

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

都市型PM_{2.5}の高濃度化現象の原因解明と常時監視データ補正法 (5-1604)

平成28年度～平成30年度

Factors Controlling Enhancement of Urban PM_{2.5} and
Development of a Supporting Method for Administrative Monitoring Data

〈研究代表機関〉

名古屋大学

〈研究分担機関〉

名古屋市環境科学調査センター

東京都環境公社東京都環境科学研究所

東京理科大学

〈研究協力機関〉

国立環境研究所

広島大学

2019年5月

目次

I. 成果の概要	・・・	1
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		
II-1 ガス状・粒子状のアンモニアと硝酸に関する研究 （名古屋大学）	・・・	15
要旨		
1. はじめに		
2. 研究開発目的		
3. 研究開発方法		
4. 結果及び考察		
5. 本研究により得られた成果		
6. 国際共同研究等の状況		
7. 研究成果の発表状況		
8. 引用文献		
II-2 濃尾平野の都市型PM _{2.5} 発生要因に関する研究 （名古屋市環境科学調査センター）	・・・	38
要旨		
1. はじめに		
2. 研究開発目的		
3. 研究開発方法		
4. 結果及び考察		
5. 本研究により得られた成果		
6. 国際共同研究等の状況		
7. 研究成果の発表状況		
8. 引用文献		
II-3 関東平野の都市型PM _{2.5} 発生要因に関する研究 （公益財団法人東京都環境公社東京都環境科学研究所）	・・・	67
要旨		
1. はじめに		
2. 研究開発目的		
3. 研究開発方法		

4. 結果及び考察
5. 本研究により得られた成果
6. 国際共同研究等の状況
7. 研究成果の発表状況
8. 引用文献

II-4

PM_{2.5} 質量濃度に与える吸湿性粒子の影響評価
(東京理科大学) 86

要旨

1. はじめに
2. 研究開発目的
3. 研究開発方法
4. 結果及び考察
5. 本研究により得られた成果
6. 国際共同研究等の状況
7. 研究成果の発表状況
8. 引用文献

III. 英文Abstract . . . 103

I. 成果の概要

課題名 5-1604 都市型PM_{2.5}の高濃度化現象の原因解明と常時監視データ補正法
 課題代表者名 長田 和雄（国立学校法人名古屋大学大学院環境学研究科教授）
 研究実施期間 平成28～30年度
 累計予算額 108,097千円
 （うち平成28年度：36,643千円、平成29年度：36,643千円、平成30年度：34,811千円）
 累計予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード PM_{2.5}、アンモニア、硝酸、濃尾平野、関東平野、時別風向別サンプル、指標成分、自動車排出ガス、湿度特性

研究体制

- (1) ガス状・粒子状のアンモニアと硝酸に関する研究（名古屋大学）
- (2) 濃尾平野の都市型PM_{2.5}発生要因に関する研究（名古屋市環境科学調査センター）
- (3) 関東平野の都市型PM_{2.5}発生要因に関する研究（東京都環境公社東京都環境科学研究所）
- (4) PM_{2.5}質量濃度に与える吸湿性粒子の影響評価（東京理科大学）

研究協力機関

- (1) 国立環境研究所
- (2) 広島大学

1. はじめに（研究背景等）

健康に影響を及ぼす大気中の微小粒子状物質（PM_{2.5}）濃度の低減は、国内・国外を問わず重要な環境政策課題である。PM_{2.5}の年平均濃度は、越境汚染の影響を受けやすい西日本だけでなく、関東や東海など大都市港湾部を中心とする地域で環境基準を超えており、都市域で排出あるいは二次生成されるPM_{2.5}の発生源寄与の解明が必要である。都市域で顕著とされる冬季の硝酸アンモニウム成分や夏季の二次生成有機成分濃度の増加は、冬季の接地逆転層の発達や、夏季の光化学反応の活発化といった気象条件の日内変化にも強く依存する。また港湾部からは、発電や工業、船舶等からの大気汚染物質も排出されており、風向によっては都市域全体に影響する。しかしこれまでの研究では、日別の成分解析が主体であり、時々刻々と変化する気象要素に追従できる時別のPM_{2.5}成分や関連するガス成分濃度についての解析例は少なく、都市域での二次生成や港湾部から輸送されてくるPM_{2.5}の実態は未解明のままである。

一方、PM_{2.5}の日別環境基準に対する注意喚起情報を提供するにあたり、大気環境常時監視局における1時間値（時別値）の信憑性が問題となっている。PM_{2.5}に含まれる水分や硝酸アンモニウム、有機物質など、易揮発性物質の影響は、化学成分と湿度からある程度逆算することが可能である。化学成分に関する情報と、光散乱式粒子計数器（OPC）などPM_{2.5}の非集積的な観測手法を併用することで、従来法によるPM_{2.5}濃度の信憑性を増すことも可能なはずである。以上のような背景から、都市型PM_{2.5}高濃度現象の実態把握と発生源寄与割合の推計精度向上に寄与し、常時監視局で測定されるPM_{2.5}濃度の1時間値の解釈を補助する手法を検討するために、本研究が提案された。

2. 研究開発目的

本研究では、既の実績のある観測手法をベースに独創的研究手法を新たに加え、都市域でのPM_{2.5}高濃度化に寄与する発生源の実態を解明することと、常時監視局で測定されるPM_{2.5}濃度の1時間値の解釈を補助する手法を提案することを目的とする。そのために、観測地域を関東平野と濃尾平野に設定し、①アンモニアや硝酸等のガス状先駆物質の観測・解析から、冬季の二次粒子生成に関する知見を得ること（主にサブテーマ(1)と(3)が担当）、②湾岸部と内陸部で時別の大気サンプリング、湾岸部で風向別の大気サンプリングをおこない、有機マーカ成分や指標元素の分析・解析から、高濃度のPM_{2.5}をもたらす発生源について知見を得ること（主にサブテー

マ(2)と(3)が担当)、③光散乱式粒子計数器など非集積的な手法を用いて、湿度と粒子体積、主要化学成分との関係から、常時監視局で測定されるPM_{2.5}濃度の1時間値の解釈を補助する手法を提案すること(主にサブテーマ(4)と(1)が担当)、の3つを具体的な目標とする。

3. 研究開発の方法

3. (1)ガス状・粒子状のアンモニアと硝酸に関する研究

愛知県内の次の①～③において大気観測を行った。①名古屋大学・環境総合館7階実験室にて紀本電子工業製アンモニア計を用いて1時間毎にガス状のNH₃と微小粒子中NH₄⁺濃度、環境総合館屋上にて1～3日毎にNaClを塗布した多重管デニューダーとヌクレポアフィルタ、PTFEフィルタ、ナイロンフィルタを用いてHNO₃と粗大・微小粒子中イオン成分濃度、Rion製KC-01Dを用いた個数粒径分布、Panasonic製PM2.5センサでPM_{2.5}濃度、Dylos製DC1700を用いた直径>2.5 μmと>0.5 μmの個数濃度を、それぞれ観測した。ガス状・粒子状のアンモニア態窒素の特別濃度測定はリン酸スクラバー差量法と微水滴サンプリング・マイクロフロー蛍光検出法を組み合わせでおこなった。簡易OPC(DC1700)は、環境総合館7階のベランダにガリ付きウエザー・シェルター内に設置し、室内のPCでデータを記録した。また、KC01Dによる観測は、サブ(4)の手法を用いて、相対湿度を20%以下に乾燥させたラインと、外気をそのまま導入する2系統の導入ラインを15分毎に切り替えながら実施した。

②愛知県名古屋市南区の名古屋市環境科学調査センター(NCIES)と、そこから北に約30km離れた③愛知県江南市の滝学園(Konan)において、紀本電子工業製微小粒子状物質自動計測器(PM712)を用いて、PM_{2.5}濃度と光学的黒色炭素濃度(OBC)の観測をおこなった。Konanでは、PM712に加えて、SO₂濃度、気象要素、サブ(3)の協力を得てO₃とNO_xの観測も行った。PM712で連続観測に用いたPTFEテープろ紙は、微量金属や有機マーカースも含めた化学分析用の特別試料としても使用した。NCIESにおけるPM712のメンテナンス・テープろ紙交換はサブ(2)が担当し、Konanについてはサブ(1)が担当した。

また、17年11月から、サブ(3)の協力を得て東京都環境科学研究所(以下、都環研)の6階実験室にてアンモニア計を用いたガス状のNH₃と微小粒子中NH₄⁺濃度の観測をおこなった。

3. (2)濃尾平野の都市型PM_{2.5}発生要因に関する研究

愛知県名古屋市南区の名古屋市環境科学調査センター(NCIES)屋上において、次の①～④のPM_{2.5}の捕集方法の検討および化学成分の分析方法について検討した。①粒子状物質の風向別捕集に用いる紀本電子工業製ウインドセクター(WS-16)付きハイボリュームサンプラー(WS-HV)について、捕集した粒子の化学成分を分析し、測定精度の検証を行った。②PM_{2.5}の特別捕集に用いる紀本電子工業製自動測定機PM712について、PTFEテープフィルタおよび保護テープフィルタに捕集された粒子のイオン、無機元素の成分分析を行い、測定精度の検証を行った。③PM712のテープろ紙や標準測定法(FRM)によるPTFE試料、石英繊維試料を用いて、有機成分の微量測定方法への改良およびPTFEろ紙を用いた有機分析の妥当性の検証を行った。④NCIES屋上において、PM_{2.5}分級装置をハイボリュームサンプラーに取り付け夏季と冬季に昼(9:00-17:00)、夜(17:00-9:00)に捕集したPM_{2.5}試料について、ニトロ芳香族炭化水素類および有機マーカース成分の測定を行った。ニトロ芳香族炭化水素類についてはLC-MS/MSによる測定法、有機マーカース成分については硫酸イオンによるクロマトグラムのテーリングを抑える前処理法を開発した。各有機物は有機溶媒中に抽出し、LC-MS/MSとGC-MS用にそれぞれ分取し測定試料を調製して測定を行った。

NCIES屋上において捕集したFRMによる1日ごとのPM_{2.5}のイオン成分、および炭素成分の測定を通年で行った。同地点において、WS-HVを用いて1週間毎に北風と南風とに分けた風向別PM_{2.5}を捕集し、イオン成分、無機元素成分、有機マーカース成分を測定した。また、サブ(3)が東京都環境科学研究所(都環研)屋上で捕集した風向別PM_{2.5}についても、有機溶媒中に有機物を抽出し、GC-MSおよびLC-MS/MSにて有機マーカースを測定した。サブ(1)の協力を得て、湾岸部のNCIESと、内陸部の滝学園(Konan)において、PM712に1時間ごとに捕集されたPM_{2.5}試料を化学分析し、事例解析を行った。

濃尾平野と関東平野の有機物の測定データを用いて、EPAから無料公開されているソフト、PMF5.0を用いてWSOCの発生源推定とその寄与率を推計した。

3. (3) 関東平野の都市型PM_{2.5}発生要因に関する研究

東京都心の湾岸域に位置する東京都環境科学研究所(東京都江東区:江東)と都市周辺地域として江東から北へ約30kmの東京理科大学工学部(千葉県野田市:野田)にそれぞれ観測拠点を整備し、2016年7月から2019年2月にかけて連続観測を実施した。さらに、2018年7~8月には江東から南へ約8kmの東京都環境局廃棄物埋立管理事務所(臨海部)でPM_{2.5}観測を実施した。PM_{2.5}の化学成分データを高時間分解能で得るため、PM_{2.5}自動測定機(PM-712)で質量濃度を測定した後のテーブろ紙を回収し、試料スポットを切り出して分析に使用した。江東ではPM_{2.5}中の化学成分を自動分析する装置を用いて、主要化学成分の連続的な時別データを得た。その際、公定法によるフィルタ採取と分析結果を用いてデータを検証し、補正して使用した。硝酸ガスの測定はNaClデニューダー差量法により硝酸ガスを分別し、NO-O₃化学発光法により定量した。また、ウィンドセクター(紀本電子工業、WS-16)とハイボリウムサンプラーを組み合わせて風向別の試料採取することで発生源の種類や強度の違いを検討し、海陸風の発達時における南北の大気質の差異等を調べた。北風を西北西~東北東、南風を東南東~西南西の範囲とし、範囲内において風速1.0 m/s以上の風が10秒以上継続したときにサンプラーが稼動するように設定した。

3. (4) PM_{2.5}質量濃度に与える吸湿性粒子の影響評価

PM_{2.5}に含まれる水分量を準リアルタイムに計測するため、光散乱式粒子計数器(Optical particle counter; OPC)を用いた湿度特性観測システムを構築し、粒子体積のモニタリングを行った。モニタリングは、南関東の内陸部(野田)と港湾部(江東)の2地点においてH29年度冬季からH30年度冬季まで行った。両サイトにおいては、サブテーマ(3)によりベータ線吸収法(PM712)による時別のPM_{2.5}質量濃度計測と気象観測が行われた。

湿度特性観測システムでは、乾燥状態と未乾燥(または加湿)状態の粒子個数粒径分布をOPCで15分毎に交互に測定した。2周期分のデータを各状態において平均し、1時間値として用いた。OPCから直接得られるデータは粒径レンジ毎の粒子数濃度であるため、本サブテーマでは、0.3-0.5、0.5-1.0、1.0-2.0 μmの粒径ビンに含まれる粒子をPM_{2.5}相当と考え、球形粒子を仮定し各粒径ビンの幾何平均径を用いて体積濃度 $V_{0.3-2.0}$ を乾燥状態(dV_{dry})と未乾燥状態($dV_{ambient}$)または加湿状態(dV_{wet})でそれぞれもとめた。 $dV_{ambient}/dV_{dry}$ または dV_{wet}/dV_{dry} を吸湿成長率とし、 κ -Köhler理論に基づく吸湿成長パラメータ κ_V をもとめた。

また、江東においては、サブテーマ(3)から得られる化学成分データから、化学成分の混合則を用いて見積もった吸湿成長パラメータと、湿度特性観測システムから得られる吸湿成長パラメータを比較した。

4. 結果及び考察

4. (1) ガス状・粒子状のアンモニアと硝酸に関する研究

4. (1)-1 アンモニア濃度の変動要因と自動車排出ガスの影響

【アンモニア濃度の変動要因】

名古屋大学で観測したアンモニア(NH₃)濃度の季節変化は、気温の高い夏に高く、冬に低い傾向を示した。年により月平均濃度の推移が若干異なっており、17年5月にはNH₃濃度が6.6 ppbvと高かったのに対し、18年5月には4.1 ppbvとあまり高くなかった。月間降水量は17年5月が65 mmで18年5月は254 mmと、5倍の差があり、雨量の少ない月に濃度が高かった。逆に、17年10月のように、台風の影響などにより雨量の多い月には前後に比べてNH₃濃度が低めだった。このように、名大周辺では土壌からの揮発が雨量(土壌水分量)に左右されていたことが伺える。また、名大での暖候期には、昼前にNH₃濃度が高くなる顕著な日変化が観測された。これは、近年増えてきた大学構内での鳥類(主にカラス)からの排泄物の影響が考えられる。

一方、都環研でのNH₃濃度には、明瞭な季節変化が見られなかった。台風などにより降水量が多かった18年9月には、前後の月に比べて若干低めではあったが、名古屋とは異なる季節変化を示しており、特に夏に高くないところと、冬に低くない点が、名古屋とは大きく異なっていた。夏にNH₃濃度が高くないのは、都環研が海岸に近く、南風頻度の高い夏には、陸上排出源の影響を受けにくいとと考えられる。夏よりも冬の方が若干高いのは、後に述べる自動車排出ガスの影響によるものと考えられる。

【名古屋におけるNH₄NO₃の生成】

アンモニア計で観測したNH₃と、デニューダー・多段フィルタ法によるHNO₃濃度(ppbv)の積を、採取時の平均気

温と潮解湿度以下の条件における粒子態 NH_4NO_3 と平衡となる濃度積で除した値(以下、濃度積比と記す)について検討した。名大での寒候期の HNO_3 濃度はほぼ常に低く(0.1~0.2 ppbv程度)、 NH_3 濃度も1~4 ppbv程度なので、濃度積比が1を上回るのは気温が一桁台となる12~2月が中心であった。この時期は、微小粒子中の NO_3^- 濃度が他の季節よりも高くなっていた。その他の季節では17年5月下旬のイベントを除いて1未満であり、 NO_3^- 濃度も低かった。

【冬季の NH_4NO_3 生成と $\text{PM}_{2.5}$ 濃度急増との関係】

2017年12月の名古屋と東京での観測結果をもとに、冬季に $\text{PM}_{2.5}$ 濃度が高くなる時の特徴を示した。風速が低い時に、自動車排出ガスに由来するOBCやCO、NO、 NO_x 濃度が上昇すると共に、微小粒子中 NH_4^+ 濃度と $\text{PM}_{2.5}$ 濃度が高くなっていた。東京では、風速が低い時に NH_3 濃度も高くなっていた。OBCや NO_x について、名古屋の12月の平均濃度はそれぞれ $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と19 ppbvであったのに対して、東京では $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と39 ppbvであり、どちらも東京では名古屋のほぼ2倍の濃度であった。 NH_3 濃度についても、名古屋(2.4 ppbv)に対して東京では1.7倍の4.1 ppbvであった。名古屋での観測場所は周辺の自動車交通量がさほど多くないために、東京に比べて自動車排出ガス由来成分の濃度が高くなかったと考えられる。

アンモニア計で測定した17年12月における微小粒子中の特別 NH_4^+ 濃度に対して、 NO_3^- 濃度や SO_4^{2-} 濃度(ACSA-14:名古屋のデータは環境省HPから、東京のデータはサブ(3)から)との量的な関係を検討した。当量濃度で見ると、 NH_4^+ 濃度は、 SO_4^{2-} 濃度と NO_3^- 濃度の和にほぼ匹敵することから、硫酸アンモニウムと硝酸アンモニウムの存在が示唆された。両地点で SO_4^{2-} 濃度が NH_4^+ 濃度に比べて半分以下であることが多く、 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度が高濃度化する際には硝酸アンモニウム量の増加が重要であることがわかった。

【冬季都心部における NH_3 の排出源】

NH_3 と NO_x 、OBC、COの1時間値を風向別にプロットしたところ、これらの濃度が高いのは、北北西~北西にかけの方角からの風向時であることがわかった。都環研の北西側は東京駅や新宿方面の東京都心部であり、南東に位置する砂町水再生センターよりも活発な発生源が都心部にあることが示唆される。都心方面では人口やペット数も多いと思われるが、自動車排出ガス成分濃度の風向別傾向も同様であることから、冬季には自動車排出ガスも NH_3 発生源として重要であることが示唆された。

硝酸アンモニウムに由来すると考えられる $[\Delta\text{NH}_4^+](=[\text{NH}_4^+] - [\text{SO}_4^{2-}])$ を算出し、自動車排出ガスと NH_3 、 $\text{NH}_3 + \Delta\text{NH}_4^+$ 濃度との関係を調べた。 NH_3 や $\text{NH}_3 + \Delta\text{NH}_4^+$ に対する NO_x やCO、OBCとの関係については、 NH_3 単独よりも $\text{NH}_3 + \Delta\text{NH}_4^+$ に対しての方が相関は強かった。名古屋よりも東京で強い相関関係が得られており、なかでも $\text{NH}_3 + \Delta\text{NH}_4^+$ に対するOBCとの相関が最も強かった。 NH_3 だけでは明快さに乏しいが、 NH_3 に ΔNH_4^+ を加えることで、自動車排出ガス由来成分との相関が強くなることから、冬季の東京都心部では自動車排出ガスに由来する NH_3 が存在し、地域内でその一部が硝酸アンモニウムとして粒子化していた可能性が高い。OBCとの関係ではY切片が3.2 ppbであり、12月の $\text{NH}_3 + \Delta\text{NH}_4^+$ に対する平均値が6.7 ppbであることから、その約半分が非燃焼系の寄与であることが示唆される。逆に、平均値を形成する約半分が燃焼系(主に自動車)由来と考えられる。

2015年度を対象として東京都環境局がまとめた「平成27年度都内自動車排出ガス量等算出調査委託報告書」に基づくCOや NO_x 、EC(PM)の排出量と、相関関係から得られた成分間の関係から、自動車由来の NH_3 排出量を見積もったところ、143~1,245 ton/年の値を得た。この値を、2015年度の都内四輪車走行量(39,122百万台km/年)で除すことにより、四輪車1台当たりの仮想的な NH_3 排出率(mg/km)を算出できる。その結果、OBCからは3.7 mg/台km、COから12 mg/台km、 NO_x からは32 mg/台kmをそれぞれ得た。これらの値は、中国や南米、カリフォルニアでのトンネル観測による結果や、イタリア、カリフォルニアでのシャシダイナモメーターによる結果の範囲に収まっていた。現在、都環研などでシャシダイナモメーターを用いた個別計測を実施しているが、今後は、日本でもトンネル観測等によりバルクでの NH_3 排出率を求めてクロスチェックを行う等、排出係数を把握する多角的な取り組みが望まれる。

4. (1)-2 名古屋の湾岸部における光学的黒色炭素の起源

2016年8月初旬にNCIESとKonanで観測されたOBC濃度の時間変化について、NO濃度や指標元素(VとNi)濃度、モデルシミュレーションの結果と合わせて解析した。モデルシミュレーションの結果は、観測値を良く再現していた。OBC発生源の構成を調べると、NCIESでは自動車の寄与が朝から午前にかけて上昇した後、昼に下降し

始めるが、船舶からの寄与が急増することで日中のピークを形成していた。

4. (1) - 3 簡易OPCを用いた準リアルタイム補助法の検討

非集積的な観測装置である光散乱式計測器を3種類用いて通年観測を行い、常時監視局での観測結果と比較検討した。NCIESにおいて測定したPM712によるPM_{2.5}濃度の1時間値に対するDC1700の測定結果は、強い相関を示した。決定係数としては夏に若干低く、冬～春に高い傾向であり、回帰式の傾きは春の方が夏よりも大きい傾向が得られた。傾きの変化は、体積粒径分布が季節変化していることを示し、夏に硫酸塩など二次的に生成される$0.5 \mu\text{m}$粒子の割合が増えるためと考えられる。このような季節変化はあるものの、対応関係は一年を通じてほぼ同じ傾向なので、通年にわたり同じ換算式を用いた場合でも、1時間値の相対変化については、簡易OPCの測定結果がPM_{2.5}濃度の有用な指標となり得ることを示した。サブ(4)の研究によれば、PM_{2.5}の水分影響は κ -Köhler理論に基づく水分影響補正式において単一の吸湿成長パラメータ(国内用としては0.4)を使用すれば補正可能であることがわかったので、将来的には粒径分布の季節性と地域性を把握すれば、PM_{2.5}濃度の精密な1時間推定値を得ることが可能であろう。

4. (2) 濃尾平野の都市型PM_{2.5}発生要因に関する研究

4. (2) - 1 測定精度の検証および測定方法の改良・開発

4. (2) - 1.1 イオン成分と無機元素成分の測定精度の検証

【ウインドセクター付きハイボリュウムサンプラー(WS-HV)の測定精度の検証】

WS-HVにより捕集したサンプルは、実採気量/換算採気量比が0.7以下の場合、採取装置のオン・オフが繰り返されることにより、粗大粒子が混入している可能性が大きいことが分かった。WS-HVにより捕集したPM_{2.5}中の nssSO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 NH_4^+ 、WSOCはFRMと相関係数が0.8以上あり($n=102$)、濃度レベルもほぼ一致した。WS-HVのインパクター部に捕集された粗大粒子の分析方法を確立した。

【自動測定機PM712の特別捕集テープフィルタの測定精度の検証】

自動測定機PM712のテープフィルタに捕集された特別PM_{2.5}中の成分は、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、WSOC、V、AsがFRMと良好に一致することが分かった。テフロンテープと保護テープの付着率は変動するため、両方を分析する必要がある。

4. (2) - 1.2 有機マーカの測定方法の改良・開発

【有機成分の微量測定方法への改良およびPTFEろ紙を用いた有機分析の妥当性の検証】

有機マーカ成分の微量測定のために、濃縮倍率を上昇させ、またアルコール、カルボン酸、アルデヒドなど極性の異なる官能基を有する同位体標識を内標準物質として使用することで、検量線は直線性がよく($R>0.995$ 以上)、すべての成分で80%以上と良好な回収率を得た。レボグルコサン、テレフタル酸、3-ヒドロキシグルタル酸、3-メチルブタン-1, 2, 3-トリカルボン酸、リンゴ酸、フタル酸は、FRMで24時間捕集したPTFEろ紙と石英ろ紙の測定値がよく一致していた。ピノン酸の大部分は24時間捕集において粒子として捕集されず、石英繊維ろ紙にはガス吸着していると考えられ、有機マーカとして用いるには注意が必要であることがわかった。多くの成分は、概ね、テープろ紙1時間スポット24時間分と24時間捕集のPTFEろ紙の測定値が同程度で石英ろ紙の値よりも低い傾向であり、PTFEろ紙における捕集中の有機物揮発の影響よりも、ろ紙の違いの方が測定値に与える影響が大きいと考えられた。抽出液に100 ppmの炭酸水素ナトリウム水溶液を16 μL 加え攪拌し、その後、100 ppmの塩化アンモニウム水溶液を24 μL 加え攪拌後、濃縮しシリル化することで、テーリングしていたピークの形状が大きく改善することがわかった。

【人為起源VOCからの二次生成に関する新規指標物質候補の測定法開発】

ニトロ芳香族炭化水素類(NAHCs)はLC-MS/MSにより、感度よく、良好な回収率で測定可能であった。また、GC-MS測定用の抽出液を分取することでLC-MS/MS測定が可能であった。極端な低濃度試料を除けば、WS-HVの捕集試料には本方法が適応可能であった。またNAHCsの中でも、低濃度成分(4-ニトログアイアコール、2, 4-ジニトロ-1-ナフトール、4-ニトロフタル酸)を除けば、自治体が行なっている成分測定用のPM_{2.5}についても適

応が期待できる。

4. (2) - 2 名古屋の湾岸部における風向別・時別PM_{2.5}観測

【風向別PM_{2.5}の化学成分の特徴】

nssSO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、OBCはほとんどの期間で南風時の方が北風時よりも濃度が高かった。南北で濃度差が最も大きい成分はnssSO₄²⁻で、次いでNO₃⁻であった。これら4成分の濃度差の合計値2.5μg/m³が南側の港湾部の発生源による影響分と推定される。一方、WSOCは時期により高濃度となる風向が異なり、発生源が南北のどちらかに偏ってはいないことを示していた。VやSO₂濃度との関係から、夏のnssSO₄²⁻は港湾部の船舶や固定発生源の重油燃焼により生成されたものが寄与していることが分かった。

【夏の海風時の高濃度要因】

夏の弱風時に名古屋市南部でPM_{2.5}が日内変動する要因は、港湾部の重油燃焼由来のSO₄²⁻が内陸部へと海風で運ばれることによるものであることがわかった。また、南風でSO₂濃度が上昇する場合には、SO₄²⁻濃度が上昇しなくても、重油の指標元素であるV濃度は上昇することがわかった。

【冬の高濃度要因】

冬季のPM_{2.5}高濃度イベントについて、有機マーカ成分を分析したところ、レボグルコサンやテレフタル酸が特に高濃度化していたので、バイオマス燃焼やプラスチック燃焼の影響が大きいことが示唆された。また、気象条件としては、大気が安定化して汚染物質が大気下層へ蓄積されることに加え、濃尾平野北部から南部へとバイオマス燃焼起源やプラスチック燃焼起源のPM_{2.5}高濃度気塊が流れ込むことがわかった。都市郊外で発生したPM_{2.5}が都市部のPM_{2.5}高濃度現象に寄与すると考えられる。

【ニトロ芳香族炭化水素類の昼夜観測と生成・発生源の解析】

ニトロ芳香族炭化水素類(Nitrated aromatic hydrocarbons: NAHGs)について、PM_{2.5}試料から、13成分を定量した。そのうち、3、5-ジニトロサリチル酸(35DNSA)、2、4-ジニトロ-1-ナフトール、4-ニトロフタル酸(4NPHA)、2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジルアルコールは大気粒子から初めて検出・定量された。また、5-ニトロサリチル酸、35DNSA、4NPHAは、既存の人為起源SOA(ASOA)マーカートとの相関、その濃度及びOCとの昼夜比から、自動車、工場や船から排出される人為起源VOCより二次生成していると考えられた。また、蒸気圧が既存のASOAマーカよりも十分低いことから、ASOAの新規マーカとして有用である可能性が示された。

【濃尾平野と関東平野の有機物の発生源寄与と解析】

人為起源VOC(AVOC)からの二次生成の指標である2、3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸は、名古屋と東京で南北の傾向が違っていたが、5NSA、35DNSAは南北の傾向が似ていたため、名古屋と東京で生成プロセスが異なっている可能性がある。秋冬に北でバイオマス燃焼、南でASOA2の寄与割合が大きい点が二都市間で共通していた。AVOC由来の二次生成の寄与が26~40%と大きく、両都市ともAVOCからの二次生成粒子削減が、WSOC削減に大きな効果があることが示された。今後はAVOCからの二次生成に関連する前駆体VOC、光化学オキシダント、NO_xなどを含めた反応・生成プロセスの解明が望まれる。

4. (3) 関東平野の都市型PM_{2.5}発生要因に関する研究

【江東と野田におけるPM_{2.5}の質量濃度と化学成分組成の特徴】

観測期間中のPM_{2.5}の平均濃度は江東で11.8μg/m³、野田で12.3μg/m³と野田のほうが高かった。短期基準を超過した日数についても江東が9日であったのに対し、野田は13日と多かった。季節ごとに比較すると、夏季(7~8月)は江東(3カ年平均: 11.6μg/m³)のほうが野田(9.5μg/m³)よりも高く、冬季(12月~1月)は江東(11.7μg/m³)よりも野田(14.4μg/m³)のほうが高かった。また、春季(3月~4月)は江東(2カ年平均: 14.9μg/m³)と野田(14.6μg/m³)でほとんど差は見られなかった。江東におけるPM_{2.5}の主要化学成分の組成は季節ごとの特徴がはっきりしており、夏季は硫酸イオン(SO₄²⁻)、初冬季は有機物(OM)、冬季は硝酸イオン(NO₃⁻)の割合が高くなっていた。日平均濃度が15μg/m³以上となった日のみを抽出したところ、夏季はSO₄²⁻、冬季はNO₃⁻の占める割合が増えることから、これらの物質は各季節の主要成分であると同時に高濃度の原因であるとも言える。

【ガス態・粒子態の硝酸、アンモニア観測による硝酸アンモニウム生成条件の検討】

2018年7月から2019年2月にかけて江東において1時間ごとに硝酸ガス(HNO₃)、PM_{2.5}中の硝酸イオン

($f\text{NO}_3^-$)、及び、 $\text{PM}_{2.5-10}$ 中の硝酸イオン(cNO_3^-)を連続測定した。その結果、夏季の硝酸はほぼ HNO_3 で存在しており、冬季は $f\text{NO}_3^-$ が優勢になることが確認された。サブ(1)で観測されたアンモニアの特別データも用いて硝酸アンモニウム粒子の生成条件を検討した。実測のガス濃度から求まる平衡濃度積と気温の関数で求まる平衡定数とを比較すると、夏季においては気温が高いためガス態が優勢となっており、実測結果と整合していた。一方、秋季～冬季になると硝酸アンモニウム粒子が生成される状況へシフトすることがわかった。

硝酸の前駆ガスである二酸化窒素と硝酸との関係を調べたところ、夏季における総硝酸/二酸化窒素比は日中にピークを持つ時間変化が明瞭であった。冬季の高濃度日においては夜間の相対湿度が高い時に濃度比が上昇する傾向が見られたが、日中の相対湿度が高い状況で粒子態の硝酸が急増する事例もあった。

【2018年夏季に観測された東京の湾岸部における硫酸イオンの挙動】

2018年7～8月に臨海部を加え、 $\text{PM}_{2.5}$ 観測を実施した。臨海部の SO_2 は8月1～3日にかけて5～15 ppbと高く、近傍の発生源の影響を強く受けていると考えられた。また、 SO_4^{2-} は8月1日の時点では $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であったが徐々に増加し、8月3日には $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える状況に至った。この期間の光化学オキシダント濃度は100 ppbを越える高濃度であったことから、大気中の光化学反応により徐々に SO_4^{2-} へと粒子化が進んだと思われる。江東については、 SO_2 は臨海部のような高濃度ではなかったが、8月2日と8月3日の夜間にピークが見られた。 SO_4^{2-} に関しては8月2日の午前中の北風時に濃度が一時的に低下したものの、それ以外は臨海部とほぼ同じ変動を示した。江東においては、サブ(2)の協力によりテープろ紙の無機元素分析を実施した。時間分解能を高めた指標性無機元素成分のデータを併せて解析した結果、重油燃焼の指標とされるバナジウム(V)が SO_2 と同様に8月2日と8月3日の夜間に明瞭なピークを示した。ピークの時間帯は南風が卓越しており、臨海部の SO_2 濃度も高いことから、臨海部の大規模事業所や船舶等による重油燃焼の影響を受けたと考えられる。

【風向別に捉えた $\text{PM}_{2.5}$ 中有機成分組成の特徴と発生源に関する考察】

江東において風向別にサンプリングを実施し、 $\text{PM}_{2.5}$ 中の有機成分を分析した。炭化水素類のうち、直鎖アルカンの結果を用いて化石燃料と植物由来の寄与を評価するCPIを求めたところ、2016年と2017年の冬季においては、南風のCPIは1程度と化石燃料の影響を強く受けた結果となった。一方、北風時には植物由来の発生源の寄与が加わって1よりも大きい値となっていた。各サンプルの炭素数ごとの濃度をみると、南風の場合には C_{20} ～ C_{26} の濃度が高く、ディーゼル車や船舶補機の寄与と考えられた。北風の場合には C_{27} 、 C_{29} 、 C_{31} といった奇数アルカンの濃度が高いケースが多く、葉のワックス成分の寄与と考えられた。次に、直鎖アルカンの総和に対する C_2 ～ C_4 ジカルボン酸の比をとることで $\text{PM}_{2.5}$ 中有機物の酸化の度合いを検討した。2016年、2017年の冬季については他の季節と比べて C_2 ～ C_4 ジカルボン酸の割合が非常に小さく、南北差がほとんどなかった。一方、2017年の7月は南風のときに C_2 ～ C_4 ジカルボン酸の占める割合が高くなっていた。本研究で分析した C_2 ～ C_{24} の有機酸全体に占める C_2 ～ C_4 の割合は夏季に大きく、 C_2 (シュウ酸)と C_3 (マロン酸)で90%以上を占めていた。一方、冬季においては C_5 以上の有機酸の占める割合が大きくなっており、特に北風では酸化があまり進んでいない状況だった。冬季の北風で C_{16} (パルミチン酸)や C_{18} (ステアリン酸)の占める割合が大きかった。パルミチン酸の発生源としては調理のほか、野焼きやタバコと多岐に渡り、先行研究では都市部のローカルな影響を受けた有機粒子と分類され、その寄与は暖候期に大きいとされている。本研究の結果では、冬季の北風時に寄与が大きくなっていることから傾向は異なっていた。

4. (4) $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度に与える吸湿性粒子の影響評価

【2016年12月の $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度期間を含む事例解析】

2016年12月の野田と江東の $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度変動の傾向は良く一致した。期間中に2回の高濃度イベントがあり、高気圧下での弱風・安定条件による $\text{PM}_{2.5}$ の蓄積が高濃度を引き起こす原因の一つと考えられた。また、両イベントともイベントの後半に、東京湾の北西側に沿うような不連続線が形成されており、典型的な局地前線に伴う高濃度事例であった。吸湿特性観測システムで得られた dV_{ambient} および dV_{dry} の変動は、近接した場所で計測された $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度の変動とよく似た傾向を示した。また、 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度や体積濃度の高い事例は、RHの高いときに起こりやすいことがわかった。 dV_{ambient} は dV_{dry} と比べて概ね高い値で推移しており、吸湿成長による $V_{0.3-2.0}$ の体積増加が観測できた。1時間毎の吸湿成長率から κ -Köhler理論を用いて κ_{v1} を算出し、観測期間で平均した $\kappa_{v1,\text{mean}}$ (平均値±標準偏差)をもとめたところ、野田では 0.37 ± 0.34 、江東では 0.58 ± 0.60 となり江東で有意に高い値を示

した。高濃度イベント1および2における κ_{v1_mean} は、野田では 0.46 ± 0.40 (イベント1)と 0.38 ± 0.26 (イベント2)、江東では 0.89 ± 0.55 (イベント1)と 0.57 ± 0.38 (イベント2)であり、いずれのイベントにおいても江東の方が野田より有意に高い値を示した ($p < 0.05$)。

今回の観測から得られた κ_{v1_mean} の値には大きなバラツキがあった。これは非除湿ラインであっても、OPCに導入する直前の大気試料のRHは高く40%程度であり、粒子の吸湿成長がわずかであることが原因のひとつと考えられる。そこで、理論的背景は乏しいものの、RH<90%のときに限れば κ -Köhler理論から得られる理論曲線とよく一致している経験式を利用し、屋外のRHにおける $dV_{ambient_cal}$ を推定し、外気のRHと吸湿成長率 ($dV_{ambient_cal}/dV_{dry}$) の関係をもとめた。その結果、RHが60%より高いとき、野田では $\kappa_v=0.3 \sim 0.7$ 、江東では $\kappa_v=0.4 \sim 0.7$ の範囲に推定値の多くが集積した。このように、PM_{2.5}を構成する粒子の吸湿特性は、同じ関東平野内でも場所によって少し異なる可能性がある。

【吸湿成長パラメータの季節変化】

野田と江東の両サイトにおいて除湿-非除湿の観測システムで観測された2018年6月28日～8月26日 (夏季)と2016年12月5日～2月28日 (冬季)のデータを解析し、 $dV_{ambient_cal}/dV_{dry}$ から吸湿成長パラメータ κ_{v1_mean} をもとめた。 κ_{v1_mean} 値は、江東では夏季と冬季でそれぞれ0.33、0.22、野田では夏季と冬季でそれぞれ0.31、0.18と見積もられ、いずれの場所においても冬季の方が夏季に比べて高い吸湿特性を示した。吸湿特性観測システムから得られた κ_{v1_mean} 値の季節変化が、PM_{2.5}化学成分の季節変化で説明できるかを確かめるため、サブテーマ(3)により江東で得られた化学成分の通年データから、吸湿特性に対する化学成分の混合則を用いて κ_{v_chem} を見積もった。PM_{2.5}体積に占める各成分の割合は、年間を通して有機物が最も大きく、夏季より冬季の方がその割合は大きかった。また、冬季は硝酸アンモニウム、夏季は硫酸アンモニウムが主要成分であり、夏季は海塩の寄与があることがわかった。 κ_{v_chem} の推定値は0.24から0.49の範囲であり、冬季に低く夏季に高くなる傾向を示した。これは、湿度特性観測システムから得られた κ_{v1_mean} の季節変動とは逆の傾向であった。

吸湿特性観測システムから得られた κ_{v1_mean} と化学成分から推算された κ_{v_chem} の変動傾向が一致しない理由のひとつとして、夏季に寄与のある海塩粒子の振る舞いが考えられる。海塩粒子の吸湿性は群を抜いて高く、高温高湿条件下では吸湿による粒径増加が顕著である。そのため、海塩粒子の一部はOPCに導入される前に吸湿特性観測システムの配管内に沈着した可能性がある。これは、 $dV_{ambient_cal}/dV_{dry}$ の過小評価と、結果的に κ_{v1_mean} 値の過小評価につながる。

海塩粒子のような吸湿性の大きな粒子の影響を考慮するため、吸湿前後の個数粒径分布の変化を考慮した方法により κ_{v2_mean} をもとめた。その結果、月毎のバラツキは大きいものの、 κ_{v2_mean} の平均値は 0.40 ± 0.11 となり、 κ_{v_chem} の値に近づいた。東京や名古屋のような沿岸部におけるPM_{2.5}に含まれる水分影響を補正するには、 κ -Köhler理論に基づく水分影響補正式と、吸湿成長パラメータとして $\kappa_v=0.4$ とを用いることで、実用的には問題はないと考えられた。

【加湿実験】

高RH下で粒子が吸湿成長すると、粒子の屈折率が変化し、OPCで計測する粒径ビンの閾値が変化する。そこで、吸湿時の粒子屈折率を補正し、吸湿前後の粒径ビンの閾値変化を考慮したうえで、吸湿成長率 (dV_{wet}/dV_{dry}) を計算した。野田における夏季の加湿実験期間の結果から、南風が卓越している時に、 $V_{0.2-3.0}$ の dV_{wet_cal}/dV_{dry} の値が大きくなる傾向が見られた。粒径ビンの閾値の変化を考慮したうえでもとめた粒径毎の体積成長率は、幾何平均径が0.47 μm と0.87 μm の粒径ビンについては $V_{0.2-3.0}$ の体積成長率と近い値であったが、幾何平均径が1.41 μm の粒径ビンについては体積成長率が他のビンに比べて顕著に大きかった。この原因としても粗大粒径に多い海塩粒子の影響が考えられる。従って、海塩粒子の影響を強く受ける離島や海沿いで強風の条件下においては、PM_{2.5}の吸湿特性が海塩粒子の影響を強く受ける可能性がある。

本研究では、東京と名古屋のような海に近い都市域で観測したが、今後は離島や遠隔地など、複数の代表的な地点で同様の観測を行い、地域や季節を代表する吸湿成長パラメータを得ることで、PM_{2.5}の水分影響の補正精緻化が可能である。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

PM_{2.5}濃度の冬季急増イベントについて、ガス状のNH₃とHNO₃濃度、粒子状のNH₄⁺とNO₃⁻濃度などから硝酸アンモニウムの成因やNH₃の排出源について考察した。粒子状NH₄NO₃とガス状先駆物質濃度の平衡濃度積比を検討したところ、名古屋・東京ともに気温が低くなる12月～2月を中心に粒子状NH₄NO₃が生成可能であることがわかった。特に東京では、自動車排出ガス由来のNH₃とNO_xが粒子状NH₄NO₃を形成することにより、PM_{2.5}濃度の冬季急増に大きく寄与していることがわかった。冬季の東京における光学的黒色炭素(OBC)濃度との関係式と、「平成27年度都内自動車排出ガス量等算出調査委託報告書」の情報から自動車由来のNH₃排出量を試算したところ、四輪車1台当たりの仮想的なNH₃排出率として3.7 mg/台kmを得た。

濃尾平野における夏の海風に伴う事例を解析したところ、湾岸部の重油燃焼が原因で硫酸イオン濃度やOBC濃度が増加し、その結果、日中のPM_{2.5}が上昇していることがわかった。また、冬季のPM_{2.5}高濃度イベントについて高時間分解能試料の有機マーカ成分の分析から、郊外でのバイオマス燃焼やプラスチック燃焼に起因して都市部のPM_{2.5}が高濃度化する場合のあることがわかった。名古屋と東京での試料に多種類の有機マーカ成分を分析することで、人為起源VOC由来の二次生成の寄与が3～4割と大きいこと、両都市ともに人為起源VOCの削減がWSOCの削減に大きく寄与する可能性を示した。風向別や高時間分解能での試料採取やSO₂濃度の高密度観測、さらに有機マーカ成分の分析手法の改良やサンプリングアーテファクトの検討、新規の有機マーカ成分の探索など、観測と化学分析の手法においても成果があった。

東京における種々の硝酸態窒素を含む窒素酸化物の総合的観測から、硝酸の生成要因が季節により異なることを明らかにした。夏季は光化学的な生成によりガス態としての存在が優勢であるのに対し、冬季は二酸化窒素から五酸化二窒素を経る夜間の生成により粒子態としての存在が優勢であることがわかった。しかし冬季の日中で相対湿度が高い状況において、粒子態の硝酸が急増する事例も見られており、主要な生成プロセス以外についても検討する必要があることが示唆された。

東京において風向別に採取したPM_{2.5}試料の解析から、化石燃料由来の直鎖アルカンは南風で高く、植物由来の直鎖アルカンは北風で高くなる傾向にあり、特に冬季に顕著であった。サブ(2)で実施したPMF解析の結果と併せて解釈すると冬季の北風時にバイオマス燃焼の寄与が高まっていることが示唆された。

常時監視局でモニタリングされるPM_{2.5}質量濃度の1時間値に標準測定法と等価な信頼性を付与するには、水分影響を取り除くための補正式が必要であるが、これまで利用されてきた経験式には理論的背景が乏しかった。そこで本サブテーマでは、PM_{2.5}の吸湿成長による体積増加率を直接的に準リアルタイムに観測した。その結果、 κ -Köhler理論に基づく下記の水分影響補正式に用いる吸湿成長パラメータ(κ_v)の値として、 0.40 ± 0.11 を提案した。

$$\frac{V_{\text{total,PM2.5}}}{V_{\text{dry,PM2.5}}} = \frac{V_{\text{dry,PM2.5}} + V_{\text{w,PM2.5}}}{V_{\text{dry,PM2.5}}} = 1 + \frac{\text{RH}}{100 - \text{RH}} \kappa_v$$

さらに、光散乱式粒子計数器(OPC)を用いた非集積的な観測を行い、PM_{2.5}濃度の1時間値を推定する手法の検討を行った。その結果、短期基準に対する注意喚起情報を提供するにあたり、簡易OPCによる観測からPM_{2.5}濃度の1時間値を推定し、有用な情報を提供できることを示した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

環境省の平成30年度微小粒子状物質(PM_{2.5})等常時監視ワーキンググループにおいて、自動測定機のテープフィルタを用いた時別PM_{2.5}解析により、固定発生源の推定を行った事例の学会発表要旨が検討資料として採用された。東京都におけるHNO₃やNH₃データを用いた寒候期の硝酸アンモニウムに起因するPM_{2.5}高濃度現象に関する知見は、平成29～30年度に東京都環境局開催の「東京都大気中微小粒子状物質検討会」(座長 坂本和彦)においても活用された。また、本研究で構築した手法による有機マーカ分析の結果は同検討会におけるレセプターモデル解析に活用された。

<行政が活用することが見込まれる成果>

冬季の東京都心部では硝酸アンモニウム粒子の形成がPM_{2.5}濃度の急増につながっているため、自動車の排出ガス後処理装置から非意図的に生成されるNH₃やNO_xについて排出量のさらなる低減が必要である。また、本研究で得たNH₃とHNO₃に関連するガス・粒子分配の知見は、Future Earth等における大気を介した窒素循環の研究にとって、日本における重要なデータセットである。船舶や湾岸部の大規模固定発生源由来の元素状炭素(EC)とSO₄²⁻は、付近のPM_{2.5}濃度の上昇に寄与している。ECの有害性を考えると、船舶等についてさらなる排出量削減が必要である。また近年、PM_{2.5}濃度が低下傾向であるにもかかわらず、成分別にみると濃度が低下していない有機炭素について、有機マーカ成分を用いた発生源推定は、人為起源VOC等の削減対策につながる有用なデータである。本研究で用いた観測・解析手法や、改良・開発した化学分析手法については、すでに多くは成果発表し、一部は出版済みである。これらの手法は、今後の発生源調査や環境応答の調査に役立つはずである。

本研究で構築したOPCを用いた吸湿特性観測システムは、従来用いられてきた手法より安価で扱いが容易であるため、多地点での同時観測や長期データの取得に適している。この手法を用いて多地点で吸湿成長パラメータを観測することで、PM_{2.5}の1時間値の評価方法の改善に貢献できる。また、粒径区分が少ない簡易OPCであっても、PM_{2.5}濃度の短期基準に対する注意喚起情報を提供するにあたり有用な情報を提供できることを示した。簡易OPCによる手法は、PM_{2.5}濃度を安価に推定可能なため、途上国での大気汚染状態を把握する手法としても有用である。

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) F. Ikemori, T. Nakayama, H. Hasegawa: Atmos. Environ., (in press)
Characterization and possible sources of nitrated mono- and di-aromatic hydrocarbons containing hydroxyl and/or carboxyl functional groups in ambient particles in Nagoya, Japan
- 2) K. Osada, S. Saito, H. Tsurumaru, J. Hoshi: Atmos. Environ., 206, 218-224 (2019)
Vehicular exhaust contributions to high NH₃ and PM_{2.5} concentrations during winter in Tokyo, Japan
- 3) 長田和雄、山神真紀子、久恒邦裕、池盛文数、茶谷聡: 大気環境学会誌, 54巻2号, 55-61, (2019)
名古屋の湾岸部における光学的黒色炭素の起源—海風時の解析—
- 4) 岩本洋子、関根広貴、齊藤伸治、三浦和彦、西川雅高、永野勝裕、長田和雄: エアロゾル研究, 33巻4号, 238-247 (2018)
光散乱式粒子計数器を用いたPM_{2.5}吸湿特性の連続計測 —2016年12月の高濃度事例を交えて—
- 5) M. Yamagami, F. Ikemori, H. Nakashima, K. Hisatsune, K. Osada: Atmos. Environ., 199, 155-163, (2019)
Decreasing trend of elemental carbon concentration with changes in major sources at Mega city Nagoya, Central Japan
- 6) 長田和雄、山神真紀子、池盛文数、久恒邦裕、中島寛則、三輪篤、藪谷翔輝: 大気環境学会誌, 53巻4号, 130-135 (2018)
大気中アンモニア濃度の急増イベント—雨滴や露の蒸発との関係—
- 7) S. Itahashi, K. Yamaji, S. Chatani, K. Hisatsune, S. Saito, H. Hayami: Atmosphere, 9, 488 (2018)
Model Performance Differences in Sulfate Aerosol in Winter over Japan Based on Regional Chemical Transport Models of CMAQ and CAMx.
- 8) 池盛文数、山神真紀子、菅田誠治: 大気環境学会誌, 第53巻2号, 70-78 (2018)
石英繊維ろ紙に捕集したPM_{2.5}中の有機マーカ成分におけるガス吸着の影響
- 9) 池盛文数、山神真紀子、久恒邦裕、長田和雄: 大気環境学会誌, 第52巻4号, 118-128 (2017)
PM_{2.5}高濃度イベント時のエアロゾル粒子中有機マーカ成分: β線自動測定機のテープろ紙を用いた高時間分解能解析

(2)主な口頭発表(学会等)

- 1) 長田和雄、齊藤伸治、鶴丸央、星純也: 第59回大気環境学会(2018)
「名古屋と東京におけるPM_{2.5}濃度の冬季高濃度イベントとNH₃との関係」
- 2) K. Osada, M. Yamagami, F. Ikemori, K. Hisatsune, and S. Chatani: Frontiers of Atmospheric Aerosol Studies: Toward the Understanding of the Health and Climatic Effects (2018)
“Seasonal difference of source contributions on black carbon in Nagoya, Japan”
- 3) 長田和雄: 第3回J-STREAMデータ検討会(2018)
「2016年12月からのアンモニア観測の概要について」
- 4) 長田和雄、山神真紀子、久恒邦裕、池盛文数: 第34回エアロゾル科学・技術研究討論会(2017年)
「名古屋都市域における光学的黒色炭素濃度の季節変化と南北差」
- 5) 長田和雄、大和昂貴、山神真紀子、池盛文数、久恒邦裕: 第58回大気環境学会年会(2017)
「名古屋における冬季のアンモニアとガス状硝酸濃度: 2017年2月17日の高PM_{2.5}濃度イベントとの関係」
- 6) 松見豊、中山智喜、三浦和彦、永野勝裕、岩本洋子、齊藤伸治、山神真紀子、長田和雄: 第34回エアロゾル科学・技術研究討論会(2017)
「小型PM_{2.5}センサの精度検証: ベータ線吸収計測器との同時計測」
- 7) 松見豊、中山智喜、三浦和彦、永野勝裕、岩本洋子、齊藤伸治、山神真紀子、長田和雄: 第58回大気環境学会年会(2017)
「多数展開可能な小型ローコストPM_{2.5}計測器の開発、および大型PM_{2.5}機器(BAM)との長期の同時大気計測による性能実証」
- 8) 山神真紀子、池盛文数、長田和雄: 第57回大気環境学会年会(2016)
「一般環境における元素状炭素濃度の経年変化と自動車に起因する粒子排出量の比較」
- 9) 池盛文数、久恒邦裕、山神真紀子、青山知由、高柳聡子、長田和雄: 第57回大気環境学会年会(2016)
「名古屋市の冬季におけるPM_{2.5}質量濃度および有機物の時間変動」
- 10) 山神真紀子: 全国大気汚染防止連絡協議会第62回全国大会(2016)
「PM_{2.5}中元素状炭素濃度の経年変化と自動車排出ガス規制」
- 11) 池盛文数、中坪良平、牧野雅英、木戸瑞佳、三田村徳子、浅野勝佳、野中卓、西村理恵、菅田誠治: 第31回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会(2017)
「東海近畿北陸における寒冷期のPM_{2.5}中レボグルコサン濃度」
- 12) 池盛文数、山神真紀子、菅田誠治: 第58回大気環境学会年会(2017)
「捕集ろ紙の違いによるPM_{2.5}中有機成分の測定値の比較」
- 13) 池盛文数、山神真紀子、久恒邦裕、長田和雄: 第58回大気環境学会年会(2017)
「濃尾平野の港湾部、内陸部における有機マーカ成分の特別測定-冬季のPM_{2.5}高濃度事例について-
- 14) 山神真紀子、池盛文数、久恒邦裕、長田和雄: 第58回大気環境学会年会(2017)
「名古屋市南部における海陸風別PM_{2.5}の化学成分」
- 15) 久恒邦裕、池盛文数、山神真紀子、長田和雄: 第58回大気環境学会年会(2017)
「夏場の海陸風による大気汚染物質の挙動解析」
- 16) 池盛文数、山神真紀子、菅田誠治: 第27回環境化学討論会(2018)
「石英繊維ろ紙におけるPM_{2.5}中有機化学成分のガス吸着」
- 17) 池盛文数: 第59回大気環境学会年会(2018)
「フィルター材質、捕集時間および捕集方法の違いが有機成分測定に与える影響」
- 18) 池盛文数、熊谷貴美代、石川千晶、梅津貴史、北見康子、飯島史周、長谷川就一、石井克巳、齊藤伸治、木戸瑞佳、寺本佳宏、山本真緒、西村理恵、中坪良平、金津雅紀、中川修平、藍川昌秀、菅田誠治: 第59回大気環境学会年会(2018)
「2018年3月におけるPM_{2.5}高濃度事例の有機マーカ成分の地域特性」
- 19) 池盛文数、久恒邦裕、山神真紀子、長田和雄: 第59回大気環境学会年会(2018)

- 「名古屋市におけるPM_{2.5}中有機マーカー成分の季節変動—一般局と自排局における有機マーカー成分組成の特徴—」
- 20) 池盛文数、久恒邦裕、山神真紀子、長田和雄：第59回大気環境学会年会(2018)
「有機マーカー成分を用いた一次・二次有機エアロゾルの発生源寄与解析」
- 21) 山神真紀子、池盛文数、久恒邦裕、長田和雄：第59回大気環境学会年会(2018)
「名古屋市南部における海陸風別PM_{2.5}の化学成分(2)」
- 22) 山神真紀子、久恒邦裕、池盛文数、森健次、長田和雄、上田佳代：第59回大気環境学会年会(2018)
「名古屋市におけるPM_{2.5}の化学成分の長期変動(2003~2017年度)」
- 23) 齊藤伸治：関東におけるPM_{2.5}の特徴、第58回大気環境学会年会、特別集会1
「PM_{2.5}高濃度の地域別特徴と近年の動向」、神戸、2017年。
- 24) 齊藤伸治、星 純也、池盛文数、長田和雄：第58回大気環境学会年会(2017)
「関東平野におけるPM_{2.5}化学成分の特別観測—2016年冬季の高濃度事例解析—」
- 25) 齊藤伸治、長田和雄、鶴丸 央、星 純也：第59回大気環境学会年会(2018)
「都内で観測されたPM_{2.5}の冬季高濃度時における硝酸ガス・粒子の関係」
- 26) 速水 洋、齊藤伸治、長谷川就一：第59回大気環境学会年会(2018)
「高時間分解自動モニタで捉えた関東南部におけるPM_{2.5}炭素成分の時間・空間変動」
- 27) 山地一代、茶谷聡、北山響、板橋秀一、斎藤正彦、滝川雅之、森川多津子、神田勲、渡邊茂、櫻井達也、嶋寺光、浦西克維、藤原禅、菅田誠治、桐山悠祐、秦寛夫、齊藤伸治、山神真紀子、池盛文数、久恒邦裕、長田和雄、速水洋：第59回大気環境学会年会(2018)
「2016年12月に観測されたPM_{2.5}濃度上昇のモデル再現性について」
- 28) 岩本洋子、関根広貴、三浦和彦、西川雅高、永野勝裕、齊藤伸治、長田和雄：第35回エアロゾル科学・技術研究討論会(2018)
「光散乱式粒子計数装置を用いたPM_{2.5}吸湿特性の連続計測」
- 29) 岩本洋子、関根広貴、三浦和彦、永野勝裕、西川雅高、齊藤伸治、長田和雄、松見豊：第4回J-STREAMデータ検討会(2018)
「南関東におけるPM_{2.5}吸湿特性観測」
- 30) 瀬野尾碧、吉末百花、足立光司、関根広貴、岩田拓己、斎藤伸治、森樹大、三浦和彦：日本大気電気学会第96回研究発表会(2018)
「南関東の地域的な輸送による大気エアロゾル粒子の変質」
- 31) 関根広貴、岩本洋子、三浦和彦、森樹大、岩田拓己、桃井裕広、西川雅高、永野勝裕、長田和雄、松見豊、齋藤伸治：日本大気電気学会第96回研究発表会(2018)
「2016-2017年南関東における大気エアロゾルの吸湿特性に関する研究」
- 32) 岩田拓己、三浦和彦、森樹大、関根広貴、佐藤丈徳、前田麻人、桃井裕広、西川雅高、永野勝裕、長田和雄、松見豊、岩本洋子、三隅良平、宇治靖、當房豊、齋藤伸治：日本大気電気学会第96回研究発表会(2018)
「2017年東京スカイツリーにおける大気エアロゾルの湿度特性」
- 33) 関根広貴：大気科学セミナー2
「南関東の大気エアロゾル」(東京理科大学三浦研究室との共催、2017年3月28日午前東京理科大学1号館7階特別実験室にて開催、学生・専門家含めて約20名が参加)

