

微小粒子状物質(PM_{2.5})等の
二次生成機構に関する研究 報告書

東京都環境科学研究所

目 次

1.はじめに	01
2.方法	02
2.1 調査地点	02
2.2 PM _{2.5} 連続測定及び成分分析	02
2.3 フィルターサンプリング	03
2.4 ガス成分濃度	03
3. 結果及び考察	03
3.1 PM _{2.5} 連続測定機とFRM ローボリュームサンプラーとの比較	03
3.2 水溶性成分分析におけるエタノールの効果	04
3.3 FRM ローボリュームサンプラーで採取したPM _{2.5} の成分組成	04
3.4 PM _{2.5} 連続測定結果と成分分析結果	06
3.4.1.夏季	06
3.4.2.秋季	10
3.4.3.冬季	12
3.4.4.春季	14
4.まとめ	16
参考文献	16

1. はじめに

近年、わが国において重要な課題であった浮遊粒子状物質（SPM）の環境濃度は自動車排出ガス対策等により全国的に低減してきた。東京都においても2007年度以降、全常時監視測定局においてSPMの環境基準を達成している（東京都，2010）。しかし近年、より粒径の小さい微小粒子状物質の健康影響が懸念されており、2009年にはPM_{2.5}の大気環境基準（年平均値15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、日平均値の98%値35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）が設定された。

東京都においては、4地点においてフィルター振動法（TEOM）によりPM_{2.5}のモニタリングが行われている。TEOMは検出器温度を30°Cに設定しているが、冬季には外気温よりも高くなるため半揮発性物質等の揮発が起こり、測定値が低めになる（米持ら，2000）。その測定結果においても、2008年度年平均値で14~19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、環境基準よりも高い状況である（東京都，2010）。環境省の調査結果（環境省，2007b）においても、多くの地域で環境基準を超過していることが予想される。したがって、PM_{2.5}対策が今後の行政上の大きな課題となっている。

PM_{2.5}の成分としては、主に硫酸塩、硝酸塩、炭素成分（元素状炭素（EC）、有機炭素（OC））が多いが、元素状炭素は自動車対策により減少傾向にある。また、廃棄物焼却炉の排ガス対策により、塩化物は非常に低濃度になっている（Minoura et.al., 2006, 高橋，2008）。すなわち、自動車や固定発生源から排出される一次粒子が減少し、硫酸塩や有機粒子等の二次生成粒子の割合が高まっている。したがって、今後の対策を検討する上で、硫酸塩や有機物の起源及び生成機構に関する情報を得ることが重要である。

本研究では、PM_{2.5}の季節別高濃度要因の検討を目的とした。特に光化学反応が活発で二次生成反応が進むと考えられる夏季の硫酸塩や有機粒子の挙動に焦点を当てた。そのために、測定地点を原則として自動車排出ガスの影響を直接受けにくい一般環境大気測定局から選択した。また、二次生成の進行程度の異なる地点を選ぶため、光化学オキシダント(O_x)濃度を指標とした。すなわち、都内でも夏のO_x濃度が高くなる地点と低くなる地点を計4地点選択し調査を行った。

有機粒子は非常に多くの成分から構成されていると考えられるが、二次生成有機粒子全体の指標として、本研究では水溶性有機炭素（WSOC）を用いた。WSOCは有機炭素のうち、水溶性のもので、酸化された有機粒子の多くが含まれると報告されている（Miyazaki et. al., 2006, 近藤ら，2006, Kondo et. al., 2007, Kondo et. al., 2010）。また、WSOCにはバイオマス燃焼で生成される有機粒子も含まれるが（Viana et. al., 2008）、夏季の東京においてはバイオマス燃焼（野焼き等）の影響は大きくないと考えられる。また、Kumagai et. al.(2009)は群馬県前橋と赤城でアンダーセンサンプラーで捕集した微小粒子と粗大粒子に含まれるWSOCを測定し、その80%以上が微小粒子に含まれていることを報告しており、大気中のWSOCのほとんどはPM_{2.5}に含まれると考えられる。

測定手法としては、一般的に行われているフィルターサンプリングに加え、 β 線式PM_{2.5}連続測定機で用いられるテープろ紙に捕集された粒子を分析することにした。一般的なフィルターサンプリングでは、24時間かそれ以上のサンプリング期間で実施されることが多い。しかし、環境中のPM_{2.5}濃度変動はより短時間で変動しているはずであり、その挙動を平均化せずに明確に把握するためには、時間分解能を高くすることが有効と考えられる。高時間分解能の測定としては、エアロゾル質量分析計（AMS）による計測が非常に有効（近藤ら，2006）であるが、粒径がPM₁であり行政的に重要なPM_{2.5}と若干異なること、機器が高価なため多点測定が困難である等の制約がある。このほかに、 β 線式SPM計のテープろ紙に1時間ごとに捕集された粒子を分析する手法はこれまでも数多く実施されてきた（中西ら，2001, 日置ら，2006,

竹内ら, 2007, 山崎ら, 2008)。これは質量濃度を把握した後に分析試料を選択できるという点でもメリットがある。しかし、PM_{2.5}の連続測定機を用いた例はほとんどない。これはPM_{2.5}連続測定機がまだそれほど普及していないこと、ローボリュームエアサンプラーの測定値と必ずしも整合しないこと（長谷川ら, 2006b）によると考えられる。本研究においては、PM_{2.5}連続測定機とローボリュームエアサンプラー及びTEOMを並行運転してその一致性を確認した。

2. 方法

2.1 調査地点

調査地点は、東京都内の4地点でFig.1に示した。江東（東京都環境科学研究所）以外の3地点は東京都環境局の一般環境大気常時監視測定局である。江東は4地点の中では海に近く、光化学オキシダントは高くない傾向にある。東大和（東大和市奈良橋一般大気環境測定局）及び青梅（青梅市東青梅一般環境大気測定局）は多摩地域の内陸側で夏季に光化学オキシダント濃度が比較的高くなる地域である。狛江（狛江市中和泉一般大気環境測定局）は多摩地域であるが光化学オキシダント濃度の点では中間的な位置づけである。

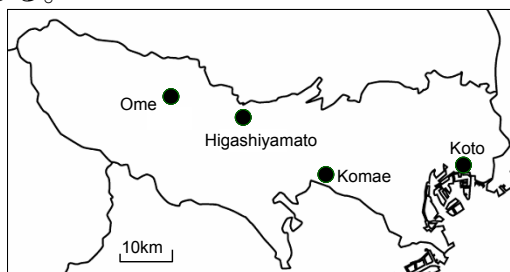


Fig.1 調査地点

2.2 PM_{2.5}連続測定及び成分分析

PM_{2.5}の連続測定はFig.1の4地点で実施した。測定に用いた装置は、Thermo Scientific社製 Model5030 SHARP モニターである。この装置はβ線吸収法に加え光散乱法の検出器を有しており、粒子状物質の濃度変化を捉えるのに適したものになっている。また、大気の湿度が高い場合には、サンプルガスを大気温度より最大+8°Cになるよう加熱し水分の影響を抑える機構を備えている。分粒装置はシャープカットサイクロンである。テープろ紙は、標準ではガラス繊維のものであるが、水溶性成分の分析においてはブランクが高いため、堀場製作所製のPTFE製フィルターTFH-01（篠原ら, 2008）を使用した。

2008年7月から、Fig.1の4地点においてSHARPによる測定を行った。一般環境大気測定局においては、測定機は室内に設置したが、天井から直管で大気を導入することが困難であったため、銅パイプを用いて屋外から大気を導入した。フィルター送りは、1時間ごととした。測定後のフィルターは回収後冷凍保存し、必要に応じ後の分析に供した。

