

課題名 5B-1101 全国の環境研究機関の有機的連携によるPM2.5汚染の実態解明と
発生源寄与評価

課題代表者名 菅田 誠治(独立行政法人国立環境研究所地域環境研究センター都市大気環境研究室
主任研究員)

研究実施期間 平成23～25年度

累計予算額 199,890千円(うち25年度59,342千円)
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード PM_{2.5}、越境汚染、ローカル汚染、発生源寄与率、リセプター解析、遠隔地観測、環境基準

研究体制

- (1) 観測と化学輸送モデルの結合によるマルチスケールPM2.5汚染の解析
(独)国立環境研究所)
- (2) 発生源プロフィールの刷新および複数のリセプターモデルの連携によるPM2.5発生源寄与推計
(高崎経済大学)
- (3) VOC汚染実態と排出インベントリの評価
(大阪市立環境科学研究所)
- (4) 東海・近畿地域におけるPM2.5の都市汚染の機構解明
(地独)大阪府立環境農林水産総合研究所)
- (5) 西日本におけるPM2.5の越境汚染と地域汚染の複合影響の解明
(福岡県保健環境研究所)
- (6) 日本海沿岸域におけるPM2.5越境汚染の実態解明
(京都府保健環境研究所)
- (7) 北日本におけるPM2.5の都市・地域汚染及び越境汚染の実態解明
(地独)北海道立総合研究機構)

研究協力機関

埼玉県環境科学国際センター、新潟県保健環境科学研究所、富山県環境科学センター、名古屋市環境科学調査センター、滋賀県琵琶湖環境科学研究所、島根県保健環境科学研究所、長崎県環境保健研究センター

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

平成21年9月、中央環境審議会による「微小粒子状物質に係る環境基準の設定について」の答申がなされ、微小粒子状物質(PM_{2.5})に係る環境基準が公示された。答申では、環境基準の設定に伴う課題として、PM_{2.5}による大気汚染の状況を的確に把握するための監視測定体制の整備の促進と体系的な成分分析を行う必要性が挙げられ、また、対策に関し、PM_{2.5}やその原因物質の排出状況の把握及び排出インベントリの作成、大気中の挙動や二次生成機構の解明等、科学的知見の集積について、地方公共団体、研究機関と連携を取りながら、関係事業者の協力を得つつ、実施する必要性が挙げられている。その後、環境基準の設定を受け、「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」の改正(平成22年3月)、および「PM_{2.5}の成分分析に係る基礎的な情報について」(平成22年9月)の連絡により、各地方自治体は平成22年度から3年間を目途にPM_{2.5}の質量濃度および成分分析の常時監視体制の構築が進められたところである。また、その後、平成23年初頭のPM_{2.5}騒動を受けて、環境省専門家会合を経て、注意喚起に係る暫定的指針値が示された。このような状況下で、全国においてPM_{2.5}の広域的な実態を把握し、その発生源寄与率を評価した上で、有効な対策を策定することは、緊急かつ重要な社会的な課題であった。同時に、有機粒子など

の二次粒子の生成メカニズムには未解明な点が多いこと、我が国のPM_{2.5}は都市・地域汚染と同時に越境汚染の影響も強く受けたマルチスケール汚染であること、広域スケールのPM_{2.5}は生態系や気候変動等にも大きなインパクトを与えること、などから、PM_{2.5}の動態を解明することは大気環境科学的にも重要であった。PM_{2.5}の広域的な実態を全国で把握し、その発生源寄与率を定量的に評価するためには、観測とモデルを統合した研究を、全国の研究機関が連携して推進する必要があった。

2. 研究開発目的

本研究は、国立環境研究所、大学、及び、全国の地方環境研究所の連携によって、(1) 全国に十数地点の観測サイトを展開して、同一の手法でPM_{2.5}質量濃度の連続データおよび時間分解能の高い(遠隔地で1/2日、その他で1/4日程度の時間分解能)成分濃度を測定すること、(2) 本研究の測定データに、既往の測定データや化学輸送モデルを加えて解析し、PM_{2.5}の組成・時空間変化・越境汚染影響などの全国的状況を把握すること、(3) 全国の自治体と協力して発生源試料を収集し、PM_{2.5}発生源プロファイルを作成することによりリセプターモデルの精度向上を図ること、(4) 更新したVOC発生源プロファイルとリセプターモデルを使ってVOC排出インベントリの不確実性を低減すること、(5) 化学輸送モデルとリセプターモデルの連携によって発生源寄与率を推計すること、の5つの目標を達成することにより、PM_{2.5}の全国的な実態と越境汚染寄与率、地域汚染の発生源寄与率を把握することが目的であった。これらの目標を達成するために、7つのサブテーマを設定し、サブテーマ間でデータの共有やフィードバックを行いつつ研究を推進した。また、目標(1)の観測体制の構築にあたっては、観測計画を作成・推進するサブテーマ(1)を中心に、各地域の中核となる自治体ごとの地域サブテーマ(4)～(7)と一体となって全国的なPM_{2.5}観測を展開するとともに、各地域サブテーマはそれぞれの地域固有の研究目標を設定し、研究を推進した。

3. 研究開発の方法

(1) 観測と化学輸送モデルの結合によるマルチスケール PM2.5 汚染の解析

1) 全国観測による PM_{2.5} 実態把握

サブテーマ(4)～(7)と一体となって、表 1 に示す 14 の観測拠点に、以下の3種の測器

- A. 微小粒子状物質自動計測器(紀本電子工業株式会社 PM-712)
- B. PM_{2.5} ローボリュームエアサンプラー(Thermo Fisher Scientific 社 FRM2025)
- C. 大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置(紀本電子工業株式会社 ACSA-08)

を設置し、定期的に試料の回収、保守を行うとともに、PM_{2.5}濃度の常時観測と成分分析を行った。

自動計測装置二種(AとC.)による自動常時観測は、地点により多少開始時期のズレはあるが、概ね平成 23 年 10 月から平成 25 年度末まで継続した。また、成分観測のために、全地点で同期する各2週間のサンプリングを表 2 に示す 9 回行なった。サンプリングは、表 1 に示すように遠隔地では 12 時間、それ以外では 6 時間の時間分解能で行った。フィルター交換時刻は、12 時間間隔の場合は各日 6 時と 18 時、6 時間間隔の場合は各日 6 時、12 時、18 時、24 時とした。初日は 12 時からの採取、最終日は 12 時までの採取を基本とした。

表 1 観測拠点一覧。太字は、本報告書内での測定局名の呼称を示す。

「自」は地元自治体の自前の測器を示す。

	測定局名	住所	設置測器※1			※2
			A	B	C	
a)	国設 札幌 環境大気観測所	札幌市北 19 条西 12 丁目	○	自		6
b)	国設 利尻 酸性雨離島局	利尻町仙法志字神磯 193	○	○		12
c)	埼玉 県環境科学国際センター	加須市上種足 914	○	自		6
d)	国設 新潟 巻酸性雨測定所	新潟市西蒲区越前浜字向谷地 5876-2	○	○		6
e)	国設 佐渡 関岬酸性雨測定所	佐渡市関 204	○	○		12
f)	富山 県環境科学センター	射水市中太閤山 17-1	○	○		6
g)	立山 黄砂酸性雨観測局	富山市原猫又割	○	○		12
h)	京丹後 大気汚染常時監視測定局	京丹後市峰山町丹波 855	自	自	○	12
i)	滋賀 県琵琶湖環境科学研究センター	大津市柳が崎 5-34	○	○		6
j)	近畿大学	東大阪 市小若江 3-4-1	○	○		6
k)	国設 松江 大気環境測定所	松江市西浜佐陀町 582-1	○	○		6
l)	国設 隠岐 酸性雨測定所	隠岐郡隠岐の島町北方福浦 1700	○	○	○	12
m)	太宰府一般環境大気測定局	福岡 県太宰府市大字向佐野 39	○	○		6
n)	国設 対馬 酸性雨測定所	対馬市厳原町大字厳原北里大多羅	○	○		12

※1: A=PM-712、B=FRM2025、C=ACSA-08。※2: フィルタ交換の設定時間間隔。単位は時間。

表 2 同期観測一覧

	観測開始日	観測終了日
同期観測①	2011年10月25日	2011年11月8日
同期観測②	2012年1月11日	2012年1月25日
同期観測③	2012年3月1日	2012年3月15日
同期観測④	2012年5月9日	2012年5月23日
同期観測⑤	2012年7月26日	2012年8月9日
同期観測⑥	2012年10月23日	2012年11月6日
同期観測⑦	2013年1月24日	2013年2月7日
同期観測⑧	2013年5月8日	2013年5月22日
同期観測⑨	2013年7月24日	2013年8月7日

表 1 中の c)埼玉、d)新潟、e)佐渡、f)富山、g)立山、i)滋賀、j)東大阪、k)松江、l)隠岐の 9 地点の測器をリースにより調達した。これらの、測器の管理・保守は、基本的に地元自治体の研究協力者により行われた。また、全ての成分分析は(4)～(7)のサブテーマおよび地元自治体協力者が分担した。

2) マルチスケール化学輸送モデルによるPM_{2.5}濃度解析

WRF と CMAQ から構成されるマルチスケール化学輸送モデルを解析し、観測値と比較検討した。

(2)発生源プロファイルの刷新および複数のリセプターモデルの連携による PM2.5 発生源寄与推計

1) ばいじん試料の化学組成分析に基づく発生源プロファイルの構築

シリカ円筒形フィルターに捕集されたばいじん試料を粉碎混合処理し、炭素成分、水溶性イオン成分、無機元素成分の分析を行った。

2) 正値行列因子分解(PMF)モデルによる PM_{2.5} の発生源寄与推計

西日本の観測地点(東大阪、滋賀、京丹後、福岡、対馬)で得られた成分分析結果を利用し、PMF モデルを用いて発生源寄与を推計した。

(3)VOC 汚染実態と排出インベントリの評価

VOC の発生源調査を実施するとともに、有害大気汚染物質モニタリングに用いられるキャニスター-ガスクロマトグラフ/質量分析装置(GC/MS)システムを活用した VOC 組成の高時間分解能観測を実施した。また、これらの観測データの解析を行った。環境中の VOC 成分について、特に化学輸送モデルおよび発生源インベントリの改良を念頭に置き、化学反応モデル(SAPRC99)における VOC の分類ごとに変動パターンを比較した。また、PMF モデルを用いて VOC の発生源寄与推定を行った。更に、環境中の VOC 組成およびその濃度と文献で得られる Fractional Aerosol Coefficient より SOA 生成ポテンシャルの推定を行った。

(4)東海・近畿地域における PM2.5 の都市汚染の機構解明

東大阪と滋賀の測定機により、濃度及び成分測定(季節ごと 2 週間、6 時間ごと)を行った。他の大気汚染物質との比較では、東大阪については、約 2.5km 西にある常時監視局(東大阪市西保健センター)の測定値を、滋賀については、同所での移動測定車による測定値を用いた。

(5)西日本における PM2.5 の越境汚染と地域汚染の複合影響の解明

調査地点として、表 1 中の観測拠点のうち 4 地点を都市・都市郊外(福岡及び松江)と遠隔地(対馬及び隠岐)に位置付け、PM_{2.5} 自動測定装置及び捕集装置を設置し、PM_{2.5} の質量濃度連続測定及び成分分析採取を実施した。

(6)日本海沿岸域における PM2.5 越境汚染の実態解明

日本海沿岸域における PM_{2.5} の実態を把握するために、京丹後における PM_{2.5} 観測を実施した。PM_{2.5} 自動計測器、エアサンプラー、大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置を設置し、定期的に試料の回収、保守を行うとともに、PM_{2.5} 濃度の常時観測と成分分析を行った。また、国内発生源による影響が少ないと考えられる遠隔地(対馬、隠岐、京丹後、佐渡)における成分濃度及び濃度比との比較を行った。

(7)北日本におけるPM_{2.5}の都市・地域汚染及び越境汚染の実態解明

1) 札幌および利尻におけるPM_{2.5}観測

北日本でのPM_{2.5}の実態を把握するために、札幌と利尻におけるPM_{2.5}観測を実施した。これらの地点にPM_{2.5}自動計測器およびエアサンプラーを設置し、定期的に試料の回収、保守を行うとともに、PM_{2.5}濃度の常時観測と成分分析を行い、都市、遠隔地の濃度出現状況の違いや季節的な特徴について検討した。

2) 発生源PM_{2.5}データの収集

北日本特有の発生源である暖房設備を中心に、発生源から排出されるPM_{2.5}及びガス状成分を測定し、発生源寄与割合推定の際に不足している発生源データの収集を行った。対象としたのは、灯油ストーブ(FF式:最大燃料消費量 0.54ℓ/h、煙突式:最大燃料消費量 1.2ℓ/h)と薪ストーブ(自然排気式)、ペレットストーブ(FF式)、ペレットボイラー(排煙処理:サイクロン)、木質ボイラー(排煙処理:サイクロン)、A重油ボイラー(排煙処理:なし)である。採取したPM_{2.5}試料について水溶性成分、炭素成分、無機元素成分、多環芳香族炭化水素類(PAHs)を分析し、発生源種別の成分の特徴を把握するとともに各発生源のPM_{2.5}排出原単位をまとめた。

4. 結果及び考察

(1)観測と化学輸送モデルの結合によるマルチスケールPM_{2.5}汚染の解析

1) 全国観測によるPM_{2.5}実態把握

表1に示した全国14地点の観測拠点を柱とするPM_{2.5}観測を統括し推進した。観測拠点ではPM_{2.5}重量濃度の常時測定を行い、また、計9回の同期観測を設定・実施することによりPM_{2.5}成分観測を実施した。エアサンプラー(FRM2025)には、石英繊維ろ紙を用いることにより、イオンと炭素を主たる成分分析対象とした。また、PM_{2.5}自動計測器(PM-712)では、PM_{2.5}及びPM_{10-2.5}の粒径別質量濃度と、光学的ブラックカーボン(OBC)濃度の自動測定が行われるが、これらの自動計測に使用されるテープろ紙はPTFEであり、無機元素とイオンの成分分析が可能である。

同期観測の期間中に広範囲でPM_{2.5}が高濃度になった期間を、重点解析期間として定め、優先的な成分分析作業を推進した。最終的に、①:平成24年1月10日~16日、②:平成24年5月7日~10日、③:平成24年7月24日~31日、④:平成25年1月24日~2月7日の4期間を定めた。これらの期間の成分分析作業を進め、サンプリングもしくは分析作業時に問題があったケースを除いた全重点解析期間の全成分について、成分データを取得した。

PM_{2.5}質量濃度および成分濃度の14地点間での経度依存性について、年・季節もしくは解析期間ごとの比較を行った。3ヶ月平均で季節間の比較を行ったところ、夏季を除く季節では遠隔地について西高東低の依存性が明瞭に得られた。都市部については遠隔地よりも大きく上積みがあった。夏季については近畿を極大とする山なりの東西依存性を示した。成分濃度についても同様の解析を行った。例えば重点期間①については、SO₄²⁻が都市部も遠隔地も大きな違いが無く西高東低を示すのに対して、炭素成分は明瞭な広域傾向が見られず、また、NO₃⁻では西日本のみが西高東低になっており、成分毎の違いが明確になった。

成分データを用いた解析の内容については、以下の(2)および(4)~(7)で詳述する。

2) マルチスケール化学輸送モデルによるPM_{2.5}濃度解析

東アジア地域から国内各地域までを計算対象とするマルチスケール化学輸送モデルを構築した。モデルは気象計算を気象モデルWRF3.3、化学輸送計算を大気質モデルCMAQ4.7.1により行う構成である。研究初期にはCMAQ5.0を用いて検討を進めたが、検証の結果、安定性等に勝る4.7.1を選択した。東アジア域を60km、日本域を15kmの水平分解能をとった2段階のネスティングをおこなっている。WRFとCMAQのデータインターフェースであるMCIPはv3.6を用いた。また、発生源データはREASv2.0を用いた。

2012年1年間の計算を行い、重点解析期間①、②、③で得られた成分分析データと比較した。地点と期間によっても多少の違いはあるが、全般として、SO₄²⁻とNH₄⁺は観測値をやや下回り、また、NO₃⁻は上回った。炭素成分は観測値を下回る場合が多いが、比較的再現性の良い期間も見られた。

(2)発生源プロファイルの刷新および複数のリセプターモデルの連携によるPM_{2.5}発生源寄与推計

1) ばいじん試料の化学組成分析に基づく発生源プロファイルの構築

研究協力機関等の協力を得て収集したばいじん試料のうち、ばいじん量が1mg/フィルタを越える102サンプルを分析した。次に、各成分濃度の積算値とばいじん濃度を比較し、合理的なマスバランスとなった47サンプルを有効分析試料とした。発生源解析に利用できるプロファイルとするためには、各発生源セクターを代表する組成でなければならない。そこで、有効分析試料47サンプルの化学組成を対象にクラスター分析を行い、別のセクターと組成が異なることを統計的に判別できる31サンプルを発生源プロファイル構築用の試料とした。31サンプル

のデンドログラムに基づき 5 つの発生源セクターからなるプロフィールを構築した。表 3 に各発生源セクターの指標成分を示す。

表 3 各発生源セクターの指標成分

発生源セクター	指標成分
A 重油ボイラー	SO ₄ ²⁻ , pyOC, V
A 重油ディーゼル	OC1, OC2, pyOC, EC2, EC3, V
都市ガス	OC2, OC3, OC4, Cr, Fe, Ni
木質バイオマス	K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , NO ₃ ⁻ , EC1, Rb
廃棄物	Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Cl ⁻ , EC1, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Pb

2) 正値行列因子分解 (PMF) モデルによる PM_{2.5} の発生源寄与推計

2012 年夏 (7 月 25 日から 31 日まで) および 2013 年冬 (1 月 23 日から 2 月 8 日まで) に行われた集中観測の解析を中心に報告する。PMF モデルには、EPA PMF 3.0 を用いた。PMF 解析に先立ち、成分分析データをマスクロージャーモデルに投入し、外れ値をスクリーニングした。続いて、任意の因子数を与えて PMF 解析を実行し、Q 値および残差分析の結果を参照しつつ不確かさパラメータを調整した。以上のプロセスを繰り返し、因子数および計算条件の最適化を行った。計算条件を検討した結果、因子数 6 で最適解が得られた。分解された 6 因子の指標成分に注目して発生源の候補を以下のように考察した。

- 因子 1: K⁺ に指標性が見られる。K⁺ は一般にバイオマス燃焼の指標とされている。
- 因子 2: SO₄²⁻、NH₄⁺、OC、Soot-EC、V 等に指標性が見られる。SO₄²⁻ の影響を表す因子であるが、OC、Soot-EC、V の存在は前駆体ガスが重油燃焼に由来する可能性を示唆している。
- 因子 3: 多種の金属元素に指標性が見られる。個別の発生源を推定することは困難であるが、ここでは工業由来の因子と位置付けることにする。
- 因子 4: NO₃⁻、OC、Char-EC、Soot-EC に指標性が見られる。NO₃⁻ の影響を表す因子であるが、OC、Char-EC、Soot-EC の存在から自動車の影響を含む因子と読みとることもできる。
- 因子 5: SO₄²⁻、NH₄⁺、Char-EC、As、Cd、Pb 等に指標性が見られる。Factor 2 と同様に SO₄²⁻ の影響を表す因子であるが、Char-EC、As、Cd、Pb の存在は前駆体ガスが石炭燃焼に由来する可能性を示唆している。
- 因子 6: Cl⁻、NO₃⁻ に指標性が見られる。半揮発性を有する PM_{2.5} の影響を表す因子と読み取れる。

2012 年夏季および 2013 年冬季の調査期間における後方流跡線 (福岡を起点に計算) の分布と因子寄与濃度の推移 (福岡と東大阪) を解析した。夏季では、福岡に流入した気塊は太平洋から九州上空を經由 (東大阪では瀬戸内海から大阪湾を經由) していた。PM_{2.5} 高濃度化の要因は、全ての地点で因子 2 の寄与濃度の増大によるものであった。一方、冬季では、福岡に流入した気塊は大陸から東シナ海を經由 (東大阪では朝鮮半島から日本海を經由) していた。夏季調査と異なり、因子 2 に加えて因子 5 の寄与濃度の増大が PM_{2.5} の高濃度化に影響していた。また、その傾向はより西方に位置する福岡や対馬で顕著であった。一方、大都市に位置する東大阪では因子 3 や因子 6 の影響も重要であった。このことから、都市域では近傍の発生源も重要な寄与体であることが確認された。

(3) VOC 汚染実態と排出インベントリの評価

1) 環境中の VOC 成分の挙動

SAPRC99 にて ALK4、AROM1、2、ALK5 に分類されている VOC の日内変動パターンを解析した。AROM1、2 は主に芳香族 VOC であるが、これらの変動パターンは成分によらずよく一致していた。一方、ALK4 (主に C5-C6 アルカン) では n-ヘキサンの変動パターンが大きく異なるなど、同一の分類に配される VOC 成分の中でも挙動が異なるものがあることが明らかとなった。

2) PMF モデルによる VOC の発生源寄与推定

大阪市における VOC 組成の観測結果に対し、PMF 法を適用して VOC の発生源寄与推定を実施したところ、5 つの因子が抽出された。因子 1 はイソプレンや α-、β-ピネンの寄与が大きかったことから植物起源との関連が示唆された。因子 2 は特に芳香族系 VOC の寄与濃度が大きかったことから、有機系溶剤との関連が考えられた。以下、因子 3 はトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの寄与濃度が大きかったことから塩素系の溶剤、因子 4 はフロン類などの寄与濃度が大きかったことからバックグラウンド大気、因子 5 は低沸点炭化水素の寄与から燃料および燃焼との関連が示唆された。

3) SOA 生成ポテンシャルの評価

PMF 法により抽出された各因子の VOC 成分の寄与濃度に対し、エアロゾル生成能を乗ずることによって SOA 生成ポテンシャルのプロファイルを算出した。この結果、SOA 生成に対しては有機系溶剤との関連が示唆された因子 2 の寄与がもっとも大きくなった。このほか、平日より休日において SOA ポテンシャルは低下し、トルエン濃度の変化がその主要な要因であることなどが明らかとなった。

(4) 東海・近畿地域における PM_{2.5} の都市汚染の機構解明

①測定値の動向の概要

東大阪と滋賀の季節ごとの日内変動では概して東大阪が高く、日内変動が小さかった。滋賀では、昼間に若干高くなる変動がある。いずれも春が高いが、滋賀では夏の昼間の濃度が顕著に高くなり、東大阪を上回った。季節変動を見ると、両地点とも春、夏、秋にピークがみられ、これは、他の常時監視局でも同様のパターンであった。

②2012年7月25～30日高濃度解析

東海近畿 25 局(常時監視局含む)間の PM_{2.5} 濃度時間値の相関係数と局間距離の散布図によれば、局間距離が大きくなるほど相関が低くなっていた。高濃度要因に地域差があると考えられる。また、PM_{2.5} 成分と他の大気汚染項目との比較を行い、オキシダント濃度と SO₄²⁻濃度時間値の高い相関を得た。このことから、この期間は、ローカルな二次生成の寄与が大きかったと考えられる。

③2013年1月28～30日高濃度解析

2013年1月28日から30日にかけて PM_{2.5} 高濃度が発生した期間の濃度時間値の測定局間相関係数と局間距離の関係を見ると、距離が100km以上離れても0.8を超える相関を示す局が多くあり、同一要因の高濃度が広い範囲で起こったと考えられる。また、PM_{2.5} 中成分の比較では、東大阪、滋賀、京丹後、名古屋の SO₄²⁻濃度の空間相関が0.9程度と高い。このことから、広域移流の寄与が大きいと考えられるが、東大阪において、PM_{2.5} と NO₂ 濃度の相関が高くなる時期があり(1月29日午後から30日午前まで)、一次排出の寄与もあったと考えられる。1月31日以降も高い濃度が持続するが、濃度の空間相関が低くなり、ローカルな要因の寄与が大きくなったと考えられる。

(5) 西日本における PM_{2.5} の越境汚染と地域汚染の複合影響の解明

1) 自動測定機による PM_{2.5} 観測の結果

福岡・対馬・松江・隠岐の PM_{2.5} 日平均質量濃度、OBC の日平均濃度の推移と傾向および環境基準の適合状況を調べた。

いずれの地点も PM_{2.5} 月平均質量濃度は3～5月に高く、9～10月に低い傾向を示した。対馬と隠岐は約400km離れているが、これらを含む4地点で PM_{2.5} 日平均濃度の推移が類似し、都市・都市郊外と遠隔地であってもかなり類似した挙動が認められた。調査地点間の PM_{2.5} 日平均濃度の相関も0.61～0.87とやや高かったことから、調査期間の PM_{2.5} の濃度推移は数百km規模の広域な現象であったことが理解できる。これに対し、OBC濃度は都市・都市近郊の福岡、松江が遠隔地の対馬・隠岐に比べて高い傾向を示し、都市部の周辺からの影響を受けていることが示唆されたが、このうち、遠隔地であっても PM_{2.5} の濃度推移と類似したケースも見られた。

各調査地点における PM_{2.5} の環境基準適合状況を確認した。2011年度は観測開始が9～10月であり1年平均値の有効日数が不足しているため2012年度、2013年度のみ適合状況を確認すると、松江は環境基準を達成していた。遠隔地の対馬、隠岐は年平均値では環境基準を達成しており、日平均値のみ超過していた。福岡は日平均値、年平均値とも超過していた。対馬、隠岐では低濃度の頻度が高いことから、通常比較的低濃度であるため年平均値では基準を超過しないが、年間10日前後の日平均値の基準を超える高濃度日により結果として基準超過になったと考えられる。

2) 高濃度日の解析

調査期間中、高濃度が継続して観測された9事例について、成分濃度や成分濃度比にシミュレーションモデル、後方流跡線を組み合わせその要因の解析を行った結果、①石炭燃焼の影響が大きい越境汚染、②石炭燃焼と重油燃焼の影響が輻輳する越境汚染、③重油燃焼の影響が大きい地域汚染に分類することができ、①は冬季に、②は春季から夏季に、③は夏季から秋季に観測された。

また2012年1月に観測された高濃度事例では、その期間中継続して大陸から対馬を経由した気塊が福岡に流入しており、対馬の観測濃度を「越境」、福岡の観測濃度を「越境+地域」として福岡における越境汚染の寄与割合を計算すると、福岡で観測された PM_{2.5} 質量濃度の90%は越境汚染となる。成分では SO₄²⁻ が越境汚染91%とかなり高く、NH₄⁺ も79%と高い。一方で EC は59%であり地域汚染の寄与も少なくないことが分か

った。

(6) 日本海沿岸域における PM_{2.5} 越境汚染の実態解明

1) 無機元素濃度及び濃度比をトレーサーとした PM_{2.5} の起源推定

2012年1月及び2013年1月の高濃度事例では、Pb濃度が対馬で100ng/m³を超える高濃度が観測され、隠岐、京丹後、佐渡と観測サイトが東へ移るに伴って明確な濃度減衰が見られた。各地点でPb/Zn比が0.5～0.6を超え、V/Mn比が概ね0.2以下であったため、主として石炭燃焼粒子を起源とする越境汚染と推定された。2012年5月の高濃度事例では、Pbは高濃度が継続したが、Pb/Zn比は0.4程度で変動が少なかった。V濃度も高く、V/Mn比が0.3～1.7程度で変動が少なかったことから、石炭燃焼粒子と石油燃焼粒子との影響が輻輳していたと推定された。2012年7月の高濃度事例ではPb濃度が低く、Pb/Zn比が0.2程度であり、V/Mn比が高かったので主として石油燃焼粒子を起源とする国内汚染と推定された。

2) 大気エアロゾル化学成分連続自動測定装置による測定結果

後方流跡線解析により、2013年5月、中国大陸から隠岐を経て京丹後に飛来したと推定された事例では、SO₄²⁻はPM_{2.5}よりもPM_{10-2.5}に多く観測された。SO₄²⁻は隠岐ではPM_{2.5}に多く、京丹後ではPM_{2.5}は減衰し、PM_{10-2.5}に観測され、輸送中に大気化学反応による粗大粒子の生成が示唆された。

(7) 北日本における PM_{2.5} の都市・地域汚染及び越境汚染の実態解明

1) 札幌および利尻における PM_{2.5} 観測

2011年9月～2014年3月の札幌、利尻におけるPM_{2.5}質量濃度及びOBC濃度の変動を調べた。その結果、PM_{2.5}質量濃度は、札幌では利尻に対して冬の濃度上昇が著しく、春には札幌、利尻両地点で上昇するという季節的特徴が見られた。2012年度及び2013年度の年度平均濃度はPM_{2.5}がそれぞれ9.4、9.3μg/m³、利尻では6.2、5.6μg/m³であり、2012年度と比較して2013年度は両地点で減少した。2013年度のPM_{2.5}年平均値が2012年度より低くなった原因としては、2013年の春季は例年と比較して濃度上昇が明確でなかったことと2012年度に見られた12～1月にかけての濃度上昇が2013年度にはあまり見られなかったことが要因と考えられる。いずれも、環境基準年平均値と比較してかなり低い値であった。

OBCの最高濃度は札幌、利尻それぞれ2012年度が12.2、1.9μg/m³(いずれも12月)、2013年度が8.6、2.5μg/m³(札幌:1月、利尻:2月)で、両地点の差が大きく、また、その差は冬に顕著に広がることが確認され、都市域内の燃焼由来発生源の影響が大きいことが窺えた。

2) 高濃度事例について

2012年1月10日～21日(①)、2013年1月30日～2月1日(②)及び2月14日～15日(③)にかけて、PM_{2.5}質量濃度が40μg/m³程度まで上昇するケースが見られた。①のケースでは、札幌、利尻共にほとんどが北西側の風系で、大陸からの影響を反映しやすい状況であったのに対し、17～21日は利尻では東方向から、札幌では東～南の風が卓越しており、大陸からの影響を受けづらい状況であったことがわかる。風向の状況から札幌では都市域内の影響を強く受けたと考えられ、その結果、NO濃度と同様PM_{2.5}質量濃度が上昇したと推察される。この時、無機元素の結果から単一の発生源ではなく、様々な発生源の影響により濃度上昇が生じたと推察される。②、③のケースでは、2月1日にはSO₄²⁻の占める割合が大幅に増加したのに対し、2月15日はEC、NO₃⁻の占める割合が増加している。SO₄²⁻に対するECの比の変動を見ると、1月31日は比較的高い値であるのに対し、PM_{2.5}質量濃度の上昇した2月1日はその値は極端に低下した。ECが局地的な汚染の影響を反映し、SO₄²⁻が長距離輸送の状況を反映しやすい点を考慮すると、1月31日は地域的な影響が支配的であり、逆に2月1日は長距離輸送の影響が支配的であったと推測される。また、2月14～15日については、両者の影響が混合し、濃度上昇が生じているケースと推察され、札幌と利尻でのPM_{2.5}濃度レベルに差が生じたこととも一致する。また、PAHsの濃度変動とその他の成分の変動から、PAHsの濃度上昇は局地的な汚染の影響が大きく反映しているものと考えられる。

3) 発生源 PM_{2.5} データの収集

積雪寒冷地特有の発生源である灯油ストーブなど暖房を中心とした調査の結果、薪などバイオマス系の燃料を使用した発生源はすべて10mg/m³を超える高い濃度が観測された。特に薪ストーブ試験では、排出濃度が100mg/m³を超える非常に高い濃度が検出されたのが特徴である。その他のバイオマス燃料の燃焼に伴うPM_{2.5}の排出濃度は、ペレットストーブで45mg/m³で、複数回採取した試料での濃度差は小さく、安定した燃焼状態であることが窺えるほか、ペレットボイラーでも13～23mg/m³と大きな変動はなく、適正な燃焼管理下ではバイオマス燃料のストーブやボイラーでは数十mg/m³程度の排出濃度であると推定できる。一方、灯油ストーブ

排気におけるPM_{2.5}濃度はFF式で0.02~0.16mg/m³、煙突式で0.9~2.3mg/m³で、差が見られたもののバイオマス燃料と比較して濃度はかなり低かった。また、A重油では灯油(FF式)と比較してやや高く0.6mg/m³であったが、バイオマス燃料と比較するとかなり低かった。

発生源別のPM_{2.5}中含有成分割合を見ると、灯油ストーブはEC、OC、SO₄²⁻が主体であるが、煙突式はFF式と比較してECの割合が極端に高く、煙突式灯油ストーブがかなり古いことから燃焼状態があまり良くなかった状況が窺える。A重油についても灯油と同様にEC、OC、SO₄²⁻が主体であり、特にECの割合が高かった。一方、バイオマス燃料では炭素成分、SO₄²⁻のほか、共通してK⁺、Zn、Na⁺、Cl⁻が多く含まれているのが特徴である。特にK⁺は良好な燃焼状況が確保されている場合、比率が高くなる傾向が示された。

バイオマス燃料の指標でもあるレボグルコサンの各発生源での排出濃度では、バイオマス燃料からの排出濃度が灯油と比較してかなり高く、中でも薪ストーブからの排出濃度が非常に高かった。適正な燃焼管理がなされていれば、排出濃度が低くなる傾向にあるが、薪ストーブのくすぶった状況下で多く排出されていると考えられ、同様な燃焼状況と思われる野焼からも高濃度のレボグルコサンが発生しているものと推察される。

各発生源のPM_{2.5}排出原単位(単位時間当たりの排出量)を見ると、灯油及びA重油では、0.01~0.1g/hourの排出量であるのに対し、バイオマス燃料については、ペレットストーブを除き10g/hour以上の高い排出量を示した。バイオマス燃料では、燃焼管理とともに燃料の種類も排出量に影響している可能性が示され、燃料の種類に応じた燃焼の適正管理が重要であることが示された。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

遠隔地を含む全国14地点で、同一の測器と手法によりPM_{2.5}濃度の連続観測データが得られた。計9回の集中観測を実施し、遠隔地12時間、それ以外で6時間という高い時間分解能でのサンプリングで、同一の測器と手法を用いて同期する成分分析試料を採取した。この観測ネットワークによって蓄積された観測データにより、遠隔地において季節平均したPM_{2.5}質量濃度が西高東低の傾向を持つこと、ただし、夏季はその傾向が見られないこと等が明らかにできた。また、成分毎の東西(南北)依存性も示された。これらは、日本海側を診断面に見立て、そこに遠隔地と近郊地のペアで測定拠点を置いた観測デザインによって明らかにすることができた全国的なPM_{2.5}の実態である。

また、本研究で得られた濃度および成分データをリセプターモデル等を用いて解析することにより、発生源寄与率を評価する科学的知見が得られた。これらの成果は、環境基準制定以降で全国の常時監視測定網が整う前のデータとして非常に貴重なものである。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

全国の地方自治体がPM_{2.5}の観測・分析態勢を整えようとしている中で、本研究が先駆けてPM_{2.5}を測定・分析して得た手法等の知見に科学的検討を加えた情報を、国立環境研究所と地方環境研究所の共同研究(Ⅱ型共同研究(国立環境研、全国環境研協議会))を通じて全国の地方自治体等に提供した。また、離島部や寒冷地での過酷気象条件下での測定の問題点やノウハウも集積し情報提供した。これらの提供により、地方自治体が進めつつあるPM_{2.5}の常時観測・成分分析の計画策定、体制整備、管理・分析手法の検討等に貢献した。

本研究の常時濃度測定の一部(対馬等)は、地元自治体の注意喚起に係る判断の参考データとして活用された。

本課題の成果が審議会等で直接参照されたことはないが、本研究の参画者および協力者は、環境省の各種検討会委員等に複数就任しており、本課題で得られた経験と知見はそれらの委員会等での活動を通じて環境政策に貢献している。

(主な委員会等)

- ・PM_{2.5}排出インベントリ及び発生源プロファイル策定検討会(大原)
- ・平成25年度大気モニタリングデータ総合解析ワーキンググループ(大原)
- ・平成25年度越境大気汚染・酸性雨対策検討会(大原)
- ・常時監視に関する事務処理基準の改正に向けたPM_{2.5}測定値等に関する検討会(菅田、板野)

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究が行った離島部でのPM_{2.5}濃度常時測定および成分測定は非常に貴重であり、そのことは本研究の離島部(利尻、佐渡、隠岐、対馬)のPM_{2.5}濃度常時測定機が、平成26年4月から環境省に移管され、常時測定が継続されることから示される。

本研究で蓄積されたPM_{2.5}の濃度および成分データは平成26年度内を目途に開設するホームページにて一般に公開する予定である。そのデータと、本研究で得られたPM_{2.5}の実態と発生源寄与に関する科学的知見は、国や地方自治体がPM_{2.5}の低減対策を検討する際の貴重な基礎資料として活用されると考えられる。

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) 板野泰之, 大原利真, 山神真紀子, 大野隆史, 長田健太郎, 武直子, 菅田誠治: 大気環境学会誌, 48, 154-160 (2013).

