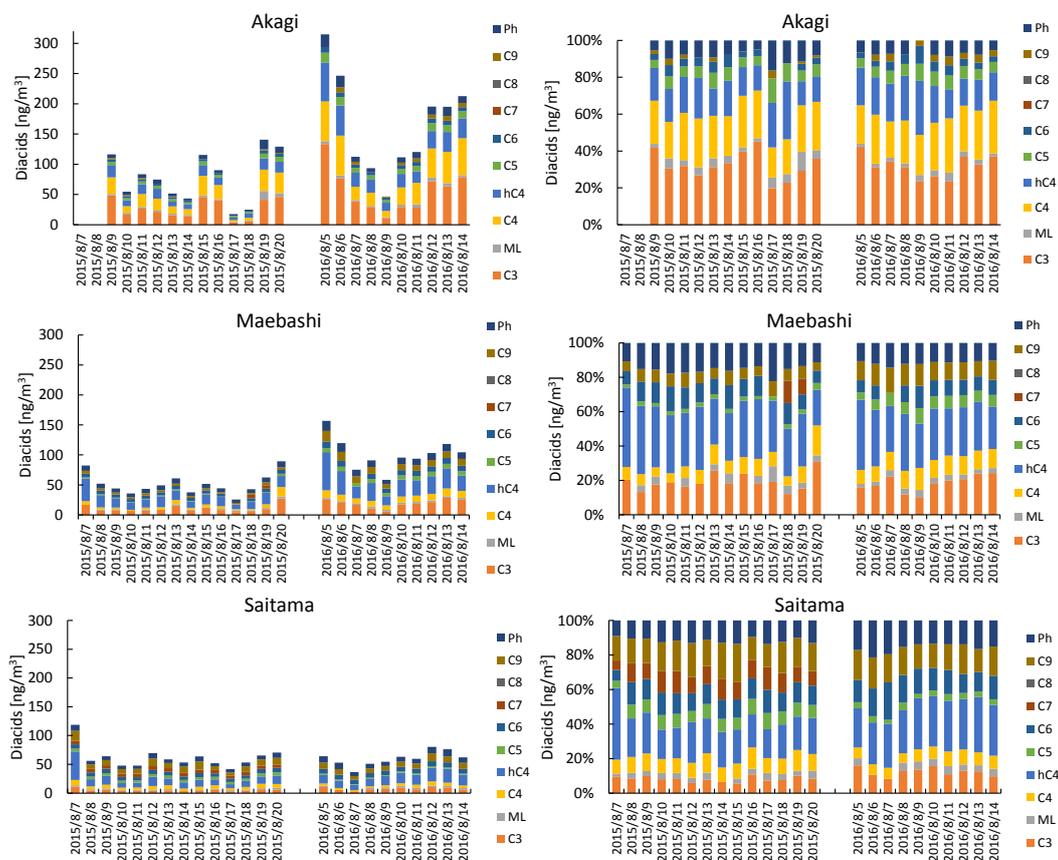
図(1)-19 2015、2016年夏のOx平均濃度とPM_{2.5}中のOC濃度の関係

次に光化学反応マーカーであるジカルボン酸類について詳しく調べた。ジカルボン酸ではシュウ酸が最も存在量の多い成分であったことはこれまでの観測と同様であったが、ここではジカル

ボン酸濃度（C₃~C₉）の測定結果を図(1)-20に示す。赤城と前橋は、2015年よりも2016年の方が高い濃度で検出されており、結果的に2016年夏の方が地点間の差が明確に見られていた。またジカルボン酸の濃度変動は、O_x濃度の変動と同期している傾向が見られた。全体的な濃度レベルとしては、赤城が最も高く、次いで前橋、さいたまの順であった。赤城では、C₃、C₄成分の濃度が高くなっており、全体の約6割を占めていた。前橋ではC₃、C₄成分の割合は3割程度、さいたまでは2割程度となっており、これとは対照的にhC₄（リンゴ酸）、C₆（アジピン酸）、C₉、Ph（フタル酸）成分の割合が高い傾向であった。これらの組成比の傾向は前述の図(1)-9と同様であった。

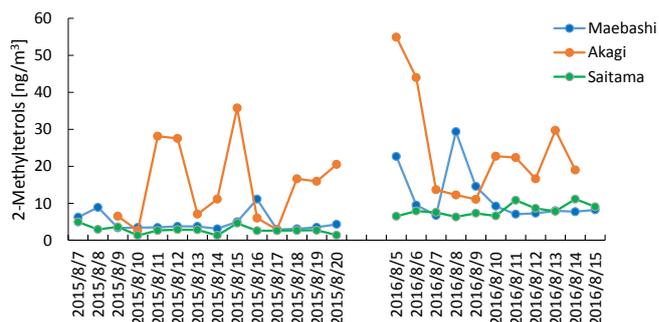
赤城でC₃、C₄成分濃度が高いことは、それだけSOA生成が盛んであることを示唆する結果である。赤城では図(1)-18に示したようにO_x濃度が日中に高くなるだけでなく夜間の濃度低下がない状況になっており、恒常的に存在するO_xがジカルボン酸生成に影響している可能性が考えられる。またジカルボン酸は人為／生物起源の両方が存在する。赤城では後述する植物由来VOCを起源とするSOA（主としてイソプレン由来BSOA）が前橋やさいたまよりも多く存在することを考慮すると、生物起源のジカルボン酸も存在しているかもしれない。

hC₄は不飽和脂肪酸の酸化によって生成するほか⁹⁾、大気中でC₄からhC₄への酸化反応が存在することも指摘されている¹²⁾。またC₆、C₉、Phはそれぞれ環状オレフィンや不飽和脂肪酸、芳香族炭化水素から二次生成する^{9,16,17)}。前橋やさいたまでは、これらの成分の割合が大きかったのは、人為的な発生源が寄与している可能性がある。

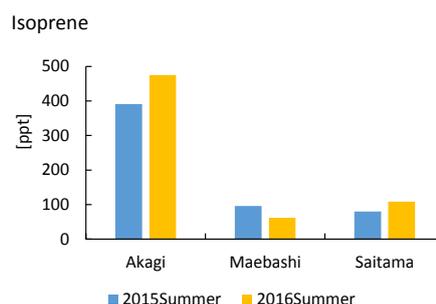


図(1)-20 2015年夏、2016年夏のジカルボン酸測定結果（左；濃度、右；組成割合）

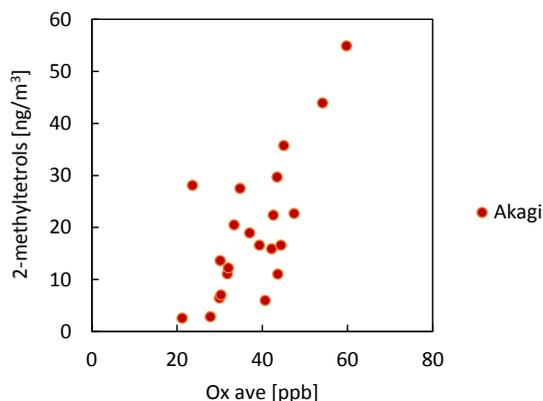
先述した本観測では、夏に2-メチルトトロールの濃度が増加する結果が得られたことから、2016年夏の結果と比較した。図(1)-21 に示すように2-メチルトトロールは2016年夏も2015年と同様に赤城で相対的に高い濃度で存在していた。またVOCの測定結果を見ても、赤城におけるイソプレン濃度は、前橋やさいたまの4~5倍の値となっていることが分かった（2015年夏391ppt、2016年夏475ppt、図(1)-22）。また2-メチルトトロール類は、Ox濃度との間に正の相関関係が得られた（図(1)-23）。このことから、赤城では、前駆物質が豊富に存在する環境下で、Oxの増加とともにイソプレン由来BSOA粒子が生成していると考えられた。



図(1)-21 2015年夏、2016年夏におけるPM_{2.5}中の2-Methyltetrolsの濃度変動



図(1)-22 夏季における大気中イソプレン濃度



図(1)-23 赤城におけるOx濃度と2-Methyltetrolsの関係

(4) 有機マーカー多成分測定法マニュアルの作成

本研究で確立した有機マーカーの測定手法をとりまとめ、測定マニュアル「誘導体化-GC/MS法によるPM_{2.5}中の有機マーカー多成分測定法」（群馬県衛生環境研究所、2017年3月）を作成した（添付資料(1)-1）。本マニュアルには、本研究の観測結果をふまえ、実際にPM_{2.5}試料からの検出率が高くかつ動態解析およびPMF解析に有用な成分（28成分）に限定した（添付資料(1)-1中の表1）。

添付資料(1)-1 本研究で作成したマニュアル
「誘導体化ーGC/MS法によるPM_{2.5}中の有機マーカー多成分測定法」

1. 概要

この測定方法はフィルタに採取したPM_{2.5}試料を使用して、PM_{2.5}に含まれるレボグルコサン、有機酸、糖類などの有機マーカー成分を有機溶媒（ジクロロメタン/メタノール）で抽出し、*N,O*-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamideで誘導体化して、GC/MSで分析する方法である。

PM_{2.5}の発生源は多岐にわたり、それぞれの発生源からは特徴的な指標物質、指標元素が排出されることがある。発生源の指標となる物質を定量することで、その地域における発生源寄与割合を推計することができ、PM_{2.5}の効果的な発生源対策を考えることが可能となる。

有機粒子に関しては、燃焼系発生源から排出される一次有機粒子（POA）のほか、人為起源VOCや植物起源VOCから二次生成する二次有機粒子（SOA）も存在する。既往の研究において、様々な発生源に対応した指標成分が特定されている。最も代表的な有機マーカーとしては、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。そのほか植物起源SOA（BSOA）のマーカーでは、 α -ピネン由来のピノン酸やイソプレン由来の2-メチルテトロールが挙げられる。また、光化学反応のマーカーとしてジカルボン酸類、生物起源POAのアラビトール、調理マーカーの脂肪酸やコレステロール、自動車マーカーのホパン類なども知られている。

レボグルコサンについては、一般的に誘導体化ーGC/MS法によって測定され、環境省PM_{2.5}成分測定マニュアルとして公開されているところである。この方法では、レボグルコサンのほかにヒドロキシ基やカルボキシ基をもつ有機物も検出可能である。そこで、本測定方法では、レボグルコサンと同時に多成分を測定するための方法を作成した。なお、本測定方法は大気汚染常時監視におけるPM_{2.5}成分調査に適用することを想定し、ローボリュームエアサンプラで採取されたPM_{2.5}試料を対象としている。

2. 対象成分

対象成分を表1に示す。対象成分は、ピノン酸（ α -ピネン由来BSOAマーカー）、2-メチルテトロール類（イソプレン由来BSOAマーカー）、ジカルボン酸類（C₃～C₉）（光化学反応マーカー）、レボグルコサン、マンノサン（バイオマス燃焼マーカー）、アラビトール（生物起源一次有機粒子（BPOA）マーカー）、17 α (H)21 β (H)-30-norhopane、17 α (H)21 β (H)-hopaneなどのホパン類（自動車マーカー）などである。

添付資料(1)-1 続き

表 1 有機マーカー対象成分			
発生源	化合物	種類	ref.
バイオマス燃焼	Levoglucosan Mannosan Vanillic acid β -Sitosterol ^{a)}	Anhydrosugar Anhydrosugar Aromatic carboxylic acid Sterol	Simoneit et al., 1999; Kourtchev et al., 2011; Hays et al., 2005, 他
光化学反応、SOA	Malonic acid Maleic acid Succinic acid Glutaric acid Adipic acid Pimelic acid Suberic acid Azelaic acid Malic acid	Dicarboxylic acid Dicarboxylic acid Dicarboxylic acid Dicarboxylic acid Dicarboxylic acid Dicarboxylic acid Dicarboxylic acid Dicarboxylic acid Dicarboxylic acid	Kawamura and Ikushima, 1993; Kawamura et al., 1996 他
光化学反応、ASOA	Phtalic acid	Dicarboxylic acid	
BSOA (isoprene)	2-methylthreitol 2-methylerythritol	Polyalcohol Polyalcohol	Claeys et al., 2004ab ; Kourtchev, et al., 2005 他
BSOA (α -pinene)	Pinonic acid	Organic acid	Claeys et al., 2007 他
BPOA	Glucose Arabitol	Sugar Sugar alcohol	Graham et al., 2003; Kourtchev et al., 2005, 2008 他
調理	Cholesterol Linoleic acid Oleic acid	Sterol Fatty acid Fatty acid	Kleeman, 2008; Schauer et al., 1999, 2002; He et al., 2006 他
燃焼ほか ^{b)}	Dodecanoic acid Tridecanoic acid Tetradecanoic acid Hexadecanoic acid	Fatty acid Fatty acid Fatty acid Fatty acid	Rogge et al. 1993 他
自動車、化石燃料燃焼	17 α (H),21 β (H)-30-norhopane 17 α (H),21 β (H)-hopane	Hopane Hopane	Rogge et al. 1993 他

a) 農業残渣由来. 植物コレステロールの一種で調理からも排出される可能性がある.
b) 自然起源と人為起源があり、発生源は複数存在する.

3. 装置及び器具

本測定方法で使用する器具や装置については、基本的にはレボグルコサン測定方法（環境省マニュアル）と同じであるため省略する。

4. 試薬

- (1) ジクロロメタン（5000 倍濃縮）
- (2) メタノール（5000 倍濃縮）

添付資料(1)-1 続き

(3) ヘキサン (5000倍濃縮)

(4) 誘導体化試薬

N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) に10% Trimethylchlorosilane (TMCS) が混合された試薬 (BSTFA + 10%-TMCS)

(5) 標準物質

① 標準物質

測定対象物質は純度98%以上のものを用いる。2-メチルテトロールに関しては市販されている標準品がないため、類似構造をもつmeso-エリスリトールで代用する。

② 標準原液 (1mg/mL)

標準物質20 mgを正確に秤量し、アセトニトリル (ただし、meso-エリスリトールはメタノール、糖、糖アルコール、C₁₂~C₁₆カルボン酸、リンゴ酸、フタル酸はアセトニトリル/メタノール混合溶媒、ステロール類はトルエンを用いる) に溶解して全量フラスコで20 mLとする。ホパン類の市販品は例えばホパン・ステラン混合標準 (NIST SRM2266) がある。

③ 混合標準溶液 (0.1 mg/mL)

溶媒の種類毎に標準原液の既知量を混合し、定容して混合標準を作成する。

④ 内標準物質

レボグルコサン-*d*₇、ケトピン酸

⑤ 内標準原液 (0.5 mg/mL)

それぞれ20 mgをアセトニトリルに溶解して20 mLに定容したのち、同量を混合する。本溶液2 μL中には各1 μgの内標準物質が含まれる。

5. 試験液の調製

(1) 試料フィルタ (石英繊維フィルタ) の適量を切り取り、共栓付褐色遠沈管 (10 mL) に入れ、内標準原液2 μL (各1 μg) をそれぞれ添加する。これにジクロロメタン/メタノール (2 : 1(v/v)) を加え、超音波発生装置により15分間超音波をかけて対象物質を抽出する。本マニュアルでは、47 mmφフィルタの1/2枚を使用し、抽出液は5 mLとした。(有機マーカーク濃度はサンプリング地点によって大きく変わる可能性があるため、使用するフィルタの量等はそれぞれの地点にあわせて適宜調整することが望ましい。)

(2) 親水性PTFEシリンジフィルタを装着したガラス製シリンジを用いて、抽出液の全量をろ過する。

(3) このろ液にN₂ガスを穏やかに吹き付けてある程度濃縮する。ろ液を1mLリアクティブバイアルに移し、さらにN₂ガスを吹き付けてほぼ乾固するまで溶媒を揮散する。

(4) (3)に誘導体化試薬のBSTFA + 10%-TMCSを50 μL添加する。

(5) ドライバスを用いて70°Cで2時間加熱し、測定対象物質や内標準物質の誘導体化(トリメチルシリル化)を行う。

添付資料(1)-1 続き

(6) ジクロロメタン／ヘキサン（1：1(v/v)）を350 μ L加え、GC-MS用の試験液とする。

6. GC/MS分析

6.1 GC/MS分析条件

GC/MSに使用するカラムおよび分析条件を表2に示す。大部分の成分は表2のMethod Aで分析出来る。ホパン類、コレステロール、 β -シトステロール、オレイン酸、リノール酸に関しては、PM_{2.5}ローボリュームサンプラで取得したフィルタ試料では試料量が足りない可能性が高いため、その場合は、より高感度で検出できるsim/scan法でのGC/MS分析条件（表2, Method B）で同じ試験液を用いて別途測定するとよい。表2の条件で分析した場合の各成分の保持時間と定量質量数を表3に示す。なお、ここで示す分析条件は一例であるため、分析装置の状況に応じて適宜変更する。

表 2 GC/MS分析条件

	Method A	Method B
Column:	Agilent DB-5MS, 60 m \times 0.25 mmID \times 0.25 μ m	
Oven temp.:	60 $^{\circ}$ C(1min)–10 $^{\circ}$ C/min– 200 $^{\circ}$ C – 5 $^{\circ}$ C/min–300 $^{\circ}$ C(15min)	60 $^{\circ}$ C(1min)–15 $^{\circ}$ C/min– 300 $^{\circ}$ C(20min)
Carrier gas:	He 1 mL/min	He 1 mL/min
Injection:	Spritless, 1 μ L	Spritless, 2 μ L
Inlet temp.:	270 $^{\circ}$ C	270 $^{\circ}$ C
Interface temp.:	280 $^{\circ}$ C	280 $^{\circ}$ C
Ionization:	EI, 70eV	EI, 70eV
Ion source temp.:	230 $^{\circ}$ C	230 $^{\circ}$ C
Detection mode:	scan	sim/scan

表3 有機マーカー(トリメチルシリル化)のリテンションタイムと定量イオン

Compounds	RT	Base ion fragments	Compounds	RT	Base ion fragments
Malonic acid	12.77	233	Tetradecanoic acid	22.15	285
Maleic acid	14.26	245	Glucose	22.67, 23.86	204
Succinic acid	14.39	247	Hexadecanoic acid	25.29	313
Glutaric acid	15.65	261	Linoleic acid	28.03	337
Malic acid	16.69	233		(18.34) ^a	
(meso Erythritol)	16.93	217	Oleic acid	28.11	339
Adipic acid	17.04	275		(18.3) ^a	
2-methylthreitol	17.36	219	Cholesterol	44.64	329
Pinonic acid	17.51	171		(30.89) ^a	
2-methylerythritol	17.62	219	β -Sitosterol	50.68	396
Pimelic acid	18.41	289		(36.76) ^a	
Dodecanoic acid	19.18	257	17 α (H),21 β (H)-30-norhopane ^b	43.21	191
Mannosan	19.58	333		(29.56) ^a	
Phtalic acid	19.78	295	17 α (H),21 β (H)-hopane ^b	45.37	191
Suberic acid	19.79	303		(31.57) ^a	
Levogluconan	19.86	333			

添付資料(1)-1 続き

Arabitol	19.96	307	IS		
Tridecanoic acid	20.65	271	Levoglucozan-d7	19.80	339
Vanillic acid	20.84	297		(14.78) ^a	
Azelaic acid	21.26	317	Ketopinic acid	17.36	239
				(13.48) ^a	

a: GC/MS条件Method Bで測定した場合のリテンションタイム

b: 誘導体化物ではない

6.2 試料の分析

- (1) GC/MSを稼動させ、MSチューニング、測定条件の設定、カラムコンディショニング等を行い、測定可能な状態にする。
- (2) 標準物質の測定を行い、6.3のように検量線を作成する。
- (3) 試験液を入れたバイアルをオートサンプラにセットし、GC/MS測定を行う。
- (4) 得られたクロマトグラムから、標準物質の保持時間と比較して該当ピークを選び、6.3による標準溶液のマスペクトルのパターンと比較し、分析対象物質であることを確認する。
- (5) 試験液における対象物質と内標準物質のピーク強度比を求め、検量線から対象物質の濃度を求める。

6.3 検量線の作成

- (1) 測定対象物質の混合標準溶液と内標準原液を用いて、測定対象物質の添加量が0.1~5 µg及び内標準物質が一定量(各1 µg)になるようにリアクティブバイアルに添加し、標準濃度系列を作成する。
- (2) バイアル内の標準溶液に穏やかに窒素ガスを吹き付け、ほぼ乾固するまで溶媒を除く。
- (3) 5(3)~(6)の操作により対象物質と内標準物質の誘導体化を行い、各濃度の試験液を調製する。
- (4) 調製した標準濃度系列の試験液をGC/MSで測定する。
- (5) 測定対象物質の誘導体化物及び内標準物質の誘導体化物の定量用質量数のピーク強度比を求め、検量線を作成する。なお、内部標準として有機酸はケトピン酸、糖類はレボグルコサン-d7を用いる。図1に検量線の例を示す。アゼライン酸、脂肪酸、ステロール類は二次曲線の検量線にするか範囲を低濃度・高濃度に限定した回帰直線にしたほうがよい。

注；ここで示す検量線濃度範囲は一例のため測定する試料に応じて適宜変更する。

添付資料(1)-1 続き

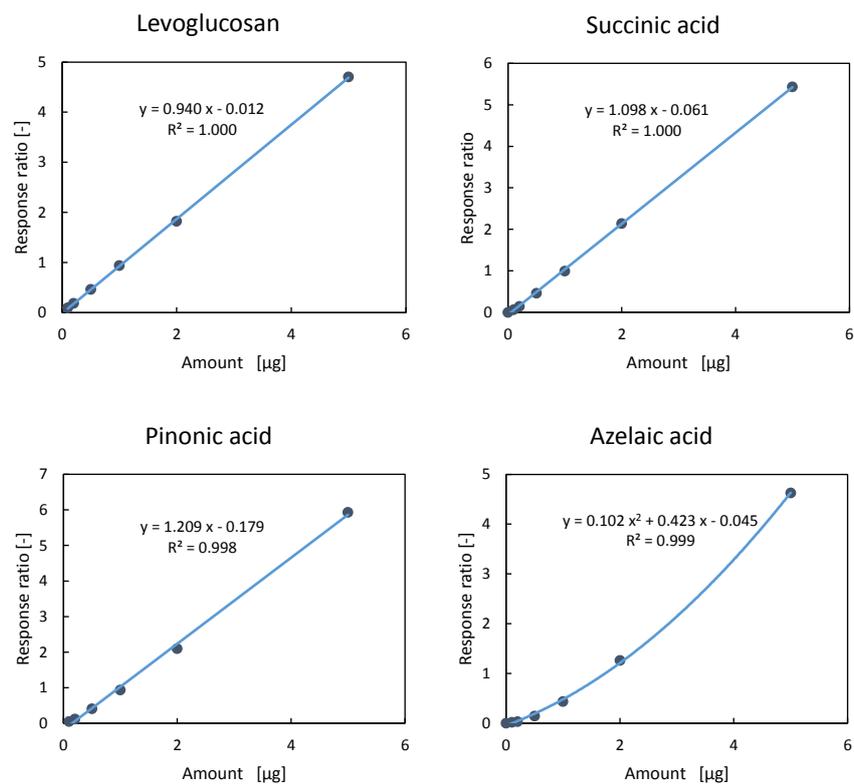


図1 検量線の例 (レボグルコサン, コハク酸, ピノン酸, アゼライン酸)

