－技術調査報告－

都心部における $PM_{2.5}$ 揮発性成分濃度の季節変動要因

曹　仁秋*1,2　牧野　国義*2,3　本間　克典*2　東野　達*1　山本　浩平*1

Seasonal factors affecting mass concentrations of $PM_{2.5}$ volatile compounds in ambient particulate matter in a central Tokyo

Renqiu Cao*1,2 Kuniyoshi Makino*2,3 Katunori Honma*2 Susumu Tohno*1 Kouhei Yamamoto*1

1 Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan
2 Tokyo-dylec Corp, Naito-machi Bldg., 1 Naito-machi, Shinjuku-ku, Tokyo 160-0014, Japan
3 Environmental Effect Labolatory, 5-15-11 Asagayakita, Suginami-ku, Tokyo 166-0001, Japan

We have carried out continuous measurements of $PM_{2.5}$ semi-volatile compounds, which have been measured individually in the past time, in order to analyze seasonal factors affecting mass concentrations of them in a central Tokyo. $PM_{2.5}$, nitrate, sulfate, EC and OC were also measured. Concentrations of $PM_{2.5}$ volatile compounds during winter showed the highest of those during four seasons. Daily variation of the volatile concentrations was common to four seasons. There was an obvious peak at around noon and around 2:00 a.m. as well as nitrate, sulfate, OC and EC. After studying effects of composition, meteorological factors and traffic volume by multivariate analyses, it implies a single factor did not strongly influence on $PM_{2.5}$ volatile compounds but multi-factors did comprehensively with multi-regression analyses. The most contributed variable was nitrate in all seasons. The next contributed variables were different according to the season, and it was revealed that they were absolute humidity during winter, temperature during autumn and summer, and time during spring and summer.

Keywords : Volatile species, Particulate matter, Seasonal factor, Meteorological factor, Statistical method

1. はじめに

大気中の微小エアロゾルが人々の健康に悪影響を与えることはもはや自明となっている。1996年米国環境保護庁(US .EPA ,Environmental Protection Agency)は浮遊微小粒子（$PM_{2.5}$）が呼吸器疾患の死亡率と罹患率を増加させたことを報告した（Pope, 2000; US.EPA, 1996）。さらに，US .EPA は Federal Reference Method($PM_{2.5}$FRM)フィルタ法の 24 時間平均値を基準法として公表した（Musick, 1999; Schaefer et al., 1997）。2006年9月21日には，新たな大気環境基準を公表し，$PM_{2.5}$の24h平均を65μg/m^{3}から35 μg/m^{3}へと厳しくした。1998年には日本でも$PM_{2.5}$測定法の暫定マニュアルが示され，粒子状物質対策の重要性は認識されている。しかしながらその一方で，粒子中には半揮発性の成分(以下揮発性成分と記す)が含まれるために，粒子状物質濃度の測定精度に疑念が持たれている。

$PM_{2.5}$は多くの化学種の混合物で，主要構成物質は，硫酸塩，硝酸塩，アンモニウム塩，およびヒドロニウムイオンと遷移金属（例えばFeを含んでいる）等があり，その他，自動車排ガスのスス粒子，排出された有機物が直接凝結して生成する1次有機エアロゾルと放出された有機物が大気中で酸化されることにより生成する2次有機エアロゾルが含まれている。フィルタを使って捕集された粒子の成分中，硫酸塩等の粒子は安定しているので正しく測定することができる（Musick, 1999）。しかしながら，硝酸アンモニウムや揮発性有機物質等の微粒子は安定しないために正確に測ることが困難である（Eatough et al., 1999a;Lewtas et al., 2001; Modey et al., 2001; Pang et al., 2002a, b; Hering and Cass, 1995）。

EPAのプロジェクト（Lawtas, 1991; IACP, 1988）の研究の結果，ガス及び粒子間で移動する揮発性成分の濃度変動は光化学反応による2次生成粒子に関連していた（Lewis al., 1988; Walsh et al., 1993）。欧州，

1 京都大学大学院エネルギー科学研究科 〒611-0011 京都府宇治市五ケ庄
2 東京ダイレック株式会社 〒160-0014 東京都新宿区内藤町1内藤町ビルディング
3 環境影響研究所 〒166-0001 東京都杉並区阿佐谷北5-15-11

日本の首都圏及び中国では，都市部の硝酸アンモニウム，有機エアロゾル等の揮発性成分が全粒子濃度中に占める割合は農村部に比べて高いことが報告されている（Giovanni et al., 2004; Mei et al., 2005）。

$PM_{2.5}$には揮発性成分が含まれ，その濃度の正確な計測と変動要因を解明することは早急の課題であるが，特に2次生成粒子は発生から消滅するまでの時間が短く，さらに気象条件により大きく濃度が変化する。そのために現在までこの要因の解明に至っておらず，これを解明するためには，リアルタイムで継続的にモニタリングされたデータが必要である。米国EPAはTEOM1400モニターで継続的にモニタリングを行っているが，この調査ではセンサー部を50℃に保持しているために揮発性成分が蒸失することが判明した。その後，SESシステムを採用し，センサー部を30℃に設定して蒸発による損失を低減することが試みられたが，いまだ正確に揮発性成分含有量を検出することが出来ていない。したがって，補正できるシステムが必要である。今回，TEOM 8500 FDMSシステムを使用することによりこの補正が可能になった。

わが国はもとより米国においても，揮発性成分の継続的なモニタリングはほとんど実施されていない。そこで，本研究では東京都心部においてほぼ1年間にわたり揮発性成分濃度のモニタリングを行うとともに，代表的粒子成分濃度なども同時に計測し，気象データも合わせて季節による濃度変動に関わる要因を統計解析から明らかにした。なお，揮発性成分の発生源には移動発生源のほかに固定発生源もあるが，観測地点周辺には目立った固定発生源はなく，この影響は移流によるのみと考えられるので，ここでは固定発生源を考慮しなかった。

