

第3章 調査研究・報告

第1節 研究ノート

2023 年度における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分分析調査結果について

村上友規・志村優介*・久保友佳子・上林政貴**・杉本恭利

An Analysis of the Composition of Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) in 2023

MURAKAMI Yuki・SHIMURA Yusuke・KUBO Yukako・KAMBAYASHI Masaki and SUGIMOTO Kiyotoshi

緒 言

2009 年 9 月に「微小粒子状物質による大気汚染に係る環境基準について」が告示され、微小粒子状物質(以下 PM_{2.5} とする)の環境基準が定められた。これを受けて、2010 年 3 月 31 日に、「大気汚染防止法第 22 条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について」が改正され、微小粒子状物質の質量濃度の測定に関する記載が追記された。これにより、地方公共団体においては、PM_{2.5} の環境基準の達成状況を把握するために、常時監視を実施している。更に、効果的な PM_{2.5} 対策の検討のため、PM_{2.5} の二次生成機構を含む PM_{2.5} 及びその前駆物質の大気中の挙動等の科学的知見の集積並びに発生源寄与割合の推計に資するという観点から、改正事務処理基準において、PM_{2.5} の成分分析を行うことが求められている。

奈良県においては、2016 年度以降は天理局(以下、天理)及び桜井局(以下、桜井)にて成分分析を実施している。本報告では、両局における 2023 年度の PM_{2.5} 成分分析調査結果について報告する。

方 法

1. 調査地点及びサンプリング期間

2023 年度における PM_{2.5} 成分分析は奈良盆地内の一般環境局である天理及び桜井で実施した。天理は測定局周辺を田畑に囲まれ、住宅地や商業地域からはやや離れた立地であることから、都市郊外部の状況を反映している。桜井は地方都市の市街地に位置し、北側に中和幹線、西側に天理街道が通っており、それらが交差する位置関係にある。また、近隣には田畑も多く広がっており、寒候期には野焼きの影響も受けやすい地域でもある。各局の位置関係については図 1 に記載する。

サンプリング期間は環境省が指定するコア期間を含む春期(5 月 11 日から 5 月 24 日)、夏期(7 月 20 日から 8 月 2 日)、秋期(10 月 19 日から 11 月 1 日)、冬期(1 月 18 日から 1 月 31 日)での各季節 14 日間(合計 56 日間)実施した。

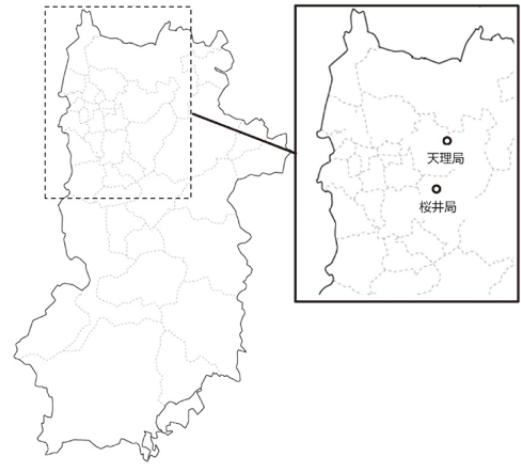


図 1 県内サンプリング地点(天理・桜井)

2. 調査対象成分及び解析方法

1) 調査対象成分

調査対象成分として、表 1 に示す成分を分析した。

表 1 調査対象成分

PM _{2.5} 濃度								
イオン成分	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
	Na	Al	Si	K	Ca	Sc	Ti	V
無機成分	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As
	Se	Rb	Mo	Sb	Cs	Ba	La	Ce
	Sm	Hf	W	Ta	Th	Pb		
炭素成分	OC1	OC2	OC3	OC4	OCpyro			
	EC1	EC2	EC3					

PM_{2.5} 質量濃度(以下、PM_{2.5} 濃度)の測定及び各種成分分析は、環境省マニュアルに準じた¹⁾ PM_{2.5} 濃度はフィルタ秤量法により実施し、2回の秤量値の差が±3 μg 以内になるまで、繰り返し秤量した。イオン成分は PTFE ろ紙を 2 分の 1 に切断したのを用い、イオンクロマトグラフ(Thermo Fisher Scientific 社製 ICS-1100)で測定した。無機元素成分は、イオン成分測定に用いた PTFE ろ紙の残り 2 分の 1 をマイクロウェーブ (Analytik jena 社製 TOPwave)を用い、フッ化水素酸、硝酸および過酸化水素の混合溶液にて酸分解したのち、ICP-MS

*奈良県廃棄物対策課 **奈良県脱炭素・水素社会推進課

(Agilent 社製 7500 ICP-MS および 7900 ICP-MS) で測定した。炭素成分は石英ろ紙のうち 1.5 cm² を用い、熱分解・光学補正方式(Thermal-Optical)のカーボンアナライザー(Sunset Laboratories 社製 Model4L)にて、2成分(有機炭素:OC および元素炭素:EC)を測定(IMPROVE_A プロトコル)した。

