

(2)・東京都内の異なる地点における大気微粒子付着多環芳香族炭化水素(PAH)濃度の時間変動

Temporal Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) bound to fine particles in different sites in Tokyo

星子智美*, 山本和夫**, 福士謙介**

Tomomi HOSHIKO*, Kazuo YAMAMOTO**, Kensuke FUKUSHI**

ABSTRACT ; Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) bound to fine particles were measured in different sites in Tokyo, in December 2001 and January 2002. Daily variations of PAH concentrations were observed, with the concentration peaks in the morning and the evening. The concentration variation patterns varied with the sites possibly due to the difference of traffic patterns, configurations around the sites and other sources. PAH concentration variations had clear periodicities of 0.5 and 1 day both in the two periods. The periodicities of 2.3 days in the first period and 1.2–1.8 days in the second period were peculiar to the each period. The time lags of the PAH concentration variations between the sites were detected. It was indicated that the time lags were caused by PAH transportation by wind between the sites and different traffic patterns of the sites.

KEYWORDS ; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs); Fine particles; Temporal variation; Spectrum analysis

1. はじめに

近年、大気中微粒子、特にサブミクロン粒子による大気汚染が問題となっている。微粒子は、それ自体が人の呼吸器へ吸入されて健康に悪影響を及ぼす危険性が高いばかりでなく、粗大粒子に比べて重量当たりでより大きな表面積を有し、またその特有の表面のために、より多くの有害物質を吸着している。多環芳香族炭化水素類 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; 以下 PAHs) も大部分が微粒子付着状態で存在し (Pierce *et al.* 1975)、また発生源としては、東京のような大都市の大気環境においては、自動車排ガスが特に問題となっている。自動車より排出された微粒子は、日単位以上の長時間大気中に滞留し、長距離に渡って輸送されると言われる (Beak *et al.* 1991)。粗大粒子と違い、降雨によって湿式沈着する割合も小さい (Beak *et al.* 1991)。また PAH 濃度は、風による大気拡散や日射による光分解といった気象因子の影響も受けて、大きな日変動 (Chetwittayachan, 2002) や季節変動などの時間変化を示すことが報告されている。

そこで本研究では、大気微粒子付着 PAH 濃度の時間変動と、その要因を調べるため、東京都内の異なる地点において、PAH 濃度のリアルタイムモニタリングを行い、時系列分析を用いてその影響因子を調査した。

2. 方法

2. 1 調査の場所と期間

調査の場所は、東京都内の4大学、東京大学、東京工業大学、武蔵工業大学、そして東京都立大学 (現、

*東京大学大学院工学系研究科 (Graduate School of Engineering, The University of Tokyo)

**東京大学環境安全研究センター (Environmental Science Center, The University of Tokyo)

首都大学東京)のキャンパス内である。期間は2001年12月8日(土)から21日(金)までの2週間と、2002年1月12日(土)から25日(金)までの2週間の2回である。12月は都立大学を除く3大学で、1月は全4大学での測定を行った。各大学キャンパス内における測定場所は以下の通りである。

- ・東京大学(UT) 測定場所:工学部14号館の4階(12月)、同建物の3階(1月)
- ・東京工業大学(TI) 測定場所:緑ヶ丘キャンパス1号館の6階屋上
- ・武蔵工業大学(MI) 測定場所:1号館の8階屋上
- ・都立大学(TR) 測定場所:理学部7号館の9階屋上

各測定地点の所在を図1に示した。TIとMIは互いに最も近く、約3kmの距離に位置し、これらに対してTRは西方向に約30km、UTは北北東方向に約15kmの距離にある。UTとTR間の距離は最も遠く、約35kmである。