<主なポスター発表>

- 1) 長田和雄、齊藤伸治、鶴丸央、星純也：第35回エアロゾル科学・技術研究討論会(2018)
「名古屋と東京におけるPM_{2.5}濃度の冬季高濃度イベントとNH₃との関係」
- 2) 上田紗也子、長田和雄、山神真紀子、池盛文数、久恒邦裕：第59回大気環境学会(2018)
「小型粒子計測器(Dylos DC1700)を用いたPM_{2.5}濃度の推定」
- 3) 上田紗也子、長田和雄、山神真紀子、池盛文数、久恒邦裕：第35回エアロゾル科学・技術研究討論会(2018)
「小型粒子計測器(Dylos DC1700)を用いたPM_{2.5}濃度の推定」

- 4) 大和昂貴、長田和雄:第58回大気環境学会年会(2017)
「HNO₃用パッシブサンプラーの開発と拡散デニューターシステムによる評価」
- 5) 長田和雄、山神真紀子、中島寛則、三輪篤:第57回大気環境学会年会(2016)
「名古屋での降雨後の大気中アンモニア濃度急増現象」
- 6) 池盛文数、長谷川瞳、中島寛則、中山智喜、浅川大地、齊藤伸治、菅田誠治:第33回エアロゾル科学・技術研究討論会(2016)
「名古屋におけるPM_{2.5}中ブラウンカーボンの光吸収特性の季節変動」
- 7) 池盛文数、西村理恵、齊藤伸治、秋山雅行、山本重一、菅田誠治:第57回大気環境学会年会(2016)
「国内大都市のPM_{2.5}高濃度時における有機成分の特徴」
- 8) 池盛文数、今井悠貴、大浦健:第26回環境化学討論会(2017)
「大気粒子中における極性有機成分の粒径分布」
- 9) 山神真紀子、池盛文数、久恒邦裕、中島寛則、高柳聡子、長田和雄:第34回エアロゾル科学・技術研究討論会(2017)
「名古屋市におけるPM_{2.5}の特異的高濃度事例の発生源解析」
- 10) 池盛文数、長谷川瞳、中山智喜:第34回エアロゾル科学・技術研究討論会(2017)
「名古屋における大気粒子中のニトロ化芳香族炭化水素類について」
- 11) 池盛文数、山神真紀子、久恒邦裕、長田和雄:第34回エアロゾル科学・技術研究討論会(2017)
「風向別捕集したPM_{2.5}中の有機物の特徴」
- 12) 池盛文数、中山智喜、長谷川瞳:第58回大気環境学会年会(2017)
「夏季、秋季におけるPM_{2.5}中の有機マーカーとニトロ芳香族炭化水素類の昼夜別観測」
- 13) 久恒邦裕、池盛文数、山神真紀子、長田和雄:第58回大気環境学会年会(2017)
「後方流跡線解析によるPM_{2.5}データの判別とその特徴」
- 14) 池盛文数、中村俊夫、南雅代:第35回エアロゾル科学・技術研究討論会(2018)
「大気エアロゾル中の放射性炭素と有機マーカーの季節変化」
- 15) 山神真紀子、久恒邦裕、池盛文数、長田和雄:第35回エアロゾル科学・技術研究討論会(2018)
「名古屋市沿岸部における風向別捕集したPM_{2.5}の化学成分組成」
- 16) 久恒邦裕、池盛文数、山神真紀子、長田和雄:第35回エアロゾル科学・技術研究討論会(2018)
「沿岸部および内陸部におけるPM_{2.5}成分の時間値変動の解析」
- 17) 久恒邦裕、池盛文数、山神真紀子、長田和雄:第59回大気環境学会年会(2018)
「名古屋市における2017年2月及び3月に見られたPM_{2.5}高濃度事例解析」
- 18) 齊藤伸治、星 純也、長田和雄:第34回エアロゾル科学・技術研究報告会(2017)
「都市における大気中窒素化合物の連続観測」
- 19) 星 純也、齊藤伸治:第35回エアロゾル科学・技術研究報告会(2018)
「東京都におけるPM_{2.5}中の有機指標成分の通年観測」
- 20) 齊藤伸治、星 純也、長田和雄:第35回エアロゾル科学・技術研究報告会(2018)
「東京におけるPM_{2.5}中水溶性有機炭素及び有機化合物の特徴」
- 21) 関根広貴、岩本洋子、三浦和彦、森樹大、桃井裕広、西川雅高、永野勝裕、長田和雄、松見豊、齋藤伸治:東京理科大学研究推進機構総合研究院大気科学研究部門第3回成果報告会(2019)
「南関東におけるPM_{2.5}の吸湿特性に関する研究」
- 22) 関根広貴、岩本洋子、三浦和彦、森樹大、桃井裕広、西川雅高、永野勝裕、長田和雄、松見豊、齋藤伸治:第59回大気環境学会年会(2018)
「2018年南関東における大気エアロゾルの吸湿特性に関する研究」
- 23) 関根広貴、岩本洋子、三浦和彦、森樹大、岩田拓己、桃井裕広、西川雅高、永野勝裕、長田和雄、松見豊、齋藤伸治:日本気象学会2018年度春季大会
「南関東における大気エアロゾルの吸湿特性に関する研究」
- 24) 関根広貴、岩本洋子、三浦和彦、森樹大、桃井裕広、西川雅高、永野勝裕、長田和雄、松見豊、齋藤伸治:

東京理科大学研究推進機構総合研究院大気科学研究部門第2回成果報告会(2018)

「2016-2017 年南関東における大気エアロゾルの吸湿特性に関する研究」

25) 岩本洋子、関根広貴、三浦和彦、永野勝裕、西川雅高、齋藤伸治、松見豊、長田和雄:第34回エアロゾル科学・技術研究討論会(2017)

「光散乱式粒子計数装置を用いたPM_{2.5}吸湿特性の計測-初冬季の高濃度事例解析」

26) 関根広貴、岩本洋子、三浦和彦、西川雅高、永野勝裕、齋藤伸治、長田和雄、松見豊:第34回エアロゾル科学・技術研究討論会(2017)

「南関東における大気エアロゾルの季節変動と吸湿特性に関する研究」

27) 関根広貴、岩本洋子、三浦和彦、西川雅高、長田和雄、松見豊、齋藤伸治:日本気象学会2017年度春季大会(2017)

「南関東における大気エアロゾルの湿度特性」

28) 関根広貴、岩本洋子、三浦和彦、西川雅高、長田和雄、松見豊、齋藤伸治:東京理科大学研究推進機構総合研究院大気科学研究部門第1回成果報告会(2017)

「南関東における大気エアロゾルの湿度特性」

29) 西川雅高、長谷川就一、岩本洋子、三浦和彦:第33回エアロゾル科学・技術討論会(2016)

「大気分配管方式の平行評価試験で示唆されたPM_{2.5}計測における湿度影響」

30) 岩本洋子、三浦和彦、西川雅高:第33回エアロゾル科学・技術討論会(2016)

「東京における微小エアロゾル体積濃度の季節変動と日変動」

7. 研究者略歴

研究代表者

長田 和雄

名古屋大学理学研究科単位取得後退学、博士(理学)、現在、名古屋大学大学院 環境学研究科地球環境科学専攻 教授

研究分担者

1) 山神 真紀子

名古屋市立大学薬学部卒業、現在、名古屋市環境科学調査センター 主任研究員

2) 池盛 文数

名古屋大学大学院環境学研究科博士課程修了、博士(理学)、現在、名古屋市環境科学調査センター 研究員

3) 久恒 邦裕

京都大学大学院工学研究科修士課程修了、現在、名古屋市環境科学調査センター 研究員

4) 齋藤 伸治

名古屋大学大学院環境学研究科修了、博士(理学)、現在、東京都環境科学研究所環境資源研究科 主任研究員

5) 星 純也

東京都立大学理学研究科修了、博士(理学)、現在、東京都環境科学研究所 副参事研究員

6) 三浦 和彦

東京理科大学大学院理学研究科修了、理学博士、現在、東京理科大学理学部第一部教授

7) 岩本 洋子(平成29年1月末迄)

東京大学大学院理学系研究科修了、博士(理学)、東京理科大学理学部第一部嘱託助教、現在広島大学大学院統合生命科学研究科 准教授

II. 成果の詳細

II-1 ガス状・粒子状のアンモニアと硝酸に関する研究

名古屋大学大学院環境学研究科 長田 和雄

<研究協力者>

名古屋大学太陽地球環境研究所 松見 豊

国立環境研究所 茶谷 聡

名古屋大学大学院環境学研究科 特別研究員 (RPD) 上田 紗也子(平成30年度のみ)

平成28～30年度累計予算額：60,256千円

(うち平成28年度：20,696千円、平成29年度：20,696千円、平成30年度：18,864千円)

累計予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

ガス状の NH_3 と HNO_3 濃度、粒子状の NH_4^+ と NO_3^- 濃度を中心に、名古屋大学とサブ(3)の協力を得て東京都環境科学研究所において連続観測を行い、寒候期の都市部で高 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度時に寄与が大きいとされる硝酸アンモニウムの成因について考察した。本研究では、 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の急激な上昇を的確に捉えるために、1時間毎の高時間分解能でガス状 NH_3 と粒子状 NH_4^+ の濃度を同時に測定した。名古屋では2016年12月から、東京では2017年11月から観測した。名古屋での NH_3 濃度の季節変化は、気温や降水量、構内での鳥類集合状態に影響をうけることがわかった。名古屋ではデニューダー・多段フィルタ法で HNO_3 濃度と粒径別エアロゾル化学成分濃度も測定した。これらの結果から、粒子状 NH_4NO_3 との平衡濃度積比を検討したところ、名古屋では気温が低くなる12月～3月頃に粒子状 NH_4NO_3 が生成可能であることがわかった。名古屋と東京における2017年12月の観測結果を比較したところ、東京では風速の弱いときに CO や NO_x 、光学的黒色炭素(OBC)の大気濃度が高くなり、同時に NH_3 や NH_4^+ 、 NO_3^- 濃度、 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度が上昇していた。風向別に見ると、都心部から都環研への風向で自動車排出ガス成分や NH_3 濃度が高かった。 SO_4^{2-} に対して過剰に存在する NH_4^+ と NH_3 の和は、OBC等と有意な相関関係を示した。これらの結果から、東京では自動車排出ガス由来の NH_3 と NO_x が粒子状 NH_4NO_3 の形成を介して $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の冬季急増に大きく寄与していることがわかった。

さらに本サブテーマでは、サブ(2)の協力を得て、名古屋都市圏の南部(名古屋市南区の名古屋市環境科学調査センター)と北部(江南市)で、OBC濃度を1時間毎に連続観測し、重油燃焼の指標であるVとNi濃度、自動車排出ガスの指標であるNO濃度の日変化を、モデルシミュレーションも交えて解析した。その結果、朝は自動車に、日中の海風時には船舶等による重油燃焼に由来してOBC濃度が上昇することがわかった。

また、サブ(2)・(4)の協力を得て、光散乱式計測器(OPC)を用いた非集積的なエアロゾル観測を行い、 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の推定手法の検討を行った。その結果、直径 $0.5\ \mu\text{m}$ と $2.5\ \mu\text{m}$ の2粒径区分しか有しない簡易OPCであっても、 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の短期基準に対する注意喚起情報を提供するにあたり、有用な情報を提供できることを示した。

[キーワード]

アンモニア、硝酸、自動車排出ガス、排出源、光学的黒色炭素

1. はじめに

越境汚染の影響が減少しつつある昨今（鶴野ら、2017）¹⁾、PM_{2.5}濃度が短期基準である35 µg/m³を超える国内の地点数や日数は減りつつあるものの、大都市を中心に未だ高濃度となる場合がある。特に寒候期には都市部で高濃度となる事例が報告されており、そのような事例ではNO₃⁻の寄与が大きいとされている（熊谷ら、2017²⁾；齊藤・星、2017³⁾）。高濃度時のPM_{2.5}中NO₃⁻は、硝酸アンモニウム（NH₄NO₃）として存在すると言われており、NH₄NO₃の生成条件や先駆ガスであるNH₃の排出源を知ることが重要である。これまでに、大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置（ACSA）等により粒子状NO₃⁻の濃度を1時間毎に測定した例はあるが、ガス状NH₃と粒子状NH₄⁺の濃度を同時に高時間分解能で測定し、ガス・粒子分配やイオンバランスを検討した例は希である。ガス状NH₃とHNO₃は、PM_{2.5}の重要な先駆ガスであるが、従来はパッシブ法や多段フィルタ法による日～週単位程度の長い時間分解能で観測されてきた。これらの手法では、冬季の急激な濃度上昇を的確に捉える時間分解能を有しておらず、しかもガス状・粒子状物質濃度を大気状態のまま乱さずに高時間分解能で同時測定することが不可能であった。そこで、本サブテーマ(1)では、ガス状NH₃と粒子状NH₄⁺の濃度を同時に高時間分解能で観測することを第1の目的とした。

さらに本サブテーマでは、サブ(2)の協力を得て、名古屋の湾岸部におけるブラックカーボン(BC)に関する研究も実施した。BCあるいは元素状炭素(EC)を含む大気エアロゾル粒子は、化石燃料や生物由来物質の不完全燃焼で発生する。BCは大気中の濃度が低くても人体に有害であり、存在そのものが健康影響をもたらす重要な因子である(WHO, 2012)⁴⁾。従って、濃度のさらなる低減が望まれている。自動車排出ガスからの寄与が減りつつある昨今、さらなる濃度低減を目指すには、自動車以外の発生源についても実態を明らかにする必要がある（Yamagami et al., 2019）⁵⁾。しかし、これまでは日単位の観測データが主であり、しかも観測地点が少ないため、発生源を調べる際に必要な地理的・時間的な濃度変動の実態が把握されてこなかった。愛知県名古屋市は、人口約230万人の大都市である。名古屋市を取り囲むように居住地域と農業地域が広がり、南側には伊勢湾に面した工業地域が位置する。この地域は、関東や近畿地方の都市部と比べて狭い範囲に種々のBCの発生源が集中している。そこで本研究では、名古屋都市圏の南部と北部で、光学的黒色炭素(OBC)濃度を1時間毎に連続観測し、OBCの日変化と地理的な特徴を調べ、夏季の海風に着目した解析をおこなった。

また、PM_{2.5}濃度の短期基準に対する注意喚起情報を提供するにあたり、大気環境常時監視局における1時間値（時別値）の信憑性が問題となっている。そこで本研究では、サブ(2)・(4)の協力を得ながら光散乱式粒子計数器（OPC）を用いた非集積的な観測を行い、PM_{2.5}濃度の1時間値推定方法の検討も行った。

2. 研究開発目的

本サブテーマでは、ガス状のNH₃やHNO₃とPM_{2.5}中のNH₄⁺とNO₃⁻濃度を観測し、その他のガス状・粒子状成分濃度や気象要素等を含む総合的な解析から、冬季のNH₄NO₃の生成条件や先駆ガスであるNH₃の排出源を知ることが主な目的とした。この観測では、ガスと粒子との関係を乱さないように、デニューダー差量法を用いた迅速定量もしくはデニューダーを用いたサンプリング手法を採用した。観測は名古屋（名古屋大学）とサブ(3)と共に東京（東京都環境科学研究所）で行い、都市間での違いにも着目しつつ、NH₃濃度の変動要因に関して考察した。また、サブ(2)と共同で名古屋でのOBCに関する研究も実施した。また、サブ(4)が目指す光散乱式計数器を用いた観測手法の提案に資するため、サブ(2)の協力を得つつ、β線吸収法による1時間値（時別値）の推定法についても検討することを目的とした。

3. 研究開発方法

3.1 濃尾平野での観測場所と試料採取

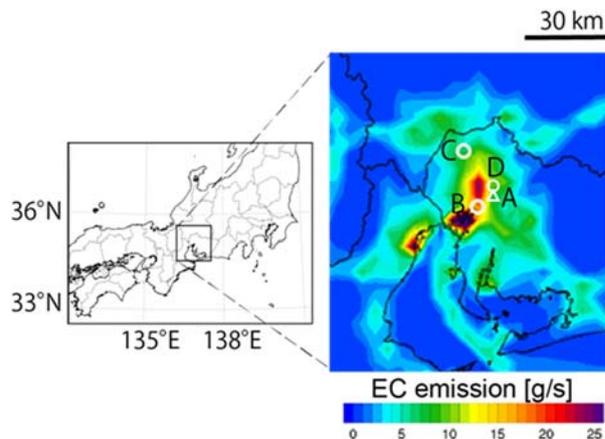
図(1)-1に示すように、愛知県内の3箇所で大気観測を行った。名古屋大学（図中のA地点、以下、名大）では、環境総合館にて後述するアンモニア計でガス態のNH₃と微小粒子中NH₄⁺濃度を16年12月から、デニューダー・多段フィルタ法によるHNO₃と粗大・微小粒子中イオン成分濃度を16年12月から、Rion KC-01Dを用いた個数粒径分布（>0.3 μm、>0.5 μm、>1.0 μm、>2.0 μm、>5.0 μm）を16年6月から、研究協力者（宇地研・松見）によるPanasonic製PM2.5センサでPM_{2.5}濃度を16年6月から、Dylos DC1700を用いた直径>2.5 μmと>0.5 μmの個数濃度を17年3月から、それぞれ観測した。

愛知県名古屋市南区の名古屋市環境科学調査センター（B地点、以下、NCIES）と愛知県江南市の滝学園（C地点、以下、Konan）では、紀本電子工業の微小粒子状物質自動計測器(PM712)を用いてPM_{2.5}濃度と光学的黒色炭素濃度（OBC）の観測を16年7月からおこなった。またKonanでは、SO₂濃度（日本サーモ・43iTLE）と気象要素（FieldLog-WXT520）の観測に加え、サブ(3)の協力を得てO₃とNO_xの観測も行った。BとCの観測地点はほぼ南北に、約30 km離れており、NCIESは湾岸地域に隣接する工場や船舶、近接する国道23号線など自動車交通量の多い地点として、Konanは住宅地や田畑を中心とする都市周辺地域をそれぞれ代表する地点として選んだ。NO濃度などの常時監視データについては、それぞれの観測地点に最も近い大気汚染常時監視局での観測値を用いた（名大については北東へ2.2 kmの国設名古屋局、NCIESに対しては北東へ1.2 kmの千竈局（Chikama）、Konanに対しても北東へ1.2 kmの古知野局(Kochino)）。ただし、後に述べる16年8月初旬のOBC濃度に関する解析では、NCIESの敷地内に設置した大気環境測定車によるNO濃度の観測値を用いた。名大に対する気象要素については、は名古屋市千種区の名古屋地方気象台での観測値を、NCIESについてはChikama、KonanについてはKochinoをそれぞれ用いた。図(1)-1にECの排出量分布図(Chatani et al., 2018)⁶⁾も示した。図からわかるように、NICESの南西側に位置する名古屋港沿岸地域はECの排出量が高く、Konanの周辺地域ではその数分の1程度に排出量が低い。

本研究で用いた紀本電子工業のPM712は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製テープろ紙上に採取したPM₁₀とPM_{2.5}についてβ線吸収法により質量濃度を、近赤外線の反射率に基づきPM_{2.5}中のOBC濃度をそれぞれ1時間毎に測定できる。公定法で測定したPM_{2.5}中のEC濃度とOBC濃度の24時間平均値との関係、公定法で測定したPM_{2.5}濃度とPM712による24時間平均値との関係は、どちらも強い相関関係が得られている（長田ら, 2019）⁷⁾。PM712の連続観測に用いたテープろ紙は、エアロゾル粒子の採取スポットの裏写り防止用にテフロンテープを用いることで、微量金属や有機マーカも含めた化学分析用の特別試料としても使用した。NCIESにおけるPM712のメンテナンス・テープろ紙交換はサブ(2)が担当し、Konanについてはサブ(1)が担当した。

3.2 アンモニア計を用いたガス状・粒子状のアンモニア態窒素濃度連続観測

ガス状・粒子状のアンモニア態窒素の連続濃度は、微水滴サンプリング・マイクロフロー蛍光検出装置（紀本電子工業のMF-NH3AとANH-16、図(1)-2）を用いて、リン酸スクラバー差量法で測定した（Osada et al., 2011）⁸⁾。屋外に50%カットオフ径が直径約2.5 μmのインパクターと長さ50 cm、内径3



図(1)-1 濃尾平野での観測点とEC排出強度。

- A: 名古屋大学（アンモニア計やデニューダー・多段フィルタ、OPC、Dylosによる大気観測）
- B: 名古屋市環境科学調査センター（PM712によるOBC観測など）
- C: 滝高校（PM712によるOBC観測、SO₂濃度など）
- D: 名古屋地方気象台

mmのガラス管、微水滴混合部を配置し、試料大気を1 L/minの流量で吸引することで連続サンプリングを行った。屋外の微水滴混合部では、水溶性成分捕集用の吸収液を100 uL/minで添加した。長さ5 mのテフロンチューブ内で十分に混合されてから気相と液相を分離し、試料水中のNH₄⁺濃度をo-フタルアルデヒドと硫化物イオンを用いたフローインジェクション蛍光法で測定した。2系統の大気導入ラインを設けており、片方のガラス管は無処理のためガス態のNH₃と粒子態のNH₄⁺の和が、もう片方のガラス管内面にはリン酸を塗布してあるためNH₃がガラス管に吸着され、粒子態のNH₄⁺のみが通り抜けて微水滴に溶解して測定される。両者を交互に測定して30分に1セットのデータが得られる。NH₃濃度の検出下限は約0.1 ppbvで、繰り返し再現性は3.5%である。流路のエタノール洗浄に加えて、NH₃標準ガスを用いたチャンネル間チェックと検量線のスパンチェック、NH₄⁺濃度の標準溶液による装置の点検と校正を毎月おこなった。名大の環境総合館では7階実験室の屋外から、東京都環境科学研究所（以下、都環研）では6階実験室の屋外からそれぞれ大気試料を導入した。実験装置の都合により、名大での観測は2016年12月17日から、都環研での観測は2017年11月22日からそれぞれ実施した。



図(1)-2 都環研6階観測室でのアンモニア計（左）と標準ガス希釈装置（右）

3.3 デニューダー・多段フィルタ法を用いた観測

ガス状・粒子状の硝酸態窒素濃度の測定は、デニューダー・多段フィルタ法で2016年8月31日から1~3日毎におこなった。試料採取に用いたのは、上流から順に、(1)粗大粒子捕集用に孔径8 μmで直径47 mmのニュークリポアメンブレンフィルタ（野村マイクロ・サイエンス、111114）、(2)硝酸ガス捕集用にNaClを塗布した3重管デニューダー（URG、URG-2000-30x242-3CSS）、(3)微小粒子捕集用に孔径1 μmの47 mm PTFEフィルタ（アドバンテック東洋、J100A047A）、(4)揮発したHNO₃の捕集用に47 mmのナイロンフィルタ（Pall、ナイラソーブナイロンメンブレン66509；商品供給が途絶えたので18年3月からはSigma-Aldeich、Z741974-100EA Cameo Nylon membrane、pore size 5.0 μm）を用いた。

試料採取は、吸引ポンプと積算流量計、デニューダー・多段フィルタのサンプラーを環境総合館7階の屋上に設置しておこなった。大気試料は16.7 L min⁻¹（25°C、1気圧）で吸引しており、この条件でのニュークリポアフィルタの50%カットオフ径は、約1.9 μmである。また、本研究での微小粒子中のNO₃⁻濃度は、PTFEフィルタとNylonフィルタで得られた濃度の和として示した。デニューダーの水抽出液とフィルタ試料の水抽出液はイオンクロマトグラフ法でイオン成分を分析した。詳細は長田ら(2018)⁹⁾を参照して欲しい。



図(1)-3 デニューダー・多段フィルタ法によるHNO₃と粒径別（粗大・微小粒子）サンプリング

3.4 光散乱粒子計数器を用いた大気エアロゾルの観測

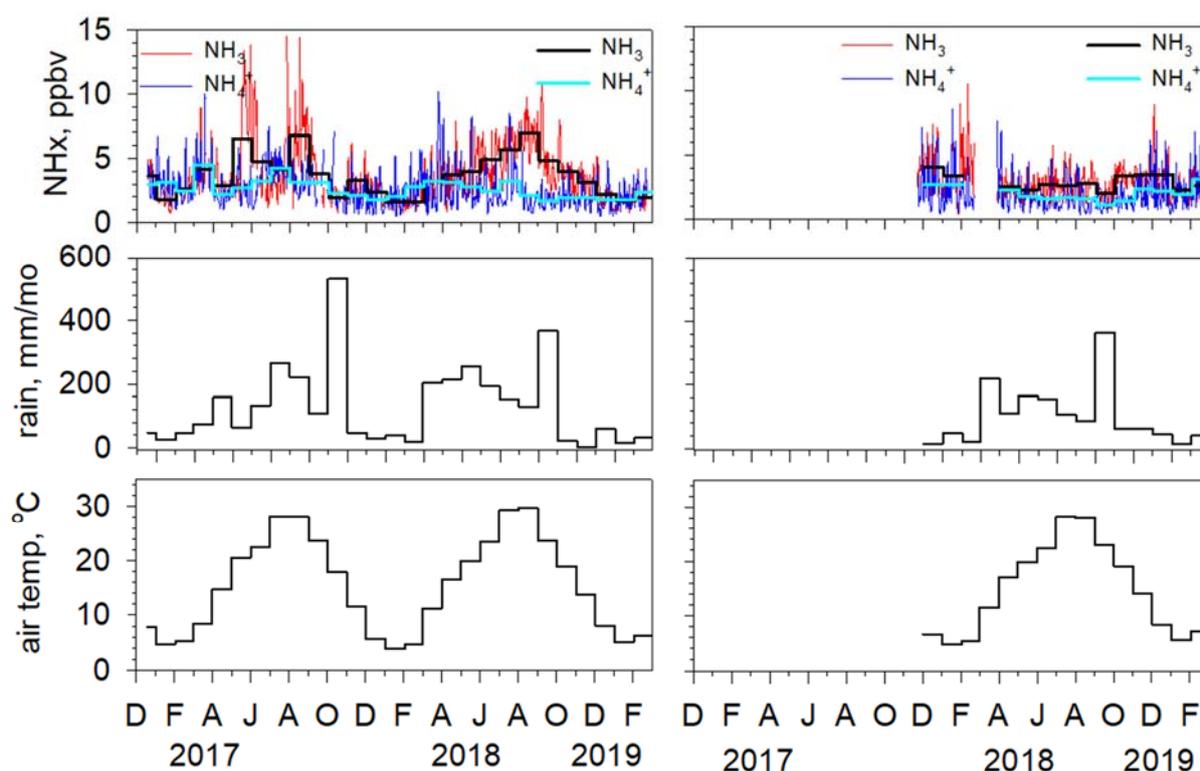
3種類の光散乱式粒子計数器（OPC）を用いた。まず名大では、RionのKC-01Dを用いて、直径 >0.3 μm、>0.5 μm、>1.0 μm、>2.0 μm、>5.0 μmの個数粒径分布観測を16年6月から、Panasonicのセンサを用いて16年6月から、DylosのDC1700を用いて>0.5 μmと>2.5 μmの個数濃度を17年3月から観測した。PanasonicセンサとDC1700は、環境総合館7階のベランダに固定したガラリ付きウエザー・シェルター内に設置し、室内のPCでデータを記録した。また、KC01Dでの測定は、サブ(4)が用いる吸湿成長観測装

置（岩本ら、2018）¹⁰を模して、相対湿度を20%以下に乾燥させたラインと、外気をそのまま導入する2系統の導入ラインを15分毎に切り替えながら実施した。

4. 結果及び考察

4.1 アンモニア濃度の変動要因と自動車排出ガスの影響

名大（左）と都環研（右）に設置したアンモニア計で得られた時別データについて、日平均値と月平均値として整理した結果に加え、各気象台における月間降水量と月平均気温を合わせて図(1)-4に示す。名大でのNH₃濃度は気温の高い夏に高く、冬に低い季節変化の傾向を示した。夏に高く冬に低い季節変化は、これまでも国内外で数多く報告されている（長田ら、2018⁹など）。名大は26ヶ月分の観測結果があるので、年による季節変化の違いからNH₃濃度の変化要因をより詳細に議論することができる。例えば、17年5月にはNH₃濃度が6.6 ppbvと高かったのに対し、翌年の18年5月には4.1 ppbvとあまり高くなかった。このときの月間降水量は17年5月が65 mmで18年5月は254 mmと、5倍の差があり、雨量の少ない月に濃度が高かった。逆に、17年10月のように、台風の影響などにより雨量の多い月には前後に比べてNH₃濃度が低めだった。福岡県春日市での通年観測においても、降水量の少ない時期にNH₃濃度が高めで多い時期に低めとなる傾向が報告されており（長田ら、2018）⁹、名大周辺でも土壌からの揮発が雨量（土壌水分量）に左右されることでNH₃濃度が変化すると考えられる。



図(1)-4 名古屋大学（左）と東京都環境科学研究所（右）におけるNH₃（赤）とNH₄⁺（青）濃度の日平均値と月平均値

一方、都環研でのNH₃濃度には、明瞭な季節変化が見られなかった。台風などにより降水量が多かった18年9月には、前後の月に比べて若干低めではあったが、名古屋とは明らかに異なる季節変化を示しており、夏に高くないところと、冬もあまり低くならない点が興味深い。

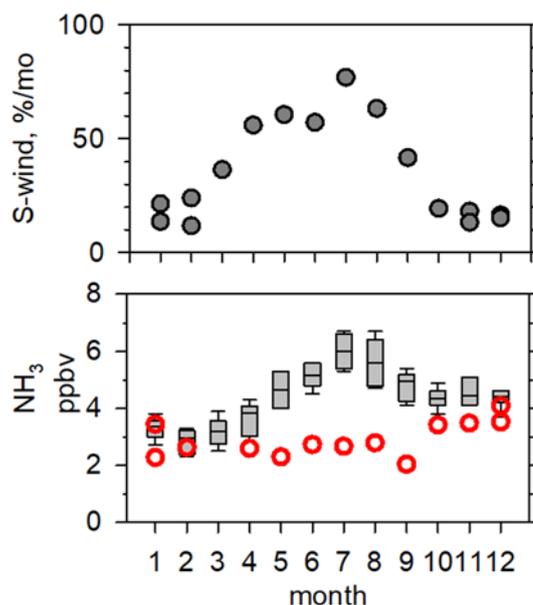
図(1)-5に示したのは、環境省・越境大気汚染・酸性雨対策調査 (<https://www.env.go.jp/air/acidrain/>) により2011年～2016年にかけて東京局（北の丸公園）で観測された月別NH₃濃度の箱ひげ図と、本研究により都環研で測定された2017年12月からの月平均NH₃濃度

（赤）である。同じ図に、東京管区气象台における南風の頻度（16方位で南南東～南～南南西の風が観測された時間数の割合）も示した。図(1)-5を見ると、都環研におけるNH₃濃度は通年でほぼフラットであり、明瞭な季節変化が見られないのに対し、北の丸公園では7月を中心にNH₃濃度が高くなっていた。北の丸公園は都環研の約7 km西北西に位置しており（図(1)-6）、同じ都内の観測として気象条件はよく似ているはずである。東京での夏季は太平洋高気圧の影響下にあることと、海陸風の発達により日中は南風の頻度が高まる。このため、都環研では東京湾方面からの空気塊の影響を受けやすいと考えられる。その際、北の丸公園の方が都環研よりも海岸からの距離が長い為、陸上発生源の影響を受けやすくなり、その結果、北の丸公園では夏に高濃度となっている可能性がある。

NH₃の主な排出源としては、養鶏・畜産、施肥など農業系の寄与が大きいとされているが、都市域ではゴミ・下水処理や人体、ペット、自動車排出ガスなどが寄与すると言われている（福井ら、2014）¹¹⁾。これらは全て陸上にある排出源なので、夏の日中に見られるような海風の条件下では、沿岸寄りの地点において内陸側地点よりもNH₃濃度が低いことが予想される。これは図(1)-5に示される結果と整合的である。これに加えて、北の丸公園は都心部に位置するが、都環研に比べて観測地周辺に緑地が多いため、気温・降水量に応じて土壌から揮発するNH₃の影響をより強く受ける可能性もある。これらの影響により、夏のNH₃濃度が都環研よりも高くなるのではないかと考えられる。今後は、都市部における緑地からのアンモニア排出フラックスなどについても実態の把握が必要であろう。

図(1)-7に示したのは、名大での2016年12月～2019年1月末の観測結果である。上から順に、デニューダーサンプリングの期間についての平均気温、観測したNH₃とHNO₃濃度（ppbv）の積を、採取時の平均気温と潮解湿度以下の条件における粒子態NH₄NO₃と平衡となる濃度積（Mozurkewich, 1993）¹²⁾で除した値、微小粒子中のNO₃濃度と非海塩Cl⁻（nssCl⁻）濃度、NH₃濃度とHNO₃濃度、PM_{2.5}濃度（NCIES）とNH₄⁺濃度である。

NH₄NO₃の潮解湿度（気温が0°Cの時に77%、25°Cで62%程度）よりも相対湿度が低い条件で、濃度積比が1以上の場合には、粒子状のNH₄NO₃が生成し得る。名大での寒候期のHNO₃濃度はほぼ常に低く（0.1～0.2 ppbv程度）、NH₃濃度も1～4 ppbv程度なので、濃度積比が1を上回るのは気温が一桁台となる12～2月が中心であった。実際にこの時期は、微小粒子中のNO₃濃度が他の季節よりも高くなっていた。その他の季節では17年5月下旬のイベントを除いて1未満であり、NO₃濃度も低かった。



図(1)-5 風向がSSE～S～SSWの月別頻度とNH₃濃度
上：气象台での風向頻度
下：環境省・越境大気汚染・酸性雨対策調査・東京局（灰）と都環研でのNH₃濃度（赤）



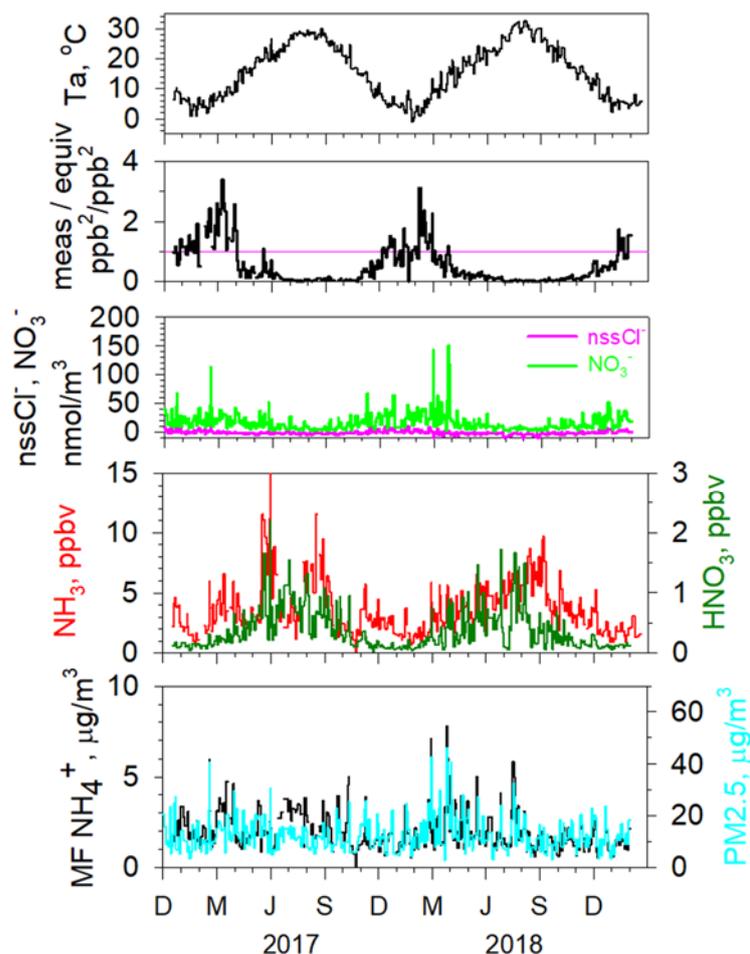
図(1)-6 北の丸公園と都環研の位置関係

このような傾向は、全国環境研協議会による月別濃度（全環研）¹²⁾と月平均気温の推移からもある程度推測可能ではあるが、1～数日の時間分解能で通年の解析を行った例は非常に限られており（例えば速水・藤田, 2004¹³⁾；長田ら, 2018⁹⁾）、本研究での結果は国内でのNH₄NO₃生成を検討する上で貴重なデータセットである。

なお、ここでは深入りしないが、nssCl濃度についても、12月～2月にかけて高くなる傾向が見られた。寒候期に濃度が高くなっていたので、NH₄NO₃と類似してNH₄Clが生成していた可能性がある。また、初夏にO₃濃度が上昇する際にHNO₃濃度も上昇することが観測された（17年5月下旬など）。このようなHNO₃濃度の上昇は初夏に見られても9～10月にはあまり顕著でなかった。詳細な検討が必要だが、6月頃までは越境汚染由来のNH₄NO₃粒子が揮発しながらもたらされている可能性がある。あるいは、9～10月には台風の影響により降水量が増えることで沈着の寄与が増し、HNO₃濃度が高くなれないのかもしれない。ガス状HNO₃の濃度変動要因は、大気中の光化学過程のみならず、地表面への乾性沈着や海塩粒子との反応・吸着など、複数の要因が関与するので複雑である。大気中のOx濃度や種々の酸化過程は、有機エアロゾルの二次生成過程にも波及するので、今後の研究が待たれる。

図(1)-8に示すのは、名大と都環研で同時にNH₃観測が実施できて、なおかつ諸データが揃った観測例の一つ（2017年12月）である。国設名古屋でのCOとNOxはそらまめ君（<http://soramame.taiki.go.jp/>）、OBCとPM_{2.5}濃度は「微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分自動測定結果」におけるACSA-14の観測値である（環境省、http://www.env.go.jp/air/%20osen/pm_resultmonitoring/post_25.html）。また、12月の平均値を各パネルに示した。

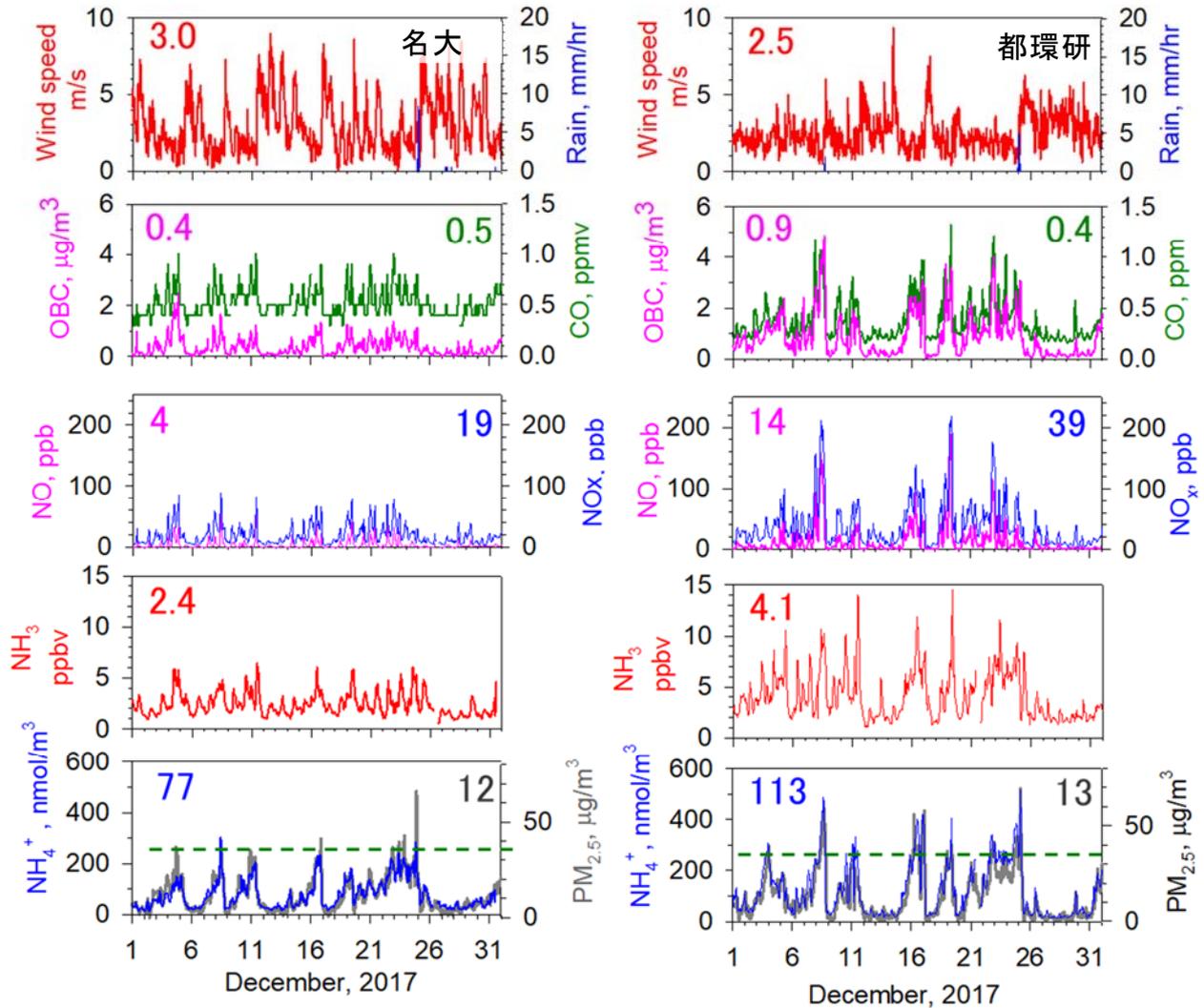
平均風速は、名古屋よりも東京の方が低く、風速が3 m/s以下の時間数も東京が543時間に対して名古屋では452時間と、東京では弱風の時間が長かった。月間の降水量は名古屋が28 mmで東京が15 mmと、どちらも少なかった。OBCやCO、NO、NOxは、化石燃料などの燃焼（特に自動車排出ガス）からの寄与が大きいとされる。図からわかるように、風速が弱いときにこれら成分の濃度が高い。都環研では、風速の弱い12月8日や15～16日、19日、22日、24日頃にこれらの成分濃度が高い。冬の弱風時の夜間には、放射冷却現象により地表面温度が低下することで接地逆転層が発達し、地表面付近で排出され



図(1)-7 名古屋大学における2016年12月～2019年1月末にかけての観測結果。

上から順に、デニューダーサンプリングの期間で平均した気温、気温に対するNH₄NO₃の平衡濃度積と観測したNH₃とHNO₃との濃度積比、微小粒子中のNO₃⁻濃度とnssCl濃度、NH₃濃度とHNO₃濃度、PM_{2.5}濃度とNH₄⁺濃度。

た汚染物質の大気拡散を妨げるため、これら汚染物質の濃度が上昇したと考えられる。



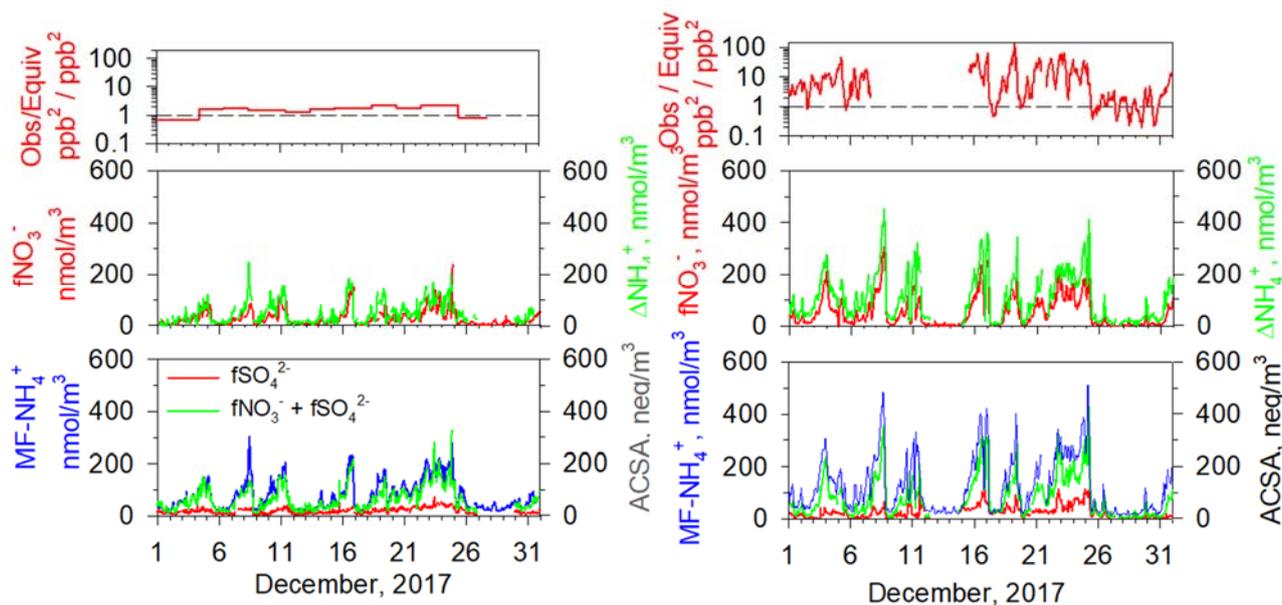
図(1)-8 名大と都環研における2017年12月の観測結果。

上から順に、気象台での風速と雨量、国設名古屋あるいは都環研でのOBCとCO、国設名古屋あるいは都環研でのNOとNO_x、NH_x計によるNH₃、NH_x計による微小粒子中NH₄⁺濃度とPM_{2.5}濃度。

また、名古屋でも東京でも、微小粒子中NH₄⁺濃度はPM_{2.5}濃度の変化と非常によく似た時間変化を示した。都環研におけるPM_{2.5}濃度が1時間値で35µg/m³を超えたのは、風速が弱くて汚染物質濃度が高まった期間であった。興味深いことに、都環研では弱風の条件で汚染物質やPM_{2.5}濃度が上昇する際にはNH₃濃度も同時に上昇していたが、名古屋ではそのような同時性が明確ではなかった。汚染物質の平均濃度としては、OBCやNO_xについて名古屋ではそれぞれ0.4 µg/m³と19 ppbvであったのに対して、東京では0.9 µg/m³と39 ppbvであり、どちらも東京では名古屋のほぼ2倍の濃度であった。名古屋での観測場所が、名古屋市東部の丘陵地帯に位置し、周辺の自動車交通量がさほど多くないことが、自動車排出ガス由来成分の濃度が高くない原因と考えられる。NH₃濃度についても、名古屋(2.4 ppbv)に対して東京では1.7倍の4.1 ppbvであった。

図(1)-9に示すのは、NH_x計で測定した微小粒子中NH₄⁺濃度とACSA-14で測定したNO₃⁻濃度やSO₄²⁻濃度との関係である。ここでは名大でのデニューダー・フィルタ法による観測値との対応関係を用いてACSAによる濃度を補正して ($f\text{NO}_3^- = 0.89 \cdot \text{NO}_3^- (\text{名大}) + 3.5 \text{ nmol/m}^3$, $R^2 = 0.93$; $f\text{SO}_4^{2-} = 1.19 \cdot \text{SO}_4^{2-} (\text{名$

大)+3.8 nmol/m³、R²=0.82、相関を求めた期間としては17年4月～18年3月まで)解析に用いた。また、東京でのACSA-14のデータは、サブ(3)から提供を受けた。図(1)-9の下段に示したように、NH₄⁺濃度(青)は、SO₄²⁻濃度(赤)とNO₃⁻濃度の和(緑)にほぼ匹敵する濃度であった。これは、NH₄⁺が微小粒子中で硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウムとして存在していたことを示唆する。当量濃度で見ると、この時期は2箇所ともSO₄²⁻濃度がNH₄⁺濃度に比べて半分以下であることが多く、PM_{2.5}濃度が高濃度化する際には硝酸アンモニウムが量的に主体となっていることも見て取れる。



図(1)-9 2017年12月における名大(左)と都環研(右)での観測結果

上段: NH₃とHNO₃との濃度積比

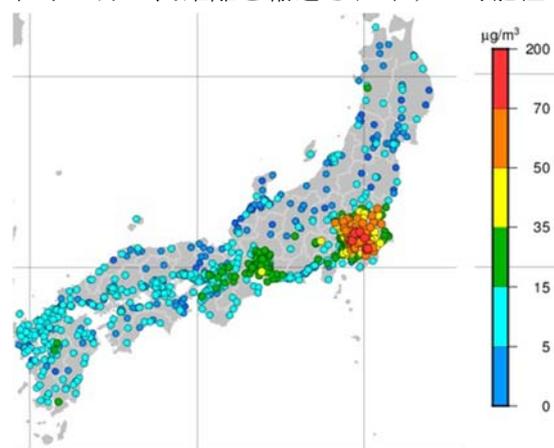
中段: 国設名古屋あるいは都環研でのNO₃⁻濃度(赤)とΔNH₄⁺濃度(緑、本文参照)

下段: 微小粒子中NH₄⁺濃度(青)と陰イオン濃度との関係

硝酸アンモニウム粒子が高温では揮発しやすくなるのに対し、硫酸アンモニウム粒子は一般環境の温度範囲内では安定である。長距離輸送の過程では地理的にも日内の時間的にも温度変化の影響を受けるため、硝酸アンモニウム粒子に比べて硫酸アンモニウム粒子の方が長距離を輸送されやすい可能性がある。また、西日本のみならず、中日本～東日本にかけて、冬～春季には東アジア地域からの越境汚染により硫酸アンモニウム粒子が輸送されてくる可能性がある。そこで、観測したNH₄⁺濃度から硫酸アンモニウムに相当する濃度を次のように差し引いた濃度[ΔNH₄⁺]を算出した。

$$[\Delta\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+] - [\text{SO}_4^{2-}] \quad (1)$$

ここで、[x]はイオン種xの当量濃度を表す。図(1)-9の下段から推察されるように、中段に示したΔNH₄⁺濃度は、観測したNO₃⁻濃度とかなり良く一致した。このため、ΔNH₄⁺は硝酸アンモニウムに由来する量と考えることができる。都環研における12月の場合には、硫酸ア



図(1)-10 2017年12月8日16時のPM_{2.5}濃度マップ(国立環境研究所・そらまめギャラリーより)。

ンモニウム粒子をすべて域外から輸送されたものと仮定し、残りの ΔNH_4^+ は域内で生成した粒子状アンモニウムイオンと見なすことも可能だろう。このように、名古屋や東京における冬の高濃度化には、域内で生成した硝酸アンモニウムが大きく寄与し、特に東京でその傾向が強いと考えられる。

東京で $\text{PM}_{2.5}$ 濃度が短時間で高濃度となった事例として、17年12月8日16時の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度マップを図(1)-10に示す。近畿や東海でも濃度が比較的高めではあるが、この事例では東京都を中心とした関東南部のみで濃度が高いことから、越境汚染の影響ではなく、地域的な要因により高濃度化したことが伺える。図示しないが先に挙げた12月15～16日、19日、22日、24日頃についても同様に、高濃度化が見られる地域として多少の広がりはあるものの、関東（東京）圏での高濃度化が顕著であり、東京近郊での地域汚染が主たる要因で高濃度化したと考えられる。

以上のように、冬季に硝酸アンモニウムが生成することで、 $\text{PM}_{2.5}$ が地域的に高濃度化することが示唆された。東京での硝酸アンモニウムの生成に参与する硝酸についてはサブ(3)で詳細に検討するので、ここではもう一つの先駆ガスである NH_3 の排出源について、17年12月を例に検討する。

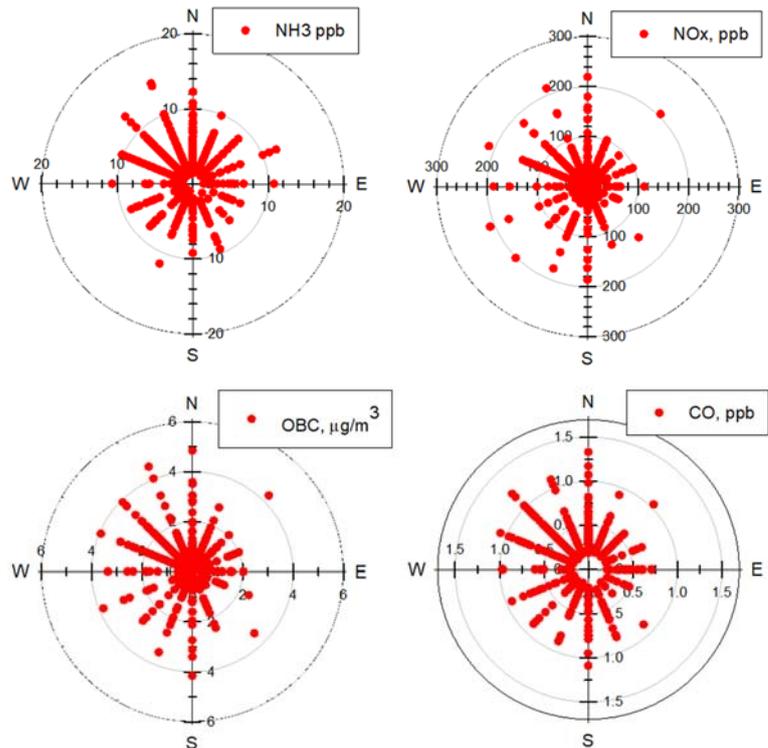
先に述べたように、 NH_3 の主な排出源としては農業系の寄与の他、都市域では下水処理や人体、ペット、自動車排出ガスなどが寄与すると言われている。しかし、畜産に代表される強力な NH_3 点発生源の影響は、せいぜい1～数km圏内に留まると言われている

(實示戸ら, 2006)¹⁴⁾。都心部では畜産系あるいは施肥に起因する農業系の発生源はそもそも希であろう。従って、点発生源として寄与する可能性としては下水処理場が考えられる。都環研の近郊では、東京都下水道局の砂町水再生センターが南東へ約1kmの距離にある

(<http://www.gesui.metro.tokyo.jp/living/tour/guide/sise-list/03-06/index.html>)。

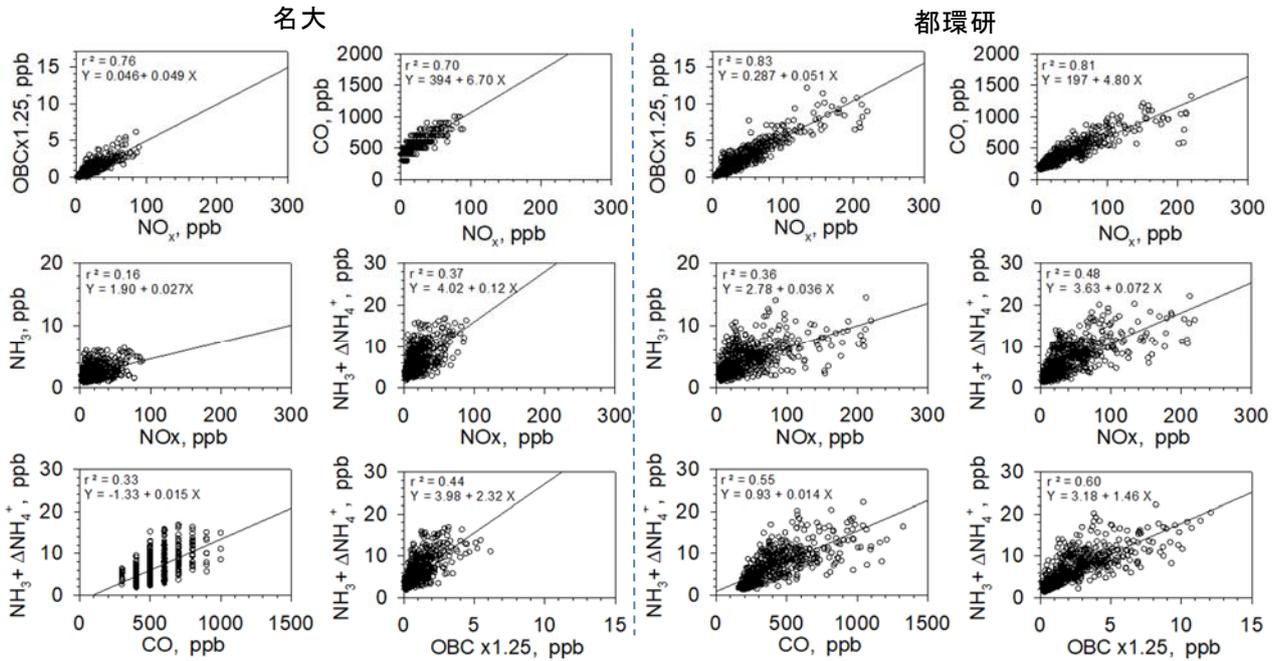
図(1)-11は、17年12月の特別 NH_3 濃度などを風向別プロットしたものである。これを見ると、 NH_3 濃度が高いのは南東よりも北北西～北西にかけの方角であることがわかる。また、自動車排出ガスの指標である NO_x やOBC、COについても、北西方向を中心に濃度が高かった。図(1)-8で示したように、これらの濃度が高くなるのは弱風時なので、弱い北西風で NH_3 濃度や自動車排出ガス由来の成分濃度と NH_3 濃度が高いことになる。図(1)-6に示したように、都環研の北西側は東京駅や新宿方面の東京都心部であり、砂町水再生センターよりも活発な発生源が都心部にあることが示唆される。南側の東京湾方面よりは、都心方面では人口やペット数も多いと思われるが、冬季には自動車排出ガスも発生源として重要であることが示唆される。

自動車排出ガスと NH_3 との量的な関係を調べるために、特別の NH_3 や $\text{NH}_3+\Delta\text{NH}_4^+$ 濃度との散布図を図(1)-12に示す。OBC濃度は、質量濃度からモル単位でのppbに換算した。また、名古屋におけるEC濃度との相関から(長田ら, 2019)¹⁵⁾、EC濃度に相当する量としてOBC濃度を1.25倍して作図した。OBCと NO_x 、COと NO_x との関係は、名古屋でも東京でも強い相関関係を示した。これらの成分は化石燃料の



図(1)-11 都環研での2017年12月における特別濃度の風向別プロット

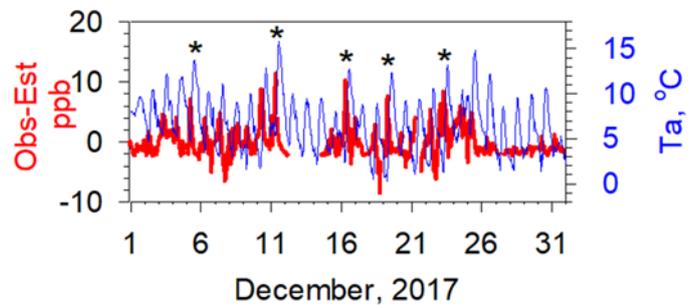
燃焼、都心部では特に自動車排出ガスの影響を強く受けていることが示唆される。OBCとNO_xについての相関関係としては、両地点での傾きが0.5程度とほぼ同じだった。COとNO_xの傾きについては、名古屋の6.7は東京の4.8より若干大きかったが、ほぼ同程度と見なせるだろう。NH₃やNH₃+ΔNH₄⁺に対するNO_xについては、NH₃単独よりもNH₃+ΔNH₄⁺に対しての方が相関は強かった。COやOBCとの関係も同様の傾向であった。NH₃+ΔNH₄⁺とOBC、CO、NO_xに対する相関は名古屋よりも東京で強く、なかでもOBCとの相関が最も強かった。



