

# 久御山における微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 中の バイオマス燃焼由来レボグルコサン濃度について

平澤 幸代 樋口 泰則 澤村 美智子

## The Concentrations of Levoglucosan Derived from Biomass Combustion in PM<sub>2.5</sub> Observed in Kumiyama

Yukiyo HIRASAWA Yasunori HIGUCHI Michiko SAWAMURA

京都府南部に位置する久御山局において、バイオマス燃焼由来の指標物質とされているレボグルコサン (LEV) の微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 中の濃度を測定した。試料採取期間は2016年度の各季節14日間、各日24時間とした。LEV濃度の季節変動を検討した結果、LEV濃度は春夏が低く、秋冬が高かった。PM<sub>2.5</sub>質量濃度や炭素成分との関係を検討したところ、秋冬は、LEV濃度とPM<sub>2.5</sub>質量濃度及び有機炭素 (OC) 濃度との相関が高かったことから、PM<sub>2.5</sub>の発生源としてバイオマス燃焼起源の寄与が大きいことが示唆された。平日及び休日別の濃度や気象状況とLEV濃度を検討した結果、秋冬のLEV濃度の上昇する要因として、風速が弱いことと休日であることが認められたことから、風の弱い休日には大気環境への植物の野外焼却由来のバイオマス燃焼の影響が増大することが示唆された。

キーワード：バイオマス燃焼、指標成分、季節変動

Keywords : Biomass burning, Marker component, Seasonal variation

### はじめに

環境省報道発表資料（「平成29年度大気汚染状況について」、平成31年3月19日）によると、微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 中の炭素成分は、2017年度の一般環境及び道路沿道の全国平均でそれぞれPM<sub>2.5</sub>質量濃度の28、31%を占める主要な成分である。しかし、その発生源は様々であり、実態は未解明である。効果的な発生源対策のためには、発生源の寄与割合を把握する必要があり、それぞれの発生源の指標となる成分を測定し、その地域における発生源の寄与割合を推計することが必要である。

有機炭素成分の中では、レボグルコサン (1,6-anhydro-β-D-glucopyranose、以下、LEV) が植物燃焼の指標物質として有用であると萩野<sup>1)</sup>により報告されている。LEVは植物を構成するセルロースが燃焼時に熱分解生成することで大気中へ排出される物質であり、国内の都市近郊のPM<sub>2.5</sub>中でも単一の有機成分としては高濃度で観測されている。長谷川<sup>2)</sup>は、秋季には農業残渣の野外焼却によりPM<sub>2.5</sub>質量濃度が上昇すると報告している。また、環境省は、煙を伴う稲わら焼きなどの野焼き行為によってPM<sub>2.5</sub>質量濃度の上昇に直接的に影響を与える場合があると通知している（環境省水・大気環境局長通知、平成30年3月27日、環水大大発第1803273号）。このように農業残渣の野外焼却の大気環境への寄与は大きいと考えられている。

本報では、京都府南部の都市近郊に位置する大気常時監視

測定局であり、PM<sub>2.5</sub>成分分析の常時監視地点でもある久御山局において、PM<sub>2.5</sub>中のLEV濃度の測定結果、季節変動、LEV濃度とPM<sub>2.5</sub>質量濃度や炭素成分、気象状況との関係について検討した結果により得られた知見を報告する。

なお、本研究は、国立環境研究所と地方環境研究所のⅡ型共同研究「PM<sub>2.5</sub>の環境基準超過をもたらす地域的/広域的汚染機構の解明」で実施されたものであり、本研究で得られた久御山局のLEV測定結果を含めた広域濃度分布解析や発生源寄与の解析などの研究成果の概要については、国立環境研究所のホームページ (<https://www.nies.go.jp/kenkyu/chikanken/H28-H30.pdf>) に公開されているので参照されたい。

### 方法

#### 1. 測定地点

久御山局は、京都府南部都市近郊の山城地域に位置している一般環境測定地点である。近隣には道路沿道や工業団地がある。山城地域は、信楽山地、西山、京阪奈丘陵に挟まれており、桂川、宇治川、木津川が流れ、地域の北西部で淀川へ合流している。この河川合流域にはかつて巨椋池という大きな水域があったが、昭和初期の干拓事業により現在は田畑が広がっており、当測定地点にも田畑が隣接している。