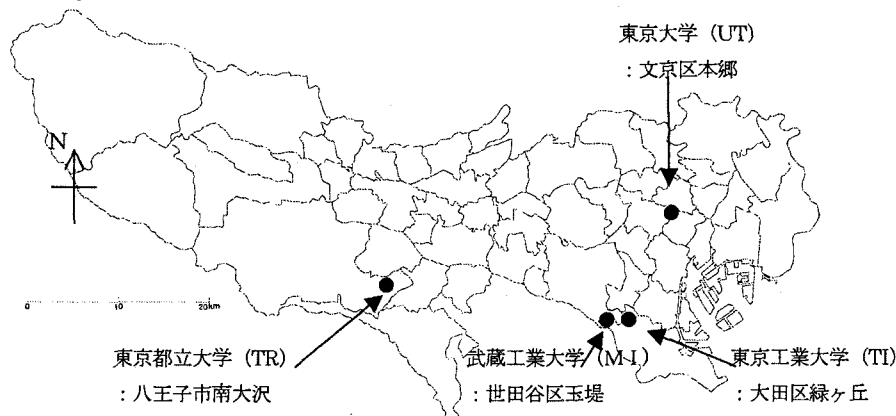


図1. 測定地点の所在

2. 2 PAH センサー

PAH 濃度のリアルタイム・モニタリングには、EcoChem Analytics 社製の PAH センサー、PAS2000CE (Photoelectric Aerosol Sensor ; 以下 PAS と略す) を用いた。PAS の基本原理は光照射による PAH 付着粒子の光電子放出であり、ちょうど PAH が光電子放出を起こしやすいとされている 6.0eV の照射エネルギー、207nm の波長の光によって、微粒子に付着した PAHs 量を光電子放出量のシグナルとして検出し、PAHs の総濃度に変換して記録する。PAS 内部ではドリフト防止のために、光照射強度の自動コントロール機能によって感度のドリフトを抑制し、またランプをパルスモードで作動し、光電子放出のシグナルとゼロレベルの差を読むことによって、バックグラウンドノイズやゼロドリフトを補正している。PAS による光電子放出量シグナルと、ガス・クロマトグラフィーを用いた化学分析により得られた 15 種類の総 PAH 濃度との直接の比較では、高い相関が得られることが分かっている (McDow *et al.*, 1990)。また、タイのバンコクでの 2003、2004 年の現地調査 (星子ら、2005) において、PAS シグナルと、化学分析により得られた 12 種類の PAH 濃度との関係は、12PAH 濃度 ($18\mu\text{m}$ 以下の粒子に付着) は PAS シグナルの 0.248 倍、または 0.176 倍という関係が得られている。現在、約 100 種類以上の PAH の存在が確認されていることを考えると、PAS シグナルが化学分析値よりも大きいとしても矛盾はない。ただし、PAH 以外の物質を検出している可能性は否定できないので、PAS シグナルの絶対値については議論の余地があるが、前述したバンコクでの現地調査でも、化学分析により得られた PAH 濃度と十分な相関を示しているのであり、PAS シグナルを、地点間比較や、時間変動の調査に用いることには問題がないと考える。以降、PAS シグナルについては、PAH 濃度 [ng/m^3] として表現する。モニタリングのデータ記録間隔は 2 分で行った。

2. 3 気象データと交通データ

日射、気温、湿度、風向、風速の気象データは、地点 TR で 2002 年 1 月に測定されたものを利用し、1 分間隔で記録されたデータを、2 分間平均に直し、PAS データとの時系列解析に用いた。用いた統計ソフトは STATISTICA である。また、気象庁東京管区気象台の観測・統計データ (<http://www.tokyo-jma.go.jp/>) を利用した。交通データは、1999 年度の道路交通センサスのデータを用いた。