「2011年度の連続測定結果に基づく全国的なPM_{2.5}汚染の状況解析」

2) 山神真紀子, 佐川竜也, 中戸靖子, 長田健太郎, 米持真一, 山本勝彦, 山田大介, 芝和代, 山田克則, 菅田誠治, 大原利真: 大気環境学会誌, 48, 196-205(2013).

「2011年2月上旬に観測された広域的なPM_{2.5}高濃度エピソードの要因推定」

(2) 主な口頭発表(学会等)

1) 菅田誠治, 板野泰之, 飯島明宏, 山本勝彦, 山本重一, 谷口延子, 秋山雅行, 大原利真, 山神真紀子, 山崎敬久, 長谷川就一, 三田村徳子, 長田健太郎, 田村圭, 家合浩明, 佐川竜也: 第53回大気環境学会年会(2012)

「全国の環境研究機関の有機的連携によるPM_{2.5}汚染の実態解明」

2) 飯島明宏, 山本勝彦, 山本重一, 谷口延子, 秋山雅行, 山崎敬久, 長谷川就一, 三田村徳子, 長田健太郎, 田村圭, 家合浩明, 佐川竜也, 菅田誠治, 大原利真: 第53回大気環境学会年会(2012)

「多変量解析によるPM_{2.5}高濃度イベントの解釈」

3) 飯島明宏, 菅田誠治, 大原利真: 第53回大気環境学会年会(2012)

「各種発生源から大気に排出される粒子状物質の化学組成プロファイリング」

4) 板野泰之, 菅田誠治, 大原利真: 第53回大気環境学会年会(2012)

「特殊な発生源からのVOC排出実態調査」

5) 中戸靖子, 山本勝彦, 秋山雅行, 長谷川就一, 山本重一, 谷口延子, 山崎敬久, 三田村徳子, 長田健太郎, 田村圭, 家合浩明, 佐川竜也, 菅田誠治, 大原利真: 第53回大気環境学会年会(2012)

「2012年1月中旬に観測されたPM_{2.5}高濃度イベントにおける炭素成分の挙動」

6) 山本勝彦, 中戸靖子, 三田村徳子, 山神真紀子, 加藤三奈, 西山亨, 高倉尚枝, 平澤幸代, 谷口延子, 中坪良平, 吉井克英, 山路章, 板野泰之, 山本重一, 菅田誠治, 大原利真: 第53回大気環境学会年会(2012)

「2012年1月の西日本におけるPM_{2.5}高濃度時の濃度分布とその要因について」

7) 山本重一, 下原孝章, 濱村研吾, 山本勝彦, 谷口延子, 山崎敬久, 長谷川就一, 三田村徳子, 長田健太郎, 田村圭, 家合浩明, 佐川竜也, 菅田誠治, 大原利真: 第53回大気環境学会年会(2012)

「2012年1月中旬に観測されたPM_{2.5}高濃度イベントにおけるイオン成分の挙動」

8) 日置正, 谷口延子, 山本勝彦, 中戸靖子, 山本重一, 山崎敬久, 長谷川就一, 三田村徳子, 田村圭, 家合浩明, 佐川竜也, 菅田誠治, 大原利真: 第53回大気環境学会年会(2012)

「2012年1月中旬に観測されたPM_{2.5}高濃度イベントにおける無機元素の挙動」

9) 谷口延子, 日置正, 佐川竜也, 山本重一, 菅田誠治, 大原利真: 第53回大気環境学会年会(2012)

「隠岐及び京丹後における大気エアロゾル化学成分自動連続分析結果について」

10) 秋山雅行, 大塚英幸, 芥川智子, 菅田誠治, 大原利真: 第53回大気環境学会年会(2012)

「北日本におけるPM_{2.5}高濃度出現状況について(1) - 水溶性成分、炭素成分の挙動 -」

11) 大塚英幸, 秋山雅行, 芥川智子, 菅田誠治, 大原利真: 第53回大気環境学会年会(2012)

「北日本におけるPM_{2.5}高濃度出現状況について(2) - 無機元素成分の挙動 -」

12) 板野泰之, 植田明子, 辻本賢太, 紀本岳志: 第53回大気環境学会(2012)

「PM_{2.5}質量および成分の時間値連続測定に基づく大阪市の汚染特性の解析」

13) 長谷川就一, 山神真紀子, 菅田誠治: 第54回大気環境学会年会(2013)

「地方環境研究所の共同によるPM_{2.5}観測」

14) 飯島明宏, 池盛文数, 長谷川就一, 菅田誠治: 第54回大気環境学会年会(2013)

「PM_{2.5}発生源寄与評価の現状と展望」

15) S. Sugata: 第54回大気環境学会年会(2013)

“Understanding of the actual state of PM_{2.5} in Japan based on the observation network”

- 16) 山本重一、下原孝章、濱村研吾、山本勝彦、谷口延子、山崎敬久、長谷川就一、三田村徳子、長田健太郎、田村圭、家合浩明、小林優太、菅田誠治、大原利眞：第54回大気環境学会年会(2013)
「2012年春季から夏季に西日本で観測されたPM_{2.5}高濃度イベントの要因解析」
- 17) 秋山雅行、大塚英幸、芥川智子、菅田誠治、大原利眞：第54回大気環境学会年会(2013)
「積雪寒冷地特有の発生源におけるPM_{2.5}排出状況について」
- 18) 大塚英幸、秋山雅行、芥川智子、菅田誠治、大原利眞：第54回大気環境学会年会(2013)
「北海道におけるPM_{2.5}高濃度イベント-含有成分と気象及び他の大気汚染物質との関係について-」
- 19) 山崎 敬久、木戸 瑞佳、源 将、菅田 誠治、清水 厚：第54回大気環境学会年会(2013)
「富山県における標高別PM_{2.5}調査」
- 20) 山本勝彦、中戸靖子、三田村徳子、山神真紀子、加藤三奈、西山亨、平澤幸代、中坪良平、板野泰之、菅田誠治、大原利眞：第54回大気環境学会年会(2013)
「PM_{2.5}の近畿地方におけるローカルな要因による高濃度について」
- 21) K. Nakajima, A. Iijima: 8th Asian Aerosol Conference (2013).
“Clarification of the predominant factors of high PM_{2.5} pollution in Japan”

7. 研究者略歴

課題代表者：菅田 誠治

京都大学大学院理学研究科博士後期課程単位取得退学、博士(理学)、現在、国立環境研究所地域環境研究センター主任研究員

研究分担者

- 1) 菅田 誠治 (同上)
- 2) 飯島 明宏
中央大学大学院理工学研究科博士後期課程修了、博士(工学)、現在、高崎経済大学地域政策学部地域づくり学科准教授
- 3) 板野 泰之
大阪府立大学大学院工学研究科博士後期課程修了、博士(工学)、現在、大阪市立環境科学研究所 研究主任
- 4) 山本 勝彦
京都大学工学部卒業、博士(工学)、現在、地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所環境情報部 主査
- 5) 山本 重一
福岡大学大学院理学研究科修了、修士(理学)、現在、福岡県保健環境研究所環境科学部大気課研究員
- 6) 谷口 延子
京都大学大学院人間・環境学研究科博士後期課程中退、修士(人間・環境学)、現在、京都府保健環境研究所大気課副主査
- 7) 秋山 雅行
北海道大学工学部卒業、現在、(地独)北海道立総合研究機構 環境・地質研究本部 環境科学研究センター 研究主幹

**5B-1101 全国環境研究機関の有機的連携によるPM_{2.5}汚染の実態解明と
発生源寄与評価**

(1) 観測と化学輸送モデルの結合によるマルチスケールPM_{2.5}汚染の解析

(独) 国立環境研究所

地域環境研究センター 都市大気環境研究室 菅田 誠治

地域環境研究センター 大原 利真

<研究協力者>

埼玉県環境科学国際センター

長谷川 就一

新潟県保健環境科学研究所

家合 浩明、阿部 高光

富山県環境科学センター

山崎 敬久

名古屋市環境科学調査センター

山神 真紀子、池盛 文数

滋賀県琵琶湖環境科学研究所

三田村 徳子

島根県保健環境科学研究所

佐川 竜也（平成23年度）、

小林 優太、田部 貴大（平成24～25年度）

長崎県環境保健研究センター

田村 圭

平成23～25年度累計予算額：107,073千円（うち、平成25年度予算額：32,155千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

平成21年のPM_{2.5}に係る環境基準の公示を受け、各地方自治体等により監視測定態勢の整備が進められる中で、いち早くPM_{2.5}による大気汚染の状況を把握し、実態を解明する必要がある。本研究では、越境汚染寄与も含めたPM_{2.5}の寄与率を解明するために、日本海側を診断面として遠隔地と都市域のペアから成る14の観測拠点による地点網を展開した。

サブテーマ(1)は、観測サブテーマ(4)～(7)および各地元自治体等協力機関との連携・協力により、14観測拠点において約2年半の常時PM_{2.5}質量濃度観測を行い、計9回各2週間の同期観測によるサンプリングを行い、そのうち4回を対象に重点解析期間として定めフィルタ分析を行い、成分別PM_{2.5}質量濃度を測定した。

得られたPM_{2.5}質量濃度データと成分データの季節平均値の広域的な依存性を調べた。遠隔地におけるPM_{2.5}質量濃度は、夏季を除いて西ほど高濃度で東ほど低濃度（西高東低）の依存性を示した。これはPM_{2.5}の広域的な越境輸送の影響が支配的であることが一因であると考えられる。このような広域依存性を明瞭に示すことができたのは、遠隔地を起点とした観測網の展開の成果である。

各重点解析期間に得られたPM_{2.5}の各成分濃度の広域依存性では、SO₄²⁻は西高東低が明瞭であり遠隔地とそれ以外の差が小さいのに対し、ECやOCでは明瞭な広域依存性は見られず遠隔地とそれ以外の差が大きい、といった成分による大きな差が確認された。

東アジア域と日本域を60km、15kmでカバーする化学輸送モデルを開発した。2012年1年間の計算

を行い、成分分析データと比較する等の検証を行った。計算結果は成分ごとに検証して一定以上の現実再現性を示すものの、今後の精度改良が必要である。

本研究で得られた観測データは、平成26年度中にホームページを立ち上げ、誰もがアクセスできる形での提供を予定している。

[キーワード]

PM_{2.5}、観測ネットワーク、遠隔地測定、化学輸送モデル、動態把握

1. はじめに

平成 21 年 9 月、中央環境審議会による「微小粒子状物質に係る環境基準の設定について」の答申がなされ、微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に係る環境基準が公示された。答申では、環境基準の設定に伴う課題として、PM_{2.5} による大気汚染の状況を的確に把握するための監視測定体制の整備の促進と体系的な成分分析を行う必要性が挙げられ、また、対策に関し、PM_{2.5} やその原因物質の排出状況の把握及び排出インベントリの作成、大気中の挙動や二次生成機構の解明等、科学的知見の集積について、地方公共団体、研究機関と連携を取りながら、関係事業者の協力を得つつ、実施する必要性が挙げられている。その後、環境基準の設定を受け、「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」の改正 (平成 22 年 3 月) および「PM_{2.5} の成分分析に係る基礎的な情報について」 (平成 22 年 9 月) の連絡により、各地方自治体は平成 22 年度から 3 年間を目途に PM_{2.5} の質量濃度および成分分析の常時監視体制の構築を進めた。全国において PM_{2.5} の広域的な実態を把握し、その発生源寄与率を評価した上で、有効な対策を策定することは、このタイミングで緊急かつ重要な社会的な課題であった。同時に、有機粒子などの二次粒子の生成メカニズムには未解明な点が多いこと、我が国の PM_{2.5} は都市・地域汚染と同時に越境汚染の影響も強く受けたマルチスケール汚染であること、広域スケールの PM_{2.5} は生態系や気候変動等にも大きなインパクトを与えること、などから、PM_{2.5} の動態を解明することは大気環境科学的にも重要であった。本研究が実施中である平成 25 年 1 月、中国での PM_{2.5} 高濃度の報道を契機として、PM_{2.5} 騒動とも呼べる事態となり、PM_{2.5} の問題が急に国民からの脚光を浴びることとなった。それを受けて、環境省が開いた専門家会合により、注意喚起のための暫定的指針値が設定されるなど、PM_{2.5} 研究の重要性・緊急性はさらに加わることとなった。

PM_{2.5} の広域的な実態を全国で把握し、その発生源寄与率を定量的に評価するためには、観測とモデルを統合した研究を、全国の研究機関が連携して推進する必要がある。この研究において、観測は最も重要な研究要素であり、全国的な観測ネットワークを展開し、同一の測定手法と QA/QC によって PM_{2.5} 成分濃度を測定し、高質なデータセットを作成することが重要である。その上で、これらの観測データを解析し、化学輸送モデルやリセプターモデルも活用して、PM_{2.5} の汚染実態を把握することが可能となる。また、PM_{2.5} の汚染実態を把握する上で、地域汚染と越境汚染の影響を分離することが重要である。越境汚染影響を把握するためには、デザインされた観測データの解析 (化学組成比や地点間濃度差に着目した解析) と化学輸送モデルを組み合わせた解析手法が有効である。

2. 研究開発目的

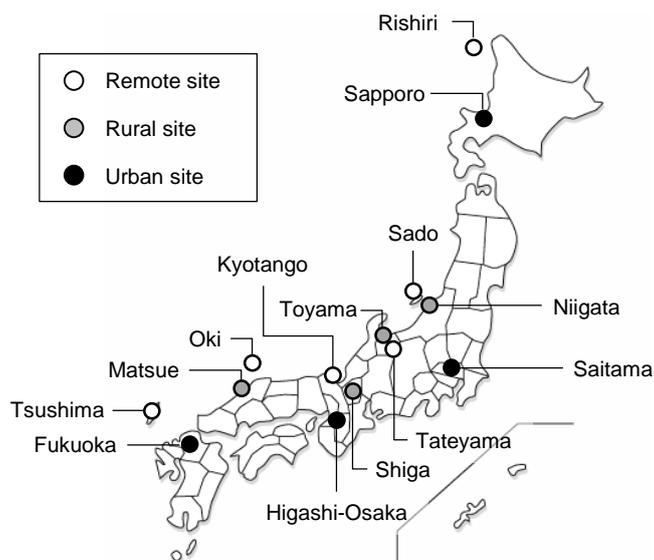
本研究は、国立環境研究所、大学、及び、全国の地方環境研究所の連携によって、(1) 全国に十数地点の観測サイトを展開して、同一の手法でPM_{2.5}質量濃度の連続データおよび時間分解能の高い成分濃度を測定すること、(2) 本研究の測定データに、既往の測定データや化学輸送モデルを加えて解析し、PM_{2.5}の組成・時空間変化・越境汚染影響などの全国的状況を把握すること、(3) 全国の自治体と協力して発生源試料を収集し、PM_{2.5}発生源プロファイルを作成することによりリセプターモデルの精度向上を図ること、(4) 更新したVOC発生源プロファイルとリセプターモデルを使ってVOC排出インベントリの不確実性を低減すること、(5) 化学輸送モデルとリセプターモデルの連携によって発生源寄与率を推計すること、の5つの目標を達成することにより、PM_{2.5}の全国的な実態と越境汚染寄与率、地域汚染の発生源寄与率を把握することを目的とする。

これらの目標を達成するために、7つのサブテーマを設定し、サブテーマ間でデータの共有やフィードバックを行いつつ研究を推進するが、サブテーマ(1)では、観測体制の構築にあたって、観測計画を作成・推進し、各地域の中核となる地域サブテーマ(4)～(7)を統括し、研究協力者である各観測サイトの地元自治体と一体となって全国的なPM_{2.5}観測を展開する(上記目標(1))。また、東アジア域から国内各地域を計算対象とするマルチスケールの化学輸送モデルを構築するとともに、目標(1)で得られた観測データ等を解析し、全国的なPM_{2.5}状況を解析する(目標(2))。さらに、観測データと化学輸送モデルを用いて発生源寄与率の推定等の解析を行う(目標(3))。

3. 研究開発方法

(1) 全国観測によるPM_{2.5}実態把握

本研究が始まった平成23年度当初時点でのPM_{2.5}の常時監視測定局の配置数は十分なものとは言えず(22年度の有効測定局数は46局)、また、配置は都市部を中心としたものであった。そのため、本研究では独自のPM_{2.5}観測網を全国に展開した。越境汚染を含む発生源寄与率を見積もることが本研究の目的の1つであったが、日本付近の風系を考えると、越境汚染の多くは日本海―対馬海峡―東シナ海(九州の西方)を超えて日本に到達するものであることは自明である。



図(1)-1 本研究での14地点の観測局の配置を表す。

表(1)-1 観測拠点一覧。**太字**は、本報告書内での測定局名の呼称を示す。

「自」は地元自治体の自前の測器を示す。

	測定局名	住所	設置測器 ※1			※2
			A	B	C	
a)	国設 札幌 環境大気観測所	札幌市北 19 条西 12 丁目	○	自		6
b)	国設 利尻 酸性雨離島局	利尻町仙法志字神磯 193	○	○		12
c)	埼玉 県環境科学国際センター	加須市上種足 914	○	自		6
d)	国設 新潟 巻酸性雨測定所	新潟市西蒲区越前浜字向谷地 5876-2	○	○		6
e)	国設 佐渡 関岬酸性雨測定所	佐渡市関 204	○	○		12
f)	富山 県環境科学センター	射水市中太閣山 17 - 1	○	○		6
g)	立山 黄砂酸性雨観測局	富山市原猫又割	○	○		12
h)	京丹後 大気汚染常時監視測定局	京丹後市峰山町丹波 855	自	自	○	12
i)	滋賀 県琵琶湖環境科学研究センター	大津市柳が崎 5-34	○	○		6
j)	近畿大学	東大阪 市小若江 3-4-1	○	○		6
k)	国設 松江 大気環境測定所	松江市西浜佐陀町 582-1	○	○		6
l)	国設 隠岐 酸性雨測定所	隠岐郡隠岐の島町北方福浦 1700	○	○	○	12
m)	太宰府一般環境大気測定局	福岡 県太宰府市大字向佐野 39	○	○		6
n)	国設 対馬 酸性雨測定所	対馬市巖原町大字巖原北里大多羅	○	○		12

※1： A=PM-712、B=FRM-2025、C=ACSA-08。※2： フィルタ交換の設定時間間隔。単位は時間。

そこで本研究では越境輸送による流入を見積もるために、サブテーマ(1)がサブテーマ(4)～(7)と一体となって、日本海沿いを中心に図(1)-1 および表(1)-1 に示す 14 の観測拠点を展開した。これらの拠点には、表(1)-2 に示す 3 種の測器を設置し、定期的に試料の回収、保守等を行うとともに、PM_{2.5} 質量濃度の常時観測と成分分析を行った。本研究の測定網は、基本的に日本海沿いを中心に配置された遠隔地と都市域の観測局のペアから構成されている。西から、対馬-福岡、隠岐-松江、立山-富山、佐渡-新潟巻、利尻-札幌の 4 つのペアである。また、京丹後-東大阪・滋賀もやや距離が開いているが、遠隔地と都市域の観測局のペアと言える。これらのペア(+埼玉)により、越境汚染の寄与とローカル汚染の寄与の切り分けを狙っている。

サブテーマ(1)では表(1)-1 中の c)埼玉、d)新潟、e)佐渡、f)富山、g)立山、i)滋賀、j)東大阪、k)松江、l)隠岐の 9 地点の測器をリースにより調達した。これらの、測器の管理・保守は、基本的に地元自治体の研究協力者により行われた。また、全ての成分分析は(4)～(7)のサブテーマおよび地元自治体協力者が分担した。

自動計測装置二種(表(1)-2 の A と C。)による自動常時観測は、地点により多少開始時期のズレはあるが、概ね 2011 年 10 月から 2014 年 3 月末まで継続した。また、成分観測のために、全地点で同期する各 2 週間のサンプリングを表(1)-3 に示す 9 回行った。サンプリングの時間間隔は、表(1)-1 に示すように遠隔地では 12 時間、それ以外では 6 時間で行った。フィルタ交換時刻は、12 時間間隔の場合は各日 6 時と 18 時、6 時間間隔の場合は各日 6 時、12 時、18 時、24 時とし、初日は 12 時からの採取、最終日は 12 時までの採取を基本とした。

エアースンプラー(FRM-2025)には、石英繊維フィルタを用いて、イオンと炭素を成分分析

対象とした。また、PM_{2.5}自動計測器（PM-712）では、PM_{2.5}及びPM_{10-2.5}の粒径別質量濃度と、光学的ブラックカーボン（OBC）濃度の自動測定が行われるが、これらの自動計測に使用されるテープろ紙は PTFE 製であり、金属とイオンの成分分析が可能である。本研究により得られた成分項目をまとめたものが、表(1)-4 である。

表(1)-2 3種の装置および測定項目

	装置名（メーカー）	測定項目	測定方法	備考
A	微小粒子状物質自動計測器 PM-712 （紀本電子工業株式会社）	質量濃度 (PM _{2.5} 、PM _{10-2.5})	β線吸収法	PTFR テープろ紙使用 1時間送り標準
		OBC (PM _{2.5})	近赤外散乱法	
B	PM _{2.5} ローボリュームエアサンプラー FRM2025（Thermo Fisher Scientific 社）	石英繊維フィルタ（47φ mm）による PM _{2.5} サンプリング	フィルタ（16個）自動交換	フィルタ交換時間間隔は表(1)-1
C	大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置 ACSA-08 （紀本電子工業株式会社）	質量濃度 (PM _{2.5} 、PM _{10-2.5})	β線吸収法	隠岐と京丹後にのみ設置
		OBC (PM _{2.5})	近赤外光散乱法	
		硝酸イオン (PM _{2.5} 、PM _{10-2.5})	紫外吸光法	
		水溶性有機炭素 (PM _{2.5} 、PM _{10-2.5})	紫外吸光法	
		酸性度 (PM _{2.5} 、PM _{10-2.5})	pH指示薬を用いた可視吸光法	
硫酸イオン (PM _{2.5} 、PM _{10-2.5})	比濁法			

表(1)-3 同期観測一覧

	観測開始日	観測終了日
同期観測①	2011年10月25日	2011年11月8日
同期観測②	2012年1月11日	2012年1月25日
同期観測③	2012年3月1日	2012年3月15日
同期観測④	2012年5月9日	2012年5月23日
同期観測⑤	2012年7月26日	2012年8月9日
同期観測⑥	2012年10月23日	2012年11月6日
同期観測⑦	2013年1月24日	2013年2月7日
同期観測⑧	2013年5月8日	2013年5月22日
同期観測⑨	2013年7月24日	2013年8月7日

表(1)-4 本研究での PM_{2.5} 成分分析項目一覧

	分析項目	使用フィルタ
イオン成分	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , C ₂ O ₄ ⁻ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	石英繊維フィルタ(測器 B)分析、(PTFE フィルタ (測器 A) 分析も可能)
無機元素成分	Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pb	PTFE フィルタ (測器 A) 分析
炭素成分	OC1, OC2, OC3, OC4, OCpyro, EC1, EC2, EC3, OC, EC	石英繊維フィルタ (測器 B) 分析

表(1)-14 重点解析期間以外に本研究で得られた成分測定データのリスト

地点	開始時刻	終了時刻	時間 間隔	成分	欠測期間	備考
札幌	2013/02/14 12h	2013/02/15 12h	6時間	イオン、無機元素、 炭素(分画なし)		
滋賀	2013/07/23 06h	2013/08/07 12h	6時間	イオン、無機元素、 炭素(分画なし)	2013/07/29 12h-18h	
福岡	2013/05/11 06h	2013/05/16 18h	6時間	イオン、無機元素、 炭素	2013/05/15 06h-12h (イオン、炭素)	
	2013/07/24 18h	2013/08/01 06h	6時間	イオン、無機元素、 炭素	2013/7/24 18h- 2013/7/25 18h(炭素)	
	2013/09/10 00h	2013/09/16 12h	6時間	イオン、無機元素		
	2013/10/11 00h	2013/10/12 06h	6時間	イオン、無機元素		
	2014/02/23 12h	2014/02/27 18h	6時間	イオン、無機元素		
対馬	2013/05/11 06h	2013/05/16 18h	12時間	イオン、無機元素、 炭素		
	2013/07/24 18h	2013/08/01 12h	12時間	イオン、無機元素		
	2013/09/10 00h	2013/09/16 12h	6時間	イオン、無機元素		
	2013/10/11 00h	2013/10/12 06h	6時間	イオン、無機元素		
	2014/02/23 12h	2014/02/27 18h	6時間	イオン、無機元素		
松江	2013/05/11 06h	2013/05/16 18h	6時間	イオン、無機元素、 炭素	2013/5/12 00h-12h (イオン、炭素) 2013/5/12 12h-18h (炭素)	
	2013/07/24 18h	2013/08/01 06h	6時間	イオン、無機元素、 炭素	2013/7/24 18h- 2013/7/26 18h(炭素) 2013/7/28 18h- 2013/7/29 12h(炭素)	
	2013/09/10 00h	2013/09/16 12h	6時間	イオン、無機元素	2013/09/12 06h -2013/09/13 12h	
	2013/10/11 00h	2013/10/12 06h	6時間	イオン、無機元素		
	2014/02/23 12h	2014/02/27 18h	6時間	イオン、無機元素	2014/02/26 12h-18h	
隠岐	2013/05/11 06h	2013/05/16 18h	12時間	イオン、無機元素、 炭素		
	2013/07/24 18h	2013/08/01 06h	12時間	イオン、無機元素、 炭素	2013/07/24 18h -2013/7/25 18h (無機元素)、 2013/7/31 06h- 2013/08/01 06h (イオン、炭素)	
	2013/09/10 18h	2013/09/16 12h	6時間	イオン、無機元素		
	2013/10/11 00h	2013/10/12 06h	6時間	イオン、無機元素	2013/10/11 06h-12h	
	2014/02/23 12h	2014/02/27 18h	6時間	イオン、無機元素	2014/02/24 12h-18h	

(2) マルチスケール化学輸送モデルによる PM_{2.5} 質量濃度解析

東アジア地域から国内各地域までを計算対象とするマルチスケール化学輸送モデル (WRF3.3 + CMAQ4.7.1) を構築した。2012 年 1 年間の計算を行い、観測により得られた成分分析データと比較した。

4. 結果及び考察

(1) 全国観測による PM_{2.5} 実態把握

サブテーマ(1)では、全国 14 地点の観測拠点 (図(1)-1、表(1)-1~5 参照) を柱とする PM_{2.5} 観測を統括し、推進した。PM_{2.5} の全国的な動態の概要把握のために解析を行った。

1) PM_{2.5} 季節平均濃度の地域間比較

年別季節別 PM_{2.5} 平均濃度の地点経度依存性を図(1)-2 に示す。上から順に、秋、冬、春、夏の 3 ヶ月 (2011 年秋季は 2 か月) 平均を、それぞれ 2 年分横に並べたものである。

まず、それぞれの季節平均値が PM_{2.5} の長期環境基準値 (15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) を超えているかどうか注目すると、遠隔地での PM_{2.5} 季節平均濃度は、2012 年春季の対馬および 2013 年春季の対馬、隠岐を除いて下回っている。都市域では、遠隔地より平均濃度がかかなり高く、東大阪や福岡では多くの季節で 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ より高い。

季節ごとの経度依存性を見ると、遠隔地の平均濃度は、多くの年、季節で西ほど高く東ほど低い右下がりの一直線上にほぼ沿うような依存性を示し、“西高東低” と言える性質を示す。これは、西の地点ほど大陸に近く越境汚染の影響を強く受けていることに関係していると考えられる。ただし、2011 年秋季に顕著のように、立山と利尻は他の遠隔地とは異なる広域依存性を示しているケースがある。立山については、観測高度が他の地点に比べて高い (1,180m) ことが関係している可能性があり、また、利尻については他の地点と大きく南北に離れているために違う風系に支配されている可能性がある。

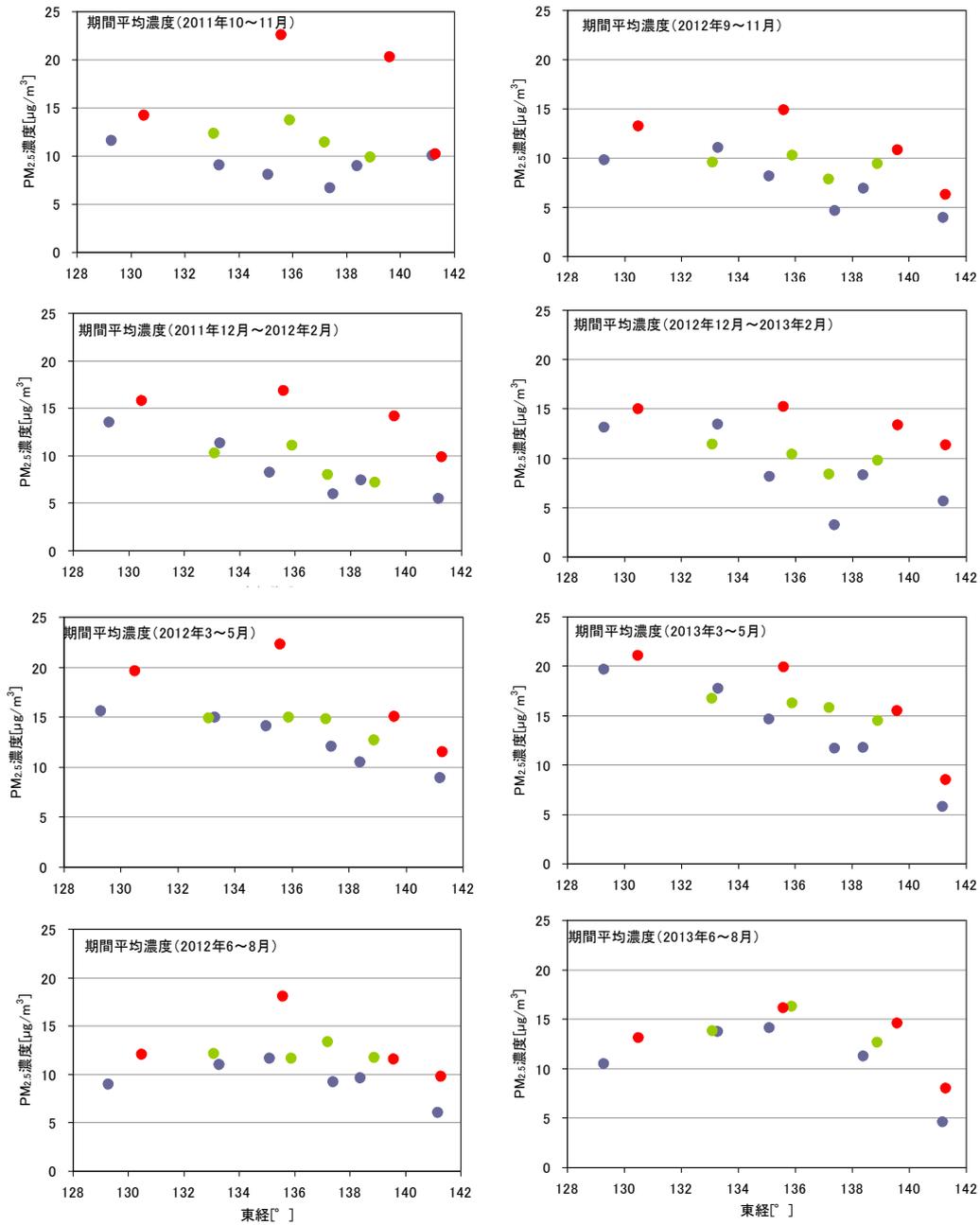
一方、夏季だけは西高東低を示しておらず、関西付近を極大とした山型の依存性を示している。

続いて、遠隔地、中小都市、大都市に着目しつつ、各ペアとなっている測定地点の平均濃度差を見る。基本的に、遠隔地 < 中小都市 < 大都市の関係が成り立っている。中小都市と遠隔地の差は概ね数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であり、大都市と遠隔地の差は数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ もしくはそれ以上であるが、これらの差が秋季や冬季に大きく、夏季には小さいなど、年、季節による違いも大きい。