2．観測方法

2.1 観測対象と測定機器

本研究の観測対象は，$PM_{2.5}$揮発性成分とともに，これに関連する物質や要因である。ここで利用した測定機器とその基本原理は以下の通りである。

まず揮発性成分の測定にはTEOM8500FDMS（Filter Dynamics Measurement System）を使用した。この機器はTEOM1400モニターとFDMS8500システムを一体化したシステムの自動連続モニターである。FDMSシステムでは質量測定にも影響を与えずに除湿効果が出来，TEOMセンサー部の温度を従来の50℃設定から30℃に下げても安定な測定ができる。FDMSは，試料大気をパーマピュアドライヤに通して除湿した後，除去フィルタ（TEOMフィルタと同じ材質の直径47mm φのPall Flex Model TX40HI 20-WWフィルタ）コンディショニングユニット(4℃設定)により試料大気中の粒子状物質(不揮発性，揮発性)をフィルタに捕集してからTEOMセンサーに導いて測定（以下パージライン）した値と，外気からパーマピュアドライヤによる除湿の後，試料大気を直接TEOMセンサーに導いて測定（測定ライン）した値との差量から揮発性成分の損失を補正し，実際の粒子濃度を算出するシステムである。この差異はフィルタに捕集されている粒子状物質中の半揮発性物質等の揮散による減量のみである。測定ラインとパージラインを6分間毎に切り替え，12分間サイクルのデータとし，1時間値に換算する。本稿における揮発性成分とはTEOM8500FDMSシステムの素子部フィルタに一旦粒子として捕集したPM2.5粒子上に付着した揮発性及び半揮発性物質のPM2.5粒子を指す。なお，当該揮発性成分にはガス成分は含まない。揮発成分濃度は30℃条件下でパージライン時に揮発した粒子濃度から計算された補正量になる。

従来のTEOM1400はThermo Fisher Scientific社の秤量原理（振動素子式マイクロ天秤）を用いて，$PM_{2.5}$粒子の質量変化を直接かつリアルタイムに計測する。センサーは円錐状の秤量素子を固定して，先端にはフィルターカートリッジがセットされている。フィルタ上に粒子状物質を捕集し，素子の振動数が減衰すると，対応した周波数変化量も捕集量に比例する。この周波数を計測する事で捕集質量を算出し，マイクロプロセッサーで濃度換算を行う。湿度による影響を避けるため，素子部の温度は50℃に設定されている。このシステムで，揮発性成分が蒸失した粒子の重量を測定する。

さらに，硝酸塩についてはナイトレイトモニター（Rupprecht & Patashnick, 8400N），硫酸塩についてはサルフェイトモニター（Rupprecht & Patashnick, 8400S）を使用して$PM_{2.5}$粒子を連続的に計測する。両装置の各成分に対する質量濃度分解能は0.2μg/m^{3}であり，測定時間はサンプリング10分，分析2分，待機時間3分の合計15分間である。また，元素状炭素（EC），有機炭素（OC）の測定にはカーボンモニター（米国Sunset Laboratory製 Semi-Continuous Carbon Aerosol Analyzer）炭素分析装置を使用する。装置のOC/EC各成分に対する質量濃度分解能も0.2μg/m^{3}であり，測定時間はサンプリング42分，分析8分，待機時間10分の合計60分間である。

気象データは最初観測地点から約100mの距離にある東京都環境局の常時監視測定局の資料を利用したが，2006年末までしか測定されておらず，その後は気象庁大手町地点の資料を利用した。同一期間の気象要素（気温，湿度，風向，風速）について両資料を比較すると，両者にほとんど統計的な有意差は認められず，気圧を加えた気象庁大手町地点の資料が充分利用できると判断した。

交通量については観測地点に近い幹線道路2地点で調査した。1地点は首都高速道路4号線千駄ヶ谷地点で，観測期間と同一期間における時刻別，曜日別，月別の大型車，小型車の交通量の資料を首都高速道路株式会社から入手して利用した。もう1地点は観測地点前の外苑西通りの大型車，小型車の交通量を2008年1月28，29日にビデオにより調査して利用した。この調査は観測期間外であるが，高速道路調査などから平日の交通量変動パターンは大きく変化しないと推察された。

2.2 観測地点と期間

観測地点は東京都新宿区大京町の沿道ビル1階 (Fig. 1) で，2006年10月から2007年8月に実施した。この地点は交通量の多い外苑西通沿道に面し，北方向約800mに交通幹線国道20号線，南方向約500mに首都高速道路4号線が走っている。観測期間のうち，秋季は2006年10月1日～11月30日，冬季は2007年1月1日～2月28日，春季は4月1日～5月31日，夏季は7月1日～8月23日に分けて各測定対象の1時間値を観測した。なお，このように季節を分割した理由は，季節が明瞭に分かれることや欠測期間がしばしば生じたため，季節別観測期間に大差が生じないようにすることを考慮したからである。

3. 結果と考察

3.1 解析方法

本研究では，揮発性成分濃度についてすべて季節ごとに分けて以下のような検討を行った。

① 揮発性成分濃度の季節変化
② 平日と休日との濃度差
③ 濃度の日変化
④ 揮発性成分の主要発生源と考えられる自動車を小型車と大型車に分けたときの2箇所の交通量から揮発性成分濃度との関連性
⑤ 風向別の揮発性成分濃度の比較（幹線道路からの風向が濃度変動に関与することが考えられるため）
⑥ 揮発性成分や粒子状物質などの大気汚染物質濃度は気象要素により影響されることが考えられる。気象要素として，気温，湿度(絶対湿度)，風速，気圧を選択し，これらの変動による揮発性成分濃度への影響
⑦ PM2.5中に含まれる揮発性成分は，その成分として，硫酸塩，硝酸塩，EC，OCなどが考慮さ