成分分析のための連続測定機のPTFEテープろ紙は、スポットごとにカットし、超純水7mLを加え15分間超音波抽出した。これを、孔径0.45μmのディスクフィルターでろ過し分析試料とした。Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Mg⁺, Ca²⁺を日本ダイオネクス製イオンクロマトグラフDX-500で分析した。なお、水抽出にあたっては通常テフロンフィルタの水抽出時に必要とされるエタノール添加（環境省, 2007a）を行うとWSOCの測定が不可能になるため、エタノール添加無しでの抽出率を検討した。

WSOCの分析は、抽出液のうち4mLを分取して超純水9mLを加え、TOC計（Sievers社製900）で分析した。

2.3 フィルターサンプリング

SHARP モニターとローボリュウムサンプラーの一致性の確認のため、R&P 社（現 Thermo Scientific 社）製 FRM-2000 ローボリュウムサンプラーを用い、江東及び青梅で 2007 年度の夏季及び冬季にそれぞれ 11 日間、10 日間併行測定（24 時間採取）を行った。FRM では石英繊維フィルター（Pallflex 2500 QAT-UP）を用い、秤量条件は 25°C、50%RH とした。

次に、調査期間中の PM_{2.5} の化学組成及び OC 中の WSOC の割合を調べるため、江東及び東大和の 2 地点で、2008 年夏季及び 2009 年冬季に、FRM を用い、PM_{2.5} を石英繊維フィルターに午前 10 時～翌 9 時 30 分まで 24 時間採取した。採取期間は、2008 年夏季（7 月 28 日～8 月 9 日）と 2009 年冬季（2 月 2 日～2 月 13 日）で、2 地点でそれぞれ夏季 10 サンプル、冬季 7 サンプルを採取した。石英繊維フィルターは、1/4 にカットし、水溶性成分を同様に分析した。また、この石英繊維フィルターについては、更にポンチで 1cm² にくりぬき、サーマルオプティカル・リフレクタンス法により炭素成分（EC/OC）を分析した。使用した装置は、Sunset Laboratory 社製のカーボンエアロゾル分析装置である。温度、ガス雰囲気については IMPROVE 方式の条件（Chow et. Al., 2001）で測定した。

2.4 ガス成分濃度

O_x 等のガス成分濃度は東京都環境局の常時監視測定局データを用いた。江東については、2.4km 離れた江東区大島一般環境大気測定局のデータを使用した。

3. 結果及び考察

3.1 PM_{2.5} 連続測定機と FRM ローボリュウムサンプラーとの比較

Fig.2 に江東及び青梅における SHARP と FRM の併行測定結果を示した。SHARP の値は、FRM の採取時間に合わせた 24 時間平均値である。夏季及び冬季においても両者の値はよく一致した。β線吸収法では、夏季の高湿度時にフィルターや粒子が吸湿し測定値が高くなる可能性がある（長谷川ら, 2006b）。本測定における夏季の測定中は気温 30°C、湿度 70%程度の条件であったが、SHARP には吸湿の影響は見られなかった。

Fig.3 には、SHARP と TEOM の 1 時間値をプロットした。夏季の値はばらつきはあるものの、およそ 1:1 の関係が得られた。冬季には TEOM の値はやや小さくなる傾向にあった。これは SHARP は冬季には湿度が低いためフィルタの加熱は行われないのに対し、TEOM は冬季においても検出器が 30°C に保たれているため揮発により測定値が小さくなるためと考えられる。

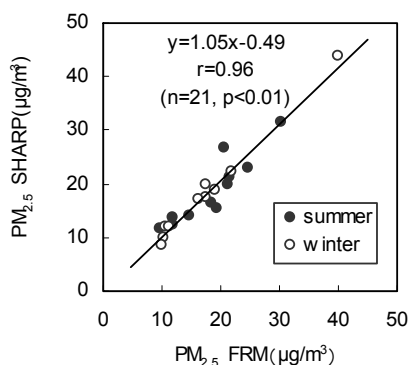


Fig. 2 SHARP と FRM による PM_{2.5} 質量濃度測定値の比較.

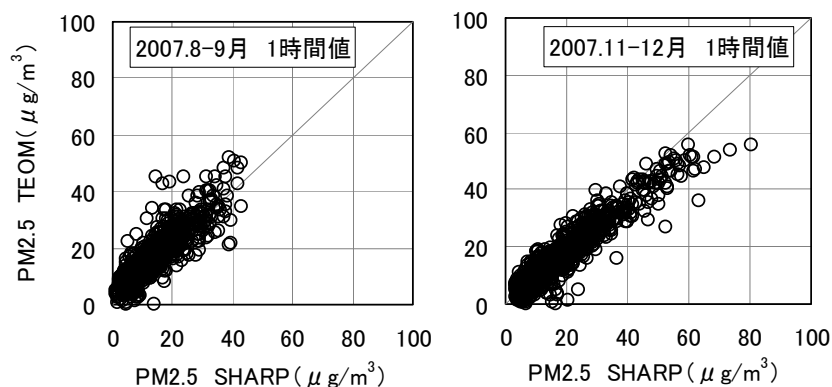


Fig. 3 SHARP と TEOM による PM_{2.5} 質量濃度測定値の比較.

3.2 水溶性成分分析におけるエタノールの効果

疎水性の PTFE フィルターの水抽出では、エタノールを添加するとされている（環境省，2007a）。ここでは、テープろ紙のスポットを 1/2 にカットし、それぞれ水のみとエタノール添加の場合で抽出してイオンクロマトグラフで分析した。6 試料の分析値の比の平均を Table 1 に示したが、抽出率には大きな差がなく、水抽出のみで分析が可能であることがわかった。なお、Mg²⁺ と Ca²⁺ については非常に低濃度のため誤差が大きくなったと考えられる。エタノール添加はイオンクロマトグラフ分析においてベースラインの変動の原因となるが、これを省略することにより、分析の精度向上も期待できる。また、同じ抽出試料で水溶性有機炭素の分析も可能であることがわかった。

Table 1 水抽出におけるエタノール添加の影響
(水のみ/エタノール添加、6 サンプルの平均).

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Ratio	1.0	1.0	1.1	1.3	1.2	1.2	1.0	1.0

3.3 FRM ローボリュームサンプラーで採取した PM_{2.5} の成分組成

Fig.4 にローボリュームサンプラーで採取した江東及び東大和における PM_{2.5} の成分分析結果を示した。それぞれ 2 地点で同時採取した夏季 10 サンプル、冬季 7 サンプルの平均である。濃度の高い成分は、EC、OC、NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻ であるが、NO₃⁻ は夏季には気温が高いためガス化するため（唐澤，2000，高橋ら，2008）粒子としてはほとんど観測されなかった。夏季の SO₄²⁻ はカウンターイオンである NH₄⁺ と合わせると PM_{2.5} の 40% 程度を占めていた。OC は水素や酸素を加えると 1.4 倍程度といわれており（環境省，2007b）、PM_{2.5} の 30% 程度を占めていることになる。したがって、PM_{2.5} 対策としては、これらの成分の削減が重要であることを示している。

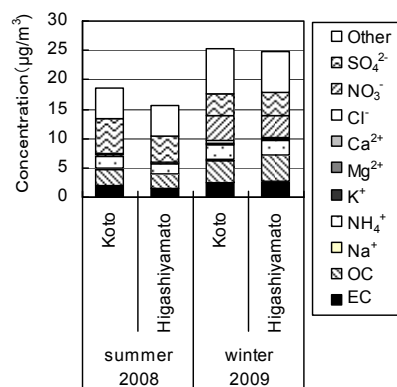


Fig. 4 江東及び東大和におけるPM_{2.5}の平均化学組成 (夏季: n=10) 冬季 (n=7).

