

微小粒子状物質検討会
研究成果報告書

JATOP大気観測について

(財)日本自動車研究所 エネルギー・環境研究部

森川 多津子

JATOP大気観測について

1. JATOPのPM_{2.5}広域観測

JATOP(Japan Auto-Oil Program、経済産業省補助事業、2007年度～)ではPM_{2.5}の挙動を把握するため、夏季観測として、平成20(2008)年7月28日から8月11日まで南関東7カ所(千葉県浦安市、東京都千代田区九段、さいたま市埼玉大学構内、加須市騎西町埼玉県環境科学国際センター、東京都渋谷区代々木公園、八王子市首都大学東京構内、つくば市国立環境研究所内)で、冬季観測として平成21(2009)年11月23日から12月9日まで南関東4カ所(千葉県浦安市、東京都千代田区九段、さいたま市埼玉大学構内、加須市騎西町埼玉県環境科学国際センター)で大気観測を実施した(図1-1)。



夏季観測(7ヶ所○+●)
冬季観測(4ヶ所○)

図1-1 観測地点

測定項目は、表1-1に示すようにデニューダによるガス・粒子同時捕集、PM_{2.5}フィルタ捕集、PM_{2.5}化学成分のナイトレート(NO₃⁻)・サルフェート(SO₄²⁻)・カーボン等の自動計測、NO_x、O₃等の前駆体ガス、VOC捕集、等である。

表 1-1 観測項目

PM	フィルタ採取	粒子状物質	質量	湿度35%、50% 24時間調湿後に電子天秤法計測	
			化学組成	水溶性イオン	イオンクロマト分析
炭素成分	IMPROVE法によるCarbon Profile計測				
元素	中性子放射化分析				
その他	Levogluconan分析、14C分析				
自動計測	ガス状物質	デニューダ法による硝酸ガス、アンモニア、塩素ガス計測			
	化学組成	質量	TEOM法による連続計測		
		ナイトレート	ナイトレートモニタ		
		サルフェート	サルフェートモニタ		
		炭素成分	カーボンモニタによるEC,OC計測		
AMS (Aerosol Mass Spectrometer)によるPM1化学組成連続計測					
ガス	NO, NO ₂	化学発光法による連続計測			
	O ₃	紫外吸収法による連続計測			
	VOC	キャニスターによる大気採取とガスクロマトグラフによる分析			
気象	気温・湿度	半導体センサーによる連続計測			
	風向・風速	超音波風速計による連続計測			
	上空気象	低層ゾンデーによる風向・風速、温度・湿度計測 (夏季観測)			
その他	ヘリコプター観測	上空の粒子数濃度、NO, NO ₂ , O ₃ , VOC測定 (夏季観測)			

2. 観測期間中の汚染物質の輸送

南関東に約250局ある常時監視局の風向・風速のデータを用い、距離2乗で地表付近の風の流れを2次元情報として得た。これを利用して夏季と冬季の観測期間中の汚染物質の輸送を考察した。

図2-1に夏季観測の期間の各測定点に至る後方流跡線解析の結果を示す。各図の下に示す日時は、気塊が各測定局に到達した日時を示し、流跡線の長さは24時間の移動距離を示す。PM_{2.5}の24時間採取は平成20(2008)年7月29日9時に開始し、8月5日9時に終了した。この期間の前半は図に示すように東風が卓越していた。これが一転して8月2日9時に至る24時間前の流跡線は、南風に変わっている。この時点から7カ所の測定局でのPM_{2.5}濃度も高濃度状態となり、採取したPM_{2.5}成分は後述するようにSO₄²⁻が多く含まれていた。

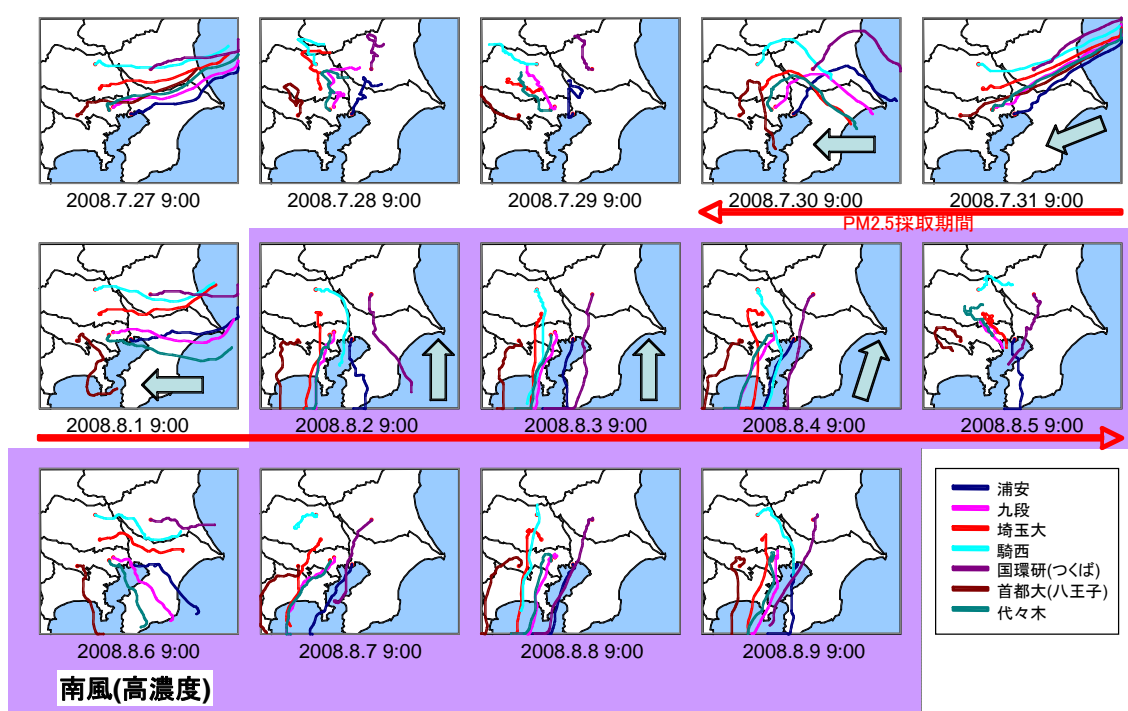


図2-1 平成20(2008)年夏季PM_{2.5} 24時間採取観測期間前後の風の流れ

一方、平成21冬季の風の流れは、図2-2に示すように観測期間である平成21年11月23日から12月7日にかけてほぼ北風を示していた。ただし、高濃度が観測された11月27日、12月2日、5日(図中ハッチングした部分)の風向は、東風がやや入った状態であった。

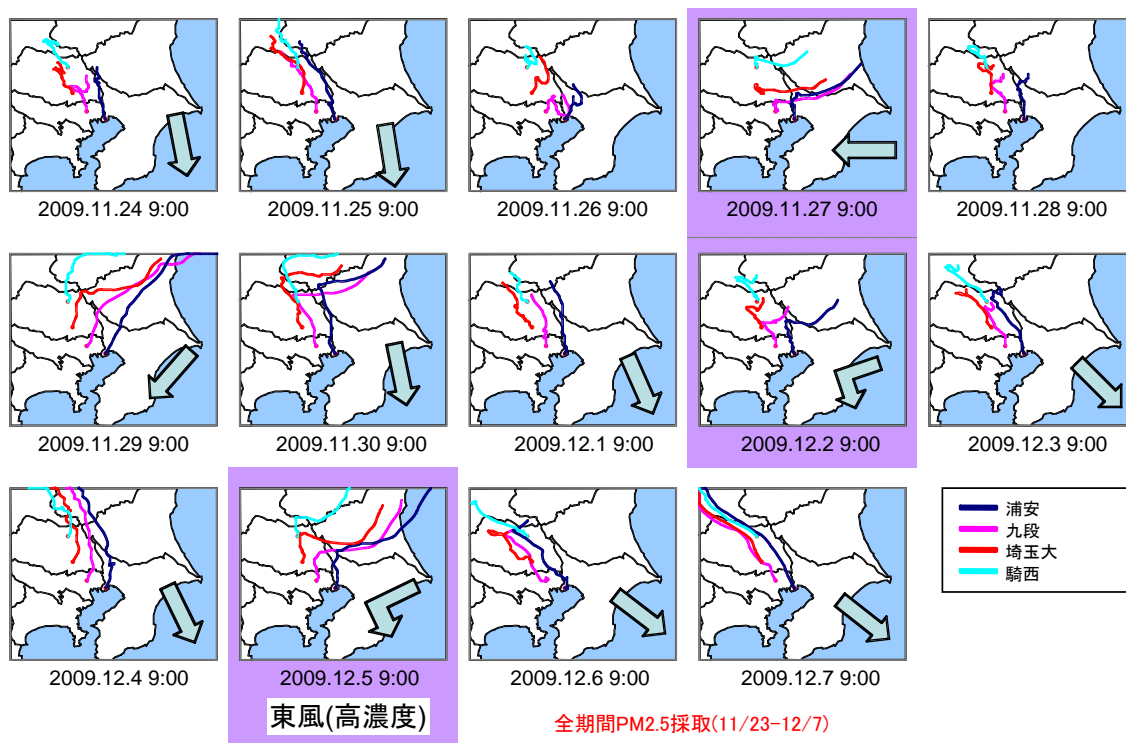


図2-2 平成21(2009)年冬季PM_{2.5} 24時間採取観測期間前後の風の流れ

3. PM_{2.5}質量濃度

夏季と冬季とは卓越風向が大きく異なる。しかしPM_{2.5}質量濃度は、図3-1に示すように、浦安から騎西までの4局間で濃度の差が共に少なく、日変化による濃度変動が見られている。ここで、PM_{2.5}質量濃度は、夏季・冬季ともに24時間採取後に50%室温で24時間調整した後の質量を示している。