2) 濃度上昇要因を考察する際に利用したデータ

(1) 天気図

天気図は気象庁のホームページからダウンロードした²⁾。

(2) 後方流跡線解析

後方流跡線解析は国立環境研究所地球環境研究センターで開発された METEX を使用した³⁾。METEX は NCEP Climate Forecast System Version 2 (CFSv2) 6-hourly Products を気象データとして用い、空間分解能 0.5°×0.5°、鉛直レベル 37 層にて流跡線解析を行うことができる。春期の硫酸イオン(SO₄²⁻)濃度について、高濃度になる原因を調べるため、桜井(北緯:34.52, 東経:135.84)を起点とし、桜井上空 1500 m に到達した 96 時間前までの後方流跡線を取得した。

(3) PM_{2.5}成分自動測定結果

PM_{2.5}成分自動測定結果は環境省ホームページよりダウンロードした⁴⁾。当該自動測定器は国内に 10 カ所設置されており、最も近い観測地点である大阪にて大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置(ACSA-14)で測定された PM_{2.5}中の水溶性有機炭素(fWSOC)のデータを利用した。fWSOC は低温燃焼時に発生するほか、二次生成によっても濃度が上昇することが知られている。

(4) PM/SPM 比

奈良県における PM_{2.5}濃度および浮遊粒子状物質(SPM)濃度の常時監視データは奈良県大気環境常時監視システムよりダウンロードした⁵⁾。なお、当該データは PM_{2.5}サンプリング時間に合わせて、午前 10 時から翌午前 10 時までのデータを利用した。環境省の黄砂飛来状況報告書⁶⁾によると、PM/SPM 比が 0.5~0.7 の範囲では黄砂の影響が顕著であり、0.8 を超える場合は煙霧の可能性が指摘されている。それ故、濃度上昇要因が黄砂によるものかを判断する検討材料として利用した。

(5) PM_{2.5}成分分析結果について

PM_{2.5}成分分析結果のうち、アルミニウム(Al)を土壌成分の指標として、SO₄²⁻を大陸からの人為起源の指標として用いた。

結果と考察

1. 成分分析測定結果

図 2 に成分分析結果の積算グラフを、表 2 に天理および桜井局における季節別の主要成分平均濃度を示す。2022 年度における PM_{2.5}の日平均濃度は、天理 1.7~26.4 μg/m³、桜井で 1.8~27.5 μg/m³の範囲で推移し、環境基準である日平均 35 μg/m³を超過する日は観測されなかった。PM_{2.5}の質量濃度

は、暖候期において春季の 5 月 17 日および 5 月 22 日、ならびに夏季の 7 月 26 日から 28 日にかけて一時的に上昇が見られたが、夏季全体としては例年と比較して概ね低濃度で推移した。一方、寒候期では、秋季の 10 月 24 日~26 日、および冬季の 1 月 18 日および 31 日に濃度上昇が確認されたものの、冬季全体としては例年と比較して低濃度であった。有機炭素(OC)は通年にわたり PM_{2.5}に占める割合が高く、特に春季から秋季にかけてその傾向が顕著であった。SO₄²⁻は例年、光化学反応が活発化する春季および夏季に高濃度となる傾向があるが、2022 年度においては天理および桜井のいずれにおいても春季平均 2.0 μg/m³、夏季平均 2.0~2.3 μg/m³と、平年と比して低濃度であった。硝酸イオン(NO₃⁻)および塩化物イオン(Cl⁻)は冬季に最も高濃度を示し、これは低温下における粒子化の促進が主因と考えられた。