7. 濃度の算出

次式により大気中の分析対象物質の濃度を算出する。

$$C = \frac{(Q_s - Q_t)}{V} \times \frac{S}{s} \times 1000$$

C : 大気中の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に含まれる分析対象物質の濃度 (ng/m³)

Q_s : 試料中の分析対象物質の量 (μg)

Q_t : ブランク試料中の分析対象物質の量 (μg)

操作ブランク値とトラベルブランク値が同等の場合は操作ブランク値を差し引く。

V : 大気試料捕集量 (m³)

S : PM_{2.5}試料を捕集したフィルタ面積 (cm²)

s : 分析に用いたフィルタ面積 (cm²)

添付資料(1)-1 続き

8. その他

精度管理項目（検出下限値、定量下限値、トラベルブランク、操作ブランク、感度確認など）については、レボグルコサン測定法（環境省マニュアル）を参照されたい。

9. 発生源寄与解析事例

常時監視PM_{2.5}成分調査と同じ手法で取得されたPM_{2.5}試料について、上記分析法を用いて有機マーカの測定を行った。得られた有機マーカを含む成分データセットを用いて、正値行列因子分解モデル（PMF解析）を行うことで、有機粒子について従来よりも詳細な発生源寄与評価が可能になる。有機マーカを含むPM_{2.5}成分データセットを用いたPMF解析事例を以下に示す。

9.1 観測方法

都市地点（埼玉県さいたま市）、郊外地点（群馬県前橋市）、森林地点（赤城山山頂付近）において、2014年12月～2015年10月の四季の各季節2週間、PM_{2.5}成分測定を実施した。PM_{2.5}採取方法（ローボリュームサンプラによる24時間採取）およびイオン成分、炭素成分、元素成分、水溶性有機炭素成分の測定は、環境省マニュアルに従い実施した。

9.2 発生源寄与解析概要

PMF解析に用いたデータセットは表に示すとおり。データスクリーニングの際、検出下限未満の試料数が多い成分、再現性が悪い成分などは対象外とし、実際に使用したマーカ成分は17成分であった。有機マーカを含まないデータセットで解析を行った場合（既往の研究では、広域汚染、自動車、硝酸塩、重油燃焼、硫酸塩、土壌+道路粉じん等の6～7因子が分解されるケースが多い）に比べ、より多くの因子（本研究ではバイオマス燃焼、イソプレレン由来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）が抽出された。

なお、観測データおよび解析結果の詳細については、環境研究総合推進費研究課題【5-1403】最終報告書を参照されたい。

添付資料(1)-1 続き

表4 有機マーカーに着目した発生源寄与解析事例	
観測地点数：	3地点（都市、郊外、森林）
調査期間：	2014年12月、2015年5-6月、8月、10月
試料数：	n=167
データ項目：	38項目
（内訳）	<ul style="list-style-type: none"> ・ PM_{2.5}質量濃度 ・ イオン成分（8） Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, (COO)₂²⁻ ・ 炭素成分（2） OC, EC ・ 元素成分（10） Al, V, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Ba, Pb ・ 有機マーカー成分（17） Levoglucosan, Malonic acid, Succinic acid, Glutaric acid, Adipic acid, Azelaic acid, Malic acid, Phtalic acid, Pinonic acid, 2-methyltetrols, β-sitosterol, Arabitol, Glucose, C₁₆ acid, Linoleic acid, Oleic acid, 17α(H),21β(H)-30-norhopane
解析結果：	抽出因子12因子 （バイオプライマリー、モノテルペン由来BSOA、イソプレン由来BSOA、調理、都市ローカルOA、バイオマス燃焼、自動車+道路粉じん、硝酸塩、硫酸塩（重油燃焼）、硫酸塩（広域汚染・石炭燃焼）、広域汚染、土壌）

10. 参考文献

- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M. O., Araxo, P., Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, *Science*, **303**, 1173–1176 (2004a).
- Claeys, M., Wang, W., Ion, A. C., Kourtchev, I., Gelencser, A., Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide, *Atmos. Environ.*, **38**, 4093–4098 (2004b).
- Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtchev, I., Van der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Edney, E.O., Hydroxydicarboxylic acids: novel markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of α-pinene, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1628–1634 (2007).
- Graham, B., Guyon, P., Taylor, P.E., Artaxo, P., Maenhaut, W., Glovsky, M.M., Flagan, R.C., Andreae, M.O.: Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: characterization by gas chromatography– mass spectrometry, *J. Geophys. Res.*, **108**, 4766 doi:10.1029/2003JD00399 (2003).
- Hays, M.D., Fine, P.M., Gerona, C.D., Kleeman, M.K., Gullett, 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., Zhang, Y.H., Tang, X.Y.: Seasonal pollution characteristics of organic compounds in atmospheric fine particles in Beijing, *Sci. Total Environ.*, **259**, 167–176 (2006).

添付資料(1)-1 続き

- 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., Kasukabe, H., Barrie, L.A.: Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, keto acids and dicarbonyls in arctic aerosols: one year of observations. *Atmos. Environ.*, **30**, 1709-1722 (1996).
- Kleeman, M.J., Robert, M.A., Riddle, S.G., Fine, P.M., Hays, M.D., Schauer, J.J., Hannigan, M.P.: Size distribution of trace organic species emitted from biomass combustion and meat charbroiling, *Atmos. Environ.*, **42**, 3059-3075 (2008).
- Kourtchev, I., Ruuskanen, T., Maenhaut, W., Kulmala, M., Claeys, M.: Observation of 2-methyltetrols and related photo-oxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2761-2770 (2005).
- Kourtchev, I., Claeys, M., Warnke, J., Hoffmann, T., Maenhaut, W.: Polar organic marker compounds in PM_{2.5} aerosol from a mixed forest site in western Germany, *Chemosphere*, **73**, 1308-1314 (2008).
- Kourtchev, I., Hellebust, S., Bell, J.M., O'Connor, I.P., Healy, R.M., Allanic, A., Healy, D., Wenger, J.C., Sodeau, J.R.: The use of polar organic compounds to estimate the contribution of domestic solid fuel combustion and biogenic sources to ambient levels of organic carbon and PM_{2.5} in Cork Harbour, Ireland, *Sci. Total Environ.*, **409**, 2143-2155 (2011).
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T.: Sources of fine organic aerosol, 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 636-651 (1993).
- Schauer, J.J., Kleemann, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 1. C1 through C29 Organic Compounds from Meat Charbroiling, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1566-1577 (1999).
- Schauer JJ, Kleeman MJ, Cass GR, Simoneit B.R.T.: Measurement of emissions from air pollution sources 4 C1-C27 organic compounds from cooking with seed oils. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 567-75 (2002).
- 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).

研究担当者

熊谷貴美代 (群馬県衛生環境研究所)
田子 博 (群馬県衛生環境研究所)
齊藤由倫 (群馬県衛生環境研究所)
飯島明宏 (高崎経済大学)
工藤慎治 (高崎経済大学)

※本マニュアルは環境研究総合推進費5-1403による成果です。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究では、これまで知見が十分に得られていなかったPM_{2.5}中の有機粒子に関して、関東の都市、郊外、森林において有機マーカ成分を含むPM_{2.5}観測を行い、各種有機マーカ成分の季節的、地域的な特徴を明らかにした。例えば、都市および郊外地点では、バイオマス燃焼の影響が寒候期を中心に大きくなることが明らかとなった。また都市地点においては、調理や自動車などの有機マーカが相対的に高いという特徴が見られた。暖候期では、SOAが増加する傾向にあり、森林地点や郊外地点（関東内陸）の方が粒子のエージングが進行した状態であることが分かった。SOA生成は光化学オキシダントと関係していることも確認された。イソプレン由来BSOAは暖候期に増加する傾向があり、特に森林地点で重要な発生源であることが分かった。これは夏にイソプレンの大気中濃度レベルが高くなることに関連していた。これに対し、 α -ピネン由来BSOAは年間を通じて一定程度存在することが示唆された。

本研究で得られたPM_{2.5}観測データセットは、多種の有機マーカ成分を含みかつ関東広域におよぶ成分データとなっている上、PM_{2.5}の前駆物質であるガス状物質（無機成分、VOC）も網羅している。有機粒子の予測精度の向上が課題とされている大気汚染シミュレーションモデルの精緻化に資する学術的価値を有している。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

本研究では、地方自治体への技術展開を見据え、地方自治体で実施されているPM_{2.5}成分調査と同様のサンプリング手法で実施可能な有機マーカの多成分測定手法を確立した。本手法についてはこれまでに学会発表の他、全国の地方環境研究所職員が参加する研究発表会、国立環境研究所と地方環境研究所のⅡ型共同研究などの場を通じて、成果発表や情報発信をしてきており、複数の地方環境研究所において本手法の導入検討が始められている。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究で得た都市、郊外、森林地点におけるPM_{2.5}中の有機マーカ成分の観測結果は、観測地点や季節によって有機粒子の化学的性状・発生源は一様ではないことを示しており、今後のPM_{2.5}モニタリング調査のあり方を検討する際のモデルケースになり得ると考えられる。

本研究成果の一つである有機マーカ多成分測定マニュアルは、各地方自治体で実施されている大気汚染常時監視調査（PM_{2.5}成分調査）に適用できる手法であり、地方環境研究所の既存の設備で実施可能なものである。これにより、本研究で確立した観測・発生源寄与解析手法が全国の地方自治体に普及すれば、有機粒子に関する知見が集積され、今後の我が国のPM_{2.5}発生源対策のあり方、対策効果の予測などの検討がより密に展開していくことが期待される。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎治、飯島明宏：全国環境研会誌, 42, (2017)
(in press)
報文「PM_{2.5}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」

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 熊谷貴美代：第55回大気環境学会年会（2014）
「PM_{2.5}中有機マーカー成分の測定と群馬県における観測結果」
- 2) 一条美和子、熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、小澤邦壽、飯島明宏：第55回大気環境学会年会（2014）
「PMF法を用いた群馬県におけるPM_{2.5}の発生源寄与評価」
- 3) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎治：第56回大気環境学会年会（2015）
「PM_{2.5}の起源解明に向けた有機マーカーの多成分同時測定」
- 4) 田子博、熊谷貴美代、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎治：第56回大気環境学会年会（2015）
「群馬県におけるPM_{2.5}と無機ガスの同時測定」
- 5) 工藤慎治、飯島明宏、熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫：第56回大気環境学会年会（2015）
「PM_{2.5}サンプルのGC/MS分析によって得られた未定量ピークの利用可能性（1）—クラスター分析による経時変化の特性把握」
- 6) 飯島明宏、工藤慎治、熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫：第56回大気環境学会年会（2015）
「PM_{2.5}サンプルのGC/MS分析によって得られた未定量ピークの利用可能性（2）—因子分析による発生源の推定」
- 7) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、木村真也、飯島明宏、工藤慎治：第42回環境保全・公害防止研究発表会（2015）
「PM_{2.5}中の有機マーカー成分の測定について」
- 8) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎治：第31回全国環境研究所交流シンポジウム（2016）
「PM_{2.5}中の有機マーカー成分の測定について」
- 9) 熊谷貴美代、関口和彦、山口良介、藤谷雄二、Nguyen Thi Thu Thuy、Nghiem Trung Dung：第33回エアロゾル科学・技術研究討論会（2016）
「ベトナムハノイと日本関東地域における大気エアロゾル中有機成分の特徴」
- 10) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、木村真也、工藤慎治、飯島明宏、関口和彦：第57回大気環境学会年会（2016）

「都市、郊外、森林地点におけるPM_{2.5}同時観測－有機マーカー成分の挙動」

- 11) 田子博、熊谷貴美代、木村真也、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎治、関口和彦：第57回大気環境学会年会（2016）

「都市、郊外、森林地点におけるPM_{2.5}同時観測－無機ガスとの関係」

- 12) 齊藤由倫、熊谷貴美代、田子博、木村真也、飯島明宏、工藤慎治、関口和彦：第57回大気環境学会年会（2016）

「都市、郊外、森林地点におけるPM_{2.5}同時観測－無機元素の特徴」

- 13) 飯島明宏、工藤慎治、熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、木村真也、関口和彦：第57回大気環境学会年会（2016）

「有機マーカー成分を用いたPM_{2.5}発生源寄与の推定（1）－PMFモデルによる発生源の割り当て」

- 14) 工藤慎治、飯島明宏、熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、木村真也、関口和彦：第57回大気環境学会年会（2016）

「有機マーカー成分を用いたPM_{2.5}発生源寄与の推定（2）－気象解析による発源地域の推定」

- 15) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎治：第43回環境保全・公害防止研究発表会（2016） 「有機マーカーに着目したPM_{2.5}の発生源寄与評価」

- 16) 熊谷貴美代：群馬分析研究会第41回研究発表会（2017）

「誘導体化－GC/MS法によるPM_{2.5}中の有機マーカー成分分析」

- 17) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、工藤慎治、飯島明宏、関口和彦：第34回エアロゾル科学・技術研究討論会（2017）

「関東地域の都市・郊外・森林地点におけるPM_{2.5}中有機マーカー成分の特徴」

（3）知的財産権

特に記載すべき事項はない。

（4）「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 平成27年度群馬県衛生環境研究所・食品安全検査センター業績発表会（2016年3月11日、参加者約70名）において成果発表
熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、木村真也、飯島明宏、工藤慎治：「PM_{2.5}の発生源解明に向けた有機マーカーの多成分測定」
- 2) 平成28年度群馬県衛生環境研究所・食品安全検査センター業績発表会（2017年3月10日、参加者約60名）において成果発表
熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎治：「有機マーカーに着目したPM_{2.5}の動態把握と発生源寄与解析」

（5）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

- 1) 依頼講演：熊谷貴美代、環境省環境調査研修所、平成26年度機器分析研修、「大気微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の有機成分分析～有機マーカーに着目した発生源推定～」(2014年6月)
- 2) 受賞：第57回大気環境学会年会若手ポスター賞
(発表者：工藤慎治、飯島明宏、熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、木村真也、関口和彦、「有機マーカー成分を用いたPM_{2.5}発生源寄与の推定(2) -気象解析による発生地域の推定」、2016年9月)
- 3) 依頼講演：熊谷貴美代、平成28年度関東地方大気環境対策推進連絡会浮遊粒子状物質調査会議講演会、「PM_{2.5}の有機マーカー多成分測定～都市・郊外・森林地点の特徴～」(2017年3月)

8. 引用文献

- 1) 環境省：平成25年度大気汚染状況報告書, p.17, 2015.
- 2) 環境省：平成26年度大気汚染状況報告書, p.17, 2016.
- 3) 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.
- 4) Kumagai K., Iijima A., Shimoda M., Saitoh Y., Kozawa K., Hagino H., Sakamoto K.: Determination of dicarboxylic acids and levoglucosan in fine particles in the Kanto plain, Japan, for source apportionment of organic aerosols. *Aerosol Air Qual. Res.*, 10, 282-291, 2010.
- 5) 環境省：大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル-レボグルコサン測定法, 2014.
- 6) Kourtchev, I., Ruuskanen, T., Maenhaut, W., Kulmala, M., Claeys, M.: Observation of 2-methyltetrols and related photo-oxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 5(3), 2947-2971, 2005.
- 7) 環境省：大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル
- 8) 一条美和子, 熊谷貴美代, 田子博, 齊藤由倫, 小澤邦壽, 飯島明宏: PMF法を用いた群馬県におけるPM_{2.5}の発生源寄与評価, 第55回大気環境学会年会要旨集, p. 484, 2014.
- 9) Kawamura K., Ikushima K.: Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2227-2235, 1993.
- 10) Louie, P. K. K., Watson, J. G., Chow, J. C., Chen, A., Sin, D. W. M., Lau, A. K. H.: Seasonal characteristics and regional transport of PM_{2.5} in Hong Kong. *Atmos. Environ.*, 39(9), 1695-1710, 2005.
- 11) Fabbri, D., Torri, C., Simoneit, B. R. T., Marynowski, L., Rushdi, A. I., & Fabianska, M. J. : Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene lignites. *Atmos. Environ.*, 43(14), 2286-2295, 2009.
- 12) Kawamura, K., and Kasukabe, H., Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: one year of observations, *Atmos. Environ.*, 30, 1709-1722, 1996.
- 13) 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.
- 14) 日置正, 紀本岳志, 長谷川就一, 向井人史, 大原利眞, 若松伸司, 松山, 大阪, つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析, 大気環境学会誌, 44, 91-101, 2009.
- 15) Theobald, M.R., Bealey, W.J., Tang, Y.S., Vallejo, A., Sutton, M.A., A simple model for screening the local impacts of atmospheric ammonia, *Science of Total Environment*, 407, 6024-6033, 2009.
- 16) Hatakeyama, S., Tanonala, T., Weng, J., Bandow, H., Takagi, H., Akimoto, H., Ozone-cyclohexene reaction in air : Quantitative analysis of particulate products and the reaction mechanism, *Environ., Sci., Technol.*, 19, 935-942, 1985.
- 17) Kawamura and Yasui, Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere, *Atmos. Environ.*, 39, 1945-1960, 2005.

(2) 正値行列因子分解 (PMF) モデルによる有機粒子の発生源寄与評価

高崎経済大学 地域政策学部 飯島 明宏
<研究協力者> 高崎経済大学 地域政策学部 工藤 慎治

平成26～28年度累計予算額：14,463千円（うち平成28年度：5,244千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の主要成分である有機粒子 (OA) の発生源は多岐にわたる。発生機構の違いから一次有機粒子 (POA) と二次有機粒子 (SOA) に大別され、さらに発生源の違いからそれぞれ人為起源の粒子 (APOA、ASOA) と自然 (生物) 起源の粒子 (BPOA、BSOA) に分けられる。本研究では、OAの発生源の指標となる有機マーカー成分に着目し、正値行列因子分解 (PMF) モデルによりOAの発生源を同定し、寄与の推定を行った。PMFモデルにより、167試料、有機マーカーを含む38項目で構成されるデータセットから12因子を分解した。各因子に分配された指標成分に着目し、候補となる発生源を次のように割り当てた (F1: バイオプライマリー (BPOA)、F2: モノテルペン由来BSOA、F3: イソプレン由来BSOA、F4: 調理、F5: 都市ローカルOA、F6: バイオマス燃焼、F7: 自動車+道路粉塵、F8: 硝酸塩、F9: 硫酸塩 (重油燃焼)、F10: 硫酸塩 (広域汚染・石炭燃焼)、F11: 広域汚染、F12: 土壌)。本解析により、PM_{2.5}質量濃度の8～9割を各発生源に割り当てることができた。前橋およびさいたまのPM_{2.5}質量濃度は同程度であったが、その発生源内訳は両地点で大きく異なっていることがわかった。前橋のPM_{2.5}質量濃度に最も寄与していた発生源はF10の硫酸塩 (広域汚染・石炭燃焼) の17%、次いでF1のバイオプライマリー (BPOA) 14%、F9の硫酸塩 (重油燃焼) 14%、F6のバイオマス燃焼13%であった。赤城のPM_{2.5}質量濃度に最も寄与していた発生源はF3のイソプレン由来BSOAの27%、F10の硫酸塩 (広域汚染・石炭燃焼) 15%であった (ただし、未測定成分に相当する不明分が17%存在した)。さいたまでは、F5の都市部ローカルOAの寄与が17%、F10の硫酸塩 (広域汚染・石炭燃焼) の寄与が16%、F9の硫酸塩 (重油燃焼) の寄与が13%であった。PM_{2.5}中のOAに関与する発生源 (F1～6までを合算) の寄与割合は、前橋では39%、赤城では46%、さいたまでは41%に相当した。このうち、人為発生源の寄与 (F4～6までを合算) は、前橋では17%、赤城では8%、さいたまでは31%に相当した。特に、前橋ではF6のバイオマス燃焼の寄与が13%、さいたまではF5の都市部ローカルOAの寄与が17%を占めていた。このことから、PM_{2.5}質量濃度の低減にはOA関連の人為発生源への対策も重要であるといえる。

[キーワード]

有機マーカー成分、一次有機粒子、二次有機粒子

1. はじめに

微小粒子状物質（PM_{2.5}）に係る大気環境基準が2009年に告示されたが、PM_{2.5}の環境基準達成率は低く、多くの地域で基準を超過している。有効なPM_{2.5}低減策を立案するためには、主要な発生源を同定し、それぞれの寄与率を推定する必要がある。PM_{2.5}は発生源から粒子として直接大気に排出される一次粒子と、ガス状物質として排出された物質が大気中での光化学反応等によって粒子化する二次粒子に大別される。PM_{2.5}の主要成分のひとつである有機粒子（OA）にも、一次排出（一次有機粒子：POA）と二次生成（二次有機粒子：SOA）のものがあり、さらにそれぞれ人為起源（APOA、ASOA）と自然（生物）起源（BPOA、BSOA）のものがある。しかしながら、一般的に行われている炭素分析（OAの総量を有機炭素（OC）として測定する方法）では、OAの発生源に関する情報を得ることが困難である。

観測点（リセプター）でフィルタ上に捕集されるPM_{2.5}試料は、様々な発生源に由来する多様な化学種の混合物となっている。各発生源の指標となる特定の化学種に着目し、観測データセットから発生源を同定し寄与率を推定する手法がリセプターモデルである。OAについても、発生源の指標となるいくつかの有機マーカーが報告されていることから、それらの成分の大気中での動態を精密に捉え、リセプターモデルを用いて解析することによって、OAの発生源探索が可能になると考えられている。

2. 研究開発目的

本研究では、有機マーカー成分に着目したフィールド観測と、リセプターモデルによる発生源解析を融合させた研究フレームにより、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た。本サブテーマでは、フィールド観測を担当するサブテーマ（1）で収集された観測データベースに対して正値行列因子分解（PMF）モデルを適用し、有機粒子を含むPM_{2.5}の発生源寄与評価を目指した。