Table2 には、EC, OC, WSOC 濃度及び OC に占める WSOC の割合を示した。数値は Fig.4 と同様平均値である。OC 中の WSOC の割合は 60~70%程度であった。Miyazaki et. al.(2006)は、2004年の東京都心部におけるPM₁中のWSOC/OCを夏季0.35、冬季0.20と本研究よりも小さい値を報告している。この差異の理由としてはEC/OCの分析法が異なることがある。Miyazaki et. al.(2006)が用いている光学補正を透過光で補正するサーマル・オプティカル・トラックスミッタンス法/NIOSH プロトコルは、本研究で用いた反射光で補正するリフレクタンス法/IMPROVE プロトコルよりもOCが高い値になるためである(長谷川ら、2006a, Chow et. Al., 2001)。もうひとつは、自動車排出ガス対策の進展により、一次排出のWIOC (Water insoluble organic carbon)がここ数年で減少している可能性がある。このことはFig.4に示したように、比較的都心に近い江東と郊外の東大和におけるEC濃度の差異はそれほど大きくないことから推察される。本研究と同様の炭素分析法を用いているKumagai et.al.(2009)の報告では、2005年から2006年の群馬県前橋におけるWSOC/OCを0.49-0.70としており、本研究の値と同レベルであった。

WSOC/OCの季節変化については、Miyazaki et. al.(2006)と同様、Kumagai et.al.(2009)もわずかに光化学活性の高い夏季の方が高いと報告しているが、Table 2の結果からは、季節、地点間に明確な差異は見られなかった。しかし、OC濃度は夏季より冬季の方が高く、冬季には光化学反応で生成される二次有機粒子以外の有機成分も多く存在していると考えられ、これらのWSOCへの寄与がある可能性が考えられる。

Table2 江東と東大和における炭素成分分析結果.

		EC µg/m ³	OC µg/m ³	WSOC µg/m ³	WSOC /OC
summer	Koto	2.1	2.7	1.6	0.57
2008	Higashiyamato	1.4	2.6	1.8	0.71
winter	Koto	2.5	3.7	2.5	0.67
2009	Higashiyamato	2.7	4.4	2.7	0.61

3.4 PM_{2.5} 連続測定結果と成分分析結果

以下に、季節別に結果と考察を記す。

3.4.1. 夏季

(1) PM_{2.5} 濃度とオキシダント濃度との関係

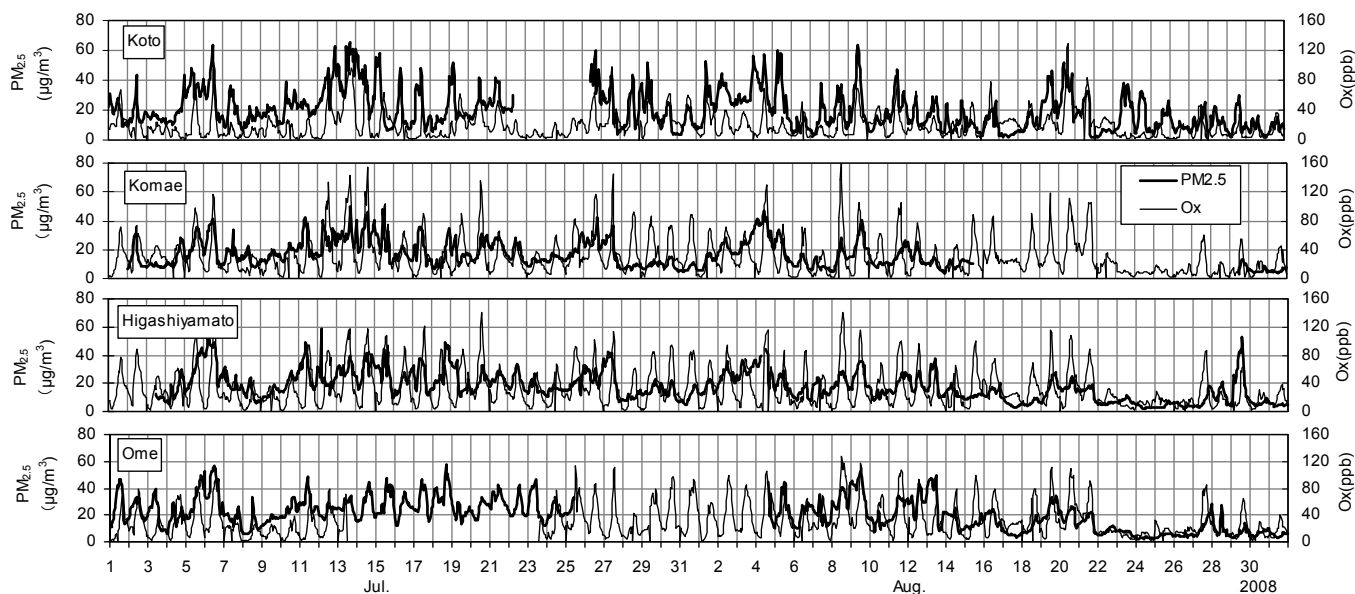


Fig.5 PM_{2.5} と O_x の測定結果 (1 時間値) 2008 年夏季

Fig.5 に、夏季の PM_{2.5} 及び O_x 濃度を 1 時間値で示した。O_x 濃度は、どの地点においても日中に高濃度になり夜間には低濃度になる大きな濃度変動を示している。一方、PM_{2.5} 濃度は O_x のような大きな濃度変動はないものの、O_x 高濃度日に濃度が高くなる傾向が見える。また、8/1～8/5 のように O_x 高濃度日が続くと右肩上がりに増加するように見える。

地点別では、8/23～8/26 に見られるように江東は他の地点に比べ PM_{2.5} 濃度が比較的高くなる傾向にあり、都心部の一次排出粒子が多いことが示唆された。多摩地域のなかで青梅は NO_x 濃度が最も低い地域であり一次排出される汚染物質は最も少ないと考えられるが、O_x 濃度や PM_{2.5} 濃度は東大和や狛江と同レベルであり、7月中旬や8月前半などはより高い場合も見られ、二次生成粒子の寄与が大きいと考えられる。

Fig.6 には、O_x 日最高濃度とその時の PM_{2.5} 濃度(1 時間値)との関係を示した。ばらつきはあるものの、各地点において相関係数 0.7 程度の相関があり (いずれも危険率 1% で有意)、O_x 高濃度時に PM_{2.5} 濃度が高くなることがわかる。

Fig.5 において O_x 高濃度日が続くと PM_{2.5} も濃度が上がっていくのは、O_x が高濃度になる気象条件、すなわち夏季の日中に日射があり海陸風循環が繰り返されるような場合に、海風により内陸部に輸送された汚染物質が夜間陸風により海方向に戻されること、また上空に残存した汚染物質が翌日に混合層に取り込まれることにより蓄積されていく現象 (若松, 2001, 早崎ら, 2008) が表れていると考えられる。また、高濃度 O_x が生成される条件で、有機物や SO₂ の酸化が促進され、PM_{2.5} が二次生成されている可能性も考えられる。

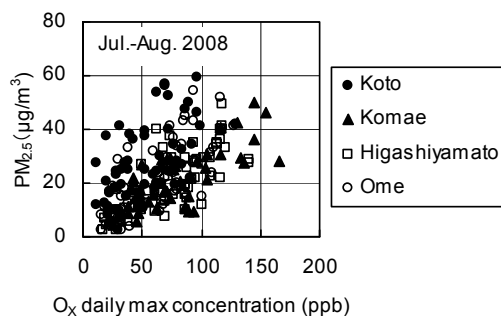


Fig.6 日最高 O_x 濃度とそのときの $PM_{2.5}$ 濃度との関係 (2008年夏季) .