図(1)-12 名古屋(左)と東京(右)における1時間値の散布図。OBC濃度はモル比(ppb)に換算した(本文参照)。

このように、NH₃だけでは明快さに乏しいが、NH₃にΔNH₄⁺を加えることで自動車排出ガス由来成分との相関が強くなることから、冬季の東京都心部では自動車排出ガスに由来するNH₃が存在し、地域内でその一部が硝酸アンモニウムとして粒子化した可能性が高いと考えられる。名古屋でも自動車からの排出ガスにNH₃が含まれていて、同様に粒子化が起きているはずであるが、観測地周辺のNOやNO_x濃度が東京の半分程度であることから、自動車排出ガスの影響が相対的に小さい場所では相関関係として目立たない状況にあると考えられる。

東京での決定係数が最も高い($R^2=0.60$)のは、OBCとの関係であった。長田ら(2019)で示したように、夏季の湾岸部では船舶由来のEC寄与も考えられるが、都環研の北西側には船舶関係の発生源がない。都市郊外では野外焼却によるECの寄与も考えられるが、都心部におけるECの発生源としてはディーゼル車



図(1)-13 東京における2017年12月の解析結果。赤: OBC濃度との回帰式から見積もったNH₃+ΔNH₄⁺濃度と観測値との差
青: 気温。

からの排出ガス寄与が大きいと考えられる。改めてOBCとの散布図を見ると、Y切片が3.2 ppbであり、 $\text{NH}_3+\Delta\text{NH}_4^+$ に対する12月の平均値が6.7 ppbであることから、その約半分が非燃焼系の寄与であることが示唆される。逆に、平均値を形成する約半分が燃焼系（主に自動車）由来とも言えるであろう。

図(1)-12 で示した OBC との回帰式を用いて、OBC 濃度から $\text{NH}_3+\Delta\text{NH}_4^+$ 濃度を見積もり、観測値との差を時系列で示したのが図(1)-13 の赤線である。気温を青線で示した。これを見ると、日最高気温が前後の日よりも高い場合に、観測値－見積もり値の残渣が大きい傾向にある（*の日）。赤線で示した残渣が日内でピークとなるのは最高気温となる日中より手前の8～10時頃であり、朝のラッシュアワーより少し後の時間帯である。それに加えて、前日より気温が高いと濃度が高くなるように見受けられる。都環研の直近に大きな緑地はないが、半径2km圏内には都市緑化植物園や夢の島公園などがある。これらの緑地土壌から、気温が高くなる際に NH_3 の揮発が活発化しているのかもしれない。ただし、大気濃度が大きく左右されるほどの発生量が本当にあるのか、あるとするとどのように維持されるのか等、現時点では不明であり、今後の検討が必要である。

表(1)-1 2015年における東京都内での自動車からの排出量、回帰直線の傾き、自動車由来 NH_3 排出量、バーチャル NH_3 排出率

	CO	NOx	EC
排出量 (ton/yr)*	32,588	17,297	69
$\text{NH}_3+\Delta\text{NH}_4^+$	slope to CO 0.014 (0.55)	slope to NOx 0.072 (0.48)	slope to EC (OBCx1.25) 1.46 (0.60)
	from CO	from NOx	from EC (OBCx1.25)
自動車由来 NH_3 # (ton/yr)	456	1,245	143
バーチャル NH_3 排出率 [§] (mg/km)	12	32	3.7

*: 東京都環境局（2017）の表 1.4.2 の 2015 年度四輪車

Slope: 図(1)-15 からモル単位での傾き、括弧内の数値は決定係数

#: 排出量×観測された傾き

§: NH_3 排出量を 2015 年度の都内四輪車走行量（39,122 百万台 km/年：東京都環境局（2017））で除すことにより四輪車 1 台当たりのバーチャル NH_3 排出率（mg/km）を得た

表(1)-1に、2015年度を対象として東京都環境局がまとめた「平成27年度都内自動車排出ガス量等算出調査委託報告書」¹⁶⁾に基づいた東京都内からのCOやNOxの排出量、排気管由来の粒子状物質の70%をECと仮定した場合の排出量をまとめた。観測したCOやNOx、OBC濃度には、自動車以外からの寄与もあるが、ここでは図(1)-12に示した相関関係から得られる成分間の傾きと、これら排出量とを掛け合わせることで、自動車由来 NH_3 の排出量を試算した。

試算した NH_3 排出量には143～1,245 ton/yrと大きく幅があった。このうち、NOxとの関係からは最大値を得たが、次の理由により過大評価であると考えている。NOx排出量の見積もりは2015年度を対象としているが、観測したのは2年後であるために、2017年12月時点でのNOx排出量は若干少ないと考えられる。強化された排ガス規制に合致する車両への置き換えが徐々に進むため、NOx排出量は年々低下し、本研究での手法による NH_3 排出量の試算値としては過大評価している可能性が高い。COやECについても同様であり、各成分排出量と成分間の濃度相関から求めた自動車由来 NH_3 排出量の見積もりには、大きな不確実性がある。しかし、オーダーを知るための試算としては有用であろう。ちなみに、自動車の排気管由来の粒子状物質のうち、ECの占める割合を70%と仮定して試算しているが、ここで見積もった自動車由来の NH_3 排出量は、粒子状物質全体の排出量よりも多いことになる。

ところで、東京における18年1月や18年12月での成分間の相関からも、ほぼ同様の試算傾向が得られている。試算値のバラツキは、各成分の排出量見積もりの不確実性の他、大気中での挙動の違いと自動車以外からの寄与量の違いにもよると考えられる。しかし、解析対象の月が違っていてもほぼ同じ傾向でばらつくということは、COやNOx、EC排出量のそれぞれの見積もり不確実性によるところが一番大きいことを示唆しているのかもしれない。

ここでは東京都環境局がまとめた排出統計値を用いたが、平成28年度環境省請負業務「自動車交通環境影響総合調査報告書」にも平成27年度に対するNOxや粒子状物質の排出量が見積もられている。ただし、その報告書では粒子状物質の排出見積もりにガソリン車からの排出が含まれていないこと、COの排出量が見積もられていないことから、上記の試算には用いていない。CO₂を用いた見積もりも含めて、次の機会に比較検討してみたい。

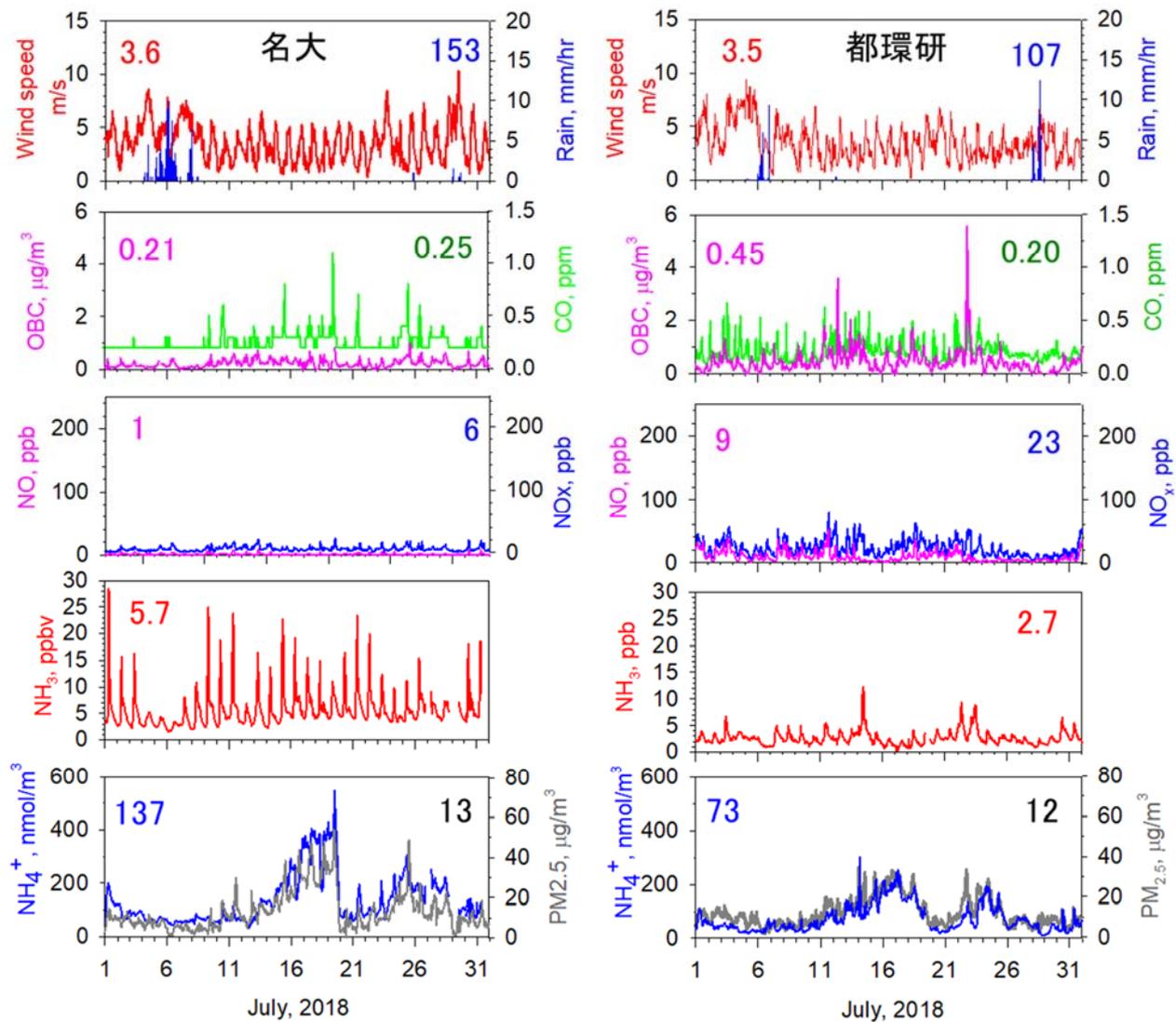
表(1)-1のように求めた自動車からのNH₃排出量を、2015年度の都内四輪車走行量（39,122百万台km/年）で除すことにより、四輪車1台当たりの仮想的なNH₃排出率（mg/km）を算出できる。その結果、OBCからは3.7 mg/台km、COから12 mg/台km、NOxからは32 mg/台kmをそれぞれ得た。OBCからの値は、萩野ら（2018）¹⁷⁾による見積もり（3～5 mg/台km）に近い。ちなみに、見積もりとしては古くなるが、星ら（2002）¹⁸⁾はトンネルでの観測からNH₃の排出係数を110 mg/台kmと見積もっていた。この値は今回のどの見積もりよりも大幅に高いが、現在と当時とは後処理装置の様相（ガソリン車とディーゼル車の違いや後処理装置の改良等）が異なるためと思われる。

本研究で試算した自動車からの仮想的なNH₃排出率は、東京都心部における四輪車全体で見た場合のバルク排出率に相当すると考えられる。そこで、諸外国での既往研究による排出係数と合わせて表(1)-2に示した。日本では2000年代中頃からディーゼル車への実装が始まったとされている（鈴木ら、2008）¹⁹⁾。諸外国でも実装状況は類似していると考えて、ディーゼル車に排出ガス後処理装置（尿素SCR）が搭載されてからの値と比較するため、文献値は2009年以後の出版物に限った。本研究での値はバラツキが大きいように見えるが、中国や南米、カリフォルニアでのトンネル観測による結果や、イタリア、カリフォルニアでのシャシダイナモメーターによる結果の範囲に収まっている。現在、都環研などでシャシダイナモメーターを用いた個別計測を実施しているが、今後は、日本でもトンネル観測等によりバルクでの排出率を求めてクロスチェックを行う等、排出係数を把握する多角的な取り組みが望まれる。

表(1)-2 バーチャルNH₃排出率（本研究：VER）と自動車からのNH₃排出係数（EFs）

見積手法	場所	VER (mg/km) EF (mg/km)	文献
相関解析	東京	3.7-32	本研究
トンネル	上海	28	Chang et al. (2016)
同上	サンパウロ	44	Vieira-Filho et al. (2016)
同上	広州	230	Liu et al. (2014)
同上	カリフォルニア	49	Kean et al. (2009)
シャシダイナモメーター	イタリア	2-8 (on-road) 45-134 (cold start)	Suarez-Bertoa et al. (2017)
同上	イタリア	4-70	Suarez-Bertoa et al. (2014)
同上	カリフォルニア	46	Livingston et al. (2009)

図(1)-4に示したように、名大ではNH₃濃度が夏に高く冬に低い季節変化を示していた。東京における冬季の起源を検討してきたが、夏季の様子を知るために、2018年7月の様子を図(1)-14に示す。夏は、日中に風速が高く、深夜～早朝にかけて低い日変化が両地点で見られる。日中に風速が増すのは、日射により地表面が加熱されることで熱的な海陸コントラストが生じ、名古屋・東京では南からの海風が吹き込むことによる。深夜～早朝にかけては、陸風として弱い北風が吹く。梅雨前線の影響で7月6日前後に両地点で降水量が多かった。この時期の前後に比べて、両地点でNH₃濃度が低めであり、昼前の日内ピーク強度も低くなっていた。28日頃には台風12号が東日本から東海へ接近するのに合わせて両地点で降水が観測されており、その際にもNH₃濃度の日内ピーク濃度の高まりが抑制されていた。季節変化の説明で述べたように、土壌からの揮発が雨量（土壌水分量）に左右されるためと考えられる。NH₃濃度で特筆すべきは、都環研（2.7 ppbv）に比べて名大（5.7 ppbv）での濃度が高いことである。図(1)-14ではNH₃濃度の縦軸を名大では都環研の2倍（30 ppbv）として描いている。



図(1)-14 名大（左）と都環研（右）における2018年7月の観測結果。

上から順に、気象台での風速と雨量、国設名古屋あるいは都環研でのOBCとCO、国設名古屋あるいは都環研でのNOとNO_x、NH_x計によるNH₃、NH_x計による微小粒子中NH₄⁺濃度とPM_{2.5}濃度。

名大でNH₃濃度が夏に著しく上昇する理由の一つとして、大学構内での鳥類による排泄物の影響が考えられる。近年、暖候期の夕方には名大の東側校舎の屋上や樹木へ、カラスの大群が押し寄せるようになった。名大に集合し、多くは隣の東山公園の雑木林周辺へと移動するようであるが、一部は校内の樹木に留まり、著しい糞害を生じている。カラスの集合は以前の暖候期にも見られたが、NH₃濃度の連続観測を2012年6月に名大で実施した際には、このような日変化や高濃度ではなかったため、影響が顕著になったのはここ数年のことと思われる。このように、NH₃濃度は周囲の状況で大きく変わるので、解釈には注意が必要である。

微小粒子中NH₄⁺濃度は、17年12月の例と同様に両地点ともにPM_{2.5}濃度の変化と非常によく似た時間変化を示した。7月17日頃の緩やかな濃度上昇は、関東から西日本にかけての都市部で観測されていた。日本海側でも比較的濃度の高い状態だったので、越境汚染が加味されていたのかもしれない。OBCやNO_xについて、名古屋ではそれぞれ月平均値で0.21 μg/m³と6 ppbvであったのに対して、東京では0.45 μg/m³と23 ppbvであり、冬季と同様にどちらも東京では名古屋の2～4倍程度の濃度であった。

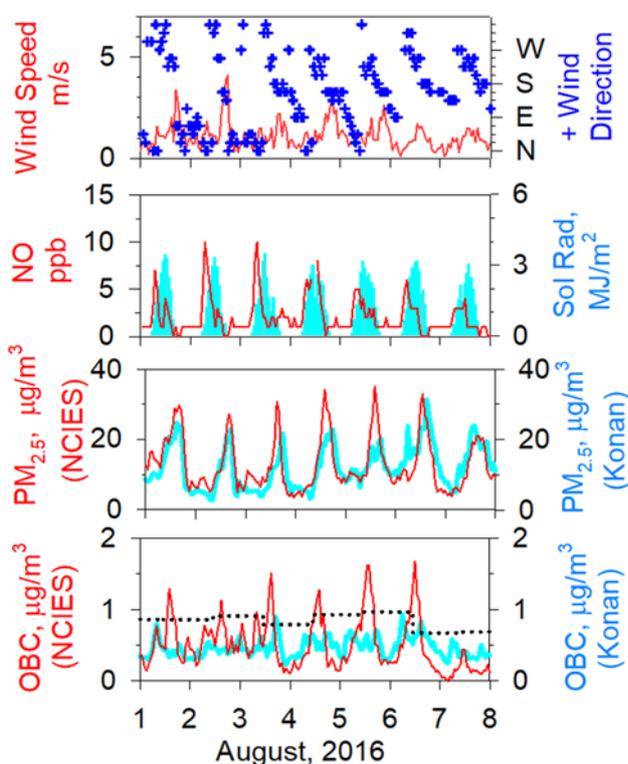
4.2 名古屋の湾岸部における光学的黒色炭素の起源

2016年8月初旬にNCIESとKonanで観測されたOBC濃度の時間変化を図(1)-15に示す。サブ

(2)が実施した24時間毎のFRM採取によるEC濃度も点線で示した。8月7日はOBC濃度がEC濃度の半分程度しかないが、1日～6日かけてはほぼ同程度であった。NCIESでのNO濃度や千竈局での風向・風速、名古屋地方気象台での日射量も示した。太平洋高気圧に覆われるなど晴天かつ弱風の場合には、伊勢湾～濃尾平野で海陸風が発達する。その際、NCIES周辺における海風は南寄りの風である。海風が顕著となる正午から夕方にかけては風速が比較的強くなり、夜間から朝にかけて弱くなると同時に風向も北寄りとなる。8月4～6日は、風向・風速共に規則的な日変化を示しており、典型的な風向変化が連続して観測されていた。OBC濃度は、海風が吹き始めて初期の時間帯に高くなっていた。

図(1)-1に示したように、伊勢湾北部の沿岸地域ではECの排出量が多いので、海風に乗って高濃度なECがNCIESまで輸送されてきたためと考えられる。一方、KonanでのOBC濃度は、日中に若干上昇するものの、NCIESほど高濃度にはならなかった。自動車等のエンジンからの排出ガスの指標であるNO濃度は、ラッシュアワー時の朝に濃度が上昇し、日によっては夕方にもう一度上昇する日変化を示していた。NCIESにおけるNO濃度の日変化では谷となる日中に、OBC濃度がピークを迎えていることから、自動車排出ガス以外の起源がこのピークの形成に寄与していることが示唆される。

図(1)-15に示した中で、OBC濃度や風向が規則正しく変化していた8月4～6日の3日間に焦点を絞り、2時間ずつ同時刻の試料で3日分を一つの分析試料にまとめ、サブ(2)が金属元素を分析した結果含めて図(1)-16に示す。OBCとPM_{2.5}、NO濃度について、8月4～6日の同時刻の値を平均した結果も合わせて



図(1)-15 名古屋市環境科学調査センター (NCIES) と滝高校 (Konan) におけるOBC濃度とPM_{2.5}濃度の観測結果。NO濃度はNCIES、風向・風速は千竈局、日射量は名古屋地方気象台での値。点線はFRM採取によるEC濃度。

示す。OBC濃度について、NCIESでは日中(12~14時)に明確なピークが観測されたのに対し、Konanでは朝(6~8時)と夕方(17~19時)に若干濃度が上昇したものの、日中はほぼフラットな濃度変化であった。NO濃度は、NCIESでは7時にピークがあり、Konan近傍のKochino(古知野)では8時にピークとなっていた。朝方のNO濃度はKochinoよりNCIESで高い値を示し、自動車交通量の多い国道に近いなど、自動車からの排出量の違いを反映していると考えられる。

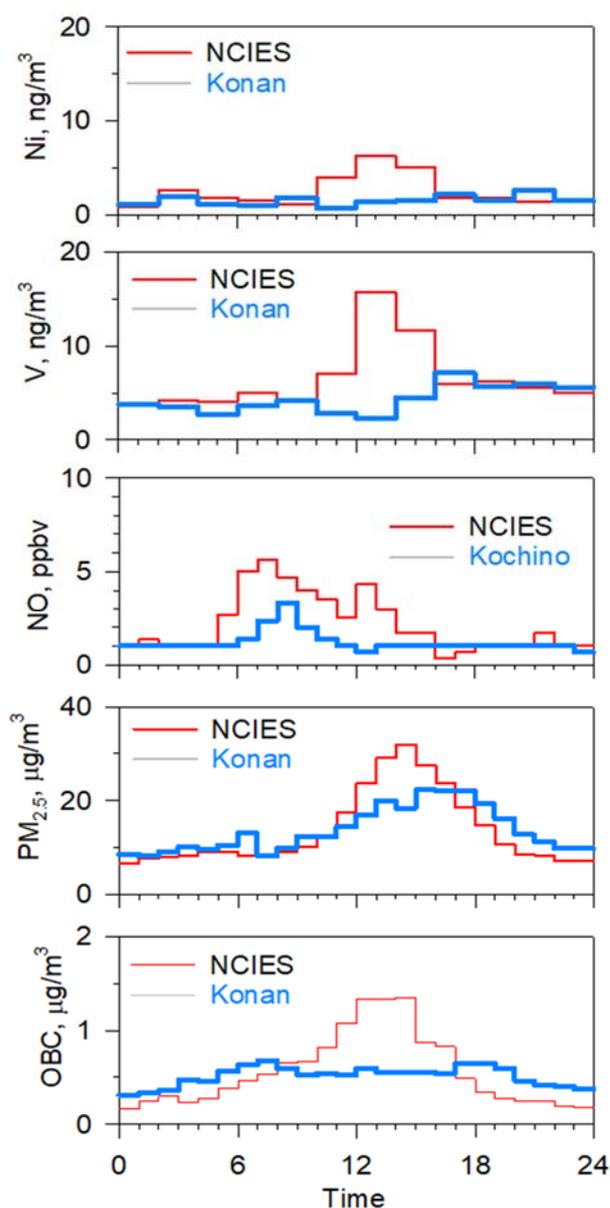
VとNi濃度は、NCIESではどちらも日中の12~14時にピークを示したのに対し、Konanでは夕方にV濃度が若干高くなる傾向を示した。Vは重油燃焼の指標として知られており、重油燃焼由来のV/Ni濃度比は2~5程度であると言われている。本研究で得られたV/NiはNCIESとKonanどちらも1.6~4.2の範囲であり、先の濃度比の範囲に合致する。OBC濃度に同時刻のピークが見られることから、NCIESで日中のOBC濃度上昇をもたらした起源としては、湾岸部の船舶等による重油燃焼であることが示唆される。一方Konanでは、VやNi濃度の日変化がNCIESほど大きくなかった。

NCIESとKonanにおけるOBC濃度の日変化の違いについて検討するために、研究協力者(国環研・茶谷)にモデルシミュレーションを用いた発生源解析を依頼した。

モデルシミュレーションは、東アジア~北西太平洋にかけての領域を45×45 kmのメッシュサイズで、日本全域と朝鮮半島をカバーする領域を15×15 kmで、さらに近畿地方から中部地方にかけての領域を5×5 kmの解像度で計算をおこなった。領域気象モデルとしてはWeather Research and Forecasting (WRF) - Advanced Research WRF (ARW) version 3.7.1、領域化学輸送モデルとしてはCommunity Multi-scale Air Quality Modelling System (CMAQ) version 5.1を用いた。ECの排出量データ等の詳細については長田ら(2019)¹⁵⁾を参照して欲しい。

モデルシミュレーションの結果から8月4日~6日について平均した日変化を図(1)-17に示す。全量に占める割合の多い自動車を緑、船舶を青、これらに比べると割合は少ないが排出源として知られている野外焼却やその他人為起源(船舶以外の重油燃焼を含む)、領域外からの寄与を含めて算出された全量を赤で示した。灰色のラインが8月4~6日を平均したOBC濃度の観測結果である。NCIESの全量(赤)についてみると、ピークとなる時刻が観測値のピークに比べて数時間早めではあるものの、日中のピーク値や日変化の振幅についてモデル出力は観測値を良く再現している。日中のピークをもたらしている発生源としては、自動車の寄与が朝から午前にかけて上昇した後、昼に下降し始める頃に船舶からの寄与が急増することで日中のピークを形成していた。

このように、自動車由来のECの寄与に加えて、日中のピークを形成した主な要因としては、船舶由来のECの寄与が大きいと考えられる。これは、VやNi濃度の日変化とも整合的である。Konanについては、日変化がほぼフラットであることと、OBC濃度



図(1)-16 2016年8月4日~6日に得られたテープろ紙の分析結果と平均日内変化

がNCIESより低い点についてもモデル出力の結果は観測値を良く再現していた。Konanで観測されるOBCの発生源構成要素として、船舶の影響は目立つほど顕著でないことがわかる(図(1)-17)。なお、図(1)-15にもみられるように、類似した気象条件にもかかわらずOBCの日内変化の様子が異なるのは、湾岸部における船舶等からの排出強度が数日で変化している可能性を示唆する。名古屋港での港湾施設利用情報

(<http://www.port-of-nagoya.jp/business/kowanriyo/index.html>)

を見ると、大型船舶の通常の停泊は数日で入れ替わるので、常に同じ排出強度が維持されるわけではないことを反映しているのではなかろうか。名古屋港は、2017年度の総取扱貨物量が全国一位と船舶の出入りが多く、しかも東京湾と比べて地理的にコンパクトにまとまっている。従って、船舶からの排出ガスの影響を調べるには好都合な場所と考えられる。2020年1月からは、より硫黄含有率の低い燃料への転換が予定されている。港湾部でのPM_{2.5}濃度に対する、この転換の効果を把握するためには、高時間分解能で測定可能なOBCやSO₂の多点観測も含めて、港湾部での船舶由来大気汚染物質に関する影響調査を行う必要がある。

4.3 簡易OPCモニターを用いた準リアルタイム補助法の検討

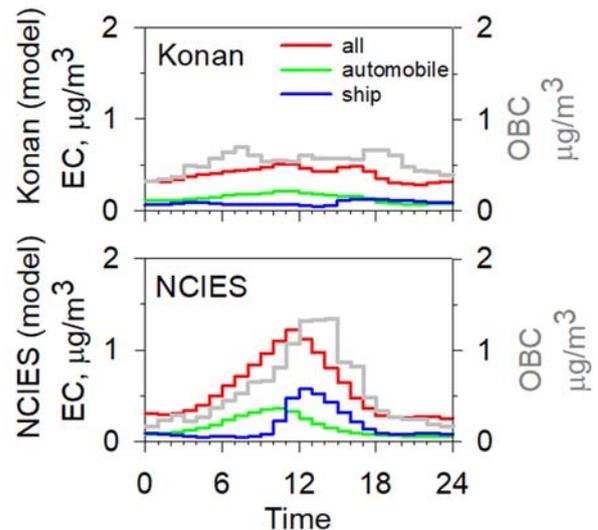
非集積的な観測装置である光散乱式計測器を3種類用いて、サブ(2)・(4)と共同で観測を行った。例として、2017年3月10日～31日までの観測結果を図(1)-18に示す。DylosのDC1700は、直径>0.5 μmと>2.5 μmの個数濃度を観測できる。ここでは、式(2)のように直径0.5 ~ 2.5 μmの区分の質量を求めた。

$$M_{0.5-2.5} = \rho \frac{\pi}{6} D^3 (N_{>0.5} - N_{>2.5}) \quad (2)$$

ここで、 ρ は粒子密度、 D は幾何平均径をそれぞれ表し、密度としては全てが硫酸アンモニウム(1.8 g/cm³)であると仮定して算出した。また、粒子の吸湿補正は比較対象のPM712が使用する式(3)のスマートカルク(紀本電子工業、2007)²⁰⁾を用いた。

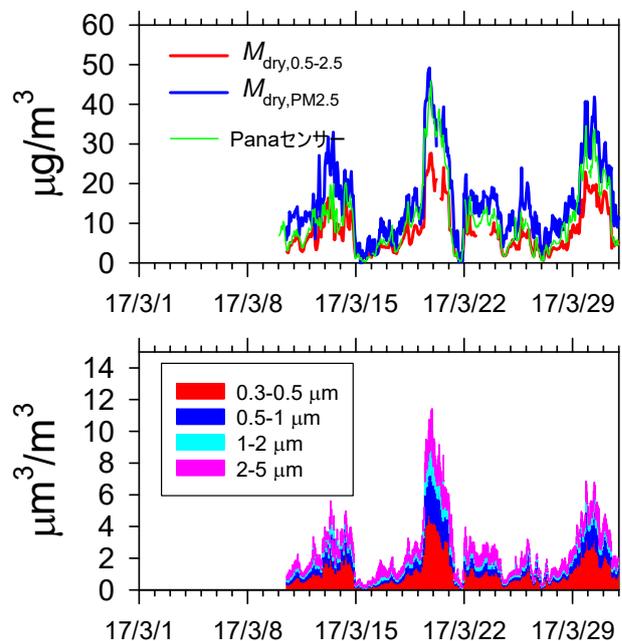
$$\frac{M_{total, PM2.5}}{M_{dry, PM2.5}} = 1 + 0.01 \times \exp\left(\frac{RH_{sample}}{100} \times 6.00\right) \quad (3)$$

ここで $M_{total, PM2.5}$ は水分を含む粒子の質量濃度、



図(1)-17 モデルシミュレーションによる発生源の解析結果(2016年8月1~7日の平均日変化)

青：船舶
緑：自動車
赤：その他の発生源を含む全量
灰：OBC濃度の平均日変化



図(1)-18 2017年3月の観測結果

上：Dylosによる $M_{dry, 0.5-2.5}$ (赤@NCIES)、PM712によるPM_{2.5}濃度(青@NCIES)、PanaセンサーによるPM_{2.5}濃度(緑@名大)

下：KC01Dによる粒径別体積濃度(@名大)

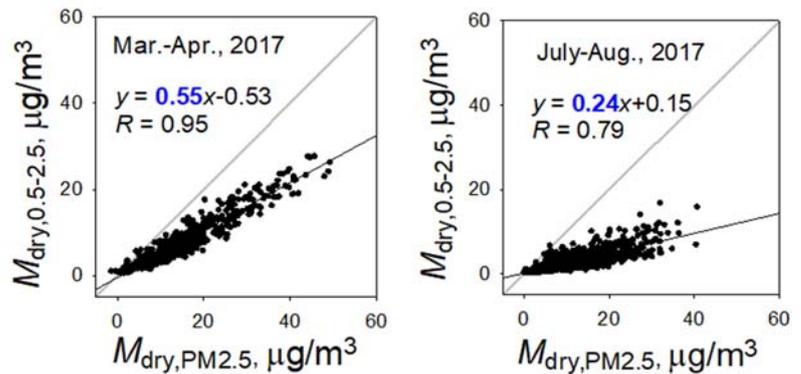
$M_{dry, PM2.5}$ は乾燥時のPM_{2.5}質量濃度、 RH_{sample} は試料空気の相対湿度をそれぞれ表す。

図(1)-18の上段に示すように、 $M_{dry, PM2.5}$ と、PanaセンサによるPM_{2.5}や $M_{dry, 0.5-2.5}$ の時間変化は非常に似た傾向を示す。また、KC01Dで測定した粒径別体積濃度を見ると（下段）、直径0.3から5 μmまでの総体積としては0.3~0.5 μmの粒径が大きく寄与することがわかる。改めて上段を見ると、 $M_{dry, 0.5-2.5}$ は $M_{dry, PM2.5}$ よりも常に少なく、この差は0.5 μm以下の体積を検知していないことによると考えられる。PanasonicのPM_{2.5}センサもカタログ上 (https://industrial.panasonic.com/jp/products/sensors/built-in-sensors/pm25_sensor) の検出下限粒径は0.5 μmとされているが、粗大側の上限は記載されていない。

図(1)-19に、NCIESにおいて測定したPM712によるPM_{2.5}濃度の1時間値に対するDC1700の測定結果 ($M_{dry, 0.5-2.5}$) を春（17年3~4月）と夏（17年7~8月）について示す。先に述べたように、検出下限サイズが0.5 μmであるために、 $M_{dry, 0.5-2.5}$ はPM712による $M_{dry, PM2.5}$ の2~6割程度の値であった。しかし、それぞれ2ヶ月間の中では強い相関を示した。相関係数としては夏に若干低く、冬~春に高い傾向であり、回帰式の傾きは春の方が夏よりも大きい傾向が得られた。

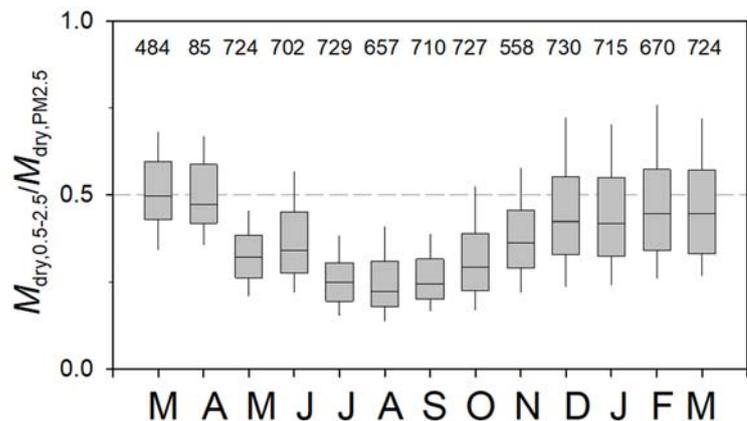
図(1)-20は、2017年3月から2018年3月にかけて名古屋市環境科学調査センターでのPM712を用いたPM_{2.5}濃度 ($M_{dry, PM2.5}$) とDylos1700による $M_{dry, 0.5-2.5}$ との比を月毎にまとめたものである。月毎にみると、春に比が高く、夏に向けて徐々に比が低くなり、冬~春に向けて高めの比に戻る季節変化が見られる。これは、体積粒径分布が季節変化していることを示唆する。夏に $M_{dry, 0.5-2.5} / M_{dry, PM2.5}$ が低くなるのは、PM_{2.5}質量に占める<0.5 μm粒子の寄与が増すことを意味しており、硫酸塩など二次的に生成される<0.5 μm粒子の割合が増えるためと考えられる。この季節変化が全国的なものであるかどうかは現時点で不明であるが、重要なことは、季節変化があるにしても質量比の範囲としては概ね 0.4 ± 0.1 に収まることわかった点である。このように、Dylos簡易OPCの観測結果と本研究で得られた月毎の関係式（換算式）を用いれば、確度も精度も高い値が得られる。逆に、通年で同じ換算式の係数を用いた場合でも、確度には季節的な幅を含むことになるが、月内の時間変化についてはOPCによるデータが有用な指標となり得ると考えられる。

図(1)-21は、2017年6月に名古屋市環境科学調査センターでのPM712を用いた観測結果（緑）とDylosを用いた結果（赤）、約6km離れた滝川小学校で



図(1)-19 PM712によるPM_{2.5}質量濃度とDC1700の観測値に基づく $M_{dry, 0.5-2.5}$ との関係

左：2017年3~4月
右：2017年7~8月



図(1)-20 名古屋市環境科学調査センターにおける2017年3月から2018年3月にかけての観測結果

$M_{dry, PM2.5}$: PM712を用いたPM_{2.5}濃度

$M_{dry, 0.5-2.5}$: Dylos1700による濃度

箱ひげの上下がデータの75%と25%、箱から伸びた縦棒が95%と5%、箱内の横棒が中央値をそれぞれ示す

図中の数値は月毎のデータ時間数を示す

FH62C14を用いて観測した結果（灰色）を示す。PM712と同様に、滝川小学校で使用したFH62C14も β 線による測定器であり、24時間での値に対する等価性試験をクリアした製品である。しかし、滝川小学校での1時間値は夜間にマイナスの値となるなど日内での振れ幅が大きく、時別値の信頼性は高くないと考えざるを得ない。類似する日内変化における異常値の問題は、長谷川ら（2018）²¹⁾も報告している。Dylos出力からのPM_{2.5}濃度推定値は、夜間にマイナスあるいは日中に急激なピークとなることもなく、PM712の出力と類似した時間変化を示している。

エアロゾル粒子をフィルタに捕集した段階で既に粒子の化学的な変質は避けられず、フィルタ捕集した秤量値に確度を求めることはそもそも現実的でない。1時間値であればなおさら検知が難しいので、さらに非現実的である。しかし、ここで示したように、1時間値の推移を把握する目的としては、非集積型のOPC出力からの推定値は十分な精度が得られる。その際に、KC01のように粒径区分が5チャンネルある高価（100万円以上）なOPCでなくとも、粒径区分が2つのDC1700、あるいは1チャンネルのPanasonicセンサであっても、図(1)-21に示したような1時

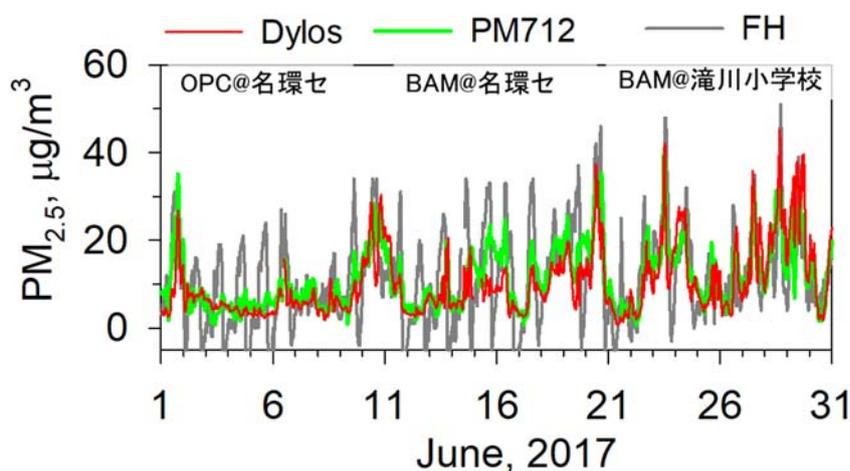
間値の推移を知る目的には十分利用できる。DC1700はKC01に比べて約1/10と安価（10万円以内）であり、設置やPCによるデータ取得も容易なので、試験的な導入も比較的容易ではなかろうか。また、このような簡易OPCを用いてPM_{2.5}濃度を推定する手法は、途上国での大気汚染状態を多地点で把握する手法としても有用であろう。

後述するようにサブ（4）の研究によれば、東京や名古屋におけるPM_{2.5}の水分影響は、 κ -Köhler理論に基づく水分影響補正式において単一（0.4）の吸湿成長パラメータを使用すれば補正可能である。離島・半島地域のように吸湿性の高い海塩粒子の寄与が大きい場所については、サブ（4）が行ったような観測や推定手法により、地域的に有効な吸湿特性を把握して補正係数を求めておけば、水分影響の補正をより精緻化できるので、非集積型のOPCデータを用いてPM_{2.5}濃度の精密な推定値を得ることが可能であろう。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究では、ガス状のNH₃とHNO₃濃度と粒子状のNH₄⁺とNO₃⁻濃度を中心に、名古屋大学とサブ（3）の協力を得て東京都環境科学研究所において連続観測を行い、寒候期の都市部で高PM_{2.5}濃度時に寄与が大きいとされる硝酸アンモニウムの成因やNH₃濃度の変動要因と排出源について考察した。名古屋でのNH₃濃度の季節変化は、気温や降水量、構内での鳥類集合状態に影響をうけることがわかった。特別濃度を1年以上に渡り2カ所で観測した例は世界的に見ても貴重なデータである。粒子状NH₄NO₃の形成条件について、ガス状先駆物質濃度と気温を用いて平衡濃度積比を検討したところ、名古屋では気温が低くなる12月～2月頃に粒子状NH₄NO₃が生成可能であることがわかった。名古屋と東京における2017



図(1)-21 2017年6月の観測例

緑：名古屋市環境科学調査センターにおけるPM712を用いたPM_{2.5}濃度

(M_{dry, PM2.5})

赤：DC1700による結果から換算したPM_{2.5}濃度

灰：近郊の滝川小学校でのFH62C14によるPM_{2.5}濃度

年12月の観測結果を比較したところ、東京では風速の弱いときにCOやNO_x、光学的黒色炭素（OBC）の大気濃度が高くなり、同時にNH₃やNH₄⁺濃度、PM_{2.5}濃度が上昇していた。風向別に見ると、都心部から都環研への風向で自動車排出ガス成分やNH₃濃度が高かった。SO₄²⁻に対して過剰に存在するNH₄⁺とNH₃の和は、OBC等と有意な相関関係を示した。これらの結果から、東京では自動車排出ガス由来のNH₃とNO_xが粒子状NH₄NO₃を形成することにより、PM_{2.5}濃度の冬季急増に大きく寄与していることがわかった。

また、名古屋都市圏の南部（名古屋市南区の名古屋市環境科学調査センター）と北部（江南市）で、OBC濃度を1時間毎に連続観測した。サブ（2）の協力を得て、重油燃焼の指標であるVとNi濃度や自動車排出ガスの指標であるNO濃度の日変化を、モデルシミュレーションも交えて解析した。その結果、朝に自動車由来、日中の海風時には船舶等による重油燃焼由来のOBC濃度が名古屋市南部のEC濃度へ寄与することがわかった。

さらに、光散乱式測定器（OPC）を用いた非集積的な観測を行い、PM_{2.5}濃度の1時間値を推定する手法の検討を行った。その結果、簡易OPCであっても、PM_{2.5}濃度の短期基準に対する注意喚起情報を提供するにあたり有用な情報を提供できることを示した。

（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>

本研究により、自動車排出ガス由来のNH₃が、硝酸アンモニウムの形成を通して冬季東京都心部での短期基準を超える際のPM_{2.5}に大きく寄与していることがわかった。これは、ディーゼル車等の排ガス後処理装置から非意図的に排出されるNH₃とNO_xに由来すると考えられる。従って、冬季のPM_{2.5}濃度急増現象を防ぐには、ディーゼル車等の排ガス後処理装置からのNH₃排出量の低減と、さらなるNO_x排出量の低減が必要である。また、本研究で得たNH₃とHNO₃に関連するガス・粒子分配の知見は、Future Earth等における窒素循環研究にとって重要なデータセットである。

また、名古屋での海風時に船舶由来のECが名古屋市南部におけるPM_{2.5}濃度の上昇に寄与することがわかった。ECの持つ有害性を考えると、さらなる濃度低減が必要と考えられるので、船舶からの排出抑制を一層進めるべきである。港湾部でのEC排出源の特徴付けは、温暖化対策としての有色粒子の抑制にも関係して重要な排出源データである。

非集積的なOPCによる観測は、PM_{2.5}濃度の1時間値を推定する手法として有用である。この手法は、途上国での大気汚染状態を比較的安価に多地点で把握する手法としても有用であろう。

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) K. Osada, S. Saito, H. Tsurumaru, J. Hoshi: Atmos. Environ., 206, 218–224 (2019), Vehicular exhaust contributions to high NH₃ and PM_{2.5} concentrations during winter in Tokyo, Japan.
- 2) 長田和雄、山神真紀子、久恒邦裕、池盛文数、茶谷聡: 大気環境学会誌, 54巻2号, 55-61, (2019), 名古屋の湾岸部における光学的黒色炭素の起源—海風時の解析—。

- 3) 長田和雄、山神真紀子、池盛文数、久恒邦裕、中島寛則、三輪篤、藪谷翔輝: 大気環境学会誌, 53巻4号, 130-135 (2018), 大気中アンモニア濃度の急増イベントー雨滴や露の蒸発との関係ー.

<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・ポスター発表(学会等)

- 1) 長田和雄、齊藤伸治、鶴丸央、星純也: 第35回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2018)
「名古屋と東京におけるPM_{2.5}濃度の冬季高濃度イベントとNH₃との関係」
- 2) 上田紗也子、長田和雄、山神真紀子、池盛文数、久恒邦裕: 第35回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2018) 「小型粒子計測器 (Dylos DC1700) を用いたPM_{2.5}濃度の推定」
- 3) 長田和雄、齊藤伸治、鶴丸央、星純也: 第59回大気環境学会年会 (2018)
「名古屋と東京におけるPM_{2.5}濃度の冬季高濃度イベントとNH₃との関係」
- 4) 上田紗也子、長田和雄、山神真紀子、池盛文数、久恒邦裕: 第59回大気環境学会年会 (2018)
「小型粒子計測器 (Dylos DC1700) を用いたPM_{2.5}濃度の推定」
- 5) K. Osada, M. Yamagami, F. Ikemori, K. Hisatsune, and S. Chatani : Frontiers of Atmospheric Aerosol Studies: Toward the Understanding of the Health and Climatic Effects (2018)
“Seasonal difference of source contributions on black carbon in Nagoya, Japan”
- 6) 長田和雄、第3回J-STREAMデータ検討会 (2018)
「2016年12月からのアンモニア観測の概要について」
- 7) 長田和雄、山神真紀子、久恒邦裕、池盛文数: 第34回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2017年)
「名古屋都市域における光学的黒色炭素濃度の季節変化と南北差」
- 8) 長田和雄、大和昂貴、山神真紀子、池盛文数、久恒邦裕: 第58回大気環境学会年会 (2017)
「名古屋における冬季のアンモニアとガス状硝酸濃度: 2017年2月17日の高PM_{2.5}濃度イベントとの関係」
- 9) 松見豊、中山智喜、三浦和彦、永野勝裕、岩本洋子、齊藤伸治、山神真紀子、長田和雄: 第34回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2017)
「小型PM_{2.5}センサの精度検証: ベータ線吸収計測器との同時計測」
- 10) 松見豊、中山智喜、三浦和彦、永野勝裕、岩本洋子、齊藤伸治、山神真紀子、長田和雄: 第58回大気環境学会年会 (2017)
「多数展開可能な小型ローコストPM_{2.5}計測器の開発、および大型PM_{2.5}機器 (BAM) との長期の同時大気計測による性能実証」
- 11) 長田和雄、山神真紀子、中島寛則、三輪篤: 第57回大気環境学会年会 (2016)
「名古屋での降雨後の大気中アンモニア濃度急増現象」

(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) 特別講演会「PM_{2.5}濃度の地域性と局地性」(長田和雄) (平成28年度名古屋市環境科学調査センター・調査研究発表会と合同、2017年2月10日午後@名古屋栄ガスホール、一般市民を含めて約70名)
- 2) サイエンスカフェ「かすみとくしゃみはエアロゾル~その発生から影響まで~」(長田和雄) (主催: 名古屋大学、2018年1月25日@ジュンク堂書店ロフト名古屋店7階ブックサロン、一般市民約30名)

- 3) 特別講演会「都市型PM_{2.5}とはなにか」(長田和雄)(平成29年度名古屋市環境科学調査センター・調査研究発表会と合同、2018年2月16日午後@名古屋栄ガスホール、一般市民を含めて約70名)
- 4) 市民公開講座「都市型のPM_{2.5}はあるのか?」(長田和雄)(エアロゾル学会と共催、2018年8月2日午後@名古屋大学・シンポジオン、一般市民を含めて約40名)

(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

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 鶴野伊津志、王哲、弓本桂也、板橋秀一、長田和雄、入江仁士、山本重一、早崎将光、菅田誠治: 大気環境学会誌, 52 (6), 177-184 (2017), PM_{2.5}越境問題は終焉に向かっているのか?
- 2) 熊谷貴美代、山神真紀子、長谷川就一、菅田誠治: 第58回大気環境学会年会, 講演要旨集, P-043 (2017), 全国PM_{2.5}成分測定結果から見た高濃度日における地域別/季節別化学組成の特徴 (3)
- 3) 齊藤伸治・星 純也: 東京都環境科学研究所年報 2017, 38-39 (2017), 都内における大気中窒素化合物の連続測定.
- 4) World health organization. Regional Office for Europe, Copenhagen (2012): "Health effects of black carbon, joint WHO/UNECE task force on health aspects of air pollutants under UNECE's long-range transboundary air pollution convention (LRTAP)". http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2012/air/Health_Effects_of_Black_Carbon_report.pdf, (2019.4.6 アクセス).
- 5) Yamagami, M., F. Ikemori, H. Nakashima, K. Hisatsune, K. Osada: Atmos. Environ., 199, 155-163 (2019), Decreasing trend of elemental carbon concentration with changes in major sources at Mega city Nagoya, Central Japan
- 6) Chatani, S., Yamaji, K., Sakurai, T., Itahashi, S., Shimadera, H., Kitayama, K., Hayami, H.: Atmosphere, 9, 19; doi:10.3390/atmos 9010019 (2018), Overview of Model Inter-Comparison in Japan's Study for Reference Air Quality Modeling (J-STREAM)
- 7) 長田和雄、山神真紀子、久恒邦裕、池盛文数、茶谷聡: 大気環境学会誌, 54巻(2号), 55-61 (2019), 名古屋の湾岸部における光学的黒色炭素の起源—海風時の解析—
- 8) Osada, K., Ueda, S., Egashira, T., Takami, A., Kaneyasu, N.: Aerosol Air Qual. Res., 11, 170-178 (2011), Measurement of gaseous NH₃ and particulate NH₄⁺ in the atmosphere by fluorescent detection after continuous air-water droplet sampling
- 9) 長田和雄、上口友輔、桑原昇平、Pan Xiaole、原由香里、鶴野伊津志、山本重一: エアロゾル研究, 33巻,31-39 (2018), 九州大学筑紫キャンパスにおけるアンモニア態窒素と無機硝酸態窒素のガス・粒径別エアロゾル濃度の季節変化
- 10) 岩本洋子、関根広貴、齊藤伸治、三浦和彦、西川雅高、永野勝裕、長田和雄: エアロゾル研究, 33巻, 238-247 (2018), 光散乱式粒子計数器を用いたPM_{2.5}吸湿特性の連続計測—2016年12月の高濃度事例を交えて—
- 11) 福井哲央、國領和夫、馬場剛、神成陽容: 大気環境学会誌, 49, 117-125 (2014), 大気汚染物質排出インベントリー EAGrid2000-Japan の年次更新
- 12) 全国環境研究協議会・酸性雨広域大気汚染調査研究部会: 全国環境研会誌, 42, 2-45 (2017), 第5次酸性雨全国調査報告書(平成27年度)
- 13) 速水洋、藤田慎一: 大気環境学会誌, 39巻, 77-88 (2004), デニューダー・フィルタパック法により

測定した半揮発性無機イオン成分の濃度の実態とガス・粒子分配

- 14) 寶示戸雅之、林健太郎、村野健太郎、森昭憲：日本土壤肥料学雑誌, 77, 53-57 (2006), 集約的畜産地帯における大気中アンモニア濃度の実態
- 15) 長田和雄、山神真紀子、久恒邦裕、池盛文数、茶谷聡：大気環境学会誌, 54, 55-61(2019), 名古屋の湾岸部における光学的黒色炭素の起源－海風時の解析－
- 16) 東京都環境局環境改善部自動車環境課、215p (2017), 平成27年度都内自動車排出ガス量等算出調査委託報告書
- 17) 萩野浩之、伊藤晃佳、森川多津子：第59回大気環境学会年会, 講演要旨集, 2P-40 (2018), 簡易測定法による沿道環境における自動車排出ガスからのNO_xとNH₃の排出影響調査
- 18) 星純也、石井康一郎、井原真理子、小島茂喜、桜井健郎、森口裕一、田邊潔、若松伸司：東京都環境科学研究所年報, 12-19 (2002), 自動車トンネルを利用した排出ガス調査 (III)
- 19) 鈴木央一、石井素、酒井克治、藤森敬子：自動車技術会論文集, 39、6_161-166 (2008), 尿素 SCR 車の規制および未規制成分の排出特性解析
- 20) 紀本電子工業 (2007) 「微小粒子状物質自動計測器 (PM-712) 取扱説明書」
- 21) 長谷川就一、山神真紀子、鈴木義浩、熊谷貴美代、西村理恵：全国環境研会誌, 43, 40-46 (2018), 標準測定法を用いたPM_{2.5}自動測定機の測定値の検証

II-2 濃尾平野の都市型PM_{2.5}発生要因に関する研究

名古屋市環境科学調査センター 環境科学室 山神真紀子
池盛文数
久恒邦裕

平成28～30年度累計予算額：4,494千円

(うち平成28年度：1,498千円、平成29年度：1,498千円、平成30年度：1,498千円)

累計予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

濃尾平野における都市型PM_{2.5}の発生要因を知るために必要な、風向別の捕集法について検討し、風向が安定して粗大粒子の影響が少ないサンプルかどうかの確認条件について検討した。また、風向別・時別のPM_{2.5}の成分分析結果の妥当性を標準測定法（FRM）と比較することで検討した。特別サンプルは捕集量が少ないことから、有機マーカー成分の微量分析方法を改良した。また、新規の人為起源VOC二次生成の有機マーカーとしてニトロ芳香族炭化水素類測定法の開発と大気粒子の測定を行い、有機マーカーとしての有効性を検討した。

検討した手法を用いて、沿岸部で風向別の通年観測を行ったところ、PM_{2.5}の主要成分であるnon-sea-salt (nss)SO₄²⁻とNO₃⁻、NH₄⁺、OBCはほとんどの期間で南風時の方が北風時よりも濃度が高く、南側の港湾部にこれらの発生源があると推定された。夏の南風時のnssSO₄²⁻は、港湾部の船舶や工場で使用している重油の燃焼に由来するものであることが分かった。また、名古屋港北部を囲む3地点でのSO₂観測により、SO₂の発生源が名古屋港北部の中央付近にあることを示した。港湾部の重油燃焼の影響は海風によって濃尾平野の内陸まで運ばれ、PM_{2.5}濃度を上昇させる要因であることがわかった。また、秋・冬は濃尾平野の内陸から都市部へバイオマス燃焼やプラスチック燃焼由来のPM_{2.5}が到達していることを示した。PM_{2.5}試料について、ニトロ芳香族炭化水素類を測定したところ、3,5-ジニトロサリチル酸、2,4-ジニトロ-1-ナフトール、4-ニトロフタル酸、2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジルアルコールが大気粒子から初めて検出・定量されたのを含め、合計13成分を検出・定量した。また、5-ニトロサリチル酸、3,5-ジニトロサリチル酸、4-ニトロフタル酸は、既存の人為起源SOAマーカーとの相関、その濃度及びOCとの昼夜比から、自動車、工場や船から排出される人為起源VOCより二次生成していること、蒸気圧が既存の人為起源SOAマーカーよりも十分低いことから、ASOAの新規マーカーとして有用である可能性が示された。また、サブ(3)と協力して、東京と名古屋の有機物の発生源の違いについて検討した結果、両都市とも人為起源VOCからの二次生成粒子削減が、PM_{2.5}の削減に大きな効果があると推定された。

[キーワード]

PM_{2.5}、濃尾平野、特別風向別サンプル、指標元素、有機マーカー、重油燃焼、野外焼却

1. はじめに

PM_{2.5}は関東や東海など大都市港湾部を中心とする地域で濃度が高く、都市域で排出あるいは二次生成されるPM_{2.5}の発生源寄与の解明が必要である。港湾部からは、発電や工業、船舶等による大気汚染物質が排出されており、風向によっては都市域全体に影響する。また、都市中心部には道路が密集し、都市周辺部には農業地域が広がっており、都市は様々な発生源の影響を受けている。都市におけるPM_{2.5}の濃度変動は気象要因とも密接に関連しており、高時間分解能でのPM_{2.5}の成分測定が発生源推定には不可欠である。そこで、本サブテーマ(2)では風向別・特別にPM_{2.5}を捕集し、成分分析を行うための精度の検証や分析方法の改良を第1の目的とした。

また、名古屋市の南部に位置する名古屋市環境科学調査センター（NCIES）は、南側には伊勢湾に面した工業地域が、北側には市の中心部が広がっている。そこで、風向別に採取したPM_{2.5}の化学成分の特

徴を把握し、PM_{2.5}濃度の変動に関わる発生源を検討した。

さらに、有機物マーカ成分の測定を行い、について東京と名古屋における発生源を比較し、都市の違いについて考察した。

2. 研究開発目的

本サブテーマでは、風向別および時別に採取したPM_{2.5}中のイオン成分、無機元素成分、有機成分を分析し、その他のガス状物質濃度や気象要素等を含む総合的な解析から、濃尾平野におけるPM_{2.5}の発生源を知ることを主な目的とする。風向別捕集にはウインドセクター付きハイボリュームサンプラー（WS-HV）を用い、測定精度の検証を行い、通年観測を行う。時別捕集には自動測定機PM712を用い、測定精度の検証を行うとともに、有機成分については微量測定方法の改良を検討する。また、人為起源VOC由来の二次生成粒子は適切な指標物質が少ないため、その有機マーカ測定法、有効性について検証する。事例の解析についてはサブ(1)と共同で、湾岸部と内陸部におけるPM_{2.5}の高濃度化について検討することを目的とする。また、サブ(3)と協力して、東京と名古屋で捕集されたPM_{2.5}中の有機マーカを測定し、WSOCの発生源寄与率の推定を行い、両都市における発生源やその寄与率の特徴、相違点を明らかにすることを目的とする。