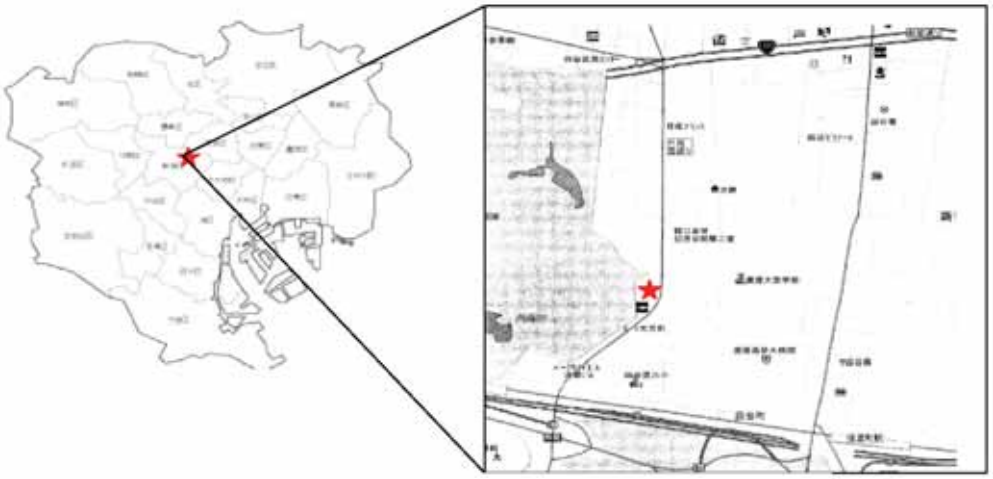

Fig. 1 Location of the observation site in Tokyo

Table 1 Elemental statistics of main items on volatile and weather factors in four seasons

Season →		Autumn		Winter		Spring		Summer	
Items ↓	Unit	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Volatile(Vol)	$\mu g/m^3$	4.35	3.29	5.89	4.62	4.38	2.95	4.79	2.94
PM2.5	$\mu g/m^3$	24.2	16.8	24.7	15.9	22.8	13.0	24.8	17.3
Sulfate(Sul)	$\mu g/m^3$	2.77	2.28	2.88	1.57	3.58	2.32	4.62	4.13
Nitrate(Nit)	$\mu g/m^3$	3.05	3.23	3.56	3.53	3.03	2.98	1.83	2.10
OC	$\mu g/m^3$	3.77	2.56	4.47	2.32	4.00	1.06	2.51	1.94
EC	$\mu g/m^3$	1.69	1.29	1.09	0.89	1.14	0.81	1.87	1.32
Temperature(T)	℃	16.85	4.29	7.95	2.71	16.67	4.92	24.35	2.80
Absolute Humidity(AH)	g/m^3	9.19	2.87	3.73	1.63	8.37	2.65	16.76	1.92
Wind velocity(WV)	m/s	3.44	1.87	3.87	1.77	8.20	2.67	3.03	1.43
Air pressure(AP)	hPa	1012.2	7.4	1013.2	7.8	1006.5	7.2	1001.9	4.2
N		1242		996		1303		542	

Calculations were performed fot complete data. Letters in parentheses are abbreviation.
N: Sample number

れる。これらの物質との関連性

⑧ 揮発性成分濃度は以上のような要因が関連して変動する可能性があるので，揮発性成分濃度とこれら要因の値や濃度との相互の関連性

これらの検討には，相関分析や重回帰分析などの統計的手法を利用した。

3. 2. 時間的変動

3.2.1 季節別濃度変動

Table.1に観測期間中の$PM_{2.5}$に含まれる揮発性成分と$PM_{2.5}$，硝酸塩，硫酸塩，OC･ECの季節平均濃度を気象データとともに示した(比較のために全項目存在する完備型データに限定)。$PM_{2.5}$の平均濃度はどの季節も約24 μg/m³でほぼ一致している。揮発成分平均濃度は冬季が 5.89μg/m³ で他の季節よりも有意に高く（すべて$p<0.01$)，夏季，春季，秋季は4.4～4.6 μg/m³であった。なお，夏季においては，8月に測定室内温度上昇に起因する機器の異常によると思われる揮発性成分の上昇が見られたため，7月31日までのデータで解析した。各成分濃度を季節で比較すると，硫酸塩は夏季に4.32 μg/m³で，他の季節よりも高い濃度を示した。一方，硝酸塩は冬季が3.56 μg/m³で高く，夏季が2.14 μg/m³と低かった。季節別濃度傾向はOCが硝酸塩と類似し，ECも硫酸塩と比較的に類似した。

今回の$PM_{2.5}$に関する観測結果は，同じ地点で2001年冬季（$PM_{2.5}$の平均濃度31.6 μg/m³）及び2002年夏季(平均濃度28.8 μg/m³)と比べると，冬季が約7μg/m³，夏季が約4μg/m³低減した。一方，揮発性成分は冬季に約4μg/m³低減したが，季節変化は類似していた。EC濃度も2001年冬季よりも約2.5μg/m³低減して平均濃度は1.09μg/m³で，宮崎ら（2006年）の観測結果と類似した。この年次による減少は首都圏自動車排気ガス規制の効果であると推測される。一方，OC，硝酸塩濃度は2001年冬季の観測結果と同程度の濃度であり，硫酸塩については濃度が高くなる傾向になった。

