都内における微小粒子状物質($PM_{2.5}$)の高濃度事例解析

齊藤 伸治　石井 康一郎　上野 広行　内田 悠太

要　旨

2011年11月初旬に発生した微小粒子状物質($PM_{2.5}$)の高濃度事例に関して、フィルター分析により得られた日平均値と大気エアロゾル化学成分連続分析装置(ACSA-08)で測定した1時間値を用いて解析した。ACSA-08で得られたデータをフィルター捕集時間に合わせて24時間平均し両者を比較した結果、質量濃度に関しては非常に良く一致していたが、硫酸イオン(SO_4^{2-})、硝酸イオン(NO_3^-)、水溶性有機炭素(WSOC)に関してはフィルター分析の結果を用いて補正を行う必要があった。本事例において$PM_{2.5}$質量濃度の日平均値については11月3日と5日にそれぞれ58 μg/m^3、78 μg/m^{3}となった。時間値については11月4日の1:00に95 μg/m^3、11月5日の21:00に109 μg/m^{3}と両日とも夜間にピークが見られた。高濃度時における$PM_{2.5}$の主要化学成分は有機炭素(OC) と硝酸イオン(NO_3^-)であり、OCとNO_3^-の質量濃度に占める割合は約4割であった。OCに関しては11月3日と5日に不溶性有機炭素(WIOC=OC－WSOC)のOCに占める割合が高くなっており一次排出の影響が示唆された。また、NO_3^-に関しては前駆物質であるNOx濃度が11月2日に140 ppbを超えたのを始め、3日から5日にかけて80 ppb以上の状況が頻繁に見られた。

キーワード：微小粒子状物質($PM_{2.5}$)、大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置(ACSA-08)、都市大気

Chemical characteristics of principal $PM_{2.5}$ species in Tokyo Metropolitan: A case study

SAITO Shinji, ISHII Koichiro, UENO Hiroyuki, UCHIDA Yuta

Summary

In early November 2011, high concentrations of $PM_{2.5}$ were observed in Tokyo Metropolitan areas of Japan. To elucidate the main factors led to this phenomenon, we have analyzed the data obtained by filter samplings and a continuous dichotomous aerosol chemical speciation analyzer (ACSA-08). Although the mass concentrations of $PM_{2.5}$ were coincident with each other, the concentrations of sulfate ion (SO_4^{2-}), nitrate ion (NO_3^-), and water soluble organic carbon (WSOC) obtained by ACSA-08 were need to be corrected by filter analyses. In the high concentration episodes, the daily mean mass concentrations of $PM_{2.5}$ were 58 μg/m^3 on Nov. 3rd and 78 μg/m^3 on Nov. 5th. The hourly concentration peaks occurred during the nighttime (95 μg/m^3 at 1:00 on Nov. 4th; 109 μg/m^3 at 21:00 on Nov. 5th). Major chemical species were organic carbon (OC) and NO_3^-, and the percentage of them in the mass concentration was about 40% on both days. The ratios of water insoluble organic carbon (WIOC=OC-WSOC) to OC were higher on both days than the other days, suggesting the contribution from primary sources. With respect to NO_3^-, high concentrations of NOx (> 80 ppb), which is the precursor of NO_3^-, were often monitored in the sampling period.

Key Words：$PM_{2.5}$, Continuous dichotomous aerosol chemical speciation analyzer (ACSA-08), urban atmosphere

１　はじめに

微小粒子状物質($PM_{2.5}$)とは空気動力学径2.5μm以下の粒子を指し、ハーバード大学の6都市調査[1)]を代表とする疫学調査から、健康へ影響を及ぼしていることが指摘されている[2)]。国外では、これらの知見により$PM_{2.5}$について環境目標値を設定する動きがあり、日本においても、2009年9月に$PM_{2.5}$に係る環境基準(長期基準：一年平均値15 μg/m^3、短期基準：一日平均値35 μg/m^3)が設定された。東京都においては、2001年度から都内4地点でフィルター振動法(TEOM) により$PM_{2.5}$の質量濃度のモニタリングが実施されている[3)]。TEOMは検出器温度を30℃に設定しているため、冬季には半揮発性物質等の損失が生じ、測定値が低くなることが報告されている[4)]が、その測定結果においても2008年度平均で14～19 μg/m^{3}と一地点を除き環境基準相当の水準を超過した状況にある。また、東京都微小粒子状物質検討会（2011年7月）においては、2008年度に都内17地点において季節ごとに大気環境調査を実施し、一般大気環境の$PM_{2.5}$の質量濃度は20 μg/m^3 、道路沿道では22 μg/m^3 (いずれも相対湿度50%で秤量)と報告されている[5)]。本検討会においては、$PM_{2.5}$を構成する主要な化学成分として、硫酸イオン(SO_4^{2-})、有機炭素(OC)、硝酸イオン(NO_3^-)、元素状炭素(EC)などが報告されており、これらの主要成分の濃度変動特性を明らかにすることは、今後の削減対策を展開する上で重要である。また、$PM_{2.5}$の健康影響に関する疫学研究の今後の課題として、成分組成の相違に着目した研究の必要性が挙げられている[6)]ことから、$PM_{2.5}$の化学成分の測定データの蓄積が求められている。