(2) 二次生成粒子の挙動

O_x と $PM_{2.5}$ 濃度が低濃度であった2009年8月7日、高濃度日となった8月8日～9日、また低濃度となった8月10日のテープろ紙中の水溶性成分を分析した。Fig.7に、風向・風速、 O_x 及びNMHC濃度、 $PM_{2.5}$ 、 SO_4^{2-} 、WSOC、 Na^+ の濃度変化を示した。

8月7日、8日の風向風速を見ると日中に南の海風が進入しており、特に8日は風速が比較的弱く、狛江、東大和、青梅では O_x が高濃度に生成されていた。8月9日の日中は東よりの風であったが O_x 濃度は高かった。なお、 O_x 最高濃度の出現時間は4地点とも差異がなく、移流の影響は見る事ができなかったため、以下では O_x 濃度の差異を光化学反応の進行度の指標として検討することにした。

水溶性成分のうち、高濃度成分はFig.2と同様に、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、WSOCであった。4地点とも SO_4^{2-} 、WSOCの濃度変化は似ており、 O_x 濃度と同様に日中に高くなる傾向であった。 SO_4^{2-} 濃度は、概ねどの地点でも $PM_{2.5}$ 濃度の2割程度を占めていたが、WSOCについては地域差が見られた。すなわち、青梅ではWSOCは SO_4^{2-} と同程度か若干低い濃度レベルであったが、江東では SO_4^{2-} に比べ明らかに低濃度であった。すなわち、WSOCは O_x 濃度の高い地域で高濃度になっていた。

WSOCの前駆物質と考えられるNMHC濃度は、江東では南よりの風の時に高い傾向が見られ、発生源が南にあることを示唆していたが、他の地点では明瞭な傾向は見られなかった。なお、 SO_4^{2-} の前駆物質である SO_2 濃度は青梅のみで測定されているが、非常に低濃度(1ppb程度)であり、検討はできなかった。

SO_4^{2-} やWSOCのような二次粒子の挙動を検討するうえでは、沿岸部で主に排出される一次粒子と対比することが有効と考えられる。ここでは通常海塩由来で粗大粒子に多く存在する Na^+ を $PM_{2.5}$ においても一次粒子であると考え、Fig.7に示した。 Na^+ 濃度は海に近い江東では大きな値をとる場合が見られた。多摩地域では、概ね O_x 等と同様日中に高くなる変動を示し、気象要因による濃度変動であることを示している。しかし、その変動はWSOCのみならず SO_4^{2-} よりも小さく、 SO_4^{2-} についても大気中の二次生成で日中濃度が高くなっていることが考えられた。

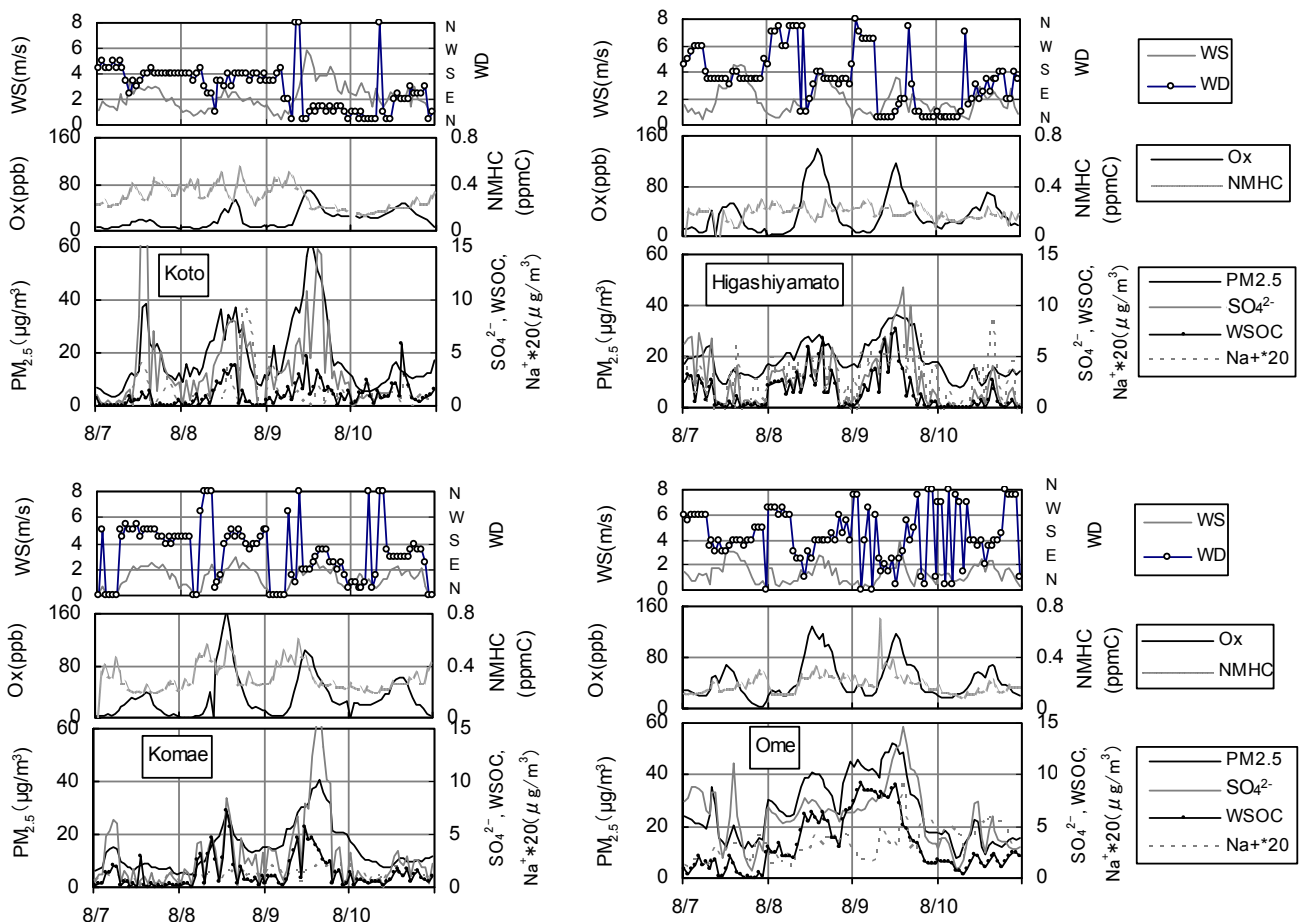


Fig.7 2008年夏季のPM_{2.5}, SO₄²⁻、WSOC、Na⁺、O_x及びNMHC、風向風速（1時間値）。

Fig.8には、日中O_x濃度が高くPM_{2.5}濃度の高いピークが見られた8月8日と9日のO_x濃度昼間平均値（5～20時）とその時のSO₄²⁻及びWSOC濃度を示した。O_x濃度については、都心部については一次排出NOとの反応でO_x濃度が減少していることも考えられるため、(1)式で計算されるポテンシャルオゾン(PO)（大原，2010）も示した。

$$PO = O_x + NO_2 - 0.1NO_x \quad (1)$$

ただし、狛江の8/8日のPOはNO₂に一部欠測があったため算出していない。SO₄²⁻濃度は青梅で最も高かったが、O_x濃度との明確な関連は見られなかった。一方、WSOC濃度は、8日の江東では1.5 µg/m³程度であったが、青梅では4.5 µg/m³程度と高かった。このことは、SO₄²⁻の酸化生成はO_x生成と同時に起こるような短時間の反応ではないが、WSOCについては、光化学反応が進んだ青梅の大気には多く含まれており、この地域内で酸化生成していると考えられる。その量は、江東と青梅のWSOC含有率の差異と仮定すると3 µg/m³程度であり、PM_{2.5}中の10%程度と考えられる。また、数10kmの範囲で酸化生成していることから、酸化反応は数時間のレベルで起きていると考えられる。8月9日には、SO₄²⁻もWSOCも8日に比べ濃度が高くなっているが、9日の朝には弱い北西よりの風があるため、8日に生成した物質に酸化生成されたものが上乗せされていたと考えられる。