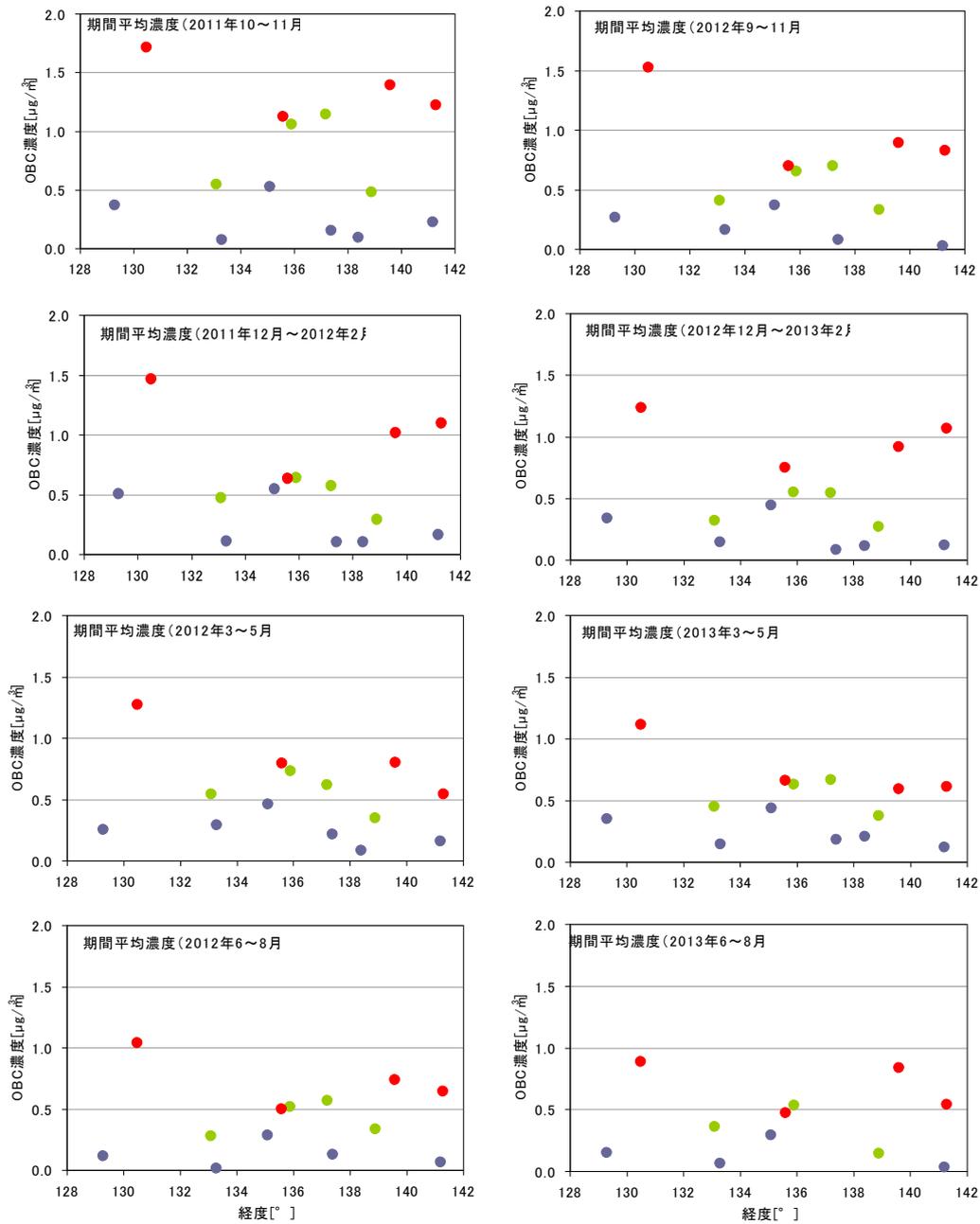
2) PM_{2.5} 中の OBC 季節平均濃度の地域間比較

PM_{2.5} とともに常時測定された OBC 質量濃度の年別季節別平均濃度の経度依存性を図(1)-3 に示す。

OBC では、PM_{2.5} 質量濃度で見られた遠隔地での西高東低の依存性が見られないのが一番の特徴であり、系統的な広域依存性が見られない。PM_{2.5} と比べて、OBC 質量濃度への越境輸送の寄与が相対的に小さいことが原因であると考えられる。都市域では遠隔地に比べて濃度が高く、ローカルな寄与だと考えられる。大都市地点での濃度の中で、東大阪の濃度が最も低く、またその濃度が PM_{2.5} 質量濃度では差のあった滋賀とほぼ同じであることが特徴的である。



図(1)-2 季節平均した $PM_{2.5}$ 質量濃度の経度依存性を示す。地点は西（各図の左）から対馬、福岡、松江、隠岐、京丹後、東大阪、滋賀、富山、立山、佐渡、新潟、埼玉、利尻、札幌であり、マークの色は、紫が遠隔地、緑が中小都市域、赤が大都市域を示す。



図(1)-3 季節平均した OBC 質量濃度の季節平均濃度の経度依存性。記号は図(1)-2 に同じ。

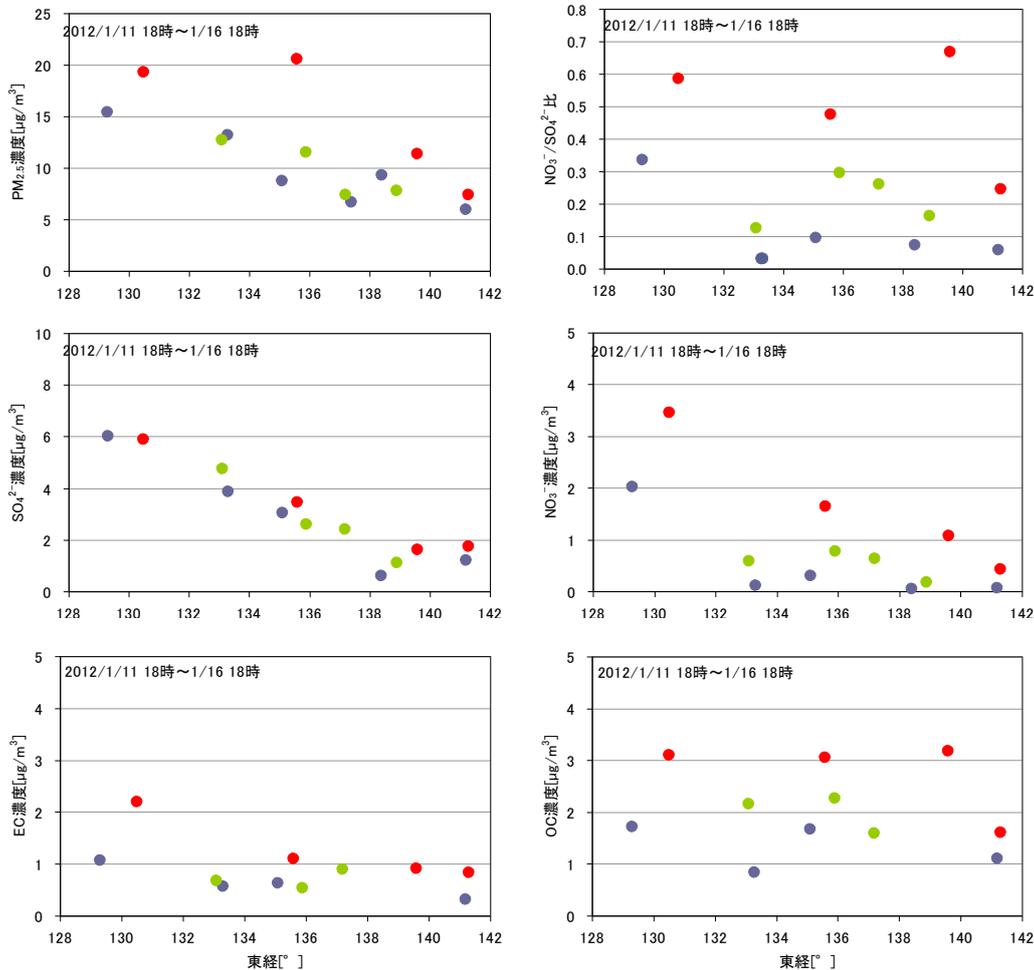
3) PM_{2.5}成分濃度の地域間比較

a 2012年1月

2012年1月11日18時から1月16日18時までのサンプリング平均での成分別濃度の地域依存性を図(1)-4に示す。この期間は、2012年1月10日から14日にかけて西日本を中心にPM_{2.5}が高濃度となった事例に対応している。

この期間中のPM_{2.5}質量濃度は、大都市部を除いて明瞭な西高東低となっており、大都市域での濃度上乘せを除いたら、広域的な越境輸送の影響が見て取れる。成分別でみると、SO₄²⁻は都市部遠隔地を問わず、ほぼ西高東低の分布を示しており、広域的な越境輸送に支配されていたと考え

られる。しかし、 NO_3^- は九州の2地点を除くと広域的な分布は見受けられず、 NO_3^- に関しては越境輸送の影響は九州周辺に限定されていたと考えられる。ECについては明瞭な広域分布は見られない。また、OCについては遠隔地と都市部の差が大きく、ローカルな要因で規定されていたと考えられる。



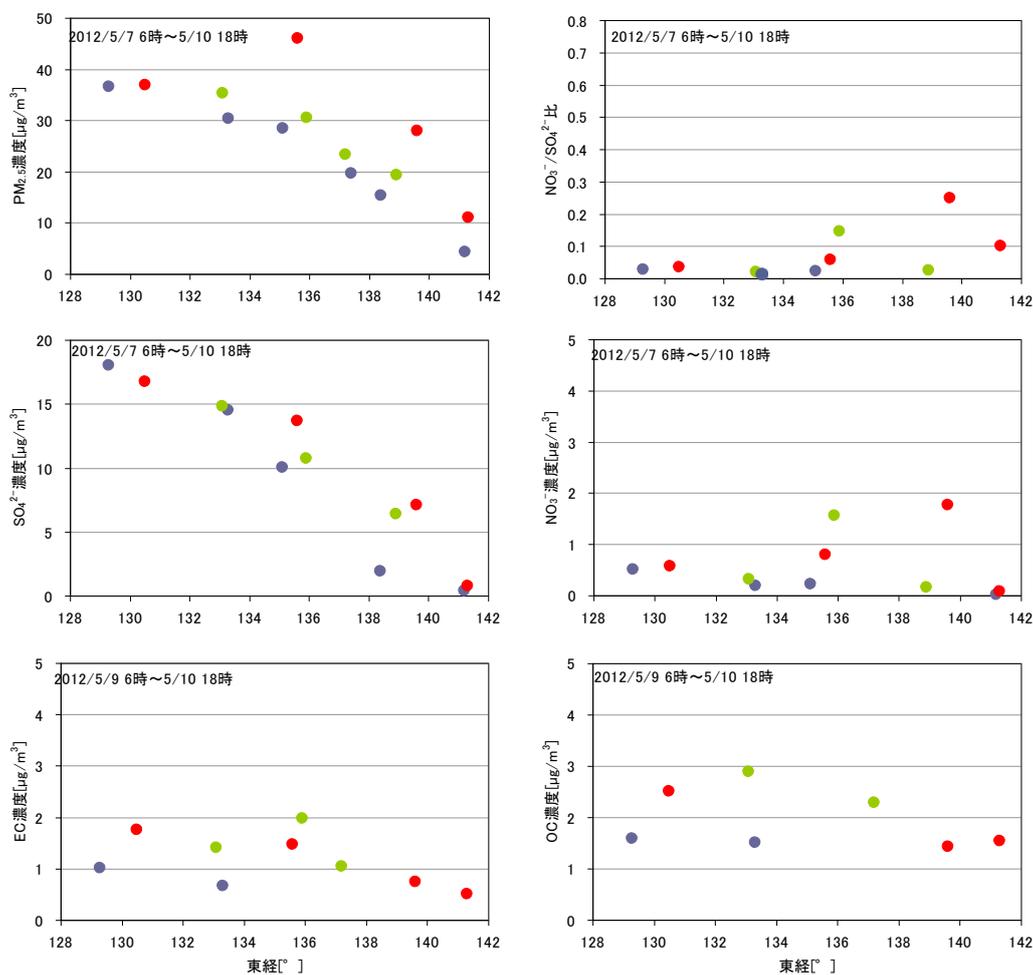
図(1)-4 2012年1月11日18時から1月16日18時を平均した $\text{PM}_{2.5}$ 成分別濃度の東西依存性。 $\text{PM}_{2.5}$ (左上)、 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比 (右上)、 SO_4^{2-} (左中)、 NO_3^- (右中)、EC (左下)、OC (右下)。

b 2012年5月

2012年5月7日6時から5月10日18時までのサンプリング平均での成分別濃度の地域依存性を図(1)-4に示す。この期間は、5月7日に九州から近畿にかけて高濃度となり、8日から9日にかけて関東にまで $\text{PM}_{2.5}$ が高濃度となった事例に対応している。

まず $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度は、西高東低を示し、東大阪、埼玉、札幌では濃度の上乗せがある。成分別で見ると、 SO_4^{2-} は西高東低の分布を示すが、2012年1月の事例に比べて遠隔地とそれ以外の差が大きいため、広域的な越境輸送に支配されつつもローカルな影響もあったと考えられる。一方、 NO_3^- は広域的な分布が全く見受けられず、一部の都市域での上乗せが見取れるだけである。これは暖候期であったためと考えられる。 NO_3^- に関しては越境輸送の影響は九州周辺に限定されていた

と考えられる。EC、OCについては遠隔地と都市部の差が大きい。



図(1)-5 図(1)-4に同じ。ただし、2012年5月9日6時から5月10日18時。

4) 西日本における短期環境基準値超過状況

西日本の4地点、対馬、福岡、隠岐、松江において、日平均値が短期環境基準値 ($35 \mu\text{g}/\text{m}^3$) をどの程度の頻度で超えたのかを調べて示したのが表(1)-15である。

地点により集計開始日(基本的に観測開始日)と集計終了日(観測終了日ではない)がそれぞれ異なるが、概ね2011年9月もしくは10月から2014年3月までの約30ヶ月の集計期間である。短期環境基準値を超えた日数は、対馬で33日、福岡で32日、隠岐と松江はどちらも15日であった。対馬-福岡、隠岐-松江のペアそれぞれがほぼ同じ日数を示しており、短期環境基準値の超過が広域的な越境輸送の影響を受けていることが示唆されている。また、より西にある対馬と福岡が隠岐と松江の約2倍の日数を示していることも、西方からの影響の大きさを示している。4地点のいずれかが短期環境基準値を超えた日数を年別に見ると、2011年は2日間、2012年は16日間、2013年は27日間、2014年は10日間である。1年を通して観測が行われた2012年と2013年を比べると、2013年が1.5倍以上多い。しかし、2013年と2014年の1月から3月までの日数を比較するとほぼ同じであり、2013年の短期環境基準値超過が他の年に比べて多いということでは

きない。

表(1)-15 対馬、福岡、隠岐、松江における短期環境基準値超過状況。

表中の数字はPM_{2.5}日平均値(単位 μg/m³。)

地点	集計開始日	2011年					2012年												
		10/12	11/13	1/9	1/10	2/5	3/7	3/8	4/24	4/25	5/7	5/8	5/9	5/17	7/13	7/25	7/26	11/9	11/23
対馬	2011/09/23	37.9	42.5	39.8	45.6	38.1	38.9				59.9			39.2				42.4	36.5
福岡	2011/09/06				48.2		40.6	45.8	52.6		47.8	35.9				48.6	39.5		
隠岐	2011/10/11						36.4		39.3							40			
松江	2011/10/01						40	37.9			36.1	36.4	35.5	43.6		45.7			

地点	2013年																					
	1/16	1/24	1/31	2/22	3/4	3/5	3/8	3/9	3/16	3/19	3/20	5/12	5/13	5/14	5/21	5/22	5/23	5/24	5/25	5/26	5/29	
対馬	36.3	37.7		40.9	40.4		41.8	49.8		64.2	36.1	56.3	36.8			43.7	35.9	53.9	53.4	36.2		
福岡			37.8	39.7	38.6	45.2	37	39.9				39.5	45.3	37.2	35.6	56.9	36.7	49.8	46.4		35.4	
隠岐							42.7	53.1	35.9		41.5		51.2	36.9								
松江							51.6						42.2	37.2								

地点	2013年															2014年				集計終了日	35μg/m ³ 超過日数
	7/25	7/26	7/27	8/11	11/2	12/6	1/12	1/17	1/18	2/1	2/3	2/21	2/25	2/26	3/1	3/9					
対馬	37.6					59.9	43.7	54.4	45.5				45.7	67.1			37.2	2014/03/24	33		
福岡					35.8	40	37.9	38.1	42	36.7	35.8		45.2		42.1			2014/03/03	32		
隠岐		46.1	54.4										64.8	51.2				2014/03/02	15		
松江		40	40.7	36.3									50.5	46.3				2014/03/31	15		

5) 観測上の問題点

本研究では観測の遂行にあたって主に2点の問題があったので簡潔に記す。

a 過酷気象に伴う観測不良等

本研究の観測拠点の一部は遠隔地にあり、通常の常時監視測定局等とは違った気象条件下にあった。例えば、利尻、立山、佐渡では季節によっては積雪等により維持・管理が非常に困難であった。また、2012年4月3日の低気圧通過に伴う暴風によって、佐渡の測器Aの筐体の前面扉が吹き飛び、温湿度センサー傘部や固定ワイヤー等が損壊し、測定器本体の回収・交換を必要とした事例があった。これら拠点の維持・管理には地元参画・協力機関の多大なる協力が必要であった。

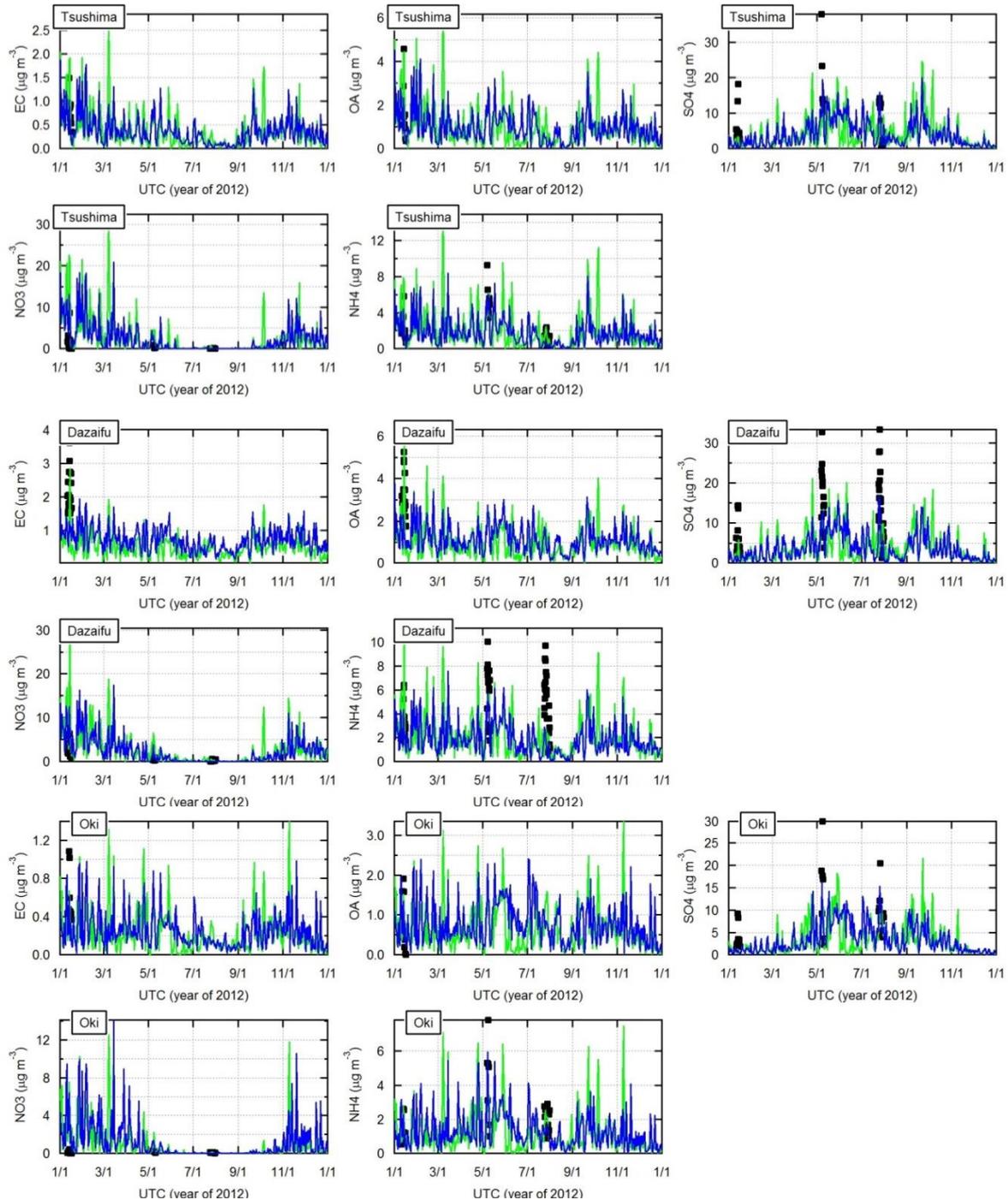
また、測器Bについては、冬季の遠隔地を中心に多くの地点で、フィルタの自動送りが上手く働かない例が発生した。これは主として非常に低温な気象条件の影響があったと考えられたが、メーカーによる対応が中々功を奏さず、多くの同期観測期間において、観測機会を逸することが続いた。

b 予算不足に伴う観測法変更等

本研究2年度目の平成24年度予算が、前年度予算に比べて2割削減された。これは中間評価を受ける前にも係らず一律の削減を受けたものであったが、東日本大震災の影響によるものであり、やむを得ないものであった。しかし、当初から研究予算以外の自主努力に依存するところの多かった本研究では非常に甚大な影響を受けた。例えば、サブテーマ(1)では、3年(30ヶ月)リースにより調達した測器のリース料全てを本予算でまかなうことができず、機関内部の他予算の活用により、平成24年度は2か月、平成25年度は3ヶ月のリース料をまかなった。また、観測に必要な消耗品代も不足になったために、測器Aのテープろ紙の送り時間間隔を通常の1時間でなく、2時間で運用する地点・期間を多く取らざるを得なくなった。これらの措置を行って取得したPM_{2.5}質量濃度等のデータはろ紙送り2時間の内の後半の値に問題が生じることがわかり、本報告書ではこのようなケースでは奇数正時のデータのみを用いて解析等を行っている。

(2) マルチスケール化学輸送モデルによるPM_{2.5}質量濃度解析

地域気象モデル WRF (バージョン 3.3) と大気質モデル CMAQ (バージョン 4.7.1) から構成されるマルチスケール化学輸送モデルを構築した。東アジア域を 60 km、日本域を 15km の水平解像度を持つ、1 ウェイ 2 レベルのネスティングシステムである。2012 年 1 年間の計算を行い、観測により得られた成分分析データと比較した。



図(1)-6 数値シミュレーションと観測の比較。5枚ずつ上から対馬、福岡、隠岐での、EC、OC、SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺を示す。緑線は東アジア域(60km)、青線が日本域(15km)の計算結果であり、黒丸が観測値を表す。

図(1)-6に対馬、福岡、隠岐における1年間の時系列で見た比較を示す。各地点における計算値は、 SO_4^{2-} がやや過少、 NO_3^- がかなり過大である。EC、OCは概ね観測値レベルを再現している。定量的に問題があるが、開発した化学輸送モデルに、成分も含めた観測値を再現する能力がある程度あることが示された。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

遠隔地を含む全国14地点で、同一の測器と手法により $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度の連続観測データが得られた。計9回の集中観測を実施し、遠隔地12時間、それ以外で6時間という高い時間分解能でのサンプリングで、同一の測器と手法を用いて同期する成分分析試料を採取した。この観測ネットワークによって蓄積された観測データにより、遠隔地において季節平均した $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度が西高東低の傾向を持つこと、ただし、夏季はその傾向が見られないこと等が明らかにできた。また、成分毎の東西(南北)依存性も示された。これらは、日本海側を診断面に見立て、そこに遠隔地と近郊地のペアで測定拠点を置いた観測デザインによって明らかにすることができた全国的な $\text{PM}_{2.5}$ の実態である。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

全国の地方自治体が $\text{PM}_{2.5}$ の観測・分析態勢を整えようとしている中で、本研究が先駆けて $\text{PM}_{2.5}$ を測定・分析して得た手法等の知見に科学的検討を加えた情報を、国立環境研究所と地方環境研究所の共同研究(Ⅱ型共同研究(国立環境研、全国環境研協議会))を通じて全国の地方自治体等に提供した。また、離島部や寒冷地での過酷気象条件下での測定の問題点やノウハウも集積し情報提供した。これらの提供により、地方自治体が進めつつある $\text{PM}_{2.5}$ の常時観測・成分分析の計画策定、体制整備、管理・分析手法の検討等に貢献した。

本研究の常時濃度測定の一部(対馬等)は、地元自治体の注意喚起に係る判断の参考データとして活用された。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究が行った離島部での $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度常時測定および成分測定は非常に貴重であり、そのことは本研究の離島部(利尻、佐渡、隠岐、対馬)の $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度常時測定機が、2014年4月から環境省に移管され、常時測定が継続されることから示される。

本研究で蓄積された $\text{PM}_{2.5}$ の質量濃度および成分データは平成26年度内をメドに開設するホームページにて一般に公開する予定である。そのデータと、本研究で得られた $\text{PM}_{2.5}$ の実態と発生源寄与に関する科学的知見は、国や地方自治体が $\text{PM}_{2.5}$ の低減対策を検討する際の貴重な基礎資料として活用されると考えられる。

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) 板野泰之, 大原利眞, 山神真紀子, 大野隆史, 長田健太郎, 武直子, 菅田誠治: 大気環境学会誌, 48, 154-160 (2013).
「2011年度の連続測定結果に基づく全国的なPM_{2.5}汚染の状況解析」
- 2) 山神真紀子, 佐川 竜也, 中戸 靖子, 長田 健太郎, 米持 真一, 山本 勝彦, 山田 大介, 芝 和代, 山田 克則, 菅田 誠治, 大原 利眞: 大気環境学会誌, 48, 196-205(2013).
「2011年2月上旬に観測された広域的なPM_{2.5}高濃度エピソードの要因推定」

<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) 菅田誠治、板野泰之、飯島明宏、山本勝彦、山本重一、谷口延子、秋山雅行、大原利眞、山神真紀子、山崎敬久、長谷川就一、三田村徳子、長田健太郎、田村圭、家合浩明、佐川竜也: 第53回大気環境学会年会 (2012)
「全国の環境研究機関の有機的連携によるPM_{2.5}汚染の実態解明」
- 2) 菅田誠治: 情報科学技術フォーラム第12回(2013)
「日本のPM_{2.5}の現状と数値シミュレーションの課題」
- 3) 長谷川就一、山神真紀子、菅田誠治: 第54回大気環境学会 (2013)
「地方環境研究所の共同によるPM_{2.5}観測」
- 4) S. Sugata: 第54回大気環境学会(2013)
“Understanding of the actual state of PM_{2.5} in Japan based on the observation network”
- 5) 山崎 敬久、木戸 瑞佳、源 将、菅田 誠治、清水 厚: 第54回大気環境学会(2013)
「富山県における標高別PM_{2.5}調査」
- 6) 長谷川 就一: 第29回全国環境研究所交流シンポジウム(2014)
「地環研と国環研による全国的な共同観測からみたPM_{2.5}の状況」
- 7) 山神 真紀子、佐川竜也、中戸靖子、長田健太郎、米持真一、山本勝彦、山田大介、芝和代、山田克則、菅田誠治、大原利眞、II型共同研究グループ: 第29回全国環境研究所交流シンポジウム(2014)
「2011年2月の広域的なPM_{2.5}高濃度エピソードの要因推定」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

本研究として主催したものは無いが、一般対象のシンポジウムやセミナー等で本業務の成果を含む発表を行ったものについては（6）に記載する

(5) マスコミ等への公表・報道等

本研究の成果を直接報道したものは無いが、研究成果を生かしメディア対応（出演等）したものは（6）に記載する。

(6) その他

<一般向けシンポジウム・セミナー等>

- 1) 菅田誠治：平成25年度国立環境研究所公開シンポジウム
(2013年6月14日、東京、メルパルクホール、来場者644名、
2013年6月21日、京都、シルクホール、来場者234名)
「地球をめぐる大気中物質 ～風に乗って大気汚染や気候影響をもたらすもの～」
- 2) 菅田誠治：NPO法人環境ベテランズファームセミナー（2013年7月25日、参加者数34名）
「PM_{2.5}の概況と今後の見通し」

<自治体職員等向けシンポジウム・セミナー等>

- 1) 菅田誠治：第37回環境研究合同発表会（神奈川県市環境研究機関協議会）特別講演
「PM_{2.5}の越境輸送と関東地方への影響」
(2013年6月7日、横浜、横浜市技能文化会館、参加者数約80名)
- 2) 菅田誠治：第40回環境保全・公害防止研究発表会
(2013年11月26日、松山、愛媛県総合社会福祉会館、参加者数約50名)

<本研究費の直接の報道ではないが、研究成果を生かしメディア対応（出演等）したもの>

- 1) フジテレビ Mr.サンデー（2013年2月3日、中国のPM_{2.5}の原因と日本への影響）
- 2) J-WAVE JAM THE WORLD（2013年2月4日、ラジオ生出演、中国からのPM_{2.5}汚染）
- 3) 日本テレビ NNNストレイトニュース（2013年2月5日、大阪でのPM_{2.5}の発生源について）
- 4) TBSテレビ ひるおび 等3番組（2013年2月5日、中国のPM_{2.5}の原因と日本への影響）
- 5) 日本テレビ Oha!4 NEWS LIVE（2013年2月6日、大阪の基準値超えPM_{2.5}への中国の影響）
- 6) フジテレビ 知りたがり！（2013年2月7日、中国からのPM_{2.5}による健康影響）
- 7) 東海ラジオ 源石和輝モルゲン（2013年2月7日、ラジオ生出演、PM_{2.5}の原因と今後の予測）
- 8) FM福岡 モーニングジャム（2013年2月13日、ラジオ生出演、PM_{2.5}の発生原因や影響、見通し）
- 9) 日本テレビ news every 等15番組（2013年2月21～23日、日本国内の最近のPM_{2.5}高濃度現象）
- 10) 政府インターネットテレビ「PM_{2.5} 大気汚染と健康への影響」（2013年4月4日、PM_{2.5}の環境基準値超えの状況）
- 11) テレビ朝日 モーニングバード（2013年10月22日、中国からのPM_{2.5}の影響）
- 12) 日本テレビ スッキリ！！（2013年10月23日、中国からのPM_{2.5}の影響）
- 13) NHK総合 NHKニュース7等の4番組（2014年2月26～27日、PM_{2.5}の飛来ルートや今後の見通し）

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

(2) 発生源プロファイルの刷新および複数のリセプターモデルの連携によるPM_{2.5}発生源寄与推計

高崎経済大学

飯島明宏

〈研究協力者〉

埼玉県環境科学国際センター

長谷川 就一

名古屋市環境科学調査センター

池盛 文数

平成23～25年度累計予算額：12,954千円（うち、平成25年度予算額：4,320千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

本研究では、観測サイトにおいて得られたデータセットを利用し、種々のリセプターモデル（因子分析、PMFモデル、CMBモデル）によってPM_{2.5}の発生源寄与率の推定を試みた。また、CMBモデルの適用に際しては、全国の協力自治体から提供された発生源試料を基に発生源プロファイルを更新し、解析に用いた。以上により、2012年夏季（福岡、東大阪）および2013年冬季（対馬、福岡、東大阪）に観測されたPM_{2.5}高濃度エピソードについて、各種発生源の寄与率を推定した。夏季では、日本上空で滞留する気塊中で光化学反応が進行し、SO₄²⁻（加えて東大阪ではOC）のような二次粒子が生成したことが原因であると推察された。SO₄²⁻の濃度上昇は越境大気汚染と関連付けられることが多いが、このエピソードにおけるSulfateは粒子体として遠方から輸送されてきたものではなく、滞留する気塊中で光化学反応が進行し、観測値の近傍で生成したものであると推察された。CMBモデルによる解析によると、Secondary Sulfateの寄与が60～70%程度と推定された。一方、冬季では、大陸から朝鮮半島を経由してSO₄²⁻やChar-ECを含む汚染気塊が流入する状況にあったが、都市部では近傍の発生源に由来する国内汚染の影響が加わったことによって生じたものと推察された。CMBモデルによる解析では、石炭の寄与率が対馬では49%と推定されたが、福岡、東大阪では30%、22%と減少し、一方で福岡や東大阪では、Secondary Nitrate（福岡16%、東大阪21%）や廃棄物の寄与が増大（福岡7%、東大阪14%）していた。PMFモデルおよびCMBモデルによる解析結果について、それぞれ石炭の寄与を越境大気汚染のトレーサーと仮定し、対馬の発生源寄与率を越境大気汚染のプロファイルに見立てて福岡のデータに対する越境大気汚染と国内汚染の寄与率を推定した。その結果、ラフな見積もりではあるが、冬季は福岡で観測されたPM_{2.5}の4割程度は国内汚染によるものであると推定された。このように、都市部においては国内発生源の対策（発生源寄与率を見ると特に冬季においてはNitrateに対する対策）が必要であることが確認された。

[キーワード]

PMFモデル、CMBモデル、発生源プロファイル、越境大気汚染、国内汚染

1. はじめに

微小粒子状物質（PM_{2.5}）に係る大気環境基準が2009年に告示されたが、PM_{2.5}の環境基準

達成率は27.6%（2012年度、一般局）と低く、多くの地域で基準を超過している。有効なPM_{2.5}低減策を立案するためには、広域的な汚染の実態を把握するとともに、主要な発生源の寄与率を推定する必要がある。この文脈において、同一の観測手法と統一されたQA/QCによる全国規模の観測研究と、発生源寄与推定を目的とした化学輸送モデルやリセプターモデル等によるモデル研究の連携は重要である。観測とモデルを統合した研究を設計することにより、高質なデータセットを得ることができ、様々な切り口で解析を行うことが可能になる。

リセプターモデルは、観測値を解析の出発点として統計的に発生源寄与を推定するツールである。代表的なリセプターモデルに、正値行列因子分解（PMF: Positive Matrix Factorization）モデルと、化学質量収支（CMB: Chemical Mass Balance）モデルがある。PMFモデルは、多数組の観測データセットをいくつかの因子に分解する手法で、因子寄与および因子プロファイルと呼ばれる統計情報を同時に導出することができる。予め発生源の排出成分組成（発生源プロファイル）を準備する必要がなく、観測値のみから発生源寄与を推定することができる。しかしながら、個々の発生源の寄与を完全に分離して定量することは困難なことが多く、ひとつの因子に複数の起源の寄与が混在し、結果の解釈が曖昧になるケースが多い。一方、CMBモデルは、1組の観測データセットと発生源プロファイルをモデルに投入し、両者の質量収支から発生源寄与を推定する手法である。あらかじめ想定した発生源に対して個々の寄与率を推定できるパワフルなツールであるが、推定結果の妥当性は用いる発生源プロファイルの確からしさに大きく左右される。我々が利用できる発生源プロファイルは1980年代に作成されたものが多く、今日の状況に即したプロファイルへの更新が必要である。このように、リセプターモデルを用いた発生源解析では、各モデルの利点と欠点を把握したうえで、複数のモデルを併用して解の妥当性を検証しながら寄与率を評価することが重要である。

2. 研究開発目的

本研究では、国立環境研究所、大学、及び、全国の地方環境研究所の連携によって、（1）全国に十数地点の観測サイトを展開して、同一の手法でPM_{2.5}質量濃度の連続データおよび時間分解能の高い成分濃度を測定すること、（2）本研究の測定データに、既往の測定データや化学輸送モデルを加えて解析し、PM_{2.5}の組成・時空間変化・越境汚染影響などの全国的状況を把握すること、（3）全国の自治体と協力して発生源試料を収集し、PM_{2.5}発生源プロファイルを作成することによりリセプターモデルの精度向上を図ること、（4）更新したVOC発生源プロファイルとリセプターモデルを使ってVOC排出インベントリの不確実性を低減すること、（5）化学輸送モデルとリセプターモデルの連携によって発生源寄与率を推計すること、の5つの目標を達成することにより、PM_{2.5}の全国的な実態を把握し、越境大気汚染と国内汚染の寄与率を推定することを研究全体の目的とした。

