

### (3. 6) 測定地点の特性等に関する評価

#### (3. 6. 1) マスクロージャーモデルについて

フィルタ法による質量濃度の地域代表性検証手法の一つとして、成分分析値を用いた質量濃度推定手法モデル(Chemical mass closure model)がある。このモデルは、粒子状物質の質量濃度と幾つかの主要成分(特定のイオン成分、有機炭素、無機炭素、特定の金属成分)との関係を統計的に求めておき、以後の測定において成分測定データから質量濃度を推定し測定質量濃度の妥当性が評価できるというものである。質量濃度推定のために各成分結果に与える係数は、成分元素の環境大気中における代表的化学形態、特定の発生源の影響及び過去の分析結果の集積に基づく知見等により決定される。代表的な手法として、表 2.3.6-1 及び表 2.3.6-2 に示す 2 つのモデルが知られている。

表 2.3.6-1 Harrison らによる英国 PM<sub>2.5</sub> 組成に対応したモデル [29]  
Harrisonらによる英国PM2.5組成に対応したMCM係数

調査地点	粒径	補正項目	成分	秤量条件別補正係数	
				湿度50%以上	湿度50%以下
道路端	粗大粒子 (>2.0 μm)	イオン成分	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.38*1.29	1.38
			NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.37*1.29	1.37
			Cl <sup>-</sup>	1.65	1.65
			Ca <sup>2+</sup>	4.3	4.3
		土壌成分	Fe	5.5	5.5
		炭素成分	EC	1.0	1.0
			OC	1.3	1.3
	微小粒子 (<2.0 μm)	イオン成分	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.38*1.29	1.38
			NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.29*1.29	1.29
			Cl <sup>-</sup>	1.65	1.65
			Ca <sup>2+</sup>	4.3	4.3
		土壌成分	Fe	5.5	5.5
		炭素成分	EC	1.0	1.0
			OC	1.3	1.3
バック グラウンド	粗大粒子 (>2.0 μm)	イオン成分	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.38*1.29	1.38
			NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.37*1.29	1.37
			Cl <sup>-</sup>	1.65	1.65
			Ca <sup>2+</sup>	4.3	4.3
		土壌成分	Fe	9.0	9.0
		炭素成分	EC	1.0	1.0
			OC	1.4	1.4
	微小粒子 (<2.0 μm)	イオン成分	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.38*1.29	1.38
			NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.29*1.29	1.29
			Cl <sup>-</sup>	1.65	1.65
			Ca <sup>2+</sup>	4.3	4.3
		土壌成分	Fe	9.0	9.0
		炭素成分	EC	1.0	1.0
			OC	1.4	1.4

表 2.3.6-2 EPA「VISIBILITY MONITORING GUIDANCE」に記載されているモデル[30]  
EPA「VISIBILITY MONITORING GUIDANCE」によるMCM係数

粒径	補正項目	成分	補正係数	
PM2.5	イオン成分	Sulfate	S	4.125
			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.375
			NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.29
	海塩粒子	Na <sup>+</sup>	2.5	
	炭素成分	EC	1.0	
		OC	1.4	
	土壌成分 [SOIL]	Al	2.20	
		Si	2.49	
		Ca	1.63	
		Fe	2.42	
		Ti	1.94	
煙	K	1.4([K]-0.6[Fe])		
<p>*再構築質量[RCMC](硝酸イオン無)  <math>[RCMC]=1.375[SO_4^{2-}]+1.4[OC]+[EC]+[SOIL]+1.4([K]-0.6[Fe])+2.5[Na]</math>                      *[SOIL]=2.2[Al]+2.49[Si]+1.63[Ca]+2.42[Fe]+1.94[Ti]                      *海塩粒子項は、海に近いサイトで重要な項目であるとしている。                      *土壌成分のFeに関して、都市近郊では産業活動の影響が含まれる可能性があるとしている。                      *再構築質量[RCFM](硝酸イオン含、硝酸はオプション扱となっている。)  <math>[RCFM]=[RCMC]+1.29[NO_3^-]</math></p>				

これらのモデルにより求めた粒子状物質の質量濃度の推定値を実測値と比較することにより、その試料がこれまでのその測定地域での粒子状物質の性状を代表しているかどうかの判定がある程度可能となる。厳密には測定地点、季節などにより粒子状物質の性状は異なる場合があるが、およその地域代表性の検証及び異常値の判断に関して有効な手法である。

本調査結果をもとにした溝畑委員による EPA モデルを用いた試算結果(アンダーセンサンプリによる金属成分、IMPROVE 法による炭素分析結果、イオン分析結果の全てが揃っている 16 箇所(ムラタ担当箇所)の測定期間平均値)を図 2.3.6-1～図 2.3.6-9 に、土壌成分濃度と各土壌指標元素濃度の関係について図 2.3.6-10～図 2.3.6-11 に示した。

EPA モデルによる試算結果では、測定期間中の質量濃度の推定値と実測平均値の関係は良好である。また土壌成分濃度と土壌指標元素との関係では Al、Ti、Ca の相関が高く、土壌成分指標として有力であることが示唆される。

### (3. 6. 2) 日本に適したモデル(係数)の検討

本調査では、これまで蓄積してきたPM<sub>2.5</sub>の測定・分析データを活用し、日本モデルの検討を実施した。

前項に示した2モデルはいずれも諸外国(Harrison:英国、EPA:米国)の気候風土におけるモデルであり、日本の気候風土に合致したモデルが望まれる。特にHarrisonモデルでは、土壌成分に関してFeのみで推定を行っているため推定精度が低い(Feは地域差が大きい)ものと推察される。

わが国の気象条件については多くの地域で夏季は高温多湿、冬季は低温低湿といった傾向を持ち、地形は東西に長く多様な気候風土がみられる。本質的には各地域、季節ごとにモデルが設定されるべき(項目及び係数)であるが、膨大な労力と経費が必要であり、実際には不可能に近い。

日本モデルの検討にはEPAモデルによる試算に供した16箇所の測定結果を用いた。

16箇所の測定地点は本検討のために設定されたものではないため全国に一様に分布しておらず、また年間を通した測定ではないが、地域として都市、郊外、道路沿道が含まれており、各年4季(各季14日間)の測定が実施されている。

EPAモデルによる試算結果は、地域、季節、年度にかかわらず、各地域の調査期間平均値を用いた推定値と実測値の関係は良好であり、全国一律モデルが適応可能であることが示唆された。

以上のことから日本モデルは全国一律モデルとし、

- ①金属成分分析結果を用いた土壌成分推定のための指標元素、係数の設定
- ②海塩粒子項の取り扱い(EPAモデルでは選択項)
- ③煙項の取り扱い(EPAモデルでは必須項)
- ④イオンバランスによる適応判定
- ⑤マスクロージャーモデル適応の前提条件