揮発性成分を季節ごとに観測した報告は見られないが，$PM_{2.5}$からの揮発性成分（文献中には揮散量と表現）を夏季，冬季に推測した報告(米持，2007)によると，大気中の揮発性成分は気温が高く，2次粒子が生成されやすい夏季に多い。速水ら（2004年）は東京都の揮発性成分無機イオン成分濃度調査で，当該揮発性成分は夏季に高いと報告した。粒子とガスとの平衡状態から冬季には粒子側に傾くため，揮発性成分濃度は冬季に高くなりやすいことが示唆された。今回の観測結果もこれと一致している。また，従来の観測結果と同様に，冬季は硝酸塩およびOCの濃度が高かった。唐澤（2000年）も硝酸塩濃度は低温，低風速時に硝酸アンモニアが生成しやすく，ガスから粒子に変動しやすいと報告し，今回の冬季の7.9℃という低温，約4m/sの風速の環境においても同様の状態と考えられる。

3.2.2 平日と休日の揮発性成分の濃度比較

Table.2に示したように，夏季以外の平日のデータは44～49日，休日のデータ12～13日であった。これを用いて，平日と休日との各季節の揮発性成分平均濃度の比較を行った。秋季の揮発性成分は平日，休日とも約4.30 μg/m³でほとんど差がなく，春季と夏季でも有意差は見られなかった。冬季のみ休日より平日の濃度の方が有意に高くなった。この結果は星ら（2002年）の報告したVOC濃度の変化とほぼ一致した。揮発性成分は，冬季以外は他の要因の影響が大きい。なお，粒子状物質の平日と休日の濃度変化が生じる主な要因は自動車交通量および変化パターンである。自動車交通量の平日／休日比は，小型車が1.1，大型車が2.3で，小型車と大型車の台数比は約10であった。また，平日と休日の揮発性成分濃度比は概ね1.2で，小型車の平日／休日比に近かった。したがって，揮発性成分の濃度については大型車の寄与が大きいとは言えず，1次粒子以外の要因による影響が強い。一方，東京における粒子状物質濃度については，神成（2000)，秋山ら(1999)の報告にあるように，平日と休日の濃度差が大きく，粒子状物質濃度は1次粒子による影響の強いことが示唆された。今回の調査でも，$PM_{2.5}$濃度は平日(平均 24.1 μg/m³)が休日(平均 21.4 μg/m³)よりも高かった。

3. 2. 3 揮発性成分濃度の日変化

揮発性成分濃度が時刻にどのように依存するかを季節別に解析したところ（Fig. 2)，どの季節の平均濃度も12時頃及び0時頃にピークになる二峰性を示した。変化パターンは四季でほぼ共通し，秋季，夏季，春季では濃度の時刻変化がほぼ一致して高濃度時が6～6.5μg/m³であり，低濃度時が2～3μg/m³であった。冬季は，各時刻とも約1～3μg/m³高くなった。期間全体の各時刻における平均をとり，毎日の時刻ごとの濃度との相関分析を行うと，どの季節でも半数以上の日で有意の正相関が得られた。その割合は，秋季(30/59)，冬季 (33/51)，春季(37/58)，夏季(20/27)で，有意でなかった日の日変化を見ると，急激な濃度変動が生じたか，1日中低濃度で推移したかであった。したがって，揮発性成分濃度の日変化パターンは，季節にかかわらず，日中に主ピーク，深夜にも副ピークが生じると推

Table 2 Comparison of volatile daily concentrations (μg/m³) in week days and holidays by season

	Week day			Holiday			Difference
Season	Mean	SD	N	Mean	SD	N	p
Autumn	4.30	2.46	49	4.32	2.63	12	>0.05
Winter	5.83	3.01	44	3.89	3.09	13	<0.05
Spring	4.40	1.88	48	4.01	1.19	12	>0.05
Summer	4.62	1.77	25	4.87	2.46	6	>0.05

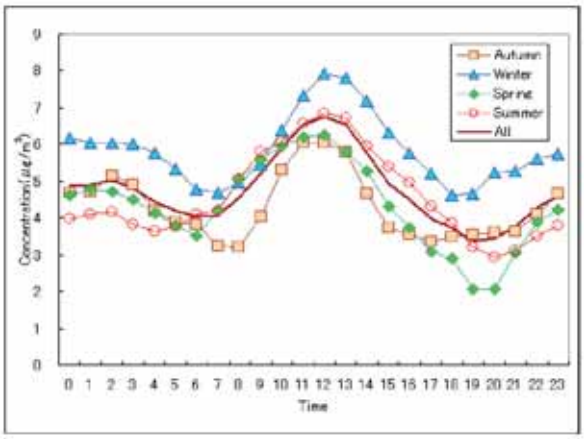

Fig. 2 Diurnal variation of volatile PM_{25} concentrations in four seasons

察された。日中にピークが生じる要因として，第 1 に日中に生成されやすい 2 次生成粒子が推察される。また，日中に高くなる湿度や比較的日中に多い南風も寄与の可能性がある。

揮発性成分以外でも硝酸塩，硫酸塩，OC及びECも揮発性成分同様のピークを示した。重要な組成部分のVOC濃度について星ら（2002年）の観測した東京都港区白金の結果でも同様であった。また，硝酸塩濃度の日変化は，米国Stolzenburg et al.(2003)の正午付近にピークを示す都市域パターンの観測結果と一致した。硫酸塩自身は揮発性成分ではないが，夏季の高温，高湿の状態が吸湿性のある硫酸塩粒子には成長しやすい環境となり，アンモニアガスやSO_2ガスの付着などにより，揮発性成分濃度に強い影響を及ぼしたと考えられる。