その中で、本サブテーマでは、（3）および（5）の目標達成を目指して研究を進めた。本報では、全国に展開した各観測サイトにおいて得られたデータセットを利用し、種々のリセプターモデル（因子分析、PMFモデル、CMBモデル）によってPM_{2.5}の発生源探索を試みた。また、CMBモデルの適用に際しては、全国の協力自治体から提供された発生源試料を基に更新した発生源プロファイルを利用した。以上により、いくつかのPM_{2.5}高濃度エピソードに対し、各種発生源の寄与率を推定することを目指した。

3. 研究開発方法

(1) 多変量モデルおよび後方流跡線解析による PM_{2.5} の発生源解析

1) 観測地点および解析データセットの概要

本研究では図(1)-1で示される14地点の観測地点により、サブグループ全体で共有されたデータセットを利用して解析を行った。また、SO₂、NO、NO₂、O₃等の常時監視項目の時間値については、各地点近傍の既設局における観測データを利用した。各地点における観測および成分分析の詳細については、それぞれの報告を参照されたい。

PM-712による観測は2011年10月から研究プロジェクト終了まで継続されたが、本研究では2012年1月から2013年2月の観測データを解析の対象とし、この期間内の6回の同期観測期間（表(1)-3）のうち4回の重点解析期間（表(1)-5）を解析の対象とした。本報では、特に夏季および冬季の高濃度化の要因の違いと、国内汚染と越境大気汚染の寄与の比較に焦点を絞り、同期観測期間⑤（福岡と東大阪の比較）および⑦（対馬、福岡、東大阪の比較）の解析結果を中心に報告する。

2) 多変量モデルを用いた発生源解析

a 因子分析による解析

PM_{2.5}の環境動態を決定する主因子を明らかにするため、PM-712で観測されたPM_{2.5}およびOBCの時間値データに近傍の常時監視測定局で観測されたSO₂、NO、NO₂、O₃等の時間値データを加え、因子分析を行った。ここで、O₃はNOとの反応（タイトレーション効果）によって濃度が減少する。つまり、O₃濃度の変動のみから、域内での生成や他地域からの移流によるO₃濃度の上昇とタイトレーション効果によるO₃濃度の減少を区別することができない。そこで、(1)式によってポテンシャルオゾン（PO）を求めた。

$$[\text{PO}] = [\text{O}_3] + [\text{NO}_2] - \alpha \times [\text{NOx}] \quad (1)$$

POはNOによるタイトレーションでは変化せず、過酸化ラジカルとNOの反応によるO₃生成や他地域からの移流の影響があった場合に増加する。 α 値は日本で推定されてきた一般的な値である0.1を用いた（Itano *et al.*, 2006）。以上により、各観測地点におけるPM_{2.5}、OBC、SO₂、NOx、POの時間値データを基に、因子分析用のデータセットを構築した（立山は欠測過多のため因子分析からは除外した）。

因子分析は、多変量データから変数の関連性を基に共通因子を統計的に推定する方法で、(2)式で表される。

$$x_j = \lambda_{j1}f_1 + \lambda_{j2}f_2 + \dots + \lambda_{jm}f_m + \varepsilon_j \quad (2)$$

ここで、 λ は m 個の共通因子 f_m それぞれが変数 x_j に対して与えている影響を表すもので、因子負荷量と呼ばれる。 ε は独自因子変数 x_j のうち共通因子では説明されない部分のことで、独自因子と呼ばれる。本研究では、SPSS Statistics 18によって共通因子を求めた。因子数の決定には固有値が1より大きいものだけを因子として採用する、カイザー・ガットマン基準を取り入れた。固有値が1を

超えるとは抽出された主成分がもとの変数のもつ情報の平均と少なくとも同じだけの情報を持っていることを意味する。また、因子抽出の方法として、主因子法を用いた。これは、得られた因子を第1因子から順に因子寄与が最大になるように因子負荷量を求める方法である。さらに、因子得点を求めることで、抽出された各因子の特性を個々のデータがどの程度備えているかについて数値化した。

次に、因子分析で得られた因子得点を説明変数、PM_{2.5}質量濃度を目的変数として重回帰分析を行い、それぞれの因子がPM_{2.5}質量濃度上昇にどれだけ影響を持っているかを解析した。重回帰分析とは、ある目的変数が複数の説明変数によってどの程度説明できるかを定量的に分析する方法であり、(3)式で表される。

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_kx_k + \varepsilon \quad (3)$$

ここで、 y は目的変数、 x_k は説明変数、 b_0 は定数項、 b_k は説明変数 x_k にかかる係数（偏回帰係数）、 ε は誤差を表す。誤差を小さくする最適な係数 b_k を求めるのが回帰分析の主眼である。本研究では、SPSS Statistics 18を用い、変数減少法にて重回帰式を求めた。

b 正値行列因子分解（PMF: Positive Matrix Factorization）モデルによる解析

重点観測期間におけるPM_{2.5}の成分分析結果から主たる発生源の寄与を推定するため、水溶性イオン成分、炭素成分、無機元素成分の観測値で構築したデータセットをPMFモデルに投入した。ここで、炭素成分については熱分離光学補正法によって測定された各フラクションを、OC（OC1+OC2+OC3+OC4+pyOC）、Char-EC（EC1）、Soot-EC（EC2+EC3）に整理した。

PMFモデルは、多数組の観測データセットをいくつかの因子に分解する多変量モデルで、因子寄与および因子プロファイルと呼ばれる統計情報を同時に導出することができる（Paatero and Tapper, 1994）。PMFモデルでは、(4)式のような質量保存式により、観測点の成分濃度は因子寄与と因子プロファイルに分解される。

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (4)$$

ここで、 x_{ij} は観測点における試料*i*中の成分*j*の観測濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、 g_{ik} は試料*i*に対する因子*k*の相対寄与（単位なし）、 f_{kj} は因子*k*のプロファイルにおける成分*j*の濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、 e_{ij} は試料*i*中の成分*j*の観測値とモデル化された計算値の残差である。PMFモデルでは、 x_{ij} を再現できる g_{ik} 、 f_{kj} 、および因子数*p*を見出すことを目的とする。解析者はモデルに*p*を与え、(5)式で定義される*Q*を最小にする解（ g_{ik} および f_{kj} マトリックス）を繰り返し計算によって求める。

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (5)$$

ここで、 u_{ij} は観測点における試料*i*中の成分*j*の測定に伴う不確かさである。また、 g_{ik} および f_{kj} は共に負の値にならないように制約を受ける。発生源に関する予見を必要とせず、観測点における

データセットのみで解析を実行することができる。本研究では、EPA PMF 3.0を用いて因子分解を試みた。

3) 後方流跡線解析を用いた発源地域の推定

PM_{2.5}高濃度時の気塊流入経路から発源地域を推定することを目的として、PSCF (Potential Source Contribution Function) 解析を行った。PSCF値は (6) 式で定義される。

$$PSCF_{ij} = m_{ij}/n_{ij} \quad (6)$$

ここで、 n_{ij} は緯度0.5°×経度0.5°のセルの位置(i, j)を気塊が通り抜けた総数を示し、 m_{ij} は因子得点が閾値（本研究では因子得点に閾値を与えた）を超えた条件下で気塊がそのセルを通り抜けた回数を示す。すなわち、このPSCF値が高くなるセル（場所）が、観測点でのPM_{2.5}汚染により強い影響力を持っていることになる。

本研究では、TrajeStat (Wang *et al.*, 2009) を用いてPSCF値を地図上に可視化した。後方流跡線の導出はNOAA HYSPLITモデルに準拠しており、本研究では各調査地点の上空1,500 mを起点として毎時の後方流跡線を120時間さかのぼって計算した。

(2) 発生源プロファイルの構築と化学質量収支モデルを用いたPM_{2.5}の発生源解析

1) ばいじん試料の収集

本研究では、研究協力機関等の協力を得て大気汚染防止法特定施設の排出口から捕集されたばいじん試料を収集した。ばいじん試料の捕集はJIS Z 8808に従って行われ、試料は石英繊維製の円筒形フィルタに捕集されていた。延べ約150試料を収集したが、分析精度の側面からばいじん量が1 mg/フィルタを下回る試料を除外し、102サンプルを成分分析に供した。表(2)-1に発生施設および燃焼物別に整理したばいじん試料の一覧を示す。

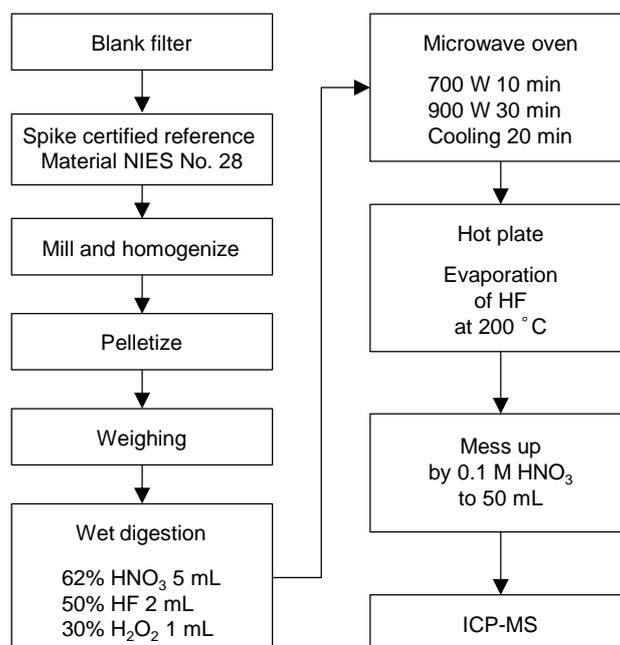
表(2)-1 成分分析に供した発生源試料の一覧

Source	Fuel, Material	Sample
Gas turbine	Tow n gas	4
Diesel	LSA	15
	Diesel fuel	1
Boiler	LSA	17
	Kerosene	2
	Tow n gas	3
	Biomass	8
Heating furnace	LPG	1
	LNG	1
	Electricity	1
Drying furnace	LSA	5
	Tow n gas	1
	LPG	1
	Biomass	2
Baking furnace	Electricity	1
Direct heating furnace	Tow n gas	3
Dissolving furnace	LSA	1
	Tow n gas	1
	Electricity	3
Incinerator	Waste	31
Total		102

我が国のばいじん排出量は57,976 トン/年（平成17年度実績）であり、ボイラー（Boiler）が最大の排出量（約46%：26,368 トン/年）を占める。次いで、培焼炉（Ash-burning furnace）（約10%：5,553 トン/年）、乾燥炉（Drying furnace）（約9%：5,100 トン/年）、廃棄物焼却炉（Incinerator）（約8%：4,842 トン/年）、焼成炉（Baking furnace）（約7%：4トン/年）の順に排出量が多い。この割合と本研究において収集したばいじん試料の割合を比較すると、培焼炉、焼成炉等の鉄鋼関係の試料数が少ない傾向であるが、ボイラーや廃棄物焼却炉等については十分な試料数を確保した。

2) 試料前処理および化学成分の分析

円筒形フィルタには基材の粗密があり、ばいじんは円筒の内面に不均一に捕集されているように観察された。そこで、試料粉碎混合装置を用いて円筒形フィルタを粉末状に前処理する工程を検討した。シリカ円筒形フィルタ（No.88RH, ADVANTEC）に金属成分の保証値および参考値が得られる都市大気粉塵標準試料（NIES No.28, 国立環境研究所）を適量（約20 mg）添加し、市販の試料粉碎混合装置を用いて前処理した。粉末試料を成型処理し、秤量後、マイクロウェーブ分解装置（Multiwave3000, Anton Parr）により湿式分解処理した。分解処理液はホットプレート上で加熱処理し、フッ化水素酸を揮散処理した後、0.1 M硝酸で50 mLに定容し、試験液とした。保証値および参考値の得られる金属元素（Al, Sc, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Y, Mo, Cd, Sb, Ba, La, Pb, Th, U）について、誘導結合プラズマ質量分析計ICP-MS（Agilent 7500, Agilent）にて定量した。手順を図(2)-2に示す。評価した20元素について概ね良好な回収率が得られたことから、上記の前処理の妥当性が確認された。この手順に従って選別したばいじん試料102サンプルを順次前処理し、成分分析に進んだ。



図(2)-2 発生源試料の前処理および分析操作の妥当性検証スキーム

a 水溶性イオン成分の分析

粉碎混合処理した粉末試料の適量をプラスチックボトルに秤量し、超純水20 mLを加え15分間超音波抽出を行った。抽出液を孔径0.45 μm のメンブレンフィルタでろ過し、イオンクロマトグラフィー (DX500, Dionex) により水溶性イオン成分 (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) を定量した。

b 炭素成分の分析

粉碎混合処理した粉末試料の適量をペレット成型し、IMPROVEプロトコルに従い熱分離光学補正法 (Carbon Analyzer, Sunset) により炭素成分 (OC1, OC2, OC3, OC4, pyOC, EC1, EC2, EC3) を定量した。成型したペレット内部での炭化を補正するために、本研究ではレーザー透過光を用いて補正した。

c 無機元素成分の分析

粉碎混合処理した粉末試料の適量を秤量し、マイクロウェーブ分解装置 (Multiwave3000, Anton Parr) による湿式分解処理後、誘導結合プラズマ質量分析計ICP-MS (Agilent 7500, Agilent) により無機元素成分 (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Pb) を定量した。

3) 化学質量収支 (CMB: Chemical Mass Balance) モデルによる発生源解析

CMB法は、予め準備した発生源プロファイルと1組の観測データセットをモデルに投入し、両者の質量収支から発生源寄与を推定する手法である (Watson, 1979)。CMB法では、観測点と発生源の間の物質収支は (7) 式のような質量保存式により表現される。

$$x_j = \sum_{k=1}^p c'_{jk} s_k = \sum_{k=1}^p \alpha_{jk} c_{jk} s_k \quad (7)$$

ここで、 x_j は観測点における成分 j の観測濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 c'_{jk} は発生源 k からの排出粒子が観測点に到達したときの成分 j の含有率 (%)、 s_k は発生源 k が観測点に及ぼす寄与濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) である。また、 c_{jk} は発生源 k からの排出粒子に含まれる成分 j の含有率 (%) (発生源プロファイル)、 α_{jk} は発生源 k と観測点の間における成分 j の変化率 (フラクショネーション係数) であり、 c'_{jk} は c_{jk} に α_{jk} を乗じて導出されるものである。ただし、個々のケースについて α_{jk} を求めるのは現実には困難であることが多く、発生源と観測点の間で変化しない ($\alpha_{jk} = 1, c'_{jk} = c_{jk}$) とみなせる成分 (例えば金属元素や元素状炭素など) について方程式を立てるのが一般的である。これに残差 e_j を考慮した (8) 式がCMB法の一般式である。

$$x_j = \sum_{k=1}^p c_{jk} s_k + e_j \quad (8)$$

この方程式を解く方法としては、環境濃度と発生源プロファイルの双方の分析に付随する不確かさを考慮することができる有効分散最小自乗法 (Watson *et al.*, 1984) を採用するのが一般的である。本研究では、独自に構築した発生源プロファイルを用い、CMBモデル (EPA CMB 8.1) に

より重点観測期間におけるPM_{2.5}の成分分析結果について発生源寄与を推定した。

4. 結果及び考察

(1) 多変量モデルおよび後方流跡線解析によるPM_{2.5}の発生源解析

1) 因子分析による解析

本研究では2012年1月から2013年2月の観測データを対象に、因子分析用の解析データセットを構築した。各観測地点におけるPM_{2.5}、OBC、SO₂、NO_x、POの統計値を表(2)-2に示す。なお、立山では常時監視項目のデータを利用することができなかったため解析からは除外した。

表(2)-2 因子分析に供したデータセットの統計値

Site	PM _{2.5} (µg/m ³)					OBC (µg/m ³)				
	Data #	Mean	25 percentile	Median	75 percentile	Data #	Mean	25 percentile	Median	75 percentile
Tushima	9892	12.3	5.0	9.4	16.6	9894	0.28	0.07	0.18	0.38
Fukuoka	10154	15.1	7.7	12.5	19.7	10154	1.27	0.61	1.06	1.69
Oki	9255	12.4	6.6	10.5	15.9	9256	0.18	0.00	0.12	0.28
Matsue	9622	11.7	5.6	9.6	15.4	9622	0.43	0.17	0.34	0.58
Kyotango	10079	10.4	4.7	8.6	13.9	10079	0.42	0.16	0.32	0.55
Shiga	8753	14.1	6.6	11.5	18.8	8751	0.61	0.23	0.47	0.85
Higashi-Osaka	9812	15.8	7.7	13.9	21.7	9812	1.64	0.21	0.65	2.06
Tateyama	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Toyama	10095	10.6	5.2	8.8	14.1	10096	0.61	0.25	0.47	0.82
Sado	9481	9.8	4.7	7.7	12.4	9822	0.07	0.00	0.03	0.15
Niigata	9836	11.4	5.6	9.2	14.9	9797	0.33	0.10	0.25	0.46
Saitama	10071	12.9	5.5	10.1	17.6	10071	0.86	0.27	0.61	1.14
Rishiri	9389	6.2	2.3	4.7	8.3	9397	0.10	0.00	0.06	0.17
Sapporo	9726	9.8	4.9	8.3	13.0	9745	0.80	0.27	0.53	1.01

Site	SO ₂ (ppm)					NO _x (ppm)				
	Data #	Mean	25 percentile	Median	75 percentile	Data #	Mean	25 percentile	Median	75 percentile
Tushima	10121	1.5	0.0	1.0	2.0	9549	5.8	3.0	4.0	7.0
Fukuoka	10157	7.9	7.0	8.0	9.0	9993	22.5	10.0	17.0	28.0
Oki	10055	0.7	0.1	0.3	0.7	6312	1.2	0.6	0.9	1.4
Matsue	9946	1.3	0.0	1.0	1.0	9210	3.3	2.0	3.0	4.0
Kyotango	10112	1.3	1.0	1.0	2.0	9897	5.1	3.0	4.0	6.0
Shiga	10015	2.4	2.0	2.0	3.0	8585	18.0	5.0	10.0	21.0
Higashi-Osaka	10099	5.4	4.0	5.0	6.0	9598	23.3	10.0	16.0	29.0
Tateyama	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Toyama	10115	1.6	1.0	1.0	2.0	9709	12.0	4.0	8.0	15.0
Sado	9489	0.4	0.1	0.2	0.4	6761	0.7	0.4	0.6	1.0
Niigata	9810	0.4	0.1	0.2	0.4	9168	3.1	1.1	1.9	3.7
Saitama	10079	0.8	0.0	1.0	1.0	9851	17.0	6.0	11.0	21.0
Rishiri	9674	0.3	0.0	0.1	0.3	6719	0.7	0.3	0.6	0.9
Sapporo	10143	2.3	1.0	1.0	3.0	9460	20.3	6.0	11.0	22.0

Site	PO (ppm)				
	Data #	Mean	25 percentile	Median	75 percentile
Tushima	9549	46.7	39.4	45.2	53.1
Fukuoka	9993	36.8	27.9	35.5	44.7
Oki	6312	47.1	39.5	44.4	52.7
Matsue	9210	39.7	30.7	39.6	47.9
Kyotango	9897	35.8	24.9	36.7	45.7
Shiga	8585	38.8	31.5	37.6	45.1
Higashi-Osaka	9598	42.7	34.3	41.2	49.4
Tateyama	-	-	-	-	-
Toyama	9709	37.8	29.2	37.6	45.8
Sado	6761	43.9	38.9	44.6	51.6
Niigata	9168	42.2	36.4	41.6	47.6
Saitama	9851	38.6	29.9	37.2	45.5
Rishiri	6719	34.8	30.1	35.7	41.2
Sapporo	9460	38.6	33.6	38.5	43.6

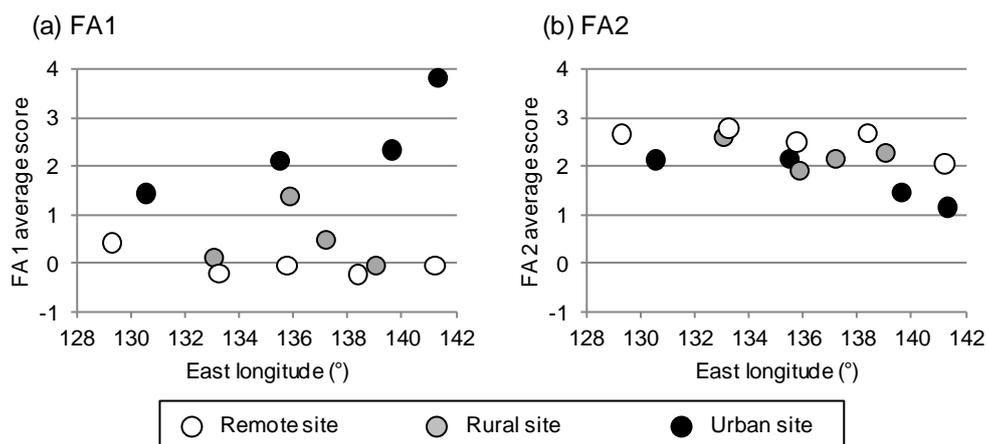
PM_{2.5}の平均濃度について遠隔地（対馬、隠岐、京丹後、佐渡、利尻）の結果を比較すると、西から東に向かって濃度が減少する傾向が見られた。この傾向は、越境大気汚染の影響の程度を示唆していると言える。また、このベースラインと近傍の都市部における濃度の差が、国内汚染の寄与分と推定される。OBC、SO₂、NO_xの濃度は都市部で高い傾向にあり、都市に存在する一次発生源の指標成分とみなせる。一方、PO濃度については対馬、福岡、隠岐、松江を比較すると遠隔地で高い傾向がみられたが、京丹後、滋賀、大阪を比較すると都市部において高い傾向が見られた。このことから、越境大気汚染と国内汚染の両者の影響が混在していると推察された。

主因子法により抽出された2つの因子（FA1およびFA2と表記する）の因子行列を表(2)-3に示す。抽出された2因子で全体の分散の約67%を説明した。因子行列プロフィールより、FA1の指標成分はPM_{2.5}、OBC、SO₂、NO_xと読み取れる。このことから、FA1は一次排出の寄与を表す因子と解釈できる。これを発生源の直接的影響と理解すれば、比較的フレッシュな大気汚染の影響を示す因子と解釈してもよいかもしれない。一方、FA2の指標成分はPM_{2.5}およびPOである。このことから、FA2は二次生成の寄与を表す因子と解釈できる。

表(2)-3 バリマックス回転後の因子行列

Species	FA 1	FA 2
PM _{2.5}	0.436	0.591
OBC	0.718	0.050
SO ₂	0.525	0.203
NO _x	0.793	-0.121
PO	-0.091	0.626

PM_{2.5}質量濃度が 35 μg/m³を超過した高濃度時を抽出し、各地点のFA1およびFA2の因子得点を集計して経度別にまとめた（図(2)-3）。FA1（一次排出）についてみると、遠隔地ではPM_{2.5}の高濃度時であっても因子得点は上昇していない。このことから、遠隔地では一次排出がPM_{2.5}高濃度化の主要因ではないことが確認された。一方、都市部では高い因子得点を示していることから、PM_{2.5}高濃度化に近傍の一次発生源が影響していることがわかった。FA2（二次生成）について見ると、全ての観測地点においてPM_{2.5}高濃度時に高い因子得点を示している。FA1の因子得点の傾向と合わせて考察すると、遠隔地ではPM_{2.5}の高濃度化が二次生成の寄与に支配されていることがわかる。一方、都市部では一次排出と二次生成の寄与が輻輳してPM_{2.5}の高濃度化を引き起こしているといえる。また、PM_{2.5}高濃度時におけるFA2の因子得点の経度分布を見ると、西から東に向かって緩やかに減少する傾向が見られたことから、西日本で懸念されている越境大気汚染は主に二次生成による寄与分として観測されていることを示唆している。



図(2)-3 PM_{2.5}高濃度時における各因子得点の経度分布

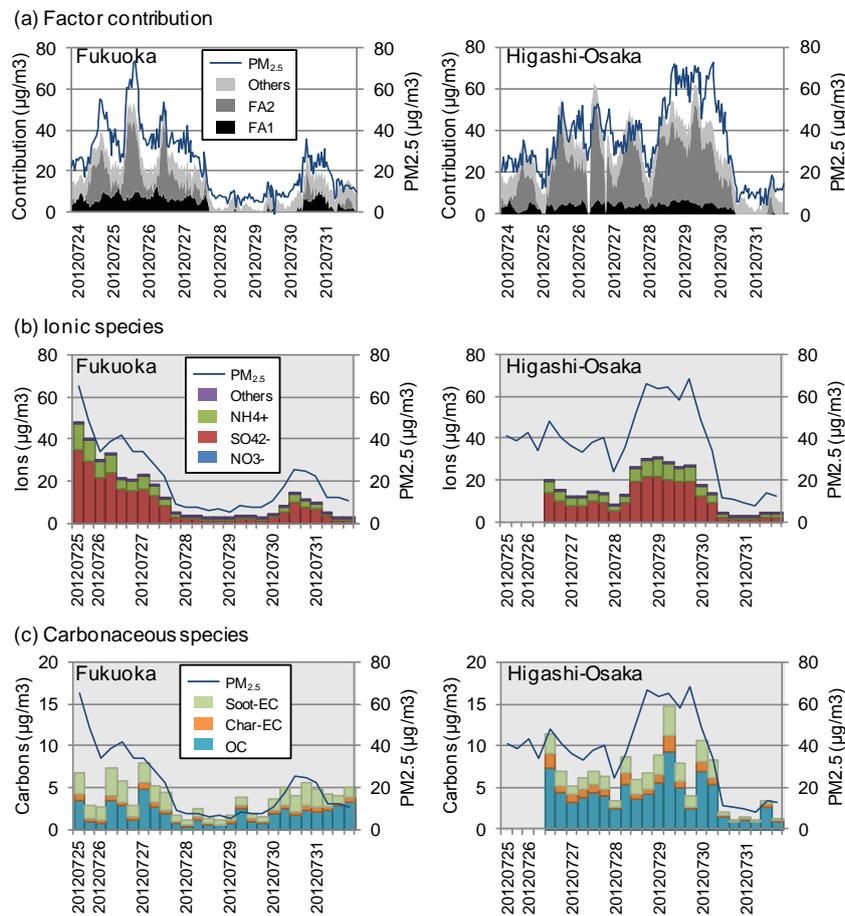
以下、夏季および冬季の高濃度化の要因の違いに焦点を絞り、同期観測⑤（2012年7月26日～8月9日）および同期観測⑦（2013年1月24日～2月7日）の解析結果を中心に報告する。また、国内汚染と越境大気汚染の寄与の比較に注目し、同期観測⑤については福岡と東大阪の2地点の比較を、同期観測⑦については対馬、福岡、東大阪の3地点の比較を行う（同期観測⑤において対馬では欠測が多く生じたため比較から除いた）。

a 同期観測⑤（夏季）

同期観測⑤では、期間の前半にPM_{2.5}の高濃度エピソードを捉えた。図(2)-4(a)に、この高濃度エピソードにおけるPM_{2.5}の質量濃度（右縦軸）および因子分析に基づくFA1、FA2の寄与濃度（左縦軸）の推移の推移を示す（高濃度化の始まりを捉えるため、7月24日0時からの推移を図示している）。ここで、FA1およびFA2の寄与濃度は、因子分析で得られた因子得点を説明変数、PM_{2.5}質量濃度を目的変数として求めた重回帰式より推定している。また、図(2)-4(b)および(c)には、フィルタサンプリングによる成分分析の結果として主要成分である水溶性イオン成分および炭素成分について示す（福岡では同期観測の1日前から調査を開始していたため、7月25日12時からの推移を図示している）。

図(2)-4(a)を見ると、福岡では7月24日～27日にかけて高濃度のPM_{2.5}が観測されており、日中高く夜間に低くなる周期的な日内変動が見られた。FA1（一次排出）およびFA2（二次生成）の因子寄与濃度を比較すると、FA1は期間を通して低く安定していたがFA2には規則的な日内変動が見られた。東大阪では7月24日～30日にかけて高濃度が続き、7月28日～29日に極大となった。PM_{2.5}の推移には福岡で見られたような明瞭な日内変動は確認されなかったが、FA2の因子寄与濃度には日中高く夜間に低くなる周期的な日内変動が見られた。日本付近は太平洋高気圧に覆われ、光化学反応が進みやすい状況であったと推察される。図(2)-4(b)を見ると、福岡、東大阪の両地点ともにSO₄²⁻がPM_{2.5}の主要成分であったことがわかる。この期間、PM_{2.5}質量濃度がFA2の寄与濃度に支配されていたことを示す因子分析の結果と整合するデータである。図(2)-4(c)を見ると、Soot-EC濃度については福岡と東大阪では明瞭な差がなく、高くても数μg/m³程度であった。また、Char-EC濃度については両地点とも低濃度で推移していた。この点についても、FA1の寄与濃度が低く安定していたことを示す因子分析の結果と整合していた。一方、OC濃度は福岡よりも東大阪で顕著に高

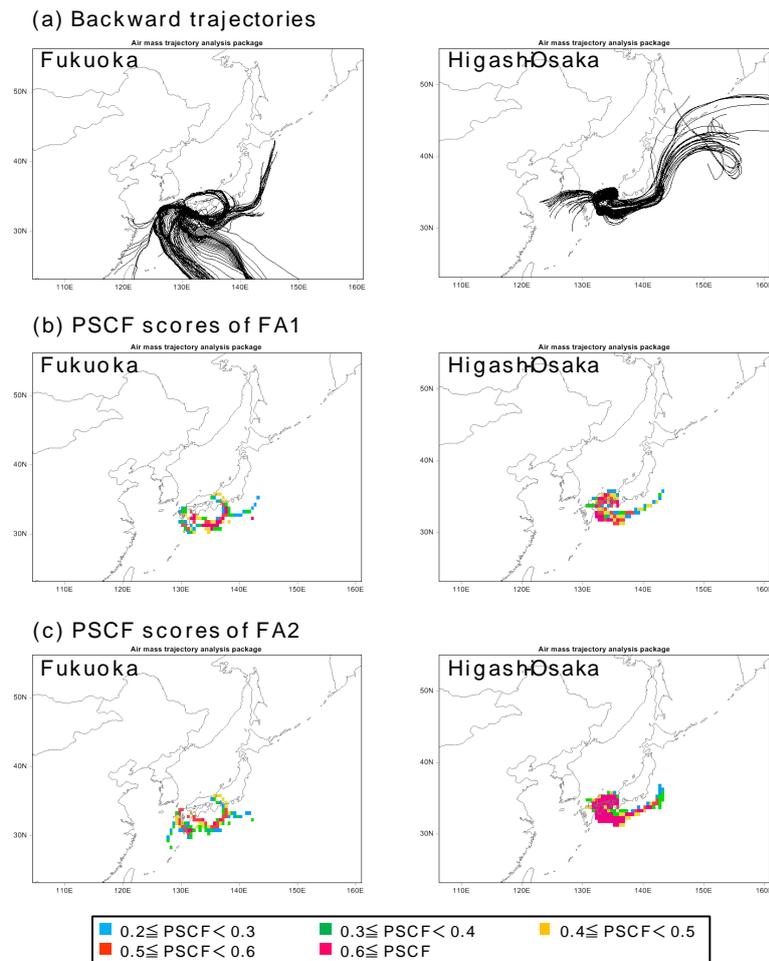
く、東大阪における夏季のPM_{2.5}高濃度化の主要な寄与体のひとつであることが確認された。



図(2)-4 同期観測⑤における因子得点および各成分の経時変化

図(2)-5(a)に、福岡および東大阪を起点（1,500 m）として計算した毎時の後方流跡線を示す。この期間にPM_{2.5}の高濃度化をもたらした気塊は主に太平洋側から流入していた。また、流跡線は短く、気塊は比較的長期間日本付近に滞留していたようである。図(2)-5(b)および(c)に、FA1およびFA2のPSCF値の分布を示す。なお、ここではFA1およびFA2の各寄与濃度について5 µg/m³を閾値としてPSCF値を算出している。福岡では、近畿上空から太平洋を経由して九州南部から流入する経路に高いPSCF値が分布した。東大阪では、太平洋から瀬戸内海を経由し大阪湾から流入する経路に高いPSCF値が分布した。

以上より、同期観測⑤における高濃度エピソードは、日本上空で滞留する気塊中で光化学反応が進行し、SO₄²⁻（加えて、東大阪ではOC）のような二次粒子が生成したことが原因であると推察された。



図(2)-5 同期観測⑤における後方流跡線と PSCF 値の分布

b 同期観測⑦（冬季）

同期観測⑦では、期間の中盤にPM_{2.5}質量濃度が上昇するエピソードを捉えた。このエピソードは特に濃度が高かったわけではないが、中国での深刻なPM_{2.5}汚染を背景にメディア各社が日本への越境大気汚染の懸念を報じた期間であったため、同期観測を通じて詳細な成分分析が行われた。図(2)-6(a)に、このエピソードにおけるPM_{2.5}の質量濃度（右縦軸）および因子分析に基づくFA1、FA2の寄与濃度（左縦軸）の推移の推移を示す。また、図(2)-6(b)および(c)には、フィルタサンプリングによる成分分析の結果として主要成分である水溶性イオン成分および炭素成分について示す。なお、この期間是对馬のデータセットが利用できるため、対馬、福岡、東大阪の3地点の解析結果から国内汚染と越境大気汚染の影響について考察する。