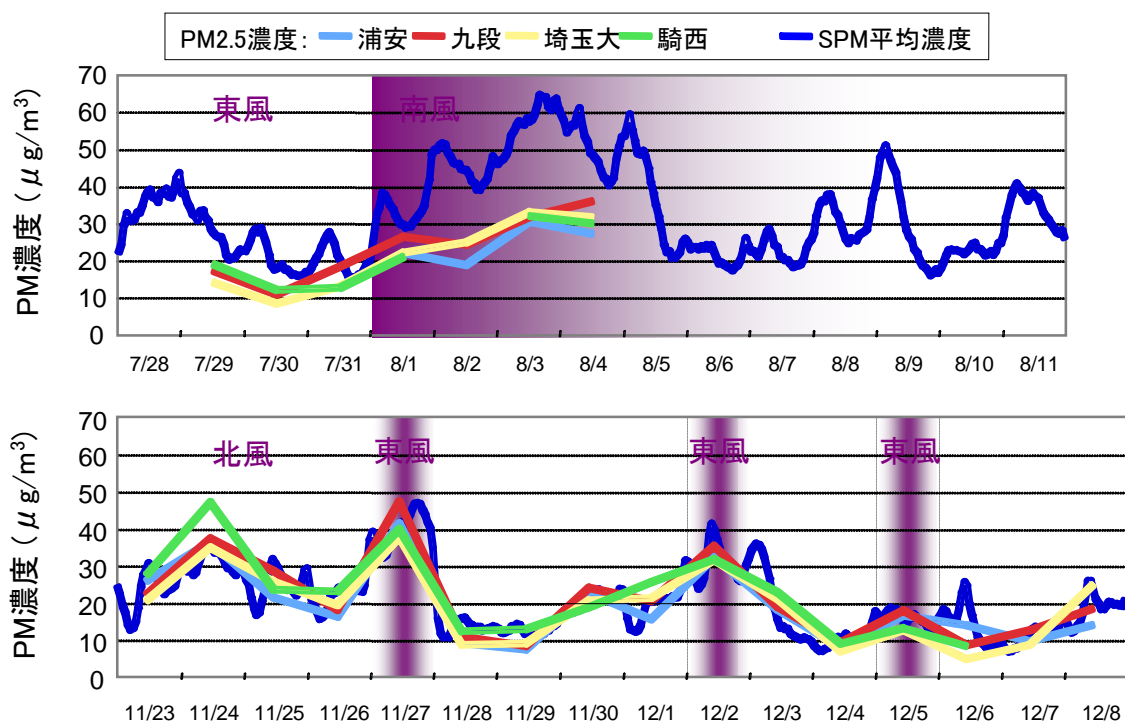


図3-1 観測したPM_{2.5}濃度と南関東平均のSPM濃度の時間変化

南関東全体のSPM濃度(沿道局を除く約200局の常時監視局データから空間展開して得た平均濃度)と比較すると、冬季はSPM濃度とPM_{2.5}濃度に大きな差は見られていない。PM_{2.5}の質量濃度はSPMの70-80%に相当することを考慮すると、冬季に4局のPM_{2.5}南関東平均SPM濃度が一致した結果は、4局が南関東全体よりも20-30%高めの地域であったものの、南関東全体が空間的な均一な濃度勾配を保ちつつ、気象による日変化を示していた結果と考えられる。4局のPM_{2.5}濃度と風速との関係は、図3-3に示すように、きれいな逆相関関係が見られていた。

これに対し、図3-1に示す夏季の結果は、特に南風に変化した8月2日以降、SPM濃度とPM_{2.5}濃度との乖離が出ている。東風時と南風時の典型的なSPM空間濃度分布の違いを図3-4に示す。南風の侵入により北部のSPM濃度が増加し、8月2日前後でPM濃度の空間分布が大きく異なった。東風が卓越した7月29日は、図3-4左の破線で囲んだ地域である南部の東西に長い地域で高濃度となった。一方、南風が卓越した8月3日は、埼玉県西部の南北に長い地域で高濃度が見られた。後者の粒子成分は、SO₄²⁻が多い特徴があった。PM_{2.5}濃度と風速との関係は、夏季には図3-2に示すように風速との相関も悪く、風による物理的な拡散が支配した冬季に対して、光化学二次粒子生成の影響を受けた北部高濃度化の過程が推察された。

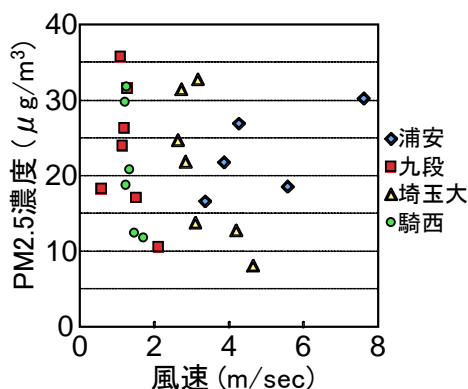


図3-2 PM_{2.5}濃度と風速との関係(夏季)

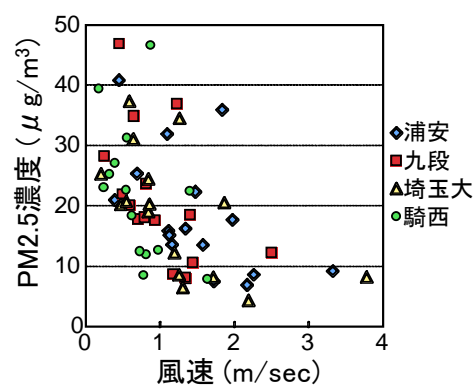


図3-3 PM_{2.5}濃度と風速との関係(冬季)

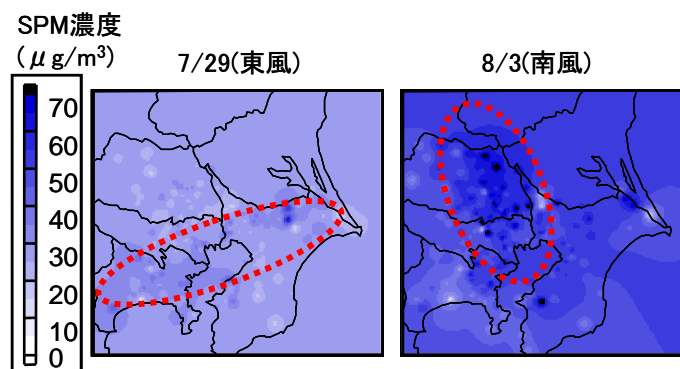


図3-4 SPMの空間分布

4. PM成分

夏季・冬季のPM成分の測定地域による違い、および高濃度時に卓越する成分をまとめ、図4-1に示す。夏季の成分は、浦安を除き、 SO_4^{2-} とOCが主要な成分で地域による大きな違いが無い点、南風が卓越した高濃度時には SO_4^{2-} の割合が大幅に増える点が明らかとなった。これまで述べてきたように、粒子採取は24時間であるため、 NO_3^- や Cl^- の濃度は検出できなかった。さらに、OC等の揮発性の高い物質も含め、一部の成分は24時間サンプリング中に揮発した可能性がある。

このような揮発性物質のガス-粒子平衡を調査するために、デニューダを用いたガス・粒子採取を同時に実施している。図4-2は、平成20年7月29日から8月4日(サンプリング終了は、5日9時)の24時間採取した試料と、3時間ごとにデニューダ観測した結果を示したものである。各無機イオン成分の7日間の最大値・最小値と平均値を黒で示し、24時間サンプリングに対応した3時間ごとのデニューダ観測から得られた日最大値・最小値、平均値を赤で示した。なお、スケールを一致させるため、 NH_4^+ は濃度を1/5で表示するとともに、 SO_4^{2-} は1/10で表示している。

この結果から、主要成分である NH_4^+ と SO_4^{2-} は、浦安を除き大きな差は無かったが、 Cl^- や NO_3^- 等揮発性の高いイオンは、大きな食い違いが出た。さらに、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等の金属イオンも24時間採取で過小となった。