3. 3 交通量による揮発性成分濃度の変化

首都高速道路4号線では，普通車は時刻別には7時，18時の二峰性を示し，平均 1 日交通量は約 4900 台であった。大型車は5時，10時，22時の三峰性を示し，平均 1 日交通量は約 470 台であった。月別の交通量は普通車，大型車ともに変化は小さく，都心部の安定した月平均交通量を示した。

外苑西通りでは，普通車は時刻別には 10 時，15 時の二峰性を示し，平均 1 日交通量は約 1000 台であった。大型車は8時，15時の二峰性を示し，平均 1 日交通量は約 100 台であった。

この結果，普通車／大型車比はともに約 10 で類似した。走行パターンは多少異なるが，いずれも揮発性成分の時刻変化とは一致せず，交通量による揮発性成分濃度への直接的な影響は小さいと考えられた。これは揮発性成分が 2 次生成粒子の消長と関連するために，交通量にほぼ比例する自動車排出ガス量とは直接に関連しなくなることによると推察される。一方，$PM_{2.5}$ は交通量とおおむね類似の日変化パターンを示した。

3. 4 気象因子との関係

3.4.1 風向による揮発性成分濃度の変化

風向による揮発性成分濃度変化を調べた結果，秋季と春季は約 4μg/m³，冬季は約 5～7μ g/m³，夏季は 4～7μg/m³ の範囲で変化した。夏季には，南方向中心の風のとき，揮発性成分濃度が高くなった。これは観測夏季以外に各風向別の地点の南側近傍に首都高速道路 4 号線が走っていることが起因している。平均濃度はほぼ一致して風向による変化が少なく，揮発性成分濃度への直接的な影響は小さいと考えられる (Fig. 3)。

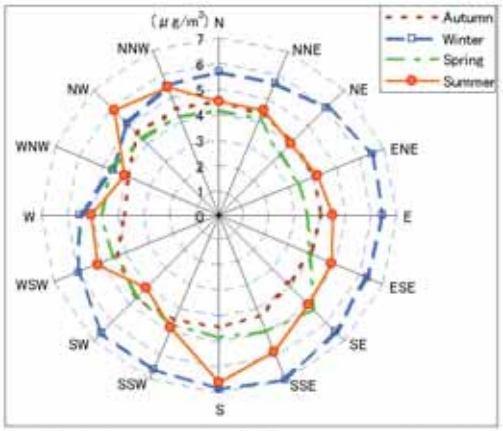

Fig.3 Wind roses of volatile concentrations in four seasons

3.4.2 温度による揮発性成分濃度変化

冬季の気温 1 時間値は 0～13℃，春季と秋季はともに 11～28℃，夏季は 22～32℃であった。揮発性成分濃度と温度の関係を相関分析で調べた結果，夏季の相関係数は 0.656 ($p<0.001$) になり，関連の強さが認められた。他季節は 0.3 以下で有意であるものの，夏季ほど相関は強くなかった。夏季，春季，冬季における温度と揮発性成分濃度の関係を同一図に示すと Fig.4

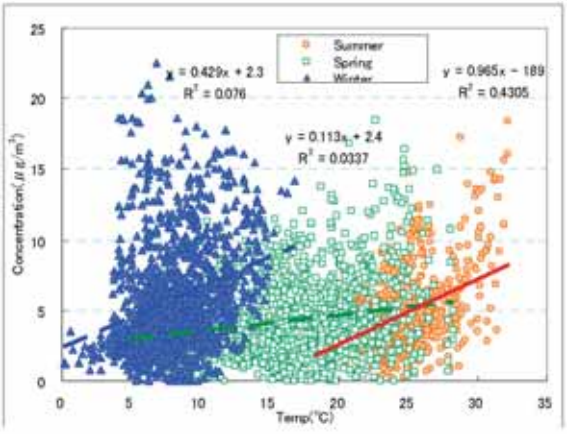

Fig.4 Relationship between volatile concentrations and temperature in three seasons

のようになった。揮発性成分は，気温によってガス粒子分配が変動し，濃度にも影響を及ぼすことが考えられる（Sitaras et al.,2004，Donahue et al.,2006，Shrivastava et al.,2006）。本研究では，高温時により強い寄与があるとの結果であった。外気温が 30℃以上の場合に粒子化し得るガスが揮発性成分濃度を高める可能性があるが，観測された最高外気温は 32℃であるので，その影響は大きくないと考えられる。なお，気温が高く，湿度が低いとガス状硝酸の割合が高くなるとの報告（唐沢，2000）などもあり，他の要因の介在について濃度への影響はまだ解明されていない。

3.4.3 絶対湿度による揮発性成分濃度変化

温度と同様に，各季節の絶対湿度と揮発性成分濃度との関連性をFig.5に示した。ここでは湿度の指標として相対湿度でなく，空気中の水蒸気量で表す絶対湿度を用いた。各季節における相関係数は，冬季が最も高く0.597（$p<0.001$）で，他の季節は0.25以下と低かった。本研究では，揮発性成分濃度と湿度は低湿の時期である冬季に，他の季節よりも強く関連するとの結果であった。

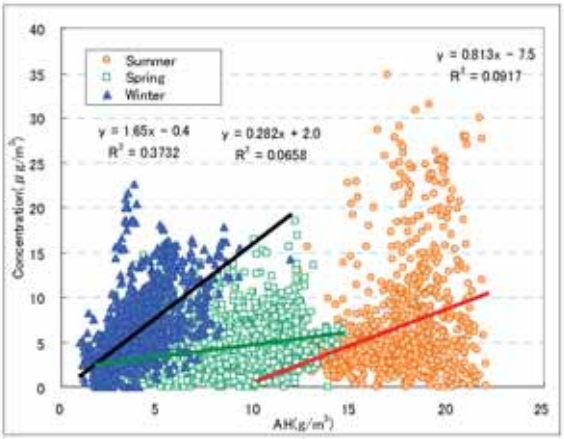

Fig.5 Relationship between volatile concentrations and absolute humidity in three seasons