等について検討を行い、設定された。なお今回設定した日本モデルでは水分影響については考慮していない。

### (3. 6. 3) 日本に適したモデル (案)

以下、本調査において検討された地域代表性に関する評価に用いるモデル (案) を示す。

#### 1. 質量濃度の代表性検証法

本手法はマスクロージャーモデル(Chemical mass closure model)の手法を用いて、質量濃度の測定値の地域代表性について検証(異常値判定)を行うものである。

試料の採取から秤量(分析)に至る操作が適正に行われ、本手法による代表性検証結果が以下に示した許容差の範囲内にある場合、測定結果は試料採取時における測定地域の濃度を概ね代表していると考えてよい。

検証結果が許容範囲から外れる場合は、試料採取中に通常とは異なる何等かの影響を受けた可能性があるものと考えられ、影響要因の把握が必要となる。

調査結果の解析に採用するデータに関する許容誤差等は調査目的によって異なるため、本手法による質量濃度の代表性検証結果が、必ずしもデータの却下理由となるわけではない。

本手法は、成分測定を伴う質量濃度測定値に関する、地域代表性を検証するための一手法として活用いただきたい。

#### 1.1 質量濃度の代表性検証のための前提条件

①吸引量が適正であること。

試料採取量が、採用する成分分析法による定量が可能なだけ確保できるように設定されている必要がある。

②分析感度が、成分分析マニュアルに示された要求感度を満たしていること。

③試料採取後、速やかに分析が実施されていること。

採取試料の長期保存は構成成分の量的質的变化を伴う可能性があるため、試料採取より1ヶ月程度で分析が完了することが望ましい。

④採取試料は分析に供するまで冷蔵保存されていること。

#### 1.2 イオンバランスによるマスクロージャーモデル適応判断

陰イオン( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )及び陽イオン( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )の分析結果について、陰イオンと陽イオンの等量濃度それぞれの合計の比が、0.8~1.2の範囲にあること(陰イオン等量濃度合計/陽イオン等量濃度合計 = 0.8 ~ 1.2)。

上記範囲から外れている場合、以下に示す項目についてのチェックを行う。

①イオン成分分析結果のチェック

- ・試料の前処理操作の確認
- ・分析装置の感度、ばらつき、フィルタブランク値などの確認
- ・成分濃度結果算出に至る数値操作の確認

上記①に関して問題が確認された場合、修正処置された結果について再度イオンバランスの確認を行う。再計算されたバランスが上記範囲から外れている場合、以下の②,③に示す項目についてのチェックを行う。

②試料採取期間中に通常と異なる周辺状況が確認されているか、採取記録(野帳)の確認、採取者よりの聞き取りなどを行う。

③試料採取期間中の天候異常(強風による土壌の巻き上げ、黄砂など)が確認されているか、採取記録(野帳)の確認、採取者よりの聞き取り、気象庁ホームページの閲覧などを行う。

②,③項等に関して影響を受けたと判断される場合、その情報を測定結果表等の備考欄等に記載することが望ましい。

なお、イオンバランスが上記許容範囲から外れている場合は、マスクロージャーモデルの適応は行わない。また、イオンバランスによる適応可否の判断は、すべてのイオン成分を用いているわけではないため、未測定成分(炭酸イオンなど)が多量に存在する場合などは許容範囲から外れる可能性がある。

#### 1.3 質量濃度の推定

1.1, 1.2 の条件を満たしている測定結果について、表 2.3.6-3 の係数及び計算式を用いて、成分濃度から質量濃度を推定する。

表 2.3.6-3 質量濃度の推定に係わる係数

粒径	項目	成分	係数
PM2.5	イオン成分	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.375
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.29
	海塩粒子	Na <sup>+</sup>	2.5
	炭素成分	OC	1.4
		EC	1.0
	土壌成分 [SOIL]	Al	1.89 (9.19)
		Ca	1.40
		Fe	1.38
		Si	2.14
		Ti	1.67
	煙[SMOKE]	K	1.4([K]-0.6[Fe])

質量濃度推定式(M)

$$M = 1.375[\text{SO}_4^{2-}] + 1.29[\text{NO}_3^-] + 2.5[\text{Na}^+] + 1.4[\text{OC}] + [\text{EC}] + [\text{SOIL}]$$

[SOIL]については、以下の条件により選択する。

①採取に石英繊維以外のフィルタを使用しており、Si分析値がある場合  
 $[\text{SOIL}] = 1.89[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] + 2.14[\text{Si}] + 1.67[\text{Ti}]$

②Si分析値が無い場合

$$[\text{SOIL}] = 9.19[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] + 1.67[\text{Ti}]$$

\*採取時にバイオマス燃焼(野焼き、森林火災など)の影響を受けていると判断される場合は、推定式(M)に以下の項を加える。

$$[\text{SMOKE}] = 1.4([\text{K}] - 0.6[\text{Fe}])$$

注)OCに与えている係数は最低限の値である。現在米国EPAでは係数1.5が検討されている。

#### 1.4 推定質量濃度(M)による秤量質量濃度の代表性の検証

秤量により求めた質量濃度と、1.3において推定した質量濃度(M)の比が0.8~1.2の範囲にあること(秤量質量濃度/推定質量濃度(M) = 0.8 ~ 1.2)。

上記範囲から外れている場合、以下に示す項目についてチェックを行う。

##### ①秤量質量濃度結果のチェック

- ・採取前後のフィルタ秤量に係わる記録の確認
- ・採取装置の吸引流量が正常な値であるか、採取装置の運転記録の確認
- ・秤量質量濃度結果算出に至る数値の操作の確認

##### ②炭素、金属成分分析結果のチェック

- ・試料の前処理操作の確認
- ・分析装置の感度、ばらつき、フィルタブランク値などの確認
- ・成分濃度結果算出に至る数値の操作の確認

①,②に関して問題が確認され、修正処置された結果について、再度推定質量濃度(M)による秤量質量濃度の代表性の検証を行う。再計算結果が上記範囲から外れている場合、③,④に示す項目についてのチェックを行う。

③試料採取期間中に通常と異なる周辺状況が確認されているか、採取記録(野帳)の確認、採取者よりの聞き取りなどを行う。

④試料採取期間中の天候異常(黄砂など)が確認されているか、採取記録(野帳)の確認、採取者からの聞き取り、気象庁ホームページの閲覧などを行う。

③,④項に関して影響を受けたと判断される場合、その情報を測定結果表等の備考欄等に記載することが望ましい。

日本では季節により黄砂影響を受けることがある。推定質量濃度(M)は黄砂影響を反映できないため、黄砂影響を受けた場合は推定質量濃度(M)は秤量質量濃度より小さくなる。またカルシウム濃度の上昇も見られる(但し、通常時のカルシウム濃度を把握している場合)。

試料採取期間に黄砂影響を受けた可能性があり(気象庁ホームページ上で即日確認可能)、推定質量濃度(M)は秤量質量濃度より小さく、さらに複数の調査地点において採取を実施している場合、他の地点においても同様の傾向が見られる場合は黄砂と判断することとし、備考欄に記載することが望ましい。