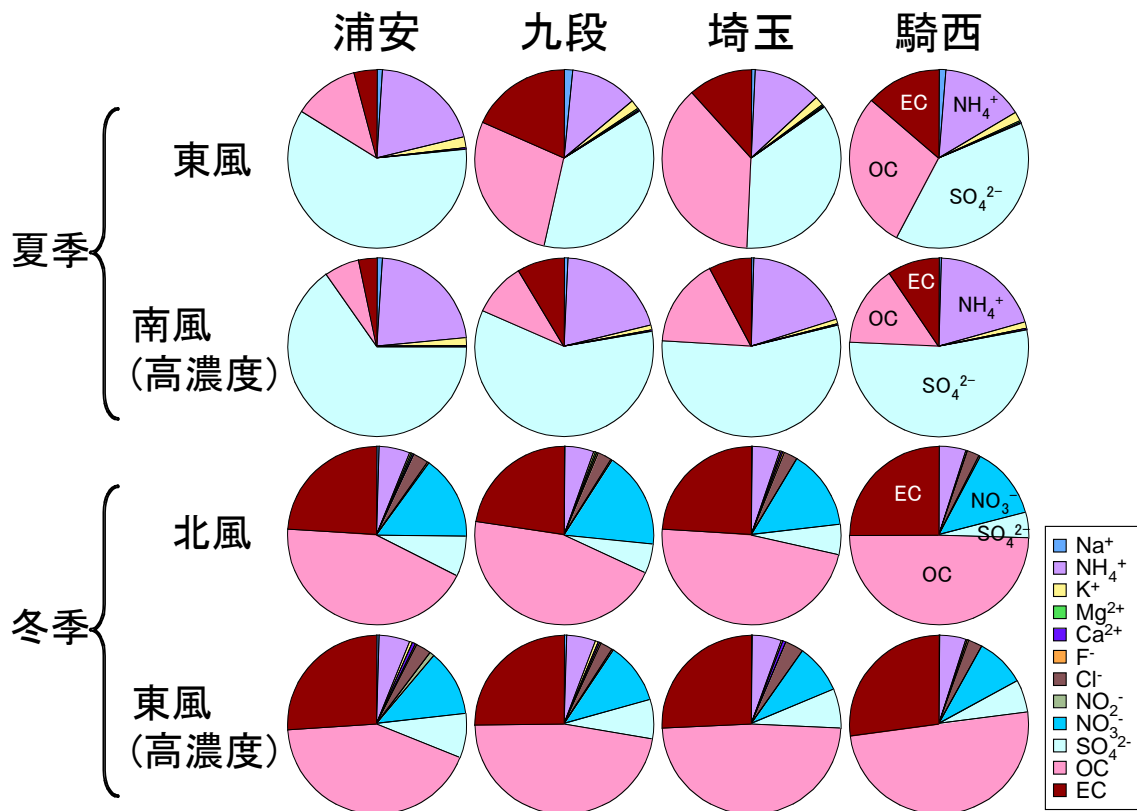


図4-1 PM成分のまとめ

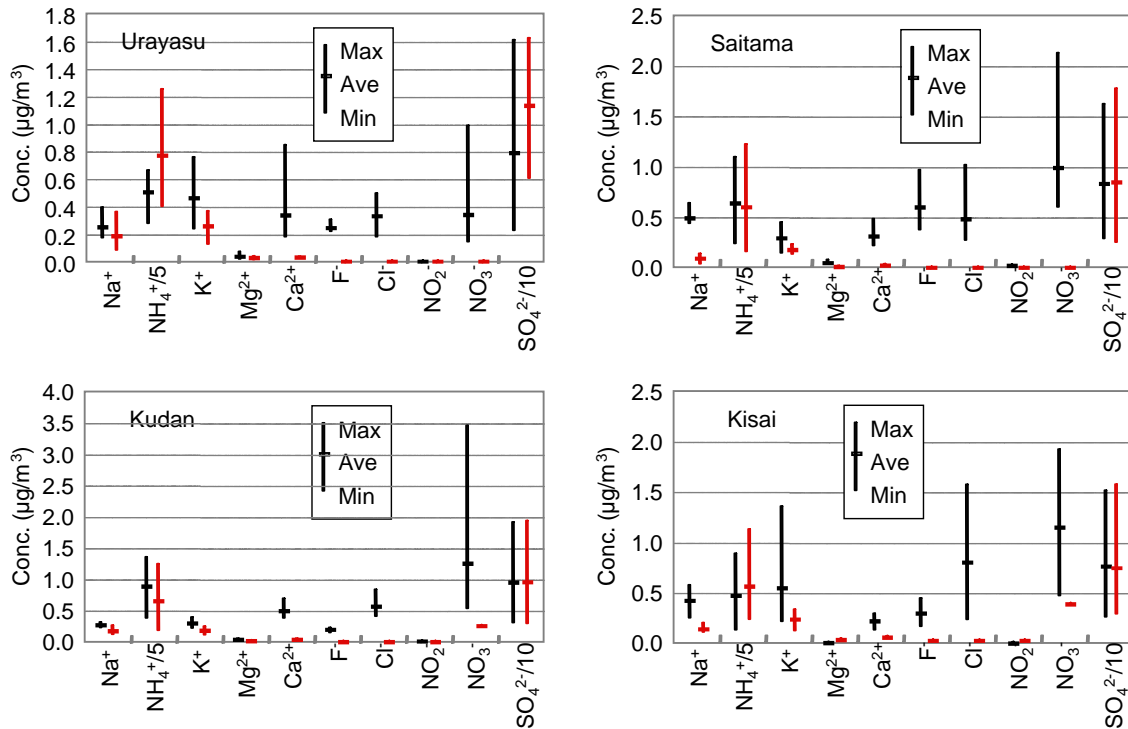


図4-2 採取時間の違いによる濃度差 (夏季観測)
(日最大値・最小値・平均値の比較、黒:3時間、赤:24時間)

一方、図4-1に示すように冬季はOCが主な成分で、ついでEC, NO_3^- が主要成分となり、高濃度時に増える特徴的な成分は無いことが分かった。また、冬季も地域による大きな違いは見られなかった。

冬季のサンプリング時間によるアーティファクトを、図4-3に示す。冬季のデニューダ観測は、ガス化する濃度が夏季と比較して少ないと考えられたため、日中は6時間、夜間は12時間採取とした。平成21(2009)年11月28日から12月4日の、期間内の日最大値・最小値と平均値を比較した。また、スケールを合わせるため Cl^- は1/2の濃度で、 NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} は1/10の濃度でプロットした。この結果は、夏季と対比的で、ガス化している Cl^- (HCl)や NO_3^- (HNO_3)等が粒子に凝縮するため24時間採取の試料では高い濃度となった。このようなガス-粒子化の作用もあり、冬季は夏季と比較して粒子中に NO_3^- が多く存在している。

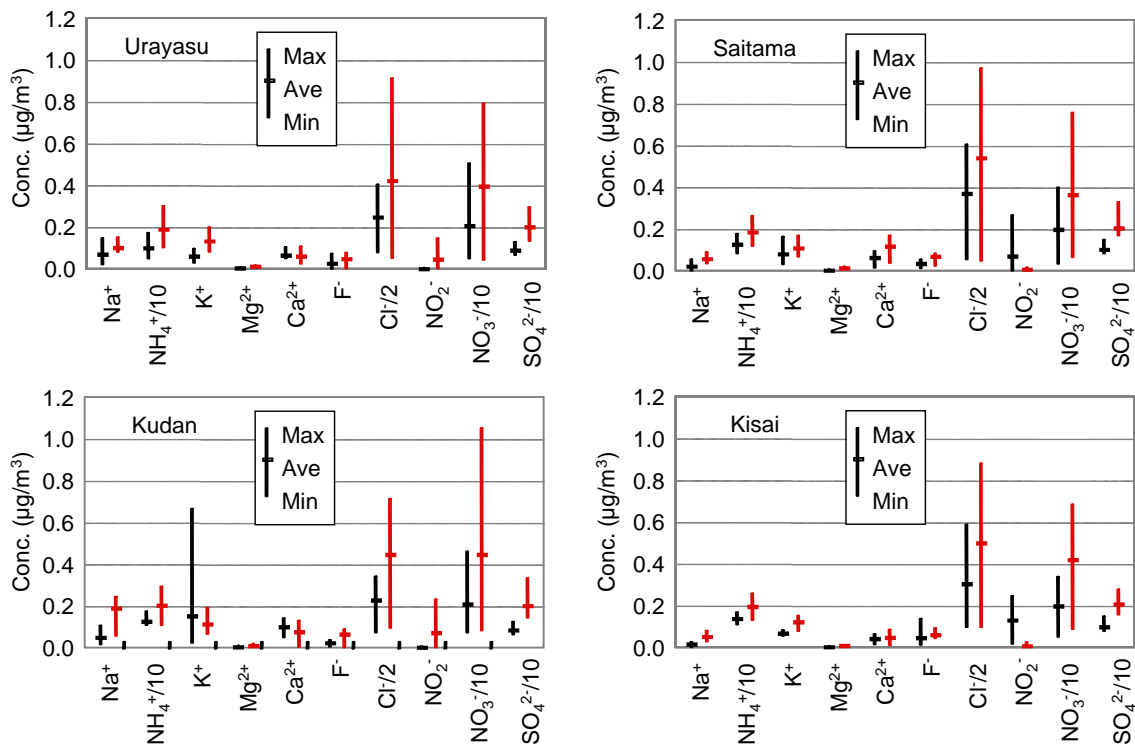
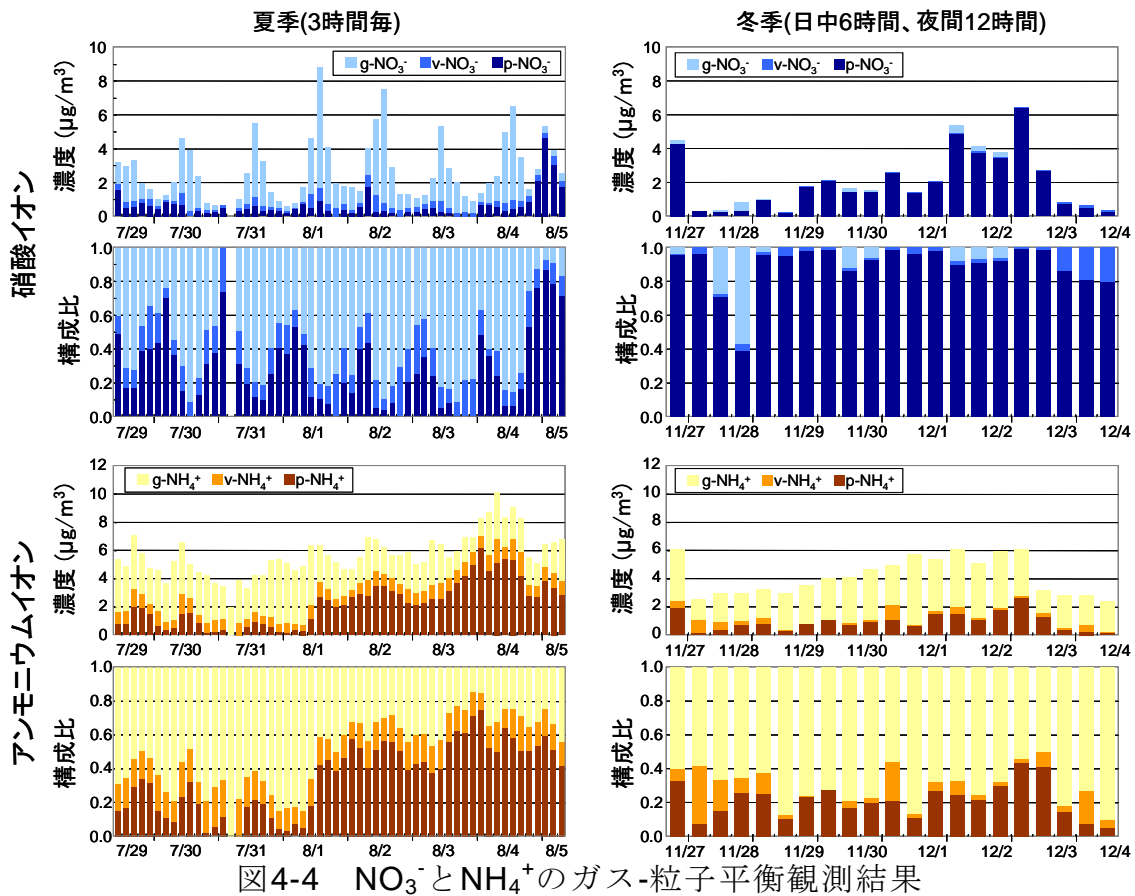