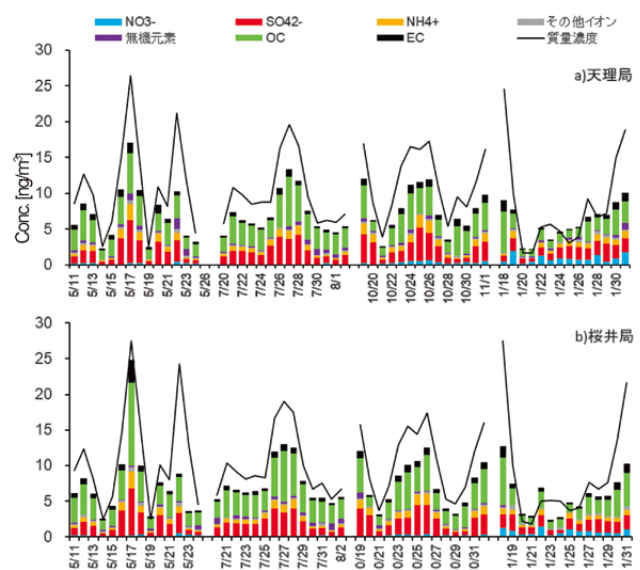


図 2 成分分析結果の積み上げグラフ (a) 天理, (b) 桜井

表 2 成分分析結果 (a) 天理, (b) 桜井

(a) 天理	春季	夏季	秋季	冬季	年間
	AVG	AVG	AVG	AVG	AVG
質量濃度 (μg/m ³)	11.0	10.0	11.6	8.4	10.3
NO ₃ ⁻ (μg/m ³)	0.182	0.073	0.333	0.891	0.370
SO ₄ ²⁻ //	1.982	1.991	2.242	1.499	1.929
NH ₄ ⁺ //	0.743	0.627	0.888	0.603	0.715
Cl ⁻ //	0.009	0.002	0.032	0.058	0.025
Na ⁺ //	0.058	0.076	0.066	0.059	0.065
K ⁺ //	0.081	0.054	0.093	0.077	0.076
Mg ²⁺ //	0.014	0.012	0.011	0.010	0.012
Ca ²⁺ //	0.078	0.025	0.030	0.033	0.041
Al (ng/m ³)	217.4	43.3	283.8	31.7	144.1
Ti //	12.872	3.956	7.615	3.341	6.946
V //	0.852	0.681	0.577	0.282	0.598
Ni //	1.050	0.897	1.143	0.487	0.894
Zn //	15.2	23.6	19.7	32.6	22.8
As //	0.926	0.641	0.797	0.657	0.755
Sb //	0.751	0.643	0.813	0.996	0.801
Pb //	5.308	3.128	5.684	4.777	4.724
OC (μg/m ³)	2.90	3.42	3.16	2.04	2.88
EC //	0.70	0.48	0.74	0.54	0.61

(b) 桜井	春季	夏季	秋季	冬季	年間
	AVG	AVG	AVG	AVG	AVG
質量濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	11.2	10.0	10.8	8.7	10.2
NO_3^- ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.172	0.077	0.200	0.721	0.293
SO_4^{2-} "	2.013	2.008	2.259	1.441	1.930
NH_4^+ "	0.696	0.623	0.825	0.525	0.667
Cl ⁻ "	0.009	0.002	0.016	0.037	0.016
Na^+ "	0.062	0.075	0.069	0.070	0.069
K^+ "	0.095	0.053	0.092	0.102	0.086
Mg^{2+} "	0.015	0.012	0.012	0.013	0.013
Ca^{2+} "	0.086	0.017	0.022	0.041	0.041
Al (ng/m^3)	241.2	149.5	314.2	31.1	184.0
Ti "	14.575	4.842	7.102	3.526	7.511
V "	0.789	0.652	0.540	0.319	0.575
Ni "	0.962	0.826	0.865	0.511	0.791
Zn "	13.8	17.5	21.5	25.6	19.6
As "	0.896	0.684	0.850	0.684	0.778
Sb "	0.651	0.605	0.699	0.953	0.727
Pb "	5.599	3.174	5.329	4.664	4.692
OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3.48	3.71	3.20	2.36	3.19
EC "	0.72	0.51	0.67	0.60	0.62

2. 濃度上昇の要因について

本報告では、春季および夏季においてPM_{2.5}の質量濃度が上昇した要因について考察を行った。これらの議論を行う前に、サンプリング期間中の気象条件や後方流跡線解析の結果について概観する。

(1) 天気図

サンプリング期間中の天気図を図3に示す。

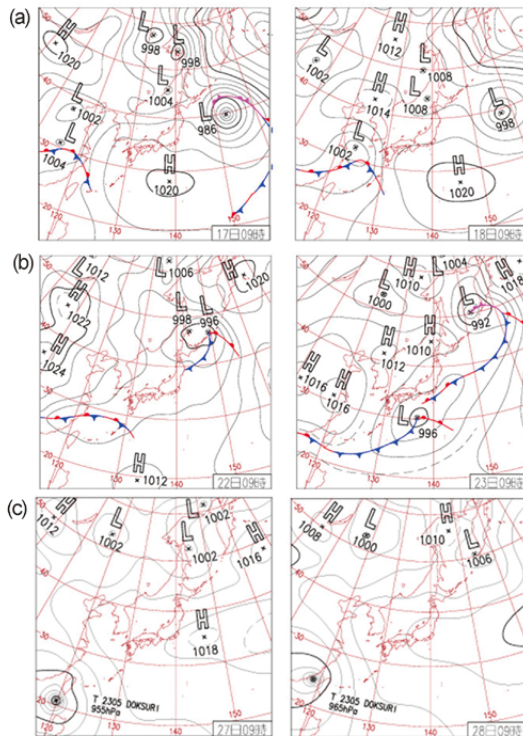


図3 天気図 (a) 5月17-18日, (b) 5月22-23日, (c) 7月27-28日

5月17日は、日本列島全体が高気圧に覆われた影響で国内各地点で気温が上昇し、奈良県内では最高気温が31.7°Cに達した。また、この時期としては異例の猛暑日となる市町村(岐阜県揖斐川町)もあり、国内全体で高温になった。一方、5