わが国の夏季は特に高温多湿であり、近年においては気温 35℃以上、相対湿度 70~80%となることも珍しくない。硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム及び塩化ナトリウムはそれぞれ相対湿度 80%、62%及び 75%付近で潮解するとされており、フィルタ上に捕集された PM<sub>2.5</sub>に含まれるこれら成分に潮解が起こると、その後相対湿度 50%の環境に置かれても内包した水分はほとんど蒸発しない。米国における報告の例では、硫酸アンモニウムが多い場合には室温 22℃、相対湿度 35%のコンディショニングをおこなっても、なお相当量の水分が内包されるとしている[31]。本モデルでは水分影響について考慮していないため、水分影響が大きい場合、推定質量濃度(M)は秤量質量濃度より小さくなる。秤量時の湿度、フィルタの湿度履歴等に注意し、水分影響によると判断される場合は、備考欄等に記載することが望ましい。

なお、本モデルは全国を一様に調査した結果を元にしていないため、測定地域の環境によってはその地域の状況を反映した正常な試料であっても、この代表性検証における許容範囲を外れる場合もあり得る。

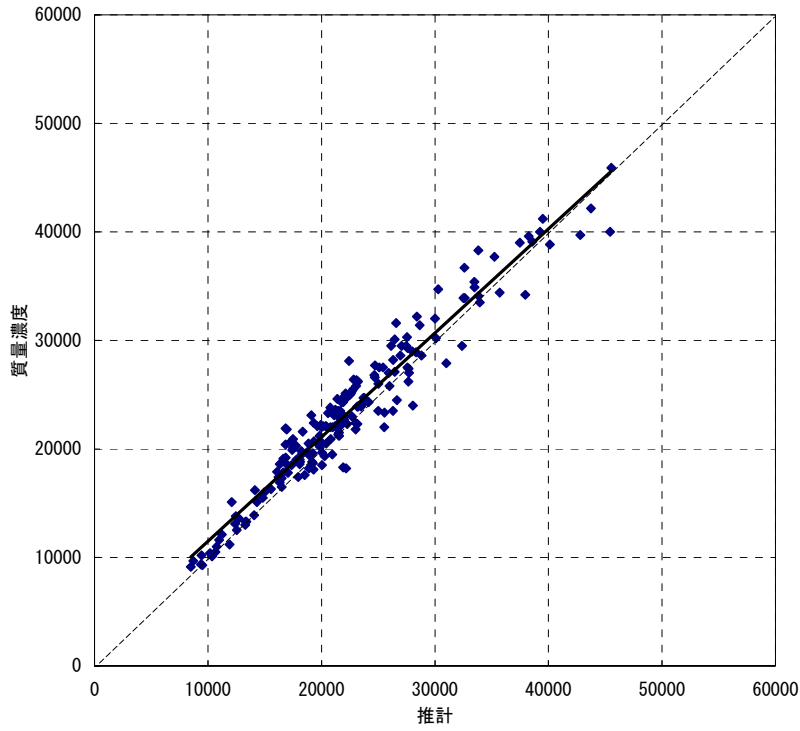


図 2.3.6-1 質量濃度と推定値の相関(2001～2003)

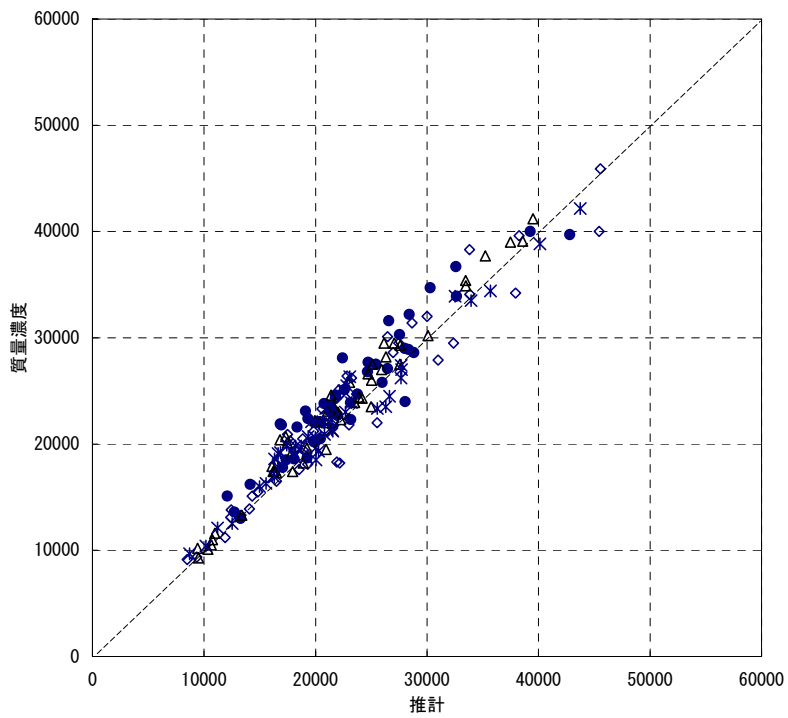


図 2.3.6-2 質量濃度と推定値の相関(季節別 2001～2003)

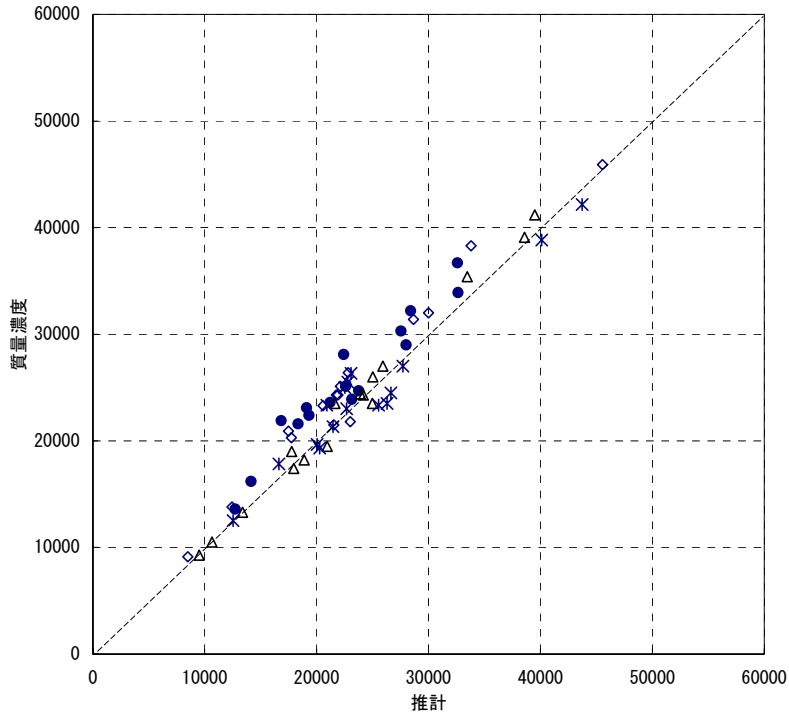


図 2.3.6-3 質量濃度と推定値の相関(季節別 2001)