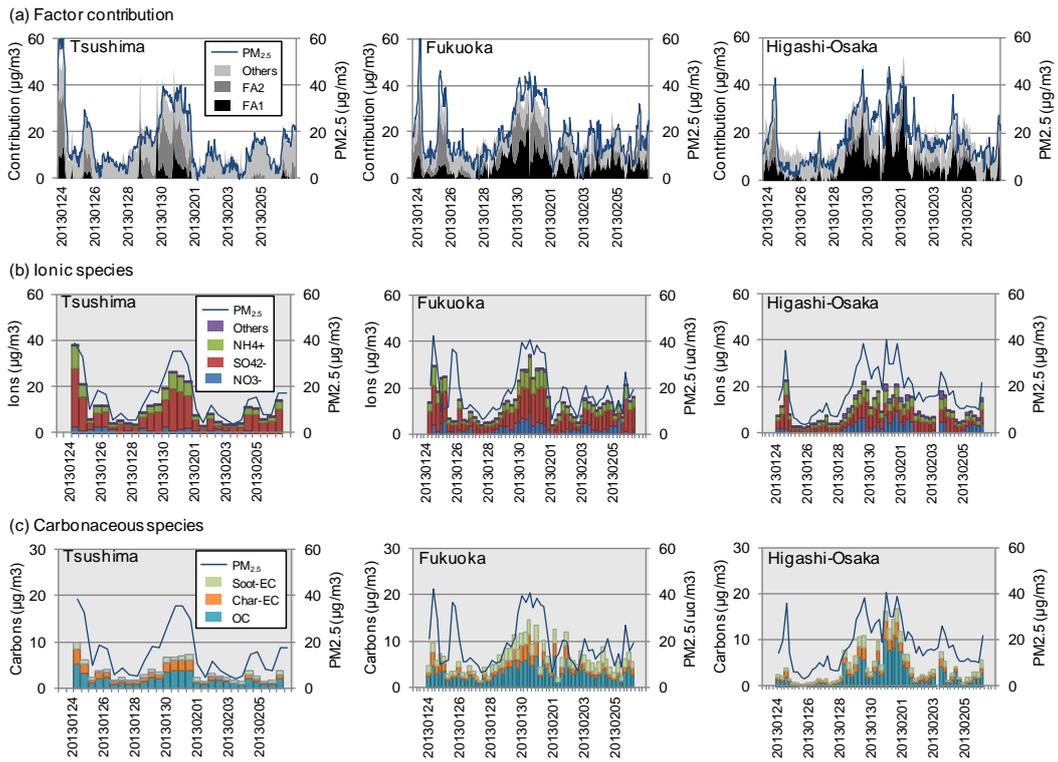
図(2)-6(a)を見ると、大局的には対馬、福岡、東大阪におけるPM_{2.5}の推移は類似した挙動を示している。ここでは、2013年1月29日から31日にかけてのエピソードについて注目する。FA1（一次排出）およびFA2（二次生成）の因子寄与濃度を比較すると、対馬では各日の朝（8時から10時）にFA1の寄与濃度にスパイク状の挙動が見られた。この時の常時監視項目の変動をみると、NOおよびNO₂の濃度が急激に上昇していた。直接的な原因は明らかではないが、観測地点の近傍に何らかの燃焼発生源が存在していたのかもしれない。対馬では、1月30日および31日のPM_{2.5}高濃度時に

FA1の寄与が見られたが、全般的にFA2の寄与濃度の方が優勢であった。一方、福岡ではFA1とFA2の寄与濃度が拮抗しており、東大阪ではFA1の方が優勢であった。PM_{2.5}の質量濃度には3地点で顕著な差は見られないが、地点によって寄与の内訳にこのような違いがみられたことは興味深い。

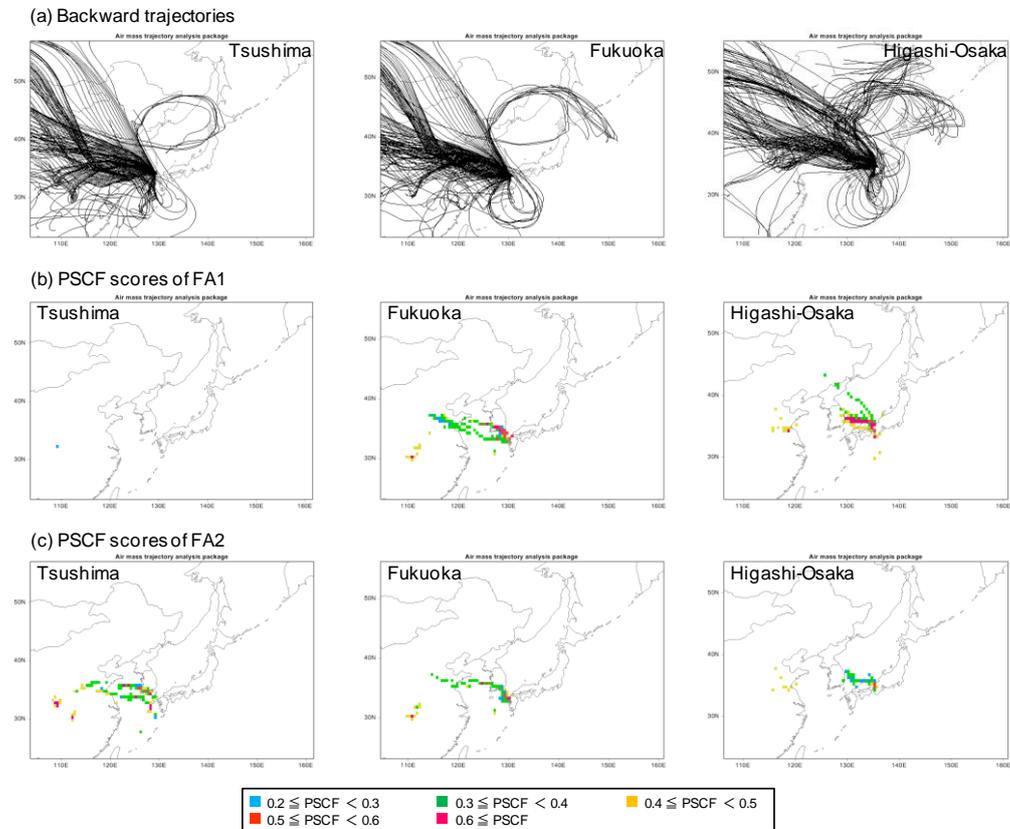
図(2)-6(b)を見ると、対馬、福岡、東大阪のいずれにおいてもSO₄²⁻がPM_{2.5}の主要成分であったが、その濃度レベルは対馬、福岡、東大阪の順に減衰していた。一方で、福岡および東大阪ではNO₃⁻がPM_{2.5}高濃度化の寄与体のひとつに加わり、東大阪ではSO₄²⁻と同程度の濃度であった。また、東大阪ではCl⁻（図(2)-6(b)ではその他に含まれる）濃度の上昇も見られた。この傾向は各地点におけるFA1（一次排出）の寄与濃度の傾向に類似している。PM_{2.5}中のNO₃⁻およびCl⁻はそれぞれNO_xおよびHClを前駆体とする二次生成成分であるが、半揮発性の性質から粒子体としての寿命は長くなく、発生源となる都市の周辺に影響を及ぼすものと推察される。図(2)-6(c)を見ると、Soot-EC濃度については対馬では期間を通じて極めて低く、福岡と東大阪ではPM_{2.5}高濃度時に数μg/m³程度検出された。Char-EC濃度は夏季（同期観測⑤）よりも高く、対馬においても福岡や東大阪と同程度の濃度が観測された。対馬では、特に1月30日から31日にかけてChar-EC濃度が上昇しており、この期間におけるFA1の寄与濃度の上昇と整合する結果であった。OC濃度は対馬で低く、福岡および東大阪で高い傾向であった。

図(2)-7(a)に、対馬、福岡、および東大阪を起点（1,500 m）として計算した毎時の後方流跡線を示す。この期間にPM_{2.5}の高濃度化をもたらした気塊は主に大陸から朝鮮半島を経由して流入していた。図(2)-7(b)および(c)に、FA1およびFA2のPSCF値の分布を示す。FA1の分布を比較すると、福岡および東大阪の結果では朝鮮半島から大陸に高いPSCF値が分布しているが、最も風上に位置する対馬の結果にはそのような傾向が見られていない。このことから、気塊は大陸から朝鮮半島を経由しているが、FA1の起源は国内にあるものと推察される。これに対し、FA2の分布を見ると、対馬、福岡、および東大阪のいずれのケースにおいても大陸から朝鮮半島にかけての経路に高いPSCF値が分布していた。

以上より、同期観測⑦における高濃度エピソードは、大陸から朝鮮半島を経由して流入する気塊とともにSO₄²⁻およびChar-ECが流入し、都市部では近傍の発生源に由来するNO₃⁻、Cl⁻、Soot-EC等の成分が加わったことによって生じたものと推察される。



図(2)-6 同期観測⑦における因子得点および各成分の経時変化



図(2)-7 同期観測⑦における後方流跡線と PSCF 値の分布

2) 正値行列因子分解 (PMF: Positive Matrix Factorization) モデルによる解析

PMFモデルでは、突発的な外れ値を再現できないことが多い。大気化学的に意味をなさない因子分解を避けるため、マスクロージャーモデル (Harrison *et al.*, 2003) を用いて主要成分濃度からPM_{2.5}濃度を再現できないデータセットをスクリーニングした。続いて、任意の因子数を与えてPMF解析を実行し、Q値および残差分析の結果を参照しつつ不確かさパラメータを調整した。以上のプロセスを繰り返し、因子数および計算条件の最適化を行った。表(2)-4に、最終的にPMFモデルに投入した成分データセットの統計値を示す。

表(2)-4 PMFモデル解析に供したデータセット

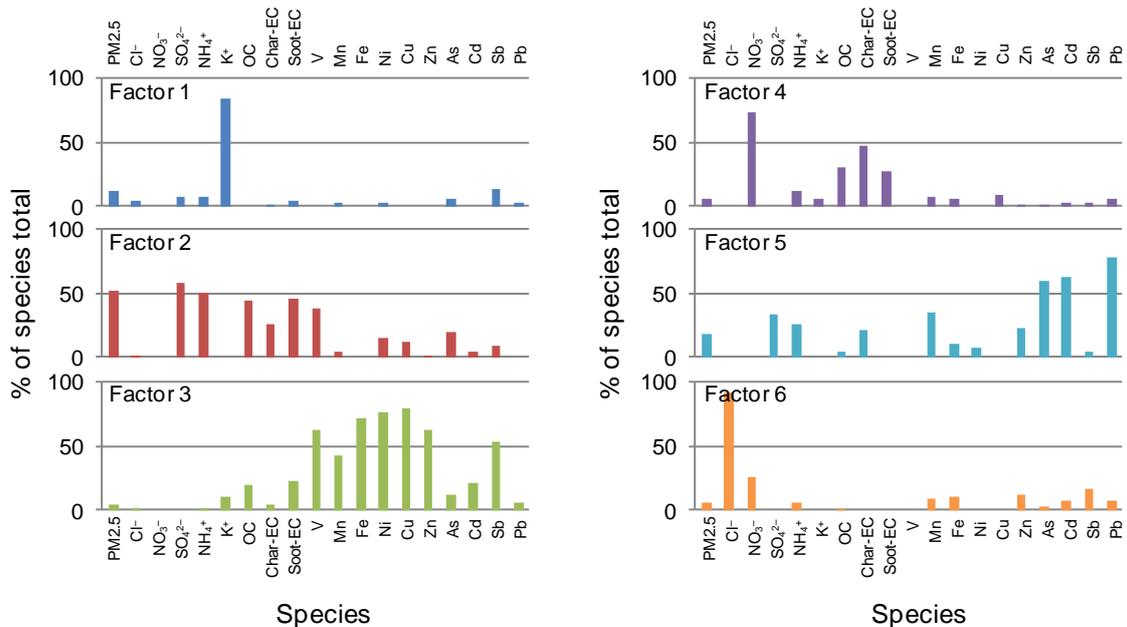
Species	Data #	% <LOD	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
			Mean	25 percentile	Median	75 percentile
PM2.5	289	0.0	19.2	9.68	15.5	26.5
Cl	262	9.3	0.174	0.0188	0.0670	0.154
NO ₃ ⁻	284	1.7	1.27	0.151	0.483	1.75
SO ₄ ²⁻	289	0.0	6.44	2.28	4.87	8.79
NH ₄ ⁺	289	0.0	2.78	1.14	2.31	3.82
K	273	5.5	0.0849	0.0310	0.0669	0.114
OC	288	0.3	2.75	1.22	2.34	3.78
Char-EC	287	0.7	0.943	0.429	0.787	1.25
Soot-EC	288	0.3	1.15	0.478	0.922	1.67
			Concentration (ng/m^3)			
V	275	4.8	3.55	0.730	2.27	4.68
Mn	283	2.1	7.64	2.48	5.26	10.8
Fe	271	6.2	131	35.4	89.1	185
Ni	250	13.5	4.86	0.490	1.79	4.59
Cu	233	19.4	3.90	0.653	2.82	5.44
Zn	279	3.5	33.6	10.0	22.3	45.4
As	267	7.6	1.46	0.587	1.08	1.77
Cd	193	33.2	0.292	<LOD	0.188	0.391
Sb	225	22.1	1.41	0.229	0.724	1.83
Pb	271	6.2	12.8	2.87	8.43	17.3

計算条件を検討した結果、因子数6で最適解が得られた。また、モデル解の堅牢性はBootstrap法 (Efron *et al.*, 1993) により確認した。分解された6因子のプロファイルを図(2)-8に示す。以下、各因子の指標成分に注目して発生源の候補を考察していく。

- Factor 1 (F1, Biomass) : K⁺に指標性が見られる。K⁺は一般にバイオマス燃焼の指標とされている。
- Factor 2 (F2, Sulfate + Oil) : SO₄²⁻、NH₄⁺、OC、Soot-EC、V等に指標性が見られる。Sulfateの影響を表す因子であるが、OC、Soot-EC、Vの存在は前駆体ガスが重油燃焼に由来する可能性を示唆している。
- Factor 3 (F3, Industry) : 多種の金属元素に指標性が見られる。個別の発生源を推定することは困難であるが、ここでは工業由来の因子と位置付けることにする。
- Factor 4 (F4, Nitrate) : NO₃⁻、OC、Char-EC、Soot-ECに指標性が見られる。Nitrateの影響を表す因子であるが、OC、Char-EC、Soot-ECの存在から自動車の影響を含む因子と読みとる。

こともできる。

- Factor 5 (F5, Sulfate + Coal) : SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、Char-EC、As、Cd、Pb 等に指標性が見られる。Factor 2 と同様に Sulfate の影響を表す因子であるが、Char-EC、As、Cd、Pb の存在は前駆体ガスが石炭燃焼に由来する可能性を示唆している。
- Factor 6 (F6, Chloride) : Cl^- に指標性が見られる。半揮発性を有する $\text{PM}_{2.5}$ の影響を表す因子と読み取れる。



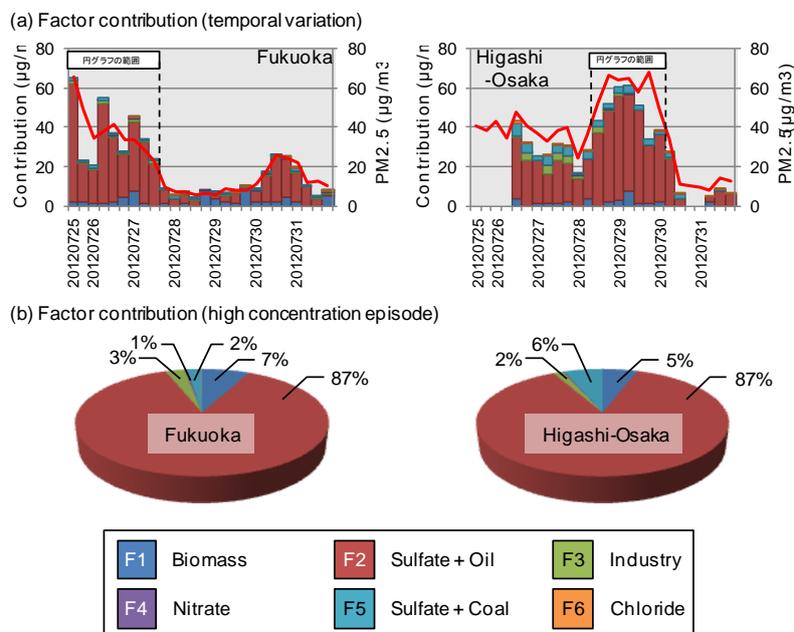
図(2)-8 PMFモデルによって分解された因子プロファイル

以下、因子分析による解析と同様に、夏季および冬季の高濃度化の要因の違いに焦点を絞り、同期観測⑤（2012年7月26日～8月9日）および同期観測⑦（2013年1月24日～2月7日）の解析結果を中心に報告する。比較する地点も同様に、同期観測⑤については福岡と東大阪の2地点を、同期観測⑦については対馬、福岡、東大阪の3地点を対象とする。

a 同期観測⑤（夏季）

同期観測⑤で $\text{PM}_{2.5}$ の高濃度エピソードを捉えた前半の期間について、図(2)-9(a)に福岡および東大阪の因子寄与濃度の推移を示す。 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度の上昇は、F2 (Sulfate + Oil) の寄与濃度の上昇によって説明された。 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度が $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える高濃度期を対象に各因子の寄与率を求めたところ（図(2)-9(b)）、福岡および東大阪の両地点においてF2は87%を占めた。先に述べたように、この期間の後方流跡線は主に太平洋側から流入しており、流跡線は短く、気塊は比較的長期間日本付近に滞留していたと考えられる。この期間はPO濃度の増減に明瞭な日周期が見られており、その変動に合わせて $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度が推移していた。Sulfateの濃度上昇は越境大気汚染と関連付けられることが多いが、この高濃度エピソードにおけるSulfateは粒子体として遠方から輸送されてきたものではなく、滞留する気塊中で光化学反応が進行し、観測値の近傍で生成したものであると推察された。Sulfateの前駆体となる SO_x の由来を直接的に知ることは困難であるが、F2では重

油燃焼に由来すると考えられるVにも指標性が見られるため、近傍の固定発生源や船舶等が前駆体発生源の候補になるかもしれない。また、僅かではあるがF5 (Sulfate + Coal) の寄与も見られるため、石炭火力発電所、あるいは中国大陸に前駆体ガスの発生源が存在するのかもしれない。これらの考察を検証するためには、化学輸送モデル等のフォワード型のアプローチが必要である。



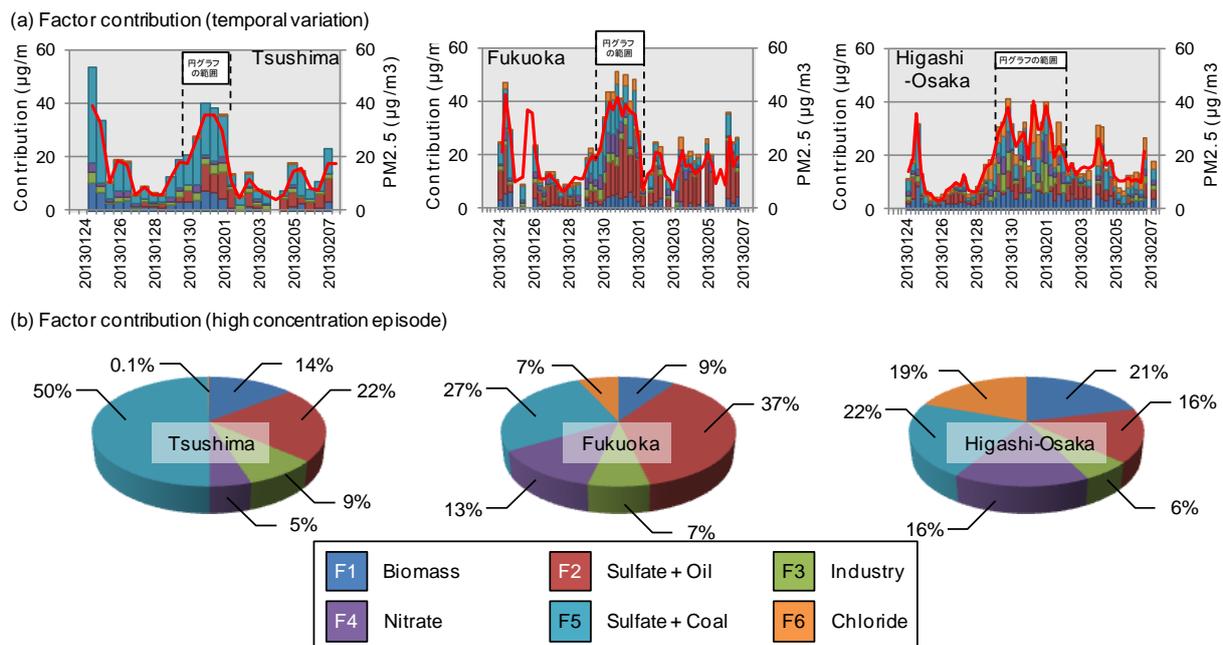
図(2)-9 同期観測⑤における因子寄与濃度の経時変化と高濃度時の因子寄与率

b 同期観測⑦ (冬季)

先に述べたように、大局的に見ると同期観測⑦では対馬、福岡、東大阪におけるPM_{2.5}の推移は類似した挙動を示していた。しかしながら、因子分析では地点によって汚染の要因に違いが見られていた(図(2)-6(a)参照)。図(2)-10(a)に対馬、福岡、および東大阪の因子寄与濃度の推移を示す。2013年1月29日から31日にかけてのエピソードについて注目すると、因子分析の結果と同様に、PM_{2.5}質量濃度の上昇要因は地点によって大きく異なることがわかる。対馬ではF5 (Sulfate + Coal) の寄与濃度の上昇が顕著であったが、福岡ではF5の寄与濃度は対馬よりもやや小さくなり、F2 (Sulfate + Oil) およびF4 (Nitrate) の寄与濃度が高くなる傾向が見られた。一方、東大阪では多数の因子の寄与が輻輳しており、F6 (Chloride) の寄与の増大が特徴的であった。PM_{2.5}質量濃度が20 µg/m³を超える高濃度期を対象に各因子の寄与率を求めたところ(図(2)-10(b))、対馬ではF5の寄与率が50%を占めていたのに対し、福岡および東大阪ではそれぞれ27%、22%に減少していた。F5は石炭燃焼の寄与を示唆する因子であることから、越境大気汚染の指標であると推察される。先に述べたように、この期間の後方流跡線は大陸から朝鮮半島を経由して流入しており、越境大気汚染の影響を受けたと考えられる。その影響は対馬で大きく、東大阪では減衰していたようである。その一方で、福岡や東大阪では都市汚染を起源とするF4やF6の寄与が増大し、減衰した越境大気汚染の影響が相殺されることによって、結果として3地点とも同程度のPM_{2.5}質量濃度になったものと考えられる。このように、越境大気汚染の影響は確かにあるが、都市部においては国内

発生源の影響も重大であるといえる。

そこで、F5 (Sulfate + Oil) の寄与を越境大気汚染のトレーサーと仮定し、対馬の因子寄与率 (図(2)-10(b)) を越境大気汚染のプロファイルに見立てて福岡のデータに対する越境大気汚染と国内汚染の寄与率を推定した。2013年1月29日から31日にかけてのエピソードについて試算した結果、越境大気汚染および国内汚染の寄与率はそれぞれ55%および45%と推計された。このことから、都市部においては国内発生源の対策を検討する余地が残されているといえる。



図(2)-10 同期観測⑦における因子寄与濃度の経時変化と高濃度時の因子寄与率

(2) 発生源プロファイルの構築と化学質量収支 (CMB) モデルを用いた PM_{2.5} の発生源解析

1) ばいじん試料の化学組成分析に基づく発生源プロファイルの構築

本研究では、ばいじん量が1 mg/フィルタを越えるばいじん試料102サンプルを分析の対象としたが、ばいじん量の秤量精度が高くなかったためか数mg/フィルタ程度のサンプルについては各成分濃度の積算値とばいじん濃度のマスバランスが著しく整合しないデータが多数あった。不確かな分析結果は堅牢な発生源プロファイルの構築に不利益であるため、それらを除外し、44サンプルを有効分析試料とした (表(2)-5)。なお、有効分析試料と判断したマスバランス (成分濃度の積算値/ばいじん濃度) の基準は、未計測成分の存在 (負の誤差) と秤量・定量操作の不確かさ (正負の誤差) を考慮して、概ね50%~130%の範囲とした。

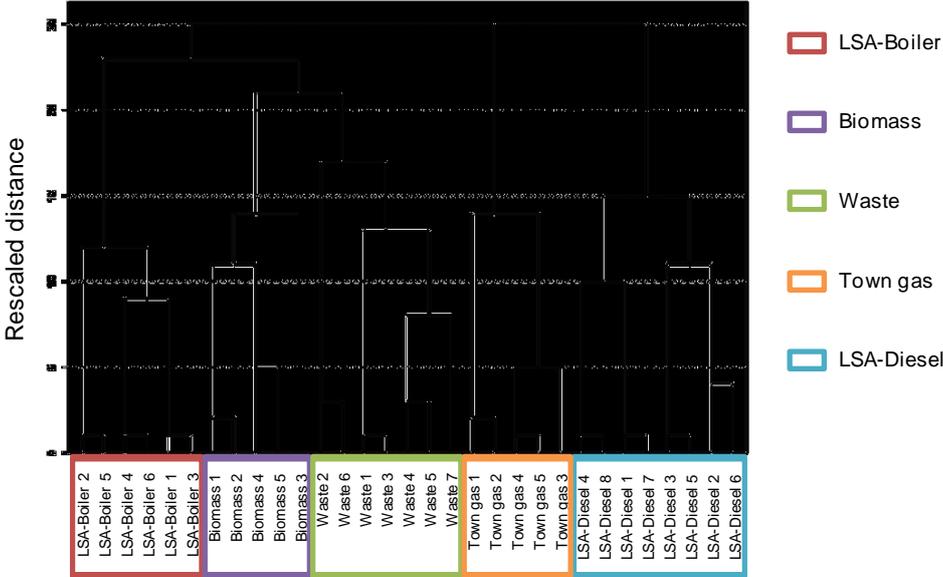
表(2)-5に示したように、発生源施設別に見るとガスタービン (Gas turbine)、ディーゼル機関 (Diesel)、ボイラー (Boiler)、乾燥炉 (Drying furnace)、直火炉 (Direct heating furnace)、廃棄物焼却炉 (Incinerator) の6セクター、燃焼物別に見ると都市ガス (Town gas)、A重油 (LSA)、木質バイオマス (Biomass)、廃棄物 (Waste) の4セクターに分類される。発生源解析に利用できるプロファイルとするためには、各発生源セクターを代表する組成でなければならない。そこで、予備的に有効分析試料44サンプルの化学組成を対象にクラスター分析 (距離: Pearsonの相関係数、連結: 重心法) を行った

ところ、主要クラスターは発生施設別ではなく、燃焼物別に分類される傾向が見られた。例えば、木質バイオマスを燃焼物とするボイラーと乾燥炉、都市ガスを燃焼物とするガスタービン、乾燥炉、直火炉はそれぞれ同一のクラスターに分類される傾向であった。また、廃棄物焼却炉については助燃材としてA重油や都市ガス等を用いているケースがあり、それらはA重油や都市ガスを燃焼物とする他の発生施設と同一のクラスターに分類された。このことから、発生源プロファイルは燃焼物別セクターを基準に定義するのが望ましいと考えた。ただし、A重油についてはボイラーとディーゼル機関がそれぞれ別のクラスターに分類される傾向が顕著であった。

表(2)-5 発生源プロファイル構築のための有効分析試料の一覧

Source	Fuel, Material	Sample
Gas turbine	Town gas	2
Diesel	LSA	8
Boiler	LSA	8
	Biomass	6
Drying furnace	Town gas	1
	Biomass	2
Direct heating furnace	Town gas	3
Incinerator	Waste	14
Total		44

発生源解析に利用できる堅牢なプロファイルとするためには、他の発生源セクターと組成が異なることを統計的に判別できる指標性が求められる。そこで、先の予備的なクラスター分析の結果から曖昧な分類となるサンプル（主に助燃材を使用している廃棄物焼却炉）を除外し、各セクターを代表する31サンプルを発生源プロファイル構築用の試料とした。図(2)-11に31サンプルのデンドログラムを、表(2)-6に5つの発生源セクターについて構築したプロファイル（中央値）を示す。



図(2)-11 各発生源プロファイルのデンドログラム

表(2)-6 本研究で構築した発生源プロフィール

Species	LSA Boiler	LSA Diesel	Tow n gas	Biomass	Waste
Na ⁺	2500	2000	2400	11000	58000
NH ₄ ⁺	46000	4300	680	0	1700
K ⁺	420	100	3700	160000	49000
Mg ²⁺	420	200	250	3000	2500
Ca ²⁺	2000	2700	3700	43000	29000
Cl ⁻	0	10	1600	41000	210000
NO ₃ ⁻	630	150	200	6100	430
SO ₄ ²⁻	530000	21000	4500	130000	110000
OC1	2400	14000	5900	3000	150
OC2	2100	29000	47000	7900	2700
OC3	8100	23000	230000	58000	6600
OC4	13	14000	75000	27000	2900
pyOC	42000	180000	130000	41000	9800
EC1	0	0	2200	65000	31000
EC2	39000	470000	11000	11000	1500
EC3	3100	76000	3400	570	340
Ti	2400	1300	2100	830	1600
V	95	320	36	8.6	10
Cr	1600	2600	8100	530	510
Mn	240	280	960	330	580
Fe	13000	12000	40000	6600	8000
Co	16	33	53	4.7	11
Ni	970	940	3600	170	390
Cu	79	85	430	330	1800
Zn	670	920	720	2000	17000
As	8.4	29	79	29	48
Se	6.8	2.0	0	2.4	5.7
Rb	1.5	0.74	16	510	190
Cd	3.1	0.90	6.8	7.1	43
Sn	1.4	4.2	47	22	400
Sb	1.7	18	19	15	140
Cs	0.27	0.13	2.1	8.0	7.0
Ba	89	100	54	250	460
La	0.79	0.40	7.4	2.2	2.4
Ce	1.5	0.71	7.6	3.6	3.1
Sm	1.2	0.60	0	0.77	0.13
Pb	28	50	35	210	1900

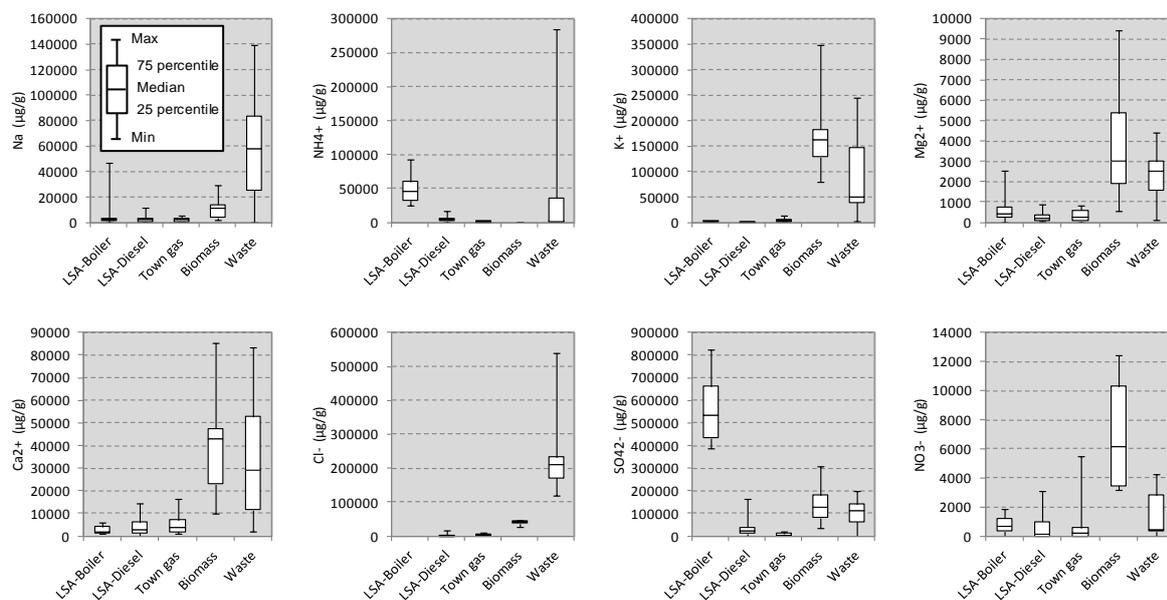
unit: µg/g

31サンプルは5つのクラスターに整理された。先に述べたように、A重油についてはディーゼル機関とボイラーがそれぞれ別のクラスターに分類されたが、表(2)-6に示すようにボイラーではNH₄⁺、SO₄²⁻濃度が高く、ディーゼル機関では炭素成分濃度が高いといった明瞭な組成の違いがあったためである。燃焼物は同じであっても、燃焼方式や燃焼温度が異なることによって両者の組成に違いが生じたものと推察される。一方、バイオマスと廃棄物は近接するクラスターを形成した。一般廃棄物には生ごみ、紙類、繊維類、木くず等のバイオマスが含まれているため、両者の組成が比較的類似しているのには合理性がある。バイオマスではOC濃度が高く、廃棄物では無機元素濃度が高い傾向があり、両者の判別が可能である。

2) 指標成分の探索

a 水溶性イオン成分

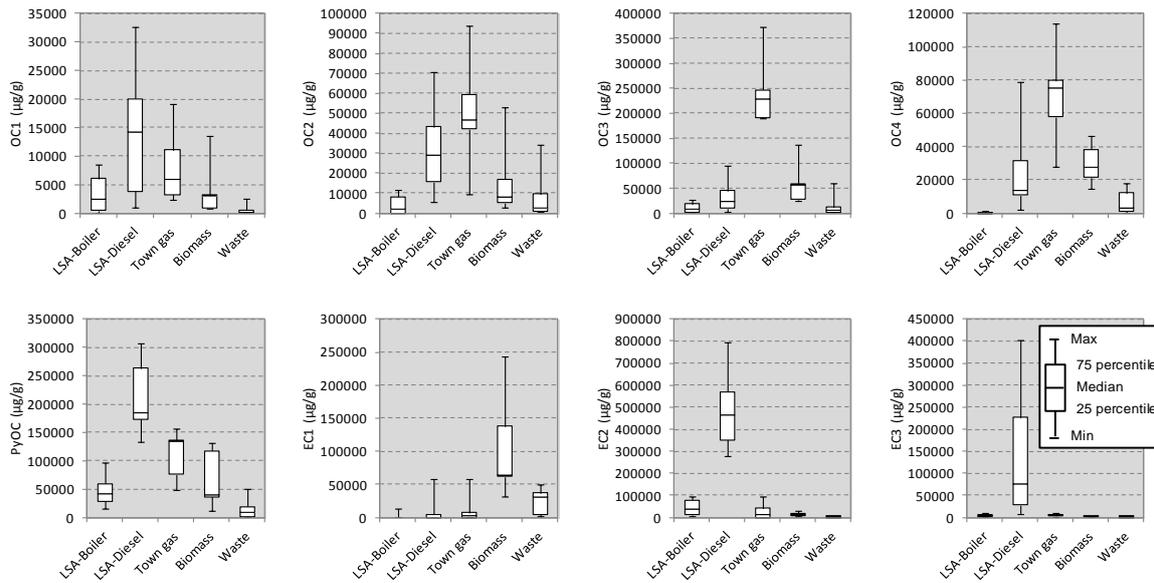
図(2)-12に5つの発生源セクターにおける水溶性イオン成分の組成を箱ひげ図で示す。A重油（ボイラー）セクターからは極めて高濃度の SO_4^{2-} （中央値で約53%（wt/wt））が検出されており、イオンバランスを計算すると中和されていない状態（硫酸ミストなど）で排出されていることが確認された。バイオマスおよび廃棄物セクターに注目すると、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} が両セクターに共通する指標成分であった。一方で、 NO_3^- はバイオマスセクターに、 Na^+ および Cl^- は廃棄物セクターに指標性のある成分であった。