図4-3 採取時間の違いによる濃度差 (冬季観測)
 (日最大値・最小値・平均値の比較、黒:3時間、赤:24時間)

このように揮発性成分は、気温によりガス-粒子の平衡がずれる。図4-4は、デニューダ観測より得られた NO_3^- と NH_4^+ のガスおよび粒子の濃度を示す。なお、図4-4の凡例でgと記したものは、ガス状に存在するもので、デニューダ中の濃度を示す。また、pはフィルタに採取された粒子中に含まれる濃度である。vはフィルターの下流に挿入したガス吸着剤を塗布したフィルタに吸着した濃度を示し、フィルタから気化した成分を示す。よって、 $\text{p}+\text{v}$ が粒子として存在する濃度である。

この結果から、夏季の日中にガス状 NO_3^- 濃度が上昇しガス化する傾向、また夜間にはその割合が低下し、粒子として存在する傾向が見られた。構成比からは日中では約8割がガスとして存在し、夜間には5-6割が粒子となる。また、降雨があった8月5日は他と異なり、日中でも粒子として存在する割合が多い結果となり湿度依存性が示された。一方、冬季は NO_3^- 濃度に明確な日変化が見られず、約8割が粒子として存在する状態が確認できた。

一方、 NH_4^+ については、夏季観測前半ではガス状で存在する割合が高く3割程度が粒子として存在していたが、8月1日以降、カウンターイオンである SO_4^{2-} 濃度増加に伴い粒子の割合が6割程度に増加した。冬季はガス粒子合わせて濃度が低く、ガス状で存在する割合が高かった。これは、冬季の SO_4^{2-} 濃度が低いこと、 NH_4^+ の生成が少なくなることによるものと考えられる。



5. PM中の炭素成分の挙動

自動車排気と関連の深い炭素成分について、熱光学式炭素分析計でカーボンプロファイルを計測した。これは、図5-1に示すように、石英繊維フィルタに採取した粒子をHe雰囲気中で加熱して気化する成分を加熱温度とともに測定する。

Graph was given by J.G.Watson@DRI

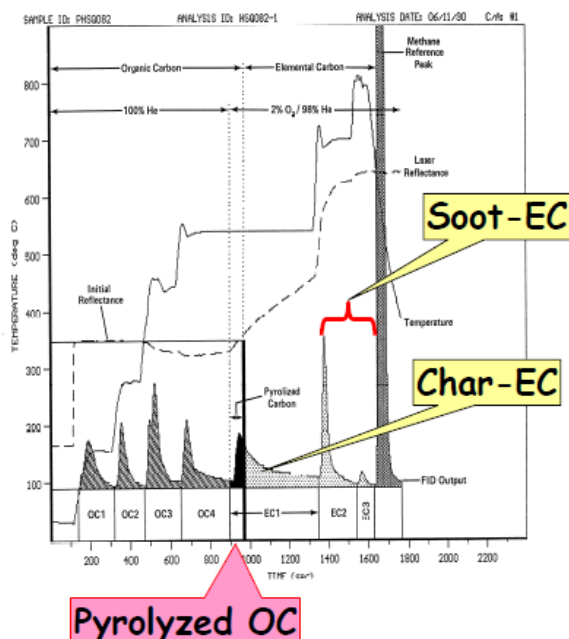


図5-1 熱光学式炭素分析と新たな炭素分類

炭素成分は有機炭素成分(OC)としては計測される温度範囲が低い順にOC1、OC2、OC3、OC4に分類できる。気化したOCが炭化するため、OC4の計測の後、2%のO₂を添加し、フィルタを光学計測して初期の状態まで補正する。ここでは、反射率が初期の状態となるまでの値をPyrolyzed OC(Pyro-OC)とした。この後、O₂ 2%雰囲気中で加熱して無機炭素成分(EC)の計測にはいるが、ECも検出温度の低い順にEC1、EC2、EC3に分類して計測することができる。

OCは、OC1からOC4およびPyro-OCまでを指し、ECは、EC1からPyro-OCを差し引いたChar-ECと呼ばれる成分と、EC2、EC3の和を指す。なお、OC

の中でOC1が最も揮発性が高く、不安定な物質である。同様に、EC1は、低温で燃焼した際の未燃生成成分である。また、Pyr-OCは、酸化したOCとも称され、光化学反応による影響を含んだ物質とされている。

Han et al. (2007)によると、Char-ECは、木材燃焼で特異的に出る成分で、植物燃焼由来成分であると言及している。一方、EC2とEC3の和はSoot-ECと呼び、高温燃焼による未燃生成物として分類している。これは、ディーゼル車排気粒子を含む、植物燃焼以外の人為的・工業的に生成した物質として考えられている。

図5-2に熱光学分析で得られたCarbon Profileの季節および地域による違いを示す。炭素濃度は冬季が高く、図に示した赤棒が目立つ。夏季はOC2が多く、次いでChar-ECが高い濃度を示した。また、冬季よりEC2濃度が高いのが特徴である。冬季はOC2、OC3、Char-ECが高い濃度であった。浦安のCarbon Profileが他と若干異なるものの、概して地域的な差異は認められない。

各炭素成分ごとに地域による差や季節の差を詳細に見ると、図5-3に示すように、排出源に関連すると思われる特徴が見られた。今回の観測では、OC1はほとんど検出できなかつたため、地域比較の検討からはずした。OC2は、浦安や九段等の都心より埼玉大や騎西等の内陸部で高い濃度を示す傾向が見られた。炭素中のOC2の割合(OC2/TC)が、オゾン濃度や気温・風速と正相関を示し(相関係数はそれぞれ：0.63, 0.88, 0.51)光化学反応の活発な状態で高い濃度割合を占め、OC2の一部が二次粒子生成した可能性が示唆された。この傾向はPyr-OCにより顕著に見られ、NO, NO₂との負相関、オゾンや日射強度との正相関が見られた(相関係数はそれぞれ：-0.60, -0.63, 0.61, 0.62)。