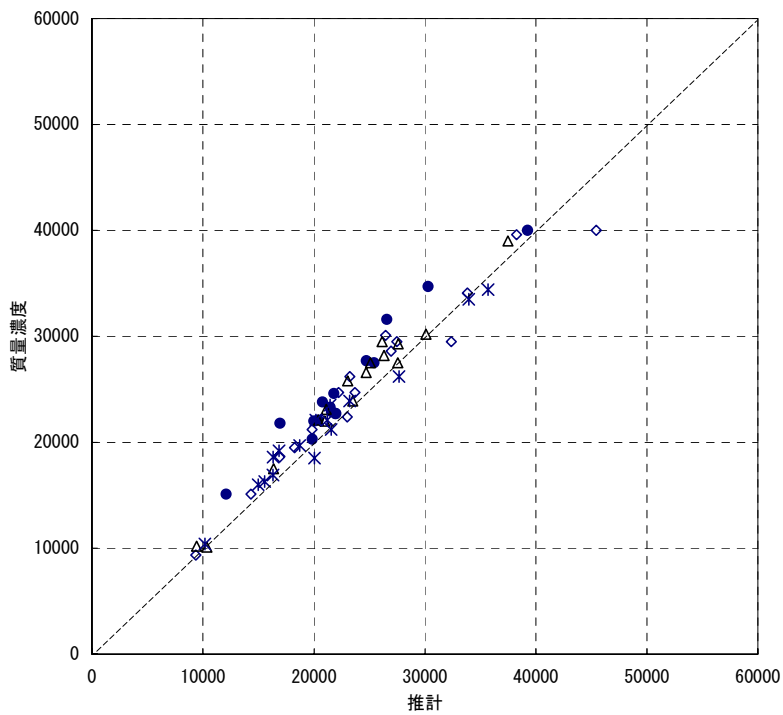


図 2.3.6-4 質量濃度と推定値の相関(季節別 2002)



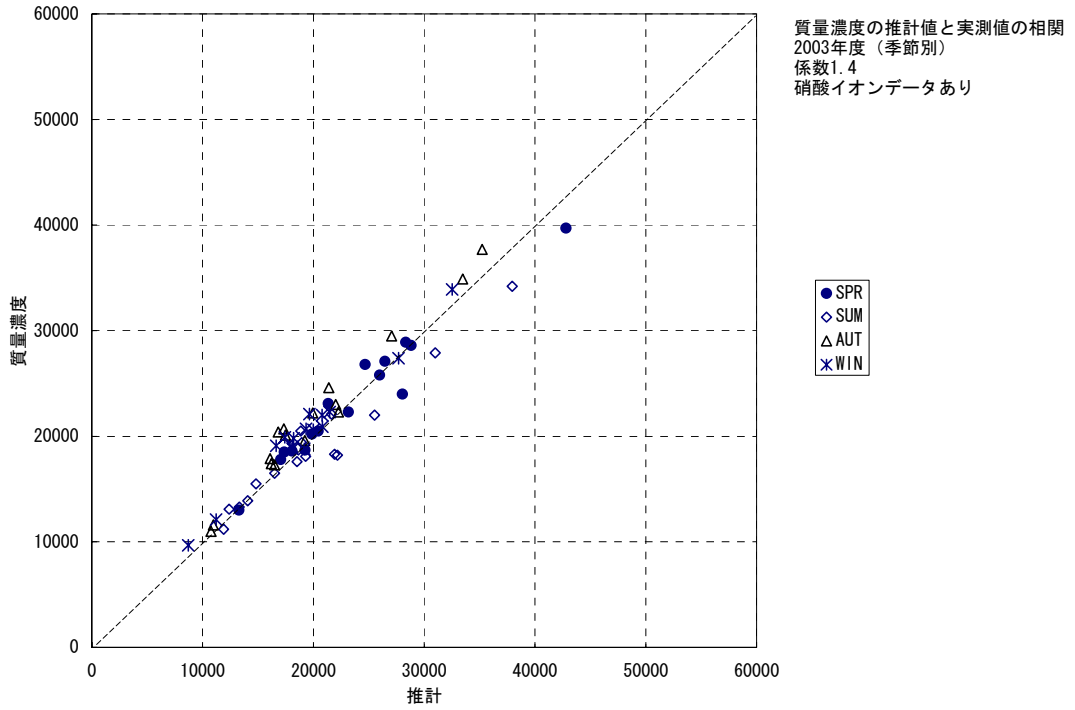


図 2.3.6-5 質量濃度と推定値の相関(季節別 2003)