3. 結果と考察

3. 1 PAH 濃度の時間変動

PAS によるリアルタイム・モニタリングの結果を図 2 に示す。グラフは、2 分間隔のデータで 1 時間ずつの移動平均をとって平滑化したものである。

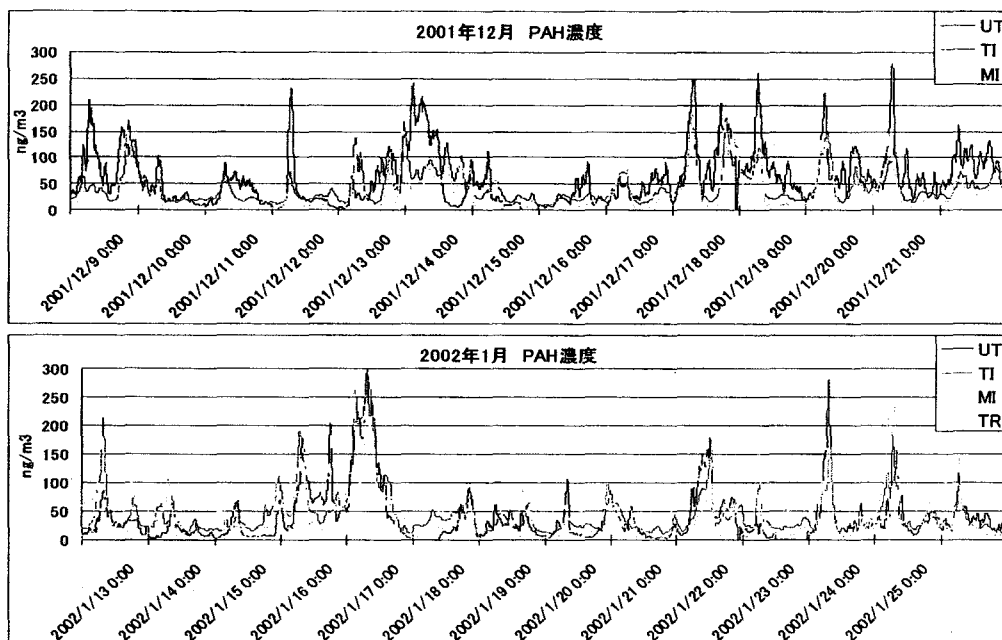


図 2. PAH 濃度モニタリング結果

図 2 により、PAH 濃度の日変動は大きく変化する様子が示された。朝、夕の時間帯にシャープな濃度のピークを示した。特に朝に高濃度を示し、Chetwittayachan(2002)による東京での PAH 濃度調査の報告と一致した。これは、交通量や渋滞のピークと、大気拡散のおこりずらい、朝の安定な大気条件が重なるためであると考えられている。日間変動についても、濃度は日ごとに大きく異なった。

また、1 月の TR を除いては、朝夕に濃度ピークを示す傾向はほぼ一致していた。それぞれ 2 地点の PAH 濃度で相互相関をとったところ、12 月、1 月ともに、TI と MI では相互相関係数が 0.87、0.84 と高い相関を示し、UT と TI、MI との相互相関係数は、12 月がそれぞれ 0.48、0.44、1 月が 0.72、0.65 であった。TI と MI の相関が高いのは、やはり二地点が非常に近いためと考えられる。UT での測定は、12 月は建物の沿道に向いた側、1 月は沿道とは反対側で行ったため、1 月は自動車排ガスの影響が建物によって遮られていたのに対して、12 月は沿道からの排気ガスの影響を直接受けており、TI、MI の 2 大学とは 12 月は特に測定場所の周辺環境が異なったことによって、相関が低かったと思われる。1 月の TR と UT、TI、MI との

相互相関係数は、それぞれ 0.46、0.48、0.45 という比較的低い結果であった。この原因については後述する。

二つの期間において、基本的には濃度のピークは朝と夕方であった。しかし、図 2 において 12 月 12～13 日にかけての深夜と、1 月 15～16 日にかけての深夜に、UT、TI、MI の 3 地点ではっきりとした濃度のピークが観察された。これらの深夜の濃度ピークは、交通を排出源と考えると特異なものであるといえ、他の排出源の寄与が示唆される。横浜市において行われた調査（横浜市環境科学研究所、1996 年）で、北系の風の時に PAH 濃度が高くなるという傾向が観察され、これは横浜の北に位置する東京・川崎・横浜北部の都市域や工業地帯の影響が考えられるという報告がある。気象庁の風向データによると、今回のサンプリング期間においては北西の風が主に吹いていたが、これら二回の深夜の時間帯には、南系の風が顕著に吹いており、川崎や横浜北部の工業地帯など京浜地域の排出源が関係した可能性がある。