3. 研究開発方法

3.1 測定精度の検証および測定方法の改良・開発

3.1.1 イオン成分と無機元素成分の測定精度の検証

3.1.1.1 ウインドセクター付きハイボリュームサンプラー（WS-HV）の測定精度の検証

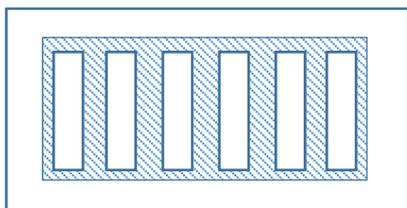
愛知県名古屋市南区の名古屋市環境科学調査センター（図(1)-1の地点B、以下、NCIES）において、PM_{2.5}を風向別に捕集するため、ウインドセクター付きハイボリュームサンプラー（WS-HV）を用いた（図(2)-1）。この装置は、紀本電子工業製ウインドセクター（WS-16）にハイボリュームサンプラー（紀本製）を2台セットし、PM_{2.5}インパクター（柴田科学製、700L/min用）を装着して、流速700L/minでPTFEフィルタ（住友電工製、POREFLON）上にPM_{2.5}を捕集するものである。南風は風向112～248度、北風は0～68、292～360度の範囲で、風速1 m/sを超えた場合に、それぞれのサンプラーを稼働させた。この装置で捕集したPM_{2.5}が、標準測定法（FRM）により捕集したPM_{2.5}とどの程度一致するのかを検証するため、同地点にはPM_{2.5}のFRMであるThermo Scientific製Partisol Model 2025を用いて、流速16.7 L/minで1日毎（毎日10時に測定開始）にPTFEフィルタおよび石英フィルタ上にPM_{2.5}を捕集した。また同地点には、紀本電子工業製自動測定機PM712を稼働させ、時別のPM_{2.5}濃度および光学的黒色炭素（OBC）濃度を観測した。風向別のPM_{2.5}濃度およびOBC濃度は、WS-HVの稼働状況に合わせてPM712による観測結果を用いて算出して求めた。各装置で捕集した粒子のイオン成分（Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、シュウ酸イオン）の分析は、粒子を捕集したフィルタを超純水中に入れて一晩静置し、超音波抽出したのち、孔径0.2μmのPTFEフィルタでろ過してイオンクロマトグラフ（ICS-1000:Thermo製）により測定した。水溶性有機炭素成分（WSOC）はイオン成分分析用に抽出した水溶液を用いて、島津製全有機炭素計（TOC V）により測定した。

また、ハイボリュームサンプラーのインパクター部の石英フィルタに捕集された粗大粒子について、分析方法を検討した。図(2)-2の斜線で示した部分に粗大粒子が捕集されている。粗大粒子を分析するには、フィルタの一部を切り出して分析する必要がある。フィルタからの小片切り出しにあたり、

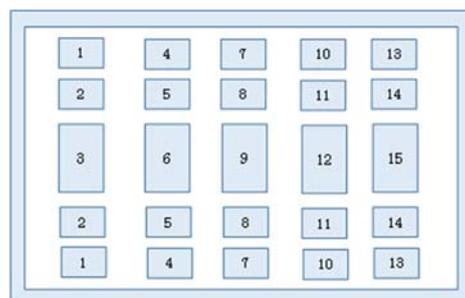


図(2)-1 PM_{2.5}採取装置と研究概要

適切な平均値を得るために、切り出し部位の検討を行った。図(2)-2の斜線で示した部分に対し、内部の帯状部分(5本)を取り出し、帯状部分のそれぞれについて、端部と間部、中央部の3種類に分けて、図(2)-3に示す番号を振りわけた。分析対象は、2016年2月1日(インパクターサンプル1)および5月25日(インパクターサンプル2)に環境科学調査センター屋上で採取したインパクターフィルタを使用した。溶液中のイオン濃度について比較を行った。



図(2)-2 インパクターフィルタ



図(2)-3 インパクターフィルタ分析のための分割模式図

3.1.1.2 自動測定機PM712の特別捕集テープフィルタの測定精度の検証

PM_{2.5}の特別捕集に用いる紀本電子工業製自動測定機PM712について、PTFEテープフィルタおよび保護テープフィルタに捕集された粒子のイオン、WSOC、無機元素濃度の測定精度の検証を行った。本検討で使用したサンプルは2系列で、2016年9月21日10時~22日10時および23日10~24日10時(以降、比較サンプル1)の期間を用いた。この期間は、保護テープとしてポリエステル製テープを使用した。もう一つは2018年7月15日10時~19日10時までの連続した4日間(以降、比較サンプル2)を使用した。この期間の保護テープは捕集用と同じテフロンテープを使用した。標準測定法(FRM)による同期間の24時間値と比較した。

イオン、WSOCの成分分析には比較サンプル1と比較サンプル2を用いた。比較サンプル1はテフロンテープ、保護テープともにそれぞれ、1時間ごとのスポットを1.5 mLの超純水で抽出した。比較サンプル2は、サンプル採取した1時間スポットを3mLの超純水で抽出した。24時間値はフィルタを半分カットして、超純水10mLで抽出した。

無機元素の成分分析には比較サンプル2を用いた。分析は3時間ごとのスポットを1サンプルとして、それぞれを半分に切断して使用した。サンプルの分解は硝酸 5mL、フッ酸2 mL、過酸化水素水1 mLを用いてマイクロ波試料前処理装置(MultiwavePRO:Anton Paar製)で分解したのち0.1 mL以下にまで濃縮してから希硝酸10 mLでメスアップした。測定は、無機成分はICP-MS(7700:Agilent製)を用いて測定した。FRMのフィルタは24時間サンプル採取したものを半分に切断した後に前処理・測定を行った。

3.1.2 有機マーカの測定方法の改良・開発

3.1.2.1 有機成分の微量測定方法への改良およびPTFEろ紙を用いた有機分析の妥当性の検証

有機成分については、発生源指標となる有機マーカ成分の多成分分析について、微量となるテープろ紙に対しても測定できるように測定法の改良が必要である。例えば、熊谷ら(2017)¹⁾はシリル誘導体化GC-MS法による多成分分析を行う際に、350 μ Lの希釈液で希釈している。しかし、これはFRMサンプラーによる捕集試料(捕集量は24 m^3)に対して測定を行う場合であるため、テープろ紙で時別分析を行う場合(1時間のスポットで約1 m^3)には感度が不足することが予想された。また、内標準物質としてレボグルコサンやコハク酸の同位体標識を多成分測定に用いたところ、検量線が二次曲線である成分が多かった。そこで、濃縮倍

率、内標準物質の検討を行い、検量線の直線性、検出下限、回収率の確認を行った。また、実際に数時間のテープろ紙試料についてシリル誘導体化GC-MS法(GC: Agilent 5890, MS: Agilent 5975, Agilent Technologies, Inc.)により測定を行い、多数の有機成分について時間変動が得られるか確認した²⁾。

有機マーカ成分の測定について、環境省から公開されている測定法は石英繊維ろ紙を使用することとなっている^{3), 4)}。しかし、本研究で用いるPM712のテープろ紙およびWS-HVの捕集ろ紙は、PTFEろ紙である。石英繊維ろ紙には有機物がガス吸着する正のアーティファクトが存在し、またPTFEろ紙は粒子状有機物がガス化する負のアーティファクトが大きい可能性が考えられる。そこで、捕集ろ紙や捕集時間が異なる試料の有機マーカ成分濃度の比較を行いPTFEろ紙を用いることの妥当性について検証した。サンプリングは、石英ろ紙とPTFEろ紙で2016年7月(夏、n=10)、2017年1-2月(冬、n=10)にFRM2025i(Thermo)を用いて、石英ろ紙(Q)とPTFE(P)ろ紙上にPM_{2.5}を24時間捕集した。また2017年4月(春、n=8)に、QおよびPの下に石英ろ紙をおいて二重にし(Qの下の石英ろ紙(QQ)、Pの下の石英ろ紙(PQ))、LV250(柴田科学)、PM_{2.5}を24時間捕集した。また、異なった捕集時間による測定値への影響を検証するため、PTFEと石英繊維ろ紙で差が出やすい夏季における、PM712のテープろ紙の1時間スポット24時間分とFRMのPTFEろ紙と石英繊維ろ紙の24時間捕集の測定値を比較した(図(2)-4)。なお捕集には350°Cで1時間加熱処理した石英ろ紙を用いた。捕集はNCIES屋上で行った。有機マーカ成分の測定は、各ろ紙を半分用いて、シリル誘導体化GC-MS法で行った⁵⁾。

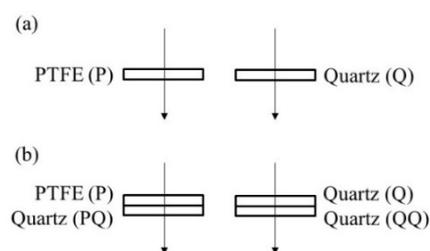
シリル誘導体化GC-MS法における測定上の課題として、特に夏季などの硫酸イオンが高濃度である試料について、硫酸イオンの妨害が原因と考えられるクロマトグラムのテーリングが見られることが報告されている⁶⁾。これについて、実際に試行段階で内標準物質のピーク形状が悪くエリア面積が大きく減少することがあったため、前処理法を検討し測定法の改善を行った。

3.1.2.2 人為起源VOCからの二次生成に関する新規指標物質候補の測定法開発

人為起源VOC由来(AVOC)の二次生成粒子(ASOA)については削減対策可能な粒子であるため、その生成プロセスや寄与濃度を知ることは非常に重要である。しかし、人為起源二次有機エアロゾル(ASOA)には適切な指標物質が少ない上、ASOAの指標として用いられるフタル酸をレセプター解析に用いた例ではASOAに関する因子が抽出されないなど⁷⁾、新たなASOAマーカ成分を見出す必要がある。そこで本研究では、Sato et al (2007)⁸⁾や、Lin et al. (2015)⁹⁾を参考に、ASOAの指標候補としてニトロ芳香族炭化水素類(NAHCs)についてLC-MS/MS(UPLC: Acquity H-Class、ESI-MS/MS: Xevo TQD、Waters)による分析法の開発を行なった。

3.2 名古屋の湾岸部における風向別・時別PM_{2.5}観測

NCIESにおいてWS-HVにより、基本1週間毎に北風と南風に分けた風向別PM_{2.5}捕集と、そのイオン成分、WSOC、無機元素成分、有機マーカの測定を16年8月から行った。また、風向別SO₂濃度は、WS-HVの稼働状況に合わせて、NCIESから南へ約3kmにある名古屋市南区の大気汚染常時監視測定局の白水小学校のSO₂

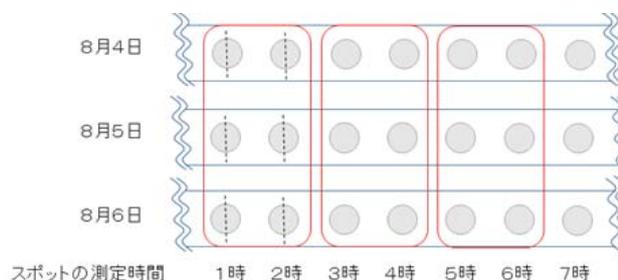


図(2)-4 捕集方法(a:夏および冬、b:春)

濃度観測値を用いて算出して求めた。

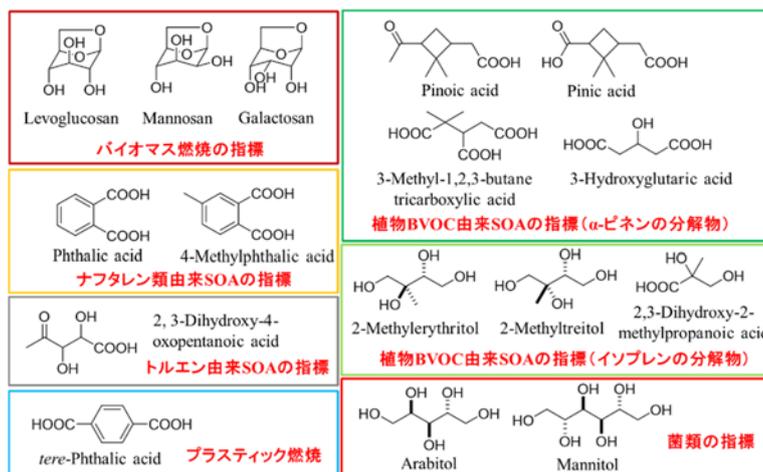
さらに、NCIESと、NCIESから西へ約10kmにある名古屋市港区の南陽工場敷地内に、SO₂自動測定機（東亜DKK社製、GFS-352B）を新たに設置し、SO₂濃度を17年8月から観測した。風向風速データは、NCIESは大気汚染常時監視測定局の千竈、南陽工場は大気汚染常時監視測定局の惟信高校での観測値を用いた。

また、湾岸部のNCIESと、内陸部の滝学園（Konan）において、PM₇₁₂に1時間ごとに捕集されたPM_{2.5}試料について成分分析を行った。分析精度を確保するため、条件が同じ数日分のPM_{2.5}試料について、同じ時間帯のスポットをまとめて化学分析した。例として、2016年8月4日から6日の事例について、イオン成分と無機元素成分を分析した場合のサンプル分割例を図(2)-5に示す。ここでは3日間の2時間分（1時と2時、3時と4時等）の6スポットを1サンプルとし、1スポットを半分に分断して、それぞれをイオン分析と無機元素分析に用いた。また、O_x濃度は白水小学校、全日日射量データは名古屋地方気象台の観測値を用いた。それらの結果を用いて、時間変動について解析を行った。



図(2)-5 成分分析に用いたテープフィルター上スポットのサンプル分割の一例

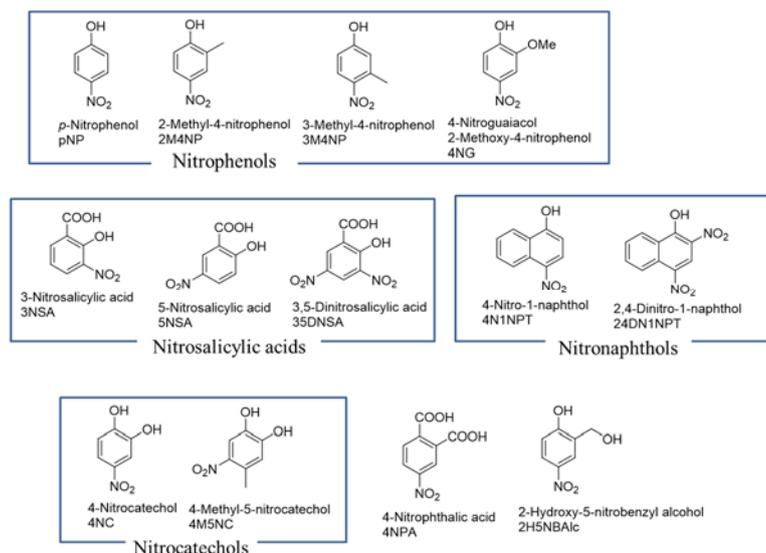
PM_{2.5}質量濃度自動測定器のテープろ紙について、2時間もしくは3時間分の捕集スポットを合わせて1試料とし、それぞれのろ紙に内標準物質を添加後、ジクロロメタンとメタノールの混合溶媒（2:1）に浸透させ、有機マーカ成分を超音波抽出（20分）した。その後、抽出液を窒素吹付で乾固させ、N、0-ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド（BSTFA）とクロロトリメチルシラン（TMCS）の混合試薬（BSTFA+1%TMCS、ジーエルサイエンス）を40 μL、ピリジン（和光純薬）を10 μL加え、70°Cで1時間半加熱した。加熱終了



図(2)-6 測定対象とした有機マーカ成分

後、室温に5分以上放置し温度を下げた後、イソオクタンを加え希釈した。希釈液について、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS、Agilent製）を用いてSIM/SCAN法により有機マーカ成分濃度の測定を行った。測定対象とした有機物の例を図(2)-6に示す。有機マーカ成分の特別測定は、名古屋市においてPM_{2.5}の日内変動が大きく、1時間値で50 μg/m³程度まで上昇した高濃度期間として名古屋市中川区の八幡中学校に設置されたFPM-377（東亜DKK）のテープろ紙を用いて2015年12月8日から11日に3時間ごとに測定を行った。また、名古屋や江南で同時に高濃度が見られ、24時間捕集試料でOC、OBC濃度が比較的高濃度であった、2016年12月12日から13日および26日から27日に2時間ごと、2016年12月18日から23日に3時間ごとに、NCIESとKonanに設置されたPM₇₁₂（紀本電子工業）のテープろ紙について有機マーカ成分の測定を行った。

ニトロ芳香族炭化水素類 (NAHCs) について、測定対象としたNAHCsを図(2)-7に示す。名古屋市環境科学調査センター屋上において、PM_{2.5}分級装置(柴田科学製、700 L/min用)をハイボリュームエアサンプラーに取り付け夏季と冬季に昼(9:00-17:00)、夜間(17:00-9:00)に捕集したPM_{2.5}試料(2013年7月から8月および11月)について、ろ紙に内標準物質を添加後、ジクロロメタンとメタノールの混合溶媒(2:1)に浸透させ、NAHCsを含む有機物を超音波抽出(20分)した。NAHCs測定用と有機マーカー成分用に分取した。NAHCs測定用に、分取した抽出液を窒素吹き付けで乾固し、メタノールに再溶解した。その後、LC-MS/MSによりnegative-ESI法で測定を行なった。図(2)-7に示した成分について昼夜の変動や有機マーカーとの関係から、その生成・発生源について考察した。



図(2)-7 測定対象としたニトロ芳香族炭化水素類

3.3 濃尾平野と関東平野の有機物の発生源寄与解析

名古屋の風向別PM_{2.5}試料および、サブ3が東京都環境科学研究所屋上で風向別に捕集したPM_{2.5}について、超純水で抽出し、TOC計とイオンクロマトグラフでWSOCとシュウ酸をそれぞれ測定した。また、有機溶媒中に有機物を抽出し、GC-MSおよびLC-MS/MSにより有機マーカー成分とNAHCsを測定した。測定データを用いて、EPAから無料公開されているソフト、PMF5.0を用いてWSOCの発生源推定とその寄与率を推計した。PMFには、名古屋で捕集した風向別PM_{2.5}試料(n=194)と東京で捕集した風向別PM_{2.5}試料(n=185)、合計379試料を用いた。成分濃度に対する個々のuncertaintyは15%の誤差を考慮し、モデル全体に係る不確かさ(extra modeling uncertainty)を10%付与した。観測データセットのスクリーニングを行った結果、WSOCと有機マーカー成分31成分を解析に用いることとした(表(2)-1)。また、WSOC濃度については個々の有機マーカー成分濃度と重複することから、カテゴリーをweak(uncertaintyは3倍に補正される)とし、また再現が悪い成分についてもweakとした(表(2)-1)。モデルの繰り返し計算は200回行った。また、解析結果についてBootstrap runを行い(計算回数は200回)、すべての抽出因子において80%以上がマッピングされていることより、各抽出因子の堅牢性を確認した(表(2)-2)。

表(2)-1 PMF解析に使用した成分と設定したカテゴリー

No.	Compound	Species	Category	No.	Compound	Species	Category
1	WSOC	WSOC	Weak	17	3-Methylbutane-1,2,3-tricarboxylic acid	MBTCA	Strong
2	Oxalate	DCA2	Strong	18	2,3-Dihydroxy-4-oxopentanoic acid	DHOPA	Strong
3	Malonic acid	DCA3	Strong	19	Phthalic acid	PHA	Strong
4	Succinic acid	DCA4	Strong	20	4-Methylphthalic acid	4PHA	Strong
5	Glutaric acid	DCA5	Strong	21	Mannosan	LEV	Strong
6	Adipic acid	DCA6	Strong	22	Levogluconan	MAN	Strong
7	Pimelic acid	DCA7	Weak	23	Terephthalic acid	tPHA	Strong
8	Suberic acid	DCA8	Strong	24	Arabitol	ARA	Strong
9	Azelaic acid	DCA9	Strong	25	Mannitol	MAT	Strong
10	Malic acid	MLA	Strong	26	Glucose	GLU	Strong
11	Tricarballic acid	TCA	Strong	27	4-Nitrocatechol	4NC	Weak
12	2,3-Dihydroxy-2-methylpropanoic acid	DHPA	Strong	28	2-Methyl-4-nitrophenol	2M4NP	Strong
13	2-Methylthreitol	2MTT	Strong	29	5-Nitrosalicylic acid	5NSA	Strong
14	2-Methylerythritol	2MET	Strong	30	3,5-Dinitrosalicylic acid	35DNSA	Weak
15	Pinic acid	PA	Strong	31	4-Nitro-1-naphthol	4N1NPT	Strong
16	3-Hydroxyglutaric acid	3HGA	Strong	32	2-Hydroxy-5-nitrobenzyl alcohol	2H5NBAlc	Weak

表(2)-2 Bootstrap runの結果

ASOA1	BSOA-Isoprene	Biomass burning	BPOA	ASOA2	Very aged SOA	less aged SOA	BSOA-pinene	Unmapped
199	0	0	0	0	0	0	1	0
0	200	0	0	0	0	0	0	0
0	0	200	0	0	0	0	0	0
0	0	0	200	0	0	0	0	0
0	0	0	0	200	0	0	0	0
2	0	0	0	0	197	1	0	0
10	0	4	0	2	0	183	1	0
0	0	0	0	0	0	1	199	0

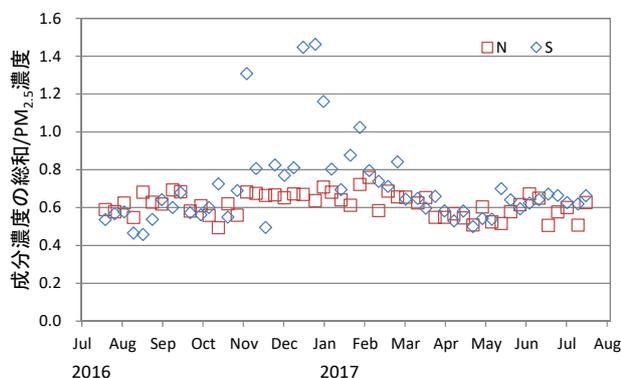
4. 結果及び考察

4.1 測定精度の検証および測定方法の改良・開発

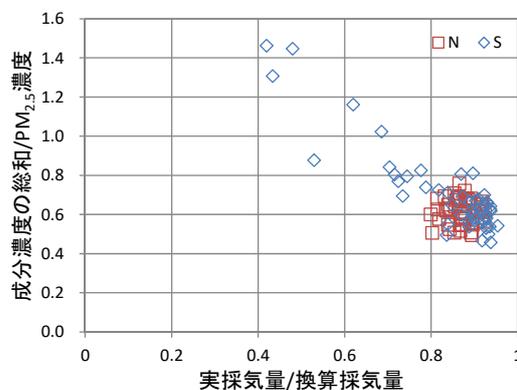
4.1.1 イオン成分と無機元素成分の測定精度の検証

4.1.1.1 ウインドセクター付きハイボリュウムサンプラー (WS-HV) の測定精度の検証

風向別に捕集したPM_{2.5}のイオン成分濃度とWSOC濃度、風向別捕集期間中のOBC濃度 (PM712より算出) の総和と、風向別捕集期間中のPM_{2.5}濃度 (PM712より算出) との比を図(2)-8に示す。成分濃度の総和/PM_{2.5}濃度比は概ね0.5から0.8を示すが、南風の11月から2月に成分濃度の総和/PM_{2.5}濃度比が0.8を超えるサンプルが多く見られた。11月から2月の南風の頻度は少なく、この期間の南風時のサンプルの採気量は少ない。しかし、採気量が少なくても成分濃度の総和/PM_{2.5}濃度比が通常の範囲内のサンプルもあった。そこで、サンプラーの稼働時間から換算採気量を算出し、換算採気量と実採気量との比を取ったところ、実採気量/換算採気量比が小さくなるほど総成分濃度/PM_{2.5}濃度比が大きくなる傾向が見られた (図(2)-9)。



図(2)-8 風向別成分濃度の総和/PM_{2.5}濃度比



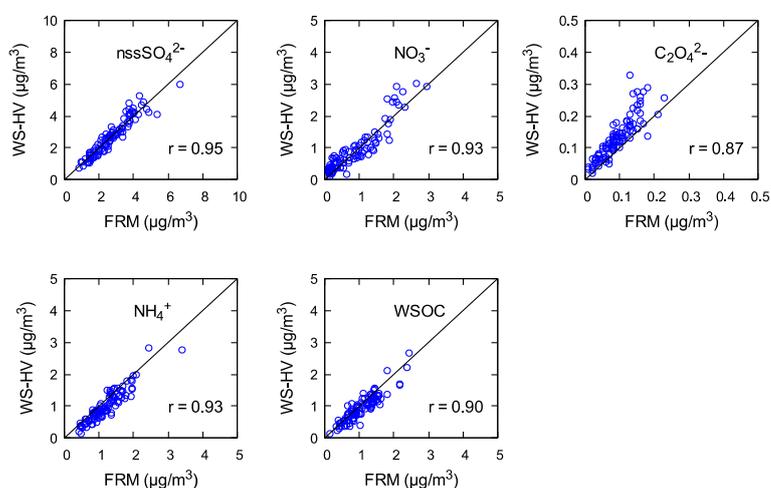
図(2)-9 成分濃度の総和/PM_{2.5}濃度比と実採気量/換算採気量比との関係

風向が安定していない場合、採取装置のオン・オフが繰り返されるため、設定した流速（700 L/min）で採取している時間が短くなることが考えられる。設定した流速より低くなると、粗大粒子がカットされずに混入することが予想される。総成分濃度/PM_{2.5}濃度比が大きいサンプルは、Na⁺やCa²⁺、NO₃⁻の濃度が高い傾向にあった。後述の方法でインパクター部に捕集された粗大粒子のイオン成分を分析したところ、これらの成分はPM_{2.5}より粗大粒子に多い成分であったことから、粗大粒子が混入したと推定される。実採気量/換算採気量比が0.7以下で成分濃度の総和/PM_{2.5}濃度比が上昇することから、実採気量/換算採気量比が0.7よりも小さいサンプルは、粗大粒子が混入している可能性が大きいとして、解析対象から除外することとした。

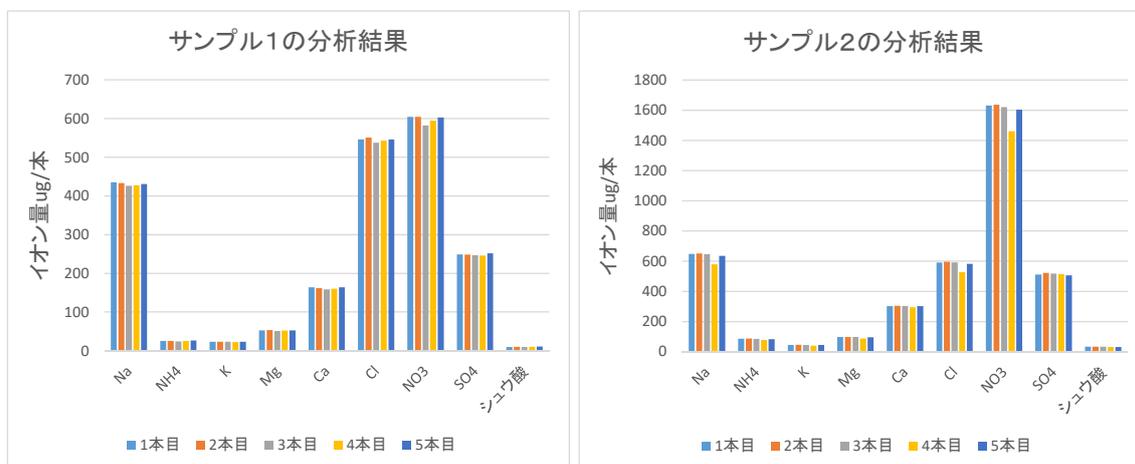
次に、WS-HVと標準測定法（FRM）で捕集したPM_{2.5}の成分が、どの程度一致するか検討を行った。2016年8月から2018年7月までに捕集したPM_{2.5}のイオン成分と水溶性有機炭素（WSOC）について、WS-HVで1週間サンプリングした成分濃度（南風+北風）と、FRMで1日サンプリングした成分濃度の1週間平均値を比較した（図(2)-10）。なお、WS-HVによる捕集はウインドセクターが稼働した時間のみで、稼働割合は1週間のうち約50%である。その結果、non-sea-salt (nss)SO₄²⁻、NO₃⁻、C₂O₄²⁻、NH₄⁺、WSOCで相関係数が0.8以上あり（n=102）、濃度レベルもほぼ一致した。

また、インパクターフィルタの分析方法の検討を行った。フィルタの帯ごとに見てみると、端部、間部および中央部による濃度の偏りはなく、それぞれにおいて濃度の高低の場所が異なっていた。一方、帯ごとの合計値を比較すると、どの帯でもほぼ同一の値であった（図(2)-11）。

帯の部分に対して、周囲にどれほどの成分が付着しているかを確認したところ、各成分は帯の部分におおむね95%以上が捕集されていることが示された。以上のことから、インパクターフィルタに捕集された成分を分析する際には、帯の部分だけを1本分析することで、全体の濃度が計算できると推定された。



図(2)-10 ハイボリュームサンプラー（WS-HV）と標準測定法（FRM）によるPM_{2.5}中成分濃度の比較



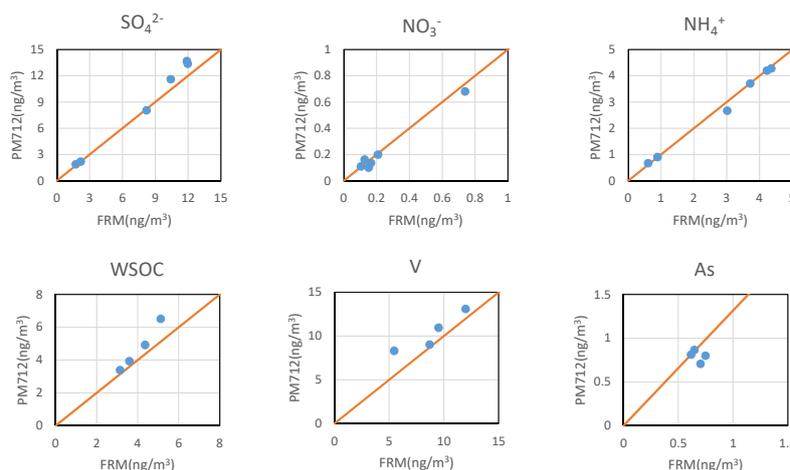
図(2)-11 インパクターフィルターの帯ごとのイオン量の比較

4.1.1.2 自動測定機PM712の特別捕集テープフィルタの測定精度の検証

イオン成分とWSOC、無機元素成分について、FRMとPM712との比較を図(2)-12に示す。SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、WSOC、V、Asは良く一致しており、FRMと同等の濃度が得られることを確認できた。FRMとの一致性が低かった成分については、1時間ごとの濃度で定量下限値を下回るものが多くあった。

また、テフロンテープと保護テープの付着率の検討では、全量に対するテフロンテープの付着率はおおむね50%前後であっ

たが、38~76%と幅広い値となった。時間ごとに付着率は変動し、かつ濃度との単純な関係が見られないことから、テフロンテープと保護テープはどちらも分析する必要があることがわかった。



図(2)-12 自動測定機 (PM712) と標準測定法 (FRM) によるPM_{2.5} 中成分濃度の比較

4.1.2 有機マーカーの測定方法の改良・開発

4.1.2.1 有機成分の微量測定方法への改良およびPTFEろ紙を用いた有機分析の妥当性の検証

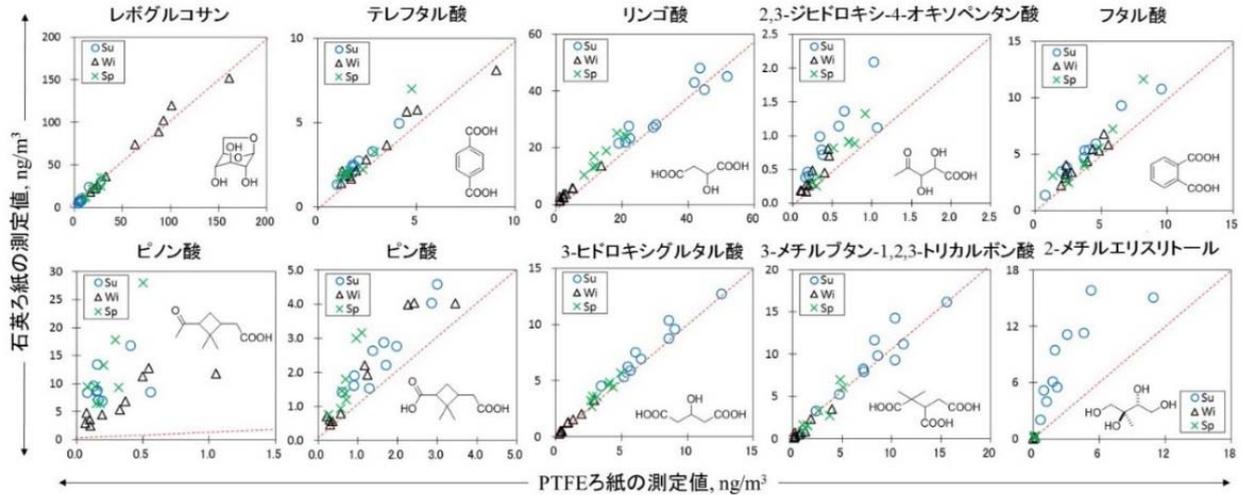
シリル誘導体化GC-MS法の微量分析をおこなうため、希釈液を150 μL (熊谷ら (2017) ¹⁾ では350 μL) とし、濃縮倍率を上昇させた。内標準物質については、アルコール、カルボン酸、アルデヒドなど極性の異なる官能基を有する同位体標識をそろえた (表(2)-3)。その結果、検量線は直線性がよく (R>0.995以上)、濃縮率を上昇させたことにより回収率が悪くなった成分はなくすべての成分で80%以上の回収率を得た。個別成分の検出下限等は池盛ら (2017) ⁵⁾ や池盛ら (2018) ²⁾ を参照されたい。

FRMを用いて捕集した石英ろ紙とPTFEろ紙中の有機物濃度は、レボグルコサン (バイオマス

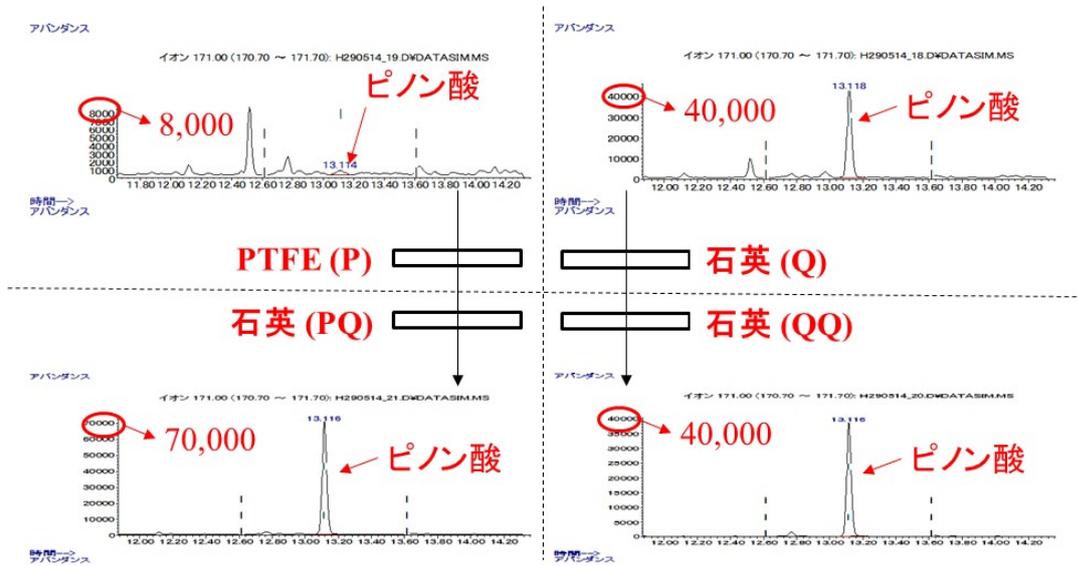
燃焼)、テレフタル酸 (プラスチック燃焼)、3-ヒドロキシグルタル酸と3-メチルブタン-1、2、3-トリカルボン酸 (植物VOC (ピネン) 由来の二次生成)、リンゴ酸 (様々なVOC由来の二次生成)、フタル酸 (人為起源VOC由来の二次生成) がよく一致していた (図(2)-13)。一方で、ピノン酸 (植物VOC由来の二次生成) のように石英繊維ろ紙中の濃度が数十倍高い成分もあった。また、二次生成の有機マーカーである2-メチルエリスリトール (植物VOC (イソプレン) 由来の二次生成)、2、3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸 (トルエン由来の二次生成) は、二次生成が活発であると考えられる夏において、石英繊維ろ紙の値がPTFEろ紙よりも大きくなる傾向が見られ、ガス吸着の影響が大きいことが示唆された (図(2)-14)。石英繊維ろ紙とPTFEろ紙の下に石英繊維ろ紙を置いて二段にし、石英繊維ろ紙に対するガス状有機物の吸着について調べた。その結果、ピノン酸の大部分は24時間捕集において粒子として捕集されず、石英繊維ろ紙にはガス吸着していると考えられ、有機マーカーとして用いるには注意が必要である。

表(2)-3 使用した内標準物質

シリル誘導体化GC-MS法で 用いた内標準物質		LC-MS/MS法で 用いた内標準物質	
1	ketopinic acid	1	<i>p</i> -nitrophenol- <i>d</i> ₄
2	malonic acid- ¹³ C ₂	2	3-methyl-4-nitrophenol- <i>d</i> ₆
3	succinic acid- <i>d</i> ₄	3	3-nitrosalicylic acid- <i>d</i> ₃
4	glutaric acid- <i>d</i> ₆		
5	vanillin- <i>d</i> ₃		
6	3-hydroxyglutaric acid- <i>d</i> ₅		
7	phthalic acid- <i>d</i> ₄		
8	levoglucosan - ¹³ C ₆		
9	mannitol- <i>d</i> ₈		
10	palmitic acid- <i>d</i> ₃₁		
11	tetracosan- <i>d</i> ₅₀		
12	cholesterol- <i>d</i> ₆		



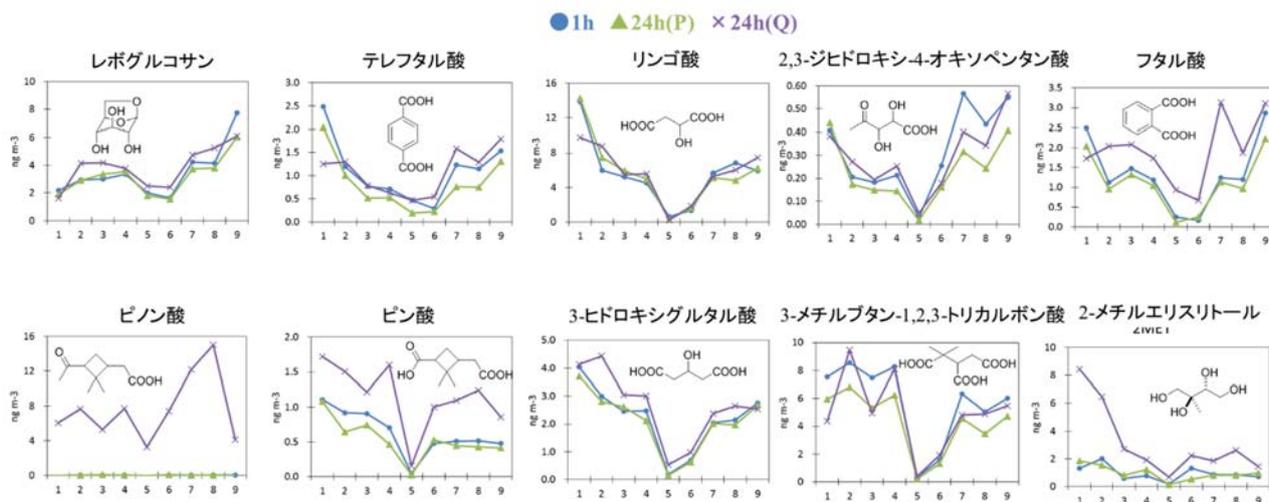
図(2)-13 石英繊維ろ紙とPTFEろ紙の測定値の比較 (赤点線は各ろ紙の濃度が同じであることを示す)



図(2)-14 各捕集ろ紙のピノン酸のクロマトグラム

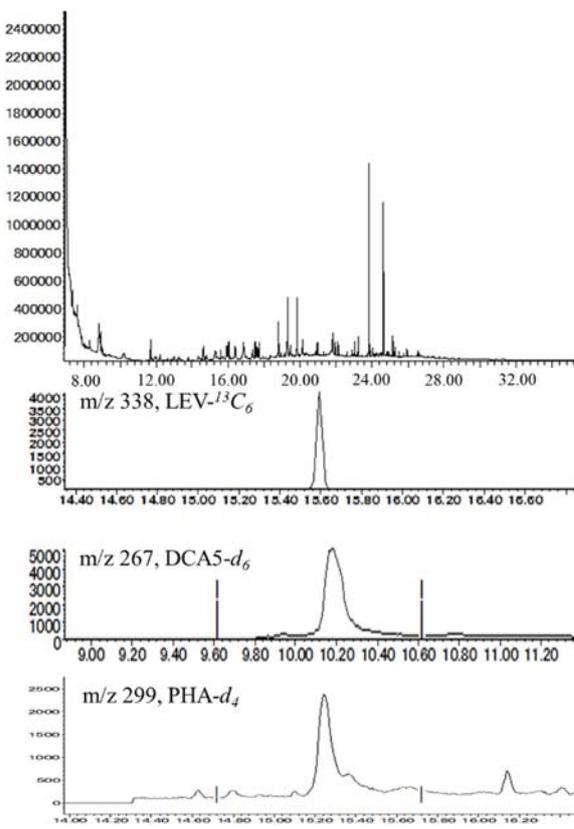
続いて、PM712の1時間スポット24時間分とFRMサンプラーによるPTFEろ紙と石英繊維ろ紙の24時間捕集の測定値を比較した結果を図(2)-15に示す。24時間捕集の比較と同様に、2-メチルエリスリトール、ピノン酸およびピン酸に加え、フタル酸も、石英繊維ろ紙での測定値が大きい傾向を示した。また、2、3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸はテープろ紙1時間スポットの24時間分が石英ろ紙よりも大きい場合があり、捕集中の揮発の影響が懸念された。多くの成分は、概ね、テープろ紙1時間スポット24時間分と24時間捕集のPTFEろ紙の測定値が同程度で石英ろ紙の値よりも低い傾向であった。

これらの結果から、成分によってはフィルタの材質による濃度差が認められたので、データの解釈には注意が必要である。厳密にはデニューダーを用いた比較・観測が必要であるが、気温が高く、ろ紙上に捕集された有機物のガス化が懸念される夏季においても、PTFEろ紙からの揮発の影響よりも、ろ紙の違いによる差の方が大きいと考えられ、PTFEろ紙を用いた有機マーカ分析は可能であると判断した。

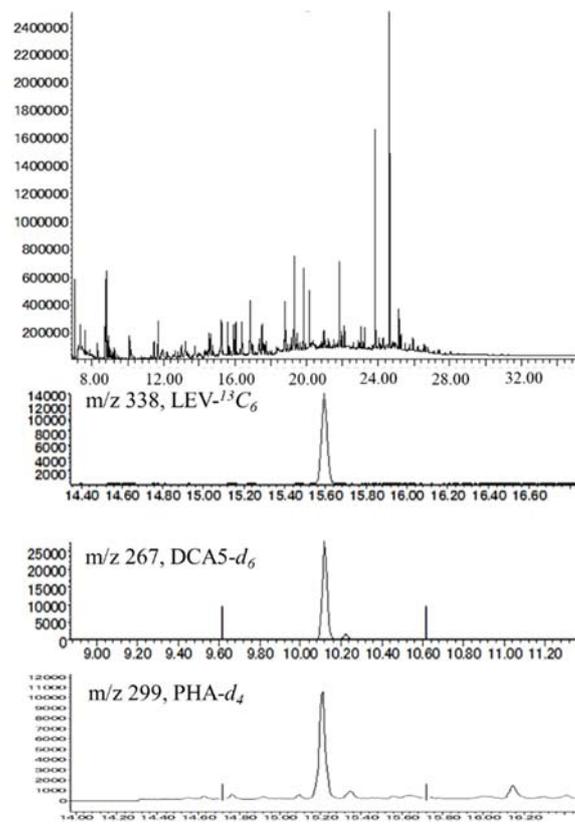


図(2)-15 捕集時間と捕集ろ紙の違いによる有機マーカー成分測定値の比較 (●: 1時間×24スポット、▲: FRMを用いたPTFEろ紙による24時間捕集、×: FRMを用いた石英繊維ろ紙による24時間捕集)

硫酸イオンの妨害によると考えられる検出ピークのテーリングについて、クロマトグラムピーク形状とエリア面積の改善を目指し、前処理方法を検討した。抽出液に100 ppmの炭酸水素ナトリウム水溶液を16 μL加え攪拌し、その後、100 ppmの塩化アンモニウム水溶液を24 μL加えて攪拌後、濃縮し、シリル化することで、テーリングしていたピークの形状 (図(2)-16) が大きく改善した (図(2)-17)。また、硫酸イオンの妨害を受けていない試料の抽出液に同様の前処理を行ったところ、測定対象とした有機マ



図(2)-16 硫酸イオンにシリル化を妨害された試料のクロマトグラム



図(2)-17 開発した前処理法を行った試料のクロマトグラム (図11と同量を濃縮)

カー成分について、前処理前と同様の測定値が得られた。これより、硫酸イオン妨害の影響が見られない試料の測定値に対して、開発した前処理方法は影響を与えないことが確認された。HV試料ではシリル化を行う試料量が多いため、このような硫酸イオンの妨害について特に注意が必要である。また、自治体がPM_{2.5}成分分析で行なう24時間でのFRM試料の分析でも、夏季の硫酸イオンが高濃度の場合にはこのような妨害が知られており、本研究で開発した方法は、自治体の研究機関が行っているPM_{2.5}成分測定の有機マーカー成分分析において、精度よく有機マーカー成分を測定するために有用な方法である。

4.1.2.2 人為起源VOCからの二次生成に関する新規指標物質候補の測定法開発

ニトロ芳香族炭化水素類 (NAHCs) のLC-MS/MSによる測定条件、回収率および検出下限値を表(2)-4、5に示す。LC-MS/MS測定においてGC-MS用の内標準物質などによる妨害ピークは検出されず、表(2)-5に示したNAHCs測定用の内標準物質についても、GC-MS分析に対する妨害ピークとしては検出されなかった。また、GC-MS測定用の抽出液を一部分取し、LC-MS/MS測定試料として用いても回収率は良好であったため、抽出方法を分ける必要がなく作業時間を短縮できた。分取した溶液は、窒素吹き付けで乾固し、200 μ Lのメタノールで溶解させ、シリンジフィルタでろ過して測定試料とした。極端な低濃度試料を除けば、名古屋で捕集したPM_{2.5}であれば、20 m³ほどの捕集量ですべての成分の測定が可能であり、WS-HVの捕集試料には本方法が適応可能であった。またNAHCsの中でも、低濃度成分(4-ニトログアイアコール、2、4-ジニトロ-1-ナフトール、4-ニトロフタル酸)を除けば、名古屋で捕集したPM_{2.5}であれば、12 m³ほどの捕集量のPM_{2.5}で検出可能であることも確認できたため、自治体が行なっている成分測定用のPM_{2.5}についても適応が期待できる。

表(2)-4 LC-MS/MSの測定条件-1

time	flow (mL/min)	%A	%B	curve
0	0.35	70	30	
2	0.35	70	30	6
11	0.35	35	65	6
14	0.35	5	95	1
17	0.35	70	30	1

A; 0.1%Formic acid+10mM Ammonium formate
B; Methanol
column; Acquity UPLC BEH phenyl 1.7 μ m,2.1x100mm
column temp; 25 (°C)

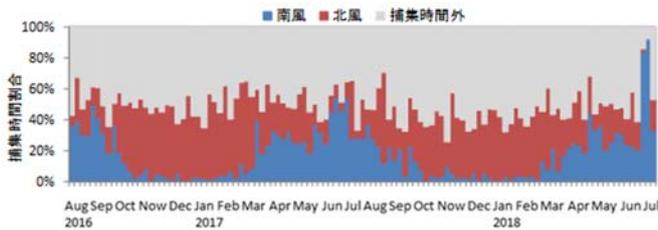
表(2)-5 LC-MS/MSの測定条件-2

Compound	Molecular weight	IS	Precursor ion (m/z)	Production (m/z)	Retention time (min)	Recovery (%)	Instrument detection limit (ng/mL)	Abbreviation
<i>Measured compounds</i>								
4-Nitrocatechol	155.1	pNP- <i>d</i> ₄	153.9	123.9	3.94	97.8 \pm 2.9	1.0	4NC
4-Methyl-5-nitrocatechol	169.1	pNP- <i>d</i> ₄	167.9	138.0	6.14	100.5 \pm 3.8	1.2	4M5NC
<i>p</i> -Nitrophenol	139.1	pNP- <i>d</i> ₄	137.9	108.0	5.85	101.6 \pm 2.9	1.2	pNP
2-Methyl-4-nitrophenol	153.1	3M4NP- <i>d</i> ₅	151.9	122.0	9.03	101.4 \pm 2.1	0.64	2M4NP
3-Methyl-4-nitrophenol	153.1	3M4NP- <i>d</i> ₅	151.9	122.0	8.18	99.8 \pm 1.9	1.6	3M4NP
4-Nitroguaiacol	169.1	pNP- <i>d</i> ₄	167.9	153.0	6.29	92.5 \pm 6.8	4.2	4NG
3-Nitrosalicylic acid	183.1	3NSA- <i>d</i> ₃	181.9	108.0	3.20	103.4 \pm 2.6	1.4	3NSA
5-Nitrosalicylic acid	183.1	3NSA- <i>d</i> ₃	181.9	108.0	4.91	98.9 \pm 3.4	1.5	5NSA
3,5-Dinitrosalicylic acid	228.1	3NSA- <i>d</i> ₃	226.9	109.1	7.86	106.4 \pm 5.0	1.4	3,5DNSA
4-Nitro-1-naphthol	189.2	pNP- <i>d</i> ₄	188.0	158.1	12.11	101.4 \pm 2.1	3.8	4N1NPT
2,4-Dinitro-1-naphthol	234.2	pNP- <i>d</i> ₄	233.0	173.1	11.41	107.8 \pm 2.9	2.9	2,4DN1NPT
4-Nitroftthalic acid	211.1	pNP- <i>d</i> ₄	209.9	122.0	2.40	106.1 \pm 2.9	1.9	4NPHA
2-Hydroxy-5-nitrobenzyl alcohol	169.1	pNP- <i>d</i> ₄	168.0	138.0	3.42	102.4 \pm 1.6	1.2	2HSNBAk
<i>Internal standard compound (IS)</i>								
<i>p</i> -Nitrophenol- <i>d</i> ₄	143.1		142.0	112.0	5.75			pNP- <i>d</i> ₄
3-Methyl-4-nitrophenol- <i>d</i> ₅	159.2		158.0	128.0	8.04			3M4NP- <i>d</i> ₅
3-Nitrosalicylic acid- <i>d</i> ₃	186.1		184.9	110.9	3.11			3NSA- <i>d</i> ₃

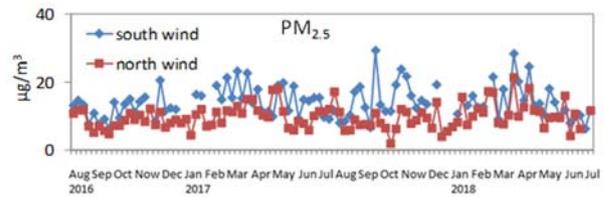
4.2 名古屋の湾岸部における風向別・時別PM_{2.5}観測

【風向別PM_{2.5}の化学成分の特徴】

NCIESにおける2016年8月1日から2018年7月16日までの捕集期間毎の風向別捕集時間割合を図(2)-18に示す。3月から9月は南風と北風が混在し、10月から翌年3月はほぼ北風のみとなった。季節を問わず1週間のうち約半分の時間でサンプラーが稼働していた。観測期間中のPM_{2.5}濃度の平均は $12.0 \pm 3.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。南風時のPM_{2.5}の平均濃度は $13.8 \pm 5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、北風の時は $9.7 \pm 3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、南風と北風の濃度の差は平均 $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。風向別のPM_{2.5}濃度は、102週間のうち91週で北風よりも南風の時に濃度が高くなっていた(図(2)-19)。風向別の風速は、南風と北風が混在する春から夏にかけて南風の風速が大きく、ほぼ北風のみ秋から冬にかけては北風の風速が大きい。風速に関係なく南風でPM_{2.5}濃度が高いことから、この観測地点においては、北側よりも南側により大きな発生源があると推定される。

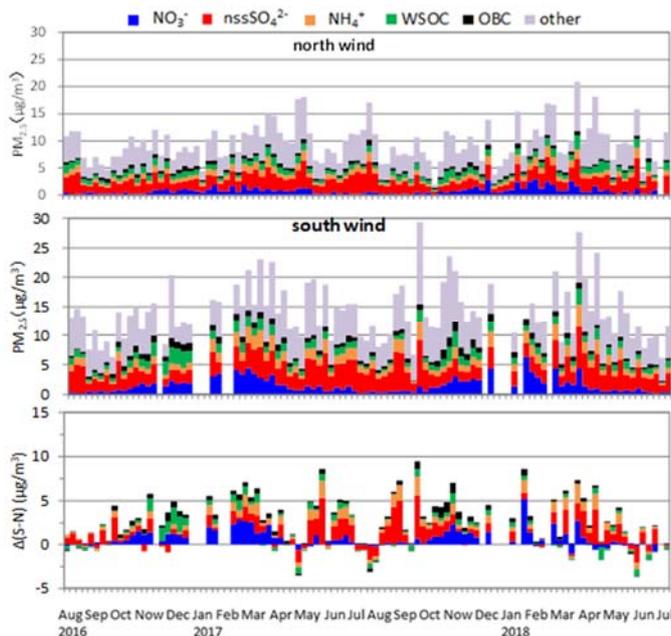


図(2)-18 風向別PM_{2.5}捕集時間割合

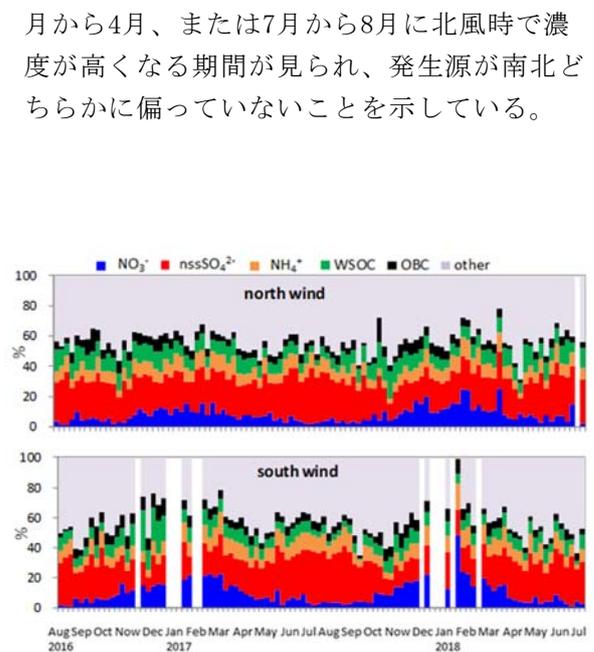


図(2)-19 風向別PM_{2.5}濃度

風向別PM_{2.5}中の nssSO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、WSOC、OBC濃度を図(2)-20に示す。また、各成分について、南風時の値から北風時の値を引いた値($\Delta S-N$)も併せて示した。 nssSO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、OBCはほとんどの期間で南風時の方が北風時よりも濃度が高かった。南北で最も濃度差が大きい成分は nssSO_4^{2-} で、濃度差は平均で $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。次に濃度差が大きい成分は NO_3^- で、濃度差は $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。 NH_4^+ の濃度差は $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、OBCの濃度差は $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。これらの成分の濃度差の合計値 $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ が南側の港湾部の発生源による影響分と推定される。一方、WSOCは上記の成分と傾向が異なり、3



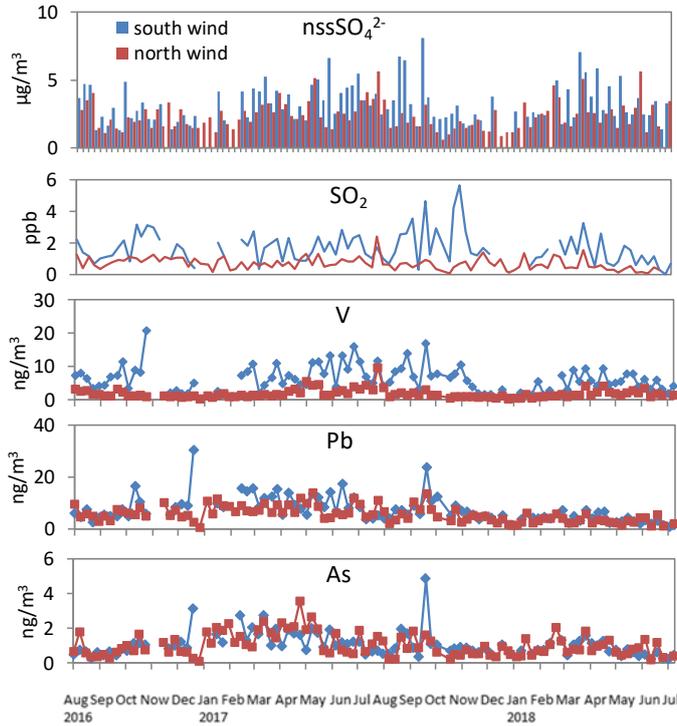
図(2)-20 北風時(上)と南風時(中)のPM_{2.5}成分濃度と南北濃度差(下)



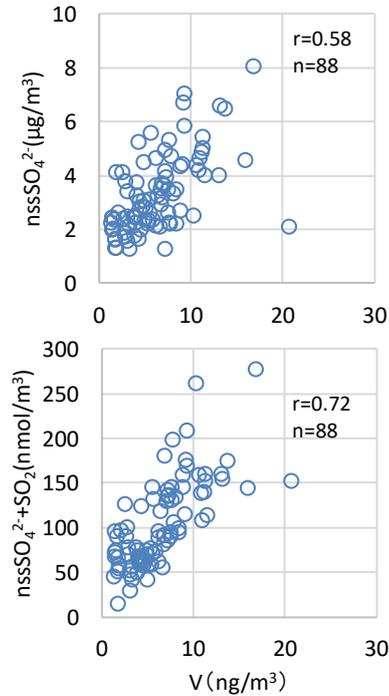
図(2)-21 北風時(上)と南風時(下)のPM_{2.5}成分組成

北風時と南風時のPM_{2.5}成分組成を図(2)-21に示す。nssSO₄²⁻は南風、北風ともにPM_{2.5}濃度の約24%を占めた。特に夏の南風時にはnssSO₄²⁻はPM_{2.5}の30%を占めており、夏には南風の頻度が多いことから都市への影響も大きいと推定される。