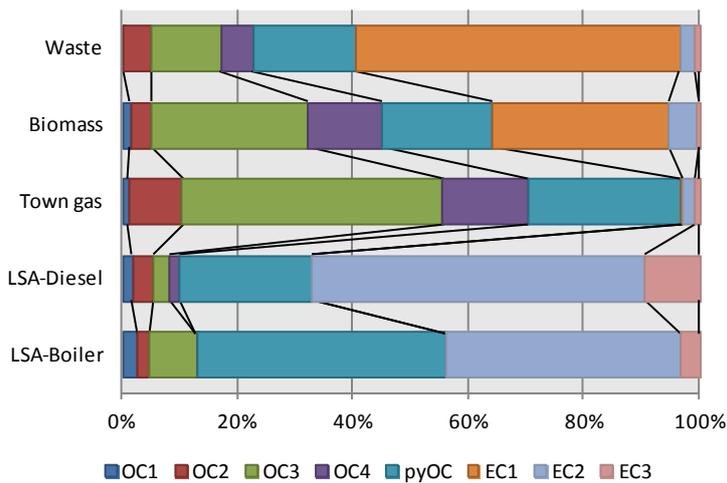
図(2)-12 各発生源セクターにおける指標成分（水溶性イオン成分）

b 炭素成分

図(2)-13に5つの発生源セクターにおける炭素成分の組成を箱ひげ図で示す。A重油（ディーゼル機関）セクターでは OC_1 、 pyOC 、 EC_2 、 EC_3 、都市ガスセクターでは OC_2 、 CO_3 、 CO_4 、バイオマスセクターでは EC_1 にそれぞれ指標性が見られた。図(2)-14に全炭素に占める各炭素フラクションの組成比を示す。ECフラクションに着目すると、A重油セクター（ボイラーおよびディーゼル機関）では EC_2 および EC_3 （Soot-EC）フラクションが主成分であったが、バイオマスおよび廃棄物セクターでは EC_1 （Char-EC）フラクションが主成分であった。また、都市ガスセクターではECフラクションの割合は極めて小さかった。一方、OCフラクションに着目すると、A重油セクター（ボイラーおよびディーゼル機関）では高沸点のOCフラクション（ OC_3 および OC_4 ）の割合が小さく、反対に都市ガス、バイオマス、廃棄物セクターではこれらの割合が高かった。



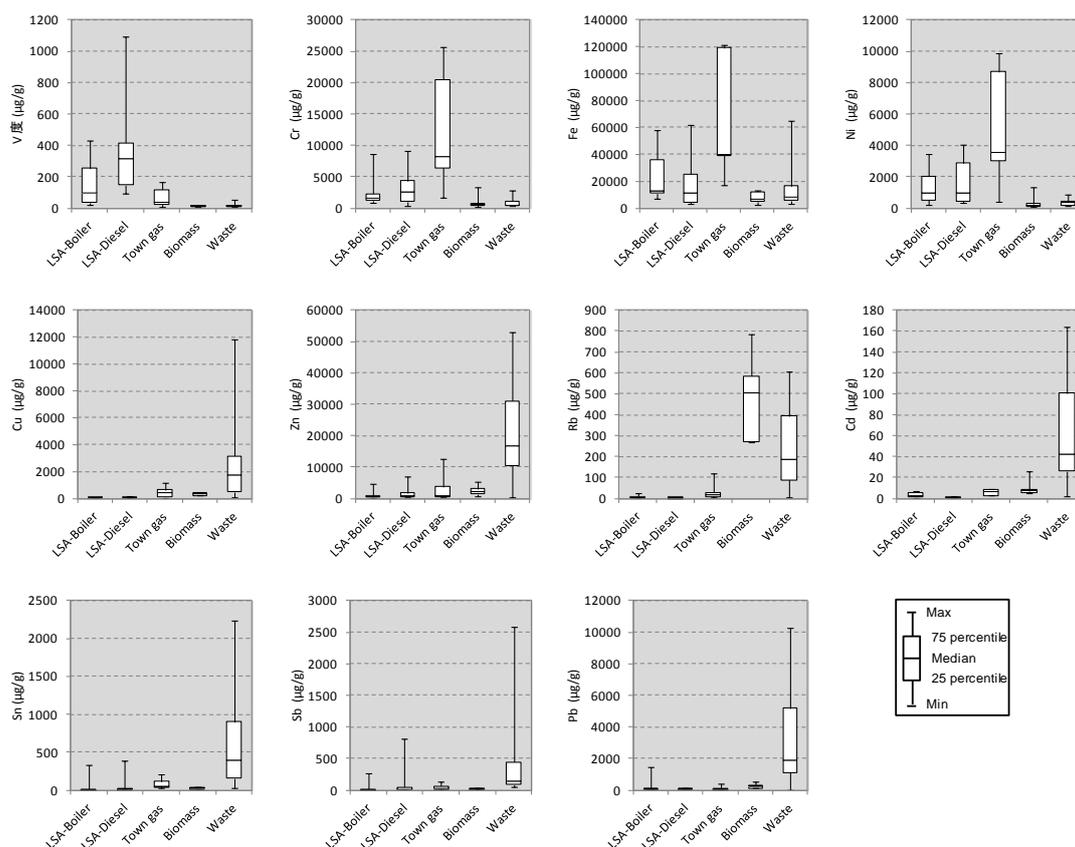
図(2)-13 各発生源セクターにおける指標成分（炭素成分）



図(2)-14 各発生源セクターにおける炭素フラクションの比較

c 無機元素成分

図(2)-15に5つの発生源セクターにおける主要な無機元素成分の組成を箱ひげ図で示す。従来よりVは重油燃焼セクターの指標元素として知られているが、本研究においてもA重油（ディーゼル機関）セクターにおいて指標性が見られた。ただし、過去のプロファイルに見られるV濃度（例えば $9200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=13$ （真室ら, 1979））と比較すると極めて低濃度になっており、今日の排出組成は大きく変わっているものと考えられる。都市ガスセクターでは、Cr、Fe、Ni（他にMn、Co）に指標性が見られた。これらの元素は、ガスタービンの鋼材に由来するものと推察される。バイオマスセクターでは、Rbに指標性が見られた。また、廃棄物セクターでは、Cu、Zn、Rb、Cd、Sn、Sb、Pbなどに指標性が見られた。



図(2)-15 各発生源セクターにおける指標成分（無機元素成分）

3) 化学質量収支（CMB）モデルによる解析

a 計算条件

本節では、本研究で構築した発生源プロファイルを用いて、同期観測⑤および⑦の高濃度エピソードについてCMBモデルによる発生源解析を試みる。表(2)-7に解析対象とした観測データセット（同期観測⑤は福岡および東大阪、同期観測⑦は対馬、福岡、東大阪）を示す。ここでは因子分析およびPMFモデルによる解析結果と比較するため、図(2)-9および図(2)-10で注目した高濃度エピソード（円グラフ化した期間）の平均値を解析対象としている。また、PM_{2.5}フラクシオンに特徴的な成分である18成分を対象とした。CMB解析における観測値の不確かさ項には、フィルタサンプリング、前処理、分析の各段階における不確かさ（各10%程度と仮定）を考慮し、合成標準不確かさとして各観測値の15%に相当する値を与えた。

発生源プロファイルは、本研究にて構築した5セクターの他に想定される一次発生源としてA重油（船舶）（LSA（Vessel）：東京都・微小粒子状物質（PM_{2.5}）等発生源調査報告書（2011）より、船舶（重油）ダストのプロファイルを引用）、石炭（Coal：EPA Speciateデータベースより#4373（Coal combustion：石炭ボイラーからの排出粒子26サンプルの混合）のプロファイルを引用）、ディーゼル燃料（自動車）（Diesel fuel（Automobile）：EPA Speciateデータベースより#3518、#3878、#4845（Diesel exhaust）のプロファイルを平均化して引用）の3セクターを加えた。また、二次生成粒子の寄与率も同時に算出するため、Secondary nitrate、Secondary sulfate、Secondary OCのプロファイルを定義してモデルに投入した。表(2)-8にCMBモデルに投入した発生源プロファイルを示

す。CMB解析における発生源プロファイルの不確かさ項には、本研究で構築した5セクターについては各セクター内でのデータの分散の程度からプロファイル値の50%に相当する値を、他から引用したセクターについてはそれぞれの報告書の記載値を、二次生成成分については分析時の不確かさを考慮して10%に相当する値を与えた。

表(2)-7 CMBモデル解析に供したデータセット

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Period ⑤			Period ⑦	
	Fukuoka ¹⁾	Higashi-Osaka ²⁾	Tsushima ³⁾	Fukuoka ⁴⁾	Higashi-Osaka ⁵⁾
NH ₄ ⁺	6.91	6.99	5.10	6.59	4.12
K ⁺	0.0958	0.0934	0.172	0.174	0.213
Cl ⁻	0.0108	0.0101	0.0289	0.422	0.813
NO ₃ ⁻	0.0965	0.0698	1.16	5.16	4.61
SO ₄ ²⁻	20.0	19.1	13.2	13.0	6.17
OC	2.48	5.19	3.24	5.21	4.84
Char-EC	0.487	0.871	1.83	2.49	1.95
Soot-EC	2.17	2.23	0.963	2.50	1.76
V	0.00820	0.0102	0.00734	0.00611	0.00303
Cr	0.00101	0.0303	0.00424	0.00151	0.00140
Mn	0.00790	0.00713	0.0229	0.0195	0.0178
Fe	0.232	0.0650	0.312	0.354	0.221
Cu	0.00547	0.00532	0.00563	0.0118	0.00629
Zn	0.0178	0.0546	0.0670	0.0625	0.0847
As	0.00127	0.00120	0.00775	0.00561	0.00167
Rb	0.000412	0.000355	0.00161	0.00153	0.000842
Sb	0.00231	0.00332	0.00250	0.00326	0.00249
Pb	0.00349	0.00849	0.0415	0.0360	0.0263

¹⁾ 2012/7/25 12:00 – 7/27 18:00, ²⁾ 2012/7/28 12:00 – 7/30 6:00,

³⁾ 2013/1/30 6:00 – 2/1 18:00, ⁴⁾ 2013/1/30 6:00 – 2/1 18:00, ⁵⁾ 2013/1/29 12:00 – 2/2 18:00

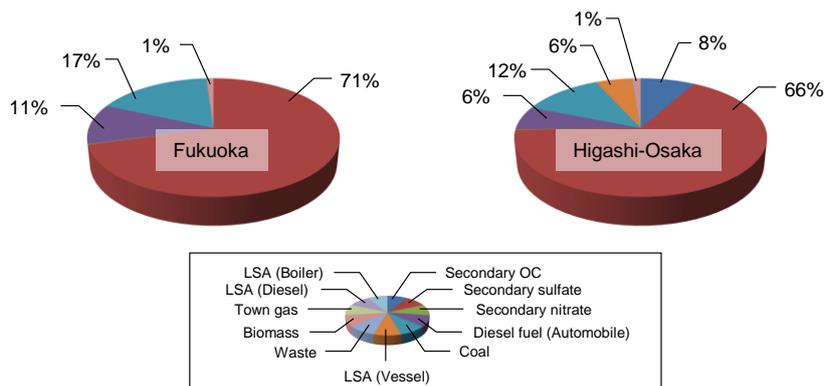
表(2)-8 CMBモデル解析に供した発生源プロファイル

Species	Concentration (%)										
	LSA Boiler ¹⁾	LSA Diesel ¹⁾	Town gas ¹⁾	Biomass ¹⁾	Waste ¹⁾	LSA Vessel ²⁾	Coal ³⁾	Diesel fuel Automobile ⁴⁾	Secondary nitrate ⁵⁾	Secondary sulfate ⁶⁾	Secondary OC ⁷⁾
NH ₄ ⁺	4.6	0.43	0.068	0.0	0.17	0.77	1.8	0.49	22.5	27.3	0.0
K ⁺	0.042	0.010	0.37	16	4.9	0.073	0.52	0.032	0.0	0.0	0.0
Cl ⁻	0.0	0.0010	0.16	4.1	21	0.080	0.89	0.043	0.0	0.0	0.0
NO ₃ ⁻	0.063	0.015	0.020	0.61	0.043	0.0	0.69	0.24	77.5	0.0	0.0
SO ₄ ²⁻	53	2.1	0.45	13	11	2.1	29	1.1	0.0	72.7	0.0
OC	5.5	26	49	14	2.2	15	27	26	0.0	0.0	100.0
Char-EC	0.0	0.0	0.22	6.5	3.1	28	2.1	3.8	0.0	0.0	0.0
Soot-EC	4.2	55	1.4	1.2	0.18	42	1.6	56	0.0	0.0	0.0
V	0.010	0.032	0.0036	0.00086	0.0010	0.083	0.079	0.00073	0.0	0.0	0.0
Cr	0.16	0.26	0.81	0.053	0.051	1.2	0.026	0.0	0.0	0.0	0.0
Mn	0.024	0.028	0.096	0.033	0.058	0.11	0.12	0.0043	0.0	0.0	0.0
Fe	1.3	1.2	4.0	0.66	0.80	3.9	3.6	0.11	0.0	0.0	0.0
Cu	0.0079	0.0085	0.043	0.033	0.18	0.0	0.090	0.0061	0.0	0.0	0.0
Zn	0.067	0.092	0.072	0.20	1.7	0.15	0.31	0.074	0.0	0.0	0.0
As	0.00084	0.0029	0.0079	0.0029	0.0048	0.0	0.0025	0.00057	0.0	0.0	0.0
Rb	0.00015	0.000074	0.0016	0.051	0.019	0.0	0.0034	0.0012	0.0	0.0	0.0
Sb	0.00017	0.0018	0.0019	0.0015	0.014	0.0	0.011	0.0064	0.0	0.0	0.0
Pb	0.0028	0.0050	0.0035	0.021	0.19	0.0	0.055	0.0050	0.0	0.0	0.0

¹⁾ Obtained from this work, ²⁾ Cited from Tokyo Met., 2011, ³⁾ Cited from EPA Speciate #4373 (Coal Combustion), ⁴⁾ Cited from EPA Speciate #3518, #3878, and #4845 (Diesel Exhaust), ⁵⁾ Defined as NH₄NO₃, ⁶⁾ Defined as (NH₄)₂SO₄, ⁷⁾ Defined as Total Organic Carbon

b 同期観測⑤（夏季）

福岡および東大阪における夏季の高濃度エピソードに対してCMBモデルを適用したところ、観測値をよく再現できる（ R^2 値：福岡0.97、東大阪0.88、 χ^2 値：福岡0.20（ $\varphi=13$ ）、東大阪1.39（ $\varphi=10$ ））解が得られた。%Mass値（Calculated total mass / Measured total mass）は僅かに過大（福岡108.7%、東大阪：105.7%）であったが、良好な解析結果であるといえる。図(2)-16に夏季の高濃度エピソードに対するCMBモデル解析の結果を示す。



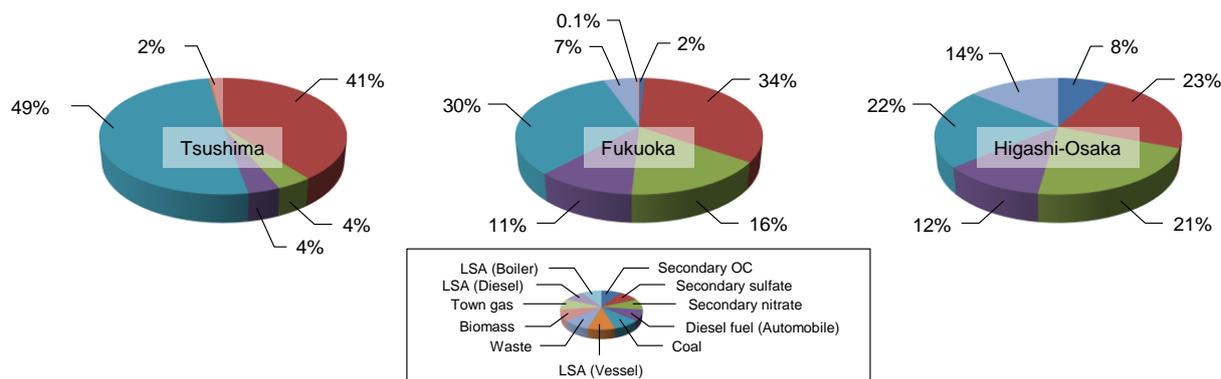
図(2)-16 CMBモデルによって推定されたPM_{2.5}高濃度時の発生源寄与率（同期観測⑤）

福岡および東大阪の両地点とも、Secondary sulfateが主たる高濃度化の要因であり、PMFモデルによる解析結果（図(2)-9）と同様の傾向であった。しかしながら、寄与率の推定値には若干の相違が見られた。福岡の結果について比較してみると、PMFモデルではF2（Sulfate + Oil）の寄与率が87%を占めていたが、CMBモデルではSecondary sulfateとして71%が割り当てられたものの、A重油セクターの寄与は割り当てられなかった。また、PMFモデルではF5（Sulfate + Coal）の寄与率は2%であったが、CMBモデルでは石炭セクターの寄与率は大きく17%を占めた。このように、PMFモデルとCMBモデルではSulfateの分配に若干の違いが見られた。CMBモデルで割り当てられたSecondary sulfate、A重油セクター、石炭セクターの寄与率を合算すれば、PMFモデルで割り当てられたF2（Sulfate + Oil）とF5（Sulfate + Coal）の合算値に概ね一致した。

東大阪の結果について比較してみると、PMFモデルではF2（Sulfate + Oil）の寄与率が87%を占めていたのに対し、CMBモデルではSecondary sulfateとして66%、A重油セクター（LSA Vessel）が6%となり、CMBモデルの方が若干過小ではあるが類似した結果となった。CMBモデルではこの過小分を石炭（12%）に割り当てており、これはPMFによるF5（Sulfate + Coal）の寄与率6%よりも過大であった。この傾向は、福岡の結果と同様であった。

c 同期観測⑦（冬季）

冬季の高濃度エピソードに対しても、CMBモデルによって観測値をよく再現できる（ R^2 値：対馬0.79、福岡0.81、東大阪0.80、 χ^2 値：対馬1.61（ $\varphi=12$ ）、福岡2.63（ $\varphi=10$ ）、東大阪2.92（ $\varphi=11$ ））解が得られた。%Mass値はやや過大（対馬125.7%、福岡112.9%、東大阪：113.1%）であったが、概ね良好な解析結果であるといえる。図(2)-17に冬季の高濃度エピソードに対するCMBモデル解析の結果を示す。



図(2)-17 CMBモデルによって推定されたPM_{2.5}高濃度時の発生源寄与率（同期観測⑦）

先に述べたように、大局的に見ると同期観測⑦では対馬、福岡、東大阪におけるPM_{2.5}の推移は類似した挙動を示していたが、因子分析では地点によって汚染の要因に違いが見られていた（図(2)-6(a)参照）。また、PMFモデルによる解析結果からも、PM_{2.5}質量濃度の上昇要因が地点によって大きく異なることが示された（図(2)-10(a)参照）。この傾向は、CMBモデルによる解析結果でも一貫していた。PMFモデルでは、F5（Sulfate + Coal）の寄与率が対馬では50%を占めていたが、福岡、東大阪ではそれぞれ27%、22%に減衰した。同様の傾向はCMBモデルでも見られ、石炭の寄与率が対馬では49%と推定されが、福岡、東大阪では30%、22%と減少している。また、PMFモデルによる解析では、福岡や東大阪において都市汚染を起源とするF4（Nitrate）（福岡13%、東大阪16%）やF6（Chloride）（福岡7%、東大阪19%）の寄与が増大したことが示されたが、CMBモデルでもSecondary Nitrate（福岡16%、東大阪21%）や廃棄物（Cl-を指標とする）の寄与が増大（福岡7%、東大阪14%）していた。

PMFモデルによる解析と同様の考え方にに基づき、石炭の寄与を越境大気汚染のトレーサーと仮定し、対馬の発生源寄与率（図(2)-17）を越境大気汚染のプロファイルに見立てて福岡のデータに対する越境大気汚染と国内汚染の寄与率を推定した。その結果、越境大気汚染および国内汚染の寄与率はそれぞれ62%および38%と推計された。同期観測⑦は越境大気汚染の影響を受ける期間であったが、PMFモデルによる推定結果（55%：45%）と平均化してラフに考えると、福岡で観測されたPM_{2.5}の4割程度は国内汚染によるものであったことになる。この期間のPM_{2.5}質量濃度の最大値が約40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったことを考慮すると、最大で16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当の国内発生源の寄与があったことを意味する。このように、都市部においては国内発生源の対策（発生源寄与率を見ると特に冬季においてはNitrateに対する対策）も必要であるといえる。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

これまで、大陸からの越境大気汚染の寄与と国内汚染の寄与の分別が期待されてきたが、本研究では半定量的ではあるが複数のリセプターモデルにより両者の寄与を分別することができた。また、CMBモデルに必要な発生源プロファイルについて、主要な5つの発生源セクターのプロファイルを更新することができた。これにより、CMBモデル解析の精度向上に寄与した。

(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>

PM_{2.5}環境基準超過の要因となった過去の高濃度エピソードについて、本研究ではその主たる要因と発生源寄与を明らかにすることができた。また、国内汚染への対応として、夏季では二次生成の原因となるPO対策、冬季では都市におけるNitrate対策の必要性を示すことができた。以上の成果は、我が国における今後のPM_{2.5}低減策を立案する上での基礎資料となる。また、本研究において更新した発生源プロファイルは、PM_{2.5}の発生源解析を目的とした様々な研究において利用することができ、行政が実施しているモニタリング調査等においてもより精密な発生源寄与評価につながる可能性がある

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）>

特に記載すべき事項はない。

<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) 飯島明宏, 山本勝彦, 山本重一, 谷口延子, 秋山雅行, 山崎敬久, 長谷川就一, 三田村徳子, 長田健太郎, 田村圭, 家合浩明, 佐川竜也, 菅田誠治, 大原利眞: 第53回大気環境学会年会 (2012)
「多変量解析によるPM_{2.5}高濃度イベントの解釈」
- 2) 飯島明宏, 菅田誠治, 大原利眞: 第53回大気環境学会年会 (2012)
「各種発生源から大気に排出される粒子状物質の化学組成プロファイリング」
- 3) 菅田誠治, 板野泰之, 飯島明宏, 山本勝彦, 山本重一, 谷口延子, 秋山雅行, 大原利眞, 山神真紀子, 山崎敬久, 長谷川就一, 三田村徳子, 長田健太郎, 田村圭, 家合浩明, 佐川竜也: 第53回大気環境学会年会 (2012)
「全国の環境研究機関の有機的連携によるPM_{2.5}汚染の実態解明」
- 4) 飯島明宏: 第39回酸性雨問題研究会シンポジウム (2013)
「PMFモデルを用いた大気エアロゾルの発生源寄与解析」
- 5) 飯島明宏, 池盛文数, 長谷川就一, 菅田誠治: 第54回大気環境学会年会 (2013)

「PM_{2.5}発生源寄与評価の現状と展望」

- 6) Nakajima K. and Iijima A. : 8th Asian Aerosol Conference (2013)
“Clarification of the predominant factors of high PM_{2.5} pollution in Japan”
- 7) 飯島明宏 : 第29回全国環境研究所交流シンポジウム (2014)
「リセプターモデルを用いたPM_{2.5}の発生源寄与解析」
- 8) Iijima A. and Sugata S. : International Aerosol Conference 2014 (2014)
“Source Apportionment of PM_{2.5} at the Western Japan by Positive Matrix Factorization” (accepted)

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

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

- 1) 飯島明宏. 各種発生源から大気に排出される粒子状物質の化学組成プロファイリング. 平成24年度地方環境研究所との共同研究ミーティング, (2012).
- 2) 飯島明宏. PM_{2.5}の発生源はどこまで解明できるか? -リセプターモデルによる挑戦-. プラズマ分光分析研究会2013筑波セミナー, (2013).
- 3) 飯島明宏. PM_{2.5}の発生源解析 -因子分析およびPSCF解析による国内汚染/越境汚染の識別-. 平成25年度地方環境研究所との共同研究ミーティング, (2013).
- 4) 飯島明宏. PM_{2.5}の発生源を探る -観測からモデル化へ、モデル化から政策へ-. 平成25年度さいたま市健康科学研究センター研修会, (2014).

8. 引用文献

- Efron, B. and Tibshirani, R.J. An introduction to the bootstrap. Chapman and Hall, NY, 1993.
- Harrison, R.M., Jones, A.M., Lawrence, R.G. A pragmatic mass closure model for airborne particulate matter at urban background and roadside sites. *Atmospheric Environment*, **37**, 4927-4933, 2003.
- Itano, Y., Bandow, H., Takenaka, N., Saitoh, Y., Asayama, A., Fukuyama, J. Impact of NO_x reduction on long-term ozone trends in an urban atmosphere. *Science of the Total Environment*, **379**, 46-55, 2006.
- Paatero, P. and Tapper, U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, **5**, 111-126, 1994.
- Wang, Y.Q., Zhang, X.Y., Draxlar, R.R. TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data. *Environmental Modelling & Software*. **24**, 938-939, 2009.

Watson, J.G. Chemical element balance receptor model methodology for assessing the source of fine and total particulate matter in Portland, Oregon. Ph.D. dissertation. Oregon Graduate Center, Beaverton, OR, 1979.

Watson, J.G., Cooper, J., Huntzicker, J. The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model. *Atmospheric Environment*, **18**, 1347-1355, 1984.

(3) VOC汚染実態と排出インベントリの評価

大阪市立環境科学研究所

調査研究課

板野泰之

平成23～25年度累計予算額：2,570千円（うち、平成25年度予算額：700千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

PM_{2.5}の主要成分である二次有機エアロゾルに着目し、その前駆物質であるVOCの環境中での動態を解明と、新たな発生源の探索を目的とした観測を行った。有害大気汚染物質モニタリングに用いられるキャニスターGC/MSシステムを応用し、VOC組成を高時間分解能で連続的に観測できるシステムを作成し、国内の多地点で観測を実施した。同時に、自治体で立ち入り可能な発生源施設にて排出ガスをサンプリング、その成分組成を調べた。これらの結果よりVOCの挙動を解析し、発生源の推定およびエアロゾル生成能について考察した。

一般廃棄物焼却工場の排出ガス中には顕著な濃度を示すVOCは検出されなかった。一方、廃棄物最終処分場のガス抜き管からは高濃度のVOCが検出され、特に炭素数が9を超える高沸点の炭化水素と考えられるVOC成分が高い比率で検出された。小規模飲食店の敷地境界からは、アルコールやアルデヒドといった含酸素系のVOCが高濃度で検出された。

環境中のVOC組成の連続観測を実施した結果、日内変動が極めて小さい成分がある一方で、明確な日内変動パターンを示す成分が認められた。SAPRC99において同じカテゴリに分類されているVOC成分であっても、変動パターンが異なる成分が存在する可能性が示唆された。PMFモデルを用いた解析では、有機系溶剤との関係が示唆される因子からの寄与がSOA生成能に対して強いことが示唆された。

[キーワード]

VOC、連続測定、二次有機エアロゾル、PM_{2.5}、発生源

1. はじめに

平成21年9月、微小粒子状物質（PM_{2.5}）に係る環境基準が公示された。また、近年ではPM_{2.5}が著しく高濃度となる現象が社会的な関心を集めており、高濃度時には注意喚起を発出するといった新たな対応が始まった。PM_{2.5}は多様な化学成分の複合体である。揮発性有機化合物（VOC）の光化学反応で生成する二次生成有機エアロゾル（SOA）は、PM_{2.5}の主要な構成成分であることが知られている。PM_{2.5}の大気濃度を予測してその削減対策を考えるためには、SOAの前駆物質であるVOCの環境中での挙動を予測することが求められる。しかしながら、現段階ではVOCの環境中での挙動や、そのSOAへの変換過程に関する情報は乏しい¹⁾。一方、VOCについては平成18年の大気汚染防止法の改正で排出規制が強化されるなど、発生源においても変化が生じていると考えられる。このため、発生源におけるVOCの排出実態の変化や、それに伴い従来注目されてこなかった発生源の寄与が相対的に大きくなる可能性がある。このような観点からも、発生源におけるVOCの排出実

態を調査することは重要であると考えられる。

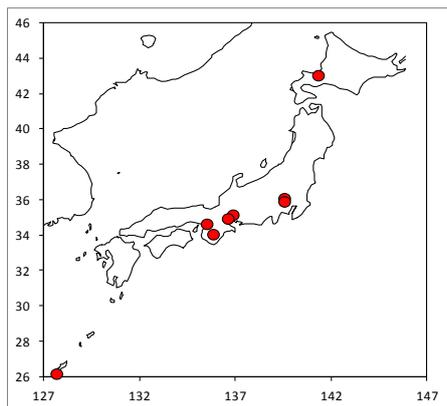
各自治体では、有害大気汚染物質のモニタリング調査を定期的に行っていることから、VOCの測定機器を保有している場合が多い。本研究では、PM_{2.5}汚染に関して情報の少ないVOCに焦点を当て、既存の機器を活用してVOCの汚染実態や発生源調査を実施する方法を検討した。また、VOC組成の高時間分解能観測を実施してその解析を実施するとともに、化学輸送モデルとの比較を行いモデルの再現性を向上するための情報を得ることを試みた。

2. 研究開発目的

本研究では、PM_{2.5}の主要成分であるSOAの前駆物質であるVOCに着目し、その組成を高い時間分解能で観測することで環境中での動態を解明すると共に、自治体で立ち入り可能な発生源施設における排出ガスの調査を行い、新たなVOCの排出施設を探索することを目的とした。VOC組成の高時間分解能観測データをレセプターモデルを用いて解析し、その発生源や寄与を評価するとともに、SOA生成能についても評価することを試みた。更に、化学輸送モデルと比較し、化学輸送モデルにおけるSOAの再現性の向上に資する知見を得ることを試みた。

3. 研究開発方法

本サブテーマにおいては、VOCの汚染実態を解明するために環境大気中のVOC組成の高時間分解能観測と、VOCの排出インベントリ（発生源）調査を実施し、VOCの環境中での挙動を解析するとともに、レセプターモデルによる発生源寄与解析を実施した。VOC組成の高時間分解能観測では、有害大気汚染物質モニタリングに用いられるキャニスタ-GC/MSシステムを用い、大気試料を直接濃縮する手法を考案し、同システムを用いて環境中のVOC組成を1～2時間程度の時間分解能で24時間の連続観測を実施した。同様な機器を保有する機関に協力を募り、全国の複数地点（図(3)-1）において観測を実施した。VOCの排出インベントリでは、自治体が立ち入り可能な施設として一般廃棄物焼却工場排出ガス、廃棄物最終処分場放出ガス、小規模飲食店敷地境界ガス、家庭用浄化槽ばっ気ガス、塗装工場を調査した。6 Lまたは1 Lのステンレスキャニスタを用いて発生源大気を採取し、キャニスタ-GC/MSシステムによりVOC組成を調査した。これらの結果を総合し、VOC組成の環境中での挙動を解析し、シミュレーションにおけるVOC分類（表(3)-1）と比較することを考えた。また、PMFモデルを用いて発生源寄与解析を実施し、GrosjeanらによるVOC組成のFractal Aerosol Coefficient (FAC)²⁾を用いてVOCのエアロゾル生成能を評価した。



図(3)-1 VOC連続測定実施地点.