#### 2. 試料採取及び分析方法

試料採取期間は各季節14日間とし、春季は2016年5月6日～20日、夏季は同7月21日～8月4日、秋季は同10月21日～11月3日、冬季は2017年1月19日～2月2日とし

た。

試料捕集装置は Thermo Scientific 社製シーケンシャルサンプラー 2025D を用い、全捕集流量 16.7 L/min (うち微小粒子の採取流量 15.0 L/min) で、各日 10 時～翌 10 時の 24 時間捕集を行った。

LEV の分析には、石英繊維ろ紙 (東京ダイレック製 2500QAT-UP、47mmφ) で捕集した試料 1/4 片 (捕集流量約 5.4 m<sup>3</sup> 相当) を用い、環境省が定めた大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 成分測定マニュアル (以下、環境省マニュアル) のレボグルコサン測定方法 (<https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/140729/manual-2.pdf>) に従い測定した。すなわち、ろ紙を溶媒 (ジクロロメタン:メタノール (1:2)) で超音波抽出し、内部標準物質としてレボグルコサン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> を添加した後、窒素ガスにより吹付濃縮した。これに誘導体化試薬 N,O-ビス (トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド +10% クロロトリメチルシラン及びジクロロメタン/ヘキサン (1:1) を加え加熱し、誘導体化した。これにジクロロメタン/ヘキサン (1:1) を加え定容し測定試料とした。標準試料は、レボグルコサン 0 ~ 2 μg 相当を段階的にとり、以後、測定試料と同様に、内部標準物質を添加、濃縮、誘導体化を行って調製した。これらの試料をガスクロマトグラフ質量分析装置で測定した。最低濃度の標準試料の 5 回測定、操作ブランク 5 試料、トラベルブランク 3 試料のそれぞれの標準偏差の最大値に 3 を乗じて検出下限値を算出したところ、0.57 ~ 2.5 μg/m<sup>3</sup> の範囲であった。

### 3. 解析

解析には、久御山局の大気常時監視及び気象データを用いた。PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の日平均値は、成分分析用フィルタの交換時刻に合わせ、10 時～翌 10 時の 1 時間値を平均して算出した。また、LEV 以外のイオン成分 (塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>)、硝酸イオン (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、硫酸イオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、ナトリウムイオン (Na<sup>+</sup>)、アンモニウムイオン (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)、カリウムイオン (K<sup>+</sup>)、マグネシウムイオン (Mg<sup>2+</sup>)、カルシウムイオン (Ca<sup>2+</sup>)、炭素成分濃度 (有機性炭素 (OC)、元素状炭素 (EC)) は、環境省マニュアルに基づき、それぞれイオンクロマトグラフ法、サーマルオプティカル・リフレクタンス法 (Improve 法) で測定したデータを用いた。

## 結果及び考察

### 1. PM<sub>2.5</sub> 質量濃度、主要な成分濃度及び LEV 濃度

観測期間中の PM<sub>2.5</sub> 質量濃度日平均値、主要な成分濃度及び LEV 濃度を図 1 に示す。なお、1 月 26 日の PM<sub>2.5</sub> 質量濃度は欠測であった。また、PM<sub>2.5</sub> 質量濃度、OC 濃度、LEV 濃度、OC/PM<sub>2.5</sub> 質量濃度、LEV/PM<sub>2.5</sub> 質量濃度、LEV/OC の季節別平均を表 1 に示す。

今回の観測期間中の PM<sub>2.5</sub> 質量濃度日平均値は環境基準の短期的評価基準の日平均値 35 μg/m<sup>3</sup> を超過するような高濃度には至らなかった。PM<sub>2.5</sub> 質量濃度は秋季が他季節よりも低かった。成分濃度では、四季を通じて OC が最も高いか、