3. 5 揮発性成分と各因子との相関

揮発性成分と硝酸塩，硫酸塩，炭素成分及び気象条件の因子との相関解析を行った結果を Table 3 に示した。秋季と夏季の気圧は危険率５％で有意でなかったが，相関係数は低くても標本数が 1000 以上であるため(夏季は 666)，それ以外はすべて危険率１％未満で有意であった。この大標本数でも，硝酸塩とは秋季が 0.706，冬季が 0.676，春季が 0.500 と高い相関を示した。硫酸塩とは，秋季が 0.380，冬季が 0.215，春季が 0.292，夏季が 0.316 であった（以上すべて $p<0.001$）。炭素濃度とはすべて危険率 0.1%未満で有意であった。以上のように，揮発性成分の濃度変動は他の PM 成分の濃度変動と密接であった。気象要素と揮発性成分濃度との相関は，気温と絶対湿度については上記の通りであるが，秋季は春季よりも関連性は低下した。また，風速と気圧変化は全ての季節で負相関になった。

3. 6 揮発性成分濃度と関連要因との関連性

揮発性成分の濃度変動は多くの要因が関係するが，単相関ではなくその要因間の依存性を考慮した分析が必要である。そこで，まず多数の要因を少数の総合指標に集約して関連要素間の関係や特徴を把握するために，季節別に主成分分析を行った。ここで利用した変数は，揮発性成分のほかに，関連物質($PM_{2.5}$，硝酸塩，硫酸塩，OC，EC)と気象要素(気温，絶対湿度，風速，気圧)である。各季節の第１主成分と第２主成分の因子負荷量散布図は Fig.6 のようになった。第１主成分の寄与率は 0.39～0.54，第２主成分の寄与率は 0.13～0.20 で，第２主成分までの累積寄与率は 0.6～0.7 であった。第１主成分について，第１主成分軸はいずれも各物質濃度で決定し，含有成分の影響を示す因子である。物質間は近接して分布に明確な季節差が見られないが，揮発性成分には，春秋季以外は絶対湿度が，夏季には気温が近接した。第２主成分について，第２主成分軸は気圧と気温，風速，絶対湿度で決定し，気候の影響によることが示唆された。ただし，季節別に見ると第２因子の一部が第１因子に移行する場合もあり，これは気温や湿度などが化学成分の物性に関与するためであると考えられる。揮発性成分について見ると，秋季は $PM_{2.5}$，硝酸塩，OC，冬季は硫酸塩，OC，EC，絶対湿度，春季は EC，$PM_{2.5}$，硫酸塩，夏季は OC，$PM_{2.5}$，硝酸塩が近接した。すなわち，揮発性成分は関連物質と濃度変動がどの季節も密接であるが，濃度変動に関与する気象要素との関係は季節により異なり，冬季では絶対湿度，夏季では気温などが密接であることが推察された。

次に，揮発性成分の濃度を推定するために，季節別に関連要因との重回帰分析を行った。その際に，説明変数として，硝酸塩，硫酸塩，炭素成分（OC，EC）

Table 3 Correlation analyses between volatile and other factors in four seasons

	Sul	Nit	OC	EC	TC	T	WV	AH	AP	C-AP
Autumn	0.380	0.706	0.571	0.402	0.560	−0.110	−0.176	0.089	0.007	−0.383
Winter	0.215	0.676	0.337	0.455	0.398	0.241	−0.238	0.597	−0.093	−0.380
Spring	0.292	0.500	0.365	0.404	0.423	0.199	−0.136	0.273	−0.174	−0.178
Summer	0.316	0.433	0.548	0.580	0.615	0.424	−0.165	0.301	0.006	−0.273

C-AP: Change of air pressure, $p < 0.01$ in all cases except for Autumn:AP and Summer:AP

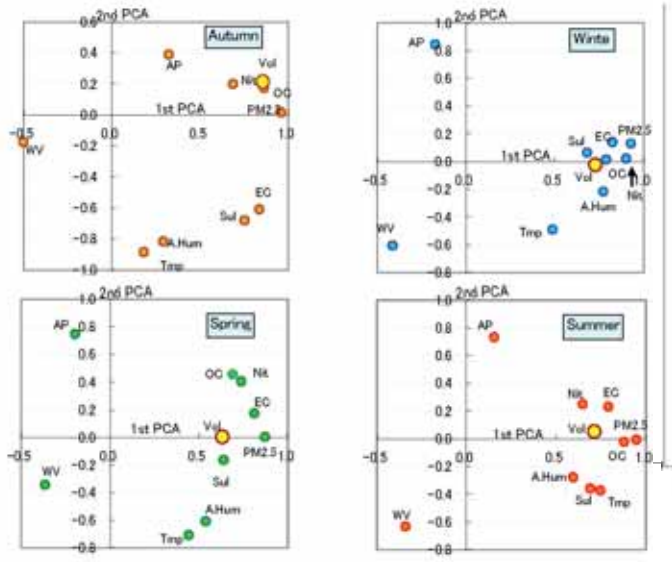

Fig.6 Distribution of 1st and 2nd factor loading in four seasons.