関東地方で2008年夏季に行われた広域調査（箕浦ら，2010，関東地方環境対策推進本部大気環境部会浮遊粒子状物質調査会議，2010）においても、OC濃度やWSOC

濃度は南関東よりも北関東の方が高く、二次生成粒子によることを示唆しており、本研究の結果と整合する。

光化学反応による二次生成される有機粒子の成分としては、ジカルボン酸が多いことが報告されており (Satsumabayashi et al., 1990, 河村, 2006,) その前駆体のひとつとしては VOC が挙げられる。また、近年、植物燃焼由来の成分であるレボグルコサンが冬季の粒子中に高濃度で観測されており、関東内陸部や都市近郊においては冬季に濃度が高く、WSOC や K^+ との高い相関関係が報告されている (萩野ら, 2006, Kumagai et al., 2009)。 K は古くから都市廃棄物焼却施設から排出される粒子の指標元素 (溝畑ら, 1980) とされており、植物の燃焼由来が主と考えられている (米持ら, 2009)。Fig.9 には、ローボリュームサンプラーで採取した試料の WSOC と K^+ の相関関係を示した。冬季では都心においても正の相関関係が認められ、WSOC には植物の燃焼由来の成分が含まれる可能性がある。一方、夏は相関関係が認められなかった。これは、4 地点の連続測定機のテープろ紙の分析結果でも同様の傾向であった。したがって夏季の WSOC については、燃焼由来ではなく VOC 等の二次生成が主な生成要因であると考えられる。

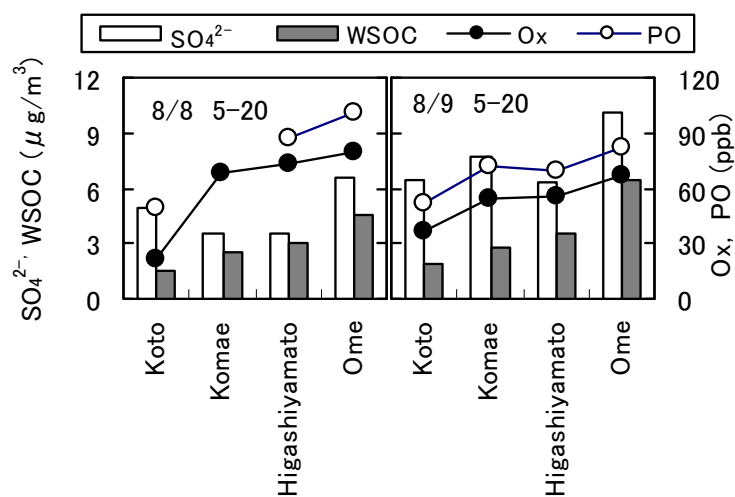


Fig.8 Ox, PO と SO_4^{2-} , WSOC との関係.
8/8 の狛江の PO は NO_2 が欠測のため計算できない

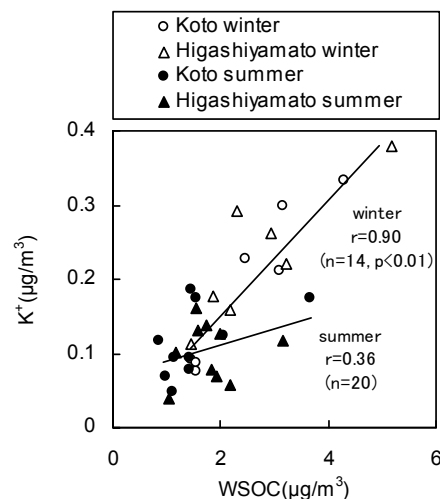


Fig.9 江東及び東大和において FRM ローボリュームサンプラーで採取した $PM_{2.5}$ 中の WSOC と K^+ との関係

3.4.2. 秋季

秋には、PM_{2.5}高濃度時には、PM_{2.5}濃度はNO_x濃度と相関のある場合が多く見られた (Fig.10)。NO_x濃度やSPM濃度は、初冬季に最も高濃度になるが、この季節には大気の混合層高度が低くなり拡散が抑えられるためである。したがってPM_{2.5}も同様であると考えられる。なお、10月から3月まではO_x濃度は低くなるため図には示していない。

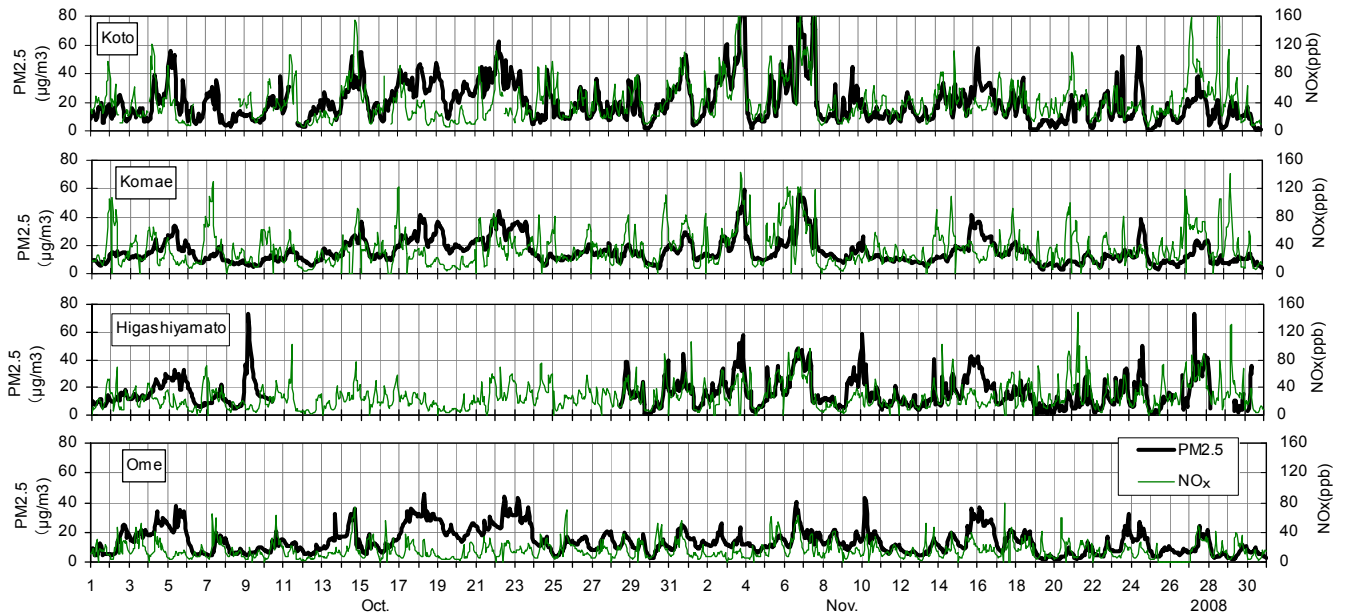


Fig.10 PM_{2.5} と NO_x の測定結果(1時間値) 2008 年秋季.