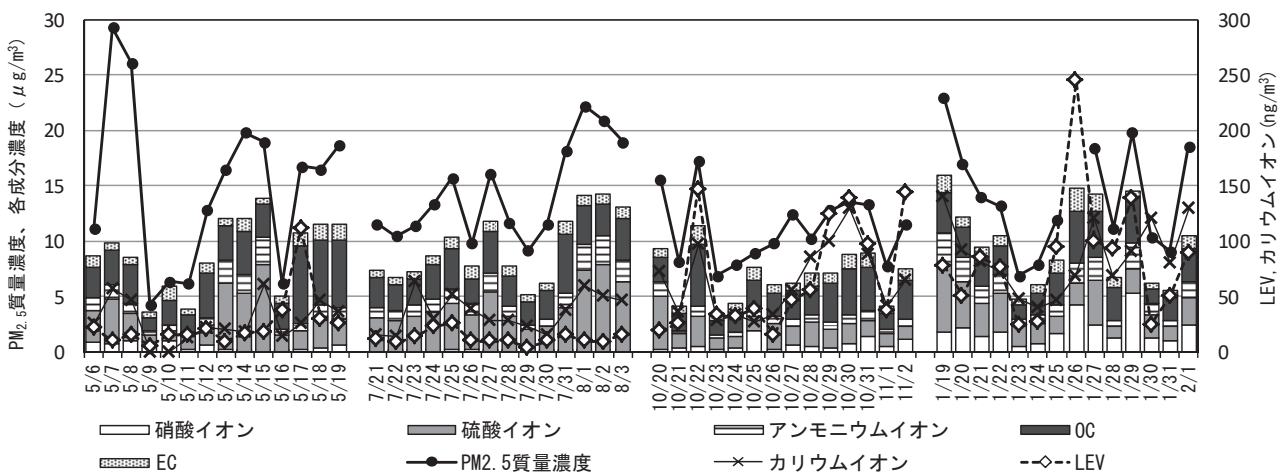


図 1. 久御山局における 2016 年度 PM<sub>2.5</sub> 質量濃度、主要な成分濃度、レボグルコサン (LEV) 濃度の経日変化 (1 月 26 日の PM<sub>2.5</sub> 質量濃度は欠測)

表 1. 久御山局における PM<sub>2.5</sub> 質量濃度、有機炭素 (OC) 濃度、レボグルコサン (LEV) 濃度、LEV/PM<sub>2.5</sub> (%), OC/PM<sub>2.5</sub> (%), LEV/OC (%) の季節別平均値

季節	PM <sub>2.5</sub> 質量濃度 μg/m <sup>3</sup>	OC μg/m <sup>3</sup>	LEV ng/m <sup>3</sup>	OC/PM <sub>2.5</sub> %	LEV/PM <sub>2.5</sub> %	LEV/OC %
春	15.0 ± 7.6	3.6 ± 1.7	25 ± 26	26 ± 10	0.21 ± 0.19	0.30 ± 0.19
夏	14.4 ± 4.3	3.1 ± 0.86	13 ± 5.9	22 ± 3.9	0.09 ± 0.041	0.18 ± 0.071
秋	11.2 ± 3.2	2.8 ± 1.2	68 ± 50	24 ± 5.5	0.58 ± 0.33	1.0 ± 0.43
冬	14.0 ± 5.0	2.9 ± 1.0	84 ± 57	20 ± 3.9	0.51 ± 0.19	1.2 ± 0.43

\*表中の値は平均±標準偏差、LEV/OC (%) のLEVは炭素換算値である

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に次いで最も高かった。

表1に示すとおり、OC濃度、OC/PM<sub>2.5</sub>質量濃度は大きな季節差は認められなかった。PM<sub>2.5</sub>質量濃度とOC濃度の相関係数は、春季0.45、夏季0.65、秋季0.82、冬季0.85で、秋季及び冬季において強い相関を示した。また、LEV濃度、LEV/PM<sub>2.5</sub>質量濃度及びLEV/OCは、春季及び夏季に比較して秋季及び冬季が3～6倍程度高くなっていた。図2にOC濃度とLEV濃度の季節別散布図及び相関係数を、表2にLEV濃度とPM<sub>2.5</sub>質量濃度及び主要成分の秋季及び冬季の相関係数を示す。秋季及び冬季は、LEV濃度とOC濃度の相関係数が0.8を超え、EC濃度との相関係数も0.7前後で強い相関が見られた。また、PM<sub>2.5</sub>質量濃度との相関も強かった。このことから、秋季及び冬季は炭素成分に対するバイオマス燃焼の寄与が大きくPM<sub>2.5</sub>質量濃度への寄与も大きかったと考えられた。