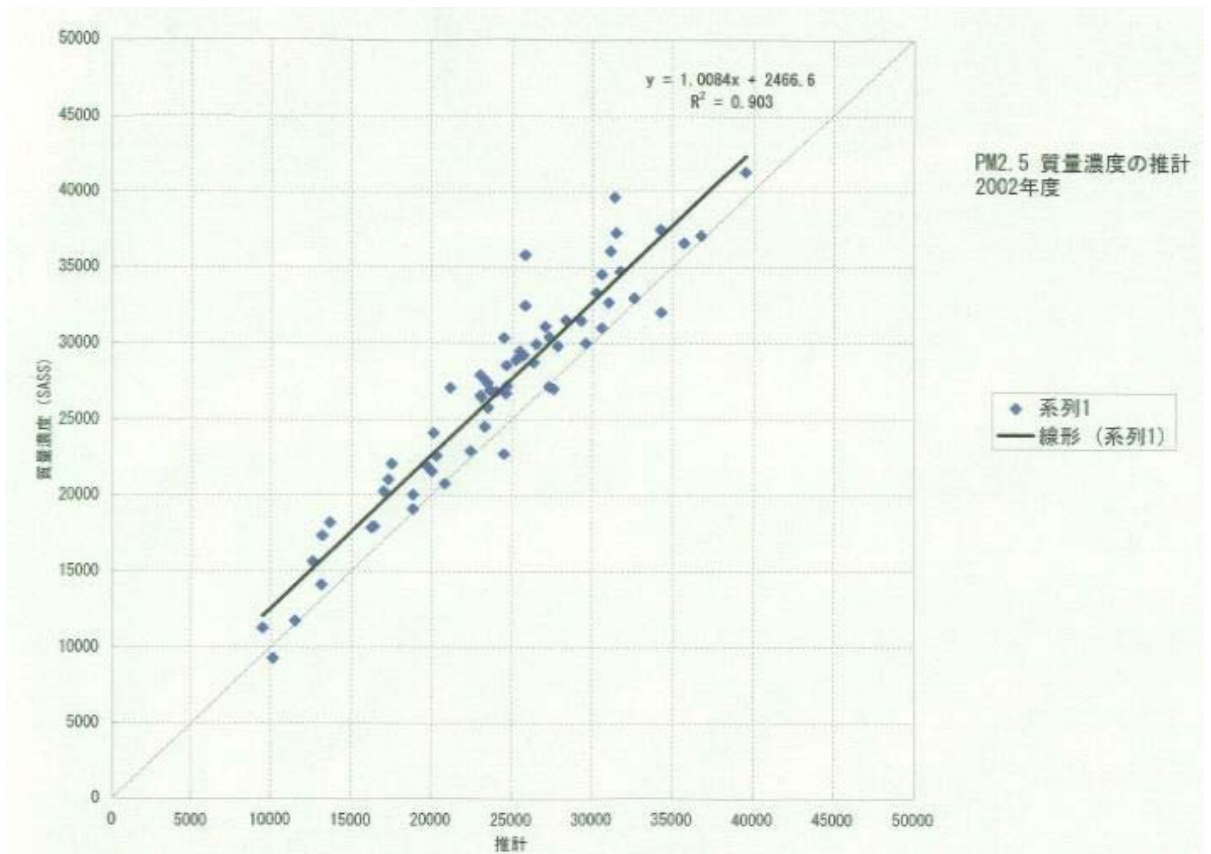


図 2.3.6-6 質量濃度の推計(2002)

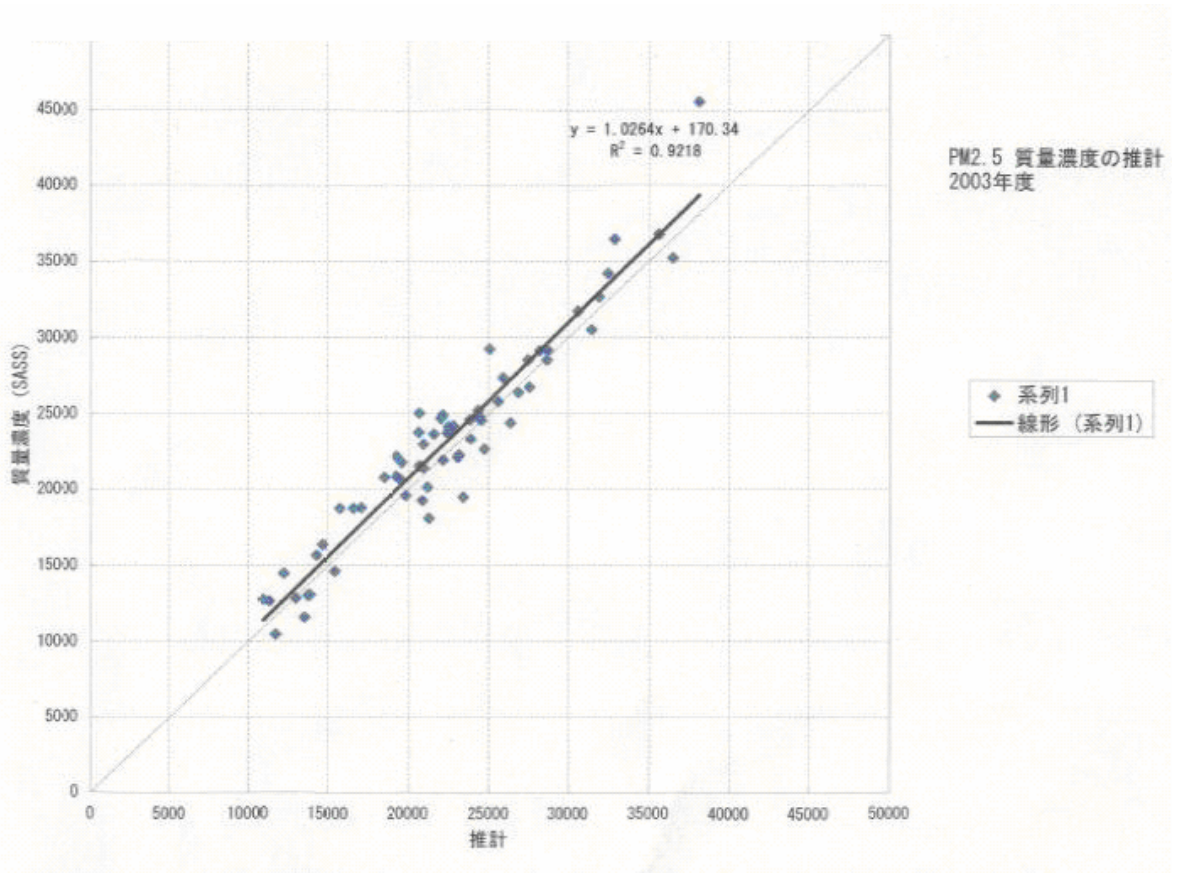


図 2.3.6-7 質量濃度の推計 (2003)

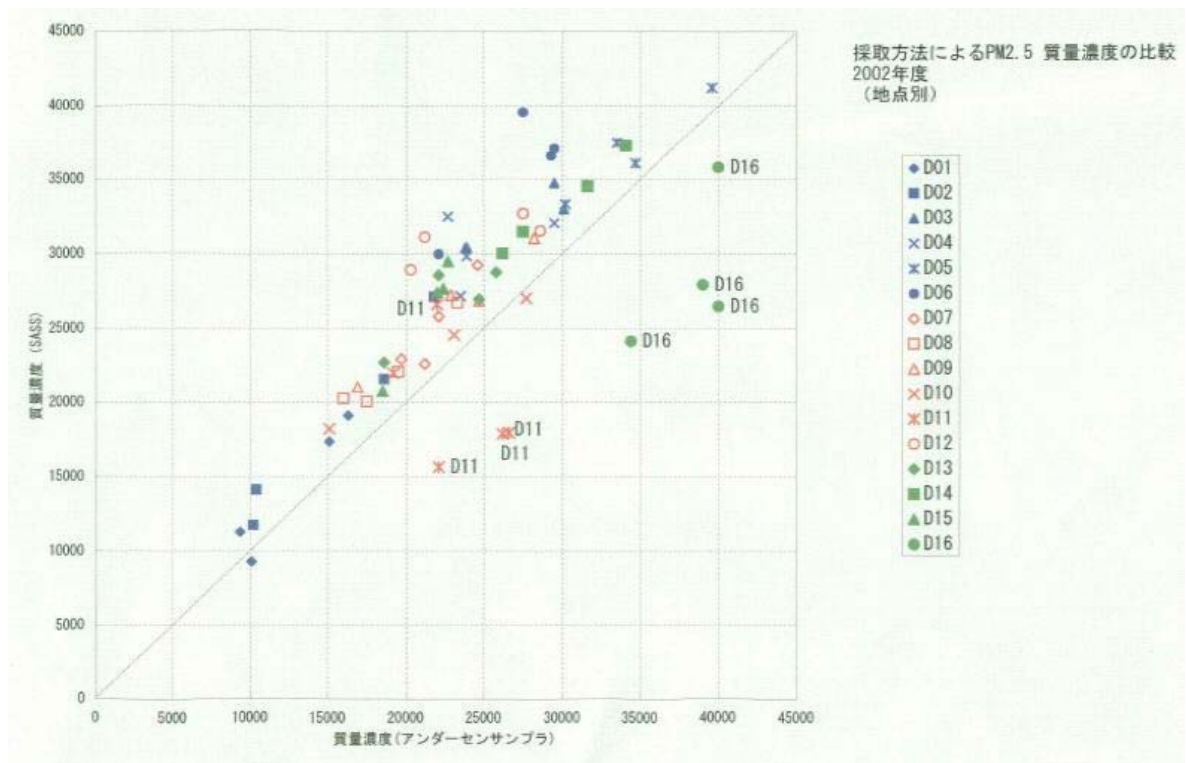


図 2.3.6-8 採取方法による PM<sub>2.5</sub> 質量濃度比較 (地点別 2002)