3. 研究開発方法

（1）PM_{2.5}の網羅的組成情報を用いた有機化合物の動態把握

PMFモデルにおける因子（発生源）の分解では、モデルに投入する各成分の大気中での動態の差異が重要な役割を担う。そこで、まず、予め別の研究で得られた既存PM_{2.5}試料のGC/MS分析結果（前橋で採取されたPM_{2.5}試料、夏：2012年8月、秋：2012年11月、冬：2013年1-2月、春：2013年5-6月、計56試料）を利用し、クラスター分析ならびに因子分析を行うことによって、各有機マーカー成分の大気中での動態についての予備的な知見を得ることを目指した。また、前駆体となるVOCの群馬県内の分布を把握するため、予備的な解析として常時監視データおよび有害大気汚染物質モニタリングデータを利用して大気中ベンゼン濃度を推定した。

まず、ChemStation software（Agilent）にて*m/z* 50-600のスキャンデータを解析し、Total Ion Chromatogram（TIC）に対して347ピーク（化合物）を抽出した。この段階では化合物の同定ができていないため、便宜上、それぞれのピークには保持時間（Retention Time, RT）を名称として割り当てた。各ピークについて、TICのマススペクトルのうち顕著な増加を示すイオンをターゲットイオンとして選択し、マニュアル積分にてピーク面積を算出し、内部標準のピーク面積により規

格化した（以後、ピーク面積を規格化したものをレスポンス比と表記する）。誘導体化試薬およびカラム由来のピークの影響を除外するために、ブランクフィルタの分析結果に対しても同様にレスポンス比を算出し、試料のレスポンス比から差し引いた。また、ブランクフィルタのレスポンス比の 3σ を各RTにおける検出下限値（Detection Limit, DL）とし、ノイズを除外した。全347ピークの正味のレスポンス比を求めた後、ノイズ（検出下限値以下のデータ）が試料数の半数を超えないピーク（56試料のうち28試料以上で検出されているピーク）を採用した。その結果115ピークが該当し、これらのレスポンス比を用いてクラスター分析を行った。クラスターリング手法は階層型の凝集法（初期距離計算： $\sqrt{2-2 \times \text{相関係数}}$ ）、合併後の距離計算：ワード法）を用い、検出下限値以下のデータは便宜上 $1/2 \times \text{DL}$ の値を代入して解析を行った。得られたクラスター内の各ピークはライブラリ（NIST 2011）検索によって化学種の推定を行った。さらに、未定量ピークのレスポンス比およびOC実測値を用いて因子分析（条件：最尤法、バリマックス回転）を行い、モデル化されたOC濃度が実測値を再現できるか確認した。なお、因子分析には各クラスターに含まれる複数の未定量ピークの中からライブラリー一致率の高いものを採用した。

（2）PMFモデルに投入するための解析データセットの構築および計算条件の最適化

サブテーマ（1）で実施されたPM_{2.5}の大気観測（3地点）の成分分析結果を用いて、PMFモデルに投入する成分のスクリーニングと計算条件の最適化を行った。データセットは、四季（冬季：2014年12月3日～17日、春季：2015年5月25日～6月7日、夏季：2015年8月7日～20日、秋季：2015年10月5日～18日）を通じて、前橋（群馬県衛生環境研究所）、赤城（国設赤城酸性雨局）、さいたま（埼玉大学）の3地点で同時に測定を行った計167サンプルのPM_{2.5}質量濃度ならびにイオン成分、炭素成分、微量元素成分、有機マーカー成分の分析結果121項目を対象とした。まず、全成分のデータセットを作成した後、暫定的にモデル解析（Pre-run）を実施し、成分の選定を行った。各成分の選定はND%やS/N比、外れ値の存在、モデルによる成分濃度の再現性、実測との残差、指標性に関する情報の充実度などを基準として行い、最終的に38項目とした。

PMF解析は多数組の観測データセット（ x_{ij} ）をいくつかの因子に分解する手法であり、因子寄与（ g_{ik} ）および因子プロファイル（ f_{kj} ）を同時に導出する。

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}$$

ここで、 x_{ij} は i （ $i = 1, \dots, n$ ）番目のサンプルにおける観測された j （ $j = 1, \dots, m$ ）番目の化学種濃度、 g_{ik} は i 番目のサンプルに対する k （ $k = 1, \dots, p$ ）番目の因子の寄与、 f_{kj} は k 番目の因子における j 番目の化学種の割合、 e_{ij} は観測値とモデル値との残差である。最終的に、 e_{ij} を誤差（ u_{ij} ）で割った標準化残差の二乗和 $Q_{cal.}$ が最小となる g_{ik} および f_{kj} の組み合わせを繰り返し計算によって求める。計算では g_{ik} および f_{kj} が負にならないように制約を与える。

$$Q_{cal.} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2$$

また、モデルに投入したサンプル数 n および成分数 m 、因子数 p から推定される理論値 Q_{theory} は $nm - p(n + m)$ により算出される。モデルの計算条件は、因子数および誤差を変化させた時の解のばらつき(RSD%)の他、 $Q_{cat.}/Q_{theory}$ 比、発生源の割り当ての妥当性について検討し、最適化した。なお、本研究では、米国環境保護庁(EPA)にて開発されたPMFモデル(version 5.0)による解析を行った。

(3) PMFモデルによる発生源寄与解析

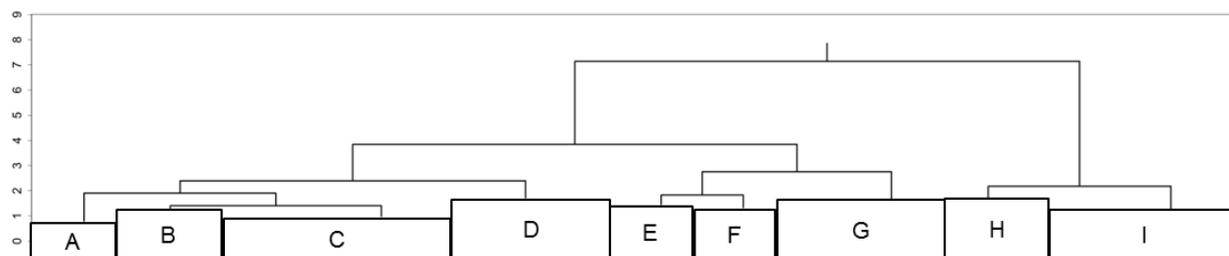
サブテーマ(1)で実施された四季のPM_{2.5}観測の成分分析結果を用いて、PMFモデルによる発生源寄与解析を行った。前述の計算条件の最適化に関する検討を踏まえて、最終的な解析データセットは前橋、赤城、さいたまの3地点で同時に測定を行った計167サンプルのPM_{2.5}質量濃度ならびに水溶性イオン成分(8成分: Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、(COO)₂²⁻)、炭素成分(OC、EC)、微量元素成分(10成分: Al、V、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Cd、Ba、Pb)、有機マーカ成分(17成分: Levoglucosan、Malonic acid、Succinic acid、Glutaric acid、Malic acid、Adipic acid、2-methyltetrols、Pinonic acid、Phtalic acid、Arabitol、Azelaic acid、Glucose、C₁₆ acid、Linoleic acid、Oleic acid、β-sitosterol、17α(H)21β(H)-30-norhopane)の分析結果38項目とした。

モデルにより分解された因子の解釈は、一般に因子内のプロファイルのうち指標性を示す成分に基づいて判断される。本研究ではこのプロファイルに加え、それぞれの因子濃度の季節ごとの特徴や地点特性についても考慮し、PM_{2.5}に関する発生源(または粒子形態)を割り当てた。得られた因子寄与濃度とガス状汚染物質(NO_x、CO、オキシダントなど)との相関関係からモデル解の妥当性を検証し、地上風や高層風との関連から各因子の発生地域に関する知見を収集した。ただし、赤城については地上風のデータを入手していないため、高層風の解析のみを実施した。また、PMF解析結果から各発生源の寄与割合を明らかにした。

4. 結果及び考察

(1) PM_{2.5}の網羅的組成情報を用いた有機成分のグルーピング

前橋で採取されたPM_{2.5}試料(56試料)について誘導化-GC/MS法により測定された115の未定量ピーク(レスポンス比)を用いてクラスター分析を行った。この分析によって、経日変化の挙動が類似する未定量ピーク同士が一つのクラスターにまとめられることになる。図(2)-1に示した通り、未定量ピークはA~Iの9つのクラスターに分類できた。季節別に検出傾向を概観すると、クラスターA~Gは春、夏に顕著に検出されたピークが多く、HとIは秋、冬にシグナルの増加を示すピークが多いことがわかった。特に、クラスターA(夏型)、C(春夏型)、I(秋冬型)は、クラスター内のピーク間の相関が比較的高く、季節変動の類似性を良く示していた。本稿では、特徴のある4つのクラスターC、D、F、Iについて詳説する。

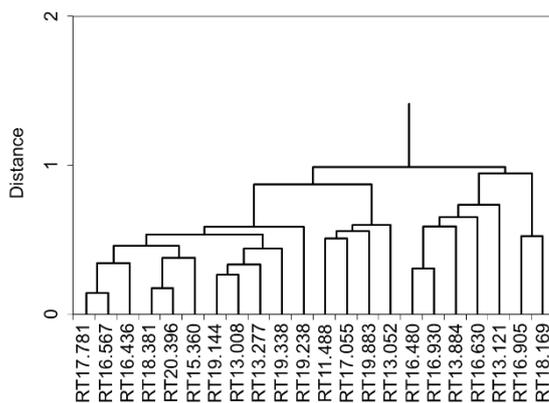


図(2)-1 クラスタ分析により得られたデンドログラム

1) クラスタ-C [春夏型：都市部からの移流由来①]

クラスタ-Cのデンドログラムの詳細およびライブラリ推定結果を図(2)-2および表(2)-1に示す。22あるこのクラスタ内のピークは春季および夏季に増加する成分であり、そのほとんどがカルボキシ基を持つ成分であった。

このクラスタ内の各ピークと期間中の東南東からの風との相関が見られたことから (on average, $r = 0.60$, $n = 18$)、都市部からの移流による影響を示す成分のクラスタであることが考えられる。特に、春季および夏季における NO_x や一酸化炭素、 $\text{PM}_{2.5}$ 中のEC成分と各ピークとの相関が比較的良好ことから、一次排出源の影響と関連の強い成分であると考えられる。



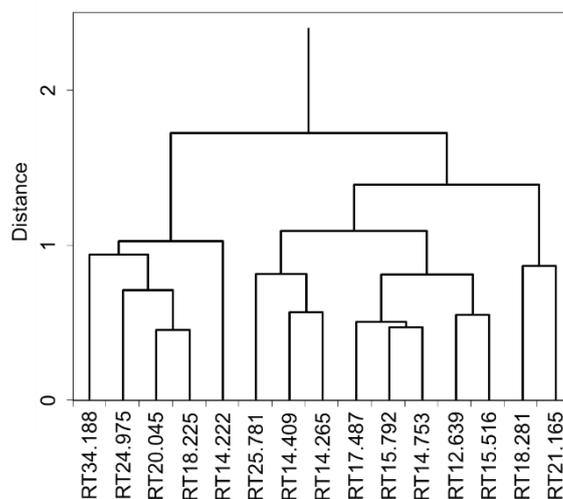
図(2)-2 クラスタ-Cのデンドログラム

表(2)-1 クラスターCのライブラリ結果

RT name	Species	Molecular formula	Classification	Library concordance	Season type	RT name	Species	Molecular formula	Classification	Library concordance	Season type
RT 17.781	2-Hydroxypentane dioic acid	C ₅ H ₈ O ₅	Hydroxy-dicarboxylic acid	44.8	Summer /Spring	RT 11.488	Oxalic acid	C ₂ H ₂ O ₄	Dicarboxylic acid	89.5	Summer /Spring
RT 16.567	Malic acid	C ₄ H ₆ O ₅	Hydroxy-dicarboxylic acid	99.0	Summer /Spring	RT 17.055	5-Hydroxyhydantoin	C ₃ H ₄ N ₂ O	Hydroxy-imidazole (N-compounds)	87.3	Summer /Spring
RT 16.436	D-(-)-Citramalic acid	C ₅ H ₈ O ₅	Hydroxy-dicarboxylic acid	63.7	Summer /Spring	RT 19.883	2,3,4-Trihydroxybutanoic acid	C ₄ H ₈ O ₅	Trihydroxy acid	42.5	Summer /Spring
RT 18.381	4-Oxoheptanedioic acid	C ₇ H ₁₀ O ₅	Ketone-dicarboxylic acid	23.5	Summer /Spring	RT 13.052	4-Oxoheptanoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₃	Ketone-carboxylic acid	49.3	Summer /Spring
RT 20.396	2-Hydroxy-3-sulfanyl-2-propenoic acid	C ₃ H ₄ O ₃ S	Hydroxy-carboxylic acid+S-compounds	37.7	Summer /Spring	RT 16.480	Unclear	-	-	-	Summer /Spring
RT 15.360	2,3-Dihydroxy-2-propenoic acid	C ₃ H ₄ O ₄	Dihydroxy acid	83.6	Summer /Spring	RT 16.930	d-Erythrotetrofuranose	C ₄ H ₆ O ₄	Sugar	50.3	Summer /Spring
RT 19.144	2-Hydroxyhexane dioic acid	C ₆ H ₁₀ O ₅	Hydroxy-dicarboxylic acid	52.0	Summer /Spring	RT 13.884	DL-β-Homophenylalanine	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	Aromatic-carboxylic acid+N-compounds	36.8	Summer /Spring /Fall
RT 13.008	2-Hydroxy-3-methyl-2-butenic acid	C ₅ H ₈ O ₃	Hydroxy acid	48.3	Summer /Spring	RT 16.630	2-Hydroxycyclohexane carboxylic acid	C ₇ H ₁₂ O ₃	Hydroxy acid	44.3	Summer
RT 13.277	3-Hydroxy-2-butenic acid	C ₄ H ₆ O ₃	Hydroxy acid	59.3	Summer /Spring	RT 13.121	4-Hydroxybutanoic acid	C ₄ H ₆ O ₃	Hydroxy acid	75.3	Summer /Spring /Winter
RT 19.338	1,1,2-Ethenetriol	C ₂ H ₄ O ₃	Alcohol (triol)	53.0	Summer /Spring	RT 16.905	Adipic acid	C ₆ H ₁₀ O ₄	Dicarboxylic acid	85.8	Summer /Spring
RT 19.238	Lauric acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Carboxylic acid	40.0	Summer /Spring	RT 18.169	Decanoic acid	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Carboxylic acid	40.7	Summer /Spring

2) クラスターD [季節混在型：都市部からの移流由来②]

クラスターDのデンドログラムの詳細およびライブラリ推定結果を図(2)-3および表(2)-2に示す。このクラスターは春季および夏季に増大するピークが多いものの、秋季や冬季にも増大するピークがみられた。ライブラリ検索結果より、糖類に起因する（糖酸や糖アルコールを含む）成分やジカルボン酸が多いクラスターであることが分かった。また、コハク酸、マロン酸、グルタル酸といったジカルボン酸類の標品をGC/MSにて分析した際のリテンションタイム（以下、RTとする）と本手法で割り当てたピークのRTならびにライブラリ検索結果が一致することを確認した。このクラスターのRTピークもクラスターCと同じく、期間中の東南東風との相関が得られたことから（on average, $r = 0.61$, $n = 9$ ）、都市部からの移流による影響を示しているものと考えられる。クラスターDは夏季にOxと相関を示す成分が多く、エージング由来の成分が多いと言える。



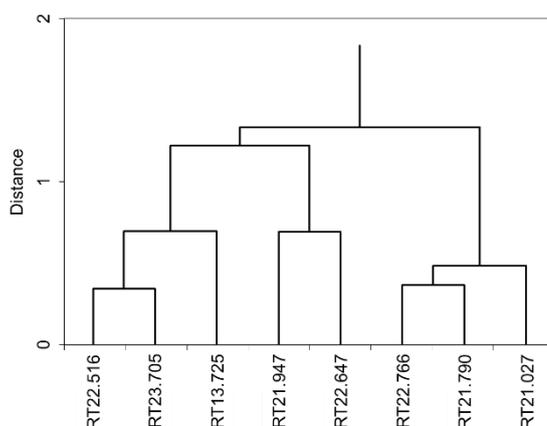
図(2)-3 クラスタDのデンドログラム

表(2)-2 クラスタDのライブラリ結果

RT name	Species	Molecular formula	Classification	Library concordance	Season type
RT 34.188	Sucrose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Sugar	80.0	Spring
RT 24.975	Unclear	-	Aromatics	-	Spring /Summer
RT 20.045	Tricarballic acid	C ₆ H ₆ O ₆	Tricarboxylic acid	75.3	Summer /Spring
RT 18.225	2-Hydroxy-2-pentenedioic acid	C ₅ H ₆ O ₅	Hydroxy-dicarboxylic acid	82.7	Summer /Spring
RT 14.222	Glycine	C ₂ H ₅ NO ₂	Carboxylic acid +N-compounds	67.7	Spring /Winter /Summer
RT 25.781	Myo-Inositol	C ₆ H ₁₂ O ₆	Sugar alcohol	77.3	Summer /Spring /Fall
RT 14.409	Glyceric acid	C ₃ H ₆ O ₄	Sugar acid	91.8	All season
RT 14.265	Succinic acid	C ₄ H ₆ O ₄	Dicarboxylic acid	96.8	All season
RT 17.487	L-Threonic acid	C ₄ H ₆ O ₅	Sugar acid	56.0	Spring /Summer
RT 15.792	3,4-Dihydroxybutanoic acid	C ₄ H ₆ O ₄	Dihydroxy acid	56.0	Spring /Summer
RT 14.753	3-Hydroxy-2-methyl-2-butenic acid	C ₅ H ₆ O ₃	Hydroxy-carboxylic acid	66.3	Summer /Spring
RT 12.639	Malonic acid	C ₃ H ₄ O ₄	Dicarboxylic acid	94.0	Spring /Summer
RT 15.516	Glutaric acid	C ₅ H ₆ O ₄	Dicarboxylic acid	98.0	Spring /Summer /Fall
RT 18.281	Pimelic acid	C ₇ H ₁₂ O ₄	Dicarboxylic acid	57.3	Summer /Fall
RT 21.165	Terephthalic acid	C ₈ H ₆ O ₄	Aromatic-dicarboxylic acid	96.8	Summer /Fall /Spring

3) クラスタF [春夏型：植物排出由来]

クラスタFのデンドログラムの詳細およびライブラリ推定結果を図(2)-4および表(2)-3に示す。このクラスタは、春季および夏季の両方の季節に増大するピークが多く含まれていた。属性はRT13.725およびRT21.947を除き、糖類に起因している成分が挙げられる。また、RT22.516とRT23.705はグルコースの派生ピークであることが分かった。サブテーマ（1）においてグルコース標品をGC/MSにて分析した結果、RTの異なるピーク（異性体由来）が検出されており、本手法により割り当てたピークとRTが一致することを確認した。また、このクラスタのピークは、同期間に観測されたPM_{2.5}中のECならびにNO_xとの相関が見られなかったことから、燃焼系発生源由来ではなく、一次排出の植物起源の影響を反映していると考えられる。



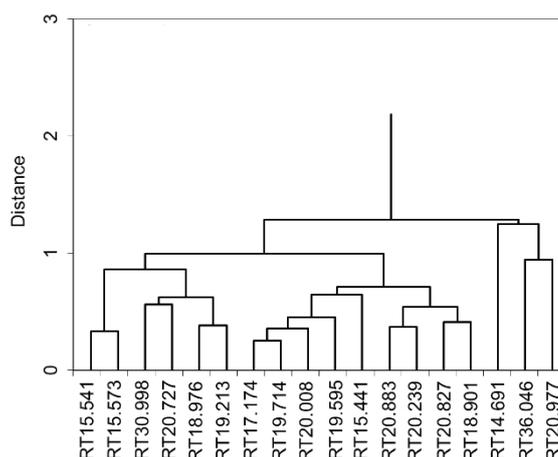
図(2)-4 クラスタFのデンドログラム

表(2)-3 クラスタFのライブラリ結果

RT name	Species	Molecular formula	Classification	Library concordance	Season type
RT 22.516	D-Glucopyranose	C ₆ H ₁₂ O ₆	Sugar	92.0	Spring /Summer
RT 23.705	β-D-Glucopyranose	C ₆ H ₁₂ O ₆	Sugar	93.7	Spring /Summer
RT 13.725	Allyl thiourea	C ₄ H ₈ N ₂ S	N,S-compounds	41.3	Spring /Summer
RT 21.947	Myristic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Carboxylic acid	63.5	Fall /Spring /Summer
RT 22.647	D-Arabinose	C ₅ H ₁₀ O ₅	Sugar	65.0	Spring /Summer /Fall
RT 22.766	D-Xylopyranose	C ₅ H ₁₀ O ₅	Sugar	81.0	Spring /Summer
RT 21.790	Methyl-α-DL-Lyxofuranoside	C ₆ H ₁₂ O ₅	Sugar-ester	51.8	Spring /Summer
RT 21.027	Unclear	-	(Sugar)	-	Spring /Summer

4) クラスターI [秋冬型：バイオマス燃焼排出由来]

クラスターIのデンドログラムの詳細およびライブラリ推定結果を図(2)-5および表(2)-4に示す。このクラスターは秋季と冬季に増大を示すピークが多く、糖類を中心とした成分で構成されていた。無水糖のレボグルコサン (RT19.714) はバイオマス燃焼の指標成分として知られており、標品の分析結果ともRTが整合していた。秋季および冬季の期間についてPM_{2.5}中のECおよびK⁺、一酸化炭素との相関が良いことから、バイオマス燃焼由来のクラスターであると考えられる。