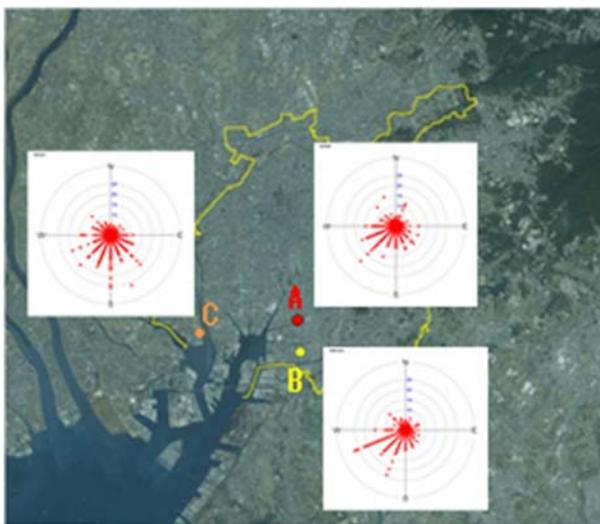
図(2)-22に風向別nssSO₄²⁻濃度と、その前駆物質であるSO₂の風向別濃度、SO₄²⁻の発生源として考えられる重油燃焼の指標元素であるVの風向別濃度、同じく石炭燃焼の指標元素であるPbとAsの風向別濃度を示す。SO₂はnssSO₄²⁻と同様に南風で濃度が高く、観測地点より南側にその発生源があると推定される。指標元素ではVが南風で濃度が高かったが、PbとAsは南北差がほとんどなかった。



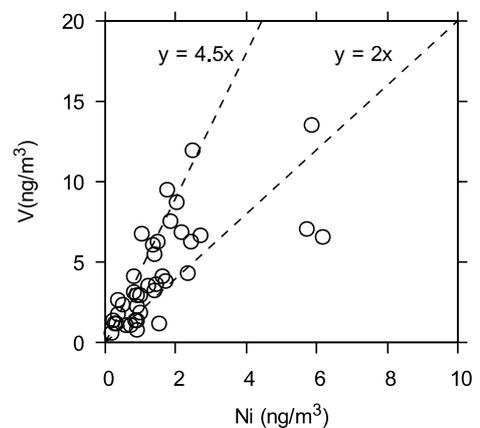
図(2)-22 上から順に、NCIESにおける風向別nssSO₄²⁻濃度、SO₂濃度、V濃度、Pb濃度、As濃度



図(2)-23 南風におけるnssSO₄²⁻濃度とV濃度(左)、nssSO₄²⁻+SO₂濃度とV濃度(右)との関係



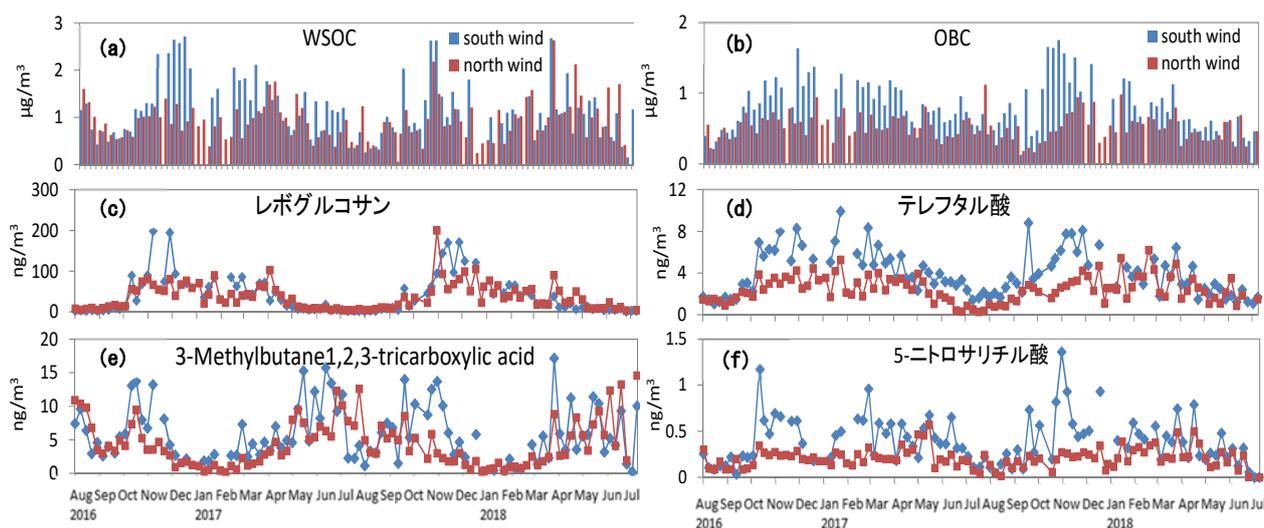
図(2)-24 2017年8月～2018年8月におけるA：環境科学調査センター、B：白水小学校、C：南陽工場におけるSO₂濃度の風向別時間値



図(2)-25 NCIESにおける2018年7～8月のPM_{2.5}中V濃度とNi濃度との関係

図(2)-23は南風時の nssSO_4^{2-} 濃度とV濃度、 $\text{nssSO}_4^{2-} + \text{SO}_2$ 濃度とV濃度の散布図を示す。V濃度は $\text{nssSO}_4^{2-} + \text{SO}_2$ で高い相関 ($r=0.72$, $n=88$) が見られたが、Pb濃度は nssSO_4^{2-} 濃度との相関 ($r=0.32$, $n=88$)、 $\text{nssSO}_4^{2-} + \text{SO}_2$ 濃度との相関 ($r=0.45$, $n=88$) とともに低く、 nssSO_4^{2-} の生成には観測地点の南側にある重油燃焼が寄与していると推定される。

図(2)-24は2017年8月から2018年8月における環境科学調査センター、白水小学校、南陽工場における SO_2 濃度の風向別時間値を示す。環境科学調査センター (A) と白水小学校(B)では南西の方角で SO_2 濃度が高く、南陽工場(C)では南西から南東の方角で SO_2 濃度が高い。3地点で濃度の高い方位の交点となる地域は、年間8千隻が入り出る船の発着場である潮見ふ頭や、鉄鉱石・石炭の原料基地である東海元浜ふ頭があり、多くの貨物船が入港する場所である。船舶で使用する重油燃焼由来のVは、Niとの比が2から4.5と推定されている¹⁰⁾。また、国内における船舶の調査結果ではV/Ni比は2.3と推定されている¹¹⁾。図(2)-25にNCIESにおける2018年7月1日から8月9日までの $\text{PM}_{2.5}$ 日平均値のV濃度とNi濃度の関係を示す。V/Ni比は0.8~7.4の範囲で平均は3.3であり、多くが船舶の影響とされる範囲に入っていた。ちなみに名古屋港北部における中部電力の火力発電所はすべてLNGを燃料としている。以上のように、港湾部の工場で使用している産業用ボイラーも含め、船舶等の港湾部における重油燃焼により沿岸部の SO_2 濃度および $\text{PM}_{2.5}$ 中の nssSO_4^{2-} 濃度が上昇していると推定された。



図(2)-26 NCIESにおける風向別(a)WSOC濃度、(b)OBC濃度、(c)レボグルコサン濃度、(d)テレフタル酸濃度、(e)3-Methylbutane1,2,3-tricarboxylic acid濃度、(f)5-ニトロサリチル酸濃度

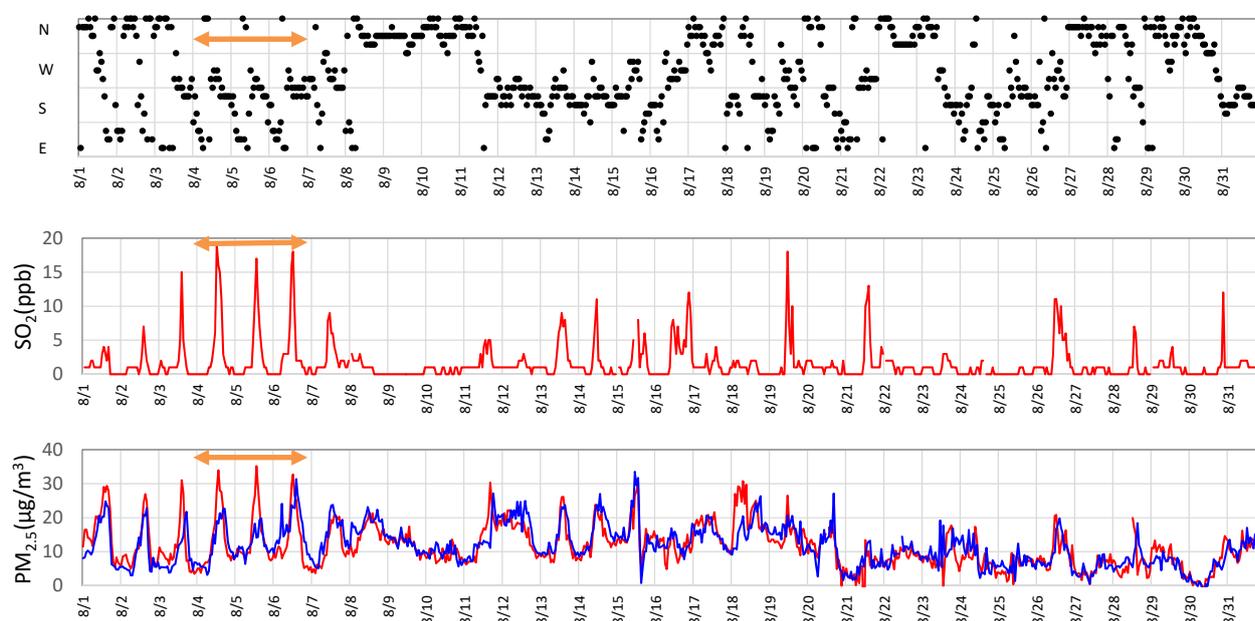
図(2)-26に風向別WSOC濃度とOBC濃度、WSOCの発生源として考えられるバイオマス燃焼の指標成分であるレボグルコサン濃度、プラスチック燃焼の指標成分であるテレフタル酸濃度、植物由来の二次生成の指標成分である3-メチルブタン-1,2,3-トリカルボン酸濃度、トルエン由来の二次生成の指標成分である5-ニトロサリチル酸濃度を示す。

風向別のWSOC濃度は、3月から4月、または7月から8月に北風時で濃度が高くなる期間が見られ、それ以外の期間は南風時で高くなるという複雑な変動をしている。一方、燃焼により発生するOBCはほぼ年間を通して南風で濃度が高い。指標成分の濃度変動としては、レボグルコサン濃度は明確な南北差が見られないことから、バイオマスの野外焼却の発生源が地域に偏らず、秋から冬にかけて発生していることが示唆される。テレフタル酸は年間を通じて南風で濃度が高く、秋から冬にかけて濃度が高い。また、OBCと似た濃度変動をしている。プラスチック燃焼の発生源が港湾部に多いことが示唆される。3-メチルブタン-1,2,3-トリカルボン酸濃度は7月から8月に北風時で濃度が高くなる傾向が

WSOC の変動と一致しており、夏の WSOC 濃度に植物由来の二次生成が寄与していることが示唆される。5-ニトロサリチル酸は南風で濃度が高い傾向にあるが、夏は南北ともに低濃度となっている。前駆物質であるトルエンの発生源が港湾部に多いことを示す。これらの指標成分の変動から、名古屋周辺の地域では、有機物の人為由来の発生源は湾岸部にあり、植物由来の発生源は地域に偏らずに広がっていることが推定された。

【夏の海風時の高濃度要因】

夏に PM_{2.5} 濃度の日内変動が大きい事例について解析を行った。サブ(1)の4.2で結果の一部を示したが、2016年8月の風向データ、港湾部の SO₂ 濃度、NCIES および Konan における PM_{2.5} 濃度の時間変動を図(2)-27に示す。2016年8月4～6日にかけて、名古屋では夏季に典型的な晴天日が続いた。このような気象条件の時、名古屋では典型的な海陸風の影響を受ける。この期間は北からの風が夜中から昼前まで続き、それ以降夜中までは南からの風が卓越していた。



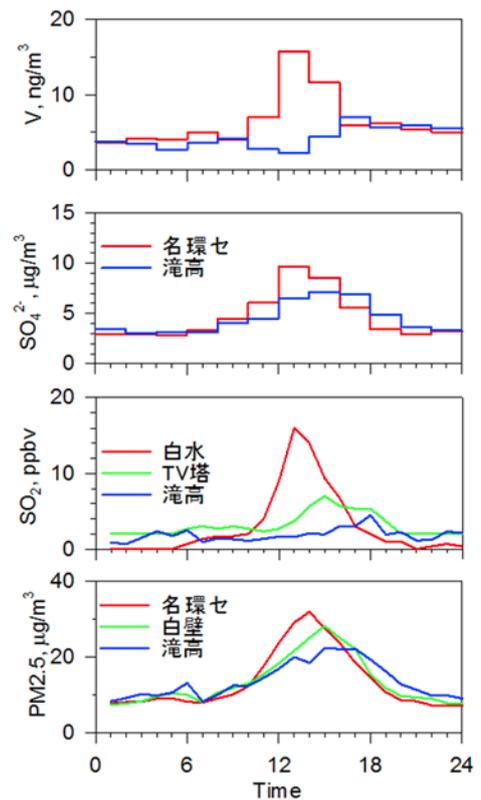
図(2)-27 2016年8月の名古屋地方気象台における風向(上)、白水小学校におけるSO₂濃度(中)、NCIES(赤)およびKonan(青)におけるPM_{2.5}濃度(下)の時間変動

NCIES における PM_{2.5} 濃度の変動は、4日と5日は14時に、6日は13時にピークのトップがあり、類似した変動をしていた。また、日付が変わるころから明け方までの時間は 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で推移しているが、昼間には 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上になり濃度変動が大きい。一方、Konan の PM_{2.5} 濃度は夜に低く、日中に高くなる傾向は NCIES と同様だが、その変動幅は小さい。ピークのトップは4日で18時、5日で17時、6日が15時で NCIES に比べて2～4時間遅れてピークが来ている。この時間は、南からの風が吹いており、Konan が NCIES のほぼ北に位置していることから、PM_{2.5} がそれに乗って移動したと考えることができる。NCIES と Konan は直線で約 30 km の距離がある。4日のそれぞれの地点でのピークトップの時間である14時から18時までの風速の平均は 3.6 m/s であり、その風速で NCIES から Konan まで移動する場合、必要な時間は約 2.3 時間である。同様に、5日では 1.9 時間、6日では 2.0 時間となる。風向・風速の変動などを考慮に入れると、NCIES で観測された汚染が、数時間遅れて Konan で観測されたという推測と、時間的な矛盾はない。

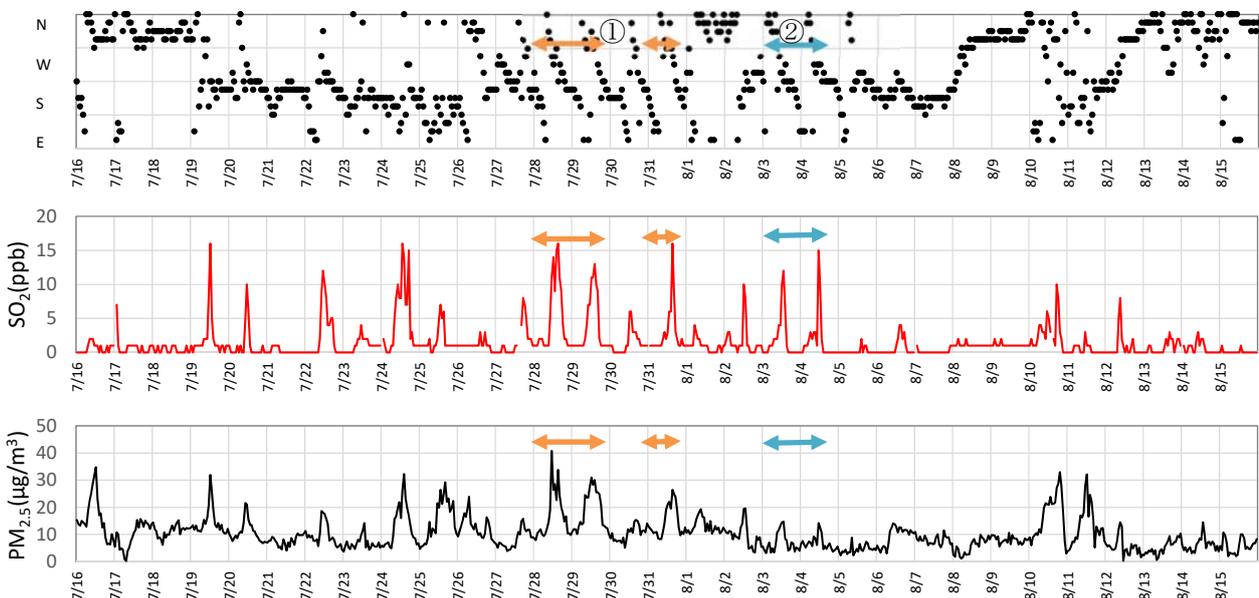
成分分析の期間に合わせて、2時間ごと3日間の平均値にしたPM_{2.5}濃度、SO₂濃度、SO₄²⁻濃度、V濃度の変動を図(2)-28に示す。PM_{2.5}濃度の平均値でも、各日でもたよりに地点間にピークトップのずれが確認できた。それに連動してSO₄²⁻濃度のピークトップもずれたところがあり、PM_{2.5}濃度と同様に時間的なシフトが明らかとなった。NCIESのV濃度はSO₄²⁻濃度のピークと同時刻に見られたが、Konanでは明確なピークは見られなかった。SO₄²⁻濃度の前駆体であるSO₂濃度は、NCIES近傍の白水小学校とKonan、およびその中間に位置するテレビ塔では、内陸へ行くほどピークトップが遅れ、濃度も低くなっていた。これらのことから、港湾部に発生源のある重油燃焼由来のSO₂およびSO₄²⁻が内陸部へと海風で運ばれたことが示唆された。

次に、上記の例のように海陸風が観測され、日中のSO₂濃度が高濃度となった場合に、PM_{2.5}濃度が上昇した事例と上昇していない事例について、違いをもたらした要因を検討した。

図(2)-29は2017年7月16日から8月15日における風向、SO₂濃度、PM_{2.5}濃度の時間変動を示す。PM_{2.5}の日最高濃度が25-40 μg/m³と高い期間①は2017年7月28、29、31日、一方PM_{2.5}の日最高濃度が15 μg/m³以下と低い期間②は8月3、4日である。



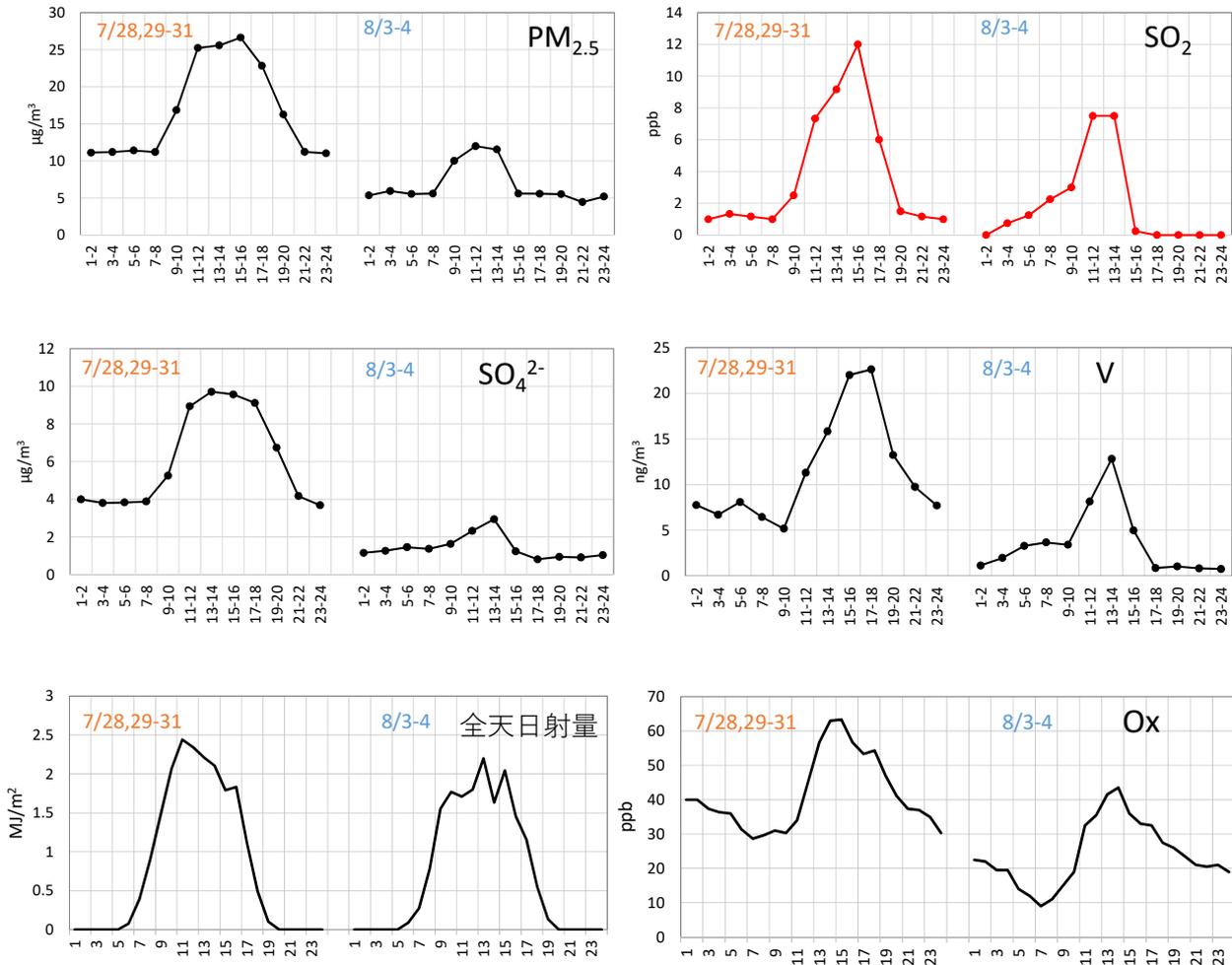
図(2)-28 PM_{2.5}濃度、SO₂濃度、SO₄²⁻濃度、V濃度の時間変動



図(2)-29 2017年7月16日から8月15日の名古屋地方気象台における風向データ(上)、白水小学校におけるSO₂濃度(中)、NCIESにおけるPM_{2.5}濃度(下)の時間変動。PM_{2.5}濃度が高い期間①(橙)；2017年7月28、29、31日、PM_{2.5}濃度が低い期間②(青)；8月3、4日

図からわかるように、PM_{2.5}濃度が高い期間①ではSO₄²⁻濃度が高濃度、PM_{2.5}濃度が低い期間②ではSO₄²⁻濃度が低濃度であった。SO₂濃度が最も高い日中の時間帯におけるSO₄²⁻+SO₂濃度(期間①；599 nmol/m³、期間②；343 nmol/m³)に対するSO₄²⁻濃度の比((SO₄²⁻/(SO₄²⁻+SO₂))比)は期間①(15-16時)が0.17であ

るのに対して期間②（13-14時）は0.09と低く、期間②はSO₂のSO₄²⁻化が進んでいないことがわかる。図(2)-30に期間①と②それぞれの期間での特別平均を示す。この図に示すように、期間②は期間①よりも全天日射量やオキシダント濃度が低く、SO₂からSO₄²⁻への酸化に時間を要する気象状況にあったと推測される。一方、PM_{2.5}中のV濃度は期間①と②ともに日中に濃度の上昇が見られ、同じくSO₂濃度が最も高い日中の時間帯におけるSO₄²⁻+SO₂濃度に対するV濃度の比（V/(SO₄²⁻+SO₂)比）は期間①と②ともに0.037であった。このように、重油燃焼の排出ガスの影響は、SO₂からSO₄²⁻への酸化に関わる諸条件により、近郊でのPM_{2.5}濃度の上昇をもたらす場合と、そうでない場合のあることがわかった。



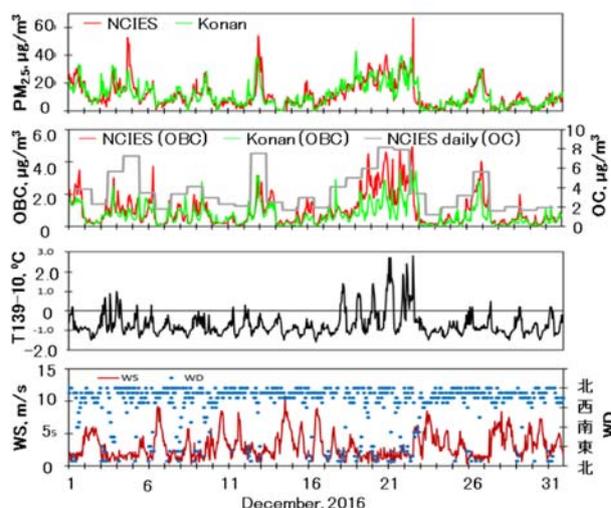
図(2)-30 期間①（2017年7月28、29、31日）と期間②（2017年8月3、4日）のNCIESにおけるPM_{2.5}濃、SO₂濃度、PM_{2.5}中のSO₄²⁻濃度、V濃度、全天日射量、Ox濃度の変動

【冬の高濃度要因】

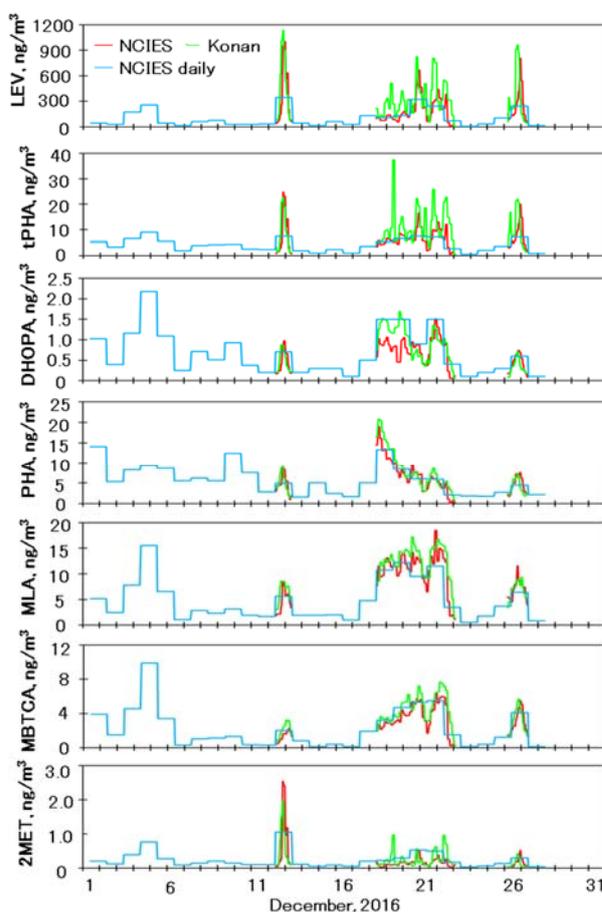
2016年12月におけるNCIESおよびKonanのPM_{2.5}質量濃度、OBC、OC濃度、名古屋气象台で観測された気温および、名古屋テレビ塔で観測された139 mと10 mの気温差（139 m-10 m）を示す（図(2)-31）。12月は期間を通して北風が卓越していたが、12-13日、18-23日、26-27日にNCIESとKonanでPM_{2.5}が高濃度化したため、この3期間を高濃度イベントとして測定対象期間とした。12月12-13日および26-27日は、PM_{2.5}、OBCともに24時間以内での急激な濃度変動が見られ、高濃度時には風速が1.5 m/s程度と弱く、排出された汚染物質がたまりやすい気象条件だったと考えられる。またこれらの期間については、テレビ塔の温度差から逆転層は形成されていなかったと考えられる。両期間は、NCIESとKonanのPM_{2.5}やOBCの濃度変動が類似していたが、NCIESのピークトップは遅く観測された。一方、18-23日は、12月12-13日および26-27日に比べると、NCIESとKonanのPM_{2.5}やOBCの濃度変化は一致していなかった。また、PM_{2.5}質量濃度は同

程度である一方、OBC濃度はNCIESの方が高かった。この期間は、おおむね風速が2m/s以下と弱く、またテレビ塔での温度分布から逆転層が生じていることがわかる。この期間の風向は北よりであった。

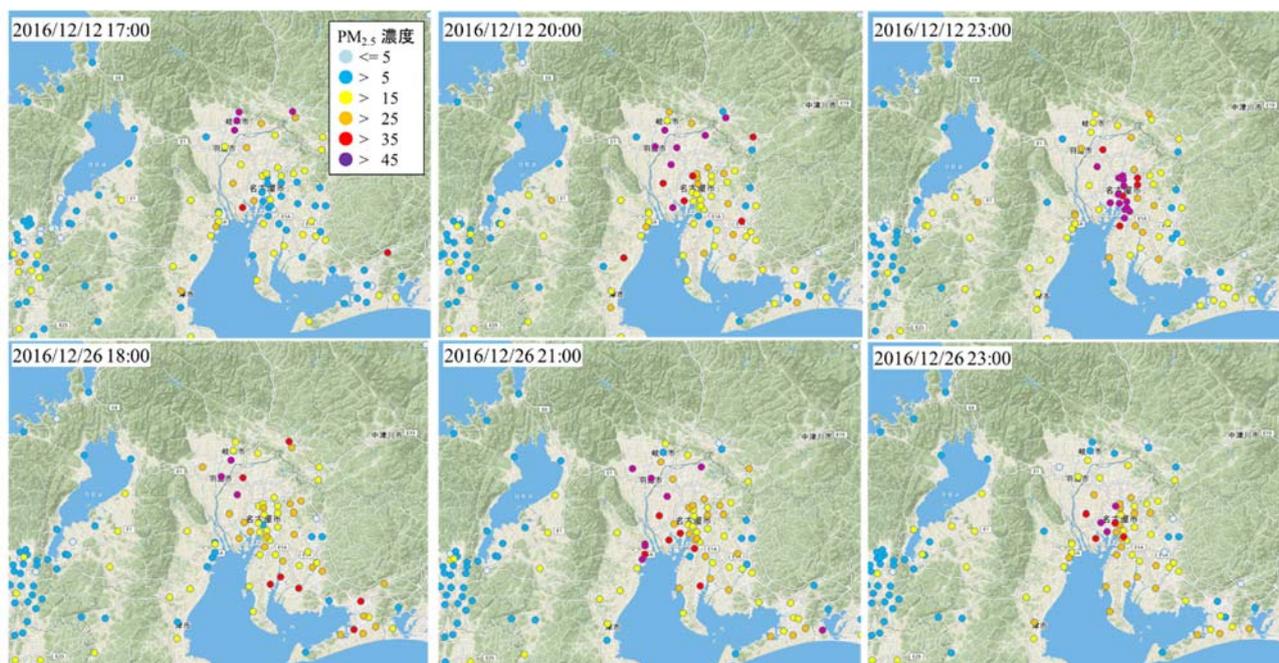
主な有機マーカの時間変化を図(2)-32に示す。バイオマス燃焼の指標であるレボグルコサン(LEV)、プラスチック燃焼の指標であるテレフタル酸(tPHA)はその時間変化が類似していた。またレボグルコサンは、KonanがNCIESより濃度が高く、12-13日においてNCIES、Konanともに $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えるなど高濃度であった。トルエンの分解物である2、3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸(DHOPA)、ナフタレンの分解物であるフタル酸(PHA)、様々な前駆有機物質由来の二次生成有機物であるリング酸(MLA)、ピネン由来の二次生成有機物である3-メチルブタン-1、2、3-トリカルボン酸(MBTCA)は、12-13日と26-27日にLEVやtPHAと類似した濃度変化であったが、18-23日についてはその濃度変化が異なっており、18-23日が12-13日および26-27日より高濃度であった。イソプレン由来の二次生成有機物である2-メチルエリスリトール(2MET)は、特に12-13日においてNCIES、Konanともに高濃度であった。以上の結果より、対象とした冬季の $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度イベントでは、KonanはNCIESよりもバイオマス燃焼の影響を強く受けていることが示唆される。また、12-13日および26-27日は、18-23日よりLEVの濃度および $\text{PM}_{2.5}$ 含有率が大きかった。この結果より、12-13日および26-27日は、18-23日よりバイオマス燃焼由来の $\text{PM}_{2.5}$ 排出量が大きく、 $\text{PM}_{2.5}$ の高濃度化に強く寄与したことが示唆される。また、12-13日および26-27日は、観測期間中に北風が卓越していた。図(2)-33に示したように、 $\text{PM}_{2.5}$ の高濃度域が北部(岐阜)から次第に南部(名古屋)へと移動したことから、 $\text{PM}_{2.5}$ やLEVなどの濃度ピークが南部のNCIESで遅れて検出されたことから、これらの期間における高濃度現象では、濃尾平野の北部から南部へとバイオマス燃焼起源の高 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度気塊が流れ込んで来たことが示唆される。図(2)-26に示したNCIESでの風向別濃度では、レボグルコサン濃度は北風と南風で同程度であったが、図(2)-31と32に示すように、北風でレボグルコサンが低濃度である期間も多かった。富山ら(2017)¹²⁾や長谷川(2017)¹³⁾で指摘されているように、都市近郊における主なバイオマス燃焼である野焼きは、常時行なわれているわけではないため、日・時間変動が非常に大きいと考えられる。そのため、1週間での紙交換を行う風向別捕集では、低濃度サンプルと平均化されしまうため、北風と南風の差が出にくかったと考えられる。



図(2)-31 $\text{PM}_{2.5}$ 、OBC、OC、風向風速、気温、139mと10mの気温差の時間変動



図(2)-32 有機マーカ成分の時間変動

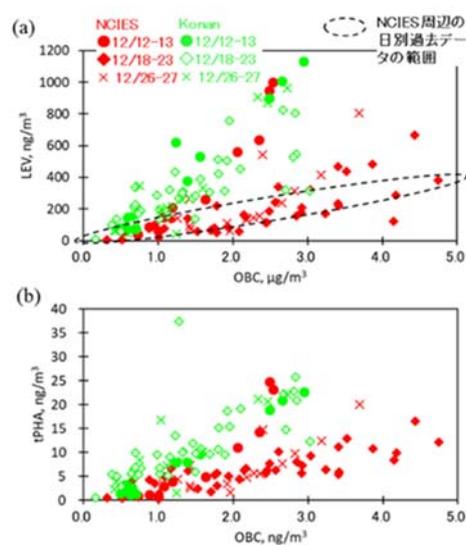


図(2)-33 PM_{2.5}高濃度分布の移り変わり（上：2016年12月12日18、20、23時、下：同月26日18、21、23

続いて、NCIESとKonanにおける、LEV(a)およびtPHA(b)とOBCのプロットを図(2)-34に示す。LEVとOBCの関係はKonanでその傾きが大きく、NCIESは小さかった。また、18-23日の試料は、図中に点線で示すNCIES周辺の日別データの範囲内であったが、12-13日および26-27日のLEV高濃度の試料については、Konanにおけるデータの範囲に近い値も見受けられる。前述したように、12-13日および26-27日には濃尾平野北部から南部へとバイオマス燃焼由来のPM_{2.5}の移流があったと考えられるので、LEVとOBCとの散布図におけるイベント毎の特徴はそれと符合する物である。また、tPHAについてもLEVと同様の傾向が見られた。プラスチック燃焼については、その発生源について情報がほとんどないため、具体的な発生源について注視する必要がある。

【ニトロ芳香族炭化水素類の昼夜観測と生成・発生源の解析】

ニトロ芳香族炭化水素類(Nitrated aromatic hydrocarbons: NAHCs)について、PM_{2.5}試料から、13成分を定量した(表(2)-6)。そのうち、3、5-ジニトロサリチル酸(35DNSA)、2、4-ジニトロ-1-ナフトール、4-ニトロフタル酸(4NPHA)、2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジルアルコールは大気粒子から初めて検出・定量された。



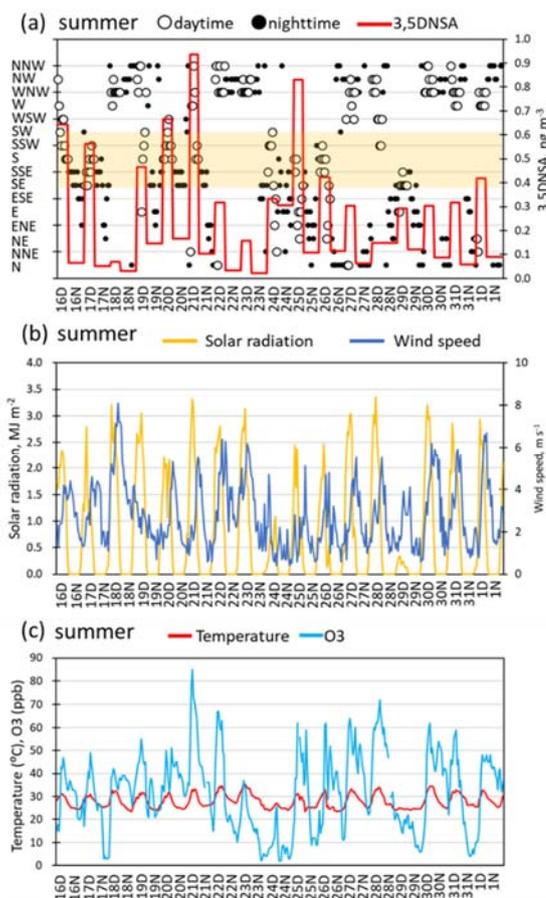
図(2)-34 レボグルコサン (LEV) およびテレフタル酸 (tPHA) とOBCの散布図

表(2)-6 ニトロ芳香族炭化水素類の昼夜別濃度

Compounds	Summer (2013/7/21-8/1)				Fall (2013/11/5-20)				abbreviation
	D (n=17)	N (n=17)	D+N (n=34)	D/N	D (n=16)	N (n=15)	D+N (n=31)	D/N	
4-Nitrocatechol	0.97 ± 0.92	0.51 ± 0.36	0.74 ± 0.72	1.9	6.0 ± 8.2	7.6 ± 13.3	6.8 ± 10.8	0.79	4NC
4-Methyl-5-nitrocatechol	0.11 ± 0.099	0.054 ± 0.029	0.081 ± 0.077	2.0	1.2 ± 1.8	2.0 ± 3.7	1.6 ± 2.9	0.58	4M5NC
p-Nitrophenol	1.2 ± 0.64	1.0 ± 0.42	1.1 ± 0.54	1.1	8.2 ± 3.5	5.7 ± 4.0	7.0 ± 3.9	1.4	pNP
2-Methyl-4-nitrophenol	0.68 ± 0.61	0.31 ± 0.18	0.49 ± 0.48	2.2	5.0 ± 2.8	1.4 ± 0.67	3.2 ± 2.7	3.7	2M4NP
3-Methyl-4-nitrophenol	0.23 ± 0.15	0.099 ± 0.040	0.17 ± 0.13	2.4	1.4 ± 0.88	0.72 ± 0.42	1.1 ± 0.76	1.9	3M4NP
4-Nitroguaiacol	0.043 ± 0.017	0.031 ± 0.0085	0.037 ± 0.015	1.4	0.91 ± 0.86	0.16 ± 0.12	0.55 ± 0.72	5.6	4NG
3-Nitrosalicylic acid	0.52 ± 0.45	0.13 ± 0.093	0.33 ± 0.38	3.9	0.35 ± 0.21	0.19 ± 0.15	0.27 ± 0.20	1.9	3NSA
5-Nitrosalicylic acid	1.2 ± 1.0	0.32 ± 0.18	0.75 ± 0.84	3.7	0.82 ± 0.41	0.51 ± 0.35	0.67 ± 0.41	1.6	5NSA
3,5-Dinitrosalicylic acid	0.42 ± 0.24	0.10 ± 0.068	0.26 ± 0.24	4.2	0.11 ± 0.048	0.074 ± 0.041	0.095 ± 0.049	1.5	3,5DNSA
4-Nitro-1-naphthol	1.4 ± 2.0	0.52 ± 0.56	0.98 ± 1.5	2.8	0.87 ± 0.57	0.64 ± 0.71	0.76 ± 0.64	1.4	4N1NPT
2,4-Dinitro-1-naphthol	0.21 ± 0.19	0.20 ± 0.24	0.21 ± 0.22	1.0	0.28 ± 0.17	0.19 ± 0.096	0.23 ± 0.15	1.5	2,4DN1NPT
4-Nitrophthalic acid	0.17 ± 0.20	0.052 ± 0.038	0.11 ± 0.16	3.3	0.056 ± 0.030	0.045 ± 0.028	0.050 ± 0.029	1.2	4NPHA
2-Hydroxy-5-nitrobenzyl alcohol	0.87 ± 0.57	1.3 ± 1.1	1.1 ± 0.91	0.69	0.92 ± 0.69	5.2 ± 4.8	3.0 ± 4.0	0.18	2H5NBAlc

Concentration: ng/m³

検出されたNAHCsの中で、3-ニトロサリチル酸、5-ニトロサリチル酸(5NSA)、3,5DNSA、4NPHAの濃度およびOCに対する比(各NAHC/OC)は、夏において昼に高濃度(昼/夜>2.8)かつ各NAHCs/OC比が大きく(昼/比>1.8)、日中の生成・排出が大きいことが示唆された。3,5DNSAや4NPHAは夏の濃度が秋のそれぞれ2.7、2.2倍高く、夏に高濃度となる傾向が見られた。また、3NSA、5NSA、3,5DNSA、5NSA、4NPHAは、夏、秋ともにDHOPA、PHA、4-メチルフタル酸などの人為起源二次生成有機マーカと相関していた(順に、 $r = 0.56-0.97, 0.45-0.93, 0.63-0.93, 0.57-0.93$)。これらの結果より3NSA、5NSA、3,5DNSA、5NSA、4NPHAはAVOCからの二次生成により生成している可能性が示唆された。実際に、3NSA、5NSA、3,5DNSAは室内実験においてトルエンの分解物として検出されている⁹⁾。さらに、3NSA、5NSA、3,5DNSA、4NPHAは、南風で日射が強く光化学オキシダントが高いときに、濃度が上昇する傾向が見られた(3,5DNSA、光化学オキシダント、気象条件について図(2)-35に示す)。これは観測地点であるNCIESの南側に、港湾、工場、大型道路など、NAHCsの前駆体と考えられるトルエンなどのAVOCの発生源が多数存在することにも起因していると考えられる。有機マーカとしては、目的の発生源から排出・生成されること、実大気中で検出できる濃度であること、蒸気圧が十分に低く、ガス化やそれに続く変質が生じにくいこと、他の発生源から排出・生成されないことが望まれる。本研究で、3NSA、5NSA、3,5DNSA、4NPHAは大気粒子中に十分検出可能なレベルで存在することが確認された。また蒸気圧については、Chem Spider¹⁴⁾のEPI Suiteによると、25°C換算で3NSAが1.13E-006 mm Hg、5NSAが1.27E-007 mm Hg、3,5DNSAが2.22E-008 mm Hg、4NPHAが1.82E-007 mm Hgであり、トルエンのSOAマーカとして用いられるDHOPAの4.67E-006 mm Hgよりも蒸気圧が一桁以上低い5NSA、3,5DNSA、4NPHAは、マーカとしてより適切であると考えられる。今後



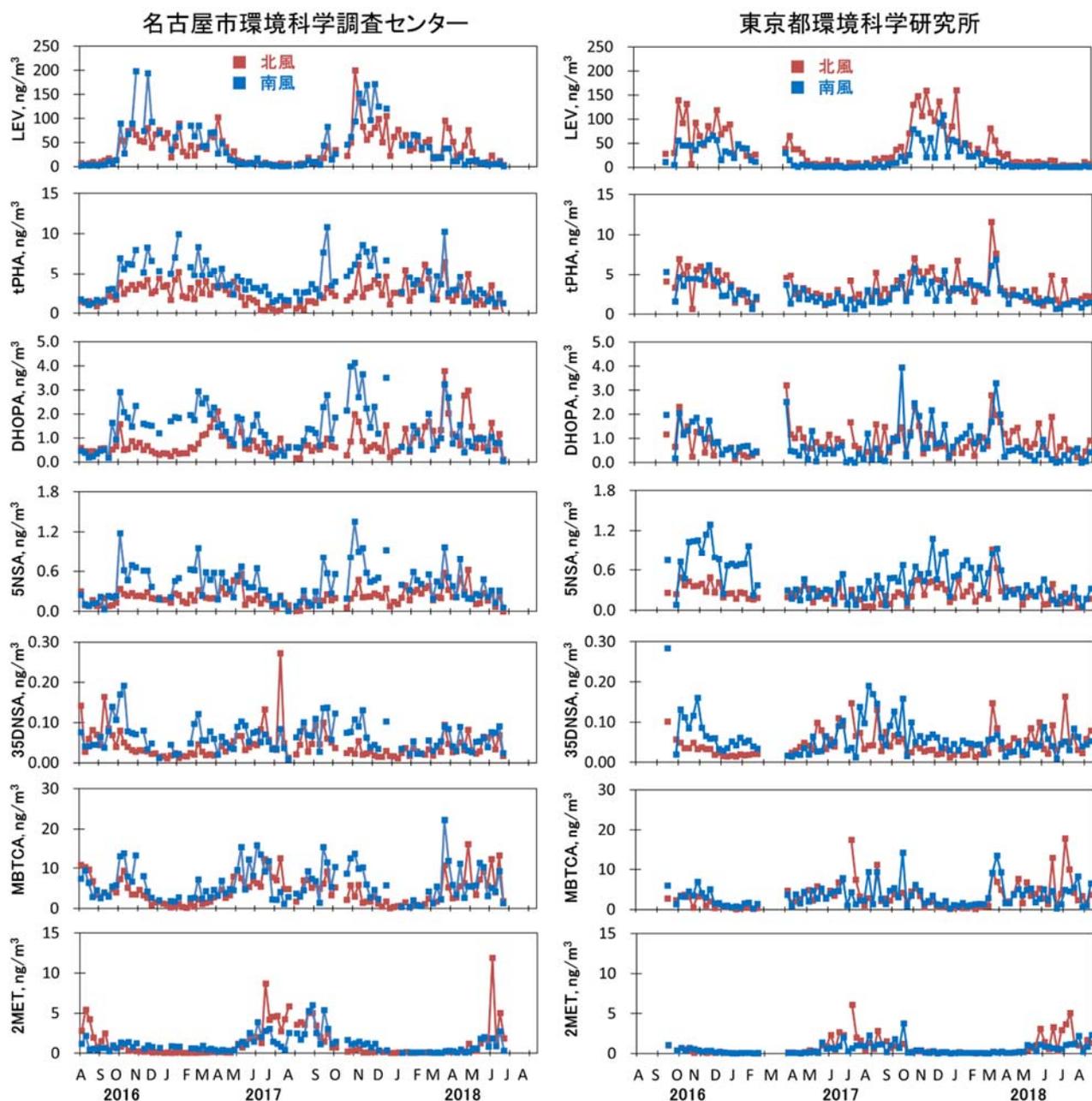
図(2)-35 (a) 3, 5-ジニトロサリチル酸(3,5DNSA)、風向、(b) 日射量、風速、(c) 気温、オキシダントの濃度変動(2013年7月16日-8月1日)

はチャンバー実験などで生成・変質過程について研究を進め、有機マーカとしての有用性をより確実にすることが求められる。今後、テープろ紙のような捕集量の少ない試料に対する微量分析法を開発して日変動を把握できれば、二次生成過程についてより理解が深まると考えられる。

4.3 濃尾平野と関東平野の有機物の発生源寄与解析

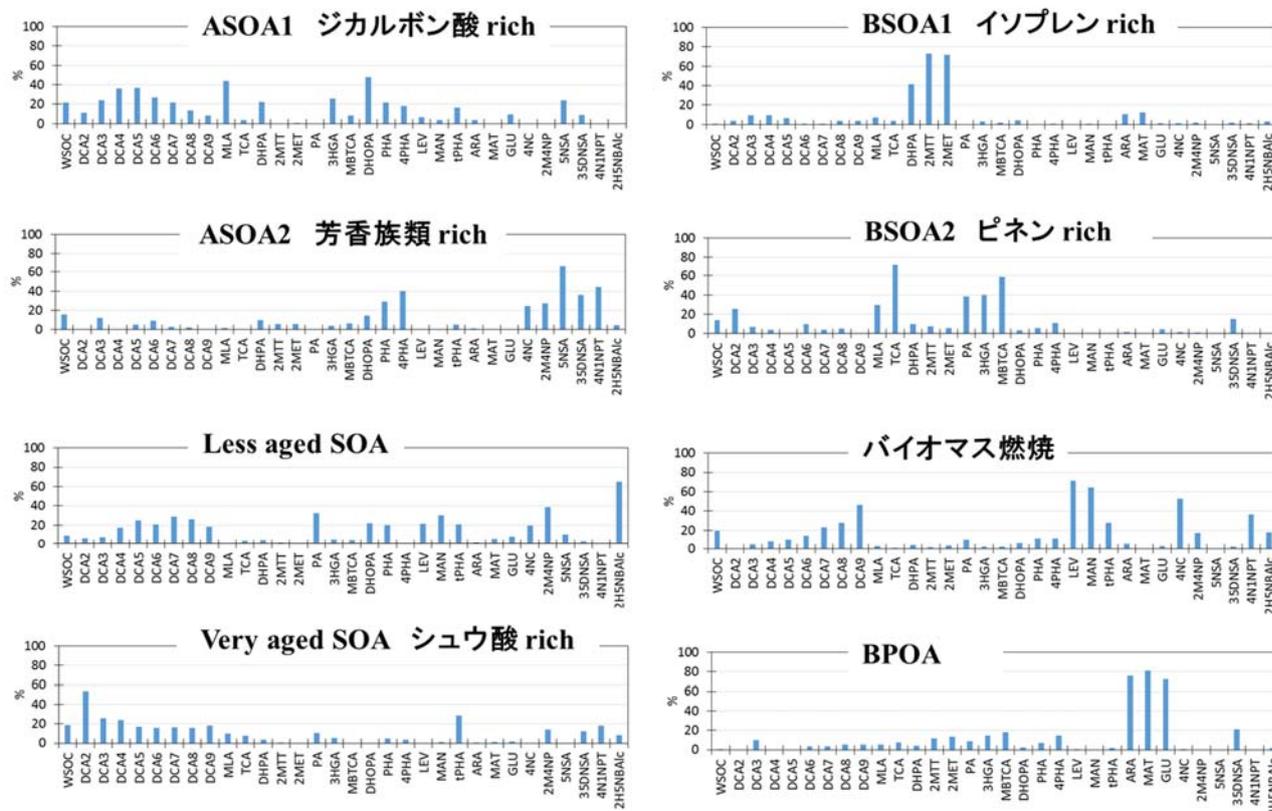
名古屋と東京で捕集した風向別PM_{2.5}試料について測定した主要な有機マーカ成分を図(2)-36に示す。名古屋と東京の有機マーカ成分濃度については、概ね同程度の濃度であり、季節変動についても大きな差は見られなかった。風向別の特徴を比較すると、バイオマス燃焼の指標であるレボグルコサン(LEV)は、高濃度になる秋冬において、名古屋は同程度になる傾向が見られるのに対し、東京では北風で高濃度であった。また、プラスチック燃焼の指標であるテレフタル酸は、名古屋が捕集期間を通して南風で濃度が高いのに対し、東京では同程度か北風がやや濃度が高かった。AVOCの二次生成の指標であるDHOPAは秋冬に名古屋で濃度差が大きく南で高くなるが、東京では大きな差は見られなかった。

同じくAVOCの二次生成の指標と考えられる5-ニトロサリチル酸(5NSA)、3、5-ジニトロサリチル酸



図(2)-36 名古屋と東京の風向別試料における有機マーカ成分の濃度

(35DNSA) は、名古屋、東京とも南風で濃度が高い傾向が見られた。名古屋と東京で生成プロセスが異なっている可能性が考えられる。ピネン分解物の3-メチルブタン-1、2、3-トリカルボン酸 (MBTCA) やイソプレン分解物の2-メチルエリスリトール (2MET) については名古屋と東京で風向による違いは見られなかった。



図(2)-37 PMF解析で抽出された因子のプロファイル

次に、PMF解析を行った結果、図(2)-37に示す8つの因子が抽出された。各因子に配分された有機マーカー成分より、

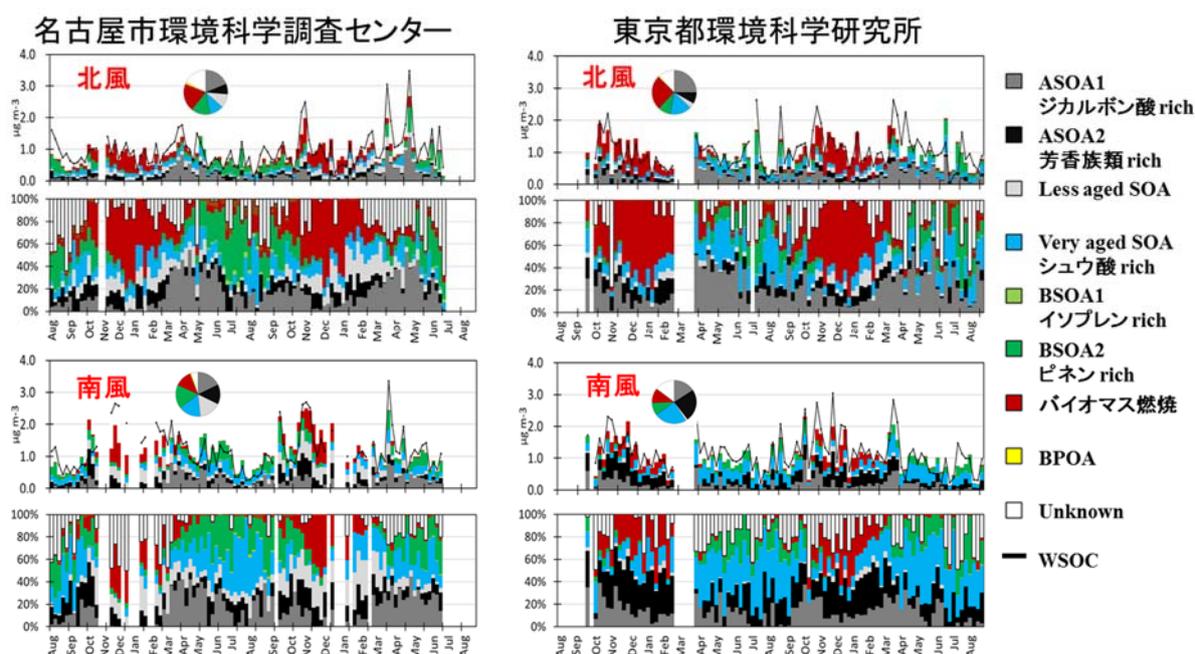
1. AVOCの分解物であるDHOPAが多く配分されており、またジカルボン酸類（直鎖のジカルボン酸類 (DCA3-DCA9)、3-ヒドロキシグルタル酸 (3HGA)）が配分されているので、ASOA ジカルボン酸 rich
2. AVOCの分解物であり芳香族骨格を持つ、フタル酸 (PHA)、4-メチルフタル酸 (4PHA)、2-メチル-4-ニトロフェノール (2M4NP)、5-ニトロサリチル酸 (5NSA)、3、5-ジニトロサリチル酸 (35DNSA) が配分されているので、ASOA2 芳香族類rich
3. ピネンや人為起源VOCの分解物の初期段階であるピン酸 (PA) や2-メチル-4-ニトロフェノール (2M4NP)、2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジルアルコール (2H5NBA1c) が配分されているので、Less aged SOA
4. エイジングが進んだ結果生成するシュウ酸が配分されているので、Very aged SOA シュウ酸rich
5. イソプレン分解物である、2、3-ジヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸 (DHPA)、2-メチルトレイトール (2MTT)、2-メチルエリスリトール (2MET) が配分されているので、BSOA1 イソプレンrich
6. ピネン分解物のピン酸 (PA)、3-ヒドロキシグルタル酸 (3HGA)、3-メチルブタン-1、2、3-トリカルボン酸 (MBTCA) が配分されているので、BSOA2 ピネンrich
7. バイオマス燃焼の指標であるレボグルコサン (LEV)、マンノサン (MAN) が配分されているので、

バイオマス燃焼

8. 菌・孢子の指標であるアラビトール（ARA）やマンニトール（MAT）、生物が一次排出するグルコース（GLU）が配分されているので、BPOA

と推定した。これら8因子でWSOCの全体平均で87.8%が説明できた。

続いて、PMF解析の結果より東京と名古屋のWSOCに対し影響が大きい発生源とその季節傾向について考察した。図(2)-38中の円グラフはPMFで抽出された都市における風向別の平均因子寄与を表しているが、両都市とも二次生成関連の因子が北で6割程度、南で8割程度であり、二次生成の寄与が大きいと推定された。また、人為起源VOC由来の二次生成の寄与が26~40%と大きく、特に東京の南側では寄与が大きかった。季節別に見ると、秋冬に北でバイオマス燃焼、南でASOA2の寄与割合が大きい点が共通している。バイオマス燃焼については、両地点とも北部に農地が広がっているため郊外部から都市への移流の影響が大きいと考えられ、特に冬の北風ではWSOCの約50%がバイオマス燃焼で説明できた。ASOA2については、両地点とも南部に港湾、工場地帯が隣接しているためAVOCの排出が多く、その二次生成物質の影響が大きいと考えられる。夏には、両都市ともBSOA2、南風でVery aged SOAの寄与が大きい。また、名古屋の特徴としては、Less aged SOAやBSOAの含有率が大きいことが挙げられる。東京の特徴としては、Very aged SOAやASOA2の含有率が高く、特に夏の南風でASOA2の影響が大きかった。



図(2)-38 都市・風向別の発生源寄与濃度の積み上げと寄与割合

AVOCの二次生成粒子は削減可能な粒子でありWSOCに対する寄与が大きいため、WSOC削減に大きな効果があると考えられる。今回の有機マーカーはトルエンなど芳香族炭化水素の二次生成有機マーカーであるため、ベンゼンやトルエンなどの芳香族類の削減が効果的と考えられる。名古屋と東京における、今回の用いた試料のWSOCは、それぞれPM_{2.5}の8.9、9.6%を占めるが、これを水溶性有機物（WSOM、2.1⁽¹⁵⁾×WSOC）として推計するとPM_{2.5}のそれぞれ19、20%と推計された。その場合、PMFで抽出されたAVOC起源の二次生成粒子（ASOA1+ASOA2）は、WSOM換算でPM_{2.5}のそれぞれ5.6、7.5%に相当すると推計できる。ASOA生成には前駆体VOC、光化学オキシダント、NO_xなどが関与しているため、ASOAの効果的な削減のためには、今回抽出した二つのAVOAの反応・生成プロセスの解明が必要である。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