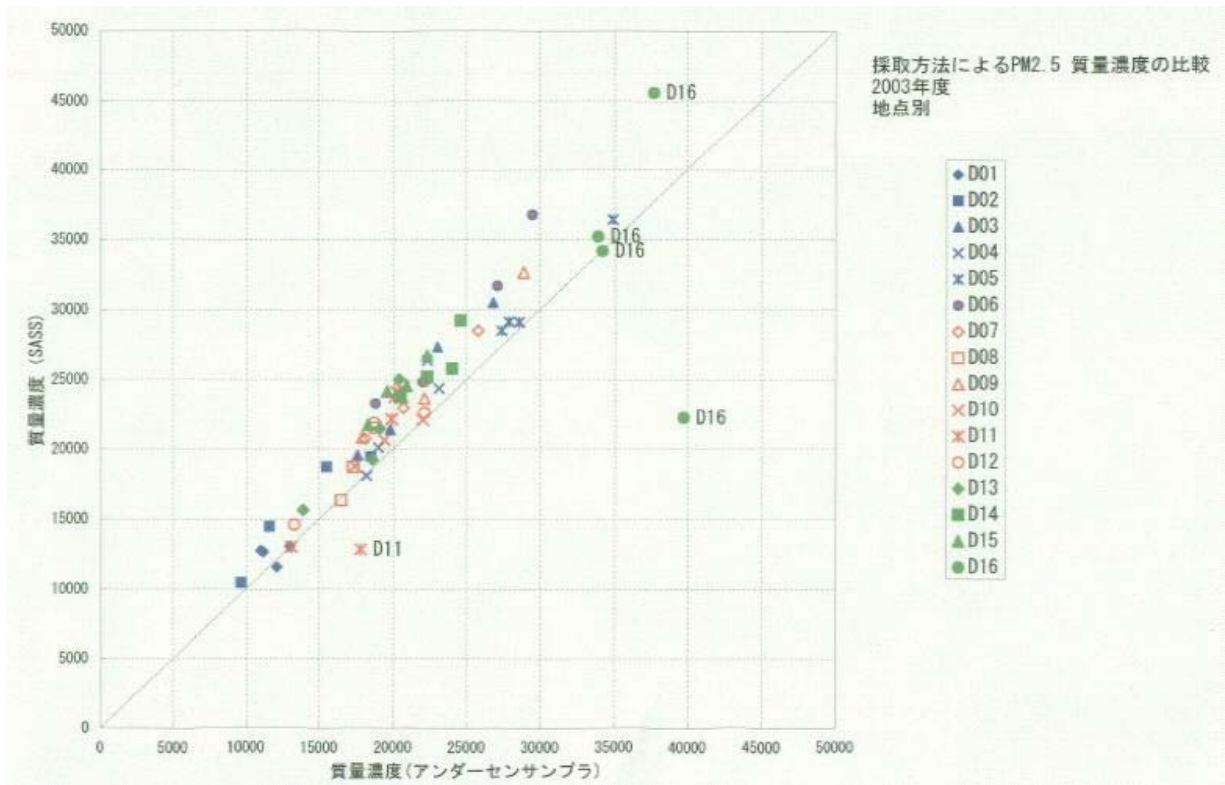


図 2.3.6-9 採取方法による PM<sub>2.5</sub> 質量濃度比較 (地点別 2003)