月22日には日本列島南方に前線を伴う低気圧が存在していた。7月27日は、日本列島が高気圧に覆われ、晴天が広がり、国内各地点で猛暑日となった。

(2) 後方流跡線解析結果

後方流跡線解析の結果を図4に示す。春季においては、5月16日から18日および5月22日から23日にかけて流跡線が中国大陆を通過していた。特に5月16日から18日は中国大陆の広範囲を経由していた一方で、5月22日から23日はタクラマカン砂漠やゴビ砂漠などの黄土地帯を通過していた。また、7月27日から28日の流跡線は太平洋を通過していた。

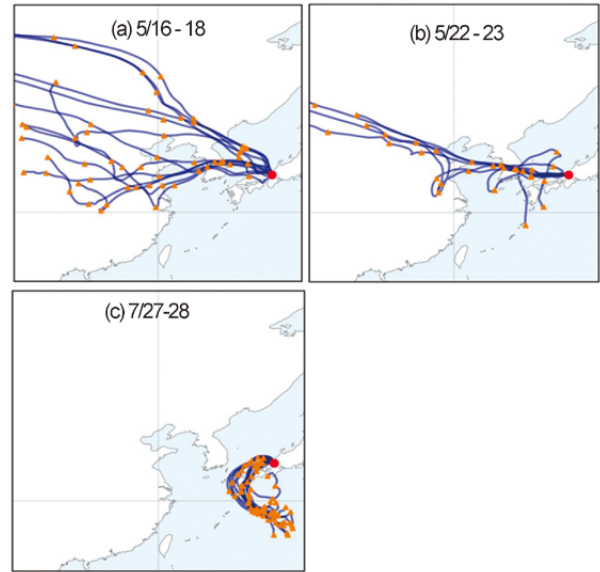


図4 後方流跡線解析 (a) 5月16-18日, (b) 5月22-23日, (c) 7月27-28日

(3) ACSA-14のデータ

図5に春季および夏季におけるfWSOCの経時変化を示す。春季においては、5月16日から18日および5月22日から23日にかけて段階的な濃度上昇が観測された。特に5月17日は、日中に濃度が高く、夜間に減少する二次生成の挙動がわずかに確認された。夏季では、日中に濃度が上昇し、夜間に減少する明瞭な二次生成の傾向が確認された。

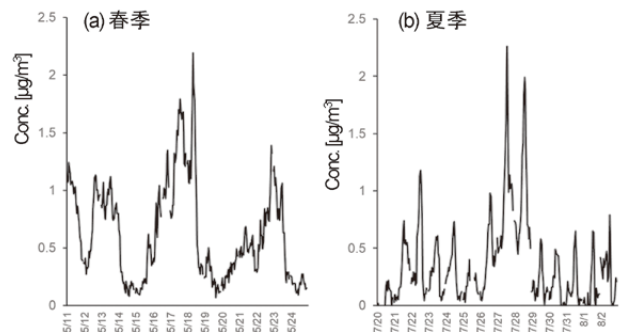


図5 fWSOC (ACSA-14:国設大阪局) (a) 春季, (b) 夏季

(4) PM/SPM比について

春季には黄砂の影響を受けた可能性があるため、PM/SPM比を確認した。PM/SPM比は、5月17日は天理で0.84、桜井

で0.88, 一方で5月22日は天理で0.59, 桜井で0.72であった。

(5) 成分分析結果について

図6(a)に春季におけるPM_{2.5}質量濃度, 図6(b)にSO₄²⁻およびAlの濃度変化を示す。成分分析の結果, 5月17日はSO₄²⁻の濃度が比較的高い一方で, 5月22日はAlの濃度が上昇していた。