風向別測定や時別測定を精度よく測定するための条件や、微量の分析方法について検討し、標準測定機 (FRM) と比較することで測定値の検証を行った。名古屋沿岸部の風向別観測から、PM_{2.5}の主要成分であるnssSO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、OBCはほとんどの期間で南風時の方が北風時よりも濃度が高く、南側の港湾部にこれらの発生源があると推定された。特にnssSO₄²⁻は港湾部の船舶や工場で使用している重油の燃焼によるものであることが分かった。また、新たに沿岸部にSO₂自動測定機を2台導入し、名古屋港を囲む3地点で観測することにより、SO₂の発生源が名古屋港の中心部にあることを示した。港湾部の重油燃焼の影響は海風によって濃尾平野の内陸まで運ばれ、PM_{2.5}濃度を上昇させる要因であることがわかった。

有機マーカー成分について、PM_{2.5}自動測定器のテープろ紙を用いた時別測定を可能にした。この時別観測を冬季のPM_{2.5}高濃度イベントについて適応することで、濃尾平野北部から南部へとバイオマス燃焼起源やプラスチック燃焼起源のPM_{2.5}高濃度気塊が流れ込み、郊外部のPM_{2.5}が都市部のPM_{2.5}高濃度に大きく寄与していることを示した。ろ紙の違いによる有機マーカー成分の測定値の違いを明らかにした。特に、ピネンの二次生成の指標として世界的に用いられているピノン酸の石英ろ紙における測定値は、ガス吸着の影響を大きく受けており、指標物質として用いるには注意が必要であることを示した。ニトロ芳香族炭化水素類の測定法を確立し昼夜別の大気観測を行った。適切な指標物質が少ない人為起源VOC二次生成について、5-ニトロサリチル酸、3、5-ジニトロサリチル酸、4-ニトロフタル酸がASOAの新規マーカーとして有用であることを示した。名古屋と東京で捕集した風向別PM_{2.5}試料について、有機マーカー成分を測定し、PMF解析によりWSOCに対する風向別の発生源寄与解析を行った。秋冬に北でバイオマス燃焼、南でASOA (芳香族類rich) の寄与割合が大きい点が二都市間で共通していた。人為起源VOC由来の二次生成の寄与が26~40%と大きく、両都市ともAVOCからの二次生成粒子削減が、WSOC削減に大きな効果があることが示された。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

環境省の平成30年度微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 等常時監視ワーキンググループにおいて、当センターで行った自動測定機のテープフィルタを用いた時別PM_{2.5}解析により、固定発生源の推定を行った事例の学会発表要旨が検討資料として採用された。本研究で得た有機マーカー成分の測定法の改良・開発やそれに関わる検討については、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し、特にテープろ紙の分析については測定の検討が始められている。また、環境省推進費でH30~32年に実施する課題である「革新的モデルと観測・室内実験による有機エアロゾルの生成機構と起源の解明」(課題番号:5-1801)において、人為起源SOAのマーカーとしてニトロ芳香族炭化水素の測定に関して研究協力している。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究により、海風時に港湾部の船舶や固定発生源の重油燃焼由来のSO₄²⁻が、濃尾平野の沿岸部から内陸部のPM_{2.5}濃度の上昇に寄与することが分かった。環境基準を達成していない大型港湾を持つ瀬戸内や関東での高濃度現象の解明につながる可能性がある。また、近年のPM_{2.5}濃度の低下にもかかわらず唯一濃度が低下していないOCの発生源解析のために測定が見込まれる有機マーカー測定について、妨害物質の除去など改良した測定法や、有機マーカーの捕集上のアーティファクトの情報、有機マーカーを用いた発生源を推定した結果は、精度良い有機マーカー測定とOC削減対策につながる有用な資料となり得る。また、本研究で測定法を開発しASOAの指標としての有効性を示したニトロ芳香族炭化水素類は、地方自治体などが行う発生源解析やミュレーションモデルの課題になっている有機エアロゾルの再現について、精度の向上をもたらすことが期待でき、発生源対策や効果検証に大きく寄与すると考えられる。

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)>

- 1) 池盛文数、山神真紀子、久恒邦裕、長田和雄：大気環境学会誌，52，118-128 (2017)，PM_{2.5}高濃度イベント時のエアロゾル粒子中有機マーカ成分：β線自動測定機のテープろ紙を用いた長時間分解能解析
- 2) 池盛文数、山神真紀子、菅田誠治：大気環境学会誌，53，70-78 (2018)，石英繊維ろ紙に捕集したPM_{2.5}中の有機マーカ成分におけるガス吸着の影響
- 3) M. Yamagami, F. Ikemori, H. Nakashima, K. Hisatsune, K. Osada: Atmos. Environ., 199, 155-163 (2019), Decreasing trend of elemental carbon concentration with changes in major sources at Mega city Nagoya, Central Japan.
- 4) F. Ikemori, T. Nakayama, H. Hasegawa: Atmos. Environ., (in press)
Characterization and possible sources of nitrated mono- and di-aromatic hydrocarbons containing hydroxyl and/or carboxyl functional groups in ambient particles in Nagoya, Japan

<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・ポスター発表(学会等)

- 1) 池盛文数、長谷川瞳、中島寛則、中山智喜、浅川大地、齊藤伸治、菅田誠治：第33回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2016)
「名古屋におけるPM_{2.5}中ブラウンカーボンの光吸収特性の季節変動」
- 2) 山神真紀子、池盛文数、長田和雄：第57回大気環境学会年会 (2016)
「一般環境における元素状炭素濃度の経年変化と自動車に起因する粒子排出量の比較」
- 3) 池盛文数、西村理恵、齊藤伸治、秋山雅行、山本重一、菅田誠治：第57回大気環境学会年会 (2016)
「国内大都市のPM_{2.5}高濃度時における有機成分の特徴」
- 4) 池盛文数、久恒邦裕、山神真紀子、青山知由、高柳聡子、長田和雄：第57回大気環境学会年会 (2016)
「名古屋市の冬季におけるPM_{2.5}質量濃度および有機物の時間変動」
- 5) 山神真紀子：全国大気汚染防止連絡協議会第62回全国大会 (2016)
「PM_{2.5}中元素状炭素濃度の経年変化と自動車排出ガス規制」
- 6) 池盛文数、中坪良平、牧野雅英、木戸瑞佳、三田村徳子、浅野勝佳、野中卓、西村理恵、菅田誠治：第31回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会 (2017)
「東海近畿北陸における寒冷期のPM_{2.5}中レボグルコサン濃度」
- 7) 池盛文数、今井悠貴、大浦健：第26回環境化学討論会 (2017)
「大気粒子中における極性有機成分の粒径分布」
- 8) 山神真紀子、池盛文数、久恒邦裕、中島寛則、高柳聡子、長田和雄：第34回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2017)
「名古屋市中におけるPM_{2.5}の特異的高濃度事例の発生源解析」
- 9) 池盛文数、長谷川瞳、中山智喜：第34回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2017)

- 「名古屋における大気粒子中のニトロ化芳香族炭化水素類について」
- 10) 池盛文数、山神真紀子、久恒邦裕、長田和雄：第34回エアロゾル科学・技術研究討論会（2017）
「風向別捕集したPM_{2.5}中の有機物の特徴」
 - 11) 池盛文数、山神真紀子、菅田誠治：第58回大気環境学会年会（2017）
「捕集ろ紙の違いによるPM_{2.5}中有機成分の測定値の比較」
 - 12) 池盛文数、山神真紀子、久恒邦裕、長田和雄：第58回大気環境学会年会（2017）
「濃尾平野の港湾部、内陸部における有機マーカー成分の時別測定-冬季のPM_{2.5}高濃度事例について-」
 - 13) 山神真紀子、池盛文数、久恒邦裕、長田和雄：第58回大気環境学会年会（2017）
「名古屋市南部における海陸風別PM_{2.5}の化学成分」
 - 14) 久恒邦裕、池盛文数、山神真紀子、長田和雄：第58回大気環境学会年会（2017）
「夏場の海陸風による大気汚染物質の挙動解析」
 - 15) 池盛文数、中山智喜、長谷川瞳：第58回大気環境学会年会（2017）
「夏季、秋季におけるPM_{2.5}中の有機マーカーとニトロ芳香族炭化水素類の昼夜別観測」
 - 16) 久恒邦裕、池盛文数、山神真紀子、長田和雄：第58回大気環境学会年会（2017）
「後方流跡線解析によるPM_{2.5}データの判別とその特徴」
 - 17) 池盛文数、山神真紀子、菅田誠治：第27回環境化学討論会（2018）
「石英繊維ろ紙におけるPM_{2.5}中有機化学成分のガス吸着」
 - 18) 池盛文数、中村俊夫、南雅代：第35回エアロゾル科学・技術研究討論会（2018）
「大気エアロゾル中の放射性炭素と有機マーカーの季節変化」
 - 19) 山神真紀子、久恒邦裕、池盛文数、長田和雄：第35回エアロゾル科学・技術研究討論会（2018）
「名古屋市沿岸部における風向別捕集したPM_{2.5}の化学成分組成」
 - 20) 久恒邦裕、池盛文数、山神真紀子、長田和雄：第35回エアロゾル科学・技術研究討論会（2018）
「沿岸部および内陸部におけるPM_{2.5}成分の時間値変動の解析」
 - 21) 池盛文数：第59回大気環境学会年会（2018）
「フィルター材質、捕集時間および捕集方法の違いが有機成分測定に与える影響」
 - 22) 池盛文数、熊谷貴美代、石川千晶、梅津貴史、北見康子、飯島史周、長谷川就一、石井克巳、齊藤伸治、木戸瑞佳、寺本佳宏、山本真緒、西村理恵、中坪良平、金津雅紀、中川修平、藍川昌秀、菅田誠治：第59回大気環境学会年会（2018）
「2018年3月におけるPM_{2.5}高濃度事例の有機マーカー成分の地域特性」
 - 23) 池盛文数、久恒邦裕、山神真紀子、長田和雄：第59回大気環境学会年会（2018）
「名古屋市におけるPM_{2.5}中有機マーカー成分の季節変動—一般局と自排局における有機マーカー成分組成の特徴—」
 - 24) 池盛文数、久恒邦裕、山神真紀子、長田和雄：：第59回大気環境学会年会（2018）
「有機マーカー成分を用いた一次・二次有機エアロゾルの発生源寄与解析」
 - 25) 久恒邦裕、池盛文数、山神真紀子、長田和雄：第59回大気環境学会年会（2018）
「名古屋市における2017年2月及び3月に見られたPM_{2.5}高濃度事例解析」
 - 26) 山神真紀子、池盛文数、久恒邦裕、長田和雄：第59回大気環境学会年会（2018）
「名古屋市南部における海陸風別PM_{2.5}の化学成分（2）」
 - 27) 山神真紀子、久恒邦裕、池盛文数、森健次、長田和雄、上田佳代：第59回大気環境学会年会（2018）
「名古屋市におけるPM_{2.5}の化学成分の長期変動（2003～2017年度）」

(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) 特別講演会「名古屋市におけるPM_{2.5}濃度の経年変化」(山神真紀子)(平成28年度名古屋市環境科学調査センター・調査研究発表会と合同、2017年2月10日午後@名古屋栄ガスホール、一般市民を含めて約70名)
- 2) 平成29年度名古屋市環境科学調査センター・調査研究発表会「風向別に採取したPM_{2.5}からわかること-化学成分の特徴-」(山神真紀子)(2018年2月16日午後@名古屋栄ガスホール、一般市民を含めて105名)
- 3) 特別講演会「有機化学成分を指標としたPM_{2.5}の発生源解析」(池盛文数)(平成29年度名古屋市環境科学調査センター・調査研究発表会と合同、2018年2月16日午後@名古屋栄ガスホール、一般市民を含めて約70名)
- 4) 平成30年度名古屋市環境科学調査センター・調査研究発表会「地点別のPM_{2.5}濃度変化から推定される高濃度要因」(久恒邦裕)(2019年2月8日午後@愛知芸術文化センター、一般市民を含めて91名)

(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

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫、工藤慎治、飯島明宏：全国環境研会誌，42(2)，53-58(2017)，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-多成分測定法の確立
- 2) 池盛文数、山神真紀子、久恒邦裕、長田和雄：大気環境学会誌，52(4)，118-128(2017)，PM_{2.5}高濃度イベント時のエアロゾル粒子中有機トレーサー成分-β線自動測定機のテープろ紙を用いた高時間分解能解析-
- 3) 環境省：(2016最終改訂)、「大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル」
<http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html>、(2019. 3. 2アクセス)
- 4) 環境省：(2014)、「一次発生及び二次生成有機粒子の指標物質の測定方法(2014)」
https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/method_op.html、(2019. 3. 2アクセス)
- 5) 池盛文数、山神真紀子、菅田誠治：大気環境学会誌，53(2)，70-78(2018)，石英繊維ろ紙に捕集したPM_{2.5}中の有機トレーサー成分におけるガス吸着の影響
- 6) 上野広行、横田久司、石井康一郎、秋山薫、内田悠太、齊藤伸治、名古屋俊士：大気環境学会誌，47(6)，241-251(2012)，誘導体化-加熱脱着GC/MS法によるPM_{2.5}中の極性及び非極性有機成分の簡易迅速分析
- 7) 群馬県衛生環境研究所、高崎経済大学：環境省環境研究総合推進費終了研究等成果報告書、(2017)，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)
- 8) Sato, K., Hatakeyama, S., Imamura, T.: J. Phys. Chem. A, 111, 9796-9808 (2007), Secondary organic aerosol formation during the photooxidation of toluene: NOx dependence of chemical composition
- 9) Lin, P., Liu, J. M., Shilling, J. E., Kathmann, S. M., Laskin, J., Laskin, A.: Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 23312-23325 (2015), Molecular characterization of brown carbon (BrC) chromophores in secondary organic aerosol generated from photooxidation of toluene.
- 10) Kotchenruther, R.A.: Atmos. Environ., 103, 121-128 (2015), The effects of marine vessel fuel sulfur regulations on ambient PM_{2.5} along the west coast of the U.S.

- 11) 海洋政策研究財団：平成18年度船舶起源の粒子状物質（PM）の環境影響に関する調査報告書，42-43（2007），ISBN978-4-88404-191-5.
- 12) 富山一、田邊潔、茶谷聡、小林伸治、藤谷雄二、古山昭子、佐藤圭、伏見暁洋、近藤美則、菅田誠治、森野悠、早崎将光、小熊宏之、井手玲子、日下博幸、高見昭憲：大気環境学会誌，52(4)，105-117（2017），野焼き発生の時間分布調査および稲作残渣野焼きによる大気汚染物質排出量の日変動推計
- 13) 長谷川就一：大気環境学会誌，51(1)，58-63（2016），PM_{2.5}の炭素成分測定における正のアーティファクトの影響
- 14) Chem Spider：<http://www.chemspider.com/>（2019、4、15アクセス）

II-3 関東平野の都市型PM_{2.5}発生要因に関する研究

公益財団法人東京都環境公社 東京都環境科学研究所 齊藤 伸治
星 純也

平成28～30年度累計予算額：29,700千円

(うち平成28年度：9,900千円、平成29年度：9,900千円、平成30年度：9,900千円)

累計予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

2016年7月から2019年2月にかけて東京都環境科学研究所（江東）と東京理科大学野田キャンパス（野田）においてPM_{2.5}とPM_{2.5}関連物質の連続観測を実施した。江東においては、フィルタ分析により日々のPM_{2.5}主要化学成分の組成を明らかにした。PM_{2.5}の化学成分組成は季節ごとの特徴が明瞭で夏季は硫酸イオン（SO₄²⁻）、初冬季は有機物（OM）、冬季は硝酸イオン（NO₃⁻）の割合が高くなっていた。日平均濃度が長期基準を超える日のみを集計した場合には、夏季はSO₄²⁻、冬季はNO₃⁻の占める割合が増えていたことから、これらの成分はそれぞれの季節における主要成分であると同時に高濃度発生時の原因物質であるとも言える。関東都市域で発生する冬季のPM_{2.5}急増現象については、特別測定したガス態・粒子態の硝酸とサブ(1)の観測により得られたガス態・粒子態のアンモニアとを用い、実測と計算で求めた平衡濃度積比から硝酸アンモニウム粒子の生成について検討した。その結果、平衡濃度積比が季節によって大きく変動し、11月～2月に硝酸アンモニウム粒子が生成されうる状況となることがわかった。硝酸の前駆ガスである二酸化窒素と硝酸との関係を調べたところ、夏季における総硝酸/二酸化窒素比は日中にピークを持つ時間変化をすることから、光化学生成反応が優勢であると考えられた。冬季の高濃度日では夜間において相対湿度が高い時に総硝酸/二酸化窒素比が高くなる傾向が見られたことから、二酸化窒素の酸化により五酸化二窒素を経て硝酸が生成されるプロセスの寄与が考えられた。一方、冬季には日中の相対湿度が高い状況で粒子態の硝酸が急増する事例も見られた。このような事例については、これまで知られている主要な生成プロセス以外についても検討していく必要がある。

夏季におけるPM_{2.5}濃度の上昇については、臨海部での観測を実施することで、東京湾周辺の発生源の影響や海風によって輸送されるPM_{2.5}の実態を捉えた。臨海部では、2018年8月1～2日にSO₂が15ppbと高く、SO₄²⁻は8月1日の時点で5μg/m³程度であったが8月3日にかけて徐々に増加し、10μg/m³を超える状況に至った。この期間の光化学オキシダント濃度は100ppbを越える高濃度であったことから、大気中の光化学反応により徐々に粒子化が進んでいると考えられた。江東では、サブ(2)の協力によりテープろ紙の無機元素分析を実施した。時間分解能を高めた指標性無機元素成分のデータを併せて解析した結果、南風卓越時に重油燃焼の影響が都市湾岸域へ及んでいることがわかった。

PM_{2.5}の風向別採取を継続的に実施し、指標性有機成分を分析することで各季節における風向別の発生源を考察した。直鎖アルカンの濃度に基づき化石燃料と植物由来の寄与を評価するCPIを求めたところ、化石燃料の寄与は南風で高く植物由来の寄与は北風で高くなった。この特徴は冬季に顕著であった。サブ(2)で実施したPMF解析の結果と併せて解釈すると冬季の北風時にバイオマス燃焼の寄与が高まっていることが示唆された。また、炭素数2～4の低分子ジカルボン酸の有機酸全体に占める割合を調べたところ、1年の中で冬季が最も低く、風向の違いもほとんど見られなかった。一方、夏季には割合が大きくなっており、光化学反応によって有機成分の酸化が進んでいることが示唆された。

[キーワード]

硝酸アンモニウム、特別観測、風向別サンプリング、CPI

1. はじめに

日本におけるPM_{2.5}は近年減少傾向にあるものの、瀬戸内地方や大都市圏においてはいまだ環境基準を達成するには至っていない¹⁾。関東の都市域において春季～夏季にかけて発生する高濃度については、都心域と郊外との濃度差は小さく広域で濃度が緩やかに上昇する傾向にある²⁾。一方、秋季～冬季にかけて発生する高濃度については都心域を中心とした比較的狭い範囲で短時間のうちに急激に濃度上昇する傾向にある³⁾。このような都市特有のPM_{2.5}の高濃度発生メカニズムを解明し、対策へ繋げていくためには、各種人為発生源の寄与の大きさや大気中での二次生成の実態を気象要因も含めて明らかにする必要があり、そのためにはPM_{2.5}構成成分の把握が必須である。化学的性質からアプローチする手法は、従来、フィルタ等を用いて捕集し、オフラインでの分析が中心であったが、フィルタ捕集による化学分析では時間分解能を上げることが難しく、これまでのPM_{2.5}の実態調査は24時間採取によるものが基本である。そのため都市域においてしばしば発生するPM_{2.5}の急増現象は発生から終息に至る状況を掴みきれていない。近年、オンラインによる大気エアロゾル中の化学成分を自動分析可能な装置の開発が進んでおり、環境省のPM_{2.5}モニタリング事業においても全国に配備されている。オンライン分析は時間分解能を高くできることや捕集から検出までの成分の変質を低減できる利点がある一方、絶対濃度の決定が難しいことも指摘されている⁴⁾。

2. 研究開発目的

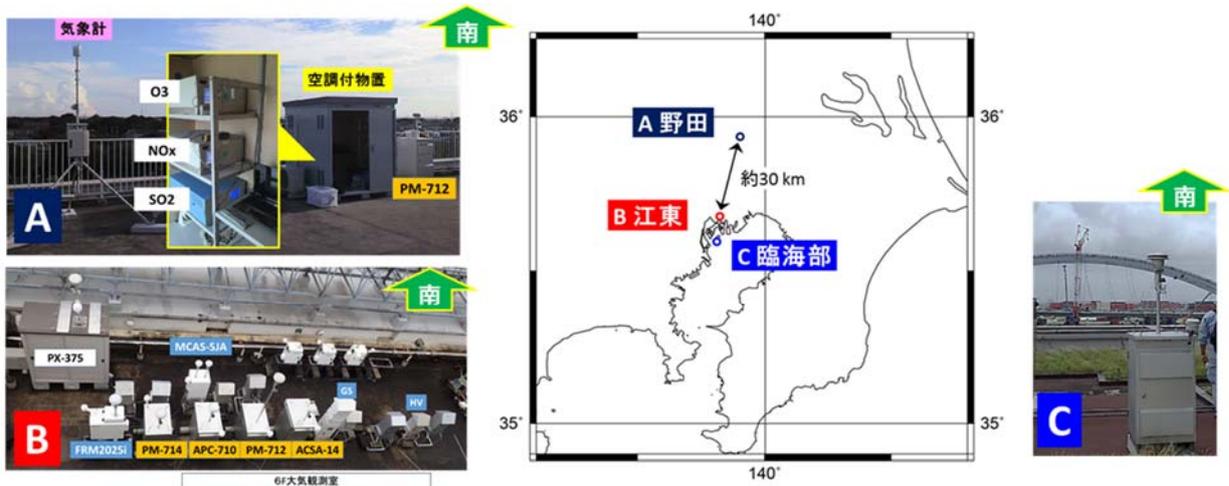
本サブテーマでは、東京都心の湾岸域に位置する東京都環境科学研究所（江東）と内陸の東京理科大学野田キャンパス（野田）において、PM_{2.5}とPM₁₀に関連するガス成分の特別観測を実施し、気象データを併せて解析することで、各季節に発生するPM_{2.5}高濃度現象についての実態を把握するとともに高濃度化の要因を解明することを目的とした。特に関東都市域で顕著に見られる冬季の硝酸アンモニウムに起因する高濃度現象の実態解明を目指した。そのために、サブ(1)との連携によりガス態、粒子態のアンモニアと硝酸の特別観測を年間で連続的に実施した。また、各種発生源の地理的分布や強度の違いを明らかにするために、PM_{2.5}を風向別に採取した。季節ごとの成分組成を風向別に把握することで都市域の多種多様な発生源に関する知見を得ることを目指した。その際、サブ(2)との連携により、風向別サンプリングの試料を対象とした有機分析の手法を共有した。さらに、常時監視で使用されるβ線吸収法によるPM_{2.5}の特別データを非集積的な観測によって補助する手法の検討に資するため、本サブテーマによるPM_{2.5}の湿度補正前後のデータや24時間採取試料の成分分析結果をサブ(4)へ提供した。これらの研究を実施するにあたっては、従来のフィルタ分析とPM_{2.5}化学成分自動分析装置とのデータ比較による検証も実施した。また、PM_{2.5}質量濃度の自動測定機で採取されたテープろ紙上の試料スポットを化学分析に供することで自動分析装置では得ることのできない成分の特別データの取得等についても検討した。

3. 研究開発方法

3.1 観測概要

(1) 測定地点および試料採取方法

関東においてPM_{2.5}の環境基準を超過している地域は、人為発生源の影響を強く受ける東京都心部のみならず、千葉から埼玉にかけての県境付近の内陸部においてもみられる¹⁾。本サブテーマでは、これらの高濃度に寄与する発生源の推定、および短期基準を超過するような都市域特有のPM_{2.5}高濃度化現象の実態を把握することを目的として、東京都心の湾岸域に位置する東京都環境科学研究所（江東）と都市周辺地域として東京理科大学理工学部（野田）にそれぞれ観測拠点を整備し、連続観測を実施した。さらに、2018年7～8月には、東京湾臨海部に位置する東京都環境局廃棄物埋立管理事務所（臨海部）でPM_{2.5}観測を実施した。臨海部は青梅や大井のコンテナ埠頭に近く、船舶や湾岸の工業施設の影響を強く受ける地点である。観測地点の配置を図(3)-1に示す。野田と江東は南北に約30km離れており、江東と



図(3)-1 関東平野での観測点。A:東京理科大学理工学部(野田)、B:東京都環境科学研究所(江東)、C:東京都環境局廃棄物埋立管理事務所(臨海部)

臨海部は南北に約8km離れている。

江東におけるPM_{2.5}試料採取やPM_{2.5}関連物質の測定については、本棟6階の屋上に機器を設置して実施した。試料採取にはローボリウムエアサンプラー(Thermo Scientific、シーケンシャルサンプラー2025i)を用い、採取時間は10時から翌10時の24時間とした。ろ紙については1ヶ月ごとに準備し、加熱処理済み(450℃、5時間)石英ろ紙(Pallflex 2500QAT-UP、47mmφ)を使用した。得られた試料は分析するまで-30℃の冷凍庫で保存した。

風向別にPM_{2.5}を採取する手法としてウィンドセクター(紀本電子工業、WS-16)を用いた。北風を西北西～東北東、南風を東南東～西南西の範囲とし、範囲内において風速1.0 m/s以上の風が10秒以上継続したときにサンプラーが稼動するように設定した。試料採取にはハイボリウム・エアサンプラー(紀本電子工業、Model120SL)を2台用い、それぞれにハイボリウム・カスケードインパクト(Tisch Environmental、TE-230)を装着することで分級した。採取に使用したろ紙は、住友電工ファインポリマー社製のPTFEろ紙(Poreflon WP500-50、8×10in)である。野田については、1号館(事務棟)の屋上でPM_{2.5}自動測定機(紀本電子工業、PM-712)を用いた計測を実施し、捕集後のテープろ紙を回収して化学成分分析を実施した。臨海部については、低層棟3階の屋上でPM_{2.5}自動測定機(紀本電子工業、PM-712)を用いた計測を実施し、捕集後のテープろ紙を回収して化学成分分析を実施した。

(2) 測定項目

江東については、これまで継続的に実施してきたフィルタ採取や自動測定機による特別質量濃度(PM_{2.5}、PM_{2.5-10})、成分濃度の測定等に加え

表(3)-1 江東と野田における測定項目、使用機器/分析方法、及び、時間分解能

測定項目(江東)	使用機器/分析方法	時間分解能
Gas		
O ₃	APOA-370 (HORIBA)	1 hr
NO _x (NO, NO ₂)	APNA-370 (HORIBA)	1 hr
SO ₂	43i-TLE (Thermo)	1 hr
CO	48i-TLE (Thermo)	1 hr
NO _y , HNO ₃	SD-CL法	1 hr
Aerosol		
PM _{2.5} (自動測定機)		
質量濃度, OBC	PM-712 (Kimoto)	1 hr
NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , WSOC	ACSA-14 (Kimoto)	1 hr
OEC, OOC	APC-710 (Kimoto)	1 hr
PM _{2.5} (フィルター分析)		
イオン成分	イオンクロマトグラフ法	24 hr
EC, OC	熱分離・光学補正法	24 hr
WSOC	TOC-900 (Sievers)	24 hr
気象		
気温, 相対湿度, 気圧, 風向風速	WXT-520 (VAISALA)	1 hr

測定項目(野田)	使用機器/分析方法	時間分解能
Gas		
O ₃	APOA-370 (HORIBA)	1 hr
NO _x (NO, NO ₂)	APNA-370 (HORIBA)	1 hr
SO ₂	43i-TLE (Thermo)	1 hr
Aerosol		
PM _{2.5} (自動測定機)		
質量濃度, OBC	PM-712 (Kimoto)	1 hr
気象		
気温, 相対湿度, 気圧, 風向風速	WXT-520 (VAISALA)	1 hr

て、ガス状物質(O_3 、 NO_x 、 SO_2)、気象の観測装置を新たに設置し、2016年7月から連続観測を開始した。野田については、 $PM_{2.5}$ 自動測定機、ガス状物質(O_3 、 NO_x 、 SO_2)測定装置、複合気象計測システム(風向・風速、気温、湿度、雨量、UVB)を設置し2016年7月から連続観測を開始した。これらの測定項目の概要について表(3)-1にまとめた。なお、 PM_{712} では湿度補正前のデータ(PM_f)と湿度補正後のデータ($PM_{2.5}$)の両方が出力される。湿度補正に関する解析に使用するため、これらのデータをサブ(4)へ提供した。臨海部については、自動測定機による時別の $PM_{2.5}$ 質量濃度の測定を実施した。また、東京都環境局による臨海部大気環境中濃度測定調査⁵⁾によって得られた SO_2 等のガスデータも本サブテーマの解析に使用した。

3.2 測定方法

(1) テープろ紙分析

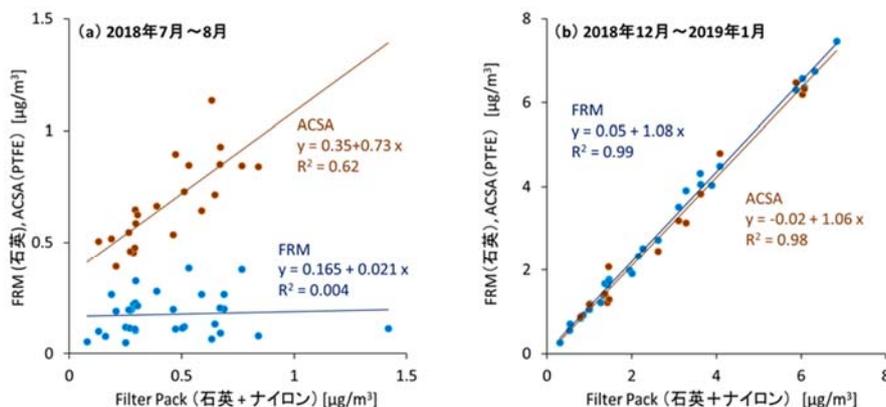
$PM_{2.5}$ の化学成分データを高時間分解能で得るため、 PM_{712} で質量濃度を測定した後のテープろ紙を回収し、試料スポットを切り出して分析に使用した。テープろ紙は成分分析に供するため、裏移りしないようにカバーテープを付けて回収した。カバーテープは $PM_{2.5}$ 測定に使用するものと同じのもの(紀本電子工業、KFT-730)を使用した。分析に際してはカバーテープを外して試料捕集面が露出するようにしてからサンプルろ紙、カバーテープの両方をフィルタバイアル(PTFE、孔径 $0.2\ \mu\text{m}$)へ入れて超純水(0.5 mL)を加え、超音波抽出した。分析はイオンクロマトグラフ法(Thermo Scientific、ICS-5000、Integrion)により実施した。イオンクロマトグラフ法については、環境省の成分分析マニュアルにおおむね準拠した。表(3)-2に分析条件の概要を記した。なお、2機種で分析を実施しているが、分析対象成分は同じである。

表(3)-2 イオンクロマトグラフ法の分析条件

	ICS-5000		Integrion	
	Anion	Cation	Anion	Cation
カラム	AS-17A	CS-12A	AS-28-4 μm	CS-16
試料導用量	10 μl	10 μl	20 μl	20 μl
溶離液種類	KOH	MSA	KOH	MSA
グラジエント	0.5 mM (1min) →15 mM/4min →45 mM/4min →45 mM(3min)	なし	15mM(20 min) →25mM/10min →66mM/10min →66mM(5min)	なし
流量	0.30 ml/min	0.25 ml/min	0.30 ml/min	0.36 ml/min
分析対象成分	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , ギ酸, 酢酸, シュウ酸, マロン酸, コハク酸	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , ギ酸, 酢酸, シュウ酸, マロン酸, コハク酸	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺

(2) $PM_{2.5}$ 化学成分の連続測定

江東では、大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置(ACSA)を用いて $PM_{2.5}$ と $PM_{2.5-10}$ の主要成分について連続的に時別データを得た。なお、2017年3月まではACSA-08、2017年4月以降はACSA-14を用いた。ACSAに関しては、フィルタ分析と比較することでデータを検証した報告がなされており^{4)、6)}、両者は概ね一致するとされている。本サブテーマでは江東において、ACSA-14で得られた1時間値から24時間平均値を求め、シーケンシャルサンプラー2025iで24時間採取された試料の分析結果と比較した。フィルタ分析は環境省マニュアルに準拠した。ここでは特にフィルタ分析との差が大きかった NO_3^- と、季節による感度の変化が大きかった水溶性有機炭素(WSOC)について詳細に述べる。まず、 NO_3^- については、半揮発性であることからフィルタ捕集法におけるアーティファクトの

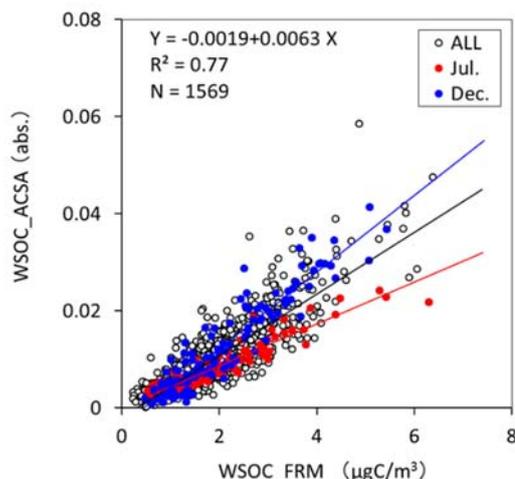


図(3)-2 フィルタパック法で測定した $PM_{2.5}$ 中の NO_3^- 濃度とフィルタ分析(FRM)、自動分析装置(ACSA)で測定した結果との比較

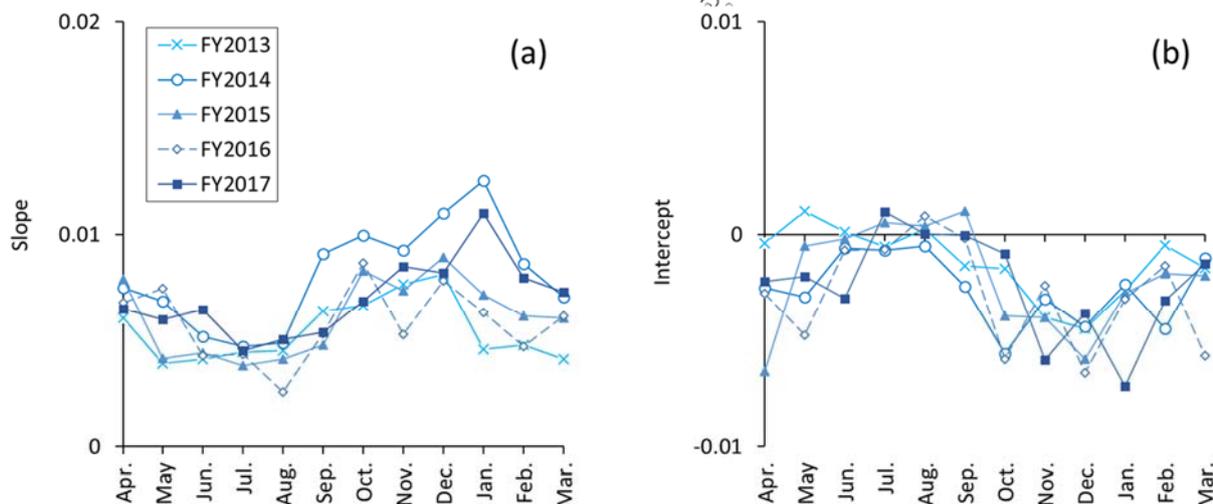
問題がこれまで指摘されている⁷⁾。そこで環境省マニュアルに準拠したフィルタ分析とACSAによる自動測定の結果をフィルタパック法の結果と比較した。フィルタパック法ではPM_{2.5}は石英ろ紙上に捕集するが、ナイロンフィルタをその後段にセットすることで再揮散するNO₃⁻を捕集することが可能である⁸⁾。図(3)-2にフィルタパック法との比較結果を夏(7-8月)と冬(12-1月)に分けて示す。冬については、フィルタパック法に対してFRMもACSAも非常に良く一致しており、気温の低い状況にあるため硝酸アンモニウム粒子はほとんど再揮散することなく捕集されていることが確認された。一方、夏については、NO₃⁻濃度自体が非常に低濃度であった。フィルタパック法とFRMには相関関係は見られなかったが、ACSAについては冬ほどの高い一致性ではないものの相関関係があった。これは、時間ごとに捕集された試料をその場で分析する機構により再揮散の影響が抑えられていることによると思われる。

ACSAのWSOCについては波長250 nm付近の吸光度を測定し、ACSA-08ではシュウ酸標準液、ACSA-14ではマレイン酸標準液による検量線で濃度を決定する。2013年4月から2018年3月のフィルタ分析によるWSOC濃度とACSAの吸光度との関係を図(3)-3に示す。ACSAのデータは、FRMによるサンプリング時間に合わせて平均した。両者は概ね良好な相関関係にあり、全データ(n=1569)から求めた決定係数(R²)は0.77であった。WSOC濃度に対する吸光度の分布は7月と12月とで異なっており、夏季よりも冬季のほうが濃度に対する吸光度が高い傾向にあった。そこで季節による分布パターンの違いを明らかにするために、各月のWSOC濃度と吸光度の関係から回帰直線を求めた。

図(3)-4には月ごとに求めた回帰直線の傾きと切片を示す。通年のデータを用いるよりも、ほとんどの月で両者の直線関係は良くなった。回帰直線の傾きと切片は明瞭な季節変化が見られ、傾きについては夏季に比べて冬季は2倍程度大きかった。切片については、春季から夏季にかけてはほぼゼロであったが、秋季か



図(3)-3 フィルター分析によるWSOC濃度とACSAで測定したWSOC吸光度との関係。比較に用いた期間は2013年4月から2018年3月である。青のプロットは12月、赤のプロットは7月のデータのみを示しており、図中に示した回帰式は全データを用いて算出したものである。



図(3)-4 フィルター分析によるWSOC濃度とACSAで測定したWSOC吸光度から月ごとに求めた回帰直線の傾きと切片。

ら冬季にかけては負になる傾向が見られた。WSOCを構成する有機成分の種類によっては吸光度が異なっており、無水糖類のように紫外域に吸光がないものもある。回帰直線の傾きや切片が季節ごとに変化す

るのはWSOC中の成分組成の変化を反映していると思われる。マレイン酸測定で作成した検量線と比較すると、検量線の傾きは実測から得られた回帰直線よりも常に大きいことがわかった。すなわち、ACSAのWSOC濃度値は過小になっており、特に夏季においてその傾向が顕著であることがわかった。本研究においては、各月の回帰直線からACSAのWSOCを補正して使用した。同様の装置は環境省により全国に配備、運用されていることから、データの取扱い時にはこれらの点に留意する必要がある。

(3)硝酸ガス測定

関東都市域において、冬季のPM_{2.5}高濃度をもたらす主要成分である硝酸アンモニウムは半揮発性であるため、その実態を把握するためには、ガス態の硝酸やアンモニアを同時に測定する必要がある。アンモニアに関してはサブ(1)で述べられているので、ここでは硝酸ガスの測定について述べる。硝酸ガスの測定はNaClデニューダー差量/NO-O₃化学発光法⁹⁾により実施した。測定に際し、デニューダーが硝酸ガスを十分に除去できているか、また、検出器として使用する高感度型NO_x計(Thermo Scientific、42i-TL)が硝酸を測定できるかを検証した。パーミエーションチューブで発生させた硝酸ガスをNaClデニューダーに導入し、HNO₃が安定的に除去されていることを確認した。また、HNO₃がモリブデンコンバーターによりNOへ変換され、濃度に応答した良好な直線性で検出されていることを確認した。なお、パーミエーションチューブで生成させたHNO₃の濃度については、生成ガスを吸収液(炭酸ナトリウム水溶液)にトラップし、イオンクロマトグラフ法によりNO₃⁻を定量することで決定した。

(4)有機物分析

有機成分については、風向別に採取した試料を用い、炭化水素類は溶媒抽出/GCMS法、有機酸類は溶媒抽出/誘導体化/GCMS法により分析した。

炭化水素類分析は以下のように行った。試料を採取したPFTEろ紙から必要量をポンチでくり抜き、共栓付試験管に入れ、0.01 μg/μL程度に調製した混合内部標準溶液(n-ヘキサデカン-d34、n-テトラコサン-d50、n-トリアコンタン-62、アセナフテン-d10、フェナントレン-d10、クリセン-d12、ベンゾ(a)ピレン-d12)を100 μL添加し、ジクロロメタン：メタノール(2：1)混合溶媒を2~5mL加えて15分間超音波抽出を行った。抽出後、上澄液をPTFEカートリッジフィルタでろ過して別の共栓付試験管に移した。残ったろ紙に再度、ジクロロメタン：メタノール(2：1)混合溶媒を加えて超音波抽出を15分間行い、得られた上澄液をPTFEカートリッジフィルタでろ過して最初の上澄液と合わせ、窒素パージによって乾固直前まで濃縮した。濃縮した試料にジクロロメタン：ヘキサン(1：1)を1mL添加し、分析用試料とし、ガスクロマトグラフ-質量分析計(Agilent、GC：HP7890A、MS：7000B トリプル四重極)で分析した。

有機酸類分析は以下のように行った。試料を採取したPFTEろ紙から必要量をポンチでくり抜き、共栓付試験管に入れ、0.01 μg/μL程度に調製した混合内部標準溶液(レボグルコサン-d7、フタル酸-d4、ケトピン酸、パルミチン酸-d31、エイコサン酸-d39)を100 μL添加し、ジクロロメタン：メタノール(2：1)混合溶媒を2~5mL加えて15分間超音波抽出を行った。抽出後、上澄液をPTFEカートリッジフィルタでろ過して別の共栓付試験管に移した。残ったろ紙に再度、ジクロロメタン：メタノール(2：1)混合溶媒を加えて超音波抽出を15分間行い、得られた上澄液をPTFEカートリッジフィルタでろ過して最初の上澄液と合わせ、窒素パージによって乾固直前まで濃縮した。濃縮した試料に混合誘導体化試薬(N、0-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド(BSTFA)：クロロトリメチルシラン(TMCS)=100：1)50 μL、ピリジン10 μL、およびジクロロメタン：ヘキサン(1：1)を約150 μL添加し、70°Cで2時間加温して誘導体化を行った。その後ジクロロメタン：ヘキサン(1：1)をさらに200 μL添加して分析用試料とし、ガスクロマトグラフ-質量分析計(Agilent、GC：HP7890A、MS：7000B トリプル四重極)で分析した。本手法による分析対象とした成分を表(3)-3に示す。

なお、有機物分析については、サブ(2)とサブ(3)でそれぞれ実施した。その際、重複する成分については東京で採取した同一試料を分析することによって両機関の分析値を比較し、ほぼ同等の結果が得られていることを確認した。

表(3)-3 有機物測定対象成分

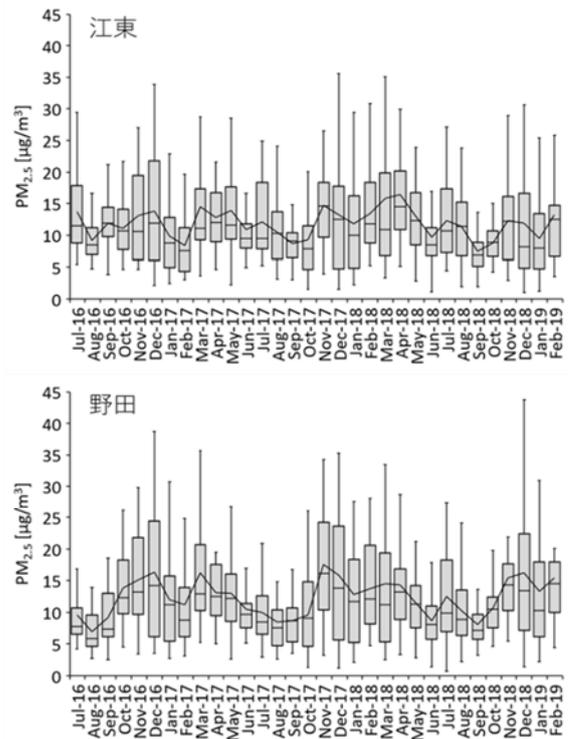
炭化水素類			有機酸類		
n-デカン	ベンチルシクロヘキサン	ナフタレン	ペンタン酸	ミリストレイン酸	レボグルコサン
n-ウンデカン	ヘキシルシクロヘキサン	アセナフテン	カブロン酸	パルミトレイン酸	マンノサン
n-ドデカン	ヘプチルシクロヘキサン	アセナフチレン	ヘプタン酸	cis-10-ヘプタデセン酸	ガラクトサン
n-テトラデカン	オクチルシクロヘキサン	フルオレン	カプリル酸	cis-バクセン酸	フタル酸
n-ペンタデカン	ノニルシクロヘキサン	アントラセン	ペラルゴン酸	trans-バクセン酸	コハク酸
n-ヘキサデカン	デシルシクロヘキサン	フェナントレン	カプリン酸	オレイン酸	エルゴステロール
n-ヘプタデカン	ウンデシルシクロヘキサン	フルオランテン	ウンデカン酸	エライジン酸	ステリグマステロール
n-オクタデカン	ドデシルシクロヘキサン	ピレン	ラウリン酸	リノール酸	シトステロール
n-ノナデカン	テトラデシルシクロヘキサン	クリセチン	トリデカン酸	γ-リノレン酸	5-α-コレスタン
n-エイコサン	ペンタデシルシクロヘキサン	ベンゾ(a)アントラセン	テトラデカン酸	α-リノレン酸	デヒドロコレステロール
n-ヘンエイコサン	ヘキサデシルシクロヘキサン	ベンゾ(a)ピレン	ペンタデシル酸	cis-11-エイコセン酸	
n-ドコサン	ヘプタデシルシクロヘキサン	ベンゾ(b)フルオランテン	パルミチン酸	trans-11-エイコセン酸	
n-トリコサン	オクタデシルシクロヘキサン	ベンゾ(k)フルオランテン	マルガリン酸	エイコサジエン酸	
n-テトラコサン	ノナデシルシクロヘキサン	ベンゾ(g,h,i)ペリレン	ステアリン酸	アラキドン酸	
n-ペンタコサン		ジベンゾ(a,h)アントラセン	ノナデカン酸	エイコサペンタエン酸	
n-ヘキサコサン		インデノ(1,2,3-cd)ピレン	エイコサン酸	エルカ酸	
n-オクタコサン		1-メチルナフタレン	ヘンエイコサン酸	ネルボン酸	
n-トリアコンタン		2-メチルナフタレン	ドコサン酸(ベヘン酸)	アビエチン酸	
n-ドトリアコンタン		1,2-ジメチルナフタレン	トリコサン酸	ピノン酸	
n-テトラトリアコンタン		1,4-ジメチルナフタレン	リグノセリン酸	無水トリメリト酸	
1-オクテン		1,8-ジメチルナフタレン			
1-デセン					
1-ドデセン					
1-テトラデセン					
1-ヘキサデセン					
1-オクタデセン					
1-エイコセン					
スクアレン					

4. 結果及び考察

4.1 江東と野田におけるPM_{2.5}の質量濃度と化学成分組成の特徴

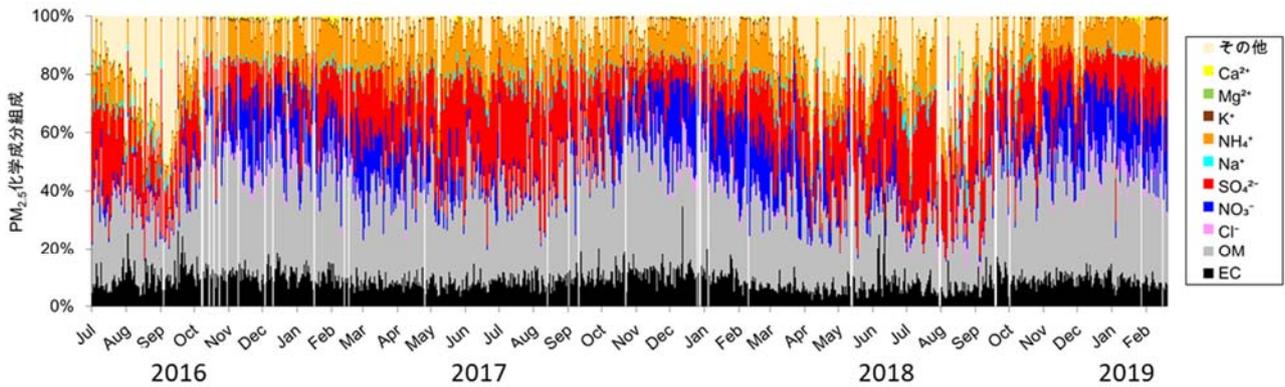
2016年7月から2019年2月にかけて東京都環境科学研究所(江東)と東京理科大学野田キャンパス(野田)で測定したPM_{2.5}質量濃度を図(3)-5に箱ひげ図で示す。観測期間中の平均濃度は江東で11.8 μg/m³、野田で12.3 μg/m³と野田のほうが高く、短期基準(日平均値35 μg/m³)を超過した日数についても江東が9日であったのに対し、野田は13日と多かった。野田については、冬季に高く夏季から秋季にかけて低い季節変化を示した。この季節変化は観測を開始した2016年7月以降、毎年周期的に見られた。

一方、江東の季節変化は、野田のように明瞭には見られないが、春季～夏季、初冬季にそれぞれ高く、秋季(9月)に低いパターンを示した。また、両地点とも11月～12月の初冬季の最大濃度が高くなっており、高濃度イベントが発生していることが伺える。季節ごとに比較すると、夏季(7～8月)は江東(3カ年平均: 11.6 μg/m³)のほうが野田(9.5 μg/m³)よりも高く、冬季(12月～1月)は江東(11.7 μg/m³)よりも野田(14.4 μg/m³)のほうが高かった。また、春季(3月～4月)は江東(2カ年平均: 14.9 μg/m³)と野田(14.6 μg/m³)でほとんど差は見られなかつ



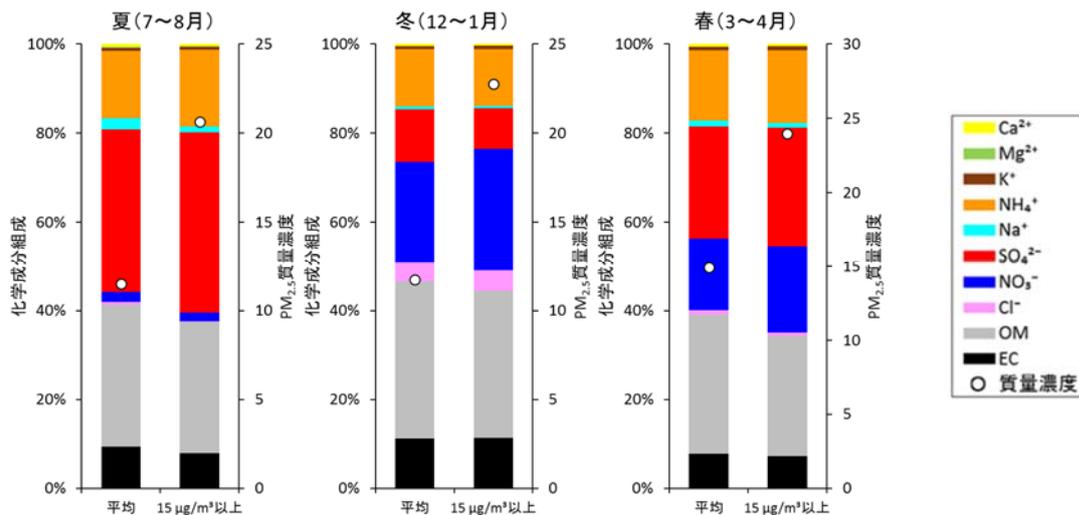
図(3)-5 2016年7月から2019年2月にかけて観測された江東と野田のPM_{2.5}濃度。箱ひげの上下が日平均濃度の75%と25%、箱から伸びた縦棒が最大値と最小値、箱内の横棒が中央値をそれぞれ示す。折れ線は月平均濃度を示す。

た。



図(3)-6 江東において測定されたPM_{2.5}主要化学成分組成。有機物(OM)については、有機炭素(OC)に1.4を乗じて求めたものである。また、その他については、PM-712で測定した質量濃度から成分濃度の積算値を差し引いて求め、負となる場合にはゼロとした。

図(3)-6に、江東で測定されたPM_{2.5}の主要化学成分の組成を示す。成分組成については季節ごとの特徴がはっきりしており、夏季は硫酸イオン(SO₄²⁻)、初冬季は有機物(OM)、冬季は硝酸イオン(NO₃⁻)の割合が高くなっていた。図(3)-7で示すように、季節ごとの平均成分組成と日平均濃度が15 μg/m³以上となった日のみを集計した成分組成とを比較した場合、夏季はSO₄²⁻、冬季はNO₃⁻の占める割合が増えることから、これらの成分は各季節の主要成分であると同時に高濃度時の原因物質であるとも言える。そこで以降の章では、観測結果に基づく冬季のNO₃⁻の生成条件、夏季のSO₄²⁻に関する臨海部での実態調査、及び、各季節における有機成分の変動特性について述べる。なお、ここで示したPM_{2.5}の日々の成分データについては吸湿特性に関する解析のためサブ(4)へ提供した。



図(3)-7 各季節における化学成分組成と日平均値が15 μg/m³以上となった日の化学成分組成。

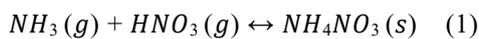
4.2 ガス態・粒子態の硝酸、アンモニア観測による硝酸アンモニウム生成条件の検討

2018年7月から2019年2月にかけての (a) ガス態の硝酸 (HNO_3) 濃度、(b) $\text{PM}_{2.5}$

(fNO_3^-) と $\text{PM}_{2.5-10}$ (cNO_3^-) 中の硝酸イオン濃度、及び、(c) 全硝酸に占める HNO_3 、 fNO_3^- 、 cNO_3^- の割合の推移を図(3)-8に示す。夏季は HNO_3 の濃度が高く、この期間における HNO_3 濃度の最大値は8月3日 14:00 の $0.3 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ (7.9 ppbに相当) であった。対照的に夏季の fNO_3^- は非常に低濃度であった。 cNO_3^- についても概ね低濃度で推移していたが、 fNO_3^- よりも濃度が高い傾向にあった。秋季から冬季にかけては HNO_3 と cNO_3^- は低濃度となり、 fNO_3^- 濃度の高い日が多くなった。ただし、連続して高い訳ではなく、高濃度のピークが度々出現する傾向が見られた。この期間における fNO_3^- 濃度の最大値は2月7日 12:00 の $0.43 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ ($26.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に相当) であった。この時、 $\text{PM}_{2.5}$ の質量濃度は $68.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と高かったが、 fNO_3^- はその約4割を占めていた。

後述するように、 NO_3^- の対イオンが NH_4^+ である場合には気温により安定度が異なるため、気温の高い夏季には粒子態の fNO_3^- のよりもガス態の HNO_3 が優勢である。また、 cNO_3^- については、 NaCl との反応によって粒子中に取り込まれることから、 $\text{PM}_{2.5-10}$ 中にある程度存在していると考えられる。

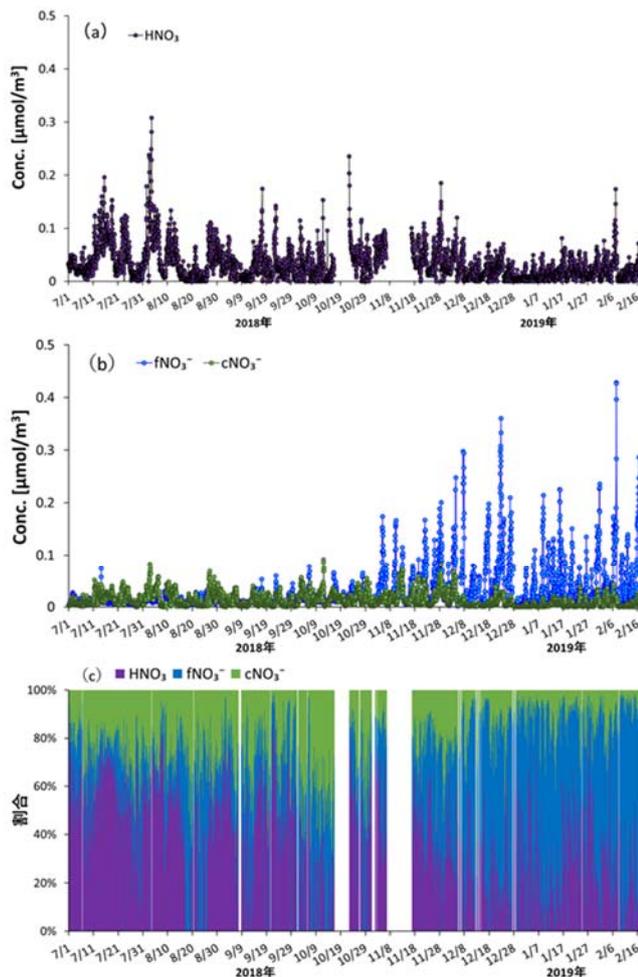
大気中での硝酸アンモニウム (NH_4NO_3) の生成は NH_3 と HNO_3 との反応による；



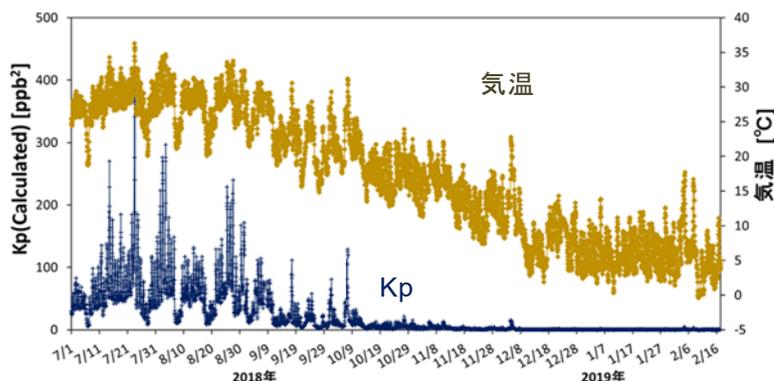
ここで、平衡定数 (K_p) は気温の関数として次の式で表される¹⁰⁾；

$$\ln K_p = 84.6 - (24220/T) - 6.1 \times \ln(T/298) \quad (2)$$

上記の (2) 式に基づく K_p の値は温度によって大きく変化する。図(3)-9は、本観測期間中の気温の変化と、気温を(2)式に代入することで求まる K_p の時間変化を示す。最高気温 (36.3°C) が観測された7月