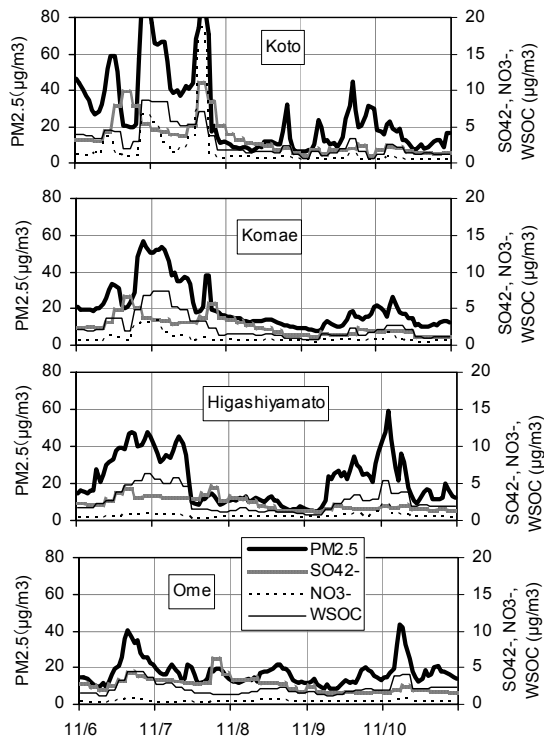


Fig.11 2008 年秋季における PM_{2.5} 及び成分分析結果

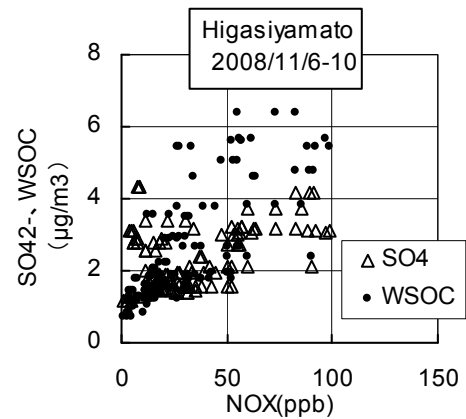


Fig.12 2008 年秋季における NO_x と PM_{2.5} 中 SO₄²⁻, WSOC との関係

PM_{2.5}濃度が高濃度から低濃度に変動した11月6日～9日の成分分析結果を Fig.11 に示した。江東では11月7日午後に硝酸塩が高濃度のピークが見えた。11月6日～7日にかけては、江東、狛江、東大和で高濃度となり、成分では硫酸塩、WSOCが主成分で硝酸塩濃度は低かった。Fig.10より、この期間のPM_{2.5}はNO_xとの相関も高いことがわかる。そこでNO_xとPM_{2.5}中の成分濃度の相関を見ると、硫酸塩よりもWSOCの方が高く (Fig.12)、濃度変動要因は有機粒子によるものと考えられた。これは、自動車排出ガス由来の有機粒子かバイオマス燃焼起源の粒子の可能性が考えられる。後者については、近年、粒子状物質中のレボグルコサン分析結果から、冬季にの寄与が大きいという報告 (萩野ら:2006、大須賀ら:2009) がある。

3.4.3. 冬季

冬季のPM_{2.5}も秋季と同様、NO_xとの相関が高い場合が多かった (Fig.13)。2月11日から14日の成分組成を Fig.14 に示した。

また、秋冬には、硝酸塩のピークによりPM_{2.5}が高濃度になる場合が観測された。図5に示した観測例のように、これは必ずしも4地点で同時に見られるわけではなく、より局地的なものであった。東大和と青梅には2月13日に硝酸塩のピークが見られたが、江東、狛江では見られなかった。硝酸塩のピークは秋季には江東だけで見られたように、局地的なものであった。

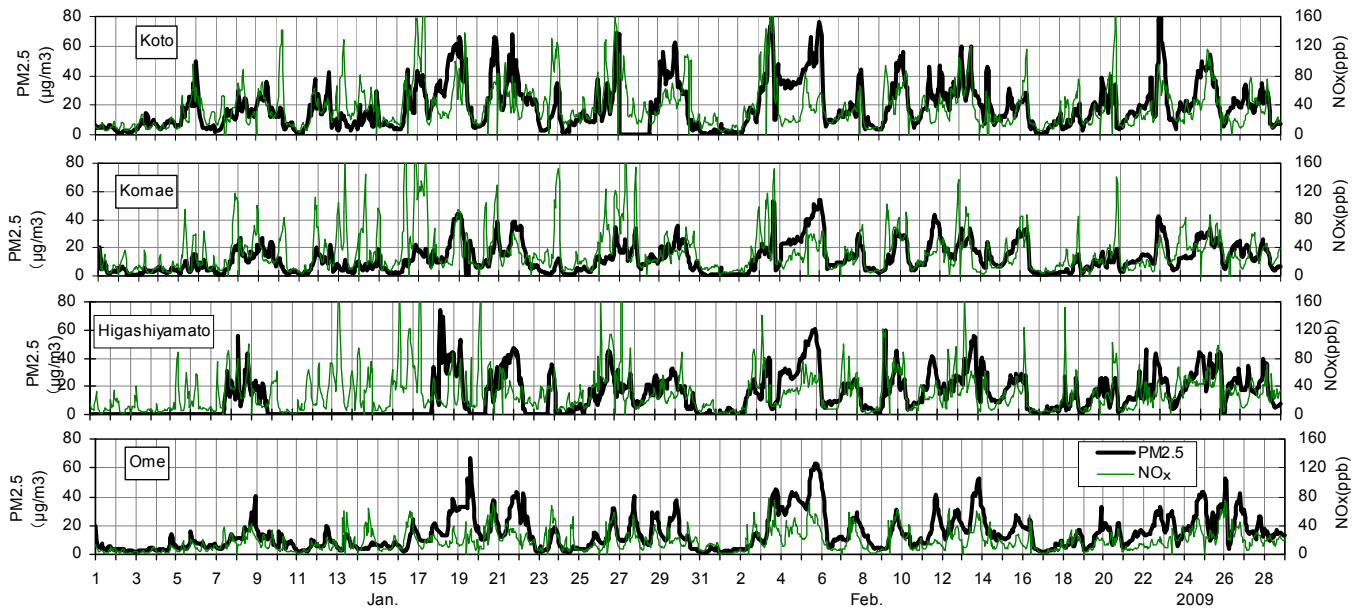


Fig.13 PM_{2.5} と NO_x の測定結果(1時間値) 2009年冬季.

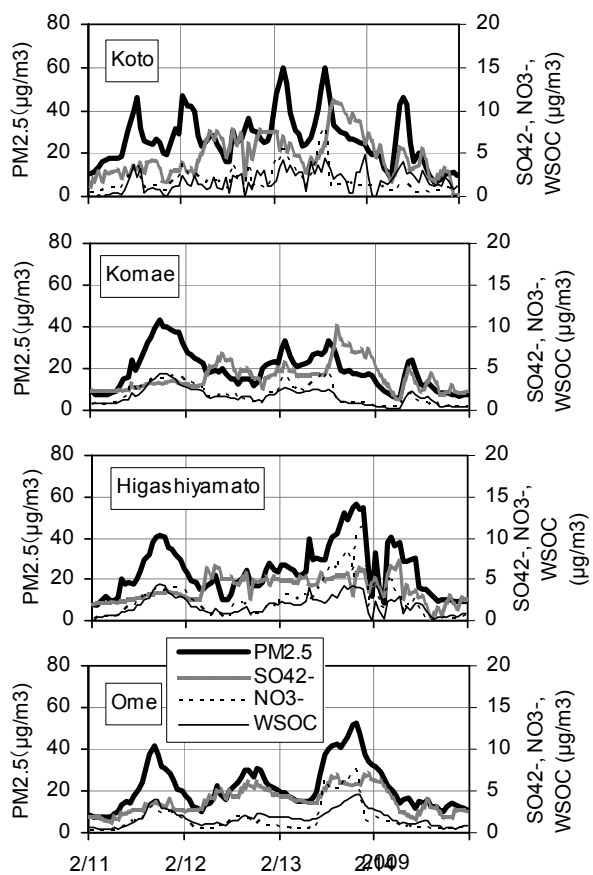


Fig.15 2009年冬季におけるPM_{2.5}及び成分分析結果

3.4.4. 春季

4月になると、Ox濃度が高くなってくるため、Fig.16には春季のPM_{2.5}とOx濃度を示した。夏季と同様に、Ox濃度が高い時にPM_{2.5}濃度も高くなる傾向が見えるが、2009年5月12日前後には、図6に示したように100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える高濃度PM_{2.5}が観測された。これはOx濃度との関係から見ても二次生成とは考えにくい。この時期の成分組成を分析しFig.17に示した。成分は硫酸塩の割合が特に高く、PM_{2.5}の質量濃度の25%程度を占めていた。春には、大陸に近い九州地方で煙霧と呼ばれる高濃度硫酸塩を含む粒子が問題になっている(山本ら:2008、山崎ら:2008)。Fig.18には、NOAA HYSPIRITを用いて、2009年5月13日5時東大和を起点として6日間の後方流流跡線解析を行った結果を示した。これによると関東地方には西日本方面からの気塊が流れてきており、国内・国外を含む広域移流の影響が表れている可能性が考えられた。