本研究では、$PM_{2.5}$質量濃度、及び主要化学成分の季節変化や時間変化の特徴を明らかにすることを目的として、大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置(ACSA-08)を導入し、2011年8月から高頻度測定を継続的に実施している。ACSA-08では、$PM_{2.5}$の質量濃度に加えて、SO_4^{2-}、NO_3^-、ブラックカーボン(OBC)、水溶性有機炭素(WSOC)等の濃度を1時間ごとに測定することが可能である。本報では、1) ACSA-08により得られた1時間データを24時間平均し、従来のフィルター捕集による分析結果(1日値)と比較することでデータを検証し、2) 2011年11月初旬に発生した$PM_{2.5}$の高濃度事例について、質量濃度および各化学成分濃度の経日変化と時間変化の特徴をまとめ、本事例の発生要因について考察を行った。

２　測定手法

(1)　フィルター捕集による$PM_{2.5}$の化学成分分析

東京都環境科学研究所（江東区）の屋上で2011年10月28日から11月8日にかけて$PM_{2.5}$のフィルター捕集を行った。試料捕集時間は午前9時30分から翌9時で、ローボリュームエアサンプラー（R&P社製FRM2000）を用いて石英繊維フィルター(Pallflex 2500 QAT-UP)に捕集した。質量濃度は、捕集前後のフィルターを21.5℃、37%RHの恒温恒湿室で24時間コンディショニングしたのちに秤量し、質量差と通気量から求めた。水溶性成分については、石英繊維フィルターを1/4にカットし、そのうち1/2に超純水7mLを加えて超音波抽出した後、孔径0.45 μmのディスクフィルターでろ過し、分析に供した。抽出試料のうち1 mLを用いてイオンクロマトグラフ法によりCl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、$C_2O_4^{2-}$、Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}を定量した。分析に使用した装置は、日本ダイオネクス製ICS-5000である。炭素成分については、1/4にカットした石英繊維フィルターから1 cm^{2}をポンチでくり抜き、サーマルオプティカル・リフレクタンス法により元素状炭素(EC)と有機炭素(OC)を定量した。使用した装置は、Sunset Laboratory社製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[7)]で測定した。水溶性有機炭素(WSOC)は、上述した抽出試料のうち4mLを分取して超純水10 mLを加え、ガス透過膜式導電率測定法により分析した。使用した装置は、Sievers社製全炭素分析計(Model 900)である。

(2)　大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置(ACSA-08)による$PM_{2.5}$の化学成分測定

2011 年 8 月から当研究所の屋上に ACSA-08 を設置し連続測定を実施している。質量濃度については、フッ素樹脂テープろ紙上に捕集した試料をβ線吸収法により測定している。これは、環境省が実施した「標準測定法との等価性の確認のための並行試験」により等価性を有すると評価された同社製 PM-712 と同一の測定原理である。OBC については、近赤外散乱法により測定している。また、水溶性の各化学成分については、テープろ紙上に捕集された試料を 1 mL の硫酸アンモニウム水溶液を用いて抽出したのち測定を行なう。SO_4^{2-}については、比濁法により測定している。前処理として抽出試料に塩化バリウム試薬を添加し、硫酸バリウムの難溶性塩