期間平均 PAH 濃度と、標準偏差、変動係数を表 1 にまとめた。また、各地点の最寄り道路の交通センサデータと、測定場所 - 道路間の推定水平距離を表 2 に示した。PAH は最寄り道路からのみ運ばれて来るわけではないが、表 2 では便宜のため最寄り道路のみを示した。UT で 12 月から 1 月で濃度が大きく減少したのは、前述したように、測定場所が建物の沿道側から、道路に対して裏側へ移動したことによる。このことにより、建物が道路からの排ガス輸送を遮る影響によって、濃度が大きく低下することが示唆された。

TR では、表 2 に示されているように、他の 3 地点と比べて、最寄り道路の交通量は少ないにも関わらず平均濃度が高いこと、濃度のベースが他の地点と比べて高いこと、それに対してピーク濃度は他地点と同程度であり、変動係数が小さい、といった特徴が得られた。平均濃度が高かったこと、特にピーク時交通量が他の 3 地点よりも少ないにも関わらず、ピーク濃度が同程度だったことは、UT で測定場所が沿道側から建物の裏側へ移動して濃度が低下した現象と関連し、TR の周辺道路から測定場所までの周辺環境で、排ガスの輸送を遮るような建物がほとんどなかったことが原因の一つではないかと考えられる。逆に、建物がないことによって風速が強くなり、濃度が低くなる可能性については、TR で測定した風速データの期間平均は 1.9m/s であり、大手町の気象庁東京管区気象台による期間平均風速 3.0m/s と比べても小さかったため、そのような現象は起こらなかったといえる。他の道路や他の発生源が寄与した可能性は、その程度や種類は不明ではあるがもちろん捨てきれず、特に TR においては、他の発生源として、隣接する大規模な商業施設の飲食店や暖房の寄与が考えられ、TR において濃度のベースを上昇させ、平均濃度が高くなり、変動係数が小さくなった原因とも推測される。この他に、TR において濃度の変動が他の 3 地点と比べて小さかったのは、表 2 に示されているようにピーク時交通量が少なく、東京都区部の他 3 地点と比べて多摩地区の TR は渋滞の度合いが比較的小さいため、オフピーク時との PAH 排出量の差が小さかったと考えられる。この他に、地域気象の影響なども存在するが、実際の影響や現象については不明であり、さらなる解析が必要である。

表 1. PAH 濃度の平均値、標準偏差と変動係数

12月	平均値(ng/m ³)	標準偏差	変動係数	1月	平均値(ng/m ³)	標準偏差	変動係数
UT	62.5	63.8	1.02	UT	39.9	52.8	1.32
TI	44.1	33.7	0.76	TI	44.8	44.0	0.98
MI	32.6	36.5	1.12	MI	34.9	48.8	1.40
				TR	58.0	29.4	0.51

表 2. 交通データ (平成 11 年度 道路交通センサス)

交通データ	東大 本郷通り	東工大 環七通り	武蔵工大 環八通り	都立大 多摩ニュータウン通
平日交通量 (台/12h)	24943	42205	41917	15890
平日交通量 (台/24h)	36666	66262	65810	22882
休日交通量 (台/12h)	18482	36014	32626	20000
休日交通量 (台/24h)	25875	56182	50897	28000
休日平日交通量比(12h)	0.74	0.85	0.78	1.26
ピーク交通量 (台/h)	2248	3816	3913	1597
大型車混入率 (12h) %	12.3	22.7	15.0	11
測定地点からの距離 (m)	約10→30m	約800m	約700m	約500m

3. 2 スペクトル分析

図2より、朝夕濃度ピークの周期性が観察された。スペクトル分析により、周期的要素を含む複雑な時系列を少数の特定の波長の周期関数に分解して、周期性を検出することができる。得られた特徴的な周期を表3に示す。ただし測定期間が2週間と短かったため、表中の4.55、5.7日の長周期は参考値として表した。