一方、春季及び夏季のLEVは低濃度であった。LEVは大気中のOHラジカルとの反応により分解消失し寿命が比較的短いとされている<sup>3)</sup>。春季及び夏季のLEVの低濃度の理由について、暖候期に大気中のOHラジカルとの反応が盛んになりLEVが分解消失しているためか、バイオマス燃焼の発生源の量の季節差によるものかは、今後の検討課題である。

冬季においてはLEV濃度とCl<sup>-</sup>濃度及びNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度との間に正の相関があった。冬季のLEV濃度と平均風速の相関係数は-0.57で負の相関があった。これらの成分は気温の低い冬に物理化学的に安定になるため、大気拡散が抑えられる安定な気象条件で同時に上昇したと考えられた。

従来からバイオマス燃焼起源の指標とされているK<sup>+</sup>濃度とLEV濃度の相関は、秋季は強かったが冬季は低くなった。

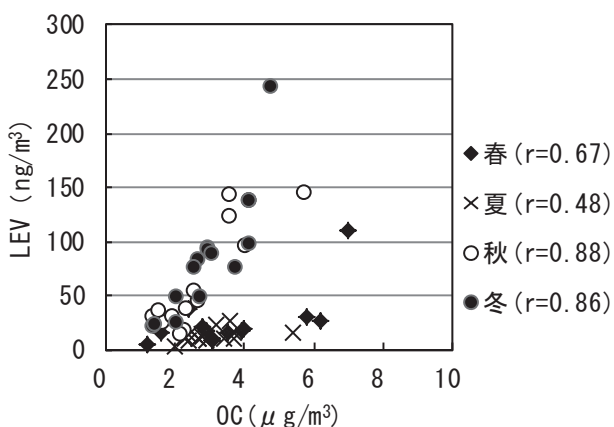


図2. 久御山局におけるOCとLEV濃度の季節別散布図

Fushimi et al.<sup>4)</sup>によると、焼却物単位あたりのK<sup>+</sup>排出量は農作物の種類により二桁異なっており、K<sup>+</sup>をバイオマス燃焼の指標成分とすることは望ましくないと考えられている。今回の観測結果で得られたK<sup>+</sup>とLEV濃度の相関が冬季に低かった理由については不明であるが、大気中のOHラジカルとの反応によるLEVの分解消失の影響が小さいと推定される秋季及び冬季に限れば、バイオマス燃焼の指標としてはK<sup>+</sup>よりもLEV濃度の方が望ましいと示唆された。

## 2. LEVの濃度上昇が起こる気象要素等

長谷川<sup>2)</sup>は、秋には農作物の野外焼却が兼業農家により休日・祝日に頻繁に行われている他、冬の休日にも草焼きや宗教行事等で野外焼却が行われており、これらの要因と、PM<sub>2.5</sub>高濃度と気象要素の関連性を調べた結果、弱風、高湿度、大気安定といった気象条件が影響していることを示唆している。また、ソーシャル・ネットワーク・サービスへの投稿において“野焼き”というキーワードの検索でヒットした件数が、休日や降水前日・当日に上昇するケースが多くみられ、その前後にPM<sub>2.5</sub>も上昇しているケースがみられるとしている。

これを参考に、本研究で得られた久御山局の秋季及び冬季のLEV濃度の平日と休日の濃度や気象条件について検討した。なお、今回の検討では試料採取開始日が土曜日または日曜日である日を休日とした。

図3に久御山局の秋季及び冬季のLEVの平日及び休日別の濃度を示す。LEV濃度の平日の中央値が49 ng/m<sup>3</sup>、休日の中央値が109 ng/m<sup>3</sup>で休日が平日よりも高濃度であった。採取開始時刻が毎日10時であるため、土曜日でも10時以前は平日扱いとしたが、金曜日及び祝前日の試料採取開始日も休日として平日及び休日別のLEV濃度の比較を行ったところ、土日開始日のみを休日とした場合と同様に休日（中央値93 ng/m<sup>3</sup>）の方が平日（中央値39 ng/m<sup>3</sup>）よりも高濃度であった。