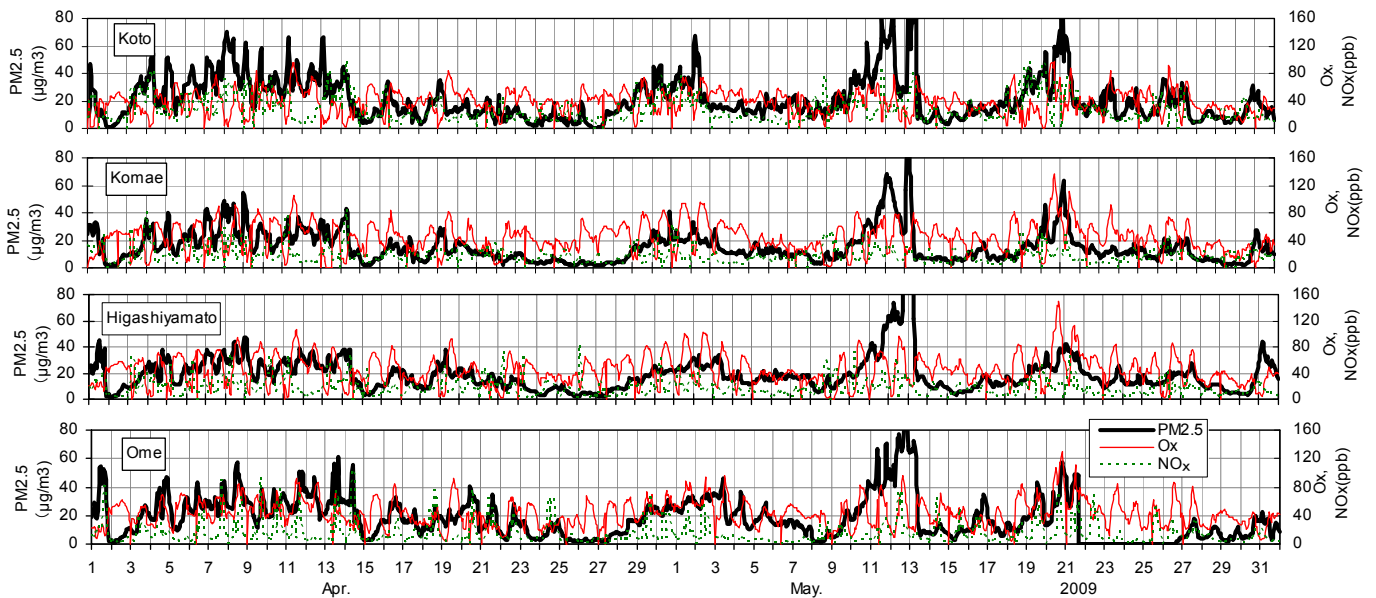


Fig.16 PM_{2.5}とOx、NO_xの測定結果(1時間値)2009年春季.

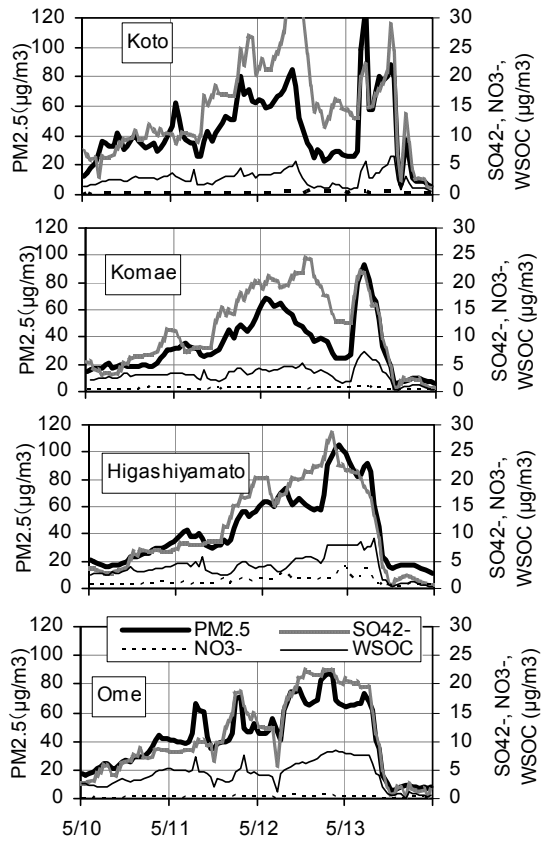


Fig.17 2009年冬季におけるPM_{2.5}及び成分分析結果

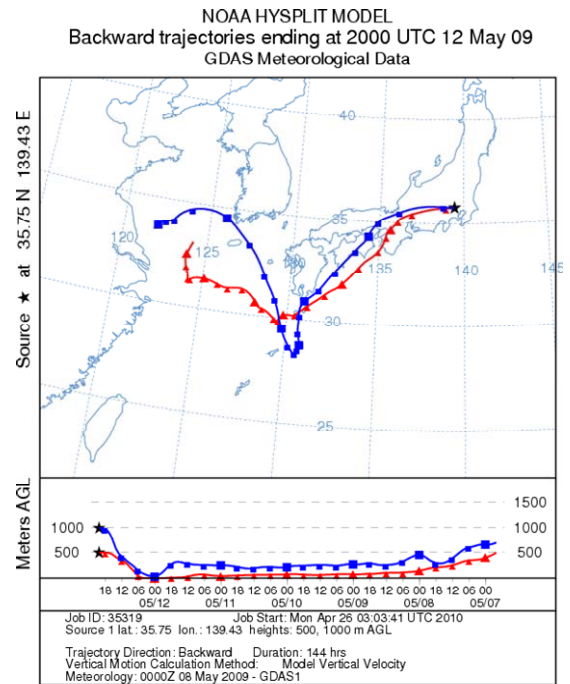


Fig. 18 2009年5月13日5時 東大和を起点とした後方流跡線解析
 ■:高度 1000m ▲:高度 500m

4. まとめ

東京都において、PM_{2.5} の連続測定及びそのテープろ紙の分析、FRM ローボリュームサンプラーによるPM_{2.5} の採取・分析を行い、のO_x濃度とPM_{2.5}及びSO₄²⁻、WSOCの関連を調査した。その結果次のことがわかった。