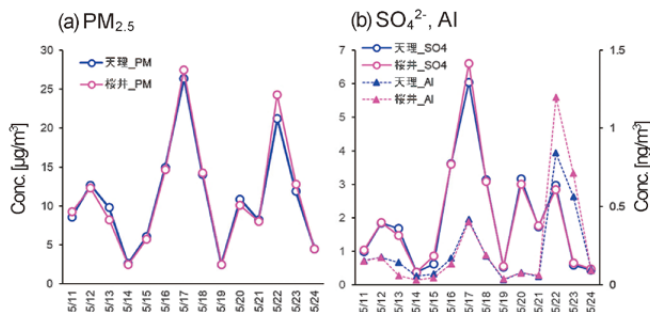


図6 成分分析結果(春季) (a) PM_{2.5} (b) SO₄²⁻, Al

3. 春季における濃度上昇要因について

環境省の黄砂飛来状況報告書⁹⁾によれば, 日本列島南方に前線が停滞する気圧配置下では黄砂の影響を受けやすいとされている。本報告においても, 5月22日はこの条件に該当していたことが確認された。一方, 5月17日は国内が高気圧に覆われ, 季節外れの高温が記録された日であり, 図5(b)の分析結果からも, 黄砂に加え, 二次生成が進行しやすい気象条件であったことが示唆された。後方流跡線解析の結果によると, 5月17日の気塊は中国広域の上空を経由しており, 5月22日に桜井へ到達した気塊はタクラマカン砂漠およびゴビ砂漠上空を通過していた。このため, 5月17日は人為起源汚染物質を含む広域的な輸送の影響を受けた可能性が高く, 5月22日は黄砂の影響を受けやすい状況にあったことが示唆された。PM/SPM比の分析では, 5月17日は0.84~0.88と高い値を示し, 5月22日は0.59~0.72であった。環境省の先行報告によればPM/SPM比が0.5~0.7の範囲では黄砂の影響が顕著であり⁹⁾, 0.8を超える場合は煙霧の影響も示唆される。成分分析の結果, 5月17日にはAlに加えてSO₄²⁻の濃度が上昇し, 5月22日にはAl濃度の上昇が顕著であった。Alは土壌起源の指標元素であり, 同様に土壌起源とされるTiとの相関係数は両局で0.99と高かった。さらに, Ca²⁺は国内の表層土壌には低濃度であるのに対し, 黄砂粒子には高濃度で含まれることが知られており, Alとの相関係数が両局で0.90と高かった点からも, 黄砂の寄与が示唆された。一方, SO₄²⁻の発生源は主として人為起源であることから, 5月17日に同成分が高濃度を示した背景には, 広域的な汚染物質の輸送および二次生成の寄与が考えられる。

以上より, 5月17日および5月22日はいずれも黄砂の影響を受けたと考えられるが, 5月17日はこれに加えて人為起源の大気汚染物質および二次生成成分がPM_{2.5}濃度上昇に寄与

した可能性が高い。

4. 夏季における濃度上昇要因について

2022年7月27日の天気図によれば, 日本列島は広範囲に高気圧に覆われ, 晴天が持続していた。この気象条件により気温が上昇し, 大気中での二次生成が促進されたと推察される。後方流跡線解析の結果から, 同日の気塊は主に太平洋から流入しており, 大陸由来の汚染物質の影響は限定的であったと考えられる。また, ACSA-14の観測においては, 大阪地域において二次生成の進行を示唆する結果が得られており, 本調査地点でもOC濃度が同時期に上昇していた。一般的に, 夏季におけるOCの多くは水溶性有機炭素として存在するとされており, 本報告においても同様の傾向が確認された。これらの結果から, 当該期間におけるPM_{2.5}濃度上昇は主として光化学反応に起因する二次生成物の寄与によるものであると考えられる。

まとめ

2022年度のPM_{2.5}濃度は, 天理・桜井ともに環境基準を超過する日はなく, 季節によって一時的な濃度上昇が観測された。春季の5月17日および22日には, 後方流跡線解析や成分分析より黄砂の影響が示唆されたが, 特に17日は高気圧に伴う高温や広域的な人為起源汚染の影響, ならびに二次生成の進行が濃度上昇に寄与したと考えられた。PM/SPM比やAl・Ca²⁺の相関も黄砂寄与の根拠となった。夏季の7月27日には, 広域的な高気圧の影響で晴天が続き, 太平洋起源の気塊流入と高温条件により, 光化学反応を伴う二次生成が促進された。OC濃度の上昇およびACSA観測結果からも, 当該期間におけるPM_{2.5}濃度上昇は主に二次生成によるものであることが示唆された。

参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局大気環境課:大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル
- 2) 気象庁:気象データダウンロードページ
<https://www.data.jma.go.jp/risk/obsdl/>
- 3) 国立環境研究所:地球環境データベース METEX,
<https://db.cger.nies.go.jp/ged/metex/ja/index.html/>
- 4) 環境省:微小粒子状物質(PM_{2.5})成分自動測定結果
https://www.env.go.jp/air/osen/pm_resultmonitoring/post_25.html
- 5) 奈良県:奈良県大気環境常時監視システム
<https://nara-taiki.jp/download.html>
- 6) 環境省:令和3年度黄砂飛来状況報告書(2023年3月)

奈良県における PM_{2.5} 中の有機トレーサーおよび前駆 VOC の高時間分解観測

村上友規・久保友佳子・上林政貴*

High-Time-Resolution Observations of Organic Tracers in PM_{2.5} and Precursor VOCs in Nara Prefecture