LEV濃度と日平均風速の相関係数は秋季が-0.70、冬季が-0.57でいずれも負の相関があった。しかし、風速以外の気象条件である湿度、大気安定度、降雨の有無ではLEV濃度に顕著な差は認められなかった。

今回の久御山局の観測結果からは、秋季及び冬季のLEV濃度は休日で弱風であると濃度上昇が起こりやすい傾向が認められた。このことから、風の弱い休日には、大気環境への植物の野外焼却由来のバイオマス燃焼の影響が増大することが示唆された。

表2. レボグルコサンと主要成分の濃度の相関係数

季節	PM <sub>2.5</sub> 質量濃度	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sup>+</sup>	OC	EC
秋	0.60*	0.03	0.25	-0.07	0.78**	0.88**	0.71**
冬	0.66*	0.61*	0.79**	-0.04	0.01	0.86**	0.69**

\*は危険率5%、\*\*は危険率1%で有意

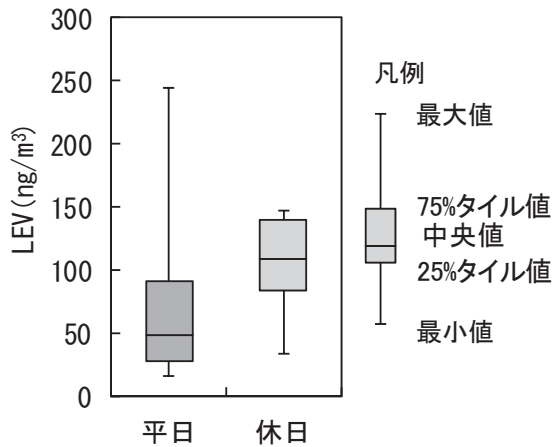


図3. 久御山局における2016年度秋冬季の平日及び休日別LEV濃度

### まとめ

久御山局において、バイオマス燃焼の指標とされるPM<sub>2.5</sub>中のLEVの測定を行った。LEV濃度はOC濃度やPM<sub>2.5</sub>濃度との相関も強かったことから、秋冬にはバイオマス燃焼の寄与が大きかったと考えられた。LEVは弱風であり、さらに休日であるという条件がそろると濃度上昇が起こりやすい傾向が認められたことから、風の弱い休日には大気環境への植物の野外焼却由来のバイオマス燃焼の影響が増大することが示唆された。

### 謝辞

国立環境研究所と地方環境研究所のII型共同研究「PM<sub>2.5</sub>

の環境基準超過をもたらす地域的 / 広域的汚染機構の解明」都市汚染グループのみなさまには、分析法について貴重なご助言をいただき、また、精度管理調査について学会発表の機会を与えていただきました。さらに、本調査で得られた久御山局のLEV測定結果を含めた広域濃度分布解析や発生源寄与の解析に取り組んでいただきました。

また、本調査に係る試料採取及び分析、大気常時監視データの管理については大気課のみなさまにお世話になりました。

関係の方々に厚くお礼申し上げます。

### 引用文献

- 1) 萩野浩之. 2019. 大気中PM<sub>2.5</sub>のレボグルコサン測定研究の動向 - 植物燃焼指標物質の測定と輸送過程における変質プロセスの解明に向けて -, 大気環境学会誌, 54 (1), 18 - 27.
- 2) 長谷川就一. 2017. 野外焼却の実態とPM<sub>2.5</sub>濃度への影響に関する考察. 大気環境学会誌, 52 (1), 40 - 50.
- 3) Hennigan, C. H., Sullivan, A. P., Collett, J. L., Robinson A. L. 2010. Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals, Geophys. Res. Lett., 37, L09806, doi:10.1029/2010GL043088.
- 4) Fushimi A., Saitoh K., Hayashi K., Ono K., Fujitani Y., Villalobos A.M., Shelton B.R., Takami A., Tanabe K., Schauer J.J. 2017. Chemical characterization and oxidative potential of particles emitted from open burning of cereal straws and rice husk under flaming and smoldering conditions, Atmospheric Environment, 163, 118 - 127.