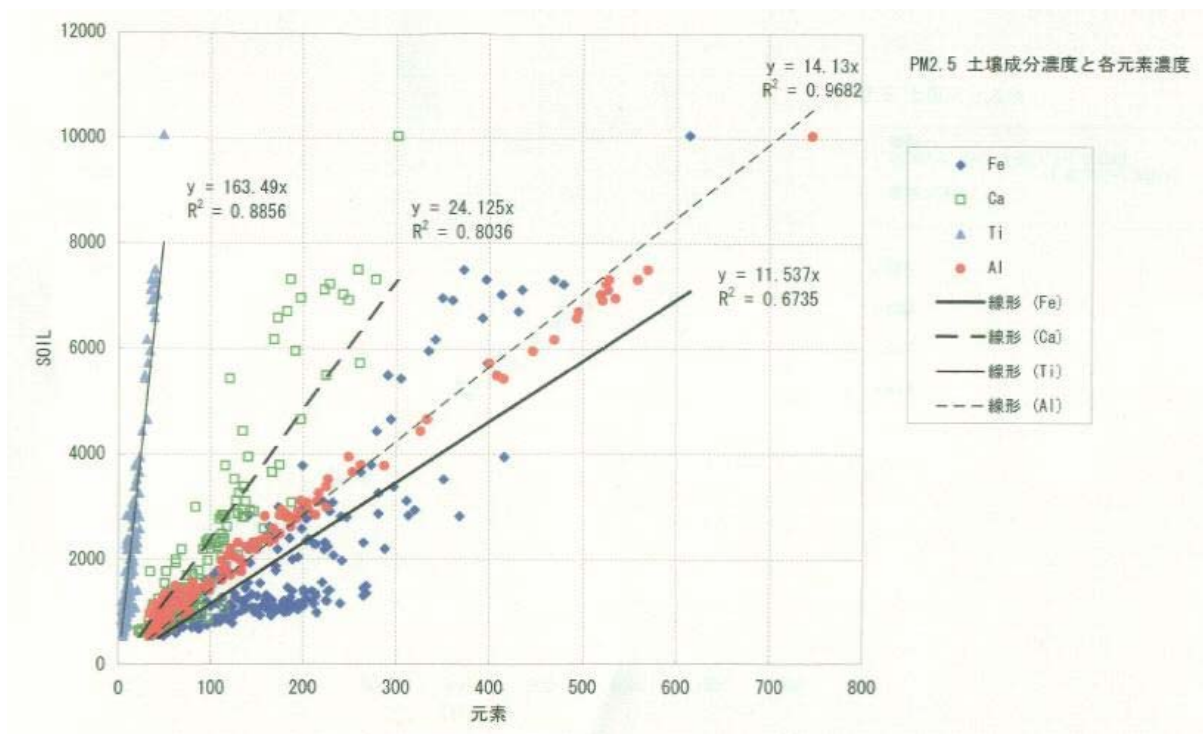


図 2.3.6-10 PM<sub>2.5</sub> 土壌成分濃度と各元素濃度

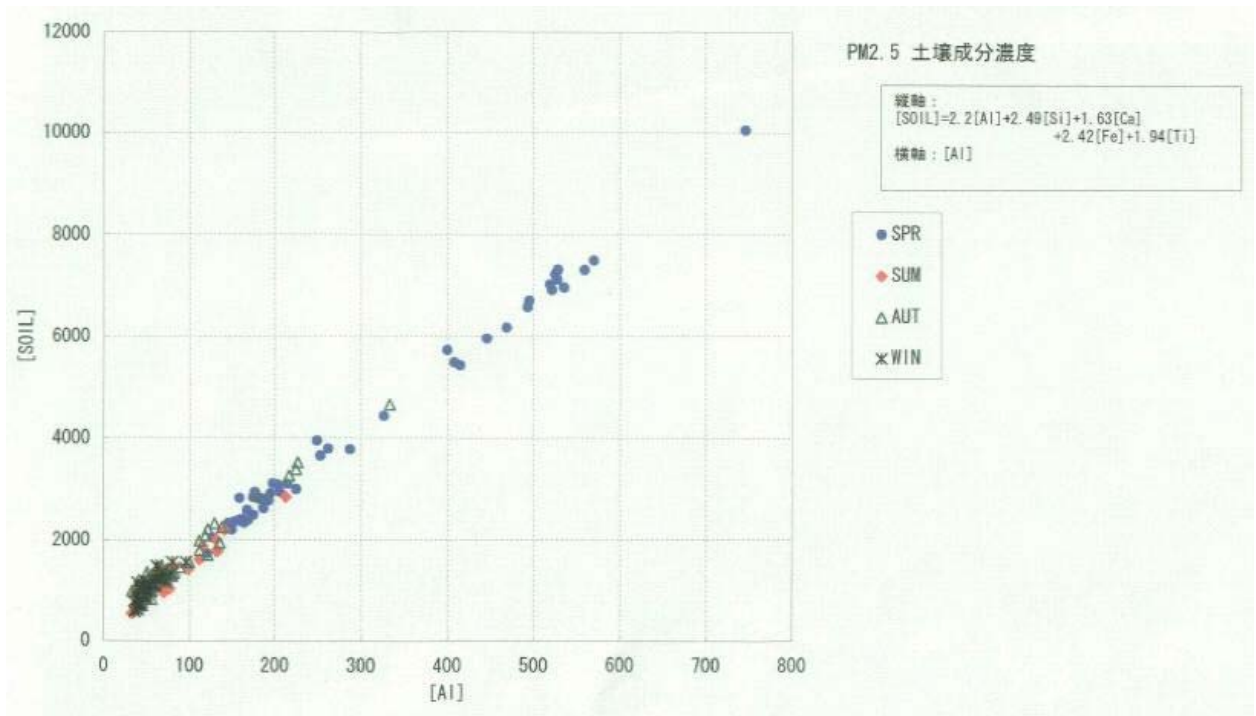


図 2.3.6-11 PM<sub>2.5</sub> 土壤成分濃度と Al 濃度 (季節別)

### (3. 6. 4) 日本モデルを用いた SASS による PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の地域代表性の評価試算

日本モデルの適応に関して、SASS サンプラを用いた PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の地域代表性の評価を行うにあたっては、以下に示す制約がある。

- ① SASS サンプラの吸引流量は 10m<sup>3</sup>未満であり、すべての成分分析における定量可能な採取量を必ずしも確保できているとはいえない。
- ② 日本環境衛生センター調査地点の質量濃度値は、温度 21.5±1.5℃、湿度 50±5% の秤量条件による値であり、ムラタ計測器サービス調査地点の質量濃度値(秤量条件：温度 21.5±1.5℃、湿度 35±5%)と比較して、水分による誤差をより多く含むものと推察される。
- ③ ムラタ計測器サービス調査地点での金属成分分析結果は 1 調査期間(14 日間)連続採取試料による結果であり、アンダーセンサンプラを用いて採取したものである。
- ④ 日本環境衛生センター調査地点での金属成分分析結果は以下に示す期間の値のみ。
  - ・平成 13 年度冬季及び平成 14 年度春季：アンダーセンサンプラを用いた 1 調査期間(14 日間)連続採取値。
  - ・平成 16、17 年度：SASS 保管フィルタを用いた 1 調査期間一括分析値。
- ⑤ ムラタ計測器サービス調査地点での炭素分析結果は、平成 13 年度は CHN コーダによる熱分離法、平成 14 年以後は IMPROVE 法に変更している。
- ⑥ 日本環境衛生センター調査地点での炭素分析結果は、16 年度までは CHN コーダによる熱分離法を採用しており、IMPROVE 法への切り替えが 17 年度からである。

PM<sub>2.5</sub> では粉じん質量に占める炭素成分の割合が大きいため、分析法の違いは重要な問題となる。CHN コーダによる熱分離法と IMPROVE 法では OC、EC 比が異なるため (CHN コーダによる熱分離法は IMPROVE 法に対して OC を過小に、EC を過剰に見積もる。これは OC の熱分解の過程において、一部が炭化するため、CHN コーダではこの炭化分を EC として測定することによる)、補正が必要と推察されるが(例えば IMPROVE 法による分析を行っている年度の結果を用いて、全炭素に対する OC、EC の比を求め、CHN コーダによる全炭素結果より OC、EC を推定する手法など)、CHN コーダによる熱分離法と IMPROVE 法では検出器の違いにより測定感度が異なるため(CHN コーダ:TCD、IMPROVE 法:FID を採用しており、FID は TCD と比較して 100 倍程度感度が良い)、補正值の信頼性は低いものと判断した。

日本環境衛生センター調査地点の平成 16 年度 SASS 保管フィルタを用いて、IMPROVE 法による追加分析を実施したが、OC、EC 比が平成 17 年度結果と大きく異なる結果(調査地域、季節等に無関係に OC が高い値を示した)となった。これは 1 年以上の保管期間中にフィルタが汚染された可能性が高いものと推察された。

以上のことから、調査実施時に IMPROVE 法による結果が得られているものを試算の対象とすることとした。試算を実施した測定結果は、平成 14～16 年度のムラタ計測器サービス調査地点、及び平成 17 年、18 年度結果である。

試算の実施に際し、更に以下に示す条件を導入した。

- ① 金属成分分析結果が各調査期間平均であるため、試算は期間平均(2 週間平均値)とした。
- ② 日本環境衛生センター調査地点は平成 17 年、18 年度結果が試算の対象となるが、平成 18 年度は金属成分分析を実施していないため、平成 16、17 年度の平均値を外挿した。
- ③ 黄砂影響については、以下に示す条件にて黄砂影響の判断を行った。
  - a) 試算結果が 秤量質量濃度 > 推定質量濃度(M) であること。
  - b) 気象庁発表の月別黄砂観測結果があり、かつ同一期間に複数の調査地点において、a)の結果となっていること。
  - c) Ca 濃度結果が他調査期間値と比較して、高い値を示していること(平成 18 年度日本環境衛生センター調査地点については外挿値であるため考慮しない)。