MURAKAMI Yuki・KUBO Yukako and KAMBAYASHI Masaki

緒言

2021年9月、世界保健機関（WHO）により微小粒子状物質（PM_{2.5}）の推奨値が年平均 5 μg/m³ に引き下げられたことから、今後は更なる PM_{2.5} 濃度の低減が望まれている¹⁾。PM_{2.5} に関する科学的知見の集積のため、2013年度以降より全国的に PM_{2.5} 成分分析が実施されており、これまでの奈良県における PM_{2.5} 成分分析結果を長期解析したところ、硫酸イオン（SO₄²⁻）等の成分は減少傾向にあった一方で、主要成分である有機炭素（OC）は他の成分と比較して減少割合が低い傾向にあった²⁾。また、全国規模でも同様の解析がなされており、OC濃度に経年的な減少が見られないことが報告されている^{3) 4)}。このことから、今後の PM_{2.5} 濃度低減に向けた取り組みに際し、OCの環境動態の解明が重要な課題となる。

OCは一次排出粒子（POA）と二次生成粒子（SOA）に大別されるが、前者は自動車排ガスや固定発生源等から直接排出され、後者は発生源から放出された揮発性有機化合物（VOC）が大気中のOHラジカル等と反応することにより二次生成されることが知られている。近年の発生源対策により、POAは減少傾向にある一方で、SOAは対策が進んでいないため、将来的にOC中のSOAの寄与割合が相対的に大きくなることが予想される。このことから、今後の PM_{2.5} 濃度の低減には、SOAの環境動態の解明が必要不可欠であるが、そのためにはSOAの前駆体であるVOCの環境動態も合わせて議論する必要がある。そこで、本研究ではPM_{2.5}中のSOAとVOCの同時観測を実施し、それらの挙動について確認した。

方法

1. 観測地点および採取時間

PM_{2.5}およびVOCの観測は、奈良県桜井市にある景観・環境総合センター屋上（以下、桜井）にて実施した。桜井は奈良盆地の南東部に位置し、周辺は吉野杉針葉樹林

*奈良県脱炭素・水素社会推進課

帯が分布するため、暖候期にはαピネンやイソプレンなどの植物を起源とするVOC（BVOC）およびそれらを前駆体として二次生成されるSOAの影響を受けやすい地域である。



図1 観測地点(桜井:景観・環境総合センター)

採取時間は、日中は 9:00-11:00 (D1)、11:00-13:00 (D2)、13:00-15:00 (D3)、15:00-17:00 (D4) の2時間ごと、夜間は 17:00-翌 9:00 までの16時間 (N) とした。PM_{2.5}はハイボリュームエアサンプラ (HV) にPM_{2.5}インパクターを取り付け、石英繊維フィルタに捕集した。VOCは昼夜共に6Lキャニスターの約8割程度まで大気試料を捕集できるようリストリクタおよびマスフローコントローラーを調整し、一定流量で捕集した。考察に用いたPM_{2.5}質量濃度等の常時監視データおよび気温や風向風速等の気象データは常時監視局である桜井局（一部、天理局）のデータを利用した。

2. 分析方法

SOAのうち指標成分である有機トレーサー（SOAトレーサー）の分析は、池盛らの方法を参考に行った⁵⁾。具体的には、捕集後の石英繊維フィルタの一部を試験管に切り出し、ジクロロメタン/メタノールを2:1の割合で混合した抽出液を用いて、石英繊維フィルタから対象となるSOAトレーサーを超音波抽出した。遠心分離後、抽出液の一部を分取し、窒素吹付けにより乾固させ、N,O-Bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamideに1%のTrimethyl-

silyl chloride を混合した試薬 (BSTFA+ 1%TMCS) を 40 μL , 更にピリジンを 10 μL 加え, 恒温槽内にて 75°C で 2 時間加熱し, 誘導体化を行った. 誘導体化後, イソオクタン 200 μL を用いて希釈し GC/MS で測定した. また, VOC は環境省の有害大気汚染物質測定方法マニュアルの方法に従い, PAMS (Photochemical Assessment Monitoring Stations) や HAPs (Hazardous Air Pollutants) ガスに含まれる VOC 成分を測定した.

3. 対象成分

各 SOA トレーサーの前駆体となる VOC として, 広葉樹林由来の VOC はイソプレン, 針葉樹林由来の VOC は α ピネンを対象とした. イソプレン由来の SOA トレーサーとしては, 2-methyl erythritol (2ME), 2-methyl threitol (2MT) および 2-methylglyceric acid (2MGA) を対象とした. なお, 2ME と 2MT は合算値で 2MTs として解析した. α ピネン由来の SOA トレーサーとしては, Pinonic acid (PNA), Pinic acid (PA) および 3-Methylbutane-1,2,3-tricarboxylic acid (MBTCA) を対象とした. トルエン由来の SOA トレーサーとしては, 2,3-Dihydroxy-4-oxopentanoic acid (DHOPA) を対象とした. なお, 採取に石英繊維フィルタを用いた場合, PNA はガス吸着の影響が大きいと見られるため, 解析の際にはその点に留意する必要がある.