表3. PAH 濃度変動周期[日]

a) 12月8日～21日

UT		0.5	1	2.3	(4.55)
TI		0.5	1	2.3	(4.55)
MI	0.33	0.5	1	2.3	(4.55)

b) 1月12日～25日

UT	0.5	1		1.3	1.8	(5.7)
TI	0.5	1		1.3	1.8	(5.7)
MI	0.5	1		1.3		(5.7)
TR	0.5		1.2		1.8	(5.7)

0.5日と1日の周期が12月、1月ともに大きなスペクトル密度を有した。ただし、1月TRからは1日周期は検出されなかった。他の周期としては、12月は2.3日が全地点から、1月は1.2～1.8の周期が全地点で頻繁に検出された。2.3日に関しては、Hiesら(2000)によると、元素状炭素濃度と交通とのクロススペクトル分析で2.3日の周期が検出され、交通パターンに起因した周期であると指摘している。理由としては、気象要素からは2.3日周期は検出されず、また週単位すなわち7日サイクルで行われる人間活動に対して、2.3日周期というのは7日間の3分の1にとらえ、人間活動の下に現れる交通パターンに起因するとしている。本研究においても同様に解釈できる。1月のTRでの気象データより、気象要素の周期を表4に示した。気象データからも、0.5日と、1日周期で大きなスペクトル密度が検出された。ただし、風向と風速については、スペクトル密度の小さな周期が多数存在した。気象庁の風向データを参照すると、12月、1月とも、北西の風が主に吹いていたが、12月は風向が安定する傾向にあり、1月は風向が変動しやすかった。交通起因と考えられる2.3日周期が12月にのみ全地点で検出されたのは、風向の安定した風によって、交通排ガスの輸送が交通パターンと強い関係を持ち、一方1月は風向の変動しやすい風によって、交通排ガスの輸送と交通パターンとの関係性が弱まったのではないかと推測される。

表4. 気象要素変動周期[日] (都立大、1月)

日射		0.5		1		
気温		0.5		1		(5.7)
湿度		0.5		1		(4.55)
風向		0.5	0.55	1		
風速	0.32	0.5		0.7	1.1	

次に、分析データを2系列に拡張し、2つの時系列データにおいて、各周期関数での2系列の相関関係を明らかにする、クロススペクトル分析を行った。2系列のPAH濃度の周期関数どうしで相関係数(コヒーレンシ)の高いものを選び出し、その周期ごとにタイムラグをまとめたのが表5である。表中の矢印は、その方向に時間の遅れ(ラグ)が発生しているということを表し、そのラグの大きさを時間の単位で示した。

表5. 2地点間のPAH濃度の相関とタイムラグ

a) 12月

周期[d]	ラグの方向	コヒーレンシ	タイムラグ[h]	ラグの方向	コヒーレンシ	タイムラグ[h]	ラグの方向	コヒーレンシ	タイムラグ[h]
0.5	UT→TI	0.98	0.8	UT→MI	0.94	0.7	TI→MI	0.97	0
1	TI→UT	0.81	3.4	MI→UT	0.81	3.3	TI→MI	0.98	0
2.3	UT→TI	0.83	2.7	UT→MI	0.75	3.0	TI→MI	0.98	0.8
4.55	UT→TI	0.99	1.9	UT→MI	0.98	0.9	MI→TI	0.99	0.9

b) 1月

周期[d]	ラグの方向	コヒーレンシ	タイムラグ[h]	ラグの方向	コヒーレンシ	タイムラグ[h]	ラグの方向	コヒーレンシ	タイムラグ[h]
0.5	MI→UT	0.91	0.6	TR→UT	0.72	1.7			
1	TI→UT	0.96	1.3	MI→UT	0.91	2.5			
2.84	UT→TI	0.87	2.7	UT→MI	0.76	2.2	TI→TR	0.68	0.8

周期[d]	ラグの方向	コヒーレンシ	タイムラグ[h]	ラグの方向	コヒーレンシ	タイムラグ[h]	ラグの方向	コヒーレンシ	タイムラグ[h]
0.5	TR→TI	0.68	1.3	TR→MI	0.71	1.1			
1	MI→TI	0.94	1.2						
2.84	TI→MI	0.79	0.3	UT→TR	0.62	2.7	MI→TR	0.73	1.1