図(2)-5 クラスターIのデンドログラム

表(2)-4 クラスターIのライブラリ結果

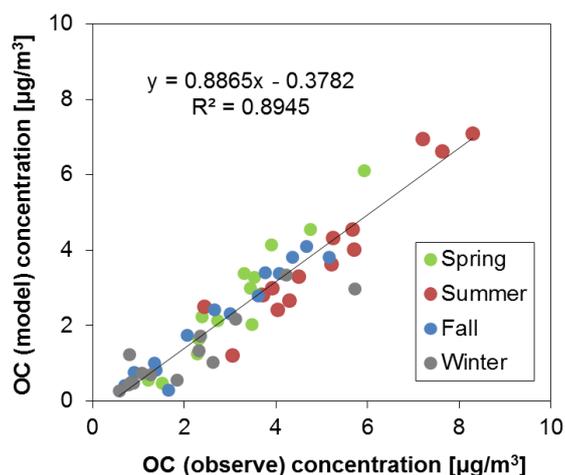
RT name	Species	Molecular formula	Classification	Library concordance	Season type	RT name	Species	Molecular formula	Classification	Library concordance	Season type
RT 15.541	D-(-)-Tagatofuranose	C ₆ H ₁₂ O ₆	Sugar	55.5	Fall /Winter	RT 19.595	D-Allofuranose	C ₆ H ₁₂ O ₆	Sugar	69.3	Fall
RT 15.573	L-Sorbofuranose	C ₆ H ₁₂ O ₆	Sugar	53.7	Fall /Winter	RT 15.441	Ethyl β-D-galactofuranoside	C ₈ H ₁₆ O ₆	Sugar-ester	44.0	Fall
RT 30.998	Dehydroabietic acid	C ₂₀ H ₂₈ O ₂	Resin acid	78.3	Fall	RT 20.883	D-(+)-Galacturonic acid	C ₆ H ₁₀ O ₇	Sugar acid	40.5	Fall
RT 20.727	3-Deoxy-D-ribohexonic acid	C ₆ H ₁₂ O ₆	Deoxy-sugar acid	72.3	Fall	RT 20.239	Dimethyl β-D-galactofuranosiduronate	C ₈ H ₁₄ O ₇	Sugar-ester	66.7	All season
RT 18.976	Fumaric acid	C ₄ H ₄ O ₄	Dicarboxylic acid	62.5	Fall	RT 20.827	3-Deoxy-D-arabino-hexonic acid γ-lactone	C ₆ H ₁₀ O ₅	Lactone	72.0	Fall
RT 19.213	D-Ribose	C ₅ H ₁₀ O ₅	Sugar	48.3	Fall	RT 18.901	Unclear	-	-	-	All season
RT 17.174	3-Hydroxy-2-methylbutanoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₃	Hydroxy-carboxylic acid	48.3	Fall /Winter	RT 14.691	2-Decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	Alcohol	41.5	Winter /Fall /Spring
RT 19.714	Levogluconan	C ₆ H ₁₀ O ₅	Anhydrosugar	91.0	Fall /Winter /Spring	RT 36.046	Tricosanoic acid	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	Carboxylic acid	46.0	Fall /Spring
RT 20.008	Arabinose	C ₅ H ₁₀ O ₅	Sugar	84.8	Fall /Winter	RT 20.977	Myo-Inositol	C ₆ H ₁₂ O ₆	Sugar	60.3	Fall /Spring

5) 因子分析によるOC再現性の確認

次に、各クラスター内の大きな階層からライブラリー一致率の高い成分を抽出し（表(2)-5）、因子分析を行った。因子負荷行列および因子得点行列の積から推定したOC濃度と実測値の関係を図(2)-6に示す。

表(2)-5 因子分析に用いたRTピーク一覧

Cluster	Retention time of peaks (Expected compounds)
A	RT14.847 (Urea), RT16.780 (meso-Erythritol)
B	RT17.868 (Tartaric acid), RT19.795 (D-(+)-Arabitol)
C	RT11.488 (Oxalic acid), RT16.567 (Malic acid), RT16.905 (Adipic acid)
D	RT14.265 (Succinic acid), RT15.516 (Glutaric acid), RT18.225 (2-Hydroxy-2-pentenedioic acid)
E	RT23.767 (1-Hexadecanol)
F	RT22.766 (D-Xylopyranose), RT23.705 (β -D-Glucopyranose)
G	RT23.311 (Methyl palmitate), RT25.168 (Palmitic acid), RT30.761 (Bis(2-ethylhexyl) adipate), RT33.025 (Bis(2-ethylhexyl) phthalate)
H	RT14.128 (Maleic acid), RT19.445 (D-Ribose)
I	RT19.714 (Levoglucosan), RT20.008 (Arabinose), RT20.827 (3-Deoxy-D-arabino-hexonic acid γ -lactone), RT30.998 (Dehydroabietic acid)



図(2)-6 因子モデル推定値と実測値との関係

図(2)-6より、因子モデル推定値は各季節のOCの実測値をおおむね(約8割)再現できた。今回は、ノイズ(検出下限値以下のデータ)が試料数の半数を超えないピーク(56試料のうち28試料以上で検出されているピーク)を採用し、GC/MSにより検出された主要な有機成分の変動を因子分析で有効利用できることが確認された。今後、PMFモデルにより季節特徴を示す有機マーカー成分を加えた解析を行えば、さらにOCの実測値を再現できるものと考えられる。

(2) PMFモデルに投入するための解析データセットの構築および計算条件の最適化

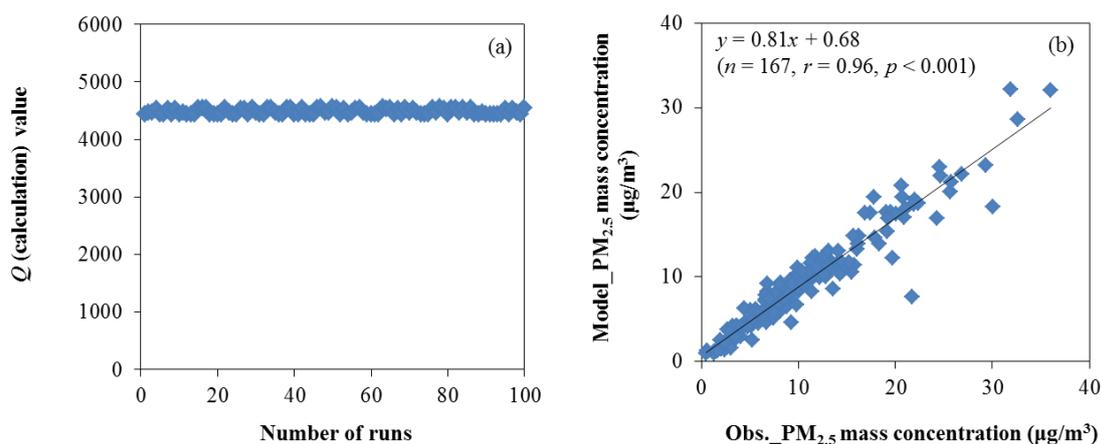
Pre-runによりモデル化に適さない観測データセットのスクリーニングを行った結果、表(2)-6に示す38項目を解析に用いることとした。解析では、成分濃度に対する個々のuncertaintyは10%の誤差を考慮し、モデル全体に係る不確かさ(extra modeling uncertainty)を5%付与した。また、質量濃度とOC濃度については個々の成分濃度と重複することからweak(uncertaintyは3倍に補正される)

として計算した。そのほか、S/N比が1よりも小さい成分はweakとして取り扱うことから、本解析では17 α (H)21 β (H)-30-norhopaneをweakに設定して計算した。

表(2)-6 PMFモデル投入成分一覧

PMF input components	
PM _{2.5} mass	Malonic acid
Na ⁺	Succinic acid
NH ₄ ⁺	Glutaric acid
K ⁺	Malic acid
Ca ²⁺	Adipic acid
Cl ⁻	2-methyltetrols
SO ₄ ²⁻	Pinonic acid
NO ₃ ⁻	Phthalic acid
Oxalate	Arabitol
OC	Azelaic acid
EC	Glucose
Al	C16 acid
V	Linoleic acid
Mn	Oleic acid
Fe	β -sitosterol
Cu	17 α (H)21 β (H)-30-norhopane
Zn	
As	
Cd	
Ba	
Pb	
Levoglucosan	

PMFモデルでは計算値と実測値との差（残差）を不確かさで割った二乗和 Q が最小となるよう繰り返し計算によって解を算出する。モデル計算値 $Q_{cal.}$ と理論値 Q_{theory} の比についてみると、因子数12において $Q_{cal.} / Q_{theory} = 1.14$ であった。また、このときのモデルの繰り返し計算（run = 100）による解の安定性とPM_{2.5}質量濃度のモデル計算値の再現性を図(2)-7に示す。因子数12におけるモデル計算値 $Q_{cal.}$ の安定性やPM_{2.5}質量濃度の再現性はいずれも良好であったことがわかる。また、モデルに投入した個々の成分の再現性についても $0.71 \leq r^2 \leq 0.98$ の範囲に収まっており、モデル解の再現性が高い結果が得られたといえる。



図(2)-7 因子数12における (a) 繰り返し計算 (run =100) による Q_{cal} の安定性と
(b) PM_{2.5}質量濃度のモデル計算値と実測値との関係

PMFモデルによる分解因子の安定性を確認するために、因子数12の計算条件においてBootstrap (run = 100) を行った結果を表(2)-7に示す。Bootstrapでは、適当なブロックサイズに分割した観測データセットに対し、ランダムに100回計算して得られた分解因子 (Boot Factorという) がもとの因子 (Base Factorという) とどの程度一致しているかを調べることができる。表(2)-7より、Bootstrapですべての因子が8割以上一致していたことが分かり、モデル解の堅牢性が確認された。

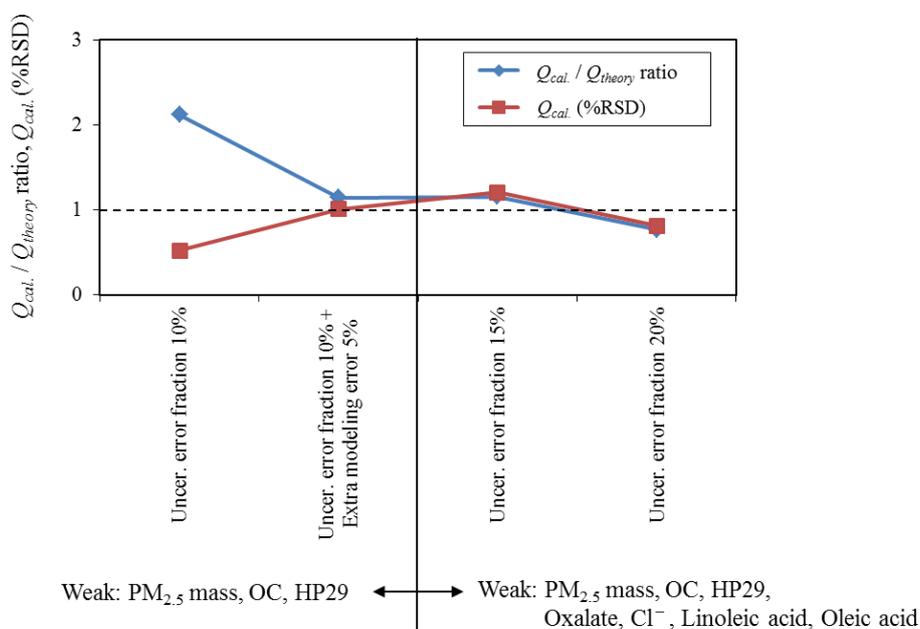
表(2)-7 因子数12の計算条件におけるBootstrap結果

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8	Factor 9	Factor 10	Factor 11	Factor 12	Unmapped*
Boot Factor 1	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 2	0	98	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 3	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 4	0	0	1	98	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 5	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 6	1	2	3	0	1	84	0	0	2	3	0	2	2
Boot Factor 7	0	0	2	0	2	0	89	0	2	2	1	1	1
Boot Factor 8	0	0	3	0	1	0	0	93	2	1	0	0	0
Boot Factor 9	0	0	0	0	2	0	0	0	95	1	0	2	0
Boot Factor 10	0	1	1	0	10	0	0	0	5	81	0	0	2
Boot Factor 11	1	1	1	1	4	0	0	0	4	3	82	2	1
Boot Factor 12	2	0	1	0	1	0	0	0	0	1	1	94	0

* UnmappedはどのBoot factorにも分類されなかったものを示す

次に因子数の検討過程について述べる。因子数12によって割り当てられた発生源は、「バイオプライマリー (BPOA)」、「モノテルペン由来BSOA」、「イソプレン由来BSOA」、「調理」、

「都市部ローカルOA」、「バイオマス燃焼」、「自動車+道路粉塵」、「硝酸塩」、「硫酸塩（重油燃焼）」、「硫酸塩（広域汚染・石炭燃焼）」、「広域汚染」、「土壌」であると解釈できた。これらの因子解釈の妥当性については次章で詳説する。このモデルにおいて因子数を11に変更した場合、上述した「バイオマス燃焼」と「硝酸塩」の因子が1つにまとまり、「バイオマス燃焼+硝酸塩」という因子が抽出された。また、因子数を13にした場合では、因子数12で抽出された因子に加え、発生源の解釈が困難な因子が抽出された。因子数を12とした場合のPMFモデルについて、分解因子の回転の曖昧さに起因する誤差の評価（Displacement Error Estimation: 計算によって得られた Q_{cal} を固定し発生源プロファイルの値を変化させたもの）を行ったところ、良好な結果が得られた。モデル解の堅牢性や因子解釈の妥当性などについて総合的に判断し、本解析では最終的に因子数12を最適解とした。また確認のために、始めに与える誤差フラクションを変化させた場合（因子数を12と固定）の Q_{cal} 値のばらつき（%RSD）と Q_{cal} / Q_{theory} 比を図(2)-8に示す。uncertainty error fractionを10%に設定した場合、 Q_{cal} / Q_{theory} 比が1を大きく上回っていたが、「uncertainty error fraction 10%」にextra modeling errorを5%加えるとその比が1に近い値となったことから、「uncertainty error fraction 10%+extra modeling error 5%」を本解析の誤差に設定した。「uncertainty error fraction 10%+extra modeling error 5%」と「uncertainty error fraction 15%」では両者とも15%相当の誤差を見積もっているが、後者ではS/N比が1を下回る（weakに設定する）成分が多くなり、因子の割り当てに変化が見られた。さらに、新たにweakとして設定されたLinoleic acidおよびOleic acidについてはモデルの再現性（ r^2 ）が悪く、これらの成分のモデル再現性を改善できなくなった。これは「uncertainty error fraction 20%」についても同様な結果であった。「uncertainty error fraction 10%+extra modeling error 5%」の設定における Q_{cal} 値のばらつき（%RSD）は「uncertainty error fraction 15%」および「uncertainty error fraction 20%」と大きく変わらないことから、本解析における誤差設定は妥当であったと考えられる。



図(2)-8 始めに与えた誤差を変えた場合の Q_{cal} / Q_{theory} 比と Q_{cal} 値のばらつき（因子数12）

(3) PMFモデルによる発生源寄与解析

1) 各PMF分解因子の特徴および発生源割り当て

分解された12個の因子（発生源または粒子形態を表す）の概要を表(2)-8にまとめた。各因子は、指標性をもつ成分やそれぞれの因子濃度の季節ごとの特徴や地点特性から解釈を加えた。また、地点別の因子濃度とガス状大気汚染物質との相関関係を表(2)-9に示す。以下に、因子解釈の妥当性について述べる。

表(2)-8 分解された12因子の発生源への割り当て

因子	指標成分	地点特徴	季節特徴
F1 バイオプライマリー(BPOA)	Arabitol, Glucose	前橋>>さいたま>赤城	春・夏・秋
F2 モノテルペン由来BSOA	Pinonic acid, C5-C6 diacids	前橋>赤城≒さいたま	冬・春
F3 イソプレン由来BSOA	2-methyltetrols, C3-C4 diacids	赤城>>前橋>さいたま	春・夏
F4 調理	Cl ⁻ , Linoleic acid, Oleic acid, β-sitosterol	さいたま>>前橋≒赤城	冬
F5 都市部ローカルOA	C16 acid, C9 diacid, Na ⁺	さいたま>>前橋≒赤城	春・夏
F6 バイオマス燃焼	K ⁺ , Levoglucosan	前橋>さいたま>>赤城	秋・冬
F7 自動車+道路粉塵	Ca ²⁺ , EC, Mn, Cu, Zn, Ba, HP29*	さいたま>前橋>赤城	通年
F8 硝酸塩	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	前橋>さいたま>赤城	冬・秋
F9 硫酸塩(重油燃焼)	V, Oxalate, SO ₄ ²⁻	さいたま≒前橋>赤城	春・夏
F10 硫酸塩(広域汚染・石炭燃焼)	NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , As	前橋≒さいたま>赤城	夏・秋
F11 広域汚染	As, Cd, Pb	前橋≒赤城≒さいたま	春・秋
F12 土壌	Ca ²⁺ , Al, Fe	前橋>>赤城≒さいたま	春

* HP29: 17α(H)21β(H)-30-norhopane

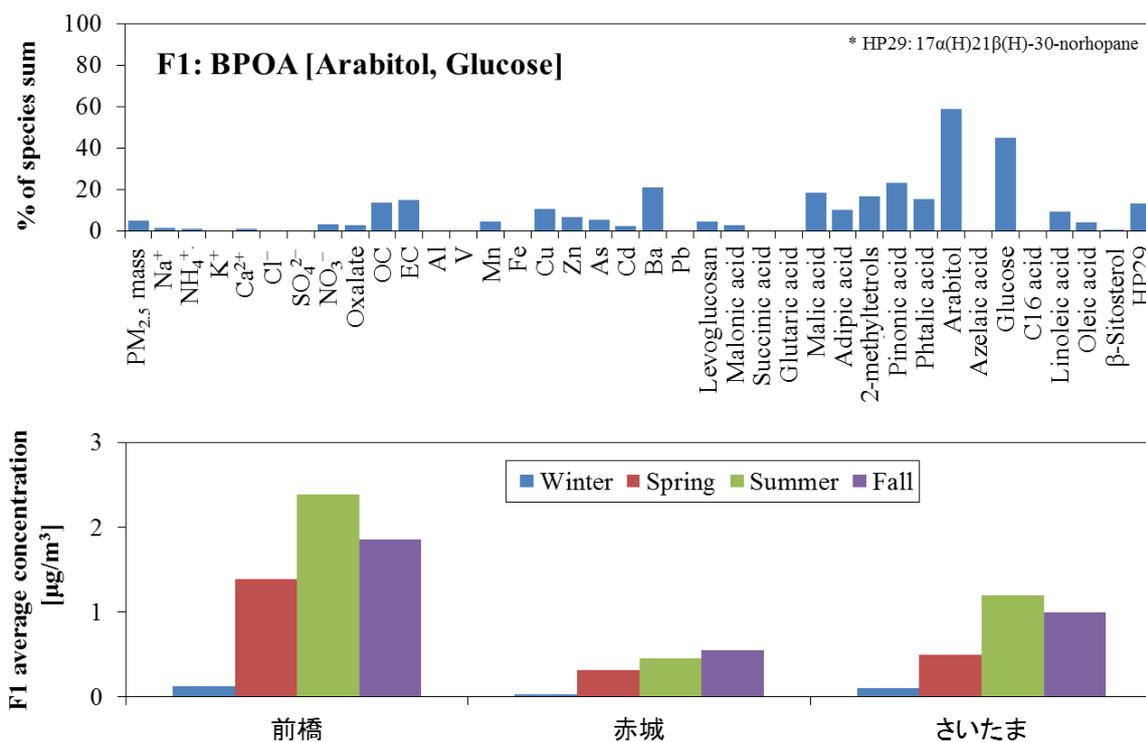
表(2)-9 全期間におけるPMF分解因子とガス状大気汚染物質との相関関係 ($p < 0.001$)

	NO _x			CO*		Oxidant			NMHC*	
	前橋	赤城	さいたま	前橋	さいたま	前橋	赤城	さいたま	前橋	さいたま
F1: バイオプライマリー(BPOA)										
F2: モノテルペン由来BSOA										
F3: イソプレン由来BSOA										
F4: 調理	0.54		0.87	0.72	0.75					0.74
F5: 都市部ローカルOA								0.61		
F6: バイオマス燃焼	0.65		0.79	0.64	0.75					0.74
F7: 自動車+道路粉塵	0.87	0.64	0.90	0.52	0.91				0.50	0.80
F8: 硝酸塩	0.89	0.78	0.89	0.69	0.80				-0.59	0.73
F9: 硫酸塩(重油燃焼)		0.78				0.70		0.74	0.57	
F10: 硫酸塩(広域汚染・石炭燃焼)										
F11: 広域汚染										
F12: 土壌						0.64				

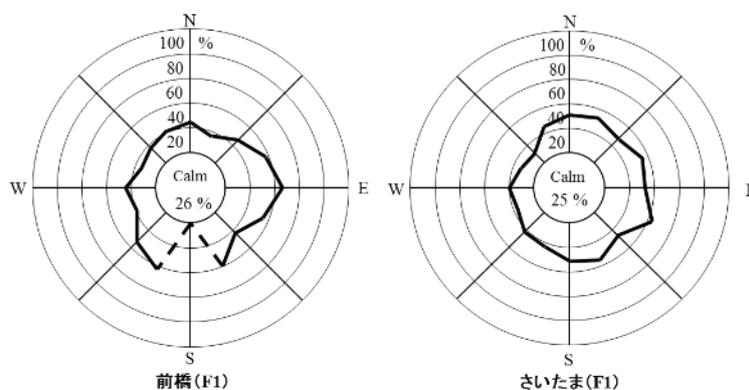
* COとNMHC(Non-methane hydrocarbon)は赤城で測定データ無し

a F1: バイオプライマリー (BPOA)

因子番号1 (F1) では、ArabitolおよびGlucoseに指標性が認められた (図(2)-9)。この因子の平均濃度は冬季を除く3季節において寄与が高く、前橋で最も高かった。また、全期間におけるガス状大気汚染物質 (NO_x、CO、オキシダント、NMHC) との相関関係は見られなかった (表(2)-9参照)。ArabitolおよびGlucoseといった糖類は植物から直接大気中に排出される粒子中に含まれる¹⁾ことから、この因子は生物起源一次粒子 (BPOA) であると考えられる。高負荷時 (因子濃度上位25%値) の地上風の風配を可視化できるCPF (Conditional Probability Function) 解析より、前橋の観測地点に影響を与える因子番号1の発生地域は東、南南西および南南東 (近隣: 前橋市街地、遠方: 桐生市県境の山々、埼玉県秩父地方) の方位であることが推定された (図(2)-10)。さいたまでは東南東の方位の風により因子濃度が増加することが確認されたが、具体的な場所については明らかになっていない。