図(3)-8 2018年7月から2019年2月における (a) HNO_3 、(b) $\text{PM}_{2.5}$ (fNO_3^-) と $\text{PM}_{2.5-10}$ (cNO_3^-) 中の NO_3^- 、及び、(c) HNO_3 、 fNO_3^- 、 cNO_3^- の占める割合。



図(3)-9 2018年7月から2019年2月にかけての気温と K_p の一時間値の推移。

23日12:00においてKpは431 ppb²であるのに対し、気温が20℃を下回る10月中旬以降においてはKpは10 ppb²以下となっていた。次に、実測されたHNO₃とNH₃の濃度積 ([HNO₃] × [NH₃]) の時間変化を図(3)-10に示す。濃度積は0~40 ppb²の範囲で増減を繰り返しているが、明瞭な季節変化は見られなかった。

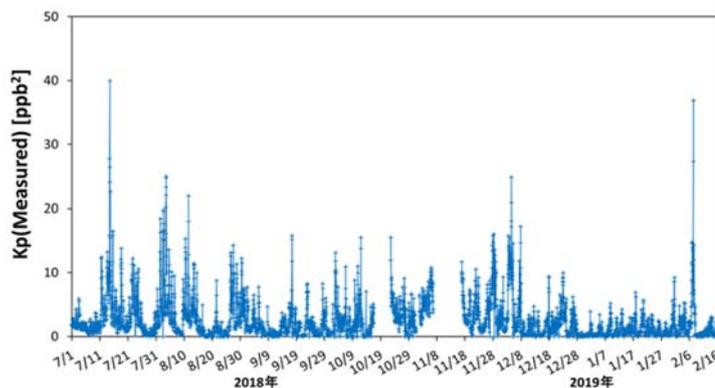
実測から得られる濃度積Kp (Measured) と気温から求めたKp (Calculated) との比の推移を図(3)-11に示す。Kp (Measured) がKp (Calculated) を上回る(比>1) 場合には、(1)で示した式において右向きの反応が優勢にあり、NH₄NO₃が生成されうる状況にあるといえる。比の推移をみると、7月から8月にかけての夏季においては1を下回っており、気温の高い状況下でガス態が優勢となっていることがわかる。一方、10月中旬以降では1を上回る日が増えており、硝酸アンモニウム粒子が生成される状況へシフトしていることがわかる。

硝酸アンモニウム粒子は潮解性を持つため、大気中の相対湿度 (RH) が硝酸アンモニウムの潮解相対湿度

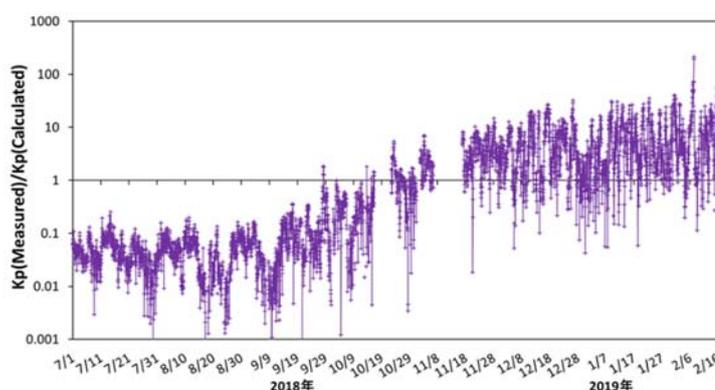
(Deliquescence relative humidity; DRH) を上回る時には潮解した状態にあると考えられる。DRHは気温の関数として次の式で表される¹⁰⁾;

$$\ln(\text{DRH}) = 723.7/T + 1.6954 \quad (3)$$

気温から求めたDRHと相対湿度 (RH) の時間変化の推移を図(3)-12に示す。夏季は湿度が高くRHがDRHを上回る状況にあったが、秋から冬にかけては空気の乾燥に伴いRHはDRHを下回ることのほうが多い状況へとシフトしている。ただし、秋冬季においても降雨前から降雨直後といった時にはRHがDRHを上回る湿度の高い状況になっていた。図(3)-8で示したように11月以降の寒候期にfNO₃⁻の割合が高くなっていることから、秋冬季においてRHがDRHを上回る状況にあるときには、NH₄NO₃粒子は潮解していると思われる。

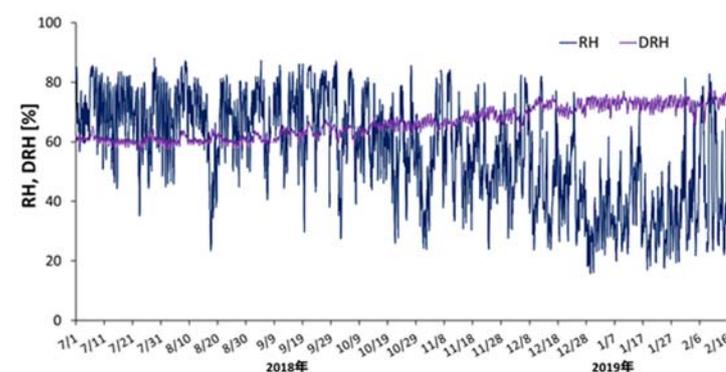


図(3)-10 2018年7月から2019年2月にかけて測定されたHNO₃とNH₃の濃度積の一時間値の推移。



図(3)-11 HNO₃とNH₃の観測値で求めた濃度積 Kp (Measured) と気温から求めたKp (Calculated) との比の推移。

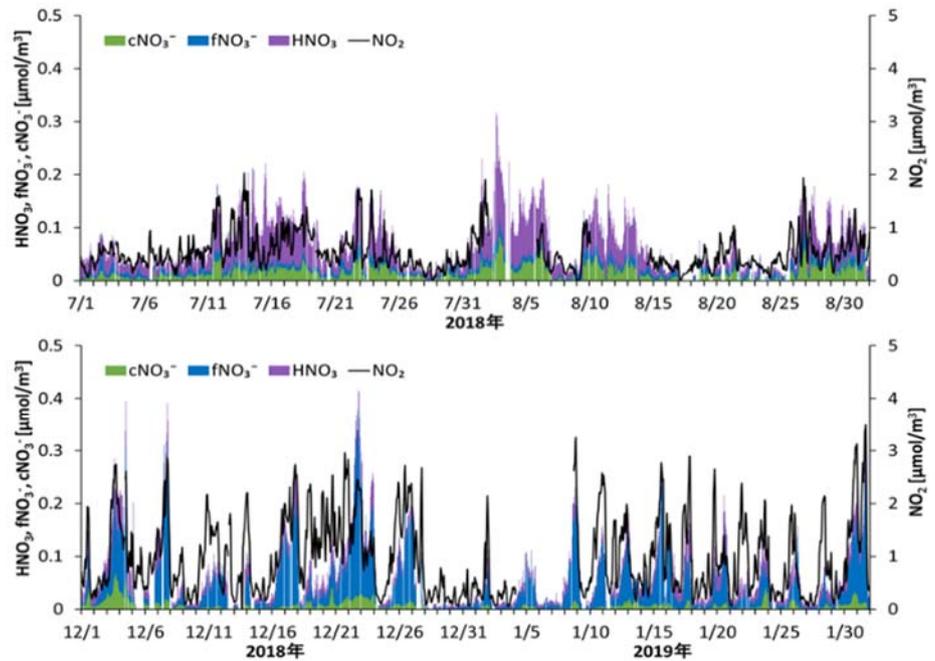
を上回る時には潮解した状態にあると考えられる。DRHは気温の関数として次の式で表される¹⁰⁾;



図(3)-12 2018年7月から2019年2月にかけて測定されたPM_{2.5}中のNO₃⁻濃度、相対湿度 (RH)、及び、硝酸アンモニウムの潮解相対湿度 (DRH)の一時間値の推移。

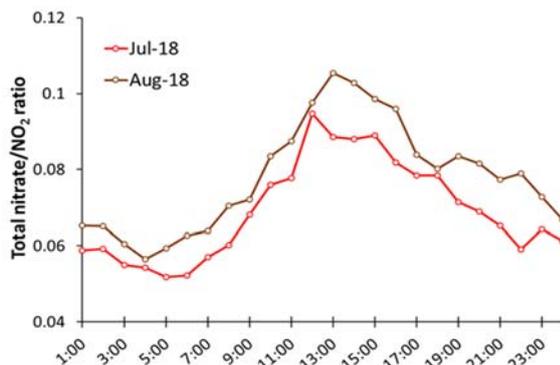
硝酸の生成過程を考察するために、総硝酸 ($c\text{NO}_3^- + f\text{NO}_3^- + \text{HNO}_3$) 濃度と前駆ガスである二酸化窒素 (NO_2) との関係性を調べた。図(3)-13に夏季(7-8月)と冬季(12-2月)に分けて時間変化を示す。 NO_2 と総硝酸の濃度比は、どちらの季節もおよそ0.1程度で推移していた。

夏季においてはガス態の硝酸(HNO_3)が優勢であった(図(3)-13上)。図(3)-14に示すように総硝酸/ NO_2 濃度比の日内変動は日中にピークが見られることから、OHと NO_2 との反応による HNO_3 の生成プロセスが優勢であることが示唆された。

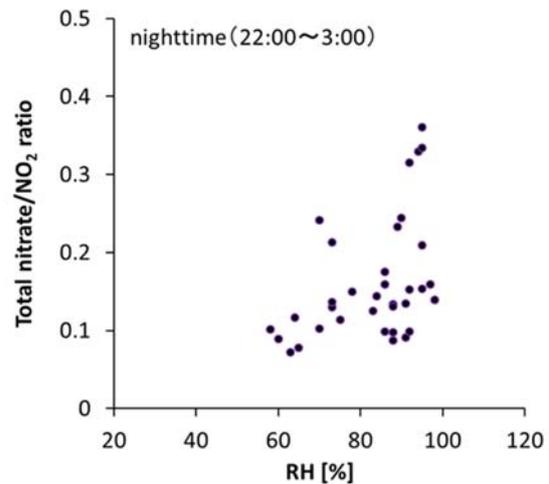


図(3)-13 総硝酸 ($c\text{NO}_3^- + f\text{NO}_3^- + \text{HNO}_3$) 濃度と NO_2 濃度の推移。(上)2018年7月～8月、(下)2018年12月～2019年1月。

冬季においては $\text{PM}_{2.5}$ 中の硝酸($f\text{NO}_3^-$)が優勢であった(図(3)-13下)。また、 $f\text{NO}_3^-$ 濃度が $0.16 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ ($\approx 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$)を超える高濃度日のみを抽出したところ、総硝酸/ NO_2 濃度比は日中に高いケースと夜間に高いケースのどちらもあった。図(3)-15に示すように総硝酸/ NO_2 濃度比が夜間に高いケースについては、相対湿度(RH)とともに濃度比が高くなる傾向にあった。このことは冬季の夜間における硝酸生成は NO_2 の酸化によって N_2O_5 を経由する生成プロセスの寄与を示唆している。一方、日中に出現する $f\text{NO}_3^-$ の高濃度はRHとの関係性は明瞭に見られなかった。夏季と同様の NO_2 とOHの反応による HNO_3 生成による寄与も考えられるが、冬季のOH濃度は夏季より低い。アンモニア存在下において NO_2 と H_2O との反応による硝酸と亜硝酸(HONO)の生成が促進される可能性もある¹¹⁾ことから、今後はアンモニアと硝酸のガス態・粒子態の高時間分解能測定に加えて HONO や関連する窒素化合物の測定を実施することで、冬季に発生する $f\text{NO}_3^-$ 急増現象に関するこれらの生成プロセスの寄与を明確にできる可能性がある。



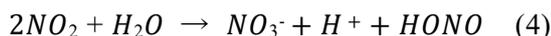
図(3)-14 総硝酸/ NO_2 濃度比の日内変動。



図(3)-15 2018年12月～2019年1月において $f\text{NO}_3^-$ の一時値が $0.16 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ を超えたときの相対湿度(RH)と総硝酸/ NO_2 濃度との関係。

2019年2月初旬におけるPM_{2.5}中のNO₃⁻濃度とNH₄NO₃生成に関連するガス成分濃度の時間変化を図(3)-16に示す。同じ期間の気象状況も示しており、dTについては東京タワーの250mと4mとの気温差で、逆転層形成の目安として使用した。2月4日と2月7日では類似した気象条件にあるにもかかわらず、NO₃⁻濃度の増加は2月7日のみ発生していた。その理由として2月4日はHNO₃濃度が非常に低いことが挙げられる。そのため、RHはDRHを超える湿潤な状況ではあるものの、NH₃とHNO₃の実測値から求めたKpは非常に小さくKp比は1を下回っていた。この事例のように、気象条件にかかわらずNH₄NO₃の生成が起こらない状況まで前駆ガス濃度を低減することで都市において発生する秋冬季のPM_{2.5}急増現象を抑えることが可能と思われる。

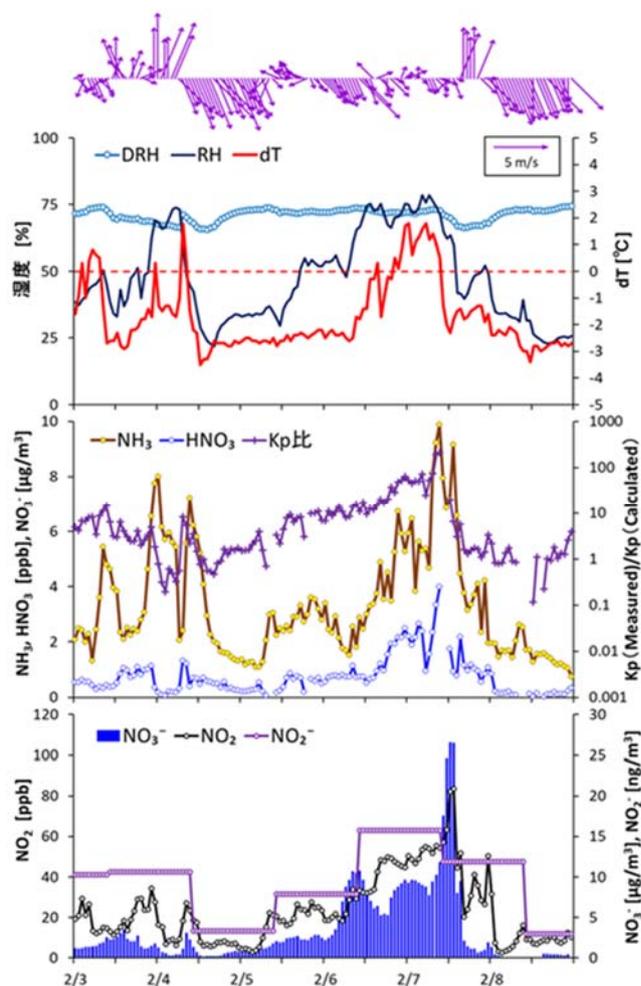
一方、2月7日は風が弱く、上空の気温のほうが地上よりも高い (dT > 0) ことから、逆転層が形成された状況でNH₃やHNO₃等の濃度が上昇したと考えられる。Kp比は1を大きく上回っていることからNH₄NO₃が生成される状況にあり、さらにRHがDRHを超えていることは、生成されたNH₄NO₃粒子が潮解する状況であった。ただし、これらの状況は2月7日の午前中に発生しているのに対し、NO₃⁻濃度が最も増加したのは2月7日の午後になってからである。NO₃⁻濃度が急増した2月7日の正午過ぎにはNO₂に対するNO₃⁻の濃度比が大きくなっていったことから、NO₂からNO₃⁻が生成される反応



が関与している可能性が考えられる¹¹⁾。図(3)-16下に示したPM_{2.5}中の亜硝酸イオン(NO₂⁻)濃度が2月7日に高くなっていることも、式(4)による反応が進んでいたことを支持する。先述したように、今後はガス態のHONOを含めた観測を拡充することでNO₃⁻の生成プロセスがより明確にできると考えられる。

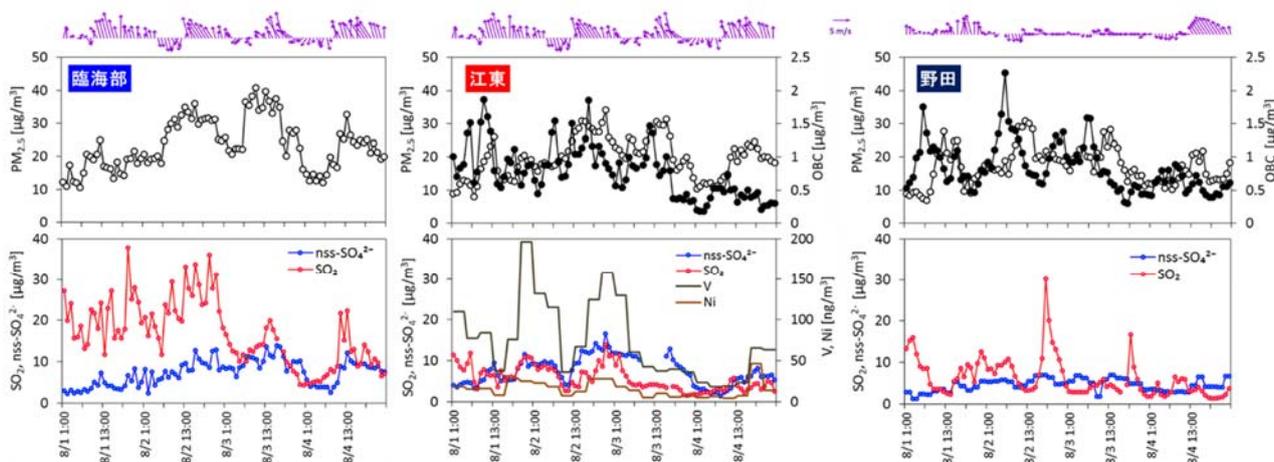
4.3 2018年夏季に観測された東京の湾岸部における硫酸イオンの挙動

2018年8月に臨海部、江東、野田で観測されたPM_{2.5}質量濃度の時間変化を図(3)-17に示す。この期間のPM_{2.5}は、日中に30~40 μg/m³程度に上昇し、夜間に10 μg/m³程度まで低下する日変化をしていた。東京管区气象台の風向・風速を臨海部と江東の図と一緒に示した。野田については、現地で測定した風向・風速データを示した。都心では日中から夜間にかけて南風が卓越し、深夜から日の出前に弱い北風となる規則的な日変化となっていたことから海陸風が発達していたと思われる。一方、野田では都心とは風のパターンが異なっており、8月1日の日中は南風が卓越していたが、8月2日の午後からは弱い東風となり、8月4日には夜間に北風、日中に南風が卓越する海陸風のパターンとなった。野田の位置する関東平野内陸部では鹿島灘からの海風の侵入もあるため、その影響を受けたのかもしれない。江東と野田については、OBCの測定も実施しており、8月1日~3日にかけては0.5~2.5 μg/m³の範囲で変動してい



図(3)-16 2019年2月の観測結果。上から順に、東京管区气象台の風向風速、江東における相対湿度(RH)と潮解相対湿度(DRH)、東京タワーの250 mと4 mとの気温差(dT)、江東におけるNH₃、HNO₃濃度とKp比、及び、NO₂、NO₃⁻、NO₂⁻濃度。NO₂⁻については、24時間採取のフィルターを分析した結果である。

た。野田のOBCは早朝のピークが顕著にみられ、夕方から夜間にかけても濃度が上昇していた。江東のOBCについても早朝のピークと夜間の濃度上昇が見られた。朝夕の濃度上昇はラッシュアワーの時間と対応しており自動車排ガスの影響を受けたと思われる。



図(3)-17 2018年8月における臨海部、江東、野田の観測結果。

図(3)-17の下段にはそれぞれの地点で測定した SO_2 と nss-SO_4^{2-} の時間変化を示す。ここで nss-SO_4^{2-} 濃度は、臨海部と野田に関してはテープロ紙を分析した結果を用いた。江東についてはACSAで測定した SO_4^{2-} のデータに対し、フィルタ分析で得られた Na^+ データを用いて nss-SO_4^{2-} を算出した。この期間の江東のテープロ紙はサブ(2)の協力で無機元素成分の分析に使用した。4時間分のテープロ紙を1つの試料に合わせて分析した結果のうち、バナジウム(V)とニッケル(Ni)を図中に示す。臨海部については、 SO_2 が8月1~3日にかけて $12 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (5~15 ppb)と高く、近傍の発生源の影響を強く受けていると考えられた。また、 SO_4^{2-} は8月1日の時点では $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であったが徐々に増加し、8月3日には $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える状況に至った。この期間の光化学オキシダント濃度は100 ppbを越える高濃度であったことから、大気中の光化学反応により SO_2 から SO_4^{2-} へと徐々に粒子化が進んだと思われる。江東については、 SO_2 は臨海部のような高濃度ではなかったが、8月2日と8月3日の夜間にピークが見られた。 SO_4^{2-} に関しては8月2日の午前中の北風時に一時的な濃度低下があるものの、それ以外は臨海部とほぼ同じ変動を示した。

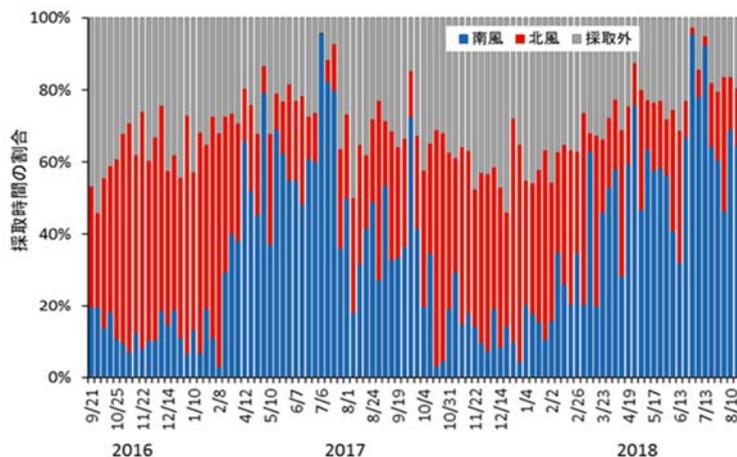
重油燃焼の指標とされるVについては、 SO_2 と同様に8月2日と8月3日の夜間に明瞭なピークを示した。どちらも南風が卓越しており、臨海部の SO_2 濃度も高いことから船舶等の影響が示唆される。ただし、OBCの濃度変化についてはVと同期しておらず、名古屋の解析で見られたような船舶由来のOBCの影響については不明瞭だった。船舶排出物質に関しては、2020年1月に燃料油中の硫黄濃度規制値が3.5%から0.5%へと強化されることになっている。この規制強化による $\text{PM}_{2.5}$ 汚染の改善効果や船舶の寄与を定量的に評価するためには、船舶由来の排出量の変化による大気濃度の応答を捉える必要がある。したがって、臨海部~湾岸地域におけるOBCの測定や無機元素分析等を含む継続的なモニタリングが今後も重要である。

4.4 風向別に捉えたPM_{2.5}中有機成分組成の特徴と発生源に関する考察

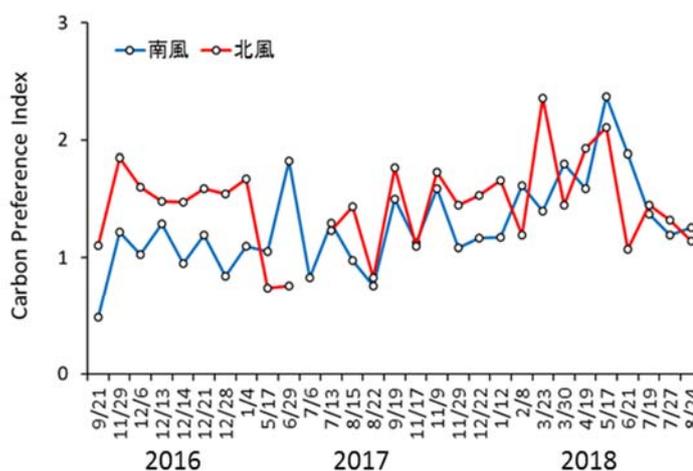
江東において風向別にサンプリングを実施し、PM_{2.5}中の有機成分を分析した。なお、有機マーカ分析結果を用いたPMF解析については、サブ(2)で報告しているのをご参照されたい。

図(3)-18に、採取期間におけるそれぞれの風系別の稼働時間の割合を示した。秋季～冬季では北風と採取外の割合が多く、春季～夏季は南風の割合が高かった。なお、採取外には南北風以外の風向の場合と、1.0 m/s 以下の弱風の場合も含まれている。

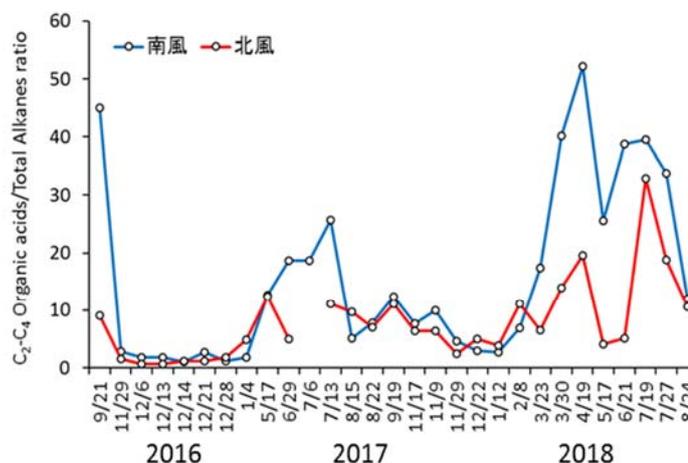
図(3)-19に、C₂₁～C₃₅を対象に算出した炭素優位性指標(Carbon Preference Index; CPI)¹²⁾を風向別に示す。CPIは炭素数が奇数の直鎖アルカン類の総和を偶数の直鎖アルカン類の総和で除した値であり、化石燃料と植物由来の寄与を評価する指標である。一般に、高等植物由来の直鎖アルカンは強い奇数優位性を示すのに対して石油・石炭など化石燃料燃焼由来の直鎖アルカンは奇数優位性をもたない。これらの特徴から、CPIが1に近いほど人為由来の影響を強く受けているとされる¹³⁾。2016年と2017年の冬季においては、南風のCPIは1程度であった。また、北風のCPIは常に南風よりも大きい値をとる傾向にあった。これらの結果から、冬季の南風卓越時には化石燃料関連の発生源の影響を強く受けることでCPIが1程度で推移し、北風卓越時には植物由来の発生源の寄与が加わって1よりも大きい値となると解釈できる。図には示していないが、各サンプルの炭素数ごとの濃度をみると、南風の場合にはC₂₀～C₂₆の濃度が高く、北風の場合にはC₂₇、C₂₉、C₃₁といった奇数アルカンの濃度が高いケースが多かった。直鎖アルカンの低沸点側の排出が大きいのは、ディーゼル車や船舶補機と報告されている¹⁴⁾。また、C₂₉、C₃₁、C₃₃の優位性は葉のワックス成分の特徴である。これらは植物の不完全燃焼によっても放出される¹⁵⁾ことから、バイオマス燃焼の寄与による可能性もある。



図(3)-18 2016年から2018年にかけて江東で実施したウィンドセクターによる風向別サンプリングの採取時間の割合。



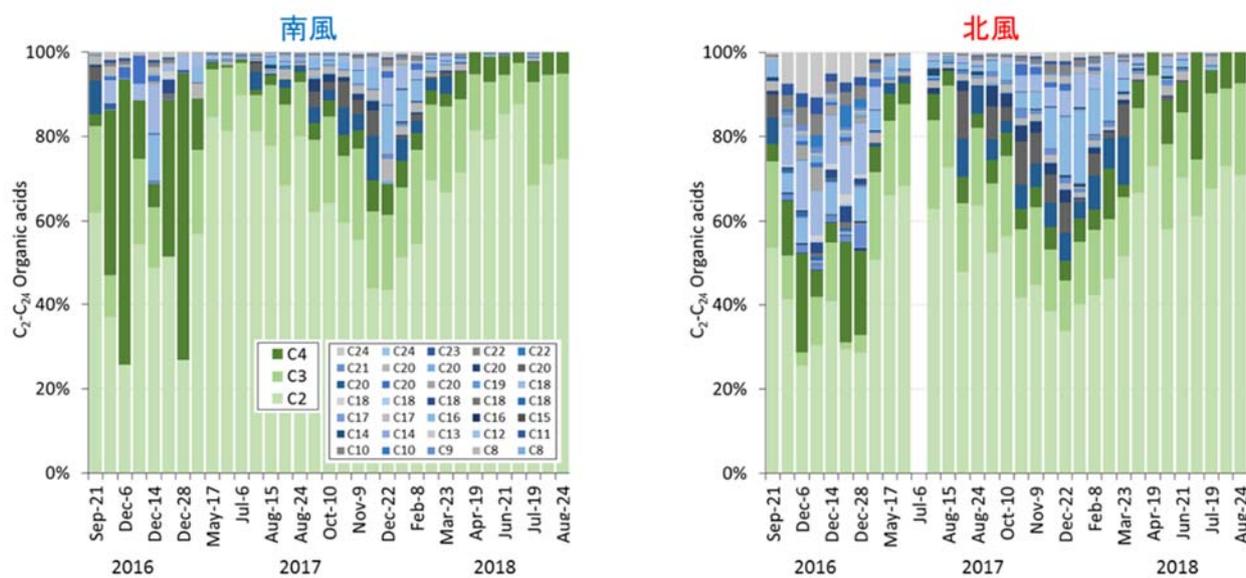
図(3)-19 C₂₁～C₃₅の直鎖アルカンから求めた風向別のCPI。



図(3)-20 C₂₁～C₃₅の直鎖アルカンの総和に対するC₂～C₄ジカルボン酸の濃度比。

次に有機酸の分析結果を用いて、PM_{2.5}中有機物の酸化の状況について検討した。低分子のカルボン酸は、オゾン等の光化学反応生成物と関連がある¹⁶⁾。一方、アルカン類は一次排出物質であり、酸化分解により生成されることはなく、光化学反応によって二次生成されることもない。そこで、直鎖アルカンの総和に対するジカルボン酸の濃度比をとることで、PM_{2.5}中有機物の酸化の度合いを示した。図(3)-20にC₂₁~C₃₅の直鎖アルカンの総和に対するC₂~C₄ジカルボン酸の濃度比を風向別に示す。2016年と2017年の冬季については濃度比が非常に小さく、南北差がほとんどなかった。一方、2017年の7月は南風のときに濃度比が高くなっていたが、8月には差が見られなかった。2018年の春季においては南風時に濃度比が非常に大きい値となっていた。2018年の3月~4月にかけては全国的に越境汚染とみられる高濃度のPM_{2.5}が観測されたので、この時期に濃度比が高かったのは、遠方からの輸送過程において酸化が進んだPM_{2.5}を含む空気塊の影響を受けた結果と思われる。

PM_{2.5}中のC₂~C₂₄の有機酸成分の割合を図(3)-21に示す。本研究で分析した有機酸全体に占めるC₂~C₄の割合は夏季に大きく、C₂(シュウ酸)とC₃(マロン酸)で90%以上を占めることがわかる。一方、冬季においてはC₅以上の有機酸の占める割合が大きく、特に北風で顕著であった。サブ(2)で実施したPMFの結果も踏まえると、冬季はバイオマス燃焼の影響を受けた気塊が北から湾岸部まで到達していると考えられる。成分として特徴的だったのは、冬季の北風でC₁₆(パルミチン酸)やC₁₈(ステアリン酸)の占める割合が大きいことである。パルミチン酸はこれまで都市大気で検出された例はある¹⁷⁾が、発生源としては調理のほか、野焼きやタバコと多岐に渡って報告されている。また、埼玉における観測ではパルミチン酸の寄与は暖候期に大きいことが報告されており、レセプターモデルによる解析から都市部のローカルな影響を受けた有機粒子と分類されている¹⁸⁾。本研究の結果では、冬季の北風時に寄与が大きくなっていることから、埼玉の観測結果とは傾向が異なっていた。



図(3)-21 江東における風向別のC₂~C₂₄有機酸の成分組成。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究では、PM_{2.5}の連続測定と化学成分分析により各季節に発生する高濃度について要因を考察した。冬季においては、特別に測定したガス態・粒子態の硝酸とサブ(1)の観測により得られたガス態・粒子態のアンモニアとを用い、都市域で発生するPM_{2.5}の濃度急増現象について、気象条件を含めて要因を考察した。その結果、ガス態の硝酸とアンモニアの実測値と気温から算出される平衡濃度積の比が季節によって大きく変動し、11月～2月に硝酸アンモニウム粒子が生成されうる状況になることがわかった。また、夏季はガス態の硝酸がほとんどを占めており、硝酸の前駆体である二酸化窒素と総硝酸の濃度比は日中にピークを持つ日内変動を示していたことから、光化学生成による生成が優勢であると考えられた。冬季についてはPM_{2.5}中の硝酸イオンが優勢であった。冬季の高濃度日では夜間において相対湿度が高い時に総硝酸/二酸化窒素比が高くなる傾向が見られたことから、二酸化窒素の酸化により五酸化二窒素を経て硝酸が生成されるプロセスの寄与が考えられた。一方、冬季の高濃度日には相対湿度が高い状況において、日中にPM_{2.5}中の硝酸イオン濃度が急増する事例も見られた。このような事例については、これまで知られている主要な生成プロセス以外についても検討していく必要がある。

夏季においては、臨海部での観測を実施することで、東京湾周辺の発生源の影響や海風によって輸送されるPM_{2.5}の実態を捉えることができた。臨海部ではSO₂濃度が高く、周辺の発生源の影響を強く受ける状況にあった。また、高濃度の光化学オキシダントが発生するような晴天が続く気象条件においてSO₄²⁻濃度が徐々に上昇していたことから、光化学反応による粒子化が進んでいると考えられた。サブ(2)の協力によりテープろ紙の無機元素分析を実施し、時間分解能を高めた指標性無機元素成分のデータを併せて解析した結果、南風卓越時に重油燃焼の影響が都市湾岸域へ及んでいることがわかった。

風向別に採取したPM_{2.5}試料を用いて指標性有機化合物を分析することで、各季節における風向ごとの発生源寄与を考察した。化石燃料由来の直鎖アルカンは南風で高く、植物由来の直鎖アルカンは北風で高くなる傾向にあり、冬季に顕著であった。サブ(2)で実施したPMF解析の結果と併せて解釈すると冬季の北風時にバイオマス燃焼の寄与が高まっていることが示唆された。また、炭素数が2～4の低分子ジカルボン酸は夏季の南風時に寄与が大きく、光化学反応による酸化分解が進んでいることが示唆された。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

本研究で得られた都市の硝酸アンモニウム生成に関する知見は、平成29～平成30年度に東京都環境局が開催した「東京都大気中微小粒子状物質検討会」(座長 坂本和彦)においても活用された。また、本研究で検討した有機物分析方法によって2015年度に採取したPM_{2.5}試料の分析を実施し、同検討会におけるレセプターモデルを用いた解析に活用された。

<行政が活用することが見込まれる成果>

都市の冬季に発生する硝酸アンモニウムに起因するPM_{2.5}の急増現象について、硝酸ガスやアンモニアガスの測定結果に基づき硝酸アンモニウム粒子が生成されうる状況にあるかどうかの判断基準を濃度積によって示した。これによりPM_{2.5}急増現象の発生を抑えるために必要な条件も明確化された。

本研究の中で実施したPM_{2.5}の化学成分自動分析装置のデータ検証については、環境省が実施するPM_{2.5}モニタリング事業において全国に展開する同等の装置のデータ精度の向上にも寄与する。また、サブ(2)の協力で得られたテープろ紙分析による無機元素分析の結果についても、今後、データを蓄積していくことで同事業における無機元素連続分析装置の検証に活用できる。

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) 岩本洋子、関根広貴、齊藤伸治、三浦和彦、西川雅高、永野勝裕、長田和雄：エアロゾル研究、33(4)、238-247 (2018), 光散乱式粒子計測器を用いたPM_{2.5}吸湿特性の連続計測—2016年12月の高濃度事例を交えて—
- 2) Itahashi, S., Yamaji, K., Chatani, S., Hisatsune, K., Saito, S., Hayami, H.: Atmosphere, 9(12), 488 (2018), Model Performance Differences in Sulfate Aerosol in Winter over Japan Based on Regional Chemical Transport Models of CMAQ and CAMx.
- 3) Osada, K., Saito, S., Tsurumaru, H., Hoshi, J.: Atmospheric Environment, 206, 218-224 (2019), Vehicular exhaust contributions to high NH₃ and PM_{2.5} concentrations during winter in Tokyo, Japan.

<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・ポスター発表(学会等)

- 1) 齊藤伸治、星 純也、長田和雄：第34回エアロゾル科学・技術研究討論会(2017)
「都市における大気中窒素化合物の連続観測」
- 2) 齊藤伸治：第58回大気環境学会年会、特別集会1「PM_{2.5}高濃度の地域別特徴と近年の動向」(2017)
「関東におけるPM_{2.5}の特徴」
- 3) 齊藤伸治、星 純也、池盛文数、長田和雄：第58回大気環境学会年会(2017)
「関東平野におけるPM_{2.5}化学成分の特別観測—2016年冬季の高濃度事例解析—」
- 4) 星 純也、齊藤伸治：第35回エアロゾル科学・技術研究討論会(2018)
「東京都におけるPM_{2.5}中の有機指標成分の通年観測」
- 5) 齊藤伸治、星 純也、長田和雄：第35回エアロゾル科学・技術研究討論会(2018)
「東京におけるPM_{2.5}中水溶性有機炭素及び有機化合物の特徴」
- 6) 齊藤伸治、長田和雄、鶴丸 央、星 純也：第59回大気環境学会年会(2018)
「都内で観測されたPM_{2.5}の冬季高濃度時における硝酸ガス・粒子の関係」
- 7) 速水 洋、齊藤伸治、長谷川就一：第59回大気環境学会年会(2018)
「高時間分解自動モニタで捉えた関東南部におけるPM_{2.5}炭素成分の時間・空間変動」
- 8) 山地一代、茶谷聡、北山響、板橋秀一、斎藤正彦、滝川雅之、森川多津子、神田勲、渡邊茂、櫻井達也、嶋寺光、浦西克維、藤原禅、菅田誠治、桐山悠祐、秦寛夫、齊藤伸治、山神真紀子、池盛文数、久恒邦裕、長田和雄、速水洋：第59回大気環境学会年会(2018)
「2016年12月に観測されたPM_{2.5}濃度上昇のモデル再現性について」

(3) 出願特許

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) 特別講演会「PM_{2.5}濃度の地域性と局地性」(齊藤伸治)(平成28年度名古屋市環境科学調査センター・調査研究発表会と合同、2017年2月10日午後、名古屋栄ガスホール、入場者数約70名)
- 2) ふしぎ祭エンス「東京におけるPM_{2.5}汚染」(パネル展示)、2017年4月23日、日本科学未来館、ブース入場者数約170名

- 3) 東京都環境科学研究所一般公開「東京におけるPM_{2.5}汚染」(パネル展示)、2017年7月22日、東京都環境科学研究所、来場者数約580名

(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

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 環境省：大気汚染の状況 資料編、p. 22、2018.
- 2) 齊藤伸治、増田龍彦、松永壮、上野広行：東京都環境科学研究所年報(2014)、2-6 (2014)、2013年夏季におけるPM_{2.5}高濃度現象.
- 3) 長谷川就一、米持真一、山田大介、鈴木義浩、石井克巳、齊藤伸治、鴨志田元喜、熊谷貴美代、城裕樹：大気環境学会誌、49(6)、242-251 (2014)、2011年11月に関東で観測されたPM_{2.5}高濃度の解析
- 4) 長田和雄、上口友輔、山本重一、桑原昇平、Pan Xiaole、原由香里、鶴野伊津志：エアロゾル研究、31、203-209 (2016)、大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置(ACSA-12)とデニューダー・フィルタ法による大気エアロゾル粒子の粒径別イオン成分濃度の比較
- 5) 東京都環境局：平成30年度第2回大気中微小粒子状物質検討会 資料2-3 (2018)
- 6) 中坪良平、堀江洋佑、瀧本充輝、松村千里、平木隆年：エアロゾル研究、33、175-182 (2018)、瀬戸内海沿岸部において1時間ごとに観測したPM_{2.5}化学成分の解析
- 7) 田中茂：大気環境学会誌、41(2)、A14-A26 (2006)、拡散スクラバー法を用いた大気汚染ガスの計測技術
- 8) 速水洋、藤田慎一：大気環境学会誌、39、77-88 (2004)、デニューダー・フィルタパック法により測定した半揮発性無機イオン成分の濃度の実態とガス・粒子分配
- 9) Sadanaga, Y., Yuba, A., Kawakami, J., Takenaka, N., Yamamoto, M., Bandow, H.: Analytical Sciences, 24, 967-971 (2008), A Gaseous Nitric Acid Analyzer for the Remote Atmosphere Based on the Scrubber Difference/NO-Ozone Chemiluminescence Method
- 10) Seinfeld, J. H., Pandis, S. N.: Atmospheric Chemistry and Physics. pp. 473 (2006)
- 11) Li, L., Duan, Z., Li, H., Zhu, C., Henkelman, G., Francisco, J.S., Zeng, X.C.: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 115 (28), 7236-7241 (2018), Formation of HONO from the NH₃-promoted hydrolysis of NO₂ dimers in the atmosphere.
- 12) 河村公隆：有機エアロゾル、秋元肇、河村公隆、中澤高清、鷺田伸明：対流圏大気の化学と地球環境、学会出版センター、p.147-152、2002.
- 13) Simoneit, B.R.T., Chester, R., Eglinton, G.: Nature, 267, 682-685 (1977), Biogenic lipids in particulates from the lower atmosphere over the eastern Atlantic
- 14) 上野広行、横田久司、石井康一郎、秋山薫、齊藤伸治、内田悠太、鈴木智絵：東京都環境科学研究所年報(2012)、134-136 (2012)、誘導体化-加熱脱着GC/MSによるPM_{2.5}中有機成分の分析
- 15) Simoneit, B.R.T.: Applied Geochemistry, 17(3), 129-162 (2002), Biomass burning -a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion-
- 16) Kawamura, K., Kasukabe, H.: Atmos. Environ., 30, 1709-1722 (1996), Sources and reaction

pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in Arctic aerosols: one year of observations

- 17) 上野広行、秋山 薫、齊藤伸治：東京都環境科学研究所年報（2014），7-13，（2014），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
- 18) 熊谷貴美代、飯島明宏：環境省環境研究総合推進費終了研究等成果報告書，p.60（2017），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

II-4 PM_{2.5}質量濃度に与える吸湿性粒子の影響評価

東京理科大学理学部第一部物理学科 三浦 和彦

<研究協力者>

広島大学大学院統合生命科学研究科 岩本 洋子

東京理科大学環境安全センター 西川 雅高

東京理科大学工学部教養 永野 勝裕

東京理科大学理学部第一部物理学科 森 樹大

平成28～30年度累計予算額：13,647千円

(うち平成28年度：4,549千円、平成29年度：4,549千円、平成30年度：4,549千円)

[要旨]

PM_{2.5}に含まれる水分を準リアルタイムで推定するため、光散乱式粒子計数器 (Optical particle counter; OPC) を用いた吸湿特性観測システムを構築した。OPCで計測される直径0.3～2.0 μmの粒子をPM_{2.5}相当とし、体積濃度 ($V_{0.3-2.0}$) を除湿後と非除湿で交互に測定した。観測は、関東平野南部の内陸部 (千葉県野田市) と沿岸部 (東京都江東区) において2016年初冬季から2018年秋季まで行った。相対湿度と $V_{0.3-2.0}$ の成長率の関係を、 κ -Köhler理論に基づく以下の式と吸湿性パラメータ (κ_v) を用いて分析した。

$$\frac{V_{\text{total,PM2.5}}}{V_{\text{dry,PM2.5}}} = \frac{V_{\text{dry,PM2.5}} + V_{\text{w,PM2.5}}}{V_{\text{dry,PM2.5}}} = 1 + \frac{\text{RH}}{100 - \text{RH}} \kappa_v$$

吸湿特性観測システムから得られた κ_v の平均値は、体積変化のみに着目した解析では、江東で0.33 (夏季) と0.22 (冬季)、野田で0.31 (夏季) と0.18 (冬季) と見積もられた。吸湿性が高く粗大側に優先的に存在する海塩粒子の影響を考慮するため、個数粒径分布変化を考慮した解析を試みた結果、江東では κ_v の平均値が 0.40 ± 0.11 と求められた。この値は、化学成分から推算される κ_v の値 (0.24～0.49) と近い値であった。濃尾平野で得られたPM_{2.5}化学成分から推算される κ_v の値は、0.3～0.4の範囲を推移し、関東平野で得られた値と類似していた。これらの結果から、沿岸部に位置する都市域では、吸湿特性観測システムから得られた κ_v の平均値 (0.40) を水分影響補正に用いることができると考えられた。OPCを用いた吸湿特性観測システムは、取り扱いが容易なため長期間にわたる多点同時観測に適している。将来的には、都市域のみでなく離島や遠隔地など複数の観測地点で同様の観測を行えば、地域や季節的に代表的な吸湿性パラメータを得ることで、PM_{2.5}の水分影響補正について精緻化が期待される。

[キーワード]

吸湿特性、光散乱式粒子計数器、関東平野、時別データ、吸湿成長パラメータ

1. はじめに

大気中の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) は、質量濃度が高い場合にヒトへの健康影響が懸念される。そのため、環境基準が2009年に制定され、質量濃度の観測網が整備されつつある。各自治体は、大気汚染常時監視測定局 (以下では常時監視局と表記する) において測定される午前中 (05時～12時) のPM_{2.5}質量濃度の1時間値をもとに、午後が高濃度が予測される場合に注意喚起を行う。しかしながら、常時監視局において自動測定機により計測される1時間値は、フィルタ捕集した粒子状物質を秤量する標準測定法との等価性を評価することが困難なため、その信頼性が保証されていない。また、常時監視局に導入

されている自動測定機のほとんどがベータ線吸収法による機器であり、その仕組みから水分による正の誤差が測定値に含まれる可能性が避けられない。この正の誤差は、特に湿度が高くなる早朝に生じやすい。そのため、自動測定機には加熱法、除湿管法、湿度補正計算法など様々な対応法が組み込まれているが、大気エアロゾル粒子の吸湿特性に基づく科学的な補正であるかについては懸念事項である。

大気エアロゾル粒子の粒径は、環境の相対湿度（RH）の増加に伴い吸湿成長することが知られている。吸湿成長に伴い、粒子の質量も増加する。例えば、PM_{2.5}を構成する主な無機塩である硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化ナトリウムは、それぞれRHが80%、62%、75%で潮解し、さらにRHが上昇すると急激に吸湿成長する（例えばTang、1996）¹⁾。有機物については、潮解性を有するものと有さないものが存在する（Chan et al.、2008）²⁾。また、RHの増減に対して粒子質量が可逆的に増減しない、いわゆるヒステリシス効果が存在する。標準測定法において、ヒステリシス効果がフィルタの秤量結果に及ぼす影響については環境省（2007）³⁾により調査されている。吸湿性や潮解・風解性の影響をできるだけ取り除くために、標準測定法においては、温度21.5±1.5°C、RH35±5%で24時間以上コンデューションしたものを恒量とみなし、秤量する。PM_{2.5}を構成する主な無機塩については、湿度35%以下では吸湿成長の影響は見られない。

常時監視局等においてPM_{2.5}質量濃度の1時間値を得るために利用されるベータ線吸収法やフィルタ振動法、光散乱法は、標準測定法による調湿条件を満たしていない状態での測定手法であるため、測定値に水分が含まれる。1時間値に標準測定法と等価な信頼性を付与するには、水分影響を取り除くための補正式が必要である。また、1時間値の速報性という観点から、補正式はなるべく簡便な方が良い。例えば、ベータ線吸収法によるPM_{2.5}連続モニタとして開発されたPM712（紀本電子工業）は、スマートカルクと呼ばれる次式を用いて標準測定法で得られる値に合うようにPM_{2.5}測定値を補正している（紀本電子工業、2007）⁴⁾。

$$\frac{M_{\text{total,PM2.5}}}{M_{\text{dry,PM2.5}}} = \frac{M_{\text{dry,PM2.5}} + M_{\text{w,PM2.5}}}{M_{\text{dry,PM2.5}}} = 1 + a \times \exp\left(\frac{\text{RH}}{100} \times b\right) \quad (1)$$

ここで、 $M_{\text{total, PM2.5}}$ は与えられたRHにおけるPM_{2.5}の全粒子質量、 $M_{\text{dry, PM2.5}}$ は乾燥状態での粒子質量、 $M_{\text{w, PM2.5}}$ は水分量、 a および b は国内外で蓄積した標準測定法と自動測定法との比較データに基づく係数で、それぞれ0.010と6.000が使用されている。これらの係数は経験的な回帰式として求められているが、理論的な背景はない。また、式(1)を粒子体積で表すと、

$$\frac{V_{\text{total,PM2.5}}}{V_{\text{dry,PM2.5}}} = \frac{V_{\text{dry,PM2.5}} + V_{\text{w,PM2.5}}}{V_{\text{dry,PM2.5}}} = 1 + \rho \left(a \times \exp\left(\frac{\text{RH}}{100} \times b\right) \right) \quad (2)$$

となる。ここで、 $V_{\text{total, PM2.5}}$ は与えられたRHにおけるPM_{2.5}の全粒子体積、 $V_{\text{dry, PM2.5}}$ は乾燥状態での粒子体積、 $V_{\text{w, PM2.5}}$ はPM_{2.5}に含まれる水分の体積、 ρ は乾燥状態でのPM_{2.5}の密度である。

一方Snider et al. (2016)⁵⁾は、エアロゾル粒子の吸湿性を単一の吸湿成長パラメータ κ (Petters and Kreidenweis, 2007)⁶⁾で表す κ -Köhler理論に基づき、PM_{2.5}の乾燥状態 ($V_{\text{dry, PM2.5}}$) と吸湿状態 ($V_{\text{total, PM2.5}}$) の体積比を次式で表した。

$$\frac{V_{\text{total,PM2.5}}}{V_{\text{dry,PM2.5}}} = \frac{V_{\text{dry,PM2.5}} + V_{\text{w,PM2.5}}}{V_{\text{dry,PM2.5}}} = 1 + \frac{\text{RH}}{100 - \text{RH}} \kappa_v \quad (3)$$

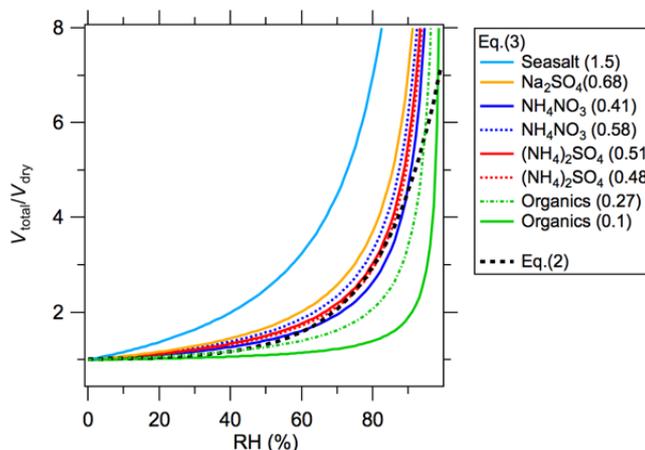
式(3)はRHと吸湿成長率の関係を化学組成に依存する単一のパラメータ κ_v で表せるという利点がある。PM_{2.5}の主な成分の未飽和 (RH<100%) 条件下における κ_v の報告値について表(4)-1にまとめた。混合物の κ_v は、各物質の κ_v 値に体積割合を乗じたものの線型結合で表すことができる。

図(4)-1に式(2)および式(3)で求めたRHと体積成長率の関係を示した。スマートカルクから求められ

る曲線（式(2)；太破線）は、RHが90%以下のとき κ -Köhler理論から得られる硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウムなどの無機塩の曲線とよく一致したが、RHが90%を超えると無機塩と比較して吸湿成長率が小さいことが見て取れる。スマートカルクはPM712を用いたPM_{2.5}質量測定において標準測定法と等価な値を算出するために用いられているが、RHが極めて高いときは算出値が実際と比べて過大に評価される可能性がある。

表(4)-1 PM_{2.5}に含まれる主な物質の吸湿成長パラメータ (κ_i) の値

物質	未飽和での κ_i 値
海塩	1.5
硫酸ナトリウム	0.68
硝酸アンモニウム	0.41-0.58
硫酸アンモニウム	0.48-0.51
有機物	0.1-0.27



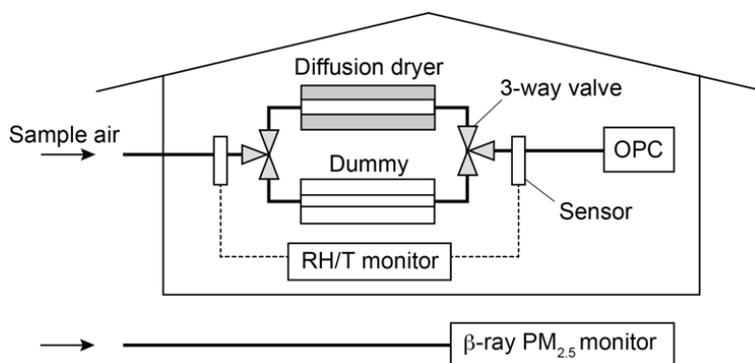
図(4)-1 RHと吸湿成長率の関係

2. 研究開発目的

PM_{2.5}に含まれる水分について調査した既往研究は、主にフィルタに捕集された粒子の質量や化学成分を基に議論がなされていた。フィルタ捕集などの集積的な方法では、捕集過程における吸湿や蒸発、ガス成分の吸着、易揮発成分の揮散による質量変化が懸念されるが、これらの履歴を把握することは困難である。一方、光散乱式粒子計数器 (Optical particle counter; OPC) などの非集積的な方法であれば、捕集後のガス成分の吸着や易揮発成分の揮散を考慮せず、水分による吸湿成長のみに着目できる。また、大気エアロゾル粒子の吸湿特性に基づく科学的な補正方法を提案できれば、PM_{2.5}の1時間値の評価方法の改善に貢献できる。サブテーマ(4)では、OPCを用いた吸湿特性観測システムを構築し、南関東の内陸部と港湾部の2地点における粒子体積のモニタリングを通してPM_{2.5}に含まれる水分量を準リアルタイムに把握すること、および、観測値から κ -Köhler理論に基づいた科学的かつ簡便な水分影響補正式を提案することを目的とした。

3. 研究開発方法

大気エアロゾルの粒子体積モニタリングは、サブテーマ(3)と共同で南関東の内陸部に位置する東京理科大学野田キャンパス1号館(4階建)屋上(千葉県野田市)と、港湾部に位置する東京都環境科学研究所(東京都江東区)6階大気観測室において行った。以降、観測サイトをそれぞれ野田、江東と表記する。両サイトにおいては、粒子体積のモニタリングと近接した場所で、サブテーマ(3)により、ベータ線吸収法 (PM712、紀本電子工業) によるPM_{2.5}質量濃度計測と気象観測が行われた。PM712から得られるPM_{2.5}質量濃度は、スマートカルク(式(1))により水分影響が補正さ



図(4)-2 吸湿特性観測システムの概要 (除湿と非除湿の比較)

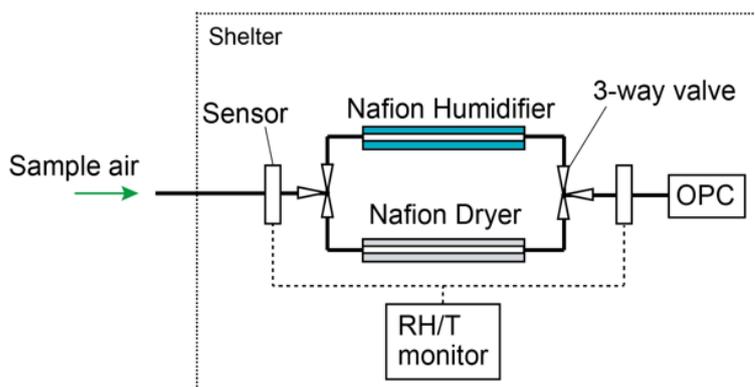
れており標準測定法と等価性を有すると考えられる。サブテーマ(4)では、PM_{2.5}の吸湿特性を把握するため、OPC (KC-01E、 リオン) を用いた観測システムを構築した。OPCは、粒子による光散乱を利用して、粒子の粒径や数濃度を浮遊状態のまま連続的に測定する装置である。本研究で用いたOPCの試料大気流量は0.5 L min⁻¹、測定可能な粒径（ここでは直径を用いる）レンジは>0.3、>0.5、>1.0、>2.0、>5.0 μmの5チャンネルである。

3.1 除湿時と非除湿時の粒子体積比較

観測システムの概要を図(4)-2に示す。試料大気は導電性シリコンチューブを通して屋内に導入し、除湿時と非除湿時の粒子個数粒径分布をOPCで交互に測定した。除湿ラインでは、乾燥剤（ニッソードライ、ニッソーファイン）を封入した拡散ドライヤを用いて試料大気を除湿した。二つのライン間における拡散と沈降による粒子損失の差を無くすために、非除湿ラインにはダミーの拡散ドライヤを設置した。ラインはタイマー制御の電動三方バルブを用いて15分毎に切り替えた。また、温湿度センサ（HygroPalm HP23、 Rotronic）を用いて、分岐ラインの上流と下流における試料大気の温度とRHを連続的に計測した。

3.2 除湿時と加湿時の粒子体積比較

3.1に示した吸湿特性観測システムでは、装置のポンプ排気などの影響から、特に冬季に屋外に比べて屋内の気温が高くなる。そのため、非除湿ライン下流のRHは、屋外のRHに比べ低くなることがあった。高いRH条件下での粒子の成長率を計測するため、一部期間において図(4)-3に示す加湿実験システムを用いた観測を行った。配管の加湿および除湿にはナフィオン加湿管（Perma Pure MH-110-12F-4）とナフィオン除湿管（Perma Pure MD-110-12F-4）をそれぞれ使い、加湿ラインはRH80~90%、除湿ラインはRH30%以下に保った。