ここで、PAH 濃度変動に地点間でタイムラグを生じさせる要素について考えると、検出されたタイムラグは数十分から数時間であり、東京都内の範囲では、日射、気温、湿度といった気象要素は地点間でタイムラグは無視できると考える。よってタイムラグを生じさせる要素は風か交通かが考えられるが、風について考えてみると、気象庁の風向データより、1月には風向にばらつきはあるものの、全体的には西から東に大気が流れていた。PAH 濃度の0.5日周期で考えると、地点間のPAH 濃度変動のラグは西側の地点TRの方向から、MI、TI、UT に向かって発生し、これはこの期間の大気流れの方向と一致する。すなわち、PAH が風によって輸送されている現象を示唆しているといえる。気象庁データの1月の平均風速 3.2m/s から推定される、TR-UT 間の大気の移動時間は3時間前後であり、これはPAH 濃度のTR-UT のタイムラグ 1.7 時間を例にしてみても、平均的な大気の流れよりずれとして、考えられる値であるといえる。

一方、PAH 濃度変動1日周期は、ラグの向きが0.5日の場合と逆であり、平均的な大気の流れはもちろん影響しているはずだが、それよりも交通の1日周期の影響の方が相対的に大きく寄与したと推測する。実際の交通データは得られていないが、交通は0.5日サイクルよりも、1日サイクルの方が明らかに顕著であることは容易に推測できる。地点間でのPAH 濃度のずれ、1.2~3.4時間程度というのは、実際のデータは得られていないが、交通パターンの地点間の違いによっても起こり得る範囲だと考えられる。

4. 結論

本研究により、次のような知見が得られた。一日のPAH 濃度変動は、いずれの地点においても、朝夕のピークを示し、また日ごとの濃度の変化も激しかった。都区部の3地点においては、PAH 濃度の相関係数は高い値を示したが、多摩地区の1地点においては3地点との相関は比較的低かった。それは、この1地点では他の3地点と比べて、周辺環境で排ガス輸送を妨げる建物が少ないこと、他の発生源が寄与している可能性があること、渋滞が穏やかななどの理由から、平均濃度が高く、濃度変動が小さかったと考えられた。PAH 濃度の周期変動としては、0.5日と1日の周期が顕著に現れた。また、風によるPAH 輸送や交通パターンの違いによって、PAH 濃度変動に地点間の時間のずれが生じた可能性が示唆された。

参考文献

- Beak, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N. and Perry, R. (1991) A Review of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: sources, fate, and behavior. *Water, Air and Soil Pollution* 60; 279-300
- Chetwittayachan, T., Kido, R., Shimazaki, D. and Yamamoto, K. (2002) Diurnal Profile of Particle-bound Aromatic Hydrocarbons (pPAH) Concentration in Urban Environment in Tokyo Metropolitan Area. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 2; 203-221
- EcoChem Analytics (1999) User's Guide, Realtime PAH Monitor PAS 2000CE
- Hies, T., Treffeisen, R., Sebald, L. and Reimer, E. (2000) Spectrum Analysis of Air Pollutants. Part1: elemental carbon time series. *Atmospheric Environment* 34; 3495-3502
- Hoshiko, T., Yamamoto, K., Fukushi, K. and Chetwittayachan, T. (2005) Temporal and Spatial Variation of Particle-bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Concentration and PAH Compositions at Different Particle-size Ranges in Urban Air Environment in Bangkok Metropolitan Area. *Air Pollution* 13; 551-562
- McDow, S.R., Giger, W., Burtcher, H., Schmidt-Ott, A. and Siegmann, H.C. (1990) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and combustion aerosol photoemission. *Atmospheric Environment* 24A; 2911-2916
- Pierce R. C. and Katz M. (1975) Dependency of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Content on Size Distribution of Atmospheric Aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 9; 347-353
- 横浜環境科学研究所 (1996) 多環芳香族炭化水素 (PAHs) に関する調査報告書