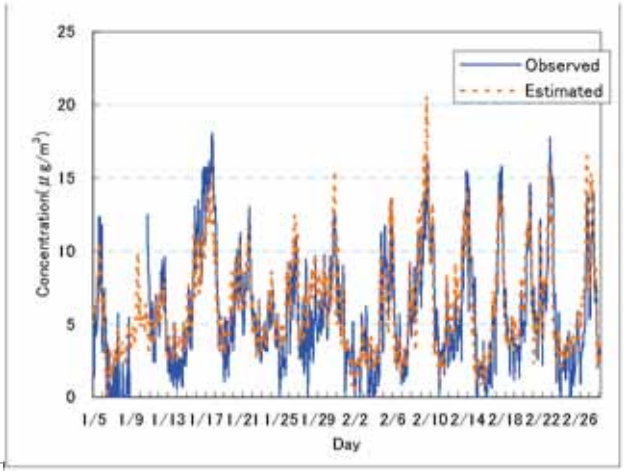

Fig. 7 Hourly variation of observed and estimated volatile concentrations in winter

及び気象条件（気温，絶対湿度，風速，気圧，気圧変化）に加えて，時刻，風向を考慮した。時刻は，揮発性成分時刻分布から，日中（9～16時）を3，夜間（21～4時）を2，朝（5～8時），夕（17～20時）を1とした。また，風向は，夏季に揮発性成分濃度が高くなる東南東～西南西を2，それ以外を1とした。重回帰分析の結果はTable 4の通りである。表の右端に重相関係数と自由度で調整した重相関係数も示したが，すべて危険率0.1%未満で有意であった。採択された説明変数は季節により異なった。単位が異なる回帰係数間の比較はできないが，偏回帰係数で比較すると，各季節で最も寄与する変数は，いずれの季節も硝酸塩であった。これは従来の知見と一致する。しかし，硝酸塩に次ぐ変数は季節により異なり，秋季は気温や硫酸塩，冬季は絶対湿度，春季は時刻，夏季は気温や時刻であった。このことは，揮発性成分濃度には，硝酸塩のほか，温度，湿度，日射量といった気象要素が季節により変化しつつ影響することを示唆している。

重回帰分析から得られた推定値と観測値による濃度変動について，各季節の平均絶対誤差は，秋季，冬季，春季，夏季それぞれ0.39，0.33，0.39，0.39であった。重相関係数から見ても全体に良好で，中でも冬季の推定値と観測値の差が最も小さく，良好であった。冬季の推定値と観測値をFig. 7に示した。

4. まとめ

東京都新宿区大京町の沿道で，2006年10月から2007年8月までの期間で従来行われていなかった$PM_{2.5}$中の揮発性成分の1時間平均濃度変動を季節別に連続観測するとともに，これに関係する$PM_{2.5}$，硫酸塩，硝酸塩，OC，ECの濃度および気象要素を観測し，季節変動要因に関して以下の知見を得た。

揮発性成分濃度は季節で比較すると，冬季に高く，夏季，秋季，春季に低かった。

揮発性成分濃度の日変化のパターンは，正午と深夜2時頃にピークを示し，季節による共通性が認められた。また，硫酸塩とEC，揮発性成分の主要な組成成分である硝酸塩，OCもほぼ同様の日変化を示した。

夏季南方向中心の風のとき，揮発性成分濃度が平均より20～30%高くなったが，全体に風向による変化が少なく，風向による揮発性成分濃度への直接的な影響は認められなかった。同様に，交通量についても，どの季節も揮発性成分濃度と交通量の時間的変化が一致せず，直接的な影響は認められなかった。風速はどの季節でも一定レベルの負相関を示したが，湿度は季節で異なり，冬季に最も関連するとの結果であった。主成分分析によると，濃度変動に関与する因子は気象と

Table 4 Regression analyses of volatile concentration and other factors in four seasons

	Sul	Nit	OC	EC	T	WV	AH	Time*	WD*	AP	C-AP*	Const	R*	R+*
Autumn	0.304	0.643	0.125	−0.509	−0.171		0.112	0.328		−0.062	−0.906	66.1	0.783	0.781
(SPRC)*	0.221	0.631	0.097	−0.200	−0.223		0.098	0.081		−0.141	−0.172			
Winter	−0.335	0.777	−0.145	−0.405		0.112	1.018	0.067	−0.404	0.698	−1.095	−66.8	0.744	0.741
(SPRC)*	−0.114	0.593	−0.073	−0.078		0.043	0.360	0.124	−0.080	0.113	−0.062			
Spring	0.185	0.445			−0.048		0.0884	−0.068	−0.078	1.011	0.363	68.8	0.644	0.641
(SPRC)*	0.145	0.448			−0.080		0.080	0.278	0.061	−0.166	−0.131			
Summer		0.385	0.198	0.367	0.205	−0.144		0.777				−3.2	0.713	0.709
(SPRC)*		0.286	0.123	0.170	0.220	−0.072		0.219						

* Time: 1(morning/evning)=5-8,17-20, 2(night)=21-4, 3(daytime)=9-16, Wind direction(WD): 1(north)=E-N-W, 2(south)=ESE-WSW
C-AP: Change of air pressure, R: Multiple correlation coefficient, R+: R adjusted by degree of freedom
Unit: See Table 1, SPRC: Standard Partial Regression Coefficient

粒子成分であったが，その構成変数は季節により異なった。そこで，組成成分，気象要素や交通量などの影響を多変量として重回帰分析により検討した結果，揮発性成分濃度は単独の要因が特に強く影響するというよりも，いくつかの要因が総合的に影響を及ぼすことが推察され，硝酸塩が主要な成分で，冬季には絶対湿度，秋季や夏季には気温，春季や夏季には時刻に影響されることが明らかとなった。

(受稿日　2008.9.26)　(掲載決定日　2008.11.17)

文　献

秋山薫，吉岡秀俊，鎌滝裕輝，石井康一郎，三好康彦 (1999)　東京都における浮遊粒子状物質中の硝酸塩及び硫酸塩，第41回大気環境学会年会講演要旨集，295

Donahue NM, Robinson AL, Pandis S.N. , Stanier CO (2006) Coupled Partitioning, Dilution, and Chemical Aging of Semivolatile Organics, *Environ Sci Technol*,**40**,2635-2643

Eatough, D. J., Obeidi, F., Pang, Y., Ding, Y., Eatough, N. L., and Wilson, W.E. (1999a). Integrated and Real-Time Diffusion Denuder Samplers for PM2.5 Based on BOSS, PC and TEOM Technology, *Atmos. Environ.* **33**:2835–2844

Gamble, J. F. and Lewis, R. J. (1996): Health and Respirable Particulate (PM10) Air Pollution: A Causal or Statistical Association? *Environmental Health Perspective*, **104**(8), 838-850.