一方、OC4は比較的揮発性の低いOCで、濃度の地域差が見られなかった。OC3は、OC2とOC4の中間的な傾向が地域分布に見られた。

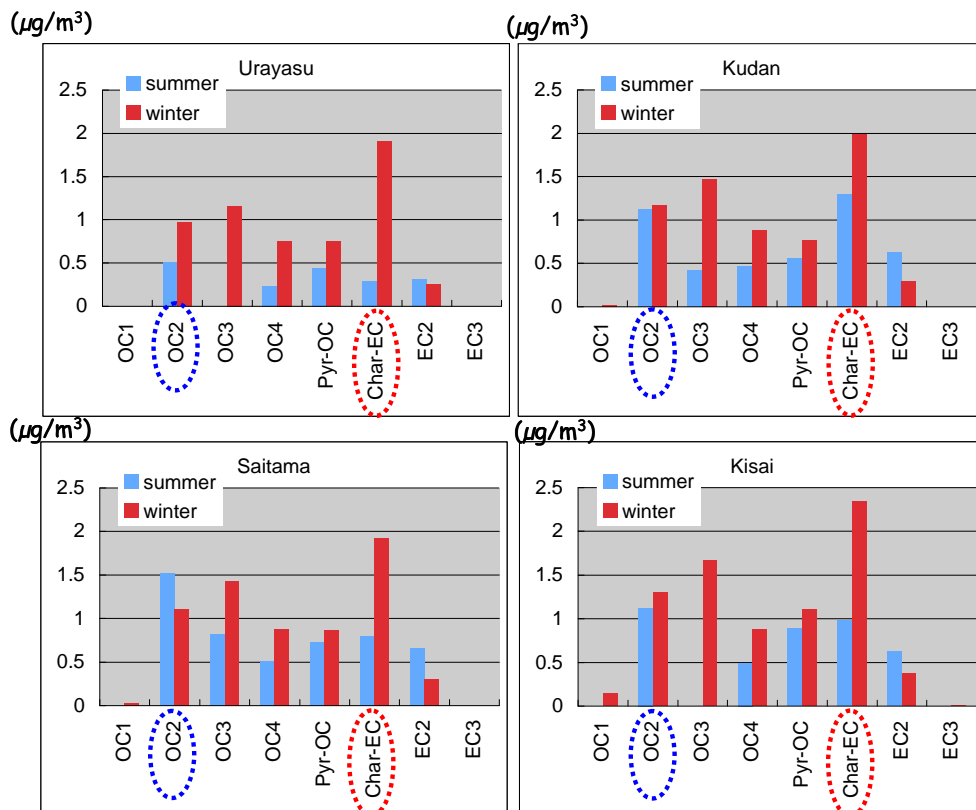


図5-2 Carbon Profileの季節・地域特性

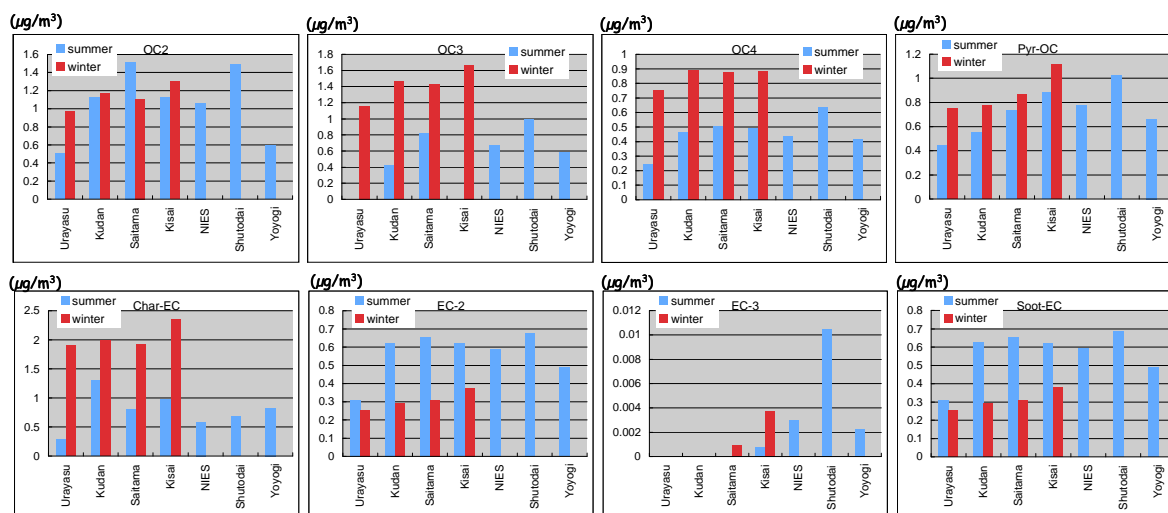


図5-3 炭素成分の季節・地域特性比較

Char-ECは炭素成分の中で最も濃度が高く、全体を代表する成分である。夏季に九段で最も高い原因は不明である。冬季は騎西で最も高いほかは3箇所と同じような濃度を示した。夏季は東風と南風、冬季は北風がそれぞれ卓越していたため、夏季の分布は都心を中心とした排出源の影響が局所濃度を高めた可能性、冬季は騎西およびその北部で排出された影響が南関東全体に及んだ可能性が考えられる。詳細な解析を後述する。

EC3は非常に濃度が低いため、Soot-ECはほとんどEC2の傾向による。EC2もOC4と同様に地域差がほとんど認められない傾向を示した。

図5-4に全炭素中のChar-ECの割合を示す。この結果からも夏季に九段で高い濃度割合を示していた。Char-ECについてHan et al.が言及している植物燃焼由来であるということを考えると、セルロース燃焼時に生成する植物燃焼トレーサーであるLevoglucosan濃度が高い結果が期待される。しかし、図5-5に示すように、夏季の九段および浦安・埼玉大でLevoglucosanの含有率は非常に低く、夏季の九段で見られたChar-ECの含有率が高い原因として、植物燃焼以外があったのではないかと考えられた。

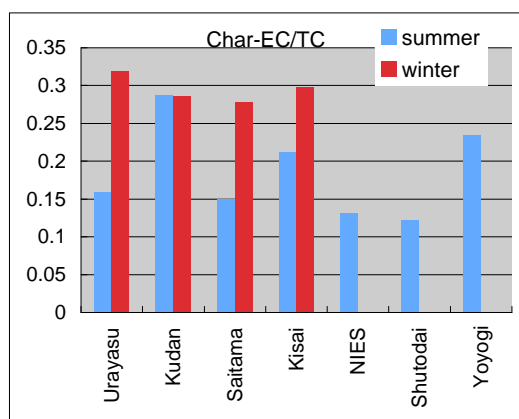


図5-4 全炭素中のChar-EC割合の域特性比較

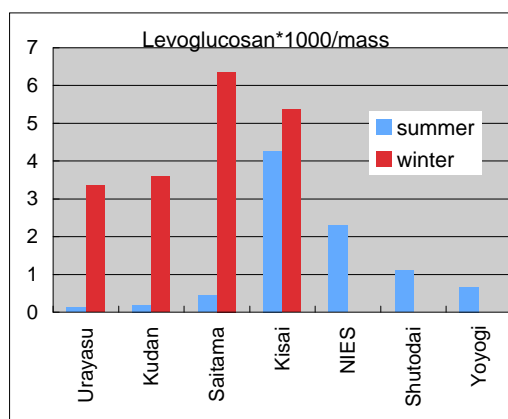
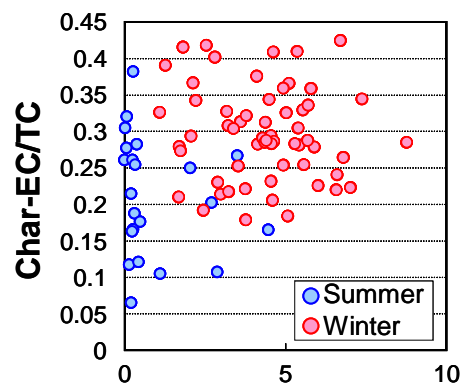


図5-5 Levoglucosanの粒子含有率

一方、冬季は、埼玉大と騎西でLevoglucosanの含有率が高く、埼玉県北部の植物燃焼成分が北風で東京に輸送された可能性が示唆された。

LevoglucosanとChar-ECとの関係は、図5-6に示すように正の相関関係を示す傾向があるものの、相関係数は0.27と低い。このことから、Char-EC中に植物燃焼以外の排出源の影響を含むとともに、Levoglucosan自身も大気中を浮遊している間に酸化を受けて消失する可能性が考えられ、これらの成分から排出源に関する情報を得るには限界があると考えられた。



Levoglucosan*1000/mass

図5-6 LevoglucosanとChar-ECの関係

図5-6で示した関係を用い、Levoglucosan濃度から得たChar-ECに含まれる植物寄与を試算した結果を図5-7に示す。上記したと同様に、夏季の浦安・九段・埼玉大では、植物由来のChar-ECは少なく、植物以外の排出源の影響が示唆されると共に、冬季はChar-ECの多くの部分が植物由来である可能性が示唆された。また、騎西に関しては、夏季も冬季もLevoglucosanの割合が高く、Char-ECのほとんどが植物由来であることを推定していた。なお、図に示す負の割合は、計算された植物由来の寄与が観測結果を上回った結果である。

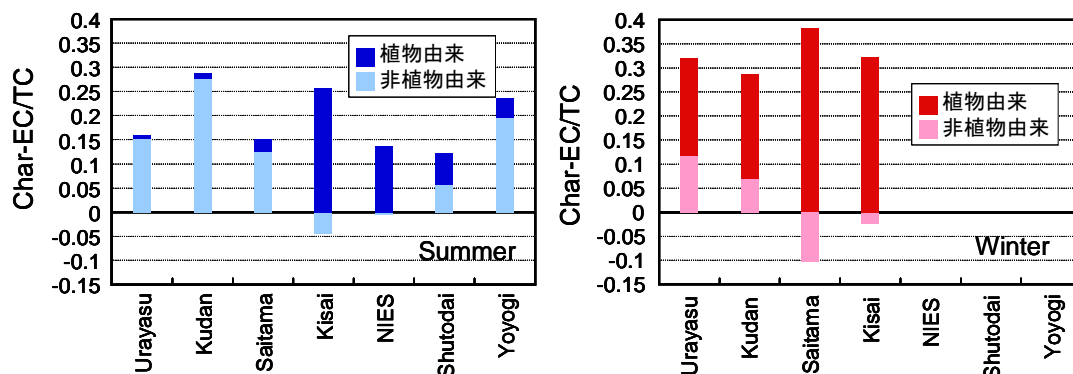


図5-7 LevoglucosanとChar-ECの関係より推計したChar-ECの植物寄与

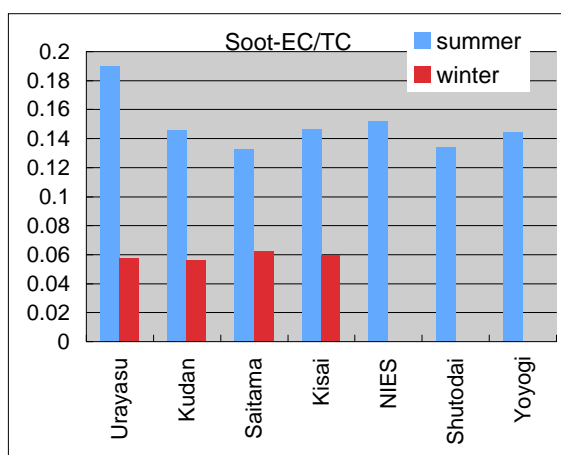


図5-8 全炭素中のSoot-EC割合の地域特性比較

全炭素中のSoot-ECの割合は、図5-8に示すように、夏季の浦安を除き、夏季・冬季とも地域差がなくほぼ一定の割合を示した。図5-3に示した炭素成分の絶対濃度の地域比較においても、差が少ない傾向が示されていたが、気流による拡散の影響を排除するために実施した全炭素との比率の解析で一定値を示したことは、Soot-ECが非常に広範囲に存在していることを示唆するものである。