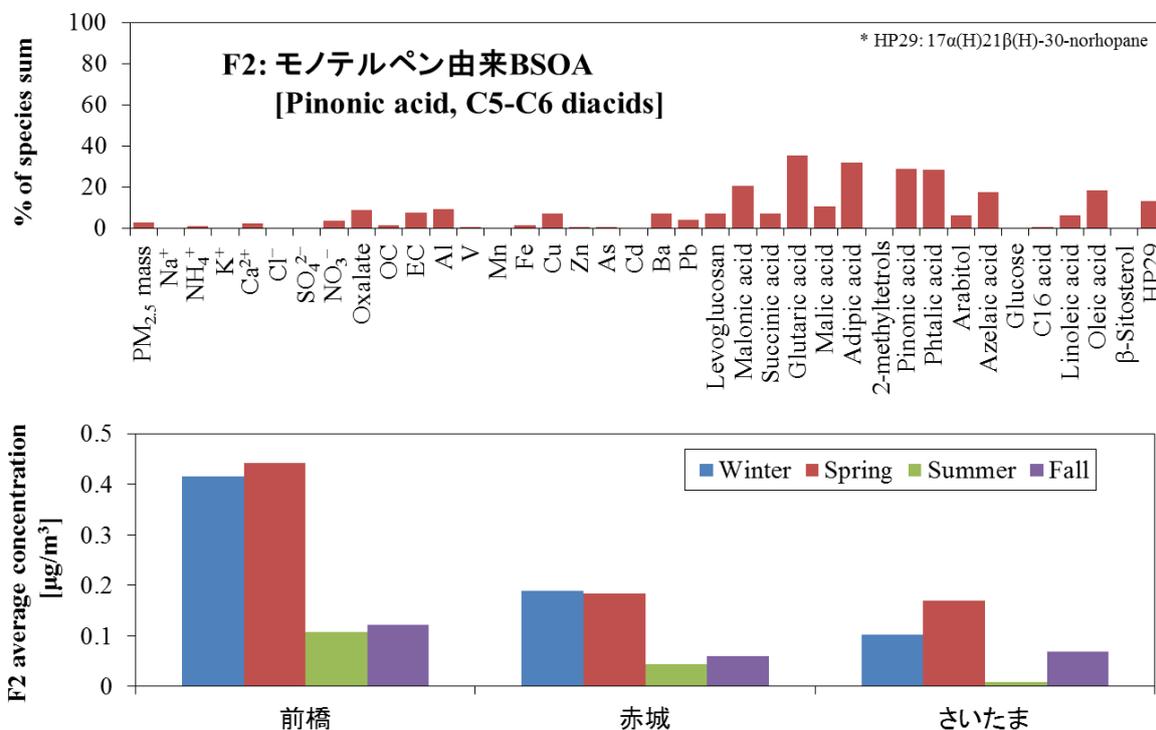
図(2)-9 因子番号1のプロファイル (上段) および期間中の平均濃度 (下段)



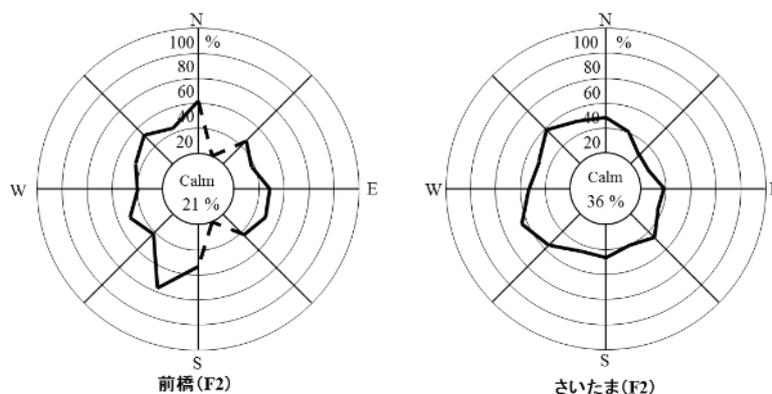
図(2)-10 因子番号1の上位25%濃度時のCPF解析結果 (左: 前橋、右: さいたま)

b F2: モノテルペン由来BSOA

因子番号2 (F2) では、Pinonic acid、Glutaric acid、Adipic acidといった成分に指標性が認められた (図(2)-11) 。Pinonic acidは植物 (主に針葉樹) から排出されるモノテルペン (ピネン類) を由来とした二次生成粒子 (SOA) の指標成分である²⁾。また、ジカルボン酸であるGlutaric acidやAdipic acid、ベンゼンジカルボン酸であるPhthalic acidは光化学酸化を示す指標成分として知られている。この因子は、一次排出されるガス状汚染物質 (NO_x、CO) との相関関係が見られなかったことから、生物起源のSOA (BSOA) であると判断した。因子の平均寄与濃度は冬季や春季にも一定程度見られ、3地点の中では前橋が高かった。地上風のCPF解析より、前橋の観測地点に影響を与えるF2の発生地域は南南西 (近隣: 前橋市街地、遠方: 埼玉県秩父地方)、さいたまでは西南西~南西および北西 (近隣: 秋ヶ瀬公園、遠方: 東京都多摩地方および秩父地方) の方位であることが推定された (図(2)-12) 。



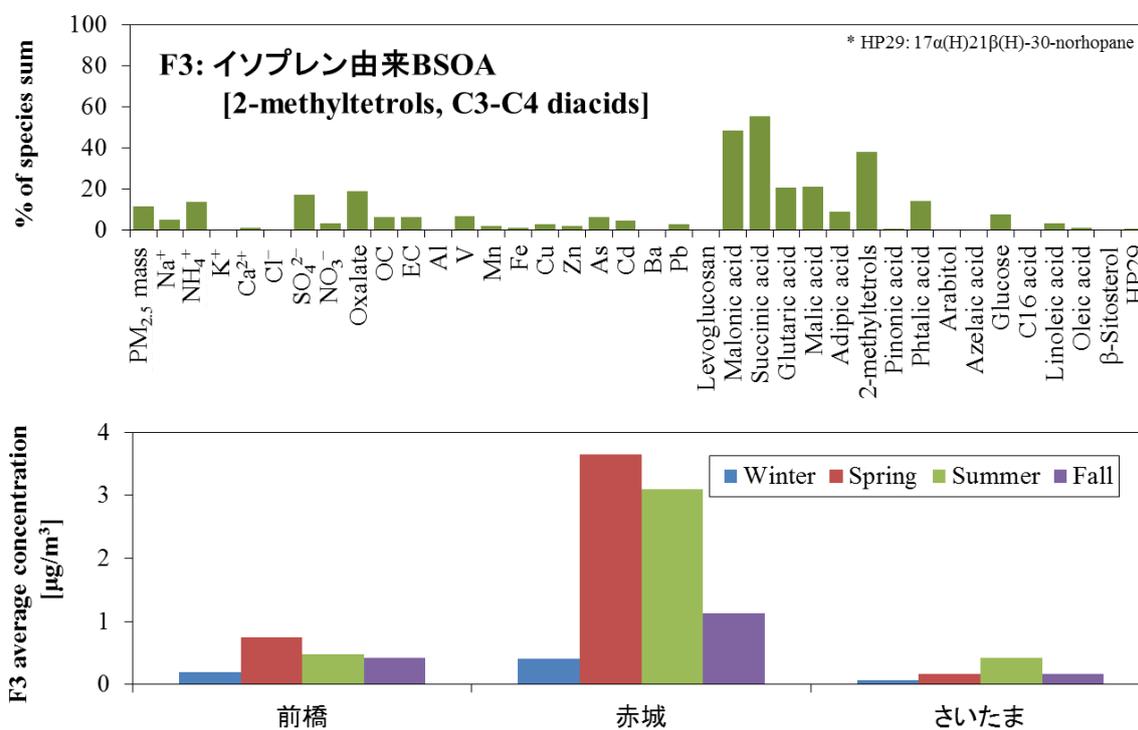
図(2)-11 因子番号2のプロファイル (上段) および期間中の平均濃度 (下段)



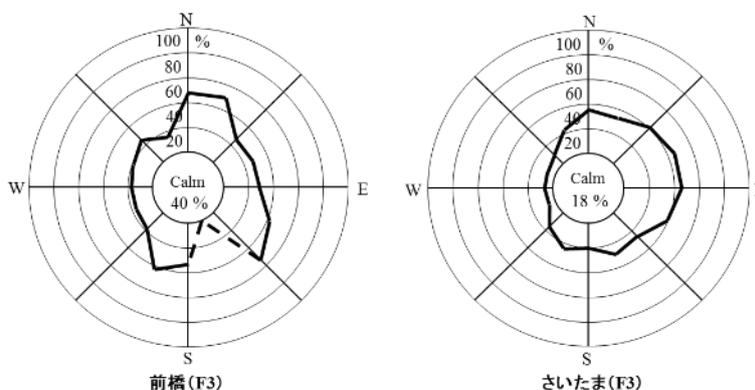
図(2)-12 因子番号2の上位25%濃度時のCPF解析結果 (左: 前橋、右: さいたま)

c F3: イソプレン由来BSOA

因子番号3 (F3) の指標成分は、2-methyltetrols、Malonic acid、Succinic acidであることがわかった (図(2)-13)。2-methyltetrolsは広葉樹などから排出されるイソプレン由来の二次生成成分であることが報告されている³⁾。また、C₃およびC₄のジカルボン酸のように酸化された成分が多く見られた。この因子と一次排出のガス状物質 (NO_x、CO) との相関関係は見られなかった。3地点のうち、赤城で最も寄与濃度が高く、春季および夏季といった植物の活性が増す季節に寄与が増加する傾向が見てとれた。地上風のCPF解析より、前橋の観測地点に影響を与える地域は北方 (例えば赤城山方面)、さいたまの観測地点に影響を与える地域は南東 (例えば筑波山方面) であることが推定された (図(2)-14)。



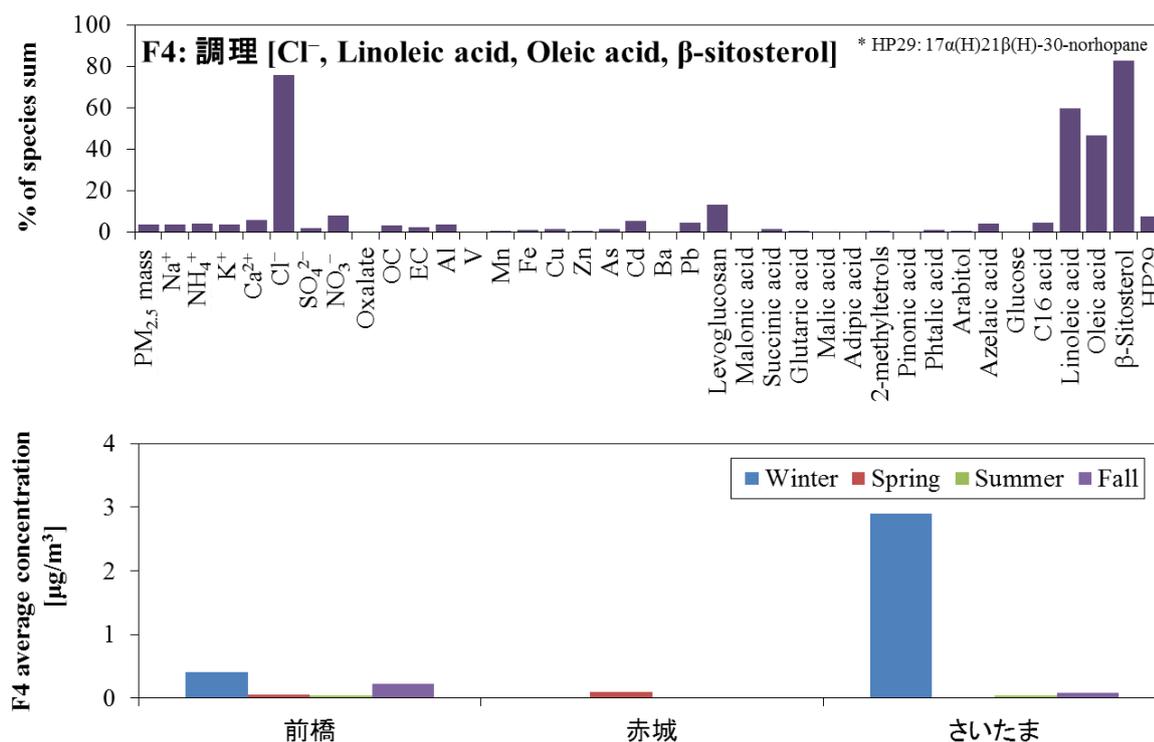
図(2)-13 因子番号3のプロファイル (上段) および期間中の平均濃度 (下段)



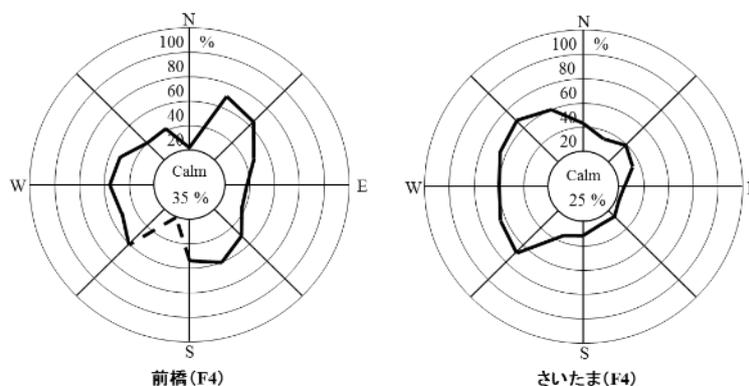
図(2)-14 因子番号3の上位25%濃度時のCPF解析結果 (左: 前橋、右: さいたま)

d F4: 調理

因子番号4 (F4) は、他の因子と比べてCl⁻、Linoleic acid、Oleic acid、 β -sitosterolの寄与が高かった(図(2)-15)。Linoleic acidおよびOleic acidは調理から排出される成分として報告されており、 β -sitosterolは食用油などに含まれている⁴⁾。表(2)-9より、この因子は燃焼系の発生源から排出されるNO_xおよびCOと有意な相関を示していたことから地域的な汚染との関連を示唆している。以上の観点から、F4は調理を由来としているものと判断した。地点および季節の特徴としては、さいたまの冬季において高い寄与濃度であった。さいたまのCPF結果(図(2)-16)をみると、北西～南西の風により、濃度が増加することがわかった。該当する方位には飲食店や大学構内の食堂が近隣しており、この因子解釈の妥当性を裏付けている。



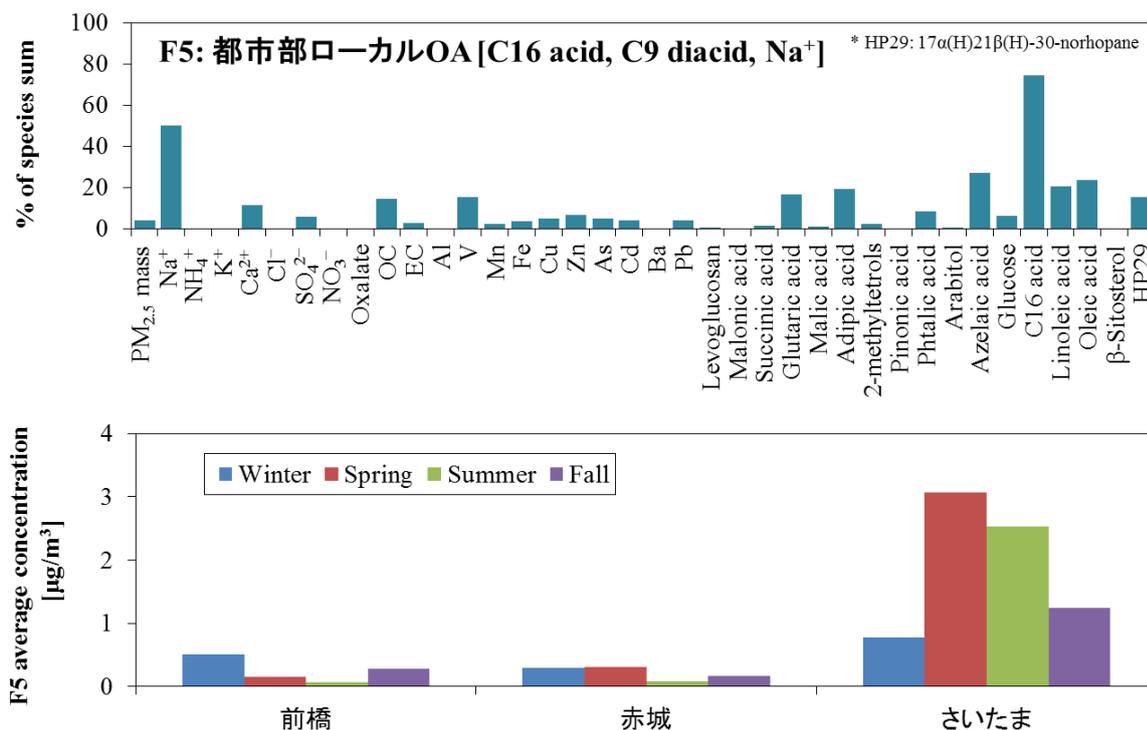
図(2)-15 因子番号4のプロファイル(上段)および期間中の平均濃度(下段)



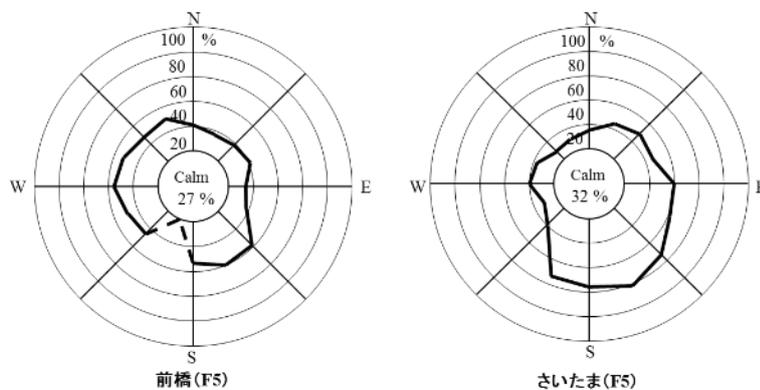
図(2)-16 因子番号4の上位25%濃度時のCPF解析結果(左:前橋、右:さいたま)

e F5: 都市部ローカルOA

因子番号5 (F5) は、C₁₆ acid (パルミチン酸)、Azelaic acid、Na⁺に指標性が見られており (図(2)-17)、森林地点および郊外地点では寄与が低く、都市部の暖候期で寄与濃度が高いことが分かった。具体的な発生源については不明であるが、さいたまのCPF結果 (図(2)-18) が南～南東を示していることから、都市部に発生源がある因子であると考えられる。上野ら (2014) は、東京都の試料中でパルミチン酸を観測 (ただし、ブランク値が高いため参考値扱い) しており、発生源が多岐にわたることを言及している⁵⁾。今後、都市部のPM_{2.5}中のC₁₆ acidおよびAzelaic acidに関する発生源の詳細な調査が必要であるといえる。また、この因子内ではOC濃度が大部分を占めており、都市部のローカルな影響を受けた有機粒子 (OA) であると判断した。



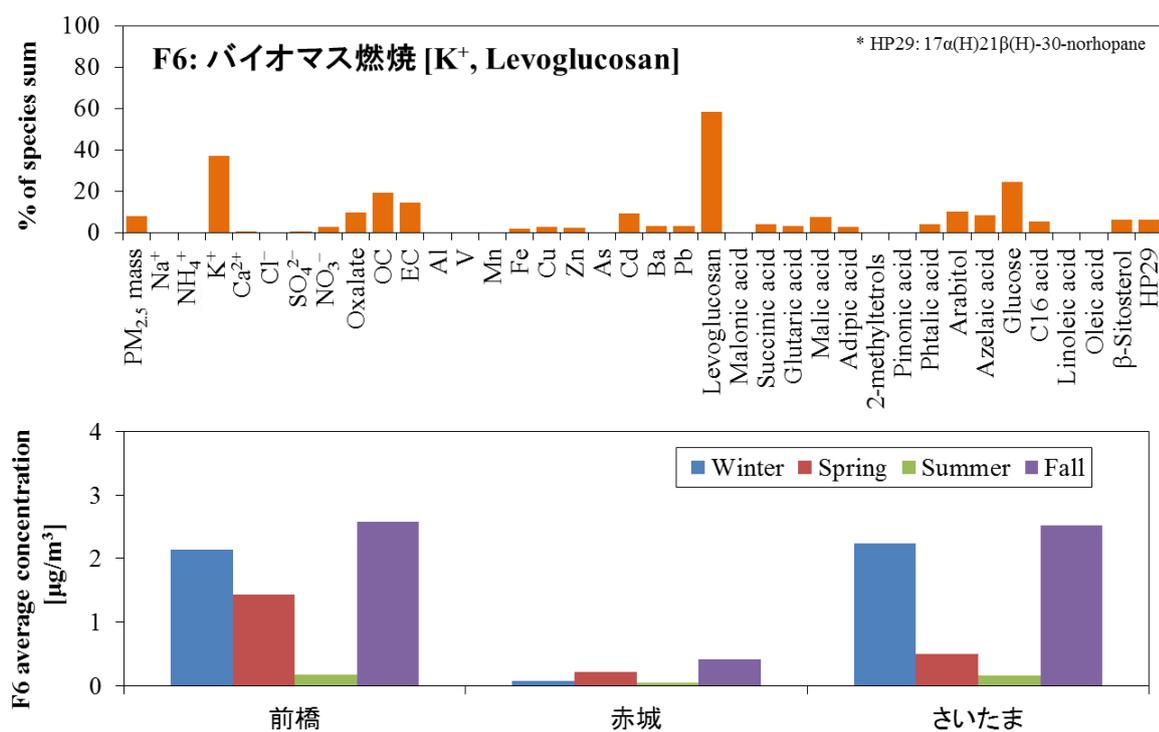
図(2)-17 因子番号5のプロファイル (上段) および期間中の平均濃度 (下段)