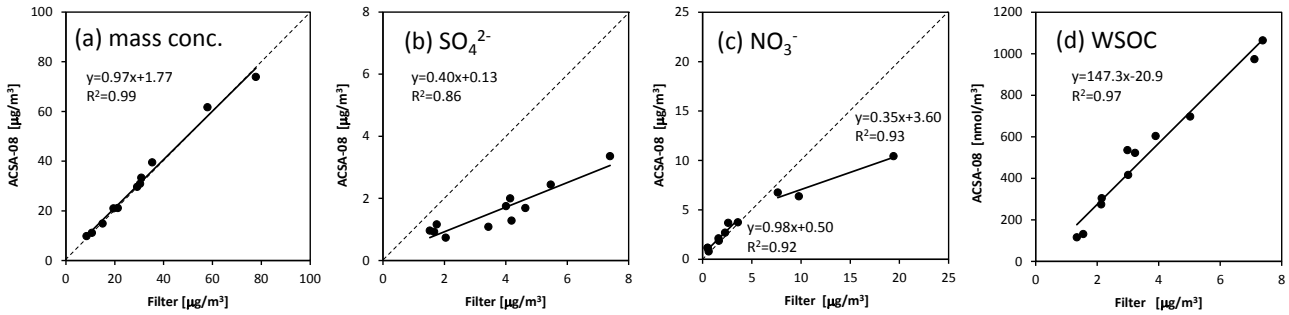

図１　フィルター分析と ACSA-08 で得られた $PM_{2.5}$ の濃度の比較 (a)質量濃度、(b) SO_4^{2-}、(c) NO_3^-、(d) WSOC

を生成させる。塩化バリウム試薬添加前後の透過光量を用いて定量する。NO_3^-と WSOC については、紫外域波長を用いた吸光光度法により測定している。

３　結果と考察

(1)　フィルター分析と連続自動測定装置のデータ比較

$PM_{2.5}$ 質量濃度、および SO_4^{2-}、NO_3^-、WSOC について、ACSA-08 によって得られたデータをフィルター分析結果の値と比較した。ACSA-08 で得られた 1 時間データをフィルター捕集時間に合わせて 24 時間平均し、両者の濃度を比較した結果を図 1 に示す。質量濃度については、両者は非常に良く一致していた(図 1(a))。SO_4^{2-}については、両者に良好な相関関係は見られたものの ACSA-08 のほうがフィルター分析よりも濃度が低く 4 割程度であった(図 1(b))。これは、前処理における硫酸バリウムの生成が十分になされていないことが原因と考えられる。ここでは、ACSA-08 のデータをフィルター分析結果の値を用いて補正した。NO_3^-については、ACSA-08 の測定範囲である 0～6.2 μg/m^3 においては両者には良い一致が見られたが、6.2 μg/m^3 以上の高濃度時においては両者に差異が見られた(図 1(c))。そこで、NO_3^-濃度が 6.2 μg/m^3 を超えた場合のみフィルター分析結果の値を用いて補正した。WSOC については、ACSA-08 では WSOC の主要成分であるシュウ酸の吸収波長を用いて測定を行なっている。図 1(d)で示すように両者の間に良好な相関関係が見られることから、ACSA-08 のデータをフィルター分析結果の値を用いて補正することにより WSOC 濃度とした。

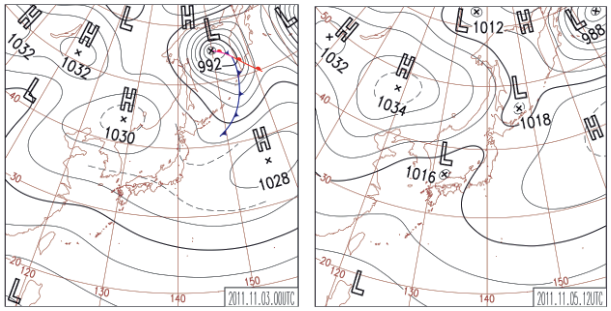

図２　2011 年 11 月 3 日 9:00 と 5 日 21:00 の地上天気図

(2)　高濃度事例解析

ア　気象概況

高濃度の$PM_{2.5}$が観測された2011年11月3日と5日の地上天気図と、2011年11月1日から7日にかけての降水量、水蒸気混合比、気温、風速の時間変化をそれぞれ図2、図3に示す。3日については2つの高気圧の谷間にあるため関東地方は雲が多く、5日についても低気圧や湿った空気の流入で夜には降水があった。水蒸気混合比は1日から6日にかけて徐々に上昇が見られた。気温については3日の最低気温は15.9℃、最高気温は21.1℃であり、5日の最低気温は15.9℃、最高気温は22.0℃と平年値よりも高かった。風速については、3日と5日の平均風速はそれぞれ1.2 m/s、1.4 m/sと弱かった。