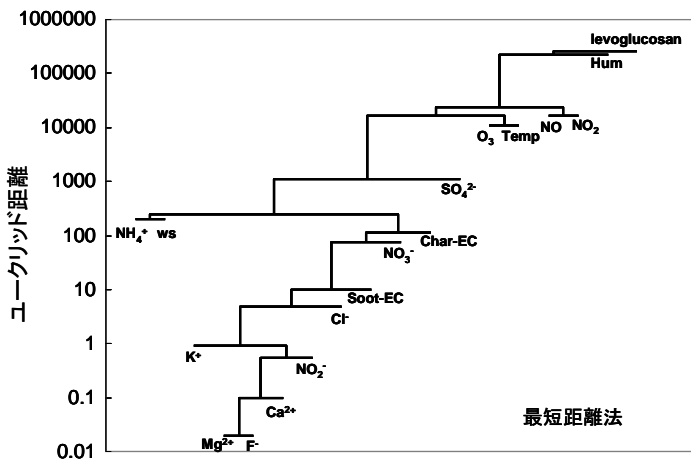


図5-9 PM成分と汚染ガス・気象とのクラスター解析

Char-ECが植物燃焼とどの程度関係があるか、あるいは、PM_{2.5}の成分間でどのような関連を持っているかを調査するため、夏季と冬季の24時間採取した全粒子成分データとその際の気象データ、およびNO_xやO₃などの大気汚染物質濃度を用い、最短距離法を用いたクラスター解析を実施した。結果を図5-9に示す。各因子間で同じ挙動を示す因子の距離は短く、近いもの同士がツリーとして示されている。

ただし、Mg²⁺やF等のイオンは、濃度が非常に低く、他の因子の変動の影響を受けないため、NO₂以下のツリーは不動因子として考える。図の中でChar-ECと最も近い因子はNO₃⁻であり、NO_xから生成するNO₃⁻と同様の挙動を示すことから、燃焼生成物であることが示唆された。しかし、levoglucosanと関係が非常に遠く、Char-ECが植物由来であると断言できない。

全体を網羅したクラスター解析から炭素成分の個々の特徴を把握するのが困難であったため、個々の相関の調査から炭素の排出源に関する情報を検討した。全炭素中の炭素成分割合と汚染ガス濃度や気象、無機イオン成分割合との相関の結果を図5-10に示す。

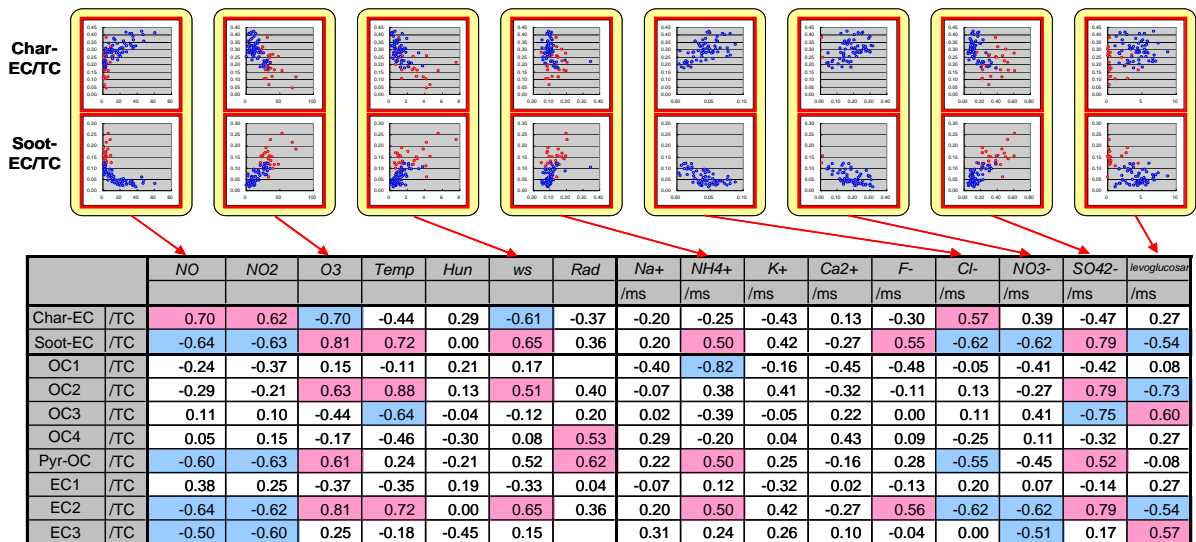


図5-10 全炭素中の成分割合とガス・気象・無機イオン成分割合との相関

これまで述べてきたように、Char-ECはlevoglucosanと弱い正相関を示し植物由来を示唆するとともに、NOやNO₂とは強い正相関を示すことから、比較的ローカルな燃焼生成物である特徴を示している。一方、Soot-ECは、NOやNO₂とは負の強い相関を示すと共にオゾンや風速と正相関を示すことから、広域に存在する特徴を示し、levoglucosanとは負相関を示すことから、少なくともローカルな植物燃焼によって生成するものではないことが示唆された。以上のよ

うに、Char-ECとSoot-ECの挙動の一端は把握できたものの、まだ未解明な部分が多い。個々の炭素成分に関しては、上記した以外にまだ特徴が掴めていないのが現状で、比較的濃度の高いOC2、Pyr-OC、EC2等を中心に、観測回数を増やし挙動を把握することが重要である。

6. 炭素同位体による解析

6.1 夏季観測結果に対するTC中の¹⁴C分析

炭素同位体を用いた分析は、排出源の特定に有効である。¹³C および¹⁴C は、¹²C に対し、それぞれ1/100、1/100,000 程度存在し、¹³Cは燃料や燃焼方法・燃焼温度によって特有の排出をする。¹⁴Cは、半減期が5500年と短いため、化石燃料中には存在しない。従って、粒子中の¹⁴C/¹²C を調べ、植物由来¹⁴C濃度で規格化したpMC(Percent Modern Carbon)を求めることにより化石燃料由来か植物由来かが明らかとなる。

南関東7箇所で8月の1ヶ月間(代々木と浦安は2週間)、粒子を採取し、炭素同位体分析を行った。結果の数値を表6-1 に、空間分布にしたものを図6-1に示す。ここで、 $\delta^{13}\text{C}$ は、国際標準物質(Pee Dee belemnite)に含まれる¹³C 濃度との差を示す。また、 $\Delta^{14}\text{C}$ は1950年の植物由来炭素に含まれる¹⁴C 濃度との差を示す。以上の結果から、pMC(Percent Modern Carbon; 植物起源の¹⁴C/¹²C を100とし、化石燃料起源を0とした指標)値は、都心である九段で低く、郊外で高い値を示した。さらに、都心であっても植物の多い代々木で高い結果となった。この結果から、全炭素の3-4割は植物由来であることが分かった。

一般に高温燃焼ほど¹³C 濃度が増加する。浦安以外の地域で示す $\delta^{13}\text{C}$ 値は、石油燃焼によるものと示唆される。

表6-1 炭素同位体分析結果

採取地	$\delta^{13}\text{C}$ 値 (‰)	pMC値 (%)	$\Delta^{14}\text{C}$ 値 (‰)
浦安	-30.80±0.18	37.32±0.14	-626.8±1.4
九段	-27.39±0.12	29.14±0.12	-708.6±1.2
埼玉大	-26.13±0.14	35.48±0.13	-645.2±1.3
騎西	-25.79±0.16	38.79±0.15	-612.1±1.5
国環研	-26.26±0.17	46.97±0.15	-530.3±1.5
首都大	-25.28±0.20	41.01±0.16	-589.9±1.6
代々木	-25.43±0.10	41.07±0.14	-589.3±1.4