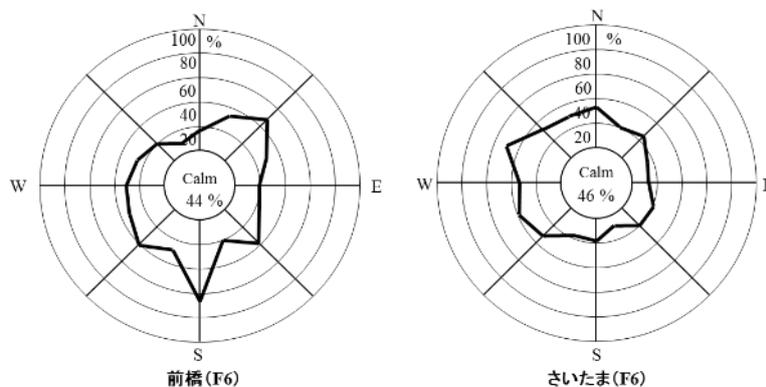
図(2)-18 因子番号5の上位25%濃度時のCPF解析結果 (左: 前橋、右: さいたま)

f F6: バイオマス燃焼

因子番号6 (F6) は、バイオマス燃焼により大気中に排出される K^+ とLevoglucosanに指標性が見られていた(図(2)-19)。寄与濃度は冬季および秋季である寒候期に増加しており、人間活動が盛んな前橋とさいたまで高い値であった。表(2)-9より、前橋およびさいたまの因子濃度は燃焼系由来の一次排出ガスである NO_x およびCOとそれぞれ正の相関を示していた。CPF結果をみると(図(2)-20)、前橋およびさいたまの両地点では静穏(calm)の割合が比較的高いことが分かった。このことからF6は観測地点周辺の地域的な汚染による影響が関連していると考えられ、前橋では北東および南方面、さいたまでは西方面に発生源が存在することが示唆された。



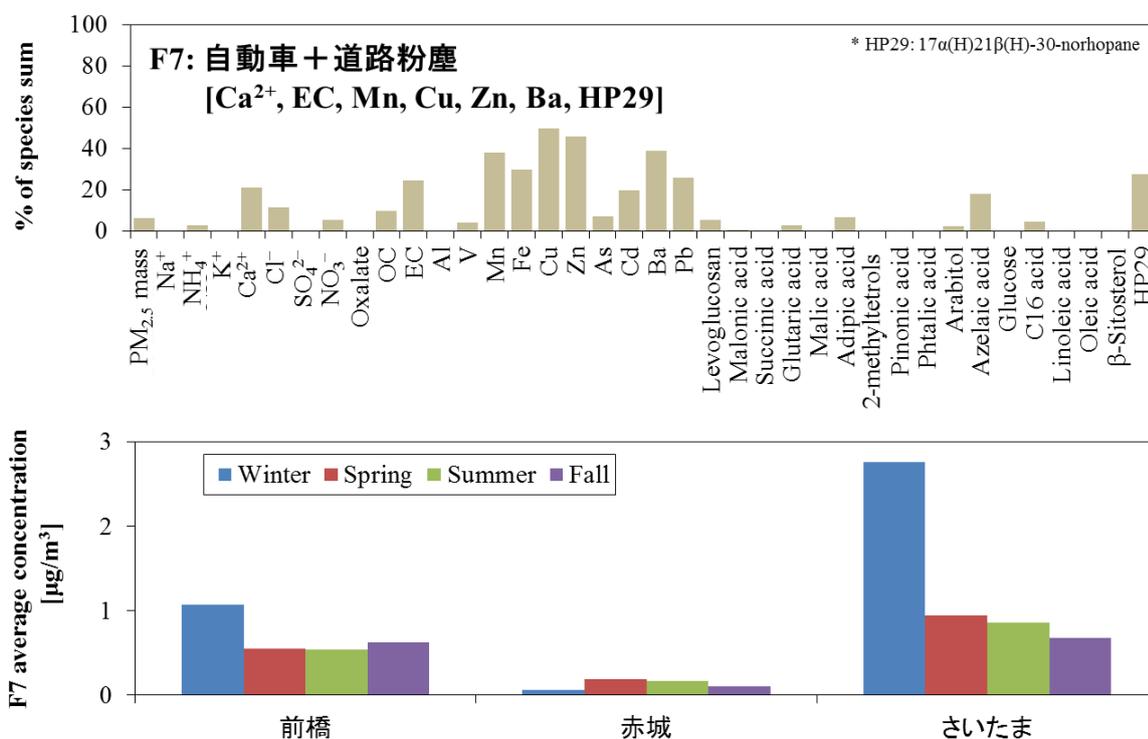
図(2)-19 因子番号6のプロファイル(上段)および期間中の平均濃度(下段)



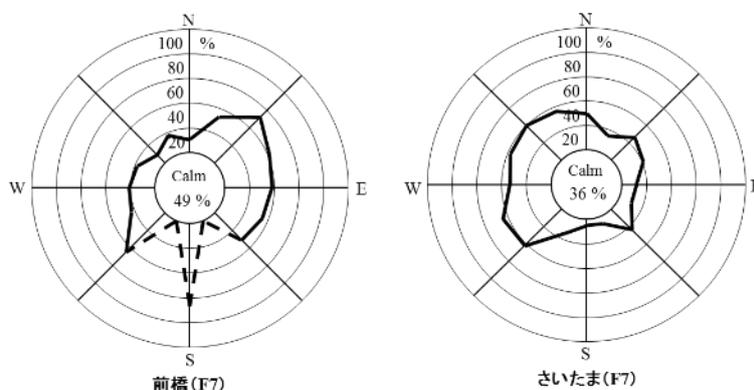
図(2)-20 因子番号6の上位25%濃度時のCPF解析結果(左:前橋、右:さいたま)

g F7: 自動車+道路粉塵

因子番号7 (F7) は、Ca²⁺、EC、Mn、Cu、Zn、Ba、17α(H)21β(H)-30-norhopane (HP29) に指標性が認められた (図(2)-21)。これらの成分は自動車に関連したもの (排気粒子およびブレーキダスト) や道路粉塵に由来しているものと考えられる。因子濃度は季節的な特徴があまり見られず、冬季を除き通年で同程度の寄与であった。前橋とさいたまの冬季については他の季節に比べて濃度が高い結果が見て取れたが、これは大気の状態が安定し汚染物質が蓄積された影響を反映しているものと推察される。表(2)-9より、この因子がNO_xやCO、NMHCとの有意な相関が得られていることから、自動車に関連した因子であることの妥当性が示された。前橋およびさいたまの地上風の解析結果を見てみると、両地点では静穏 (calm) の割合が比較的高いこと、およびそれぞれの地点で主要な道路の方角を示していたことがわかった。この結果は、観測地点周辺の影響を受けていることを裏付けているものといえる。



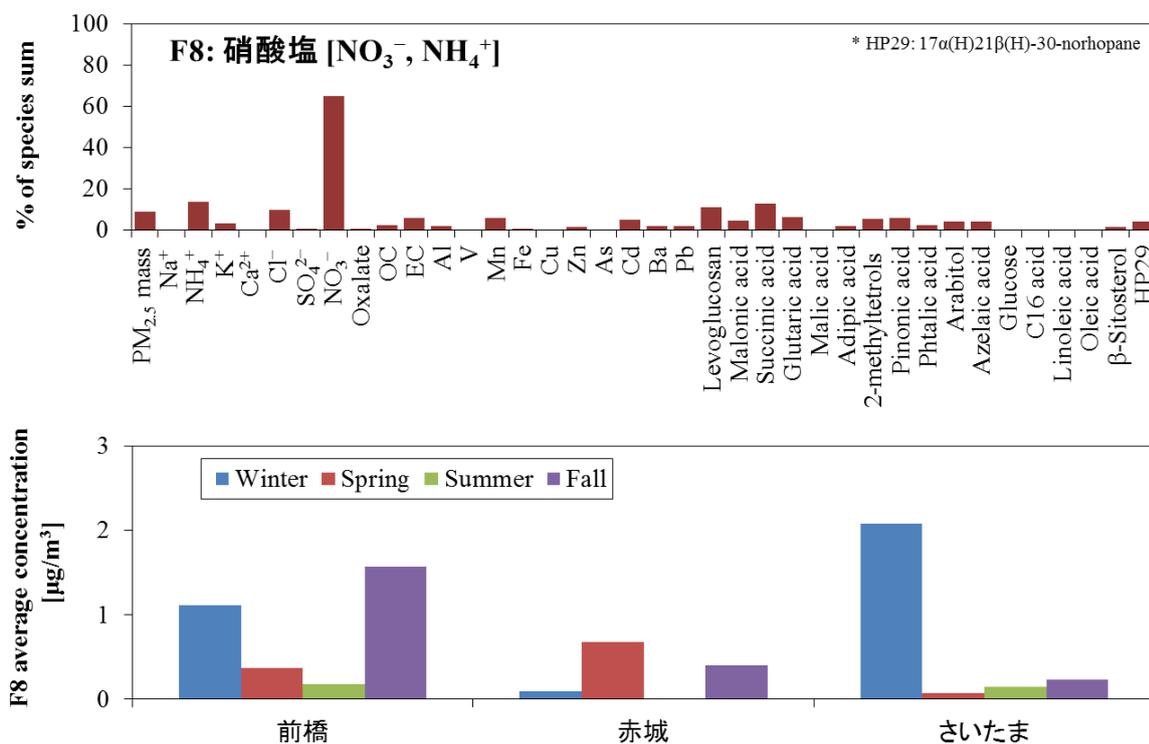
図(2)-21 因子番号7のプロファイル (上段) および期間中の平均濃度 (下段)



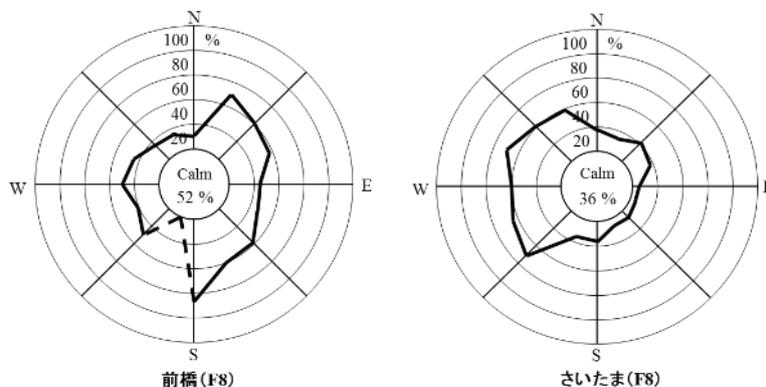
図(2)-22 因子番号7の上位25%濃度時のCPF解析結果 (左: 前橋、右: さいたま)

h F8: 硝酸塩

因子番号8 (F8) は、NO₃⁻に指標性が見られた (図(2)-23)。3地点ともNH₄⁺が質量濃度に寄与していたことや寒候期に因子濃度が増加することなどから、硝酸塩粒子として大気中で存在している因子であると判断した。一般的に硝酸塩は冬季において濃度が増加 (大気中で安定に存在) することが知られている。赤城の春季に因子濃度が高かった理由については、観測地点の標高が1500 mと高いため前橋よりも気温が低く硝酸塩の生成に有利であったこと、南方系の風が卓越し、平野部からの移流の影響を受けやすい気象場であったことが考えられる。地上風の発生地域解析では、前橋およびさいたままで静穏 (calm) の割合が比較的高い結果が得られた (図(2)-24)。特に、前橋ではNO₃⁻のカウンターイオンとなるNH₄⁺が畜産の影響により豊富に供給されることから、周辺環境の影響を強く反映していたものと考えられる。



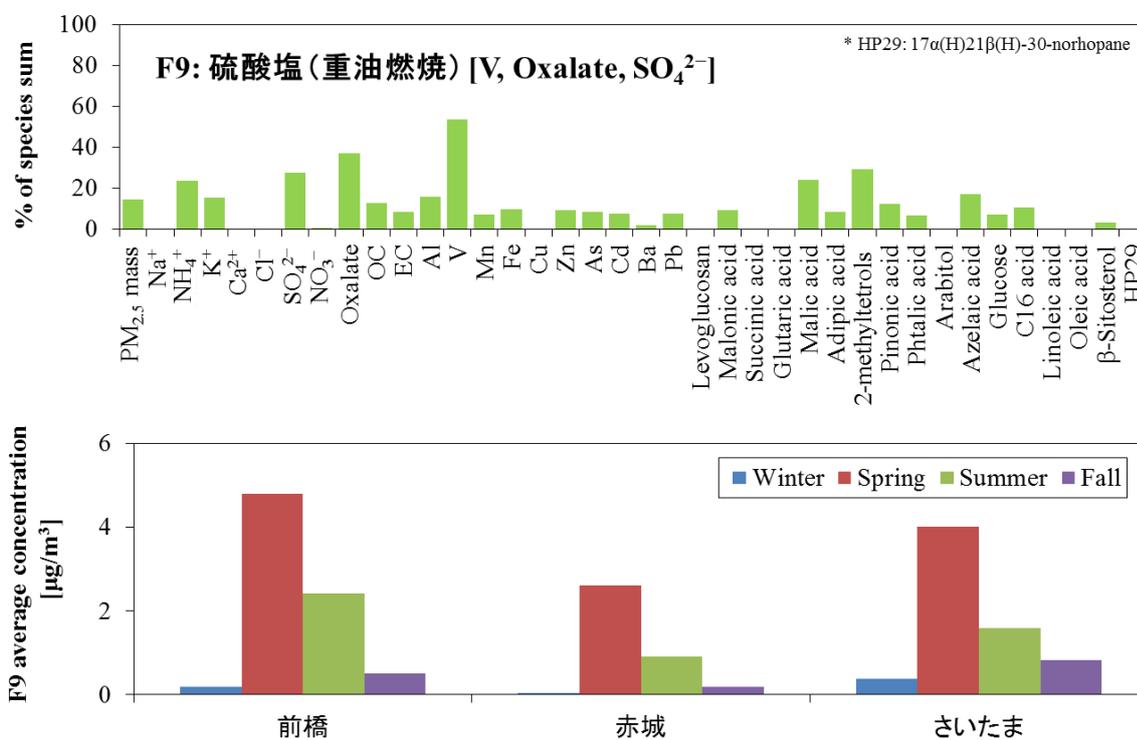
図(2)-23 因子番号8のプロファイル (上段) および期間中の平均濃度 (下段)



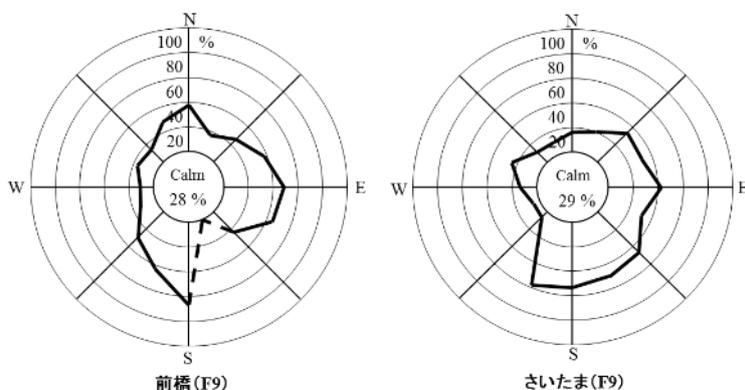
図(2)-24 因子番号8の上位25%濃度時のCPF解析結果 (左: 前橋、右: さいたま)

i F9: 硫酸塩（重油燃焼）

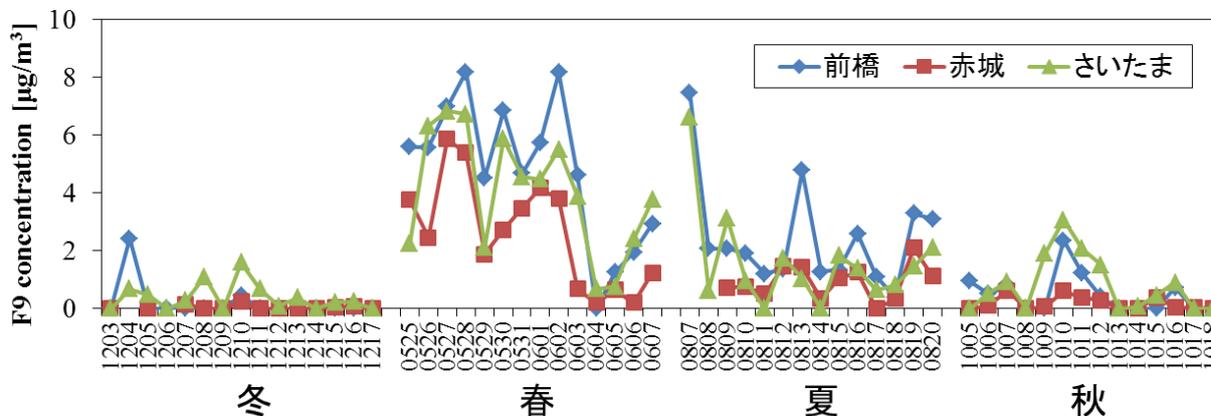
因子番号9 (F9) は、重油燃焼を起源としたV、二次粒子成分として知られているOxalate、 SO_4^{2-} に指標性が見られた (図(2)-25)。3地点とも春季と夏季に濃度が増加していたことから、この因子は重油燃焼由来の成分が大気中で二次生成粒子 (因子内の質量濃度はOC、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ の3成分でほとんどの割合を占める) として存在していたものと考えられる。また、前橋とさいたまではオキシダント濃度との正の相関が得られていた。前橋およびさいたまのCPF解析結果は、両地点とも太平洋側を示しており、重油燃焼の発生源として船舶や東京湾岸の固定発生源の影響が示唆された (図(2)-26)。3地点の時系列濃度変化についてみると (図(2)-27)、地点間の濃度増加が同期していることが分かり、海風による影響を反映しているものと推察される。



図(2)-25 因子番号9のプロファイル (上段) および期間中の平均濃度 (下段)



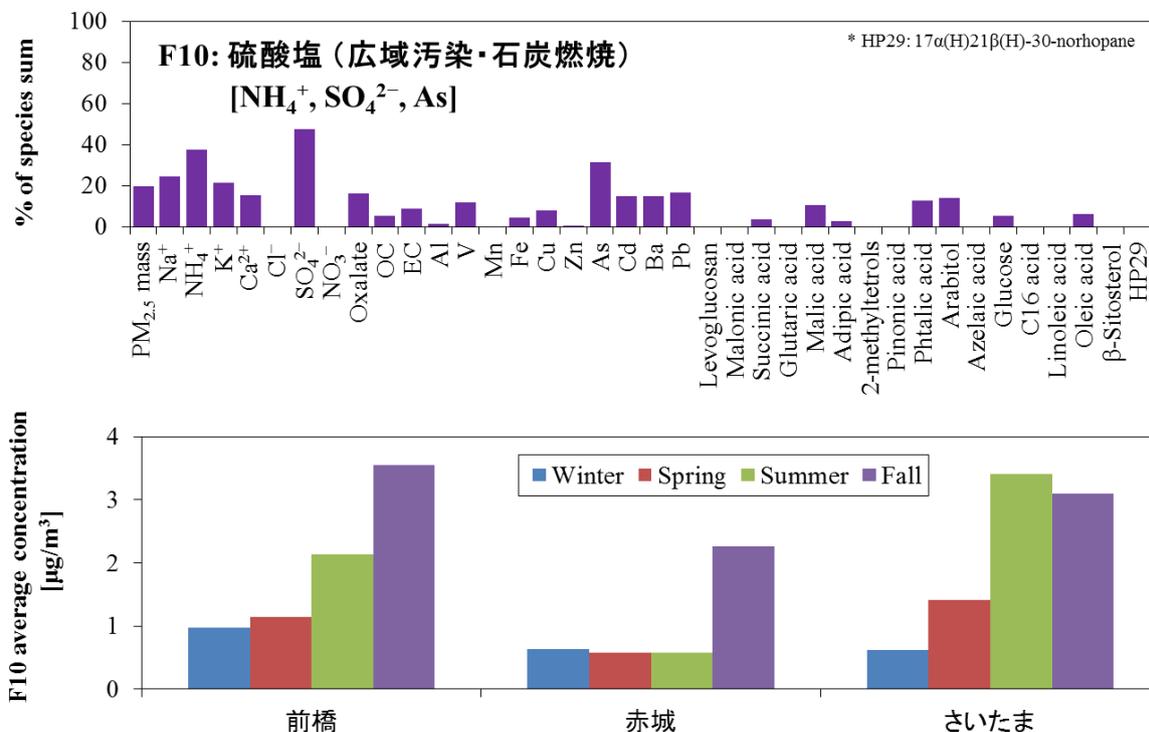
図(2)-26 因子番号9の上位25%濃度時のCPF解析結果 (左: 前橋、右: さいたま)



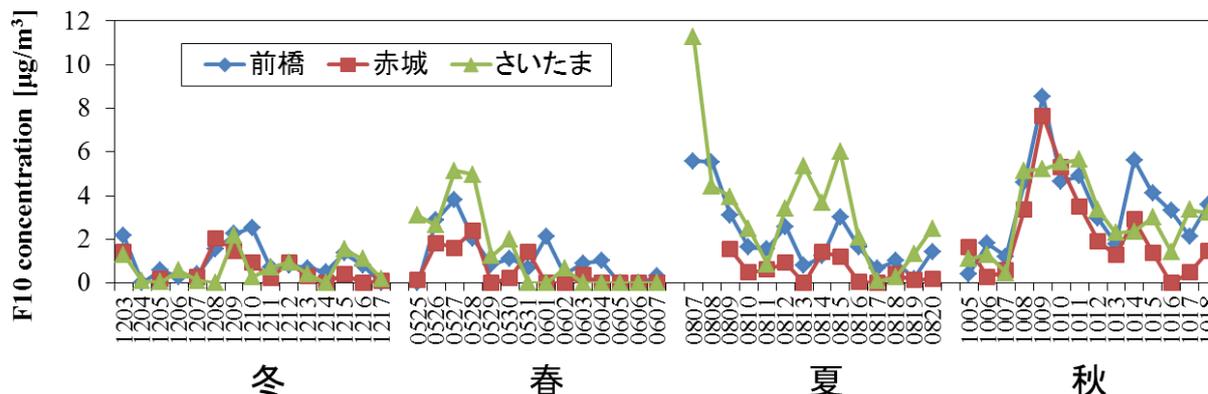
図(2)-27 期間中における因子番号9の時系列濃度変化

j F10: 硫酸塩（広域汚染・石炭燃焼）

因子番号10 (F10) は、夏季および秋季に増加（赤城では秋季のみ顕著に増加）が見られており、因子内の質量濃度で支配的な成分は SO_4^{2-} と NH_4^+ であった。この因子の指標性成分は質量濃度のうち割合の高い SO_4^{2-} と NH_4^+ に加え、石炭燃焼から大気中に排出されるAsが挙げられる（図(2)-28）。因子濃度の時系列変動について見てみると、3地点で同期した傾向が見られ、特に秋季の赤城での濃度範囲が他の2地点と同レベルであった（図(2)-29）。