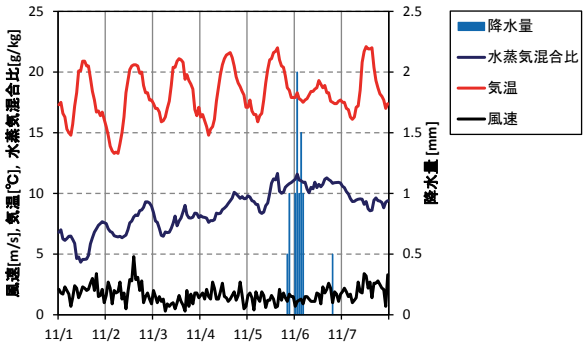

図３　東京管区気象台(大手町)における降水量、水蒸気混合比、気温、風速の時間変化

イ　経日変化

2011 年 11 月 1 日から 7 日の $PM_{2.5}$ 質量濃度および各成分濃度の経日変化を図 4 に示す。1 日の質量濃度は 19 μg/m^3 だったが、3 日にかけて増加し、58 μg/m^3 となった。4 日は 29 μg/m^3 まで減少したが、5 日に再び増加に転じ、78 μg/m^3 と高濃度になった。5 日以降は急速に減少し、7 日は 8 μg/m^3 となった。成分別に見ると、3 日については OC (12.8 μg/m^3)の濃度が最も高く、その次に NO_3^-(9.8 μg/m^3)、EC(4.5 μg/m^3)、SO_4^{2-} (4.2 μg/m^3)、NH_4^+(3.4 μg/m^3)と続く。5 日については NO_3^-(19.4 μg/m^3)の濃度が最も高く、その次に OC(14.1 μg/m^3)、SO_4^{2-} (7.4 μg/m^3)、NH_4^+(5.6 μg/m^3)、EC(2.7 μg/m^3)と続く。両日とも OC と NO_3^-が $PM_{2.5}$ 質量濃度の約 4 割を占めていた。OC のうち、水溶性の有機炭素である WSOC に関しては、都市域において二次生成有機エアロゾルの良い指標となることが示唆されている [8]。一方、非水溶性の有機炭素(WIOC=OC-WSOC)は一次排出によるものと報告されている [9, 10]。図 5 に示すように、WSOC と WIOC はともに 3 日と 5 日に濃度の上昇が見られるが、WIOC の OC に占める割合は 2 日～3 日と 5 日に大きくなっている。EC については、生成における燃焼過程や性質の違いから char-EC と soot-EC に分けられる [11]。char-EC は低温での不完全燃焼成分であり、主に各種バイオマスの燃焼から生成する成分であることが報告されており、soot-EC は高温における不完全燃焼時のガス-粒子化による超微小粒子として発生したものが粒子に凝集して生成し、主にディーゼルトラックに由来する成分とされている [11, 12]。図 5 に示すように、char-EC、soot-EC ともに 3 日と 5 日に濃度の上昇が見られるが、char-EC の EC に占める割合は 2 日～5 日にかけて大きくなっている。これらの結果から、3 日と 5 日の高濃度時には一次排出の影響を受けていたと考えられる。