図(4)-3 吸湿特性観測システムの概要（除湿と加湿の比較）

表(4)-2に吸湿特性観測システムの稼働状況を示す。観測は野田では2016年11月、江東では2016年12月より開始し、2018年11月まで断続的に行った。

表(4)-2 野田と江東における吸湿特性観測システムの稼働状況
（緑：除湿-非除湿；青：除湿-加湿；灰：メンテナンス）

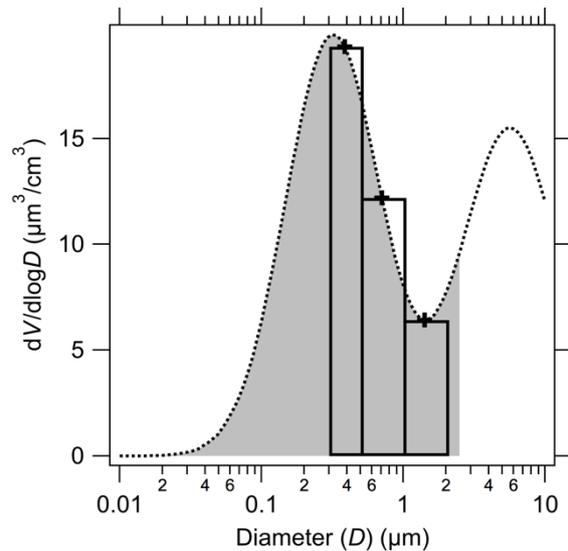
年	2016		2017												2018											
月	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
野田																										
江東																										

3.3 吸湿特性観測システムから得られるデータ

OPCから直接得られるデータは、粒径レンジ毎の粒子数濃度である。エアロゾル濃度が高い場合には、複数の粒子が同時に計測領域を通過することで、粒子の数え落とし（同時計数損失）が生じることがある。そこで、解析に先立ち、OPCで得られたデータに対して、同時計数損失補正を行った。OPCは3

分毎に粒子数濃度を測定し、除湿ラインと非除湿（または加湿）ラインは15分毎に切り替わるため、各ラインで連続した5つの数濃度データが得られる。電動バルブによるラインの切り替えには数秒の時間を要するため、バルブ切り替え直後と直前のデータは解析から除外し、残り3つの数濃度データを平均したものを各ラインにおける15分値とした。以降の解析では、2周期分のデータをライン毎に平均し、1時間値として用いた。本サブテーマでは、0.3-0.5、0.5-1.0、1.0-2.0 μm の粒径ビンに含まれる粒子を $\text{PM}_{2.5}$ の一部と考え解析対象とした。球形粒子を仮定し各粒径ビンの幾何平均径を用いて体積濃度 $V_{0.3-2.0}$ を除湿後（ dV_{dry} ）と非除湿（ dV_{ambient} ）または加湿後（ dV_{wet} ）でそれぞれ求め、 $dV_{\text{ambient}}/dV_{\text{dry}}$ または $dV_{\text{wet}}/dV_{\text{dry}}$ を吸湿成長率とした。

$V_{0.3-2.0}$ が $\text{PM}_{2.5}$ 体積濃度に占める割合を評価するため、Whitby (1978)⁷⁾が示した平均的な都市大気エアロゾルの粒径分布を用いて検討した（図(4)-4）。平均的な都市大気エアロゾルの体積粒径分布は、幾何径で0.32 μm と5.7 μm にそれぞれモード径をもつ対数正規分布の和として連続関数で表現できる（Whitby, 1978)⁷⁾。また、 $V_{0.3-2.0}$ は各粒径ビンの幾何平均径における体積粒径分布の値を高さを持つ短冊の面積の和として考えられる。これらを比較した結果、 $\text{PM}_{2.5}$ 体積濃度に占める $V_{0.3-2.0}$ の割合は53%と見積もられた。図(4)-4から見て取れるように、 $V_{0.3-2.0}$ は $\text{PM}_{2.5}$ 体積のうち、accumulation mode（蓄積モード）のモード径より微小な粒径領域を含まないことがわかる。本サブテーマでは、蓄積モード内で、吸湿性物質を含む粒子の混合状態や混合比は粒径に依存せず、OPCで測定した $V_{0.3-2.0}$ の吸湿成長率が $\text{PM}_{2.5}$ 吸湿成長率と等しいと仮定した。

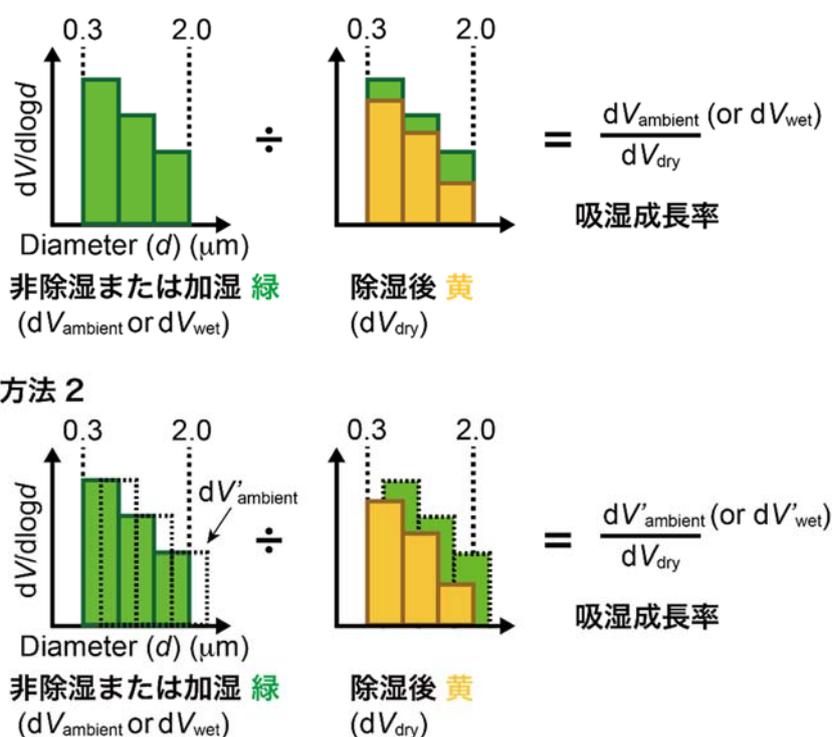


図(4)-4 $\text{PM}_{2.5}$ 粒径分布（網掛け部分）と $V_{0.3-2.0}$ （短冊部分）の比較

方法 1

3.4 吸湿特性観測システムから得られる吸湿成長パラメータ

吸湿特性観測システムを用いて得られたデータから、 κ -Köhler理論に基づいた吸湿成長パラメータ κ_v を以下の2通りの方法でもとめた（図(4)-5）。1つ目の方法では、単純に0.3-2.0 μm の粒径範囲の吸湿による体積成長率に着目した（方法1）。2つ目の方法では、まず、吸湿前後の個数粒径分布の変化から粒径の成長率をもとめ、それを3乗することで体積成長率をもとめた。得られた体積成長率を除湿後の粒子体積（ dV_{dry} ）に乗じることで、除湿前または加湿時の体積（ dV_{ambient} または dV_{wet} ）を見積り、体積成長率を計算した（方法2）。いずれの



図(4)-5 吸湿成長率のもともめ方の概略図

場合も、得られた吸湿成長率 ($dV_{\text{ambient}}/dV_{\text{dry}}$ または $dV_{\text{wet}}/dV_{\text{dry}}$) から式(3)を用いて吸湿成長パラメータを見積もった。それぞれの方法による κ_v 値を、 κ_{v1} (方法1) または κ_{v2} (方法2) とする。

3.4 化学成分から推定する吸湿成長パラメータ

サブテーマ(3)により、江東においては24時間毎(10:00~翌10:00)のPM_{2.5}化学成分(水溶性無機イオン成分、元素状炭素、有機炭素の各質量濃度)の情報が得られる。また、サブテーマ(2)からも日別のPM_{2.5}化学成分データの提供を受けた。これらの化学成分データから、海塩、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、有機物、元素状炭素の体積濃度をSnider et al. (2016)⁵⁾の方法を用いて見積もった。算出された各物質の体積割合から、以下に示す混合則に基づいて日別のPM_{2.5}の吸湿成長パラメータ κ_{v_chem} を見積もった。

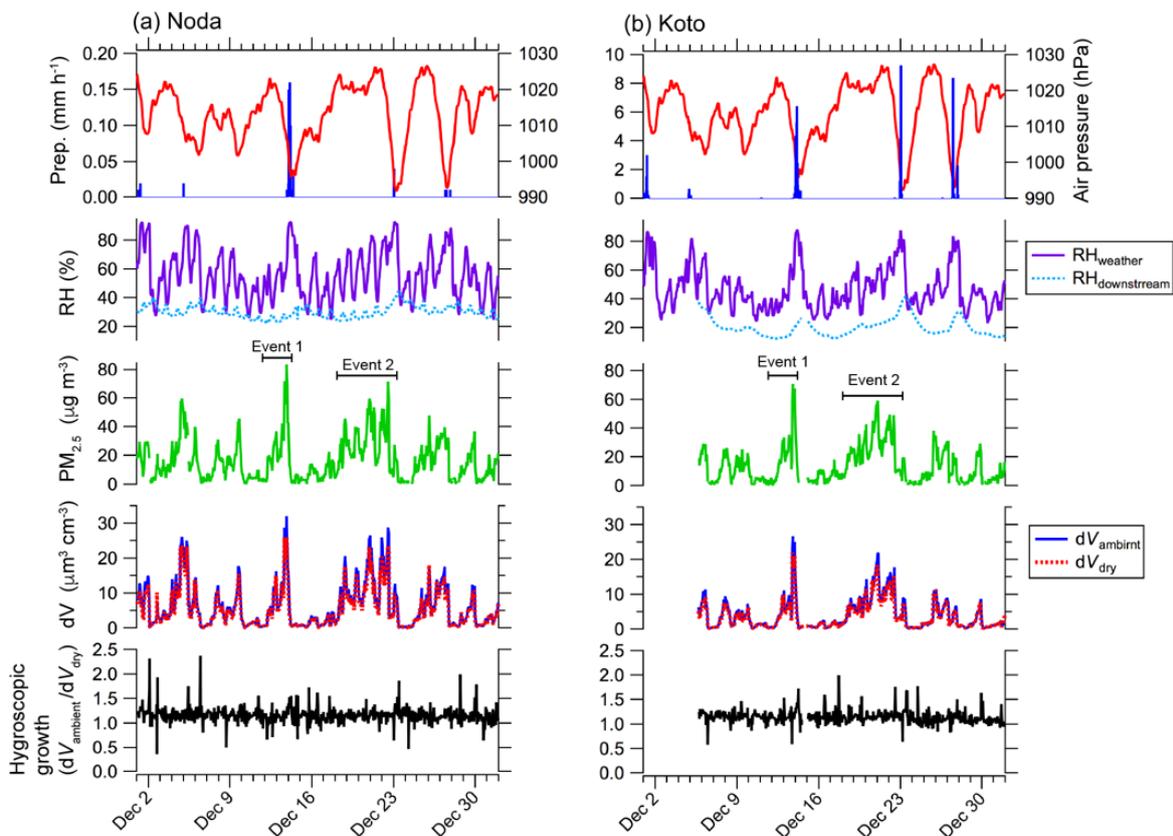
$$\kappa_{v_chem} = \frac{1}{V} \sum_i V_i \kappa_{v,i} \quad (4)$$

ここで、 V はPM_{2.5}の全体積濃度、 V_i は物質*i*の体積濃度、 $\kappa_{v,i}$ は物質*i*の κ_v 値である。硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、有機物の κ_v の報告値に幅があるため(表(4)-1)、 κ_{v_chem} の最大値と最小値を求めた。

4. 結果及び考察

4.1 2016年12月のPM_{2.5}高濃度期間を含む事例解析(除湿-非除湿)

図(4)-6に2016年12月の野田および江東における気象要素、PM_{2.5}質量濃度、吸湿特性観測システムで



図(4)-6 野田と江東における気象要素、PM_{2.5}質量濃度、湿度特性観測システムから得られる粒子体積および吸湿成長率の時系列変化

得られた配管のRHおよび粒子体積の時系列データを示す。2地点のPM_{2.5}質量濃度変動の傾向は良く似ており、高・低気圧などの総観規模、または地形などによって生じる中規模の気象条件が濃度変動を支配していることが予想された。12日00時から14日08時、18日00時から22日16時にかけての高濃度イベントをそれぞれイベント1、イベント2とした。いずれのイベントにおいても期間の前半から中盤にかけて移動性高気圧の支配下にあり、高気圧下での弱風・安定条件によるPM_{2.5}の蓄積が高濃度を引き起こす原因の一つと考えられた(水野、1992)⁸⁾。また、冬季の関東平野では、局地前線(房総前線)の形成にともなうPM_{2.5}やSPMの高濃度事例がしばしば報告されている(例えば、水野、1992⁸⁾; 兼保ら、2002⁹⁾)。気象庁アメダスデータより、イベント1では13日15:00~18:00頃、イベント2では22日12:00~16:00頃に東京湾の北西側に沿うような不連続線が形成されており、典型的な局地前線に伴う高濃度事例であったことが示唆された。イベント1では南岸低気圧、イベント2では西からの低気圧にともなう降水により高濃度は解消された。

吸湿特性観測システムで得られた dV_{ambient} および dV_{dry} の変動は、近接した場所で計測されたPM_{2.5}質量濃度の変動とよく似た傾向を示した。また、PM_{2.5}質量濃度や体積濃度の高い事例は、RHの高いときに起こりやすいことがわかった。初冬季には、粒子質量濃度とRHに良い相関関係が成り立つことが報告されており(水野、1992)⁸⁾、本研究でも同様の傾向が観測されたと考えられる。 dV_{ambient} は dV_{dry} と比べて概ね高い値で推移しており、吸湿成長による $V_{0.3-2.0}$ の体積増加が観測できた。

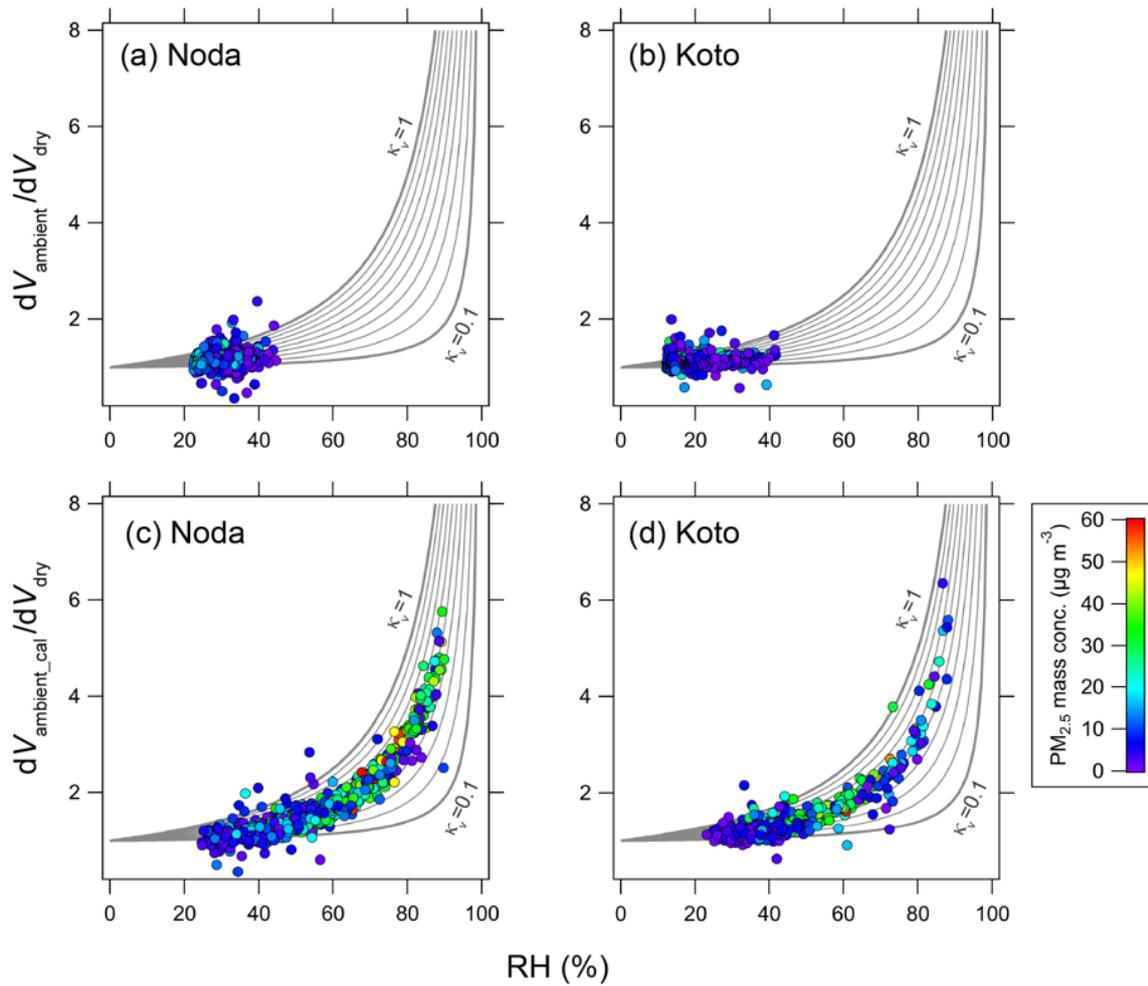
1時間毎の吸湿成長率から式(3)を用いて κ_{v1} を算出し、観測期間で平均した κ_{v1_mean} (平均値±標準偏差)をもとめたところ、野田では 0.37 ± 0.34 、江東では 0.58 ± 0.60 となり江東で有意に高い値を示した($p < 0.05$)。平均値は硫酸アンモニウム(0.48~0.51)や硝酸アンモニウム(0.41~0.58)と近い値であった(表(4)-1)。高濃度イベント1および2における κ_{v1_mean} は野田では 0.46 ± 0.40 (イベント1)と 0.38 ± 0.26 (イベント2)、江東では 0.89 ± 0.55 (イベント1)と 0.57 ± 0.38 (イベント2)であり、いずれのイベントにおいても江東の方が野田より有意に高い値を示した($p < 0.05$)。初冬季の移動性高気圧に覆われた弱風条件化では、野田が位置する関東平野中西部は極めて風が弱く、よどみが生じやすいことが知られている(吉門、1994)¹⁰⁾。サイト間の κ_{v1_mean} の差が特に顕著であったイベント1における平均風速は野田で 1.53 m s^{-1} 、江東で 1.64 m s^{-1} とサイト間に大きな差異は無かったものの、江東では急激なPM_{2.5}濃度上昇が見られる直前(13日11~16時)に顕著な南風(海風)の流入があった。このことから、江東では海風の流入により高い吸湿性を持つ粒子(海塩や硫酸ナトリウムなど)が存在し、 κ_{v1_mean} の値の上昇に繋がった可能性がある。

図(4)-7(aおよびb)に、今回の観測から得られたRHと吸湿成長率の関係を図示した。今回の観測から得られた κ_{v1_mean} の値には大きなバラツキがあった。これは非除湿ラインであっても、OPCに導入する直前の大気試料のRHは高く40%程度であり(図4-(5))、粒子の吸湿成長がわずかであることが原因のひとつと考えられる。導入部で述べたように、式(2)で示される水分影響補正式は、理論的背景は乏しいものの、RH<90%のときに限れば κ -Köhler理論から得られる $\kappa_v=0.3 \sim 0.5$ の時の理論曲線とよく一致している(図4-(1))。そこで、外気のRHが90%以下の時の観測値に限って、以下の方法で屋外のRH下における $V_{0.3-2.0}$ ($dV_{\text{ambient_cal}}$)を推定した。まず、異なるRHでの粒子体積比が式(2)と同様に次式で表されると仮定する。

$$\frac{dV_x}{dV_0} = \frac{dV_0 + dV_w}{dV_0} = 1 + \rho \left(a \times \exp\left(\frac{RH}{100} \times b\right) \right) \quad (5)$$

ここで、 dV_0 と dV_x はそれぞれRHが0%、x%における粒子体積濃度、 dV_w は水分の体積濃度である。この式(5)を用いて非除湿ラインで計測される dV_{ambient} から dV_0 を見積り、さらに dV_0 から屋外のRHにおける $dV_{\text{ambient_cal}}$ を推定した。その結果、外気のRHと吸湿成長率($dV_{\text{ambient_cal}}/dV_{\text{dry}}$)の関係は図(4)-7(cおよびd)のように表され、RHが60%より高いとき、野田では $\kappa_v=0.3 \sim 0.7$ 、江東では $\kappa_v=0.4 \sim 0.7$ の範囲に推定値の多くが集積した。図(4)-7(cおよびd)は、経験式(式(1)および(2))がRH<90%以下のとき、 $\kappa_v=0.3$

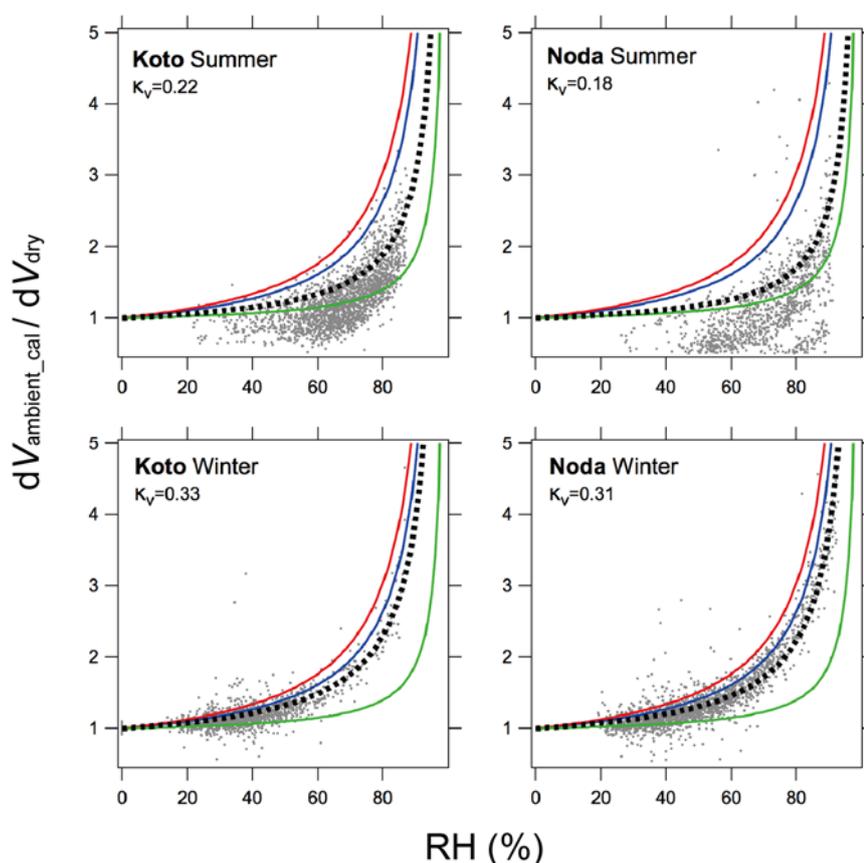
~0.5の時の理論式(式(3))とよく一致していることを示している(図(4)-1)。一方で、ここで得られた結果は、PM_{2.5}を構成する粒子の吸湿特性が同じ関東平野内でも場所によって異なることを示しており、RHが高い時に厳密な補正を行う場合には、場所に依らず同じ κ_v を用いることに注意が必要かもしれない。



図(4)-7 野田と江東におけるRHと体積成長率の関係。灰色の線は0.1刻みの κ_v 値、プロットの色はPM_{2.5}質量濃度を示している。

4.2 吸湿成長パラメータの季節変化（除湿-非除湿）

図(4)-8に吸湿特性観測システムで得られたRHと吸湿成長率の関係を季節またはサイト毎に示す。ここでは、野田と江東の両サイトにおいて除湿-非除湿の観測システムで観測された2018年6月28日～8月26日（夏季）と2016年12月5日～2月28日（冬季）のデータを解析し（表(4)-2）、 $dV_{\text{ambient_cal}}/dV_{\text{dry}}$ から吸湿成長パラメータ κ_{v1_mean} をもとめた。 κ_{v1_mean} 値は、江東では夏季と冬季でそれぞれ0.33、0.22、野田では夏季と冬季でそれぞれ0.31、0.18と見積もられ、いずれの場所においても冬季の方が夏季に比べて高い吸湿特性を示した。上田と三浦（2007）¹¹⁾は、東京都心における微小エアロゾル粒子（移動度径100 nm）の吸湿成長率が季節によって変化し、冬季の吸湿成長率が他の季節に比べて高いことを報告している。観測された粒径範囲は異なるものの、本サブテーマによる吸湿特性観測方法によって得られた結果は先行研究と似た傾向を示した。



図(4)-8 野田と江東におけるRHと体積成長率の関係。赤、青、緑色の線はそれぞれ硫酸アンモニウム（0.51）、硝酸アンモニウム（0.41）、有機物（0.1）の κ_v 値、黒点線は観測値を平均した κ_{v1_mean} 値を示す。

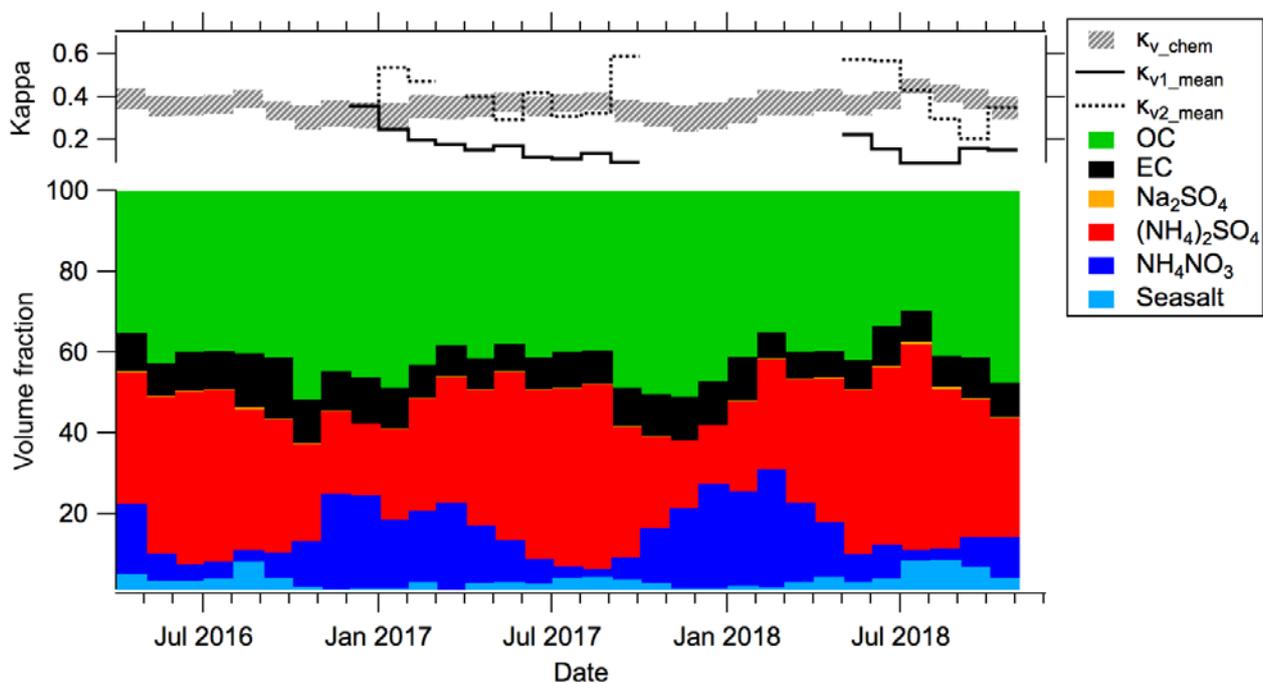
吸湿特性観測システムから得られた κ_{v1_mean} 値の季節変化が、PM_{2.5}化学成分の季節変化で説明できるかを確かめるため、サブテーマ（3）により江東で得られた化学成分の通年データから、式(4)を用いて κ_{v_chem} を見積もった。図(4)-9に月平均したPM_{2.5}化学組成の各物質の体積濃度と体積割合、 κ_{v_chem} の時系列変化を示す。PM_{2.5}体積に占める割合は、年間を通して有機物が最も大きく、夏季より冬季の方がその割合は大きかった。また、冬季は硝酸アンモニウム、夏季は硫酸アンモニウムが主要成分であり、夏季は海塩の寄与があることがわかった。 κ_{v_chem} の推定値は0.24から0.49の範囲を持ち、冬季に低く夏季に

高くなる傾向を示した。これは、湿度特性観測システムから得られた κ_{v1_mean} の季節変動とは逆の傾向であった。サブテーマ (3) による解析結果から、夏季は冬季に比べて有機炭素全体に占める水溶性有機炭素の割合が小さいことが示されている。従って、夏季は冬季に比べて有機物の κ_v 値が小さいことが考えられる。しかしながら、有機物の κ_v 値の季節性を考慮しても、 κ_{v_chem} の計算結果は図(4)-9の斜線で示した帯の範囲に収まるため、化学成分からは κ_{v1_mean} 値の季節変化を説明することは困難であった。

吸湿特性観測システムから得られた κ_{v1_mean} と化学成分から推算された κ_{v_chem} の変動傾向が一致しない理由のひとつとして、夏季に寄与が大きくなる海塩粒子の影響が考えられる。海塩粒子の吸湿性は群を抜いて高く(図(4)-1)、高温高湿条件下では吸湿による粒径増加が顕著である。そのため、海塩粒子の一部はOPCに導入される前に吸湿特性観測システムの配管内に沈着した可能性がある。このことは、 $dV_{ambient_cal}/dV_{dry}$ の過小評価となり、結果的に κ_{v1_mean} 値の過小評価につながる。さらに、海塩粒子に限らず、除湿時に粒径がOPCの検出下限値(0.3 μm)以下にまで減少することで、一部の粒子はOPCに検出されず、 κ_{v1_mean} と κ_{v_chem} の値の隔たりにつながる可能性がある。非除湿ラインのRHが比較的高く保たれる場合(特に夏季)には、個数粒径分布のモード径がライン間で顕著に異なることが予想されるため、除湿時の粒径減少が κ_{v1_mean} の見積りに与える影響を考慮する必要があると考えられる。

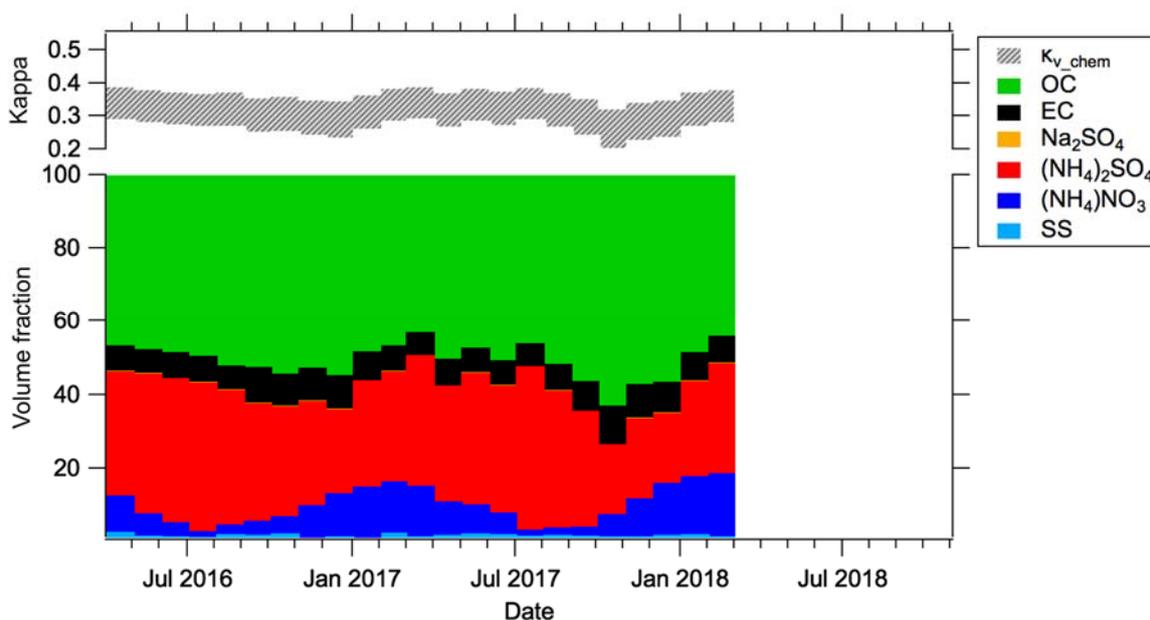
海塩粒子のような吸湿性の大きな粒子の影響を考慮するため、吸湿前後の個数粒径分布の変化を考慮した方法により κ_{v2_mean} をもとめた(詳細は、「研究開発方法」を参照)。その結果、月毎のバラツキは大きいものの、 κ_{v2} の平均値は 0.40 ± 0.11 となり、 κ_{v_chem} の値に近づいた。図(4)-1の吸湿成長曲線に示されるように、 $\kappa=0.3 \sim 0.7$ の範囲であれば、吸湿成長曲線はほぼ似た特徴を示す。従って、 κ -Köhler理論に基づく前出の式(3)において、吸湿成長パラメータ $\kappa_v=0.4$ とすれば、 $\text{PM}_{2.5}$ に含まれる水分影響を適切に補正できると考えられる。

$$\frac{V_{\text{total,PM}_{2.5}}}{V_{\text{dry,PM}_{2.5}}} = \frac{V_{\text{dry,PM}_{2.5}} + V_{\text{w,PM}_{2.5}}}{V_{\text{dry,PM}_{2.5}}} = 1 + \frac{\text{RH}}{100 - \text{RH}} \kappa_v \quad (3)$$

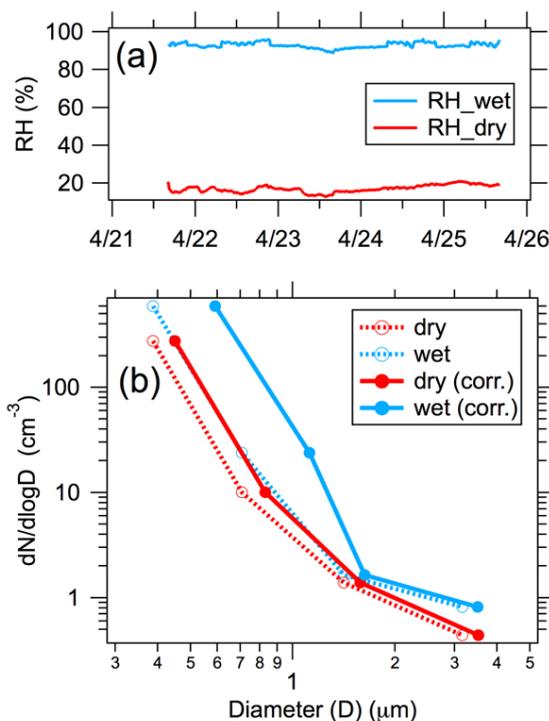


図(4)-9 江東における化学成分の体積割合と化学組成から推定された κ_{v_chem} の推移。比較のため、吸湿特性観測システムから得られる κ_{v1_mean} と κ_{v2_mean} の値も示す。

図(4)-10にサブテーマ(2)から得られる濃尾平野(名古屋市環境科学調査センター)で観測されたPM_{2.5}化学成分データを用いた κ_{v_chem} の推算結果を示す。濃尾平野では、関東平野(江東)と比べて有機物の割合が期間を通して大きかったものの、化学組成の変動の傾向は類似していた。式(4)を用いて計算される κ_{v_chem} の値は概ね0.3~0.4の間を推移し、江東と大きく異なることはなかった。例えば、Snider et al. (2016)⁵⁾は、フィルタに捕集されたPM_{2.5}の物理・化学特性を調査する国際的なネットワーク(SPARTAN; Surface PARTICulate mAtter Network)の成果から、化学成分を基に推算した κ_{v_chem} の世界平均的な値として 0.20 ± 0.04 を提案している。本研究により得られた $\kappa_v=0.4$ は、この値よりも若干高い。これは、本研究での観測場所が比較的海に近く、海塩粒子の影響を受けやすいことに起因すると考えられる。日本国内では海塩粒子の影響がさらに大きいと予想される離島や、海洋からの強風にさらされる沿岸地域もあり、そのような地域では $\kappa_v=0.4$ よりも値が大きい可能性もある。従って、PM_{2.5}の化学組成が大きく異なることが予想される地域(離島や沿岸部)においては、事前に吸湿特性観測システムや化学成分データにより κ_{v_chem} を求め、その値を水分影響補正に用いることが望ましい。



図(4)-10 濃尾平野における化学成分の体積割合と化学組成から推定された κ_{v_chem} の推移。



図(4)-11 (a)加湿と乾燥配管の湿度の時系列変化、(b)4/24における加湿状態と乾燥状態の平均 $\text{PM}_{2.5}$ 個数粒径分布。破線は屈折率の補正前、実線は屈折率補正後を示す。

表(4)-3 屈折率の違いによるOPC粒径ビンの閾値の変化

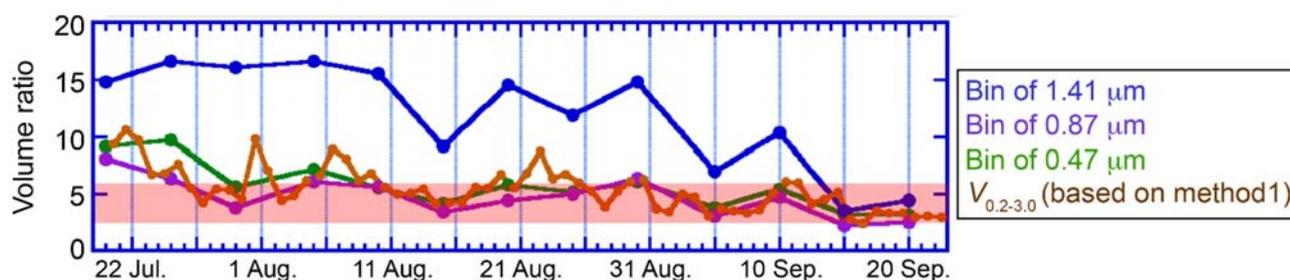
屈折率	各粒径ビンの閾値 (μm)				
1.59 (PSL)	0.300	0.500	1.000	2.000	5.000
1.53 (ASO4 @20%)	0.356	0.898	1.224	2.106	6.164
1.39 (ASO4 @90%)	0.314	0.714	1.050	1.890	5.238

4.3 加湿実験（除湿-加湿）

図(4)-11に加湿実験の予備実験として東京理科大学キャンパス内で行った2017/4/21から4/25の期間の観測データを示す。加湿状態と乾燥状態の配管の湿度はそれぞれ90～95%、10～20%の間で推移した（図(4)-11(a)）。粒子が吸湿成長すると屈折率が変化し、OPCの粒径ビンの閾値が変化する。屈折率の補正なしでは、成長率が過小評価されるため（図(4)-11(b)）、屈折率を補正する必要がある。吸湿特性観測システムに用いたOPC（KC-01E、リオン）ではポリスチレンラテックス（PSL）粒子の屈折率1.595を基準に粒径ビンの閾値があらかじめ決められている。加湿実験では、硫酸アンモニウム粒子の屈折率の湿度依存性を元に、乾燥状態（RH20%）の屈折率を1.53、加湿状態（RH90%）の屈折率を1.39として、粒径ビンの閾値をもとめた。吸湿前後の粒径ビンの閾値の変化を考慮したうえで、吸湿成長率（ $dV_{\text{wet}}/dV_{\text{dry}}$ ）を計算した。表(4)-3に各屈折率における粒径ビンの閾値を示す。

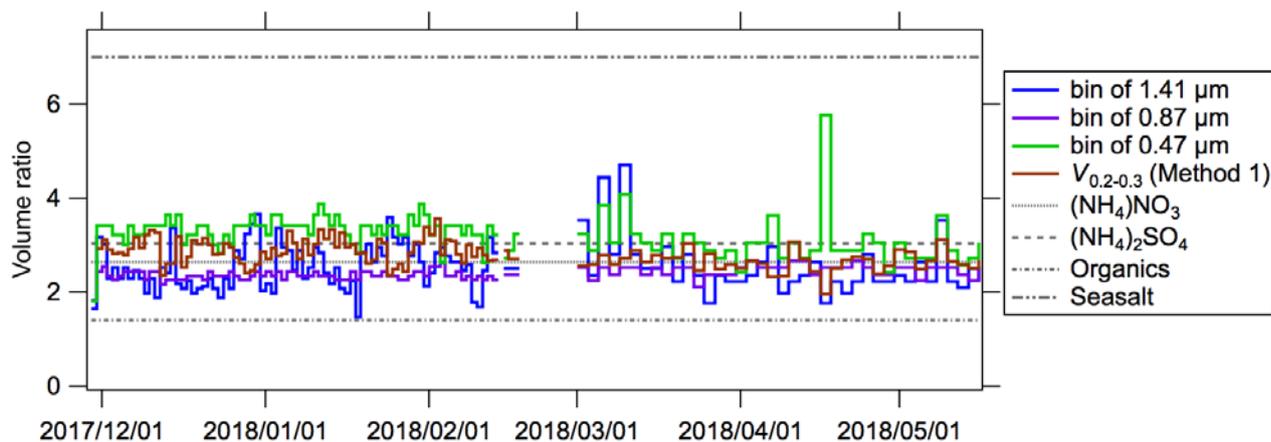
図(4)-12に野田における加湿実験期間（2017/7/19～9/22）の体積成長率の変化を示す。加湿時のRHは80～90%を推移していた。粒径ビンの閾値の変化を考慮したうえで方法2（「研究開発方法」参照）を用いてもとめた粒径毎の体積成長率は、幾何平均径が $0.47\ \mu\text{m}$ と $0.87\ \mu\text{m}$ の粒径ビンについては方法1による体積成長率と近い値であったが、幾何平均径が $1.41\ \mu\text{m}$ の粒径ビンについては体積成長率が他のビンに比べて顕著に大きかった。

粒径によって体積成長率が異なった原因として、海塩粒子の影響が考えられる。海塩粒子は他の $\text{PM}_{2.5}$ 成分と比べて粗大粒子側に存在するため、幾何平均径 $1.41\ \mu\text{m}$ の粒径ビンではそれ以下の粒径ビンに比べて海塩粒子が多く含まれていた可能性がある。図(4)-1から見てとれるように、海塩粒子の吸湿性は他の成分と比較して大きい。例えば、式(3)からもとめられるRH90%の吸湿成長率は、海塩、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムの場合にそれぞれ14.5、7.1、5.6、4.7である。粗大粒子に優先的に存在する海塩の吸湿成長は無視できないが、全体積に占める粗大粒子の割合は少ないと考えられるので（図(4)-4）、全体の吸湿成長率は概ね平均的な κ_v 値（ 0.40 ± 0.11 ）から得られる吸湿成長率の範囲から大きく隔たることはなかった。



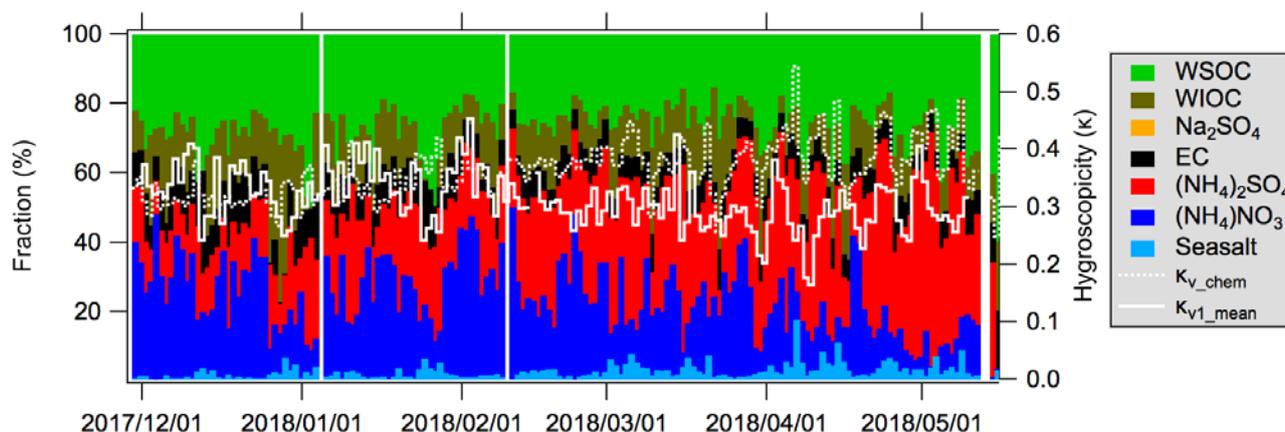
図(4)-12 野田における加湿実験期間中の体積成長率の変化。ピンクの帯は、RH80～90%の条件で平均的な κ_v 値（ 0.40 ± 0.11 ）に基づいて得られる体積成長率の範囲を示す。

図(4)-13に江東における加湿実験期間（2017/11/29～5/17）の体積成長率の変化を示す。加湿時のRHは75～80%を推移した。夏季の野田における傾向とは異なり、粒径ビンによる成長率の顕著な差は確認されず、むしろ、微小粒径のビンの方が大きな成長率を持っていた。これは、冬季から春季は、夏季に比べて海塩の影響が小さいことが原因と考えられる。また、RH80%における $\text{PM}_{2.5}$ を構成する代表的な物質の体積成長率と比較した結果、観測された成長率は硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウムの成長率と近いことがわかった。さらに、 $V_{0.2-0.3}$ の体積成長率の値の範囲も、粒径ビン別の体積成長率と近かった。



図(4)-13 加湿実験期間中の江東における体積成長率の変化。RH80%における各物質の体積成長率を併せて示す。

同期間にサブテーマ（3）により江東で測定されたPM_{2.5}化学成分データから κ_{v_chem} を算出し、上記の $V_{0.2-0.3}$ の体積成長率よりもとめた κ_{v_1mean} と比較した（図(4)-14）。冬季（11～2月）は硝酸アンモニウムの割合が多いのに対し、3月以降は硫酸アンモニウムの占める割合が大きくなった。 κ_{v_chem} と κ_{v_1mean} の値は、冬季には良く一致したが、3月以降は κ_{v_chem} の方が高い傾向を示した。 κ_{v_chem} の増減は、化学成分に占める海塩の割合の増減と良く一致していた。一方で、 κ_{v_1mean} は、期間を通して0.2～0.4の間を変動していた。春季は黄砂の飛来し易い時期であるため、化学成分データに反映されていない鉱物粒子が、 κ_{v_1mean} 値に影響していたことが考えられる。鉱物粒子は主に粗大粒子として存在するので、図(4)-13に示されるように、粗大粒子のピンの成長率が低く抑えられた可能性がある。このように、黄砂がPM_{2.5}の吸湿特性に与える影響については、今後さらに観測事例を増やして検討する必要がある。



図(4)-14 加湿実験期間中の江東におけるPM_{2.5}化学成分と吸湿成長パラメータの変化。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

常時監視局でモニタリングされるPM_{2.5}質量濃度の1時間値に標準測定法と等価な信頼性を付与するには、水分影響を取り除くための補正式が必要であるが、これまで利用されてきた経験式には理論的背景が乏しかった。そこで本サブテーマでは、PM_{2.5}の吸湿成長による体積増加率を直接的に準リアルタイムに観測した。その結果、 κ -Köhler理論に基づく下記の水分影響補正式に用いる吸湿成長パラメータ (κ_v) の値として、 0.40 ± 0.11 を提案した。

$$\frac{V_{\text{total,PM2.5}}}{V_{\text{dry,PM2.5}}} = \frac{V_{\text{dry,PM2.5}} + V_{\text{w,PM2.5}}}{V_{\text{dry,PM2.5}}} = 1 + \frac{\text{RH}}{100 - \text{RH}} \kappa_v$$

(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>

本研究で構築した吸湿特性観測システムは、サブミクロン粒子の吸湿成長をリアルタイムで計測するのに用いられる吸湿タンデム微分型移動度粒径分級器 (HTDMA) と比べると、安価で扱いが容易

であるため、多地点での同時観測や長期データの取得に適している。観測により場所や季節毎に最適な吸湿成長パラメータを提案することで、PM_{2.5}の1時間値の評価方法の改善に貢献できる。

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) 岩本洋子、関根広貴、齋藤伸治、三浦和彦、西川雅高、永野勝裕、長田和雄：エアロゾル研究、33、4、238-247 (2018)、光散乱式粒子計数器を用いたPM_{2.5}吸湿特性の連続計測—2016年12月の高濃度事例を交えて—

<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) 岩本洋子、関根広貴、三浦和彦、西川雅高、永野勝裕、齋藤伸治、長田和雄：第35回エアロゾル科学・技術研究討論会(2018)
「光散乱式粒子計数装置を用いたPM_{2.5}吸湿特性の連続計測」
- 2) 岩本洋子、関根広貴、三浦和彦、永野勝裕、西川雅高、齋藤伸治、長田和雄、松見豊：第4回J-STREAMデータ検討会(2018)
「南関東におけるPM_{2.5}吸湿特性観測」
- 3) 瀬野尾碧、吉末百花、足立光司、関根広貴、岩田拓己、齋藤伸治、森樹大、三浦和彦：日本大気電気学会第96回研究発表会(2018)
「南関東の地域的な輸送による大気エアロゾル粒子の変質」
- 4) 関根広貴、岩本洋子、三浦和彦、森樹大、岩田拓己、桃井裕広、西川雅高、永野勝裕、長田和雄、松見豊、齋藤伸治：日本大気電気学会第96回研究発表会(2018)
「2016-2017年南関東における大気エアロゾルの吸湿特性に関する研究」
- 5) 岩田拓己、三浦和彦、森樹大、関根広貴、佐藤丈徳、前田麻人、桃井裕広、西川雅高、永野勝裕、長田和雄、松見豊、岩本洋子、三隅良平、宇治靖、當房豊、齋藤伸治：日本大気電気学会第96回研究発表会(2018)
「2017年東京スカイツリーにおける大気エアロゾルの湿度特性」
- 6) 関根広貴：大気科学セミナー2
「南関東の大気エアロゾル」(東京理科大学三浦研究室との共催、2017年3月28日午前東京理科大学1号館7階特別実験室にて開催、学生・専門家含めて約20名が参加)

<ポスター発表>

- 1) 関根広貴、岩本洋子、三浦和彦、森樹大、桃井裕広、西川雅高、永野勝裕、長田和雄、松見豊、齋藤伸治：東京理科大学研究推進機構総合研究院大気科学研究部門第3回成果報告会(2019)
「南関東におけるPM_{2.5}の吸湿特性に関する研究」
- 2) 関根広貴、岩本洋子、三浦和彦、森樹大、桃井裕広、西川雅高、永野勝裕、長田和雄、松見豊、齋藤伸治：第59回大気環境学会年会(2018)
「2018年南関東における大気エアロゾルの吸湿特性に関する研究」
- 3) 関根広貴、岩本洋子、三浦和彦、森樹大、岩田拓己、桃井裕広、西川雅高、永野勝裕、長田和雄、

- 松見豊、齋藤伸治：日本気象学会 2018 年度春季大会
「南関東における大気エアロゾルの吸湿特性に関する研究」
- 4) 関根広貴、岩本洋子、三浦和彦、森樹大、桃井裕広、西川雅高、永野勝裕、長田和雄、松見豊、齋藤伸治：東京理科大学研究推進機構総合研究院大気科学研究部門第 2 回成果報告会（2018）
「2016-2017 年南関東における大気エアロゾルの吸湿特性に関する研究」
- 5) 岩本洋子、関根広貴、三浦和彦、永野勝裕、西川雅高、齋藤伸治、松見豊、長田和雄：第34回エアロゾル科学・技術研究討論会（2017）
「光散乱式粒子計数装置を用いたPM_{2.5}吸湿特性の計測-初冬季の高濃度事例解析」
- 6) 関根広貴、岩本洋子、三浦和彦、西川雅高、永野勝裕、齋藤伸治、長田和雄、松見豊：第34回エアロゾル科学・技術研究討論会（2017）
「南関東における大気エアロゾルの季節変動と吸湿特性に関する研究」
- 7) 関根広貴、岩本洋子、三浦和彦、西川雅高、長田和雄、松見豊、齋藤伸治：日本気象学会2017年度春季大会（2017）
「南関東における大気エアロゾルの湿度特性」
- 8) 関根広貴、岩本洋子、三浦和彦、西川雅高、長田和雄、松見豊、齋藤伸治：東京理科大学研究推進機構総合研究院大気科学研究部門第 1 回成果報告会（2017）
「南関東における大気エアロゾルの湿度特性」
- 9) 西川雅高、長谷川就一、岩本洋子、三浦和彦：第33回エアロゾル科学・技術討論会（2016）
「大気分配管方式の平行評価試験で示唆されたPM_{2.5}計測における湿度影響」
- 10) 岩本洋子、三浦和彦、西川雅高：第33回エアロゾル科学・技術討論会（2016）
「東京における微小エアロゾル体積濃度の季節変動と日変動」

(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

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) Tang, I. N.: J. Geophys. Res., 101, 19245-19250 (1996), Chemical and Size Effects of Hygroscopic Aerosols on Light Scattering Coefficients
- 2) Chan, M. N., Kreidenweis, S. M. and Chan, C. K.: Environ. Sci. Technol., 42, 3602-3608 (2008), Measurements of the Hygroscopic and Deliquescence Properties of Organic Compounds of Different Solubilities in Water and Their Relationship with Cloud Condensation Nuclei Activities
- 3) 環境省(2007)「フィルタによる微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 質量濃度測定方法暫定マニュアル(改定版) 解説」
- 4) 紀本電子工業 (2007) 「微小粒子状物質自動測定器PM-712取扱説明書」
- 5) Snider, G., Weagle, C. L., Murdymootoo, K. K., Ring, A., Ritchie, Y., Stone, E., Walsh, A., Akoshile, C., Anh, N. X., Balasubramanian, R., Brook, J., Qonitan, F. D., Dong, J.,

- Griffith, D., He, K., Holben, B. N., Kahn, R., Lagrosas, N., Lestari, P., Ma, Z., Misra, A., Norford, L. K., Quel, E. J., Salam, A., Schichtel, B., Segev, L., Tripathi, S., Wang, C., Yu, C., Zhang, Q., Zhang, Y., Brauer, M., Cohen, A., Gibson, M. D., Liu, Y., Martins, J. V., Rudich, Y., and Martin, R. V.: *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 9629-9653 (2016), Variation in global chemical composition of PM_{2.5}: emerging results from SPARTAN
- 6) Petters, M. D. and Kreidenweis, S. M.: *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1961-1971 (2007), A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity
- 7) Whitby, K. J.: *Atmos. Environ.*, 12, 135-159 (1978), The Physical Characteristics of Sulfur Aerosol
- 8) 水野建樹: 大気環境学会誌, 27, 101-110 (1992), 高濃度大気汚染出現時の中規模スケールの気象
- 9) 兼保直樹、吉門洋、近藤裕昭: 大気環境学会誌, 37, 108-120 (2002), 広域・高時間分解観測による初冬季高濃度SPMの主要化学組成および水分影響の解析
- 10) 吉門洋: 大気環境学会誌, 29, 351-358 (1994), 初冬季に高濃度大気汚染をもたらす関東平野のよどみ構造
- 11) 上田紗也子、三浦和彦: 大気環境学会誌, 42, 339-349 (2007), 都心における大気エアロゾル粒子の湿度特性の季節変化
- 12) Jing, B., Wang, Z., Tan, F., Guo, Y., Tong, S., Wang, W., Zhang, Y., and Ge, M.: *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 5115-5127 (2018), Hygroscopic behavior of atmospheric aerosols containing nitrate salts and water-soluble organic acids

III. 英文Abstract

Factors Controlling Enhancement of Urban PM_{2.5} and Development of a Supporting Method for Administrative Monitoring Data

Principal Investigator: Kazuo OSADA

Institution: Nagoya University
 Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8601, JAPAN
 Tel: +81-52-788-6049 / Fax: +81-52-789-4306
 E-mail: kosada@nagoya-u.jp

Cooperated by: Nagoya City Institute for Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection, Tokyo University of Science

[Abstract]

Key Words: PM_{2.5}, Ammonia, Nitric Acid, Nobi Plain, Kanto Plain, Air sampling by wind direction, Hourly sample collection, Marker species, Automobile exhaust, Hygroscopic characteristics

Reducing PM_{2.5} concentrations is an important means of mitigating health and climatic difficulties caused by pollutants. The daily average of PM_{2.5} concentration often exceeds environmental standards in megacities such as Tokyo and Nagoya. To elucidate the relationship with a sudden increase of PM_{2.5} and precursor gases, especially in winter, concentrations of gaseous NH₃ and HNO₃ and particulate NH₄⁺ and NO₃⁻ were measured continuously at Nagoya University and at the Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection. The respective concentrations of CO, NO_x, optical black carbon (OBC), NH₃, NH₄⁺, NO₃⁻ and PM_{2.5} were high in Tokyo during weak or calm winds in winter, but not so high in Nagoya. In winter in Tokyo, the sum of NH₃ and NH₄⁺ excess to SO₄²⁻ was found to have a significant correlation with OBC and other pollutants, suggesting a large contribution of NH₃ from vehicular exhaust. The formation of particulate NH₄NO₃ from NH₃ and NO_x derived from vehicular exhausts contributes to the rapid increase of PM_{2.5} concentrations during winter in Tokyo.

Analytical methods of organic marker species were improved for analyzing hourly samples of PM_{2.5}. Various observations were also made in southern Nagoya (Minami-ku, Nagoya City Institute of Environmental Science), northern Nagoya (Konan City, Taki Gakuen), and also in southern Tokyo (Koto-ku, Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection), and northern Tokyo (Noda City, Tokyo University of Science, Noda Campus). Based on observations of V, SO₂, and SO₄²⁻ at these sites, a large contribution of heavy oil combustion by ships and other sources was inferred for PM_{2.5} increase during daytime sea breeze periods in summer. Analyses of the organic marker species suggest that reduction of anthropogenic VOCs inhibits secondary formation of organic aerosols in Nagoya and Tokyo. Analyses of normal alkanes and mono-carboxylic and di-carboxylic acids indicated that photochemically oxidized organic compounds increased in summer.

Hygroscopic characteristics of PM_{2.5} were investigated in Koto and Noda using optical particle counters (OPC) with ambient and dry reciprocal measurement systems. Based on OPC observations and the daily chemical concentrations of PM_{2.5}, the single (0.40 ± 0.11) parameter

is applicable to correct hygroscopic growth of PM_{2.5} in Nagoya and Tokyo using κ -Köhler theory. Although it is difficult to refer to absolute values, OPC data after correction for hygroscopic growth can provide useful information to indicate the hourly variation of PM_{2.5} concentrations for confirmation of realistic time variation.