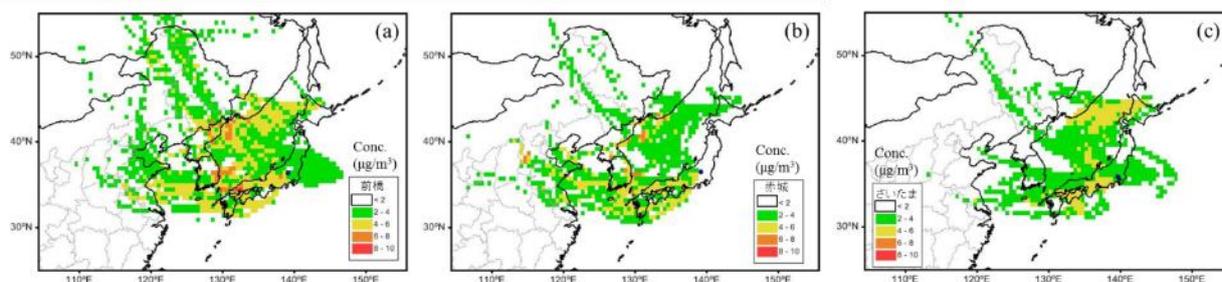


図(2)-28 因子番号10のプロファイル（上段）および期間中の平均濃度（下段）



図(2)-29 期間中における因子番号10の時系列濃度変化

図(2)-30にそれぞれの地点における秋季の後方流跡線を用いたCWT（Concentration Weighted Trajectory）解析結果（緯度 $0.5^\circ \times$ 経度 0.5° の格子サイズにて計算）を示す。後方流跡線は、リセプターサイトの初期高度を1500 mに設定し、NOAAの全球気象データを利用して三次元法により72時間前までの気塊の動きを毎時計算した。秋季の因子番号10の3地点で共通した発生地域は、①ロシアのウラジオストックと北海道との間の日本海および②四国から紀伊半島～東海地方であった。①の国外の影響については、特に中国、ロシア、北朝鮮の国境が接している地域から群馬県（前橋・赤城）へと流入する気塊によって因子濃度が増加する傾向が見られた。流跡線の軌跡から、これらの気塊は秋季の偏西風による輸送経路であったことが推察される。②の国内の影響については、沿岸部のコンビナートや火力発電所による影響であることが推察される。

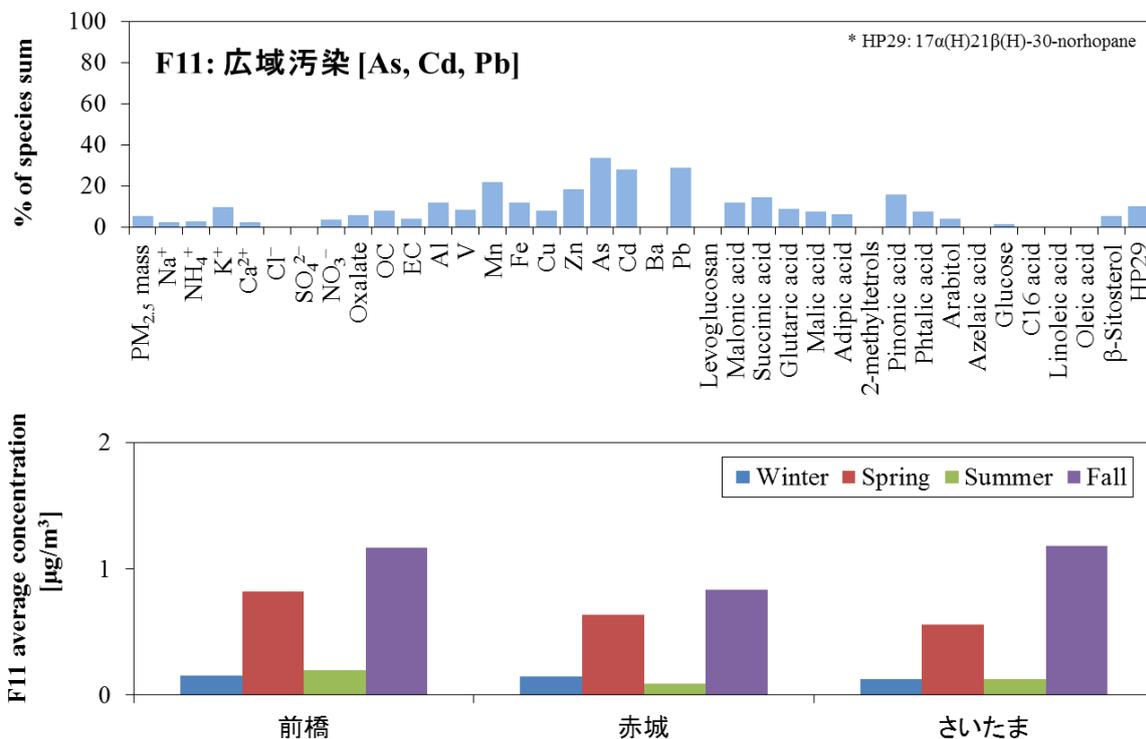


図(2)-30 秋季における因子番号10のCWT結果: (a) 前橋 (b) 赤城 (c) さいたま

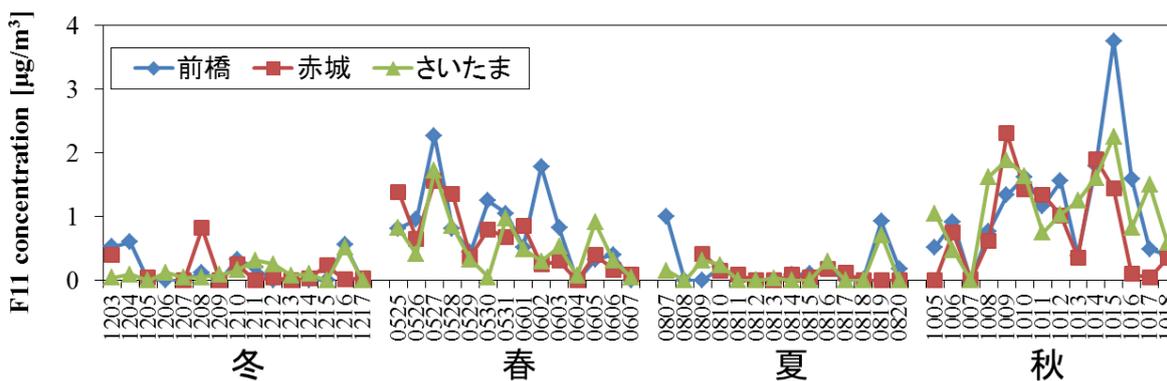
k F11: 広域汚染

因子番号11 (F11) は、As、Cd、Pbといった微量元素に指標性が見られ、3地点で同期した濃度増加を示したことから、広域汚染を示す因子であると判断した（図(2)-31、32）。特に、人為起源発生源の影響が少ないと考えられる赤城においても春季および秋季に顕著な濃度増加が見られ、偏西風の影響を強く受けていることが推察される。この因子の全観測期間における後方流跡線を用いたCWT解析の結果についてみると、因子濃度の増加に影響を及ぼすと考えられる発生地

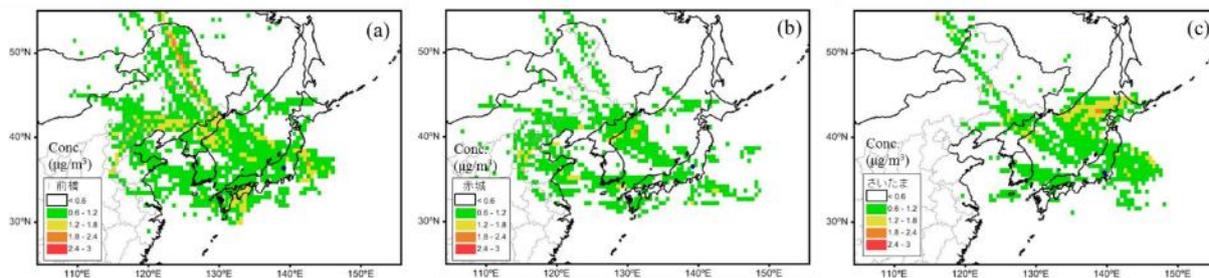
域はF10の国外からの影響（①）と似ていた（図(2)-33）。F11はF10と同様に石炭燃焼を由来とした指標成分を含んでいるが、 SO_4^{2-} には指標性が見られなかったことから、一次粒子の形態に近いものであることが推察される。F11が広域汚染と考えられるのは、 NO_x との相関が見られなかったこととも整合する（表(2)-9）。



図(2)-31 因子番号11のプロファイル（上段）および期間中の平均濃度（下段）



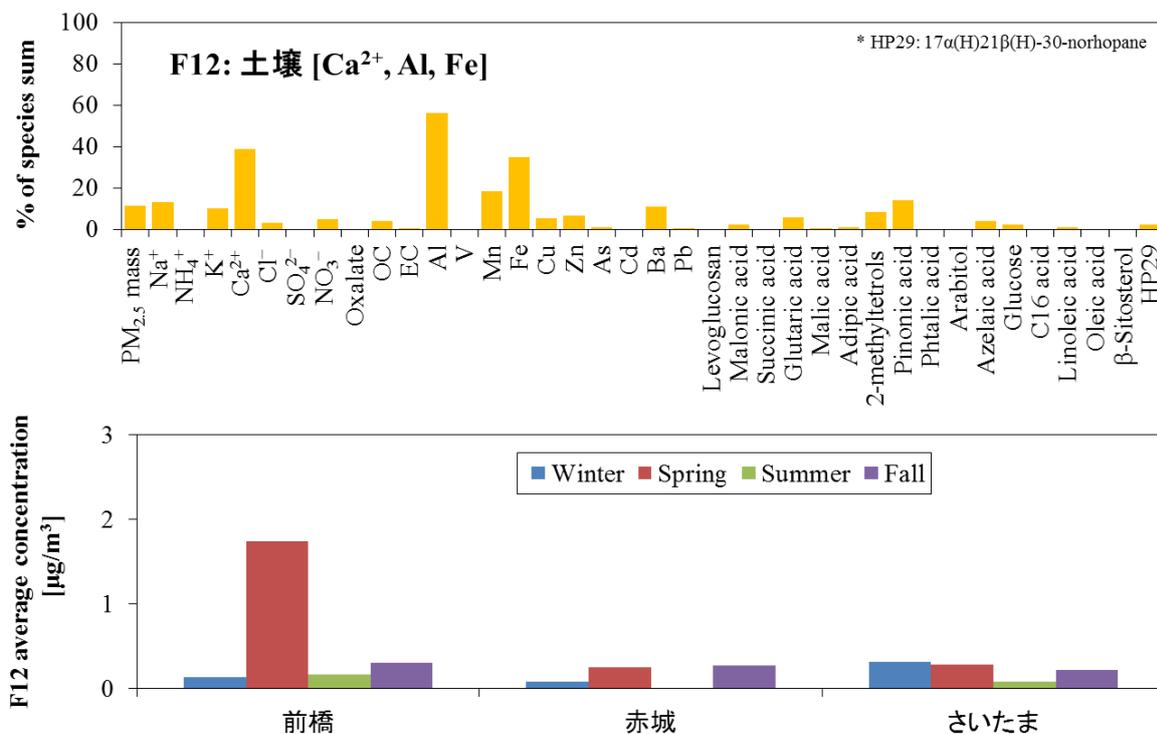
図(2)-32 期間中における因子番号11の時系列濃度変化



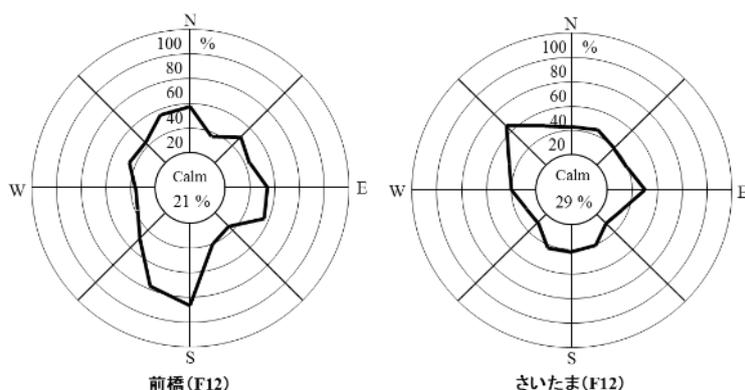
図(2)-33 全期間における因子番号11のCWT結果: (a) 前橋 (b) 赤城 (c) さいたま

1 F12: 土壌

因子番号12 (F12) は、土壌由来の Ca^{2+} 、Al、Feに指標性が見られた (図(2)-34)。因子濃度は前橋の春季において顕著な増加が見られていた。地上風のCPF解析より、前橋では南寄りの風の影響、さいたまでは北西寄りの風の影響で濃度が増加する可能性が高いことが確認された (図(2)-35)。



図(2)-34 因子番号12のプロファイル (上段) および期間中の平均濃度 (下段)



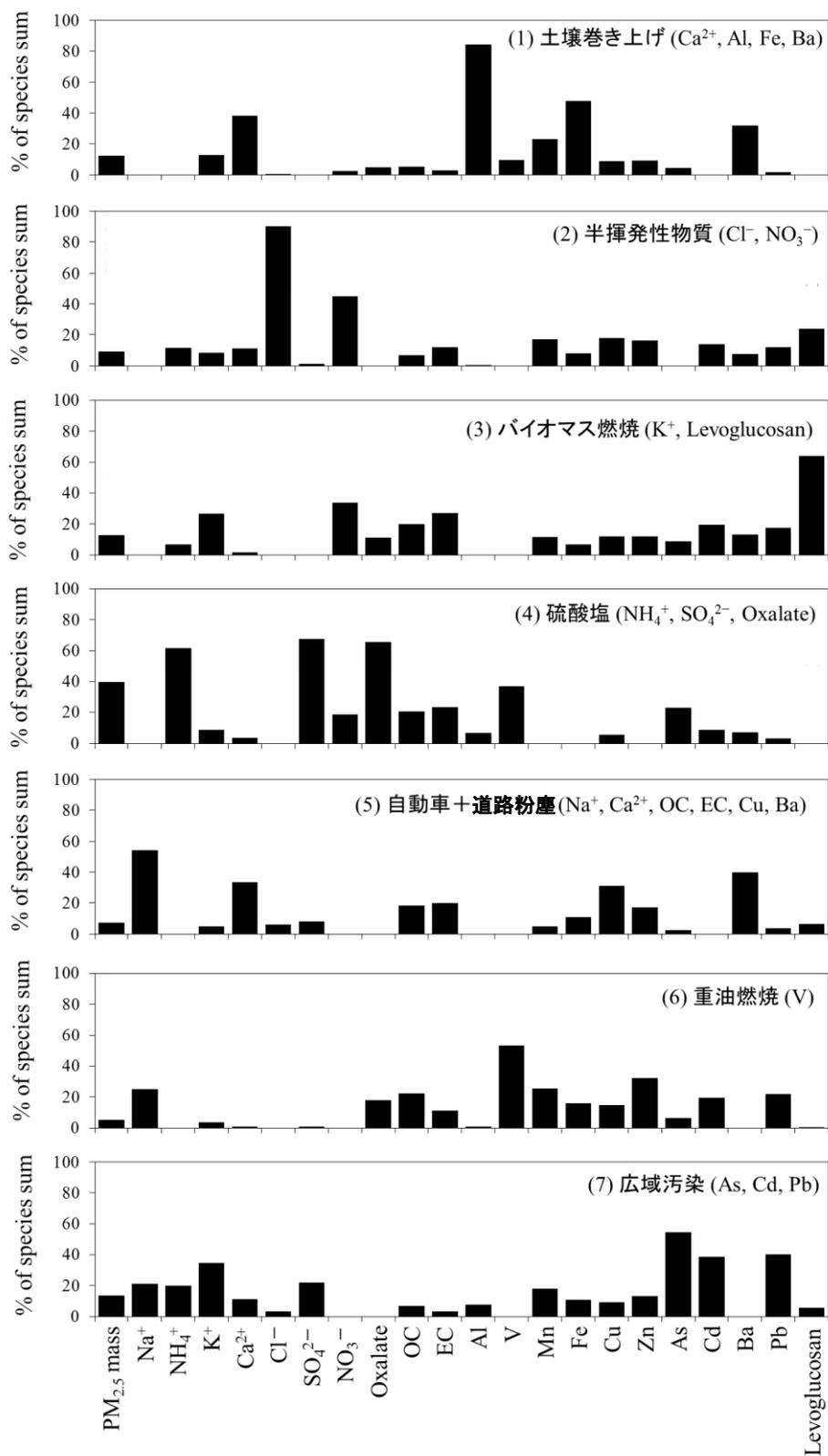
図(2)-35 因子番号12の上位25%濃度時のCPF解析結果（左：前橋、右：さいたま）

2) 有機マーカー成分をPMF解析に加えたことによる効果の評価

有機マーカー成分を含めた本解析によるPMF解析では、因子数12を最適解とした。同じデータセットを用い、既往研究で報告されている無機成分を中心としたPMF解析を試行することで、有機マーカー成分の有用性を示すことができる。ここでは、すでに環境省マニュアルが示されている常時監視測定の実験対象項目（PM_{2.5}質量濃度、炭素成分、水溶性イオン成分、レボグルコサン）によるPMF解析を実施した。表(2)-10に分解された因子の解釈を、図(2)-36に因子内の成分プロフィールをまとめた。なお、表(2)-10には比較のために表(2)-8を抄出している。

表(2)-10 常時監視調査対象成分によるPMF解析と本研究によるPMF解析の結果比較

常時監視調査対象成分のPMF解析結果		有機マーカー成分を加えたPMF解析結果	
因子	指標成分	因子	指標成分
(1) 土壌巻き上げ	Ca ²⁺ , Al, Fe, Ba	F12 土壌	Ca ²⁺ , Al, Fe
(2) 半揮発性物質	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻	F8 硝酸塩	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺
(3) バイオマス燃焼	K ⁺ , Levoglucosan, OC, EC, NO ₃ ⁻	F6 バイオマス燃焼	K ⁺ , Levoglucosan
(4) 硫酸塩	NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻	F10 硫酸塩 (広域汚染・石炭燃焼)	NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , As
(5) 自動車 +道路粉塵	Na ⁺ , Ca ²⁺ , OC, EC, Cu, Ba	F7 自動車+道路粉塵	Ca ²⁺ , EC, Mn, Cu, Zn, Ba, 17α(H)21β(H)-30-norhopane
(6) 重油燃焼	V	F9 硫酸塩(重油燃焼)	V, Oxalate, SO ₄ ²⁻
(7) 広域汚染	As, Cd, Pb, SO ₄ ²⁻ , K ⁺	F11 広域汚染	As, Cd, Pb
		F1 バイオプライマリー (BPOA)	Arabitol, Glucose
		F2 モノテルペン由来 BSOA	Pinonic acid, C5-C6 diacids
		F3 イソプレン由来 BSOA	2-methyltetrols, C3-C4 diacids
		F4 調理	Cl ⁻ , Linoleic acid, Oleic acid, β-sitosterol
		F5 都市部ローカルOA	C16 acid, C9 diacid, Na ⁺



図(2)-36 常時監視調査対象成分によるPMF解析における因子プロファイル

無機成分を中心としたデータセットにおけるPMF解析では、「土壌巻き上げ」、「半揮発性物質」、「バイオマス燃焼」、「硫酸塩」、「自動車+道路粉塵」、「重油燃焼」、「広域汚染」という7つの因子が割り当てられた。これは地点および季節の特徴や各因子の指標成分から解釈したことや、それぞれの成分のモデル再現性が高いこと ($0.72 \leq r^2 \leq 0.97$ の範囲に収まる)、モデル解の堅牢性を示すBootstrap結果 (表(2)-11) がすべての因子で8割以上の一致が見られたことから妥当であると考えられる。

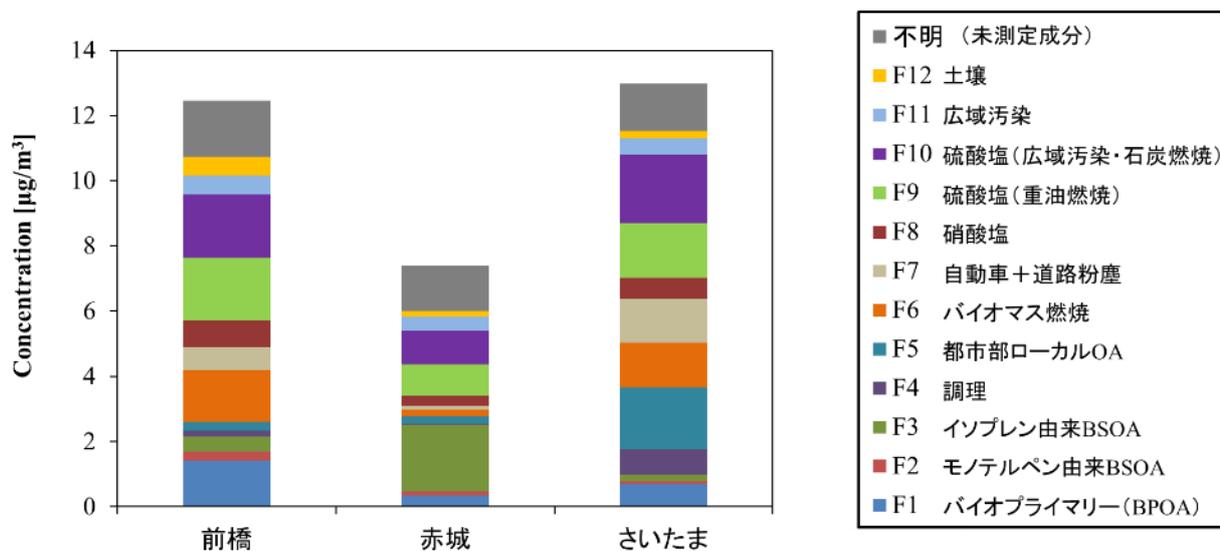
表(2)-11 常時監視調査対象成分によるPMF解析におけるBootstrap結果

	土壌 巻き上げ (1)	半揮発性 物質 (2)	バイオマス 燃焼 (3)	硫酸塩 (4)	自動車 +道路粉塵 (5)	重油燃焼 (6)	広域汚染 (7)	Unmapped
Boot (1)	100	0	0	0	0	0	0	0
Boot (2)	0	95	1	0	3	1	0	0
Boot (3)	1	5	88	0	4	2	0	0
Boot (4)	1	0	0	98	0	1	0	0
Boot (5)	1	2	0	0	94	3	0	0
Boot (6)	0	0	0	1	0	99	0	0
Boot (7)	0	0	0	1	0	1	98	0