表 2.3.6-4 に調査期間における黄砂観測記録(気象庁)について示した。

表 2.3.6-4 気象庁黄砂観測記録(月別観測日数)

	平成13年 (2001)	平成14年 (2002)	平成15年 (2003)	平成16年 (2004)	平成17年 (2005)	平成18年 (2006)	平成19年 (2007)
1月	2	2	0	0	0	1	0
2月	0	5	0	4	3	0	2
3月	21	17	6	9	6	16	7
4月	18	18	7	13	23	21	-
5月	7	3	2	5	4	4	-
6月	0	6	0	0	1	0	-
7月	0	0	0	0	0	0	-
8月	0	0	0	0	0	0	-
9月	0	0	0	0	0	0	-
10月	0	0	0	0	0	0	-
11月	0	4	0	0	6	0	-
12月	0	0	0	0	0	0	-

試算の結果を表 2.3.6-5 及び図 2.3.6-12 に示した。

平成 14 年度(2002 年)春季は黄砂と推定されるデータが顕著にみられた(範囲外データ:10)。

平成 16 年度(2004 年)夏季は調査期間中(7/26-8/9)に台風 10 号、11 号が上陸しており、天候の影響を強く受けたものと推察される(範囲外データ:7)。

平成 18 年度(2006 年)春季は調査期間中(4/12-4/27)全国規模の黄砂が 4 回観測されており(4/18,4/19,4/24,4/25)、黄砂と推定されるデータも多くみられた(範囲外データ:6)。

全体では 89%が範囲内にあり、SASS データは概ね各地点を代表しているものと判断できる。



表 2.3.6-5 日本モデルによる試算結果(期間全体の%は全データ数に対する割合を示す)

調査年度	季節	年度、季節別 データ数	イオンバランス 範囲外データ数	範囲内 データ数	範囲外 データ数	範囲外データの内訳	
						黄砂影響と推定 されるデータ	その他成分影響 (水分を含む)
14年度	春季	15	0	5	10	10	0
	夏季	14	0	13	1	0	1
	秋季	14	0	14	0	0	0
	冬季	14	0	14	0	0	0
15年度	春季	14	0	14	0	0	0
	夏季	16	0	16	0	0	0
	秋季	16	0	16	0	0	0
	冬季	16	0	16	0	0	0
16年度	春季	16	0	16	0	0	0
	夏季	16	0	9	7	0	7
	秋季	16	0	16	0	0	0
	冬季	16	0	15	1	0	1
17年度	春季	19	0	17	2	2	0
	夏季	19	0	16	3	0	3
	秋季	19	0	17	2	0	2
	冬季	19	0	17	2	0	2
18年度	春季	19	0	13	6	6	0
	夏季	19	0	17	2	0	2
	秋季	19	0	19	0	0	0
	冬季	19	0	19	0	0	0
期間全体		335	0	299 89%	36 11%	18 5%	18 5%

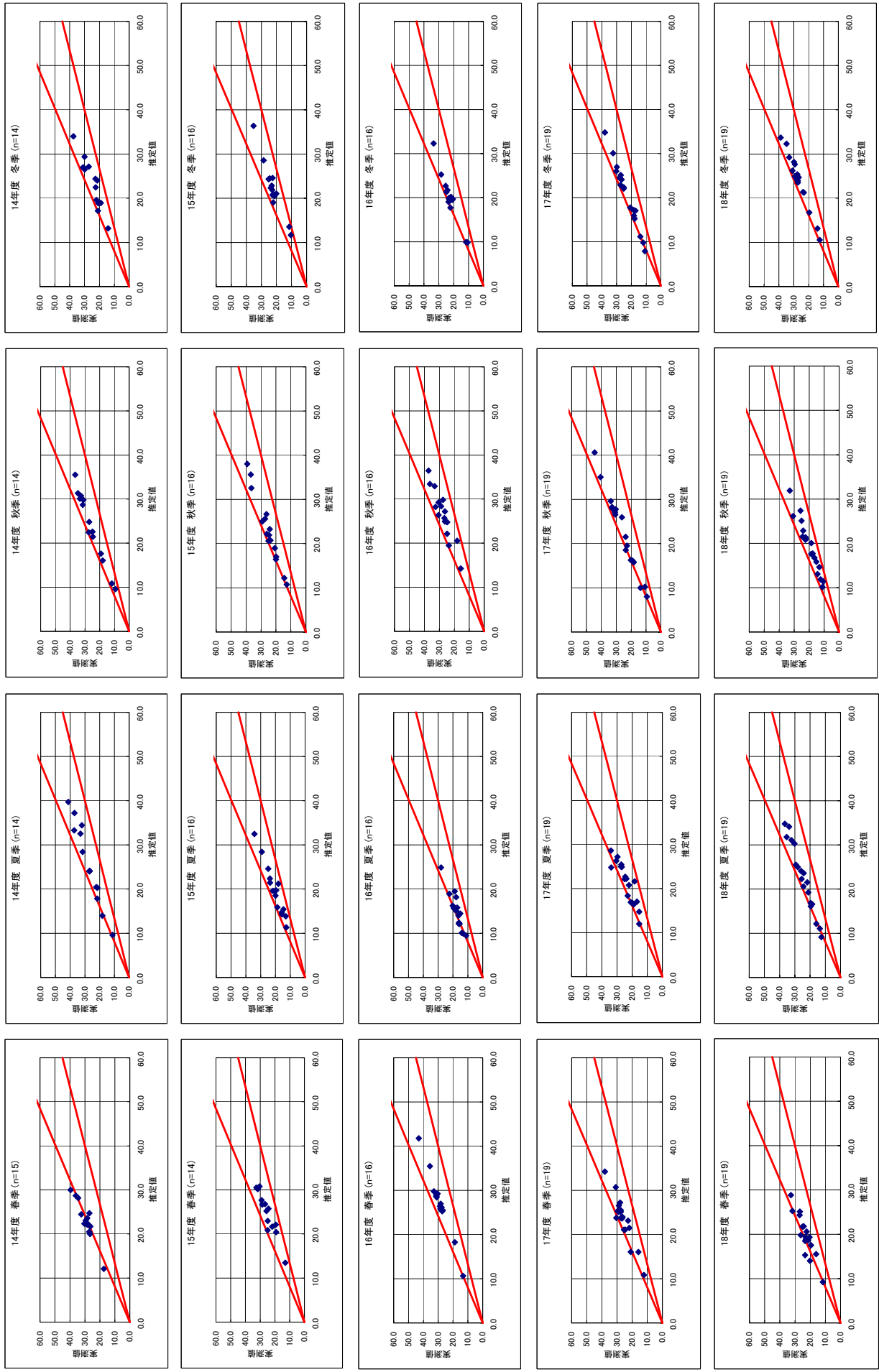


図 2.3.6-12 日本モデルによる試算結果