結果と考察

1. イソプレンおよび SOA トレーサー

イソプレンとその SOA トレーサーである 2MTs および 2MGA の濃度経時変化を図 2 に示す. 観測期間を通して SOA トレーサーは D3 に濃度が上昇した後, D4 に濃度が減少する傾向にあったが, 前駆体であるイソプレン濃度は SOA トレーサー濃度が減少した D4 に増加する傾向にあった. イソプレンは OH ラジカルによる光酸化等により二次粒子を生成することが知られている. 大気中の OH ラジカル濃度は太陽からの紫外線放射との線形依存性が報告されていることから, 日中に OH ラジカル濃度が極大となることが予想される. 桜井は BVOC の発生源となる森林が近傍にあり, 桜井で観測される SOA トレーサーのほとんどが観測地点周辺で発生したものと仮定すれば (移流を無視), OH ラジカルによる光酸化等が盛んな真昼に SOA の生成が最も活発になったものと考えられた. 一方で, D4 には OH ラジカル生成の減少に伴い, イソプレンの光酸化が弱まったことから, 植物からのイソプレンの放出量が OH ラジカルの光酸化による分解量を上回ったのではないかと考えられた.

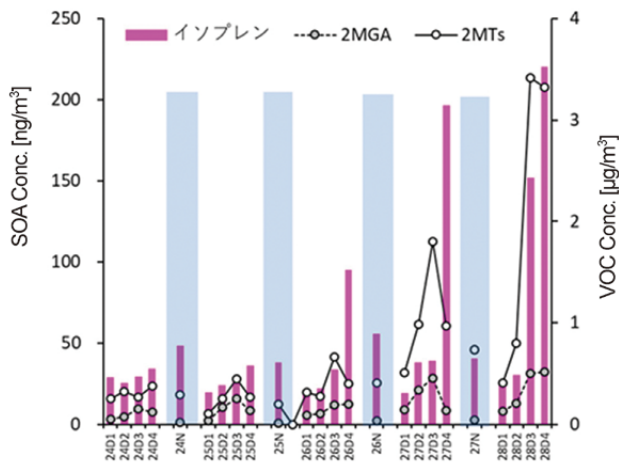


図 2 イソプレンおよび SOA トレーサー

2. α ピネンおよび SOA トレーサー

α ピネンとその SOA トレーサーである PNA, PA および MBTCA の濃度経時変化を図 3 に示す. 前駆体である α ピネンの濃度は夜間に上昇する傾向を示した. このことから, α ピネンの分解や夜間よりも日中に盛んになることが伺える. 一方で SOA トレーサー濃度は D1~D2 に上昇する傾向があり, 前述のイソプレン由来 SOA トレーサーと異なる挙動を示した. 針葉樹林からの α ピネンの放出は温度に依存するため, 夜間でも放出・蓄積される. また, α ピネンは OH ラジカルの他に O_3 によっても分解されるため, 夜間に α ピネンの分解が進行する可能性がある. それ故, 以降は仮説であるが, 夜間に蓄積した (もしくは O_3 ラジカルにより, ある程度分解が進行した) α ピネンおよびその分解物が, 日の出から D1 (5:00~9:00) にかけて OH ラジカルによる光酸化が進行し, 結果として D1~D2 (9:00~13:00) に高濃度の SOA トレーサーが検出された可能性がある. これらを検証するためには, テープろ紙を用いた SOA トレーサーの分析を実施し, 夜間も含めた挙動を確認する必要がある.