- β線/光散乱式のPM_{2.5}連続測定機による測定値は、FRMの測定値とよく一致した。TEOMは冬季に低い値になる傾向があった。
- β線/光散乱式のPM_{2.5}連続測定機に用いたPTFEテープろ紙はエタノールを添加せずに抽出分析が可能であった。
- 夏季のPM_{2.5}の濃度は、O_x高濃度が続くと高濃度になる傾向が見られた。SO₄²⁻もWSOC濃度もO_x濃度とともに上昇していたが、SO₄²⁻とO_xの関連は明確には見られなかった。一方、WSOCについては、O_x濃度が高く光化学反応の進行が進んだ地域において濃度が高くなる傾向が認められ、東京都内においても有機物の酸化による二次生成が起こっていると考えられた。今回解析した事例ではその量はPM_{2.5}の10%程度に及ぶと考えられた。WSOCとバイオマス燃焼の指標とされるK⁺の相関関係は冬には都心においても高かったが、夏には明確な関係は認められず、VOC等の二次生成であることを示唆していた。
- 秋季、冬季のPM_{2.5}濃度は、NO_xとの相関が高い場合が多かった。成分組成ではWSOC濃度がNO_x濃度と相関が高く、自動車排出ガスあるいはバイオマス燃焼由来の有機粒子と考えられた。また、硝酸塩が主のピークも観測されたが、局地的なものであった。
- 春季には全体としてはO_x濃度との関連が見られたが、100 μg/m³を越える高濃度のPM_{2.5}が観測され、これについては硫酸塩濃度が高いこと、流跡線解析から広域移流の影響と考えられた。

参考文献

- Chow, J.C., Watson, J.G., Crow, D., Lowenthal, D. G. and Merrield, T., Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements, *Aerosol Sci. Technol.*, **34**, 23-34 (2001)
- 萩野浩之ら、さいたま市における初冬季の微小粒子中のレボグルコサンと炭素成分、エアロゾル研究, **21**(1)p.38-44(2006)
- 長谷川就一, 若松伸司, 田邊潔, 小林伸治: 都市域におけるエアロゾル中炭素成分の実態, エアロゾル研究, **21**, 312-321 (2006a)
- 長谷川就一, 高橋克行, 西川雅高, 若松伸司: 冬季および夏季のPM_{2.5}モニタリング装置の並行測定試験, 大気環境学会第47回年会講演要旨集, 1D1024 (2006b)
- 早崎将光, 大原利眞, 黒川純一, 鷲野伊津志, 清水厚: 2007年5月8-9日に発生した広域的な光化学オゾン汚染: 観測データ解析, 大気環境学会誌, **43**, 225-237 (2008)
- 日置正, 中西 貞博, 向井 人史, 村野 健太郎: 日本海沿岸で粒径別連続採取したエアロゾル中の水可溶性イオン種および微量金属成分による長距離輸送現象の解析, エアロゾル研究, **21**, 160-175 (2006)
- 環境省: 大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})測定暫定マニュアル(改訂版)(2007a)
- 環境省: 微小粒子状物質暴露影響調査報告書, pp.156 (2007b)
- 関東地方環境対策推進本部大気環境部会浮遊粒子状物質調査会議: 平成20年度浮遊粒子状物質合同調査報告書 (2010)
- 唐澤正宜: SPMの挙動解析, 豊田中央研究所R&Dレビュー, **35**, 21-30 (2000)
- 河村公隆: 大気中に存在する有機エアロゾルの組成分布と変質, 地球化学 **40**, 65-82 (2006)

- 近藤豊, 竹川暢之, 小池真, 宮崎雄三, 駒崎雄一: 都市域における炭素性エアロゾル生成過程, *エアロゾル研究*, **21**, 287-296(2006)
- Kondo, Y., Miyazaki, Y., Takegawa, N., Miyakawa, T., Weber, J. Jimenez, J. L. Zhang, Q. and Worsnop, D. R.: Oxygeneated and water-soluble organic aerosol in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, **112**, D01203 (2007)
- Kondo, Y., Takegawa, N. Matsui, H., Miyakawa, T., Koike, M., Miyazaki, Y., Kanaya, Y., Mochida, M., Kuwata, M., Morino, Y. and Shiraiwa, M., *J. Meteor. Soc. Japa.*, **88**, 597-624 (2010)
- Kumagai, K., Iijima, A., Tago, H., Tomioka, A., Kozawa, K. and Sakamoto, K.: Seasonal characteristics of water-soluble organic carbon in atmospheric particles in the inland Kanto plain, Japan, *Atmos. Environ.*, **43**, 3345-3351(2009)
- 箕浦宏明, 森川多津子, 下紳朗, 島田悟, 大須賀肇太, 岡本敬義, 佐藤慎平, 坂本和彦, 小林伸治: JATOP PM_{2.5} 広域観測, 第 51 回大気環境学会年会講演要旨集, 535 (2010)
- Minoura, H., Takahashi, K., Chow, J. C. and Watson, J. G. : multi-year trend in fine and coarse particle mass, carbon, and ions in downtown Tokyo, Japan. *Atmos. Environ.*, **40**, 2478-2487 (2006)
- Miyazaki, Y., Kondo, Y., Takegawa, N., Komazaki, Y., Fukuda, M., Kawamura, K., Mochida, M., Okuzawa, K. and Weber, J.: Time-resolved measurements of water-soluble organic carbon in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, **111**, D23206 (2006)
- 溝畑朗, 真室哲雄: 境における待機浮遊粒子状物質中の諸元素の発生源の道程 (I), *大気汚染学会誌*, **15**, 198-207 (1980)
- 中西貞博, 日置正, 筒井剛毅: 幹線道路沿線における微小粒子の挙動に関する研究—微小粒子中の成分の経時変化(I)—, *京都府保環研年報*, **46**, 54-57 (2001)
- 大原利眞編: 光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究, 国立環境研究所研究報告, **203**, pp.159 (2010) Satumabayashi, H., Kurita, H., Yokouchi, Y. and Ueda, H., *Atmos. Environ.*, **24A**, 1443-1450 (1990)
- 大須賀肇太ら、大気中微小粒子中のレボグルコサンと炭素成分に関する調査、第 50 回大気環境学会年会講演要旨集、p.526(2009)
- 篠原政良, 水野祐介, 村尾直人, 太田幸雄: 夏季における PTFE/不織布メンブレンフィルタを用いたβ線吸収法及び FRM-LV 標準測定法による PM_{2.5} の計測, *大気環境学会誌*, **43**, 301-306 (2008)
- 高橋克行, 箕浦宏明, 國見均, 坂本和彦: 東京都心の微小粒子と成分濃度の長期 (1994-2004) 変動, *大気環境学会誌*, **43**, 315-322 (2008)
- 竹内浄, 井上俊明: テープろ紙を用いた川崎市における SPM 高濃度時の無機粒子の二次生成に関する研究, *大気環境学会誌*, **42**, 209-218(2007)
- 東京都環境局: 平成 20 年度大気汚染常時測定結果のまとめ(2010)
- 山本重一ら、福岡県における硫酸イオン濃度の推移について、第 49 回大気環境学会年会講演要旨集、p.286(2008)
- 山崎誠, 皆川孝子: PTFE テープろ紙上の硫酸塩を用いた福岡市における高濃度現象の事例解析, 第 49 回大気環境学会年会講演要旨集, 285 (2008)
- 米持真一, 梅沢夏実, 松本利恵, 武藤洋介: 騎西・鴻巣地域における秋から初冬季の PM_{2.5} 汚染実態, *埼玉県環境科学国際センター報* 第 1 号, 100-105 (2000)
- 米持真一, 梅沢夏実, 磯部充久, 松本利恵, 深井順子, 城裕樹, 関根健司, 相沢和哉: マルチカスケードインパクト (MCI) サンプラーを用いた近年の道路沿道と一般環境における粒子状物質 (PM_{2.5} 及び PM_{2.5-10}) の比較, *大気環境学会誌*, **44**, 211-221(2009)
- Viana, M., López, J. M., Querol, X., Alastuey, A., García-Gacio, D., Blanco-Heras, G., López-Mahía, P., Piñeiro-Iglesias, M., Sanz, M. J., Sanz, F., Chi, X. and

Maenhaut, W. : Tracers and impact of open burning of rice straw residues on PM in Eastern Spain, *Atmos. Environ.*, **42**, 1941-1957 (2008)
若松伸司 : 都市・広域大気汚染の生成機構解明に関する研究, 大気環境学会誌, **36**, 125-136 (2001)