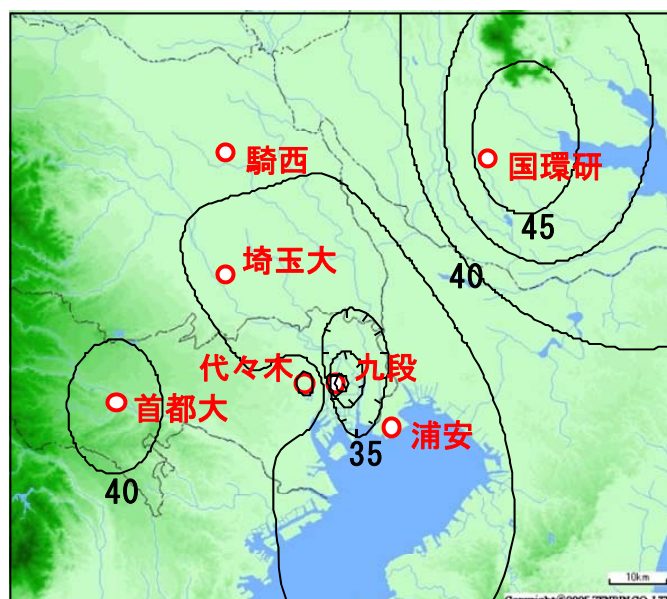


図6-1 pMCの空間分布

6.2 冬季観測結果に対するEC/OC別の¹⁴C分析の試み

冬季の試料は、上記したPM_{2.5}の24時間採取と並行して4つの同じ測定局で、同じサンプラー(ムラタ計測器製MCAS-SJ)を用い24時間採取を実施した。

加速器型質量分析器を用いた¹⁴C分析には、少なくとも約1mgの炭素試料が必要である。夏季観測では、全炭素(TC)に含まれる¹⁴C濃度を測定したが、冬季試料に対して、TCとともにEC中の¹⁴Cを測定し、ECとOCに含まれる植物寄与を計測することを目標とした。24時間採取した試料に含まれるEC濃度は、上記した別のフィルタで把握できるため、観測期間中、何日分のフィルタを足し合わせることで1mgCが達成できるか試算した。夏季観測では16.7L/minのポンプで採取したのに対し、冬季は30L/minのポンプで採取したので、より多くの試料が得られた可能性がある。このことから、濃度が高ければ、¹⁴C濃度の時間変化が測定できる可能性がある。結果としては、観測期間全てのフィルタ(浦安を除く3局は16日分、浦安は14日分)の足し合わせが必要であることが分かった。よって、ここでは、夏季と同様に約2週間の平均値として結果を得た。

PM_{2.5}試料からECの¹⁴C濃度を計測するための試料の作成法を図6-2に示す。加熱する際に試料に含まれる微量金属による触媒作用や、試料に含まれている酸素の影響で、OCが炭化しECとしてカウントされてしまうため、TCからOCの混入を防ぎECだけを抽出する方法は、He雰囲気または、微量の酸素を混ぜた雰囲気中で、高温に加熱する手法で、酸素濃度、加熱温度、加熱時間等に関し、これまで種々の方法が提案されてきた。ヨーロッパでは、加熱しないで強塩基でOCを抽出する方法も提案されている。

大阪府立大学溝畑朗教授に協力頂き、加熱条件を調査した結果、試料により炭化の条件がそれぞれ異なるため、加熱条件を一定に設定するのは問題があり、図に示す熱光学式炭素分析法でOCの炭化分を補正してECの試料を得るのが最も良いことが分かった。ここでは、1測定局で得た16枚(浦安は14枚)の試料それぞれを半切し、一方をTC用の試料として冷凍保存するとともに、片方をDRI Model 2001に特別に作成した試料セル中に入れてIMPROVE-Aの手順でOCを脱気させ、EC試料を得た。

得られたTCおよびECの試料は、パレオラボ社で ^{12}C 、 ^{13}C 、 ^{14}C の濃度を加速器質量分析器を用いて計測し、それぞれの濃度から $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\Delta^{14}\text{C}$ 、pMC(percent modern carbon)を得た。

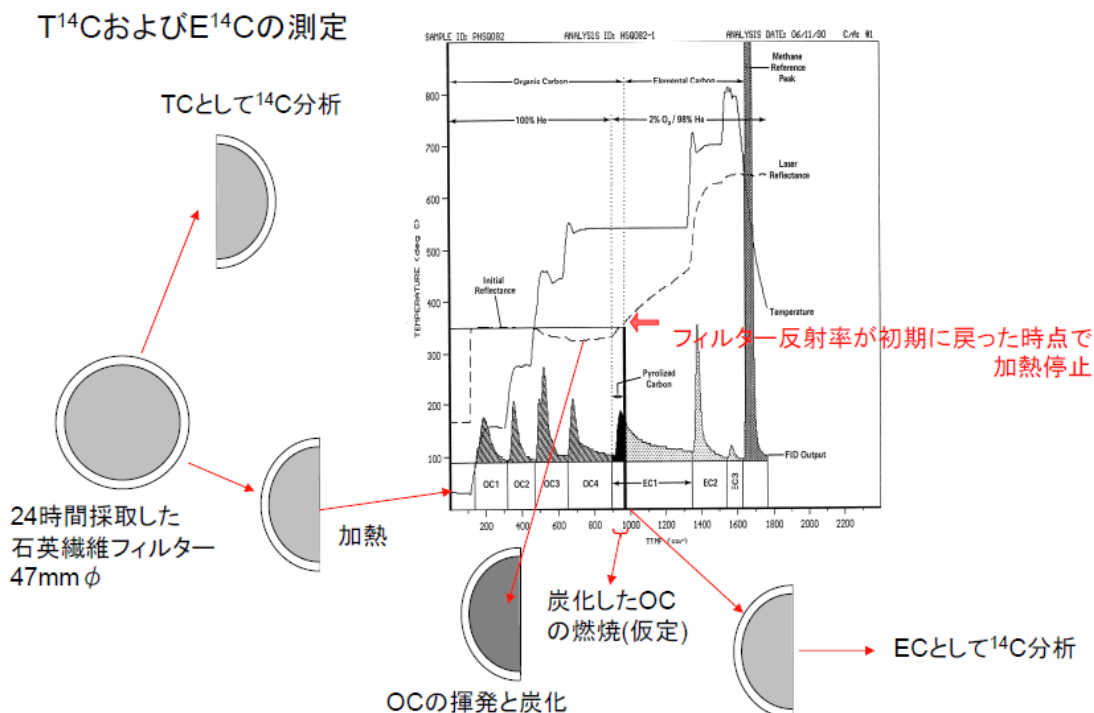


図6-2 ECの放射性炭素 ^{14}C 濃度計測のための抽出法

冬季の分析結果を表6-2に示す。この結果から、南部の浦安から北部の騎西に行くに従い、炭素同位体濃度が増加している傾向が見られた。また、それに追従してpMC値の増加が見られた。ただし、詳細にデータを眺めると、浦安でのECに含まれる $\delta^{13}\text{C}$ 濃度が低く、この結果は夏季に分析したTC中の $\delta^{13}\text{C}$ の傾向と一致したものであった。騎西でも $\delta^{13}\text{C}$ 濃度が低く、他と異なる傾向を示した。さらに、騎西では $\Delta^{14}\text{C}$ 濃度が他から飛びぬけて高い濃度を示し、これまで言及してきた騎西の特異性が確認された。

冬季のTCのpMC値は、夏季と比較すると10-20%程度高く、冬季に植物由来の寄与が増加する傾向が示された。

表 6-2 炭素同位体濃度測定結果

TC	$\delta^{13}\text{C}$ 値 (‰)	pMC値 (%)	$\Delta^{14}\text{C}$ 値 (‰)
Urayasu	-27.46 ± 0.24	46.73 ± 0.16	-532.7 ± 1.6
Kudan	-27.32 ± 0.20	48.15 ± 0.17	-518.5 ± 1.7
Saitama	-27.88 ± 0.39	49.37 ± 0.18	-506.3 ± 1.8
Kisai	-26.90 ± 0.13	59.32 ± 0.16	-406.8 ± 1.6
EC	$\delta^{13}\text{C}$ 値 (‰)	pMC値 (%)	$\Delta^{14}\text{C}$ 値 (‰)
Urayasu	-28.68 ± 0.24	35.02 ± 0.16	-649.8 ± 1.6
Kudan	-26.66 ± 0.18	35.23 ± 0.12	-647.7 ± 1.2
Saitama	-27.29 ± 0.15	38.23 ± 0.13	-617.7 ± 1.3
Kisai	-29.31 ± 0.19	45.54 ± 0.16	-544.6 ± 1.6

pMCから計算した植物由来TC(BTC)濃度とlevoglucosan濃度との関係は、図6-3に示すように正相関を示した。しかし、両者の近似線はBTC=0.3 μg/m³付近に切片を持った。これは、植物由来炭素であるもののlevoglucosanを含まない物質であり、BTCが輸送過程にlevoglucosanが酸化消滅するような遠方の物質であるか、植物燃焼を伴わないBVOCから生成した物質であるか、またその両方かの可能性を示した。

TCおよびECのpMCとそれぞれの濃度から、TC=EC+OCを仮定し、OCのpMCが次式に示すように推計できる。

$$pMOC = (pMTCx[TC] - pMECx[EC]) / ([TC] - [EC])$$

ここで、pMOC, pMTC, pMECはそれぞれOCのpMC値、TCのpMC値、ECのpMC値、[TC], [EC]はそれぞれTC濃度、EC濃度を指す。[TC], [EC]を前項で示す同時に採取した試料濃度を用いた場合、表6-3に示すように、浦安では53.6%を得た。一方、パレオラボで加速器質量分析器にかける際に、供出した試料から、酸洗浄後にデシケータ内で塩酸(12N)蒸気による炭酸塩除去を実施し、鉄表面に析出させた際に計測した[TC], [EC]を用いた場合、表中の括弧に示す値が得られた。騎西を除き、両者の差は10-15%であった。このようにOCのpMC値はまだ不確定な要素を含む。