表(3)-1 VOCのSAPRC99による分類とエアロゾル生成能

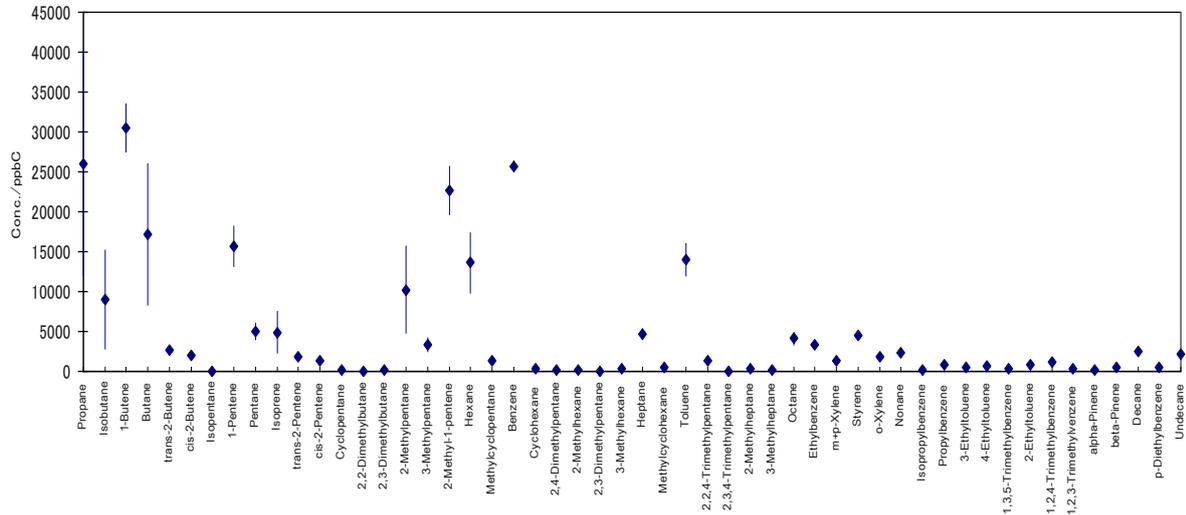
VOC	SAPRC99 Lump Gp	Fractional aerosol coefficient*
<i>alkane</i>		
Methane	CH4	0
Ethane	ALK1	0
Propane	ALK2	0
<i>n</i> -Butane	ALK3	0
<i>n</i> -Pentane	ALK4	0
<i>n</i> -Hexane	ALK4	0
<i>n</i> -Heptane	ALK5	0.06
<i>n</i> -Octane	ALK5	0.06
<i>n</i> -Nonane	ALK5	1.5
<i>n</i> -Decane	ALK5	2.0
<i>n</i> -Undecane	ALK5	2.5
<i>n</i> -Dodecane	ALK5	3.0
<i>alkene</i>		
Ethylene	ETHE	0
Propylene	OLE1	0
1-Butene	OLE1	0
1-Pentene	OLE1	0
Isobutene	OLE1	0
Isoprene	ISOP	0
<i>alkyne</i>		
Acetylene	ALK2	0
<i>aromatic</i>		
Benzene	ARO1	0
Toluene	ARO1	5.4
<i>o</i> -Xylene	ARO2	5.0
<i>m</i> -Xylene	ARO2	4.7
<i>p</i> -Xylene	ARO2	1.6
Ethylbenzene	ARO2	5.4
1,2,3-Trimethylbenzene	ARO2	3.6
1,2,4-Trimethylbenzene	ARO2	2.0
1,3,5-Trimethylbenzene	ARO2	2.9
<i>o</i> -Ethyltoluene	ARO2	5.6
<i>m</i> -Ethyltoluene	ARO2	6.3
<i>p</i> -Ethyltoluene	ARO2	2.5
<i>n</i> -Propylbenzene	ARO1	1.6
Isopropylbenzene	ARO1	4.0

4. 結果及び考察

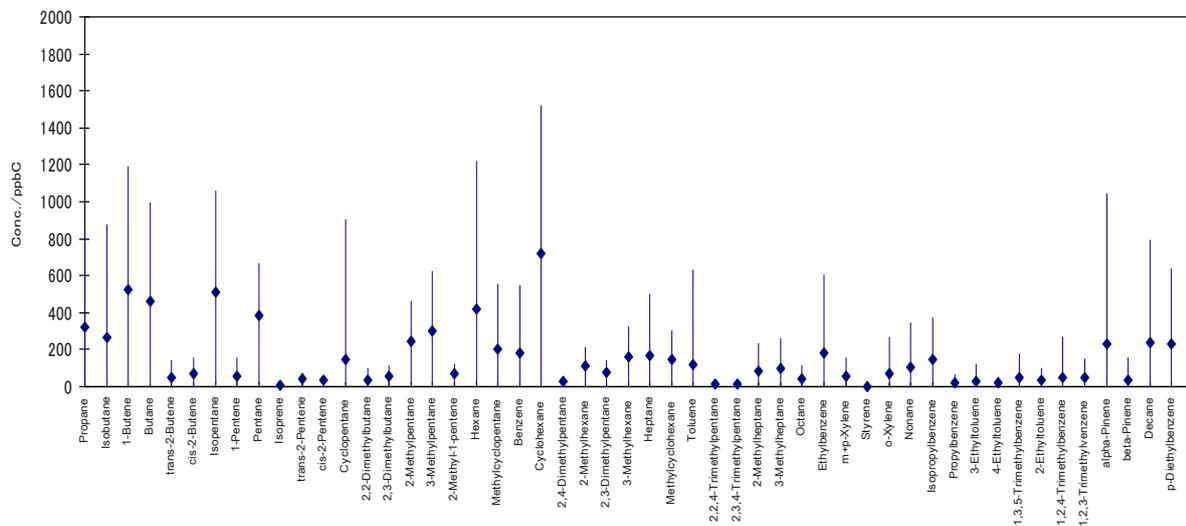
(1) VOC発生源調査

今回調査した一般廃棄物焼却工場の煙道ガス中には顕著な濃度を示すVOC成分は検出されなかった。一方、小規模飲食店の敷地境界ガス中には炭素数の比較的小さいVOC類が高濃度で検出され（図(3)-2）、標準ガスに含まれない成分のMSスペクトルより、アルケン類、アルデヒド類、アルコール類などが比較的高濃度で存在していると推定された。また、最終処分場のガス抜き管からは多様なVOCが検出された（図(3)-3）。トルエンを代表として最終処分場からの放出フラックスを見積もったところ、0.003–4.6 g/dayと算出された。調査した最終処分場のうち一方は1987年までに埋め立てが終了しており、他方は現在も埋め立てが進行中

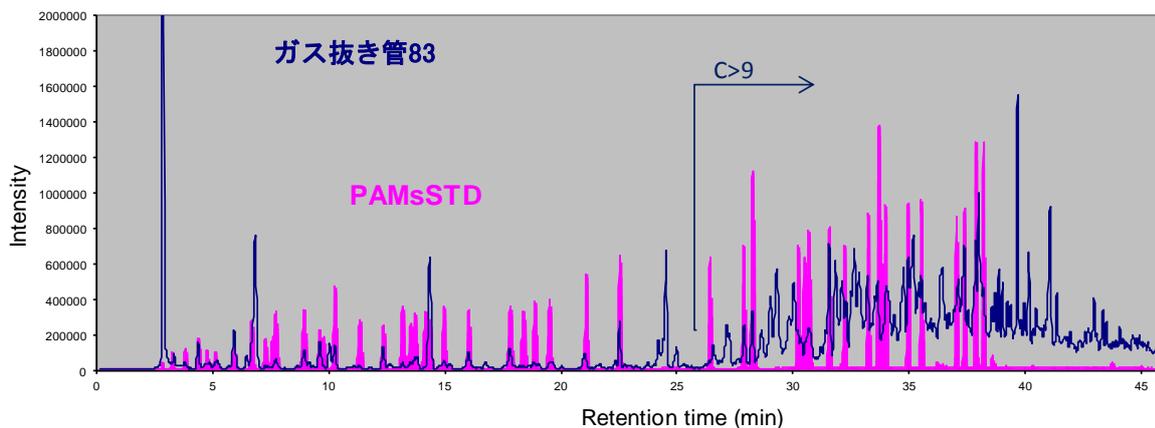
という違いがあったが、炭素数が9を越えると考えられる高沸点の炭化水素が多く含まれているという共通した特徴が得られた(図(3)-4)。また、それらの成分の多くは今回用いた標準ガス(PAMs58成分)に含まれないものであった。同時に測定した周辺大気試料においても類似のクロマトグラムが得られたことから、最終処分場からの放出ガスは周辺の大気質に影響を及ぼしていることが示唆された。



図(3)-2 小規模飲食店敷地境界のVOC濃度



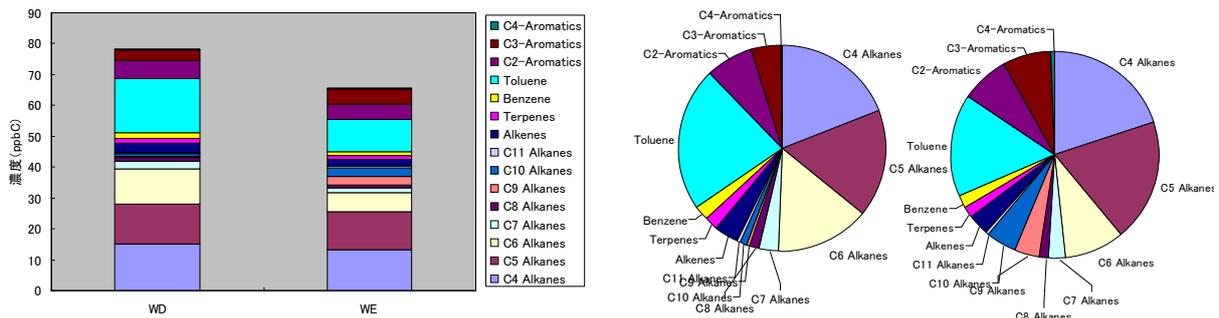
図(3)-3 最終処分場ガス抜き管のVOC濃度



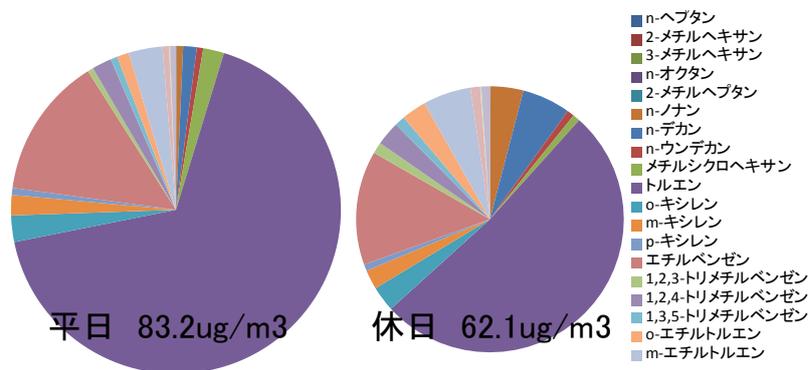
図(3)-4 最終処分場ガス抜き管試料のクロマトグラム。標準ガスの測定結果をあわせて表示している。

(2) 環境中のVOC成分の挙動

キャニスタ-GC/MSシステムを応用した測定法の基礎検討を行った。キャニスタ取付け部にT字コネクタを接続し、その一方には1/4inchテフロン管、他方には吸引ポンプを接続した。吸引ポンプを稼働させることによりテフロン管内部のデッドボリュームを大気試料でパージしながら、大気試料を直接吸引・濃縮できるシステムを作成できた。このシステムにより、①50Lの液体窒素で1時間毎連続24時間以上の測定が可能であること、②本業務で用いる直接濃縮法と、キャニスタ捕集法との間で測定値に顕著な差は認められないこと、③キャニスタ法による24時間採取試料と直接濃縮法に1時間後との24時間連続測定の平均値とはよく一致すること、などを確認することができた。キャニスタ法ではキャニスタの保存性や回収率などの因子を考慮する必要があるため、直接濃縮法を用いる利点があると考えられた。本システムを用い、2012年6月、8月および11月の平日と休日に一度ずつ1~2時間毎の24時間連続測定を実施した。塩素系のVOCでは、大気中の寿命が長く発生源がないテトラクロロメタン(C_2Cl_4)などは明確な日内変動パターンが認められなかった。一方、トリクロロエチレン(C_2HCl_3)やテトラクロロエチレン(C_2Cl_4)など大気への放出実態がある成分は変動が大きかった。植物から放出されることが知られているイソプレン、 α -および β -ピネン($C_{10}H_{18}$)は夜間に相対的に高濃度となる傾向が認められた。芳香族系VOC類についてはその成分によって濃度レベルや変動パターンが大きく異なり、異なる種類の発生源の影響を受けていると考えられた。図(3)-5には平日と休日におけるVOC組成の違いを例示する。VOCの積算濃度では、平日よりも休日に濃度が低下していた。平日と休日で濃度や比率の変化が大きかった成分としては炭素数6のアルカンおよびトルエンなどが挙げられ、何れも休日に濃度が低下した。一方、炭素数9の炭化水素や3炭素置換の芳香族炭化水素については休日に濃度が増加した。炭素数4、5のアルカンについては濃度や組成比には大きな変化が認められなかった。



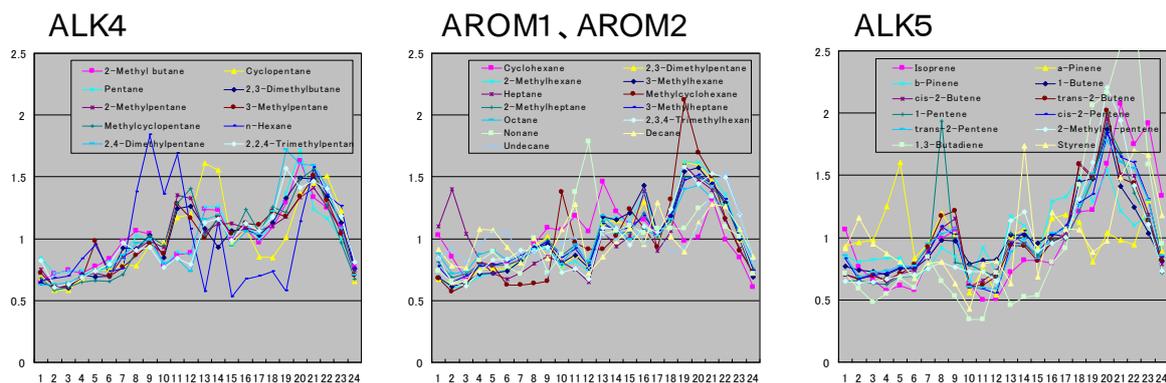
図(3)-5 平日と休日のVOC濃度(左)および組成比率(右)の比較。(名古屋市)



図(3)-6 平日と休日によるVOCのエアロゾル生成能の違い(名古屋市)。

VOCはその組成によって粒子生成能が大きく異なることが知られている。そこで、VOC濃度に Grosjeanらの報告に基づく各VOC成分のエアロゾル生成能(FAC)を乗ずることでVOC生成能を概算し、その平日と休日の比較を行った。図(3)-6に示す通り、エアロゾル生成能に対してはトルエンの寄与が最も大きく、エチルベンゼンが続いた。今回の概算では、芳香族炭化水素の寄与が大きかった。また、休日にはエアロゾル生成能が低下しており、その低下の要因としてもトルエン濃度の低下が大きく寄与していた。

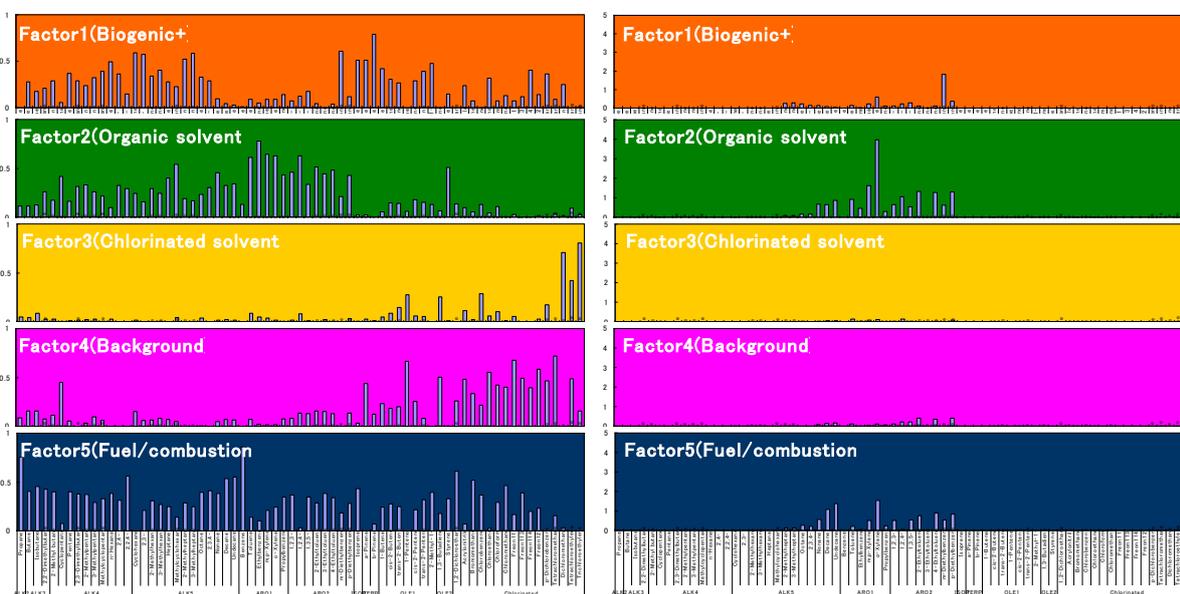
図(3)-7に、SAPRC99にてALK4、AROM1、2、ALK5に分類されているVOCの日内変動パターンを示す。AROM1、2は主に芳香族VOCであるが、これらの変動パターンは成分によらずよく一致していた。一方、ALK4(主にC5-C6アルカン)ではn-ヘキサンの変動パターンが大きく異なるなど、同一の分類に配されるVOC成分の中でも挙動が異なるものがあることが明らかとなった。



図(3)-7 SAPRC99のLump Groupにより分類したVOC組成の日内変動パターン

(3) PMFモデルによるVOCの発生源寄与推定

大阪市におけるVOC組成の観測結果に対し、PMF法を適用してVOCの発生源寄与推定を実施したところ、5つの因子が抽出された。因子1はイソプレンや α -、 β -ピネンの寄与が大きかったことから植物起源との関連が示唆された。因子2は特に芳香族系VOCの寄与濃度が大きかったことから、有機系溶剤との関連が考えられた。以下、因子3はトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの寄与濃度が大きかったことから塩素系の溶剤、因子4はフロン類などの寄与濃度が大きかったことからバックグラウンド大気、因子5は低沸点炭化水素の寄与から燃料および燃焼との関連が示唆された。図(3)-8に抽出された5因子のプロファイルを示す。



図(3)-8 PMF法により抽出された5因子の寄与濃度(左)およびエアゾル生成能(右)プロファイル。

図(3)-8には、PMF法により抽出された各因子のVOC成分の寄与濃度に対し、FACを乗ずることによって算出したSOA生成ポテンシャルのプロファイルをあわせて示した。この結果、SOA生成に対

しては有機系溶剤との関連が示唆された因子2の寄与がもっとも大きくなった。このほか、平日よりも休日においてSOAポテンシャルは低下し、トルエン濃度の変化がその主要な要因であることなどが明らかとなった。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

PM_{2.5}の挙動を考える上で、二次有機エアロゾルとその前駆物質であるVOCの関係は最大の関心の一つである。本研究では、特に国内では知見が限られているVOC組成の連続観測について、多くの自治体が保有している分析機器を応用することで実施できる可能性を示した。また、化学輸送モデルでは二次有機エアロゾルの再現性が問題となっているが、その前駆物質であるVOCの挙動がモデルにおいて表現できていない可能性を示唆した。今後、モデルとのさらなる比較を実施し、モデルにおける二次有機エアロゾルの再現性の改善をめざす。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

- 1) 環境省からの委託により日本環境衛生センターが実施した、フロンを含むVOCの自動測定方法等についての学識経験者等のヒアリングを受け、連続測定法に関する技術情報や問題点などの知見を提供した（2014年3月7日）。
- 2) 環境省「常時監視に関する事務処理基準の改正に向けたPM_{2.5}測定値等に関する検討会」の委員を受嘱し、本課題において得られた知見を提供した（2014年1月-3月）。

<行政が活用することが見込まれる成果>

二次有機エアロゾルはPM_{2.5}の主要成分の一つであることがわかっている。その前駆物質であるVOCについて、国内では観測データが乏しく、シミュレーション等への入力データも十分でない。本研究では多くの自治体が保有する分析機器でVOCの連続観測を実施できることを示した。VOCの連続観測データの蓄積に活用されることが期待される。

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) 板野泰之、大原利眞、山神真紀子、大野隆史、長田健太郎、武直子、菅田誠治：大気環境学会誌，48，154-160（2013）。
「2011年度の連続測定結果に基づく全国的なPM_{2.5}汚染の状況解析」

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 板野泰之：日中環境産業 48, 38-42 (2012)
「地方自治体の連携によるPM_{2.5}調査研究の実際」

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 板野泰之、菅田誠治、大原利眞：第53回大気環境学会年会（2012）
「特殊な発生源からのVOC排出実態調査」
- 2) 板野泰之、植田明子、辻本賢太、紀本岳志：第53回大気環境学会年会（2012）
「PM_{2.5}質量および成分の時間値連続測定に基づく大阪市の汚染特性の解析」
- 3) 菅田誠治、板野泰之、飯島明宏、山本勝彦、山本重一、谷口延子、秋山雅行、大原利眞、山神真紀子、山崎敬久、長谷川就一、三田村徳子、長田健太郎、田村圭、家合浩明、佐川竜也：第53回大気環境学会年会（2012）
「全国の環境研究機関の有機的連携によるPM_{2.5}汚染の実態解明」
- 4) 山本勝彦、中戸靖子、三田村徳子、山神真紀子、加藤三奈、西山 亨、高倉尚枝、平澤幸代、谷口延子、中坪良平、板野泰之、山本重一、菅田誠治、大原利眞：第53回大気環境学会年会(2012)
「2012年1月におけるPM_{2.5}高濃度時の濃度分布とその要因について」
- 5) 板野泰之、日置正、大原利眞：第54回大気環境学会年会（2013）
「PM_{2.5}自動測定機による1時間値の測定精度評価の試み」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

本研究として主催したものは無いが、一般対象のシンポジウムやセミナー等で本業務の成果を含む発表を行ったものについては（6）に記載する

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 朝日新聞(2013年3月6日、第2社会面、「PM_{2.5}ばらつく濃度 時間や天気次第 各地模索」)

(6) その他

- 1) 大阪大学大学院工学研究科と大気環境学会近畿支部一般市民向けシンポジウム『PM_{2.5}に関するシンポジウム』「PM_{2.5}汚染の実態」（2013年4月27日、キャンパスポート大阪、観客50人）：板野泰之
- 2) 大阪環境測定技術事業者協会 第30回環境測定技術事例発表会 「微小粒子状物質（PM_{2.5}）の越境大気汚染について」（2013年9月13日、大阪産業創造館、観客120人）：板野泰之

8. 引用文献

- 1) 伏見暁洋、森野 悠、高見昭憲、大原利眞、田邊 潔(2011). PM_{2.5}の実態解明に向けて— 最

- 近の研究と今後の課題 一, 大気環境学会誌 46 : 84-100.
- 2) Grosjean, D., and Seinfeld, J. H. (1989). Parameterization of the Formation Potential of Secondary Organic Aerosols, Atmos. Environ. 23:1733-1747.

(4) 東海・近畿地域におけるPM_{2.5}の都市汚染の機構解明

(地独) 大阪府立環境農林水産総合研究所

環境情報部環境調査グループ 山本 勝彦・中戸 靖子・西村 理恵

〈研究協力者〉

大阪市立環境科学研究所	板野 泰之
愛知県環境調査センター	梶田 奈穂子(平成23, 25年度)
	加藤 三奈(平成23, 24年度)
三重県保健環境研究所	西山 亨(平成23, 24年度)・高士 昇吾(平成25年度)
名古屋市環境科学調査センター	山神 真紀子
滋賀県琵琶湖環境科学研究センター	三田村 徳子
京都府保健環境研究所	平澤 幸代(平成23, 24年度)・高倉 尚枝(平成25年度)
京都市衛生環境研究所	吉井 克英(平成23年度)
(公財)ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター	中坪 良平・坂本 美徳
神戸市環境保健研究所	山路 章(平成23, 24年度)
岐阜県保健環境研究所	三原利之(平成25年度)
奈良県景観・環境総合センター	浅野 勝佳

平成23～25年度累計予算額：5,439千円（うち、平成25年度予算額：802千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

PM_{2.5}汚染については、これまで東アジア規模の広域移流の寄与が広く国民の関心を集めているが、国内における一次発生、二次生成の寄与も考慮する必要がある。本サブテーマでは、広域移流の寄与に加えて都市域での排出、生成の寄与も大きいと考えられる東海・近畿地域を対象とし、PM_{2.5}濃度や成分の空間相関、二酸化窒素、オキシダント濃度との比較、広域移流や特定の発生源の指標物質の挙動等をみることで、その汚染メカニズムの解明を行った。広域移流によると考えられる高濃度については、国内由来の寄与も伴う例が多く、広域移流の寄与の地域的時間的な変化の中に、国内由来による汚染が重なると考えられる。二次生成によると考えられる高濃度時は、PM_{2.5}濃度が不明瞭ながら日内変動を示す。また、PM_{2.5}中の硫酸イオンが光化学反応の指標項目と相関を示し、光化学生成と深い関係があると考えられる。

また、ライダー観測データとの比較では、地表付近の人為性エアロゾル後方散乱係数とPM_{2.5}中イオン成分濃度との間に相関が認められ、ライダー観測データを用いることで、PM_{2.5}の高さ方向の分布の推計に資することが明らかになった。

[キーワード]

PM_{2.5}、越境汚染、光化学生成反応、ライダー

1. はじめに

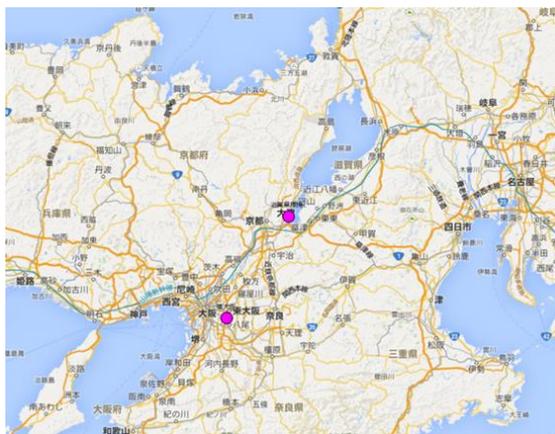
本サブテーマが対象としている東海・近畿地域は、越境汚染の影響を受けやすい地域であるとともに、大都市域、産業地域が集積し、さまざまな要因によるPM_{2.5}汚染の発生が考えられる地域である。この地域で、PM_{2.5}濃度測定とともに、PM_{2.5}中成分測定を高い時間分解能で行うことは、汚染の発生メカニズムに大きく資することとなる。このためには、当該地域自治体の常時監視データの活用が必要である。

また、本サブテーマでPM_{2.5}の測定を行ったサイトのうち、近畿大学(大阪府東大阪市)は、国立環境研究所によりライダー観測が行われているところである。このことにより、PM_{2.5}測定データとライダー観測データとの比較が可能となった。

2. 研究開発目的

本サブテーマでは、東海・近畿地域を対象とし、越境汚染、地域汚染の寄与、高濃度発生メカニズムの解明を行う。また、国立環境研究所が行っているライダー観測と同一地点でPM_{2.5}測定を行い、相互のデータを比較することにより、エアロゾルの高さ方向の分布の推計を行う。

3. 研究開発方法



図(4)-1 測定サイト(東大阪、滋賀)位置



図(4)-2 東大阪サイトと東大阪市西保健センター局

本サブテーマでは、全体研究で全国に設置された観測サイトのうち、東大阪(近畿大学、大阪府東大阪市)及び滋賀(琵琶湖環境科学研究センター、滋賀県大津市)の測定結果を中心として解析した。また、京丹後(京都府京丹後市)サイトの観測結果および東海・近畿地域の自治体の常時監視データをも用いた。東大阪市及び滋賀の観測サイトの地図をそれぞれ図(4)-1に示す。いずれも紀本電子工業株式会社製微小粒子状物質自動計測器により、質量濃度を常時測定するとともに、Thermo Fisher Scientific社製PM_{2.5}ローボリュームエアサンプラーにより、全体研究で設定した9つの期間(表(1)-3)にわたり、2週間ごと6時間間隔で捕集を行った。PM_{2.5}成分分析については、環境省大気中微小粒子状物質成分測定マニュアルの方法により分析を行った。

東大阪の濃度測定では、2012年5月23日から2013年4月3日まで、テープろ紙の送りを2時間ご

とにしたところ、偶数時刻の測定値に異常値が発生した。このため、この期間の東大阪サイトの濃度測定値については、奇数時刻のみを用いることとした。このことの妥当性の確認のため、以下の検定を行った。

テープろ紙を1時間送りとしていたすべての時期の全時刻と奇数時刻のみの濃度値について、データ間の等分散性としてF値、等平均性としてt値を用いた検定を行った。検定の結果、F値の有意確率0.939、t値の有意確率0.944の値が得られ、全時刻と奇数時刻のみの間の等分散性、等平均性が確認できた。このことから、奇数時刻のみを用いることが妥当であると判断した。

また、東大阪、滋賀の両サイトとも他の大気汚染項目の測定を行っていない。そこで、他の大気汚染項目との比較に当たっては、東大阪サイトでは、約2.5km北西にある常時監視局東大阪市西保健センターの測定結果を、滋賀サイトでは、同じ場所で測定した測定車の測定結果をそれぞれ用いることとした。東大阪市西保健センターの位置を図(4)-2に示す。

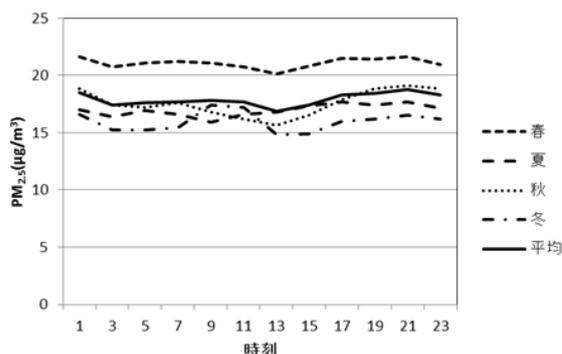
4. 結果及び考察

(1) 濃度測定値概説

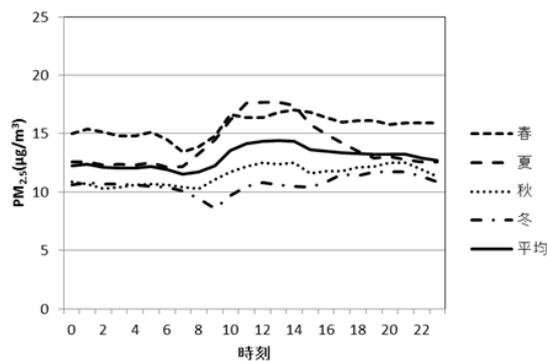
東大阪、滋賀における時間値濃度の日内変動を季節別に示したものが図(4)-3,4である。東大阪については、先に述べたテープろ紙送り時間の問題のため、全期間にわたって奇数時刻のみとしている。

概して日内変動は小さい。東大阪の濃度が概して高く、日内変動が小さい。滋賀は、昼間に高くなる傾向がある。両サイトとも、春の濃度が高い。滋賀では夏の昼間の濃度が高くなり、東大阪の夏を上まわっている。他の常時監視局(両サイトと同機種のもの)でも同様に日内変動が小さく、昼間に若干の増がみられる。

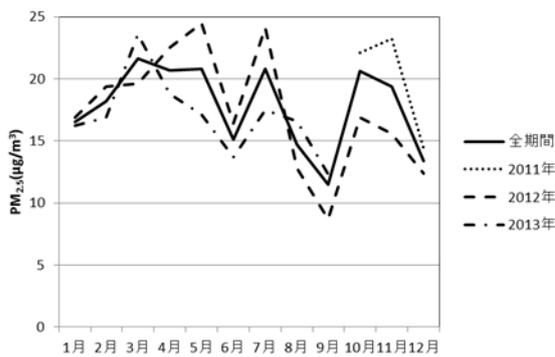
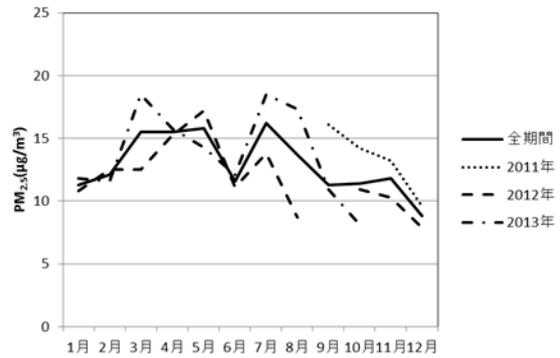
東大阪、滋賀の季節変動を図(4)-5,6に示す。いずれも春、夏、秋の3つのピークを示している。これは他の常時監視局と同様の傾向である。



図(4)-3 PM_{2.5}濃度日内変動(東大阪)



図(4)-4 PM_{2.5}濃度日内変動(滋賀)

図(4)-5 PM_{2.5}濃度年内変動(東大阪)図(4)-6 PM_{2.5}濃度年内変動(滋賀)

(2) PM_{2.5}の高濃度の要因と類型について

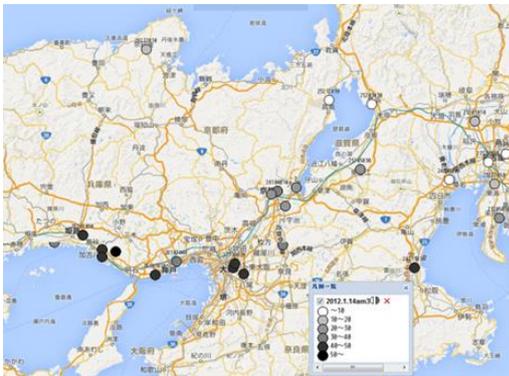
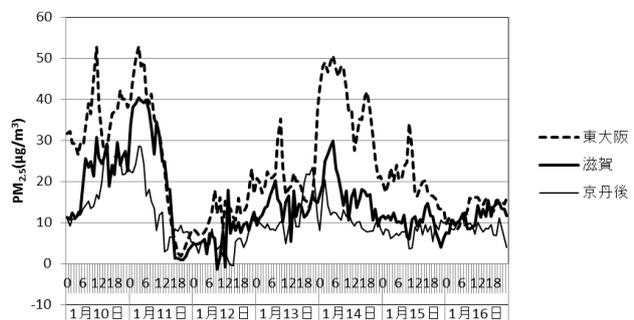
PM_{2.5}高濃度の要因としては、東アジア規模の広域移流(以下「広域移流」という)、地元での一次排出、地元大気中での二次生成が考えられる。

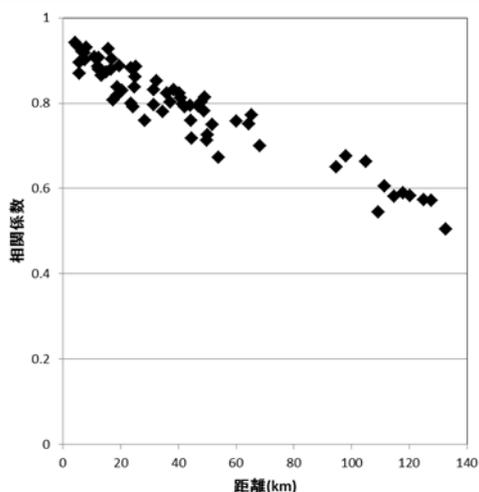
本研究では、同期観測期間のうち、重点解析期間(表(1)-5)にあわせて、①2012年1月10～16日、②2012年5月7～11日、③2012年7月25日～30日、④2013年1月28～2月2日の4事例の高濃度要因の解析を行った。4事例で広域移流のみを要因と考えられる事例はなく、①、②、④の期間は広域移流に一次排出が重なったものと考えられ、また、③の期間は二次生成を主な要因とするイベントと考えられたので、発生要因ごとに以下のように分類し、高濃度メカニズムの解析を行った。

1) 広域移流と一次排出

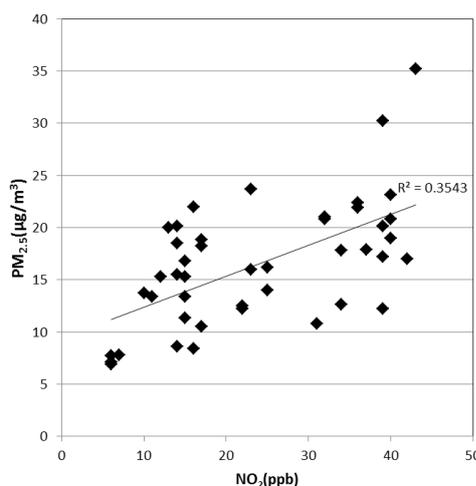
a 2012年1月

この時期は、同期観測期間に入る前から高濃度が発生した。図(4)-7に濃度分布を示す。広域にわたって高濃度が発生しているが、都市域の濃度が高くなっている。図(4)-8に観測サイトの1月10～16日のPM_{2.5}濃度の推移を示す。10～11日にかけてと、14日に濃度のピークがあり、13日にも小さなピークがみられる。

図(4)-7 東海・近畿地域PM_{2.5}濃度分布
(2012年1月10日16時)図(4)-8 東大阪、滋賀PM_{2.5}濃度経時
変化(2012年1月10～16日)



図(4)-9 常時監視局PM_{2.5}時間値濃度局間相関係数と局間距離(2012年1月10～16日)



図(4)-10 PM_{2.5}とOx濃度相関(東大阪2012年1月12, 13日)

この時期の気象条件は、日本付近は、大陸にある高気圧の勢力下にあり、等圧線の間隔が広い。広域移流が起こりやすいことは、後方流跡線解析の結果からも考えられる(図省略)。

測定局間の高濃度要因の違いをみるため、PM_{2.5}時間値濃度の局間相関をとり、局間距離との関係を考察した。この時期にPM_{2.5}の測定が行われていた京都府、大阪府の常時監視局12局の10～16日の時間値濃度の相関係数を縦軸に、局間距離を横軸にした散布図が図(4)-9である。局間距離が120kmをこえると相関が低くなるが、80km程度であれば、0.7以上の相関を示しており、かなり広範囲で同一要因による高濃度の発生が考えられる。