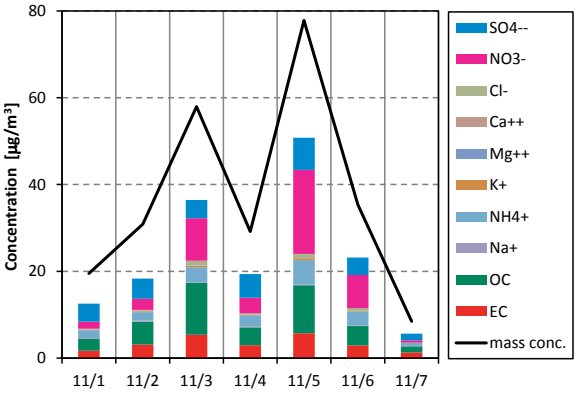

図 4　フィルター分析によって得られた $PM_{2.5}$ の質量濃度と各化学成分濃度の経日変化

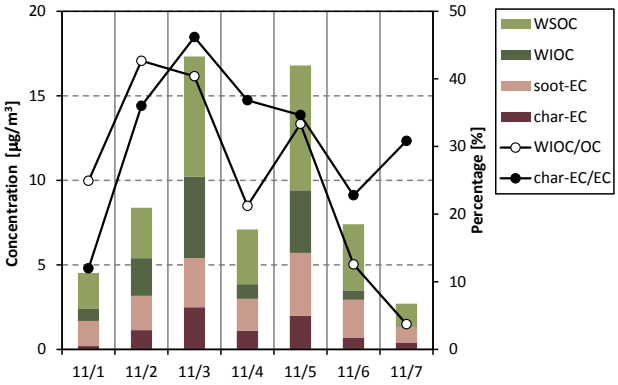

図 5　炭素成分濃度と char-EC/EC、WIOC/OC の経日変化

ウ　時間変化

11月1日から7日にかけての$PM_{2.5}$質量濃度の時間変化を図6(a)に示す。都内の常時監視測定局(一般局)で得られたデータを用い、区部9局と多摩部6局の平均濃度を併せて示す。3日と5日の濃度上昇は区部の方が大きいが、都内全域において発生した事例であることがわかる。また、本研究で得られた濃度の時間変化は区部の平均濃度と良い一致を示している。なお、本事例は東京都のみならず関東地方の広い範囲で報告されている[13]。時間変化を見ると、濃度の上昇はいずれも夜間に発生しており3日から4日にかけて発生したピークは質量濃度で95 μg/m^3 (11/4 1:00)、5日から6日にかけて発生したピークは109 μg/m^3 (11/5 21:00)であった。成分別に見ると、図6(b) に示すようにNO_3^-とWSOCの濃度の増加が顕著であり、今回発生した高濃度現象の主要因物質であることがわかる。一方、SO_4^{2-}に関してはピーク時においても濃度の増加はそれほど大きくなかった。

当研究所で測定されたSO_2とNOx濃度の時間変化を図7に示す。SO_2とNOxは大気中で酸化され、硫酸と硝酸ガスを生成する。これらは酸性であるため、塩基性のアンモニアガスと酸-塩基の中和反応を起こし、塩を生成する[14]。SO_2については1日～3日、5日、7日にピークが見られるが10～20 ppb程度であった。一方、NOxについては、3日に140 ppbを超えたのをはじめ、80 ppb超の高濃度の状態がしばしば見られた。