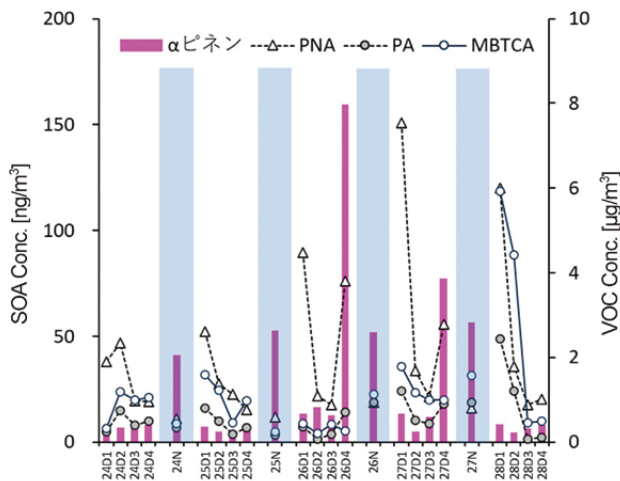


図 3 α ピネンおよび SOA トレーサー

3. トルエンおよび SOA トレーサー

トルエンおよびその SOA トレーサーである DHOPA の濃度経時変化を図 4 に示す。DHOPA の濃度は、観測期間を通じて概ね日中 (D3~D4) にピークを示す傾向が確認された。一方、前駆体であるトルエンは、期間全体を通じて濃度変動が一定ではなく、24 日~26 日には日中 (D3~D4) にかけて濃度が上昇したのに対し、27 日および 28 日には同時間帯で濃度が低下しており、観測期間内でも異なる挙動を示した。なお、本文中で言及していないが、27 日~28 日の気象条件としては、最高気温の上昇および風速の低下が確認されており、二次生成反応が進行しやすい大気状態であったと推察される。このため、27 日~28 日はトルエンは大気中で二次反応により消費された可能性がある。しかしながら、仮にトルエンの二次反応が活発であったとすれば、この期間の DHOPA 濃度が増加していることが予想されるが、実際の観測では顕著な濃度上昇は確認されなかった。このように、観測地点における SOA トレーサー濃度は、単に前駆体濃度や気象条件の影響のみならず、他地域からの移流等の外的要因も含めた複合的な影響を受けることが考えられる。したがって、SOA 生成における各要因の寄与を明らかにするためには、気象場や大気輸送を含めた包括的な解析が必要である。

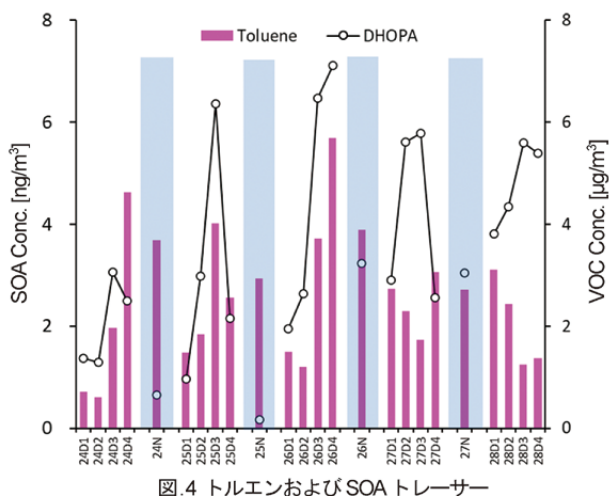


図 4 トルエンおよび SOA トレーサー

まとめ

本調査において、イソプレン由来の SOA マーカーである 2ME, 2MT, 2MGA は、D3 に濃度上昇を示し、D4 には減少傾向を示した。一方で、イソプレン自身の濃度は D4 にかけて増加傾向を示し、これらトレーサーとの挙動に相違がみられた。この挙動の相違は、D3 において OH ラジカルによる光酸化反応が活発化し、SOA 生成が促進されたことに起因する可能性がある。一方で、D4 では、OH ラジカルの生成が抑制されたことによりイソプレンの分解

が進行せず、結果として SOA 生成が抑制されたものと推察される。

α ピネンは夜間に濃度上昇を示したことから、日中に分解が進行した可能性が示唆された。また、 α ピネン由来の SOA マーカーである PNA, PA, MBTCA は、D1~D2 にかけて濃度が上昇し、イソプレン由来マーカーとは異なる挙動を示した。 α ピネンの放出は温度に依存するため、夜間においても放出されるほか、オゾン (O_3) による酸化反応も受けることから、夜間に蓄積および一次酸化が進行することが推察される。また、早朝から午前にかけて OH ラジカルとの反応により SOA 生成が促進された可能性がある。これを検証するためには、夜間を含む詳細な時間分解能を有するデータの取得が不可欠である。

DHOPA は観測期間を通じて D3~D4 に濃度ピークを示したが、トルエン濃度は 24~26 日と 27~28 日で異なる傾向を示した。トルエン及び DHOPA の関係は前駆体濃度・気象条件だけでなく、他地域からの移流など多要因が関与している可能性を示唆しており、今後は気象・輸送を考慮した包括的な検証が求められる。

謝 辞

本研究に関する内容は、国立環境研究所と地方環境研究所の II 型共同研究の一環として実施しました。また、有機トレーサーの分析方法をご指導いただきました名古屋市の池盛様を初め、関係各位に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) WHO: WHO global air quality guidelines (2021)
- 2) 村上友規, 志村優介, 高林愛, 他: 奈良県景観・環境総合センター研究報告, 10, 27-31(2022)
- 3) 浅川大地: 大阪市立環境科学センター報告 第 5 集, 29-34 (2021)
- 4) Kumagai, K.: The 62nd Annual Meeting of Japan Society for Atmospheric Environment, 134-135 (2021)
- 5) Ikemori, F., Nishimura, R., Saito, S., et al: *Atmosphere*, 12, 579 (2021)