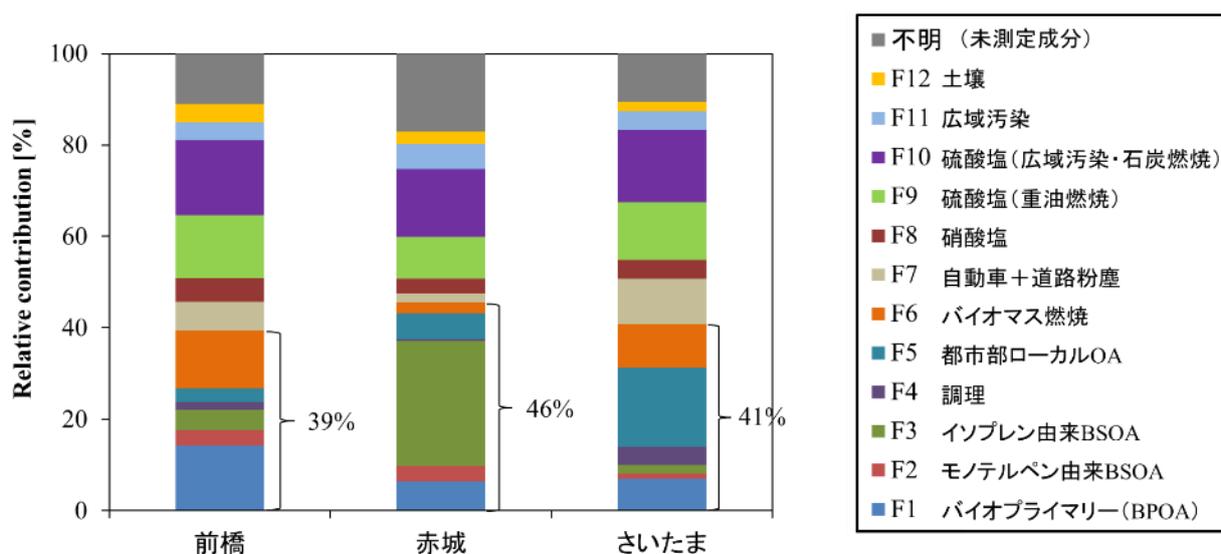
つぎに、有機マーカー成分の有無によるPMF解析結果について比較してみる。両条件に共通する因子は、「バイオマス燃焼」、「自動車+道路粉塵」、「広域汚染」、「土壌巻き上げ」、「硫酸塩（無機成分を中心とした解析では「半揮発性物質」に相当）」、「硫酸塩」であった。有機マーカー成分を解析に加えると、新たに「バイオプライマリー」、「モノテルペン由来BSOA」、「イソプレン由来BSOA」、「調理」、「都市部ローカルOA」というOAに関連した5因子が抽出されたことがわかる (表(2)-10)。また、OAの発生源が切り取られたことにより、硫酸塩の因子が2つに再構成され、「硫酸塩（重油燃焼）」と「硫酸塩（広域汚染・石炭燃焼）」に細分化した。PM_{2.5}発生源の寄与割合については周辺環境の影響を大きく受けることから一概には言えないが、本研究では有機マーカー成分を解析に加えたことで、PM_{2.5}粒子の発生過程が細分化され、硫酸塩の起源を分けることにつながったものと考えられる。新たなOAに関する発生源情報や既往研究で報告されている発生源の細分化が期待できることから、有機マーカー成分の有用性が明らかになった。

3) PM_{2.5}質量濃度に対する発生源寄与割合の推定

図(2)-37に、四季の全期間における12因子の積み上げ平均濃度を考慮したPM_{2.5}質量濃度を示す。図中の「不明（未測定成分）」は、秤量したPM_{2.5}質量濃度からPMFモデル濃度を引いた差分濃度を表す。OC成分については有機物(OM)質量濃度に換算(OC濃度×2.1: 前橋、赤城、OC濃度×1.6: さいたま)してPM_{2.5}質量濃度を算出した⁶⁾。また、あわせて図(2)-38に寄与割合を示す。



図(2)-37 全期間における12因子の積み上げPM_{2.5}質量濃度（未測定成分を含む）



図(2)-38 全期間における12因子の寄与濃度割合（未測定成分を含む）

前橋およびさいたまのPM_{2.5}質量濃度は同程度であったが、その発生源内訳は地点ごとに大きく異なっていることがわかった。前橋のPM_{2.5}質量濃度に最も寄与していた発生源はF10の硫酸塩（広域汚染・石炭燃焼）の17%、次いでF1のバイオプライマリー（BPOA）14%、F9の硫酸塩（重油燃焼）14%、F6のバイオマス燃焼13%であった。赤城のPM_{2.5}質量濃度に最も寄与していた発生源はF3のイソプレン由来BSOAの27%、次いでF10の硫酸塩（広域汚染・石炭燃焼）15%であった（ただし、未測定成分に相当する不明分が17%存在した）。さいたまでは、F5の都市部ローカルOAの寄与が17%、F10の硫酸塩（広域汚染・石炭燃焼）の寄与が16%、F9の硫酸塩（重油燃焼）の寄与が13%であった。東京都が平成20年に行った化学質量収支（CMB）モデルによるPM_{2.5}の発生源寄与

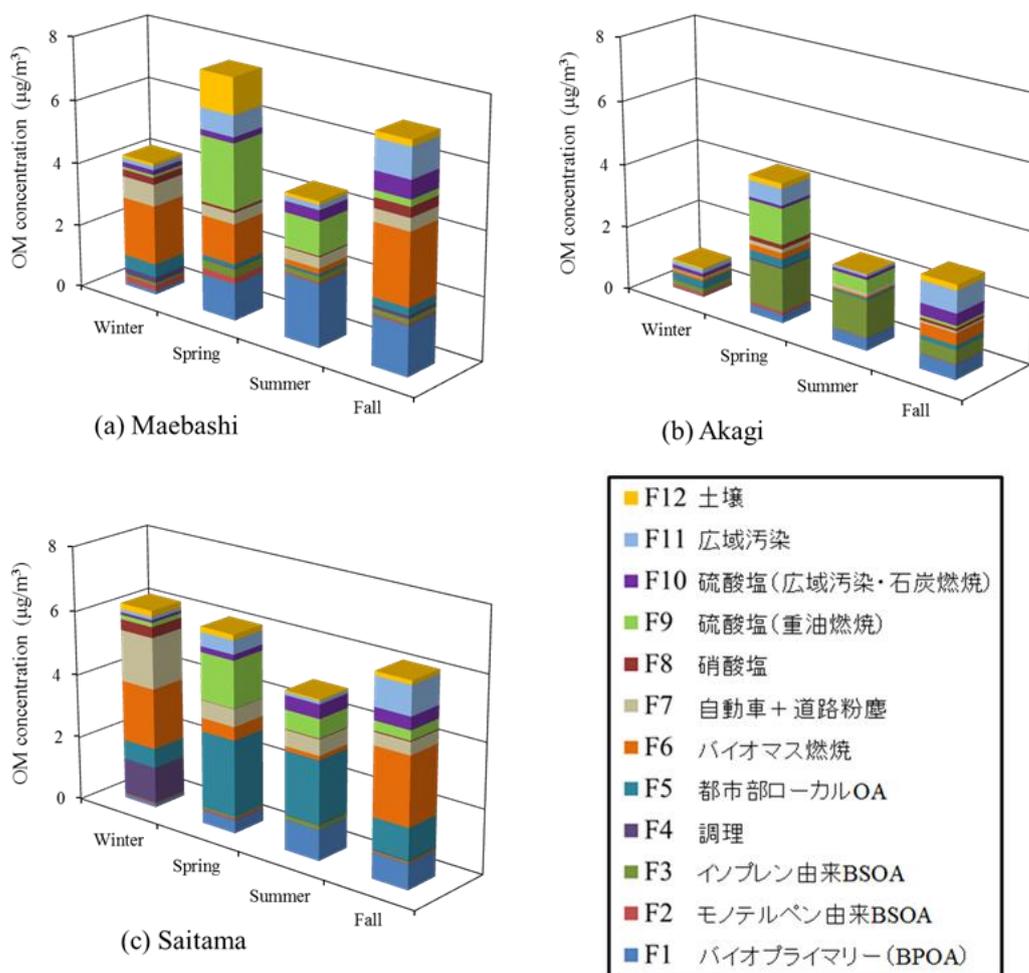
の推定結果では、自動車の寄与が12%、二次有機粒子の寄与が21%と見積もられている⁷⁾。本結果と比較すると、東京都に近いさいたまの自動車の寄与は10%（さいたまのF7の寄与割合には道路粉塵の寄与が含まれている）であり、寄与割合が似通っていた。一方、二次有機粒子（F2および3の合計（本研究ではBSOAに限定））は、さいたまにおいて3%の寄与であったことから東京都の推定結果よりも大きく下回っていた結果であった。これは、本研究では有機マーカ成分をPMF解析に加えたことで、OAに関する発生源が新たに抽出されたためと考えられる。本研究のF1「バイオプライマリー」およびF4「調理」、F5「都市部ローカルOA」は東京都の発生源推定結果には分類されていない。つぎに、有機マーカ成分と無機成分を用いたPMF解析結果と比べてみる。Wang et al.は、PM_{2.5}質量濃度（2009-2010年観測, New York）に対する各因子の寄与割合を、土壌13%、木材燃焼9%、ディーゼル車8%、ガソリン車8%、硝酸塩 6%、硫酸塩 46%、イソプレン由来BSOA 7%、その他のSOA 4%と見積もっている⁸⁾。さいたまにおける硫酸塩（28%）が硝酸塩（4%）よりも寄与割合が高いこと、バイオマス燃焼（木材燃焼）が10%であったことなどはWang et al.の研究結果と類似していた。

本研究におけるPM_{2.5}中のOAに関する発生源（F1～6までを合算）の寄与割合は、前橋では39%、赤城では46%、さいたまでは41%であった。本研究より、関東内陸部では、OAに関する発生源の寄与がPM_{2.5}質量濃度のおよそ4割を占めることが明らかとなった。

4) PM_{2.5}中のOM濃度に対する季節別発生源寄与濃度

OAに関する発生源はPM_{2.5}中のOM濃度と関連があると考えられることから、OM濃度の発生源の内訳を季節別にみでみる。前橋のOM濃度を12因子で割り当てると（図(2)-39(a)）、春季および夏季の暖候期ではF9（硫酸塩（重油燃焼））とF1（バイオプライマリー）の寄与濃度が高い傾向を示していた。また、春季においてはF6（バイオマス燃焼）とF12（土壌）の因子濃度も比較的高いことが分かった。秋季および冬季の寒候期ではF6（バイオマス燃焼）の影響が最もOM濃度に影響を与えていることが分かった。秋季においては、さらにF1（バイオプライマリー）とF11（広域汚染）に関する因子がOM濃度の発生源として比較的高く割り当てられていた。赤城のOM濃度については（図(2)-39(b)）、他の2地点と比べてOM濃度（12因子の積み上げ濃度）が低く、特に冬季ではPM_{2.5}中のOM濃度の寄与自体が低いことが明らかになった。赤城の春季および夏季の暖候期ではF3（イソプレン由来BSOA）の寄与濃度が最も高く、ついでF9（硫酸塩（重油燃焼））の寄与濃度が高いことが分かった。秋季ではF11（広域汚染）に関する影響が見られた。さいたまの暖候期ではF5（都市部ローカルOA）の影響が、一方寒候期ではF6（バイオマス燃焼）の影響がOM濃度に占める発生源として強く見られた（図(2)-39中(c)）。このほかの因子について季節ごとにみていくと、春季ではF9（硫酸塩（重油燃焼））、夏季ではF1（バイオプライマリー）の影響が比較的高く見られた。秋季ではF1（バイオプライマリー）やF5（都市部ローカルOA）、F11（広域汚染）の影響が見られ、冬季ではF7（自動車+道路粉塵）およびF4（調理）の影響がOM濃度に寄与していたことが分かった。

これらの結果から、OAに関する発生源は地点および季節ごとに大きく変動していることが明らかとなった。有機マーカ成分を加えたPMF解析を行う場合、地点特性および季節特徴を考慮したデータセットを構築することが望ましいのではないだろうか。



図(2)-39 PM_{2.5}中のOM濃度における季節別の発生源寄与と濃度

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

これまでの研究では、PM_{2.5}中の有機粒子(OA)の発生源寄与について定量的に評価を行うことが困難であったが、本研究では有機マーカー成分を加えたリセプターモデリングによって、バイオプライマリー(BPOA)、モノテルペン由来BSOA、イソプレン由来BSOA、調理、都市部ローカルOA、バイオマス燃焼等の複数の発生源寄与を定量的に評価することができた。フィールド観測とリセプターモデリングを組み合わせたPM_{2.5}の発生源寄与と評価に関する研究例は国内では非常に少なく、本研究で確立した手法は全国の他の地域に応用が可能である。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究では、PM_{2.5}質量濃度の8~9割を12の発生源に割り当てることができた。前橋およびさいたまのPM_{2.5}質量濃度は同程度であったが、その発生源内訳は地点ごとに大きく異なっていることがわかった。特に、有機粒子（OA）の発生源寄与率に着眼すると、次のような特徴が認められた。前橋の春季、秋季、冬季ではバイオマス燃焼の影響が大きく、最も有機粒子濃度に影響を与えていた。赤城の春季および夏季ではイソプレン由来BSOAの寄与濃度が顕著に高かった。さいたまの暖候期では都市部ローカルOAの影響が、寒候期ではバイオマス燃焼の影響が特徴的であった。PM_{2.5}中のOAに関与する発生源の寄与割合は、前橋では39%、赤城では46%、さいたまでは41%に相当することから、PM_{2.5}質量濃度の低減にはOA関連発生源への対策が有効であると結論付けられた。以上の成果は、我が国における今後のPM_{2.5}低減策を立案する上での基礎資料となる。また、本研究において確立した解析手法は、各地方自治体が行う『微小粒子状物質に係る常時監視成分分析調査』の枠組みの中で実施可能であり、全国に展開することによってさらに精密な発生源寄与評価につながる可能性がある。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) 工藤慎治、木村招美、飯島明宏：日本地域政策研究, 18, 46-55, (2017), 群馬県におけるベンゼンの効率的な測定局の選定手法—常時監視データを利用した大気中ベンゼン濃度の推定—.
- 2) 工藤慎治、飯島明宏：大気環境学会誌, 52(3), (2017), クラスタ分析およびCWT解析を用いた東京のPM_{2.5}質量濃度の増加に影響を及ぼす地域の推定. (in press)

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 一条美和子、熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、小澤邦壽、飯島明宏、第55回大気環境学会年会（2014）「PMF法を用いた群馬県におけるPM_{2.5}の発生源寄与評価」
- 2) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎治：第56回大気環境学会年会（2015）「PM_{2.5}の起源解明に向けた有機マーカーの多成分同時測定」
- 3) 田子博、熊谷貴美代、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎治：第56回大気環境学会年会（2015）「群馬県におけるPM_{2.5}と無機ガスの同時測定」
- 4) 工藤慎治、飯島明宏、熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫：第56回大気環境学会年会（2015）「PM_{2.5}サンプルのGC/MS分析によって得られた未定量ピークの利用可能性（1）—クラスタ分析による経時変化の特性把握」

- 5) 飯島明宏、工藤慎治、熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫：第56回大気環境学会年会（2015）「PM_{2.5} サンプルのGC/MS分析によって得られた未定量ピークの利用可能性（2）—因子分析による発生源の推定」
- 6) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、木村真也、飯島明宏、工藤慎治：第42回環境保全・公害防止研究発表会（2015）「PM_{2.5}中の有機マーカ成分の測定について」
- 7) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎治：第31回全国環境研究所交流シンポジウム（2016）「PM_{2.5}中の有機マーカ成分の測定について」
- 8) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、木村真也、飯島明宏、工藤慎治：平成27年度群馬県衛生環境研究所・食品安全検査センター業績発表会（2016）「PM_{2.5}の発生源解明に向けた有機マーカ成分の多成分測定」
- 9) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、木村真也、工藤慎治、飯島明宏、関口和彦：第57回大気環境学会年会（2016）「都市、郊外、森林地点におけるPM_{2.5}同時観測—有機マーカ成分の挙動」
- 10) 田子博、熊谷貴美代、木村真也、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎治、関口和彦：第57回大気環境学会年会（2016）「都市、郊外、森林地点におけるPM_{2.5}同時観測—無機ガスとの関係」
- 11) 齊藤由倫、熊谷貴美代、田子博、木村真也、飯島明宏、工藤慎治、関口和彦：第57回大気環境学会年会（2016）「都市、郊外、森林地点におけるPM_{2.5}同時観測—無機元素の特徴」
- 12) 飯島明宏、工藤慎治、熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、木村真也、関口和彦：第57回大気環境学会年会（2016）「有機マーカ成分を用いたPM_{2.5}発生源寄与の推定（1）—PMFモデルによる発生源の割り当て」
- 13) 工藤慎治、飯島明宏、熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、木村真也、関口和彦：第57回大気環境学会年会（2016）「有機マーカ成分を用いたPM_{2.5}発生源寄与の推定（2）—気象解析による発源地域の推定」
- 14) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎治：第43回環境保全・公害防止研究発表会（2016）「有機マーカに着目したPM_{2.5}の発生源寄与評価」
- 15) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎治：平成28年度群馬県衛生環境研究所・食品安全検査センター業績発表会（2017）「有機マーカに着目したPM_{2.5}の動態把握と発生源寄与解析」

（3）知的財産権

特に記載すべき事項はない。

（4）「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

（5）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

- 1) 依頼講演： 飯島明宏（環境省環境調査研修所、平成26年度大気分析研修、「有害大気汚染物質の発生源解析法～PM_{2.5}の発生源寄与解析法を中心に～」、2015年2月23日）
- 2) 依頼講演： 飯島明宏（環境省環境調査研修所、平成27年度大気分析研修、「有害大気汚染物質の発生源解析法～PM_{2.5}の発生源寄与解析法を中心に～」、2016年2月29日）
- 3) 受賞： 第57回大気環境学会年会若手ポスター賞（発表者：工藤慎治、飯島明宏、熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、木村真也、関口和彦、「有機マーカー成分を用いたPM_{2.5}発生源寄与の推定（2）－気象解析による発生地域の推定」、2016年9月）
- 4) 依頼講演： 飯島明宏（環境省環境調査研修所、平成28年度大気分析研修、「有害大気汚染物質の発生源解析法～PM_{2.5}の発生源寄与解析法を中心に～」、2017年2月13日）
- 5) 依頼講演： 飯島明宏（平成28年度関東地方大気環境対策推進連絡会浮遊粒子状物質調査会議講演会、「有機マーカーを用いたリセプターモデリングによるPM_{2.5}の発生源寄与解析」、2017年3月17日）

8. 引用文献

- 1) Caseiro, A., Marr, I.L., Claeys, M., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Pio, C.A. : Determination of saccharides in atmospheric aerosol using anion-exchange high-performance liquid chromatography and pulsed-amperometric detection, *Journal of Chromatography, A* 1171, 37-45, 2007.
- 2) 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, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 7859-7873, 2010.
- 3) Edney, E.O., Kleindienst, T.E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Wang, W., Claeys, M. : Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NO_x/SO₂/air mixtures and their detection in ambient PM_{2.5} samples collected in the eastern United States, *Atmospheric Environment*, 39, 5281-5289, 2005.
- 4) 杉山寿美, 大川明子, 石永正隆：ドーナツの脂質に及ぼすバターおよびマーガリン配合量の影響, *日本家政学会誌*, 59(1), 3-11, 2008.
- 5) 上野広行, 秋山薫, 齊藤伸治：PM_{2.5}に含まれる有機成分の簡易迅速分析と発生源解析, *東京都環境科学研究所年報*, pp 7-13, 2014.
- 6) Turpin, B.J., Lim, H.J. : Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass, *Aerosol Science and Technology*, 35, 602-610, 2001.
- 7) 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.
- 8) Wang, Y., Hopke, P.K., Xia, X., Rattigan, O.V., Chalupa, D.C., Utell, M.J. : Source apportionment of airborne particulate matter using inorganic and organic species as tracers, *Atmospheric Environment*, 55, 525-532, 2012.

Characterization and Source Apportionment Studies of PM_{2.5} using Organic Marker-based Positive Matrix Factorization

Principal Investigator: Kimiyo KUMAGAI

Institution: Gunma Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences

378 Kamioki, Maebashi-City, Gunma 371-0052, JAPAN

Tel: +81-27-232-4881 / Fax: +81-27-234-8438

E-mail: k-kimiyo@pref.gunma.lg.jp

Cooperated by: Takasaki City University of Economics

[Abstract]

Key Words: Organic carbon, Levoglucosan, Secondary formation, Biogenic source, Biomass burning, Primary organic aerosol, Secondary organic aerosol

As organic aerosols contribute to PM_{2.5} air pollution, they play important roles in atmospheric chemistry. This study focused on source-specific molecular markers of organic aerosols and measured them with other components in PM_{2.5}. Then, source apportionment of PM_{2.5} was carried out using Positive Matrix Factorization (PMF).

Multicomponent analysis of each organic marker from various sources, such as biomass burning, photo-oxidation products, biogenic secondary aerosols (BSOA), biogenic primary aerosols (BPOA), cooking, and vehicular emissions, was developed using the extraction-derivatization GC/MS method.

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 filter samples of PM_{2.5} collected at these three sites were analyzed for organic marker compounds, ion components, organic carbon, elemental carbon, and metal elements. The concentration levels of several organic markers were seasonally or regionally characterized by sites. 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. This suggests that heightened concentration of 2-methyltetrols were related to isoprene emissions in summer in the forest area. On the other hand, the levels of the organic markers of cooking and vehicular emissions were higher at the urban site than the other sites.

We performed source apportionment of 38 compounds, including 17 organic marker compounds, in the PM_{2.5} samples collected at the three sites by PMF. The result

revealed the existence of 12 factors: BPOA (F1), BSOA of monoterpene (F2), BSOA of 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.

We published the protocols developed for this study, especially that for the multicomponent analysis of organic markers, as a manual. These protocols are applicable method for monitoring surveys of $PM_{2.5}$ components for local governments in Japan. The results of such surveys will improve knowledge for policy and decision making with regard to improving of $PM_{2.5}$ pollution levels.