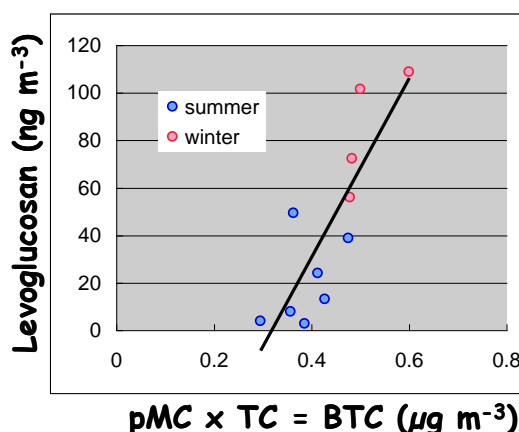


図6-3 植物由来炭素濃度(BTC)とlevoglucosan濃度との関係

OCのpMC値も郊外へ行くに従い高い値を示した。このことから、郊外では植物由来の炭素が多く排出されていることが確認された。また、冬季の観測期間中の風向が北であったため、九段や浦安のpMC値は北部の植物寄与が影響した可能性も考えられる。

全体の傾向から、冬季の植物寄与は、TC=50%、EC=40%、OC=60%であり、ECと比較してOCの植物寄与が大きいことが明らかとなった。表6-3で得られたpMCを用い炭素の寄与を植物寄与(B)と化石燃料寄与(F)とに分類し、これまで得られた結果を整理すると図6-4に示す結果となる。

表6-3 計測したTCおよびECのpMC値と推計したOCのpMC値

	pMC値 (%)		
	TC	EC	OC推定値
浦安	46.73±0.16	35.02±0.16	53.60 (63.81)
九段	48.15±0.17	35.23±0.12	54.99 (68.06)
埼玉大	49.37±0.18	38.23±0.13	55.21 (64.32)
騎西	59.32±0.16	45.54±0.16	66.72 (217.19)
平均	50.89	38.51	57.63

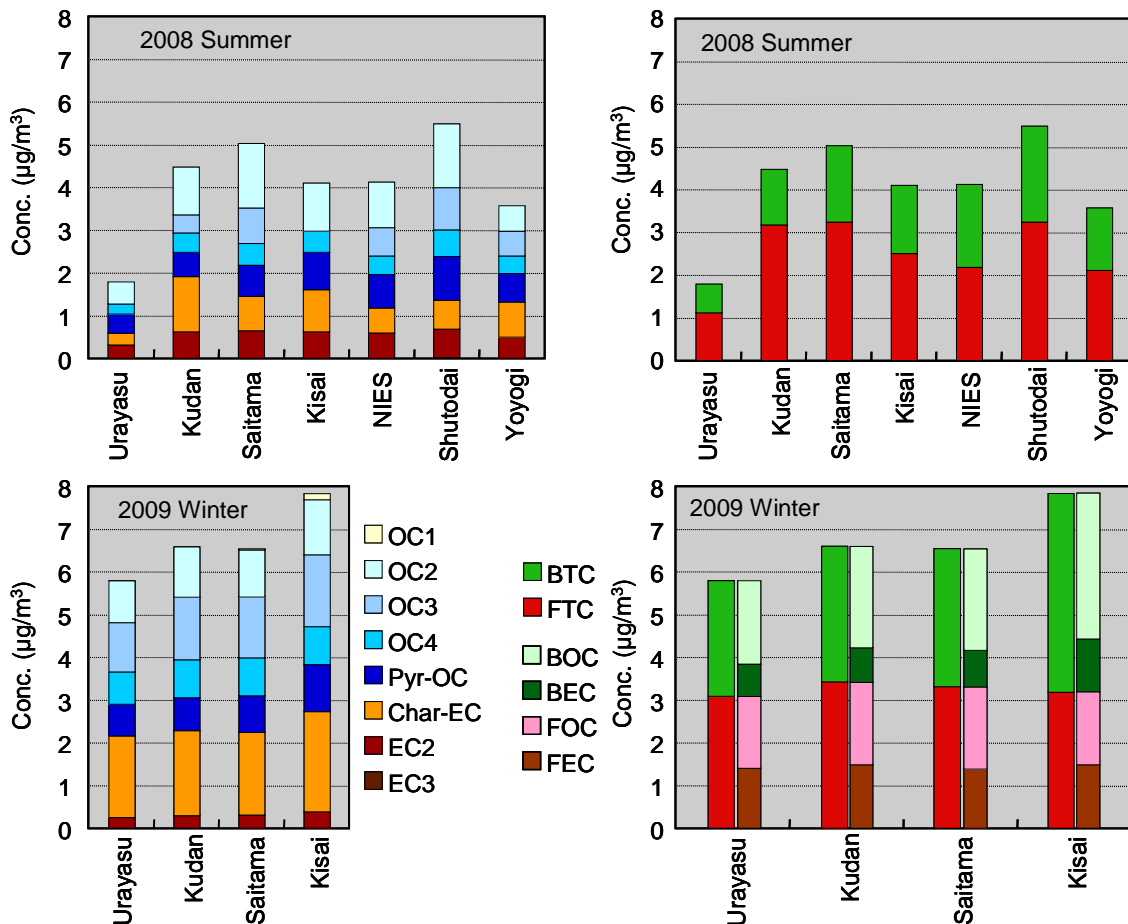


図6-4 炭素成分と植物・化石寄与濃度

夏季では化石燃料由来の全炭素(FTC)は、測定局によりまちまちの濃度を示したが、冬季には測定局によらずほぼ一定の濃度($3 \mu\text{g}/\text{m}^3$)を示した。さらに冬季では化石燃料由来のEC(FEC)も $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 一定の傾向を示した。参考として炭素成分濃度を左図に示すが、Soot-ECはほとんどPECに含まれる他、Char-ECの一部もFECに含まれるものと考えられる。FTCの傾向が夏季と冬季とで大きく異なる原因として、排出源の位置と風向が考えられる。化石燃料を多く消費する地域は東京と湾岸の工業地域である。夏季は南風が卓越し、排出源に近い測定地域はその影響を強く受ける。一方、冬季は北風が卓越していたため、特定の排出源の影響を受けず、南関東全域で均一な濃度となった可能性を示唆している。

植物由来の全炭素(BTC)は、前述したように北部郊外ほど高い濃度を示している。今回計測した植物起源のEC(BEC)も北部郊外が高い結果となり、植物燃焼が北部郊外で多いことが示唆された。さらに、推計した植物起源のOC(BOC)は、BTCの70%以上を占め、植物由来の炭素の多くがOCであることが確認できた。BOCも北部郊外ほど高濃度となっているが、その割合がBECの地域差より大きく、北部から東京方面へ輸送される過程でBOCが消滅した割合が高いことを示した。この知見は、今後の粒子生成・消滅のメカニズム考察に有益な情報となる。また、BOCはOCの55%程度であったことから、化石由来のOC(FOC)も無視できない影響を持っていることが明らかとなった。今後は、OC1からPyr-OCまでの成分とBOCおよびPOCとの関係を明らかにすることが課題である。

7. まとめ

1. JATOP広域観測結果によると、夏季と冬季の高濃度は、それぞれ異なる気流と関係し、汚染物質の移動の影響を受けた地域分布を示した。すなわち、夏季高濃度は南風に転じた時点で高濃度を示し、二次粒子生成によると考えられる北部地域で高濃度を示した。一方、冬季は弱風時に高濃度となり、南関東が均一に濃度変化を現した。
2. 夏季は SO_4^{2-} が卓越し、 NH_4^+ 濃度増加を高めて高濃度化した過程が見られた。一方、冬季はOCが多く、次いで NO_3^- とECが多く見られ、高濃度時でも組成の大きな変化は見られなかった。
3. NO_3^- のガス-粒子平衡は、夏季の日中は約8割がガス側に、夜間は5-6割が粒子側にシフトする日変化が見られたが、冬季は明確な日変化が見られず、粒子側にシフトした分布となった。 NH_4^+ は、夏季観測前半ではガス状で存在する割合が高く3割程度が粒子として存在していたが、8月1日以降、カウンターイオンである SO_4^{2-} 濃度増加に伴い粒子の割合が6割程度に増加した。冬季はガス粒子合わせて濃度が低く、ガス状で存在する割合が高かった。
4. 炭素成分分析の結果、冬季は夏季より高濃度であったほか、OC2、Pyr-OC、Char-EC、EC2が主な成分であった。OC2およびPyr-OCは、光化学二次生成の影響を受けた挙動を示した。全炭素中のChar-ECは、levoglucosanと弱い相関を示し、植物寄与の可能性を示唆した。冬季は北風により関東北部の植物燃焼がChar-EC濃度に影響を及ぼしたが、夏季には植物燃焼以外の排出源の影響が浦安・九段で強く見られた。一方、全炭素中のSoot-ECはlevoglucosanと負相関を示し、地域によらず一定の値を示した。

参考文献

Han, Y.M., Cao J.J., Chow J.C., Watson, J.G., An, Z.S., Jin, Z.D., Fung, K., Liu, S., 2007. Evaluation of using thermal/optical reflectance method to discriminate between soot- and char-EC. *Chemosphere*, **69**, 569–574.