速水 洋　(2002) デニューダ・フィルタパック法によりとらえた大気中半揮発成分の濃度の挙動について　第10回衛生工学シンポジウム講演集，121-124

速水 洋・藤田 真一 (2004)　デニューダ・フィルタパック法により測定した半揮発成分無機イオン成分の実態とガス・粒子分配　大気環境学会誌，**39** (2)，77－88

星 純也　中浦 久雄 石井 康一郎 芳住 登紀子 渡辺 のぶ子 松田 初弘 早福 正孝 (2002) 有害大気汚染物質連続測定データを用いた大気中濃度分布の特徴，東京都環境科学研究所年報，3-11

神成陽容 (2000) 都市活動に伴う大気汚染濃度の変動曜日変動からいえること，IBS 研究報告，**2000**, 57-60

唐沢正宣 (2000) 大気環境 都市大気の実態と挙動解析 SPM の挙動解析，豊田中央研究所 R&D レビュー，**35**，21-30

Lewtas, J., Pang, Y. B., Booth, D., Reimer, S., Eatough, D. J., and Gundel, L. A. (2001). Comparison of Sampling Methods for Semi-Volatile Organic Carbon Associated with PM2.5, *Aerosol Sci. Technol.* **34**(1):9–22.

Mei Zheng, Lynn G. Salmon, James J. Schauer, Limin Zeng, C.S. Kiang, Yuanhang Zhang, Glen R. Cass(2005), Seasonal trends in PM2.5 source contributions in Beijing, China: *Atmos Environ* **39** 3967–3976

Miyazaki, Y., Kondo, Y., Takegawa, N., Komazaki,Y., Fukuda, M., Kawamura, K., Mochida, M., Okuzawa,K., Weber, R. J. (2006), Time-resolved measurements of water-soluble organic carbon in Tokyo, Journal of Geophysical Research, 111: D23206, 2006-12-12

Musick, D. (1999). A Summary of the Ambient Air Program for PM2:5, *Environ. Man.* 25, 17–20.

Schaefer, G., Hamilton, W., and Mathai, C. V. (Oct. 1997). Implementing the Revised NAAQS and the FACA Subcommittee for Ozone, Particulate Matter and Regional Haze, *Environ. Man.* 23, 22–28.

Shrivastava MK, Lipsky EM, Robinson AL, Stanier CO (2006) Modeling Semivolatile Organic Aerosol Mass Emissions from Combustion Systems, *Environ Sci Technol*,**40**,2671-2677

Sitaras IE, Bakeas EB, Siskos PA (2004) Gas/particle partitioning of seven volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in a heavy traffic urban area, *Sci Total Environ*, **327**, 249-264

Stolzenburg, M.R., Dutcher, D.D., Kirby, B.W. and Hering, S.V. (2003) Automated measurement of the size and concentration of airborne particulate nitrate in the atmosphere. Environ. Sci. Technol. 34:907-914

William KM, Yanbo P, Norman LE and Delbert JE (2001)　Fine particulate ($PM_{2.5}$) composition in Atlanta, USA: assessment of the particle concentrator-Brigham Young University organic sampling system, PC-BOSS, during the EPA supersite study , *Atmospheric Environment*, **35**, 6493-6502

米持 真一　梅沢 夏実　松本 利恵 (2007)　埼玉県北部のPM2.5濃度と化学組成の5年間の観測結果，大気環境学会誌，**42**，129－14

都心部における $PM_{2.5}$ 揮発性成分濃度の季節変動要因

曹 仁秋*1,2 牧野 国義*2,3 本間 克典*2 東野 達*1 山本 浩平*1

1 京都大学大学院エネルギー科学研究科 〒611-0011 京都府宇治市五ケ庄

2 東京ダイレック株式会社 〒160-0014 東京都新宿区内藤町 1

3 環境影響研究所 〒166-0001 東京都杉並区阿佐谷北 5-15-11

都心部における $PM_{2.5}$ 揮発成分濃度の季節変動要因を解析するため，2006 年 10 月から 2007 年 8 月に東京の都心部沿道で，今まで単発的に測定されていた $PM_{2.5}$ 中の半揮発成分の質量濃度を季節別に連続的に測定した。同時に，$PM_{2.5}$，硝酸塩，硫酸塩，EC・OC の質量濃度も測定した。季節別の揮発性成分濃度は，冬季が高く，他の季節は低かった。冬季は硝酸塩濃度が高くなり，絶対湿度の起因することが認められた。揮発性成分濃度の日変化は各季節に共通しており，日中 12 時頃と深夜 2 時頃に明確なピークが見られ，主要な組成成分である硝酸塩，硫酸塩，OC 及び EC も同様のピークを示した。組成成分，気象要素や交通量などの影響を多変量として重回帰分析により季節別に検討した結果，揮発性成分濃度は単独の要因が特に強く影響するというよりも，いくつかの要因が総合的に影響を及ぼすことが推察された。各季節で最も寄与する変数は共通して硝酸塩であった。次に寄与する変数は季節によって異なり，冬季には絶対湿度，秋季や夏季には気温，春季や夏季には時刻が寄与することが明らかになった。