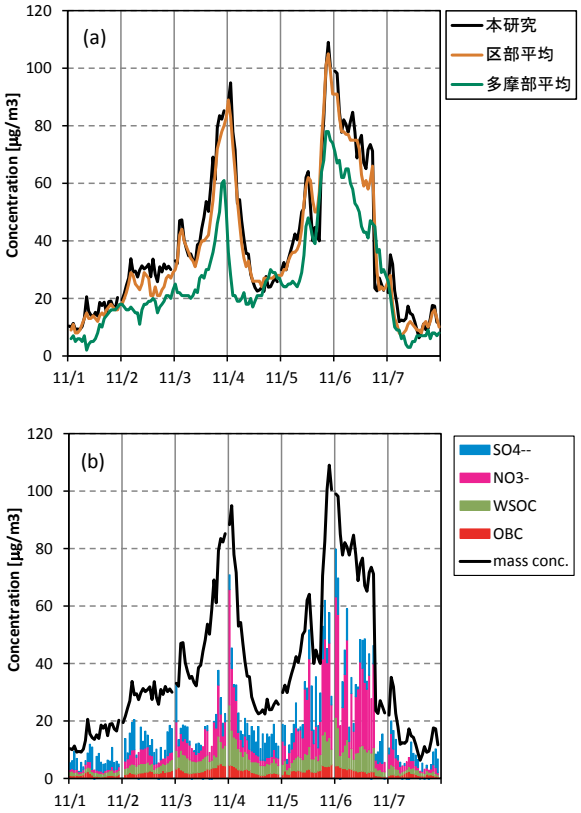

図 6　(a) $PM_{2.5}$ 質量濃度の時間変化、 (b) $PM_{2.5}$ 質量濃度と化学成分濃度の時間変化

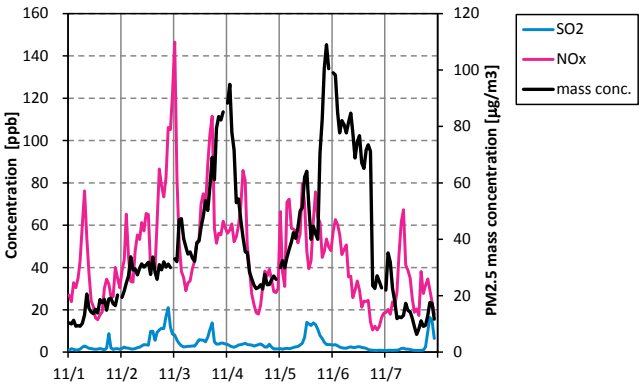

図 7　SO_2、NOx 濃度と $PM_{2.5}$ 質量濃度の時間変化

4　まとめと今後の課題

微小粒子状物質($PM_{2.5}$)の質量濃度及び各化学成分濃度に関して、従来のフィルター分析の結果(日平均値)と大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置(ACSA-08)のデータ(1 時間値)とを比較、検証した。ACSA-08 によって得られたデータをフィルター捕集時間に合わせて 24 時間平均し両者を比較した結果、質量濃度に関しては非常に良い一致を示したが、SO_4^{2-}、NO_3^-、WSOC に関しては補正が必要であることがわかった。

2011年11月初旬に発生した$PM_{2.5}$の高濃度事例に関して、これらの測定データとSO_2、NOx濃度データ、気象データ等を用いて解析した結果、以下のような特徴が明らかになった。

(1) 11月3日は日平均値で58 μg/m^3、時間最高値で95 μg/m^3 (11/4 1:00)であった。11月5日は3日よりもさらに濃度が上昇し、日平均値で78 μg/m^3、時間最高値で109 μg/m^3 (11/5 21:00)となった。

(2) 高濃度になったのは3日と5日の両日とも夜間であり、その時の主要成分はOCとNO_3^-であった。

(3) 炭素成分に関しては、OCに占める非水溶性炭化水素(WIOC)の割合とECに占めるchar-ECの割合が3日と5日に大きくなっていた。

(4) NO_3^-の前駆物質であるNOxの濃度は3日に140 ppbを超えたのをはじめ、80 ppb超の高濃度の状況がしばしば見られた。

今後は、$PM_{2.5}$の化学成分データを蓄積することにより、高濃度現象の主要成分を把握することが重要である。また、このような高濃度現象の発生規模や頻度を明らかにするため、広域的なデータを用いた解析が必要である。

参考文献

1）D.W. Dockery et al.: An association between air pollution and mortality in six U.S. cities, *The New England Journal of Medicine*, 329, pp. 1753-1759 (1993)

2）上田佳代：微小粒子状物質の健康影響，大気環境学会誌, 46, pp. A7-A13 (2011)

3）上野広行ら：$PM_{2.5}$の連続測定について，東京都環境科学研究所年報, pp. 93-94 (2008)

4）米持真一ら：騎西・鴻巣地域における秋から初冬期の$PM_{2.5}$汚染実態，埼玉県環境科学国際センター報第1号, pp. 100-105 (2000)

5）東京都微小粒子状物質検討会（東京都環境局）：報告書 (2011)

6）中央環境審議会大気環境部会：微小粒子状物質環境基準専門委員会報告 (2009)

7）J.C. Chow et al.: Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements, *Aerosol Sci. Technol.*, 34, 23-34 (2001)

8） Kondo et al.: Oxygenated and Water-Soluble Organic Aerosols in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 112, D01203 (2007)

9）東京都環境科学研究所：微小粒子状物質($PM_{2.5}$)等の二次生成機構に関する研究，東京都微小粒子状物質検討会報告資料集, pp. 253-272 (2011)

10）米持真一：関東甲信静における合同調査から見た最近の$PM_{2.5}$の状況，第53回大気環境学会年会講演要旨集, pp. 70-71 (2012)

11） Y.M. Han et al.: Evaluation of using thermal/optical reflectance method to discriminate between soot- and char-EC, *Chemosphere*, 69, pp. 569-574 (2007)

12） Y. M. Han et al., Different characteristics of char and soot in the atmosphere and their ratio as an indicator for source identification in Xi'an, China, *Atmos. Chem. Phys*, 10, pp. 595-607 (2010)

13）長谷川就一ら：2011年11月に関東で観測された$PM_{2.5}$高濃度の解析，第53回大気環境学会年会講演要旨集, p. 497 (2012)

14）日本エアロゾル学会編：エアロゾル用語集，京都大学学術出版会, pp. 58-61 (2004)