PM_{2.5}濃度と他の大気汚染項目との比較を行った。東大阪、滋賀では、二酸化窒素、オキシダント濃度との相関は見られない(図省略)。しかし、13日前後に現われる小さなピークのときは、二酸化窒素との相関がみられる(図(4)-10)。

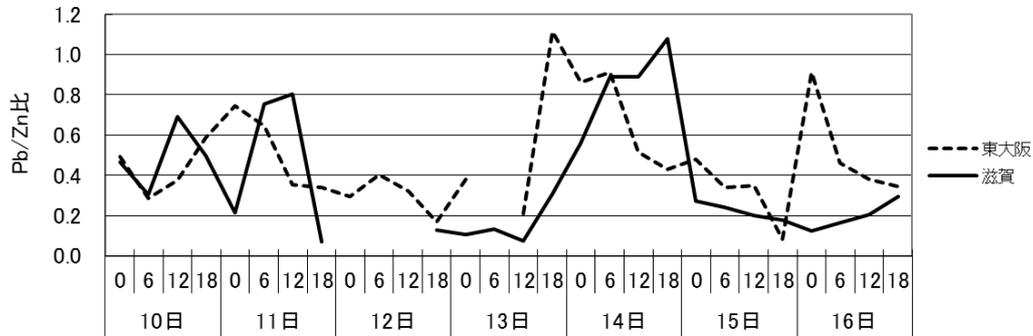
PM_{2.5}中成分のうち、広域移流の指標とされる鉛/亜鉛比の推移を図(4)-11に示す。PM_{2.5}濃度がピークを示す10～11日と14日に鉛/亜鉛比が高くなっており、これらの濃度ピークが広域移流を要因としていることが考えられる。

東大阪でのPM_{2.5}中イオン濃度の推移を図(4)-12に示す。本研究の同期観測期間が11日からであったため11～16日の推移となっている。通常みられるように、硫酸イオン濃度が高いが、13日に硝酸イオン濃度が上回る時がみられる。これは、図(4)-10に示した二酸化窒素との相関が高い時であり、一次排出の寄与が考えられる。

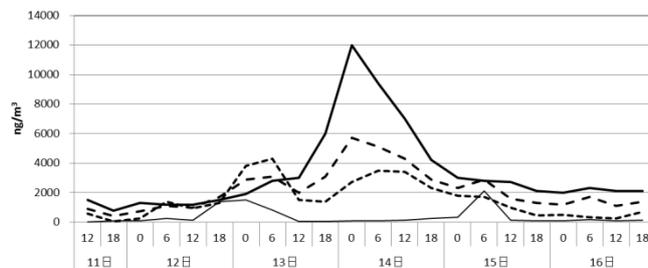
また、東大阪、滋賀に加え、京丹後と名古屋市(名古屋市環境科学調査センター、名古屋市南区)でのPM_{2.5}中硫酸イオン濃度測定値の比較を行った。本サブテーマでは、PM_{2.5}中成分の測定は6時間ごとに行っているが、京丹後は、12時間間隔の測定なので、12時間に平均して比較を行った。硫酸イオン濃度の11～16日の変化を図(4)-13に示す。名古屋以外はよく似た変動をしていることがわかる。東大阪、滋賀、京丹後の硫酸イオン濃度は、相関係数0.8程度の相関を示す。

以上のことから、この時期にみられる濃度ピークは、広域移流の寄与が大きいことが考えられ

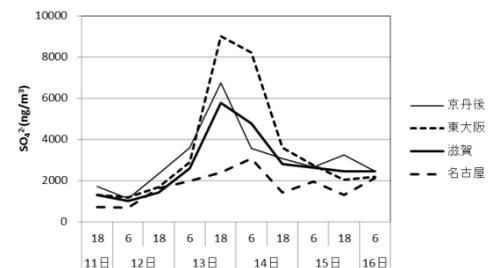
る。しかし、その寄与には、東海・近畿地域でも地域差がみられることがわかる。また、広域移流の寄与は時間的に変動し、広域移流の寄与が小さい時には、一次排出の寄与があらわれていることがわかる。



図(4)-11 PM_{2.5}中Pb/Zn比の推移(東大阪2012年1月10～16日)



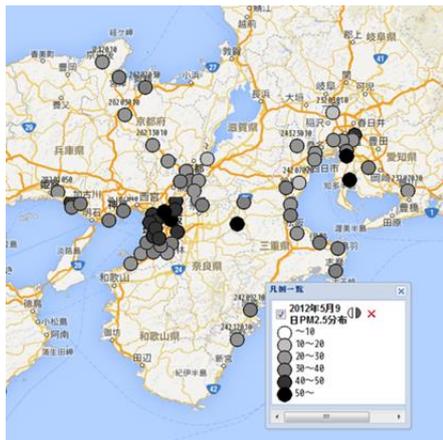
図(4)-12 PM_{2.5}中主要イオン濃度推移
(東大阪 2012年1月11～16日)



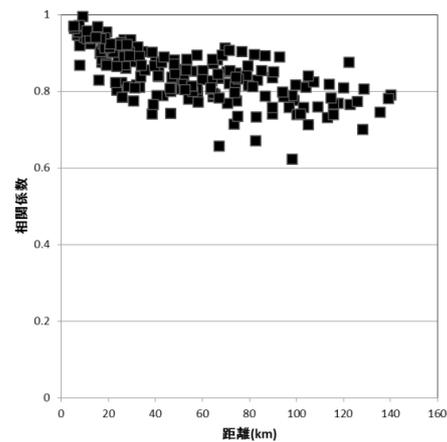
図(4)-13 東海・近畿観測地での
PM_{2.5}中SO₄²⁻濃度推移
(2012年1月11～16日)

b 2012年5月

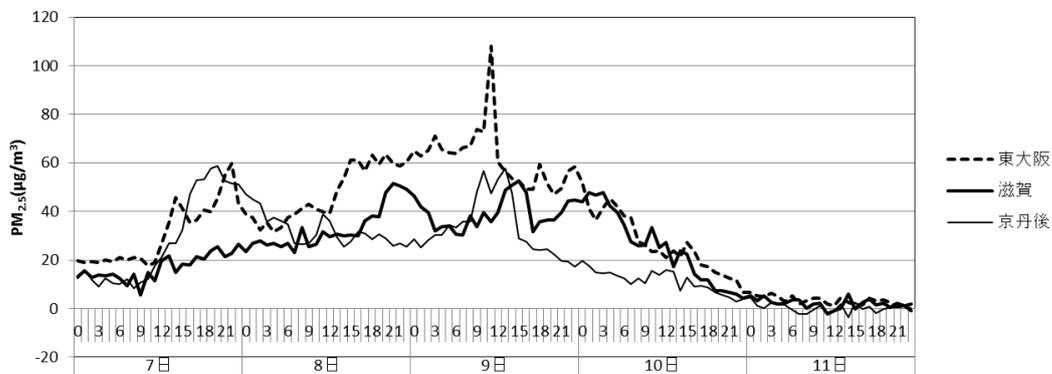
この時期の濃度分布を図(4)-14に示す。日本海側も含めた広い範囲で高濃度が発生している。この時期も都市域がより高い濃度を示している。高濃度の出現した5月7～11日の推移を図(4)-15に示す。東大阪、滋賀とも同じような濃度変化を示していることがわかる。後方流跡線解析では、大陸からの飛来を示しているが、日本海側と大阪とでは飛来の経路にかなりの違いがあるとされている。日本海側では、朝鮮半島から日本海を通った経路での飛来が、大阪では、東シナ海から九州北部を通っての飛来が示されている(図省略)。



図(4)-14 東海・近畿地域PM_{2.5}濃度分布(2012年5月9日11時)



図(4)-16 常時監視局PM_{2.5}時間値濃度局間相関係数と局間距離(2012年5月7～11日)



図(4)-15 東大阪、滋賀PM_{2.5}濃度経時変化(2012年5月7～11日)

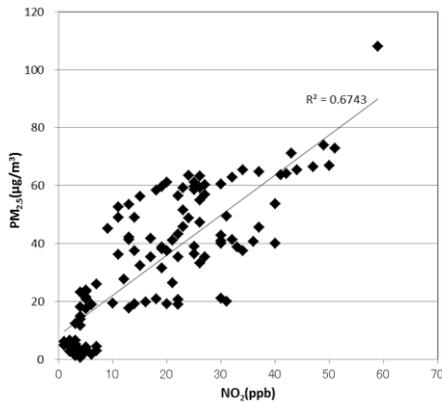
この時期の京都府、大阪府常時監視局25局のPM_{2.5}時間値濃度の局間相関と、局間距離の散布図を図(4)-16に示す。局間距離が100kmを超えても0.6以上の高い相関を示している。このことから、この範囲の高濃度が同一の要因によるものと考えられる。

PM_{2.5}と他の大気汚染項目の比較では、東大阪、滋賀両方で、二酸化窒素との相関が認められる(図(4)-17,18)。これは、地元由来の一次排出の寄与を示している。

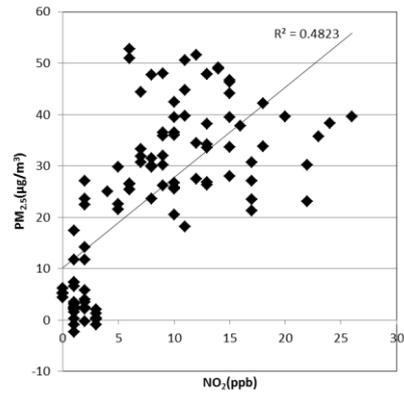
PM_{2.5}中成分では、鉛濃度が高い。また、硫酸イオンのサイト間比較では、東大阪、滋賀ともに似た推移を示し(図(4)-19)、相関係数も0.8を超えている。京丹後との相関は低い。

PM_{2.5}中で、自動車由来とされるアンチモン濃度が高く、自動車排出の寄与が考えられる(図(4)-20)。アンチモン濃度は、二酸化窒素濃度との相関が高く(R=0.88)、地元の自動車由来と考えられる。

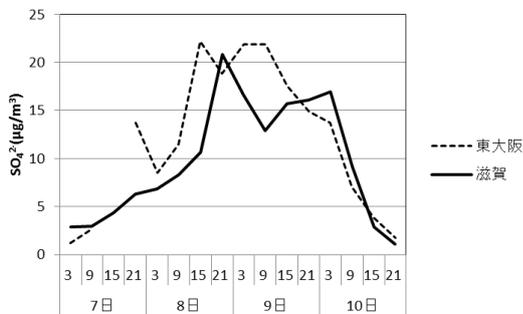
以上のことから、この時期の高濃度は、広域移流の寄与が考えられるが、その飛来経路に地域差があること、一次排出、特に自動車由来の寄与があることが考えられる。



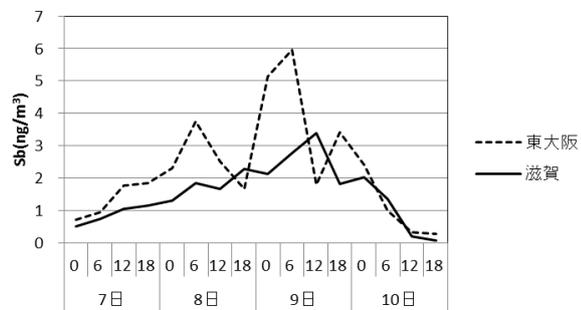
図(4)-17 PM_{2.5}とNO₂濃度(東大阪)
(2012年5月7～11日)



図(4)-18 PM_{2.5}とNO₂濃度(滋賀)
(2012年5月7～11日)



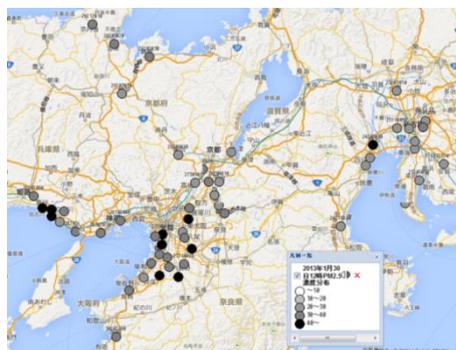
図(4)-19 PM_{2.5}中SO₄²⁻濃度推移
(2012年5月7～10日)



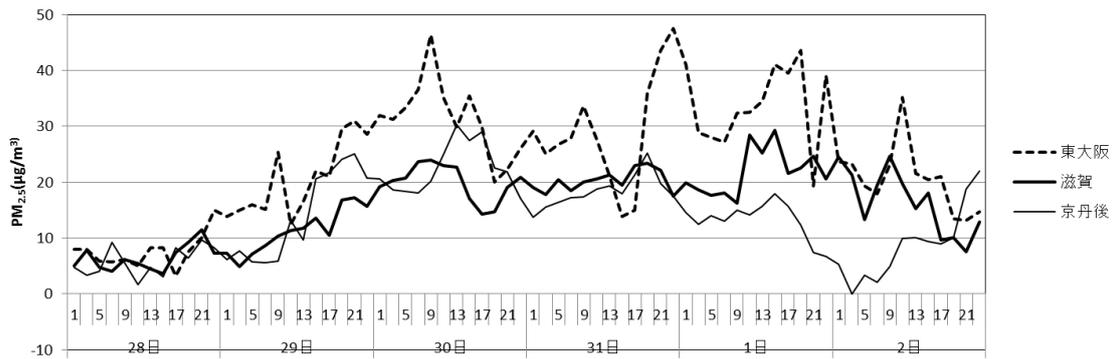
図(4)-20 PM_{2.5}中Sb濃度推移
(2012年5月7～10日)

c 2013年1月～2月

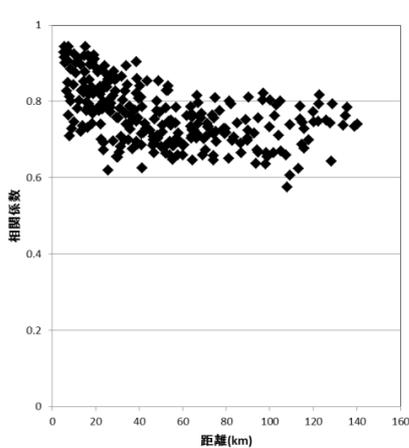
この時期の濃度分布を図(4)-21に示す。この時期は、かなり広範囲に高濃度が発生している。1月28日～2月2日のPM_{2.5}濃度の推移を図(4)-22に示す。この時期の時間値濃度は、東大阪でテープろ紙送りを2時間としていたため、奇数時刻のみとした。グラフからわかるように、この時期の前半は測定サイト間の差が小さいが、後半は差が大きくなり、濃度のパターンが明らかに異なることがわかる。



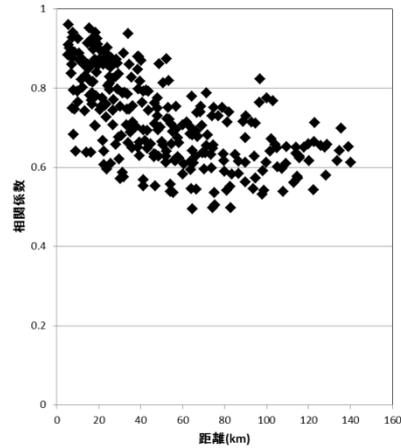
図(4)-21 東海・近畿地域PM_{2.5}濃度分布(2013年1月30日12時)



図(4)-22 東海・近畿観測サイトPM_{2.5}濃度経時変化(2013年1月28日～2月2日)



図(4)-23 常時監視局PM_{2.5}時間値濃度局間相関係数と局間距離(2013年1月28～30日)



図(4)-24 常時監視局PM_{2.5}時間値濃度局間相関係数と局間距離(2013年1月31～2月2日)

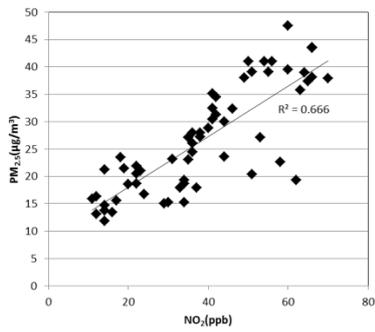
気象条件では、前半時期に中国大陸の江南地方より高気圧が移動し、高気圧通過後は等圧線が広く、安定した大気となったことを示している(図省略)。

これまでと同様に京都府、大阪府常時監視局25局のPM_{2.5}時間値濃度の局間相関と、局間距離の散布図を図(4)-23,24に示す。図(4)-23が30日まで、図(4)-24が31日以降である。前半が高い相関を示すが、後半は、距離が遠くなれば相関を示さない。このことから、後半は、地元要因の寄与が大きくなっていることがわかる。

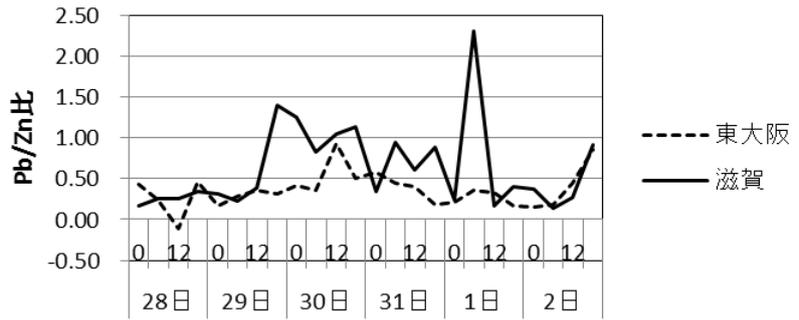
PM_{2.5}と他の大気汚染項目との比較では、東大阪において、後半の時期に二酸化窒素との相関が高い(図(4)-25)。滋賀では全期間にわたって二酸化窒素との相関がみられない(図省略)。

PM_{2.5}中の成分では、鉛/亜鉛比が東大阪、滋賀ともに全期間にわたって高い(図(4)-26)。また、硫酸イオン濃度の各サイト間比較では、東大阪、滋賀、京丹後、名古屋ともによく似た時間変動を示し(図(4)-27)、お互いの相関係数は、0.9を超えている。このことから、広域移流の寄与が、全期間にわたってあったことがわかる。また、アンチモン濃度が後半の時期に東大阪で高くなっており、自動車の寄与が考えられる。

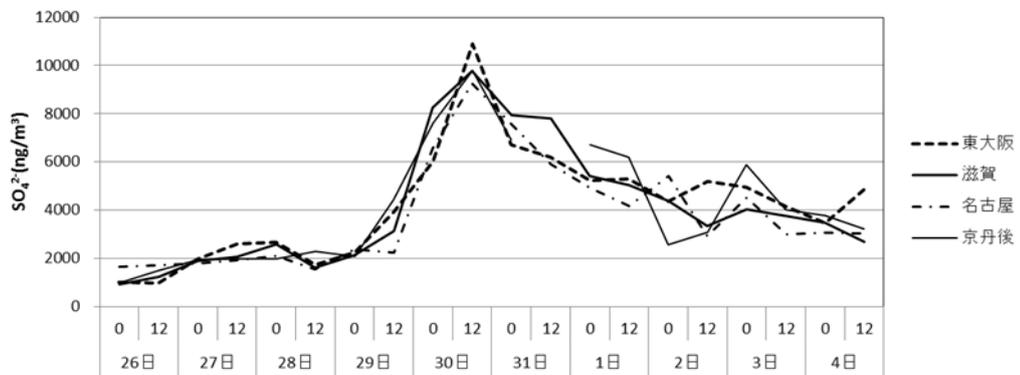
以上のことから、この時期は、全期間にわたって広域移流の寄与があったが、後半は、広域移流の寄与が弱くなり、安定な大気の状態の下で、一次排出の寄与が顕著になったと考えられる。



図(4)-25 PM_{2.5}とNO₂濃度
(2013年1月31日～2月2日 東大阪)



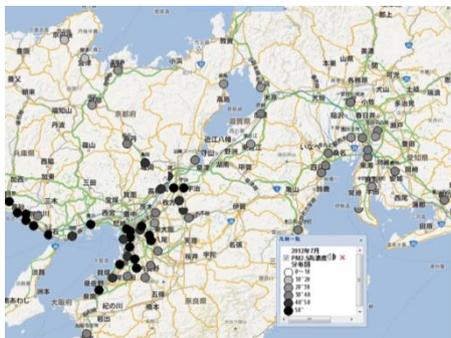
図(4)-26 PM_{2.5}中Pb/Zn比(2013年1月28日～2月2日)



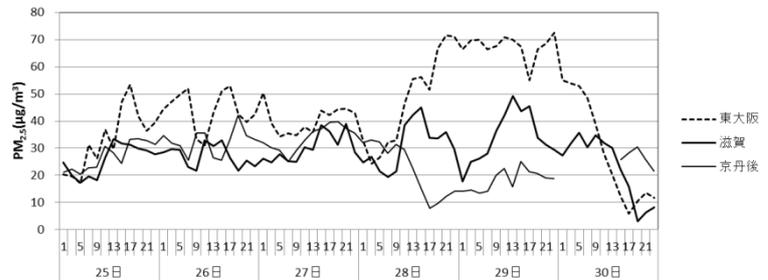
図(4)-27 東海・近畿各観測地でのPM_{2.5}中SO₄²⁻濃度推移(2013年1月28日～2月2日)

2) 二次生成

2012年7月25～30日にかけて、PM_{2.5}高濃度が発生した。濃度分布図を図(4)-28に、濃度の経時変化図(4)-29に示す。この時期も東大阪サイトでは、テープろ紙送りが2時間であったので、奇数時刻のみのデータとしている。この時期、28日までは、不明瞭ながら、昼に濃度が高く、夜に低くなる日内変動をみせているが、東大阪では28日午後以降、プラトーになっている。

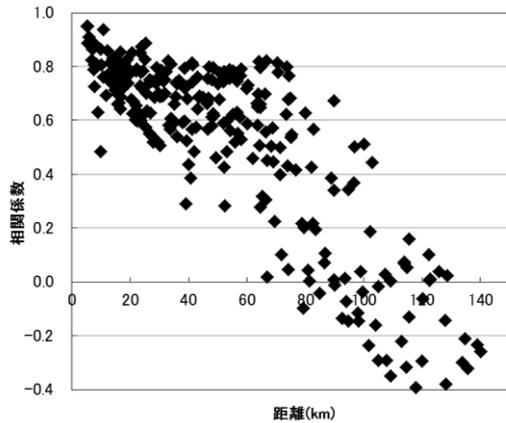


図(4)-28 東海・近畿地域PM_{2.5}濃度分布(2012年7月28日19時)

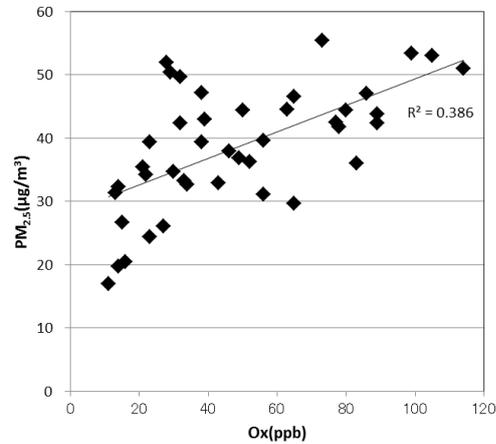


図(4)-29 東大阪、滋賀PM_{2.5}濃度経時変化
(2012年7月25日～7月30日)

これまでと同様に、京都府、大阪府常時監視局25局のPM_{2.5}時間値濃度の局間相関と、局間距離の散布図を図(4)-30に示す。距離が遠くなると相関が低くなり、地元要因が大きいことが考えられる。



図(4)-30 常時監視局PM_{2.5}時間値濃度
局間相関係数と局間距離
(2012年7月25～30日)

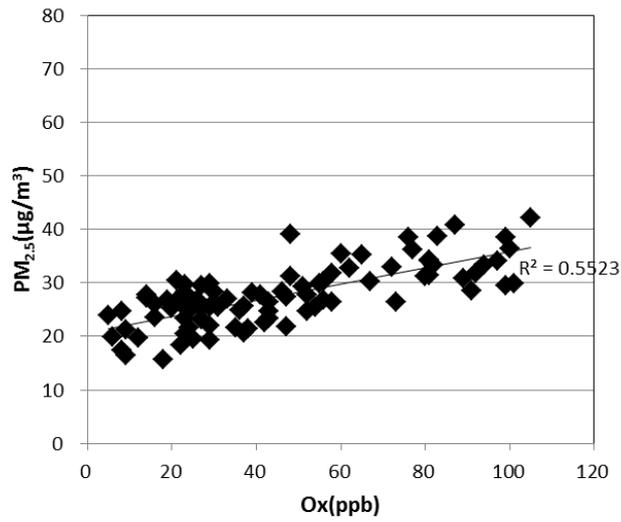


図(4)-31 PM_{2.5}とOx濃度
(東大阪 2012年7月25～28日13時まで)

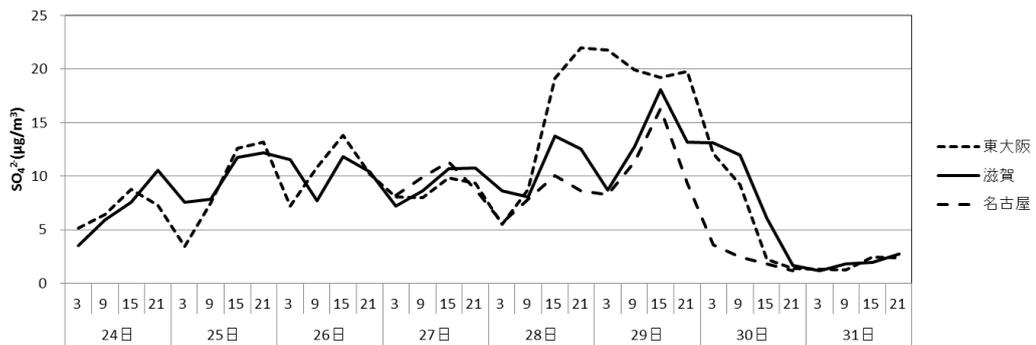
PM_{2.5}濃度と他の大気汚染項目との比較では、二酸化窒素との相関は見られず、日内変動を見せている28日午前までのオキシダントとの相関が認められる(図(4)-31,32)。特に日中の相関が高い(図省略 東大阪R=0.83 滋賀R=0.76)。

PM_{2.5}成分では、鉛/亜鉛比が高くなく、鉛濃度も低い。硫酸イオン濃度の各サイトでの推移を図(4)-33に示す。他の時期とは異なり、日変化をみせていることがわかる。これらのことから、この時期の高濃度は、広域移流の寄与が小さく、地元での二次生成の寄与が考えられる。

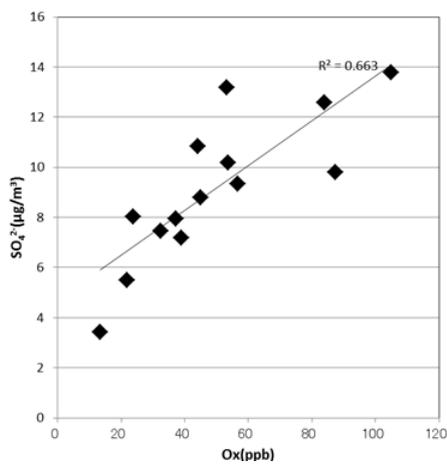
なお、PM_{2.5}中硫酸イオン濃度が日内変動をみせることから、オキシダント濃度との相関が高く(図(4)-34,35)、オキシダント生成反応と硫酸イオン濃度との間に関係があることが推察される。光化学生成の指標とされる²⁾PM_{2.5}中シュウ酸イオン(東大阪のみで測定)と硫酸イオンの間にも相関が認められ(図(4)-36)、光化学オキシダントの生成がPM_{2.5}二次生成に強いかわりを持つと考えられる。



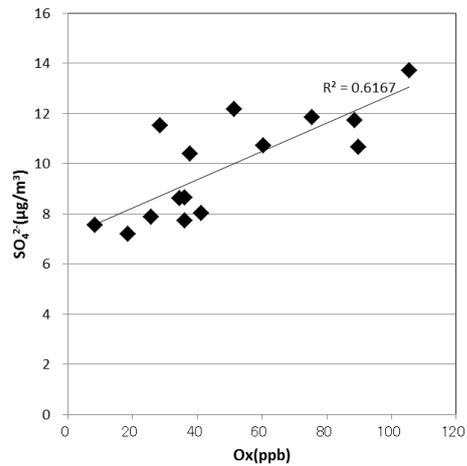
図(4)-32 PM_{2.5}とOx濃度(滋賀 2012年7月25～28日13時まで)



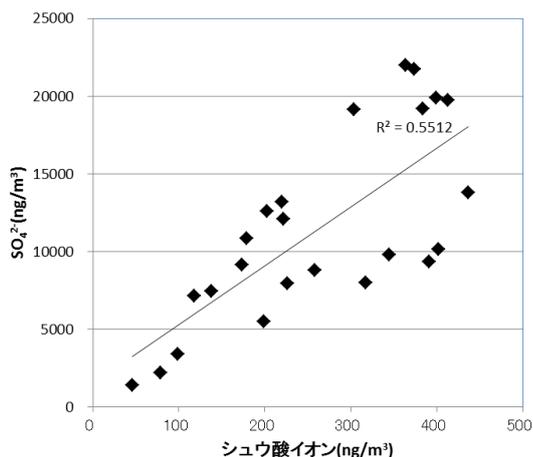
図(4)-33 PM_{2.5}中SO₄²⁻濃度推移(2012年7月25日～30日)



図(4)-34. PM_{2.5}中SO₄²⁻とOx濃度
(東大阪 2012年7月25～28日
12時まで)



図(4)-35. PM_{2.5}中SO₄²⁻とOx濃度(滋賀
2012年7月25～28日12時まで)



図(4)-36 PM_{2.5}中SO₄²⁻とシュウ酸イオン(2012年7月25～30日東大阪)

(3) ライダー観測データとの比較

東大阪サイトの測定場所は、国立環境研究所がライダー観測装置を設置している場所と同じ建屋屋上にある。本サブテーマでは、PM_{2.5}濃度、PM_{2.5}成分濃度とライダー観測データとの比較を行うことで、PM_{2.5}の高さ方向のプロファイル推計方法を考察した。

解析期間は、広域移流と一次排出の寄与が考えられる2012年5月7～11日と広域移流の寄与が考えられる2012年7月25～30日とした。

ライダー観測データについては、Shimizuらの方法³⁾により、土壌性エアロゾルと人為性エアロゾルの後方散乱係数を求めた。ライダー観測データは15分間隔であるが、PM_{2.5}成分分析データが6時間間隔であるため、6時間平均とした。また、ライダー観測データは、高さ方向へ15mごとのデータを用い、地上120～200mの平均値を用いた。

PM_{2.5}測定データは、PM_{2.5}質量濃度とPM_{2.5}中成分のうち、イオン成分、炭素成分、無機元素の濃度を用いた。

こうして求めたライダー観測データとPM_{2.5}測定データの相関係数を表(4)-1(2012年5月7～11日)、表(4)-2(2012年7月25～30日)に示す。いずれも濃度が上昇を始めてから下降が終了するまでの時刻とした。両時期とも人為性エアロゾル後方散乱係数とPM_{2.5}中イオン成分濃度との相関が高いことがわかる。これらの項目の2012年5月の散布図を図(4)-37に、7月を図(4)-38に示す。なお、5月の人為性エアロゾル後方散乱係数と炭素成分の相関が高いが、ここではデータ数が少なく(n=6)、また、7月には高い相関が得られていないことから、ここでは用いないこととした。

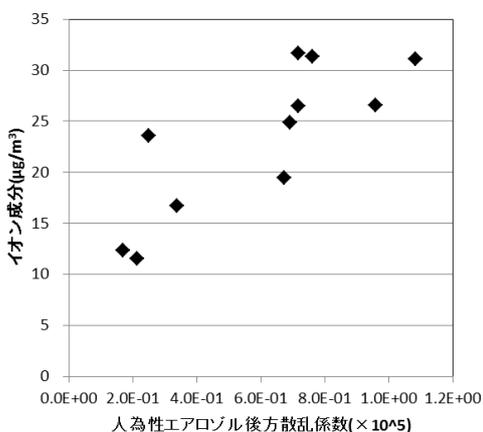
PM_{2.5}質量濃度とライダー観測データ人為性エアロゾル後方散乱係数の間に相関関係が認められる。このことから、ライダー観測データを用いて、PM_{2.5}、特にイオン成分の高さ方向のプロファイルの推計を行うことができると考えられる。

表(4)-1 ライダー観測データとPM_{2.5}成分との比較(2012年5月7日15時~11日15時)

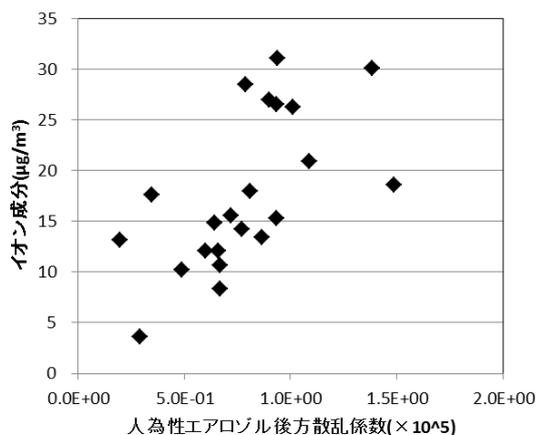
	エアロゾル後方散乱係数	
	人為性	土壌性
PM _{2.5} 濃度	0.83	0.63
イオン成分	0.87	0.51
炭素成分	0.99	0.68
無機元素	0.30	0.18

表(4)-2 ライダー観測データとPM_{2.5}成分との比較(2012年7月25日9時~30日9時)

	エアロゾル後方散乱係数	
	人為性	土壌性
PM _{2.5} 濃度	0.45	-0.43
イオン成分	0.61	-0.60
炭素成分	0.19	-0.38
無機元素	0.24	-0.13



図(4)-37 PM_{2.5}中イオン成分濃度とライダー人為性エアロゾル後方散乱係数(2012年5月7日15時~11日15時)



図(4)-38 PM_{2.5}中イオン成分濃度とライダー人為性エアロゾル後方散乱係数(2012年7月25日9時~30日9時)

(4) まとめ

本サブテーマの対象地域である東海・近畿地域の大气環境は、広域移流の寄与を受けるとともに都市域での地元発生の汚染の寄与も大きいことが考えられる地域である。本研究では、同期観測期間のうち、高濃度が発生した時期を分類し、解析を行った。

広域移流の寄与の判定のため、PM_{2.5}時間値濃度を広い範囲にわたって収集し、局間相関と、局間距離の比較を行った。広範囲にわたって局間相関の高いときは、同一要因による汚染が広範囲に及んでいると考えられ、広域移流の寄与の可能性がある。

PM_{2.5}と他の大气汚染項目との比較では、二酸化窒素とオキシダントとの相関を調べた。二酸化窒素は、環境大気中では変化しやすく、長距離の移流をしにくい物質であり、自動車排ガスを主要な発生源としていることから、地元由来の指標的項目と考えた。また、PM_{2.5}生成は、オキシダント生成と大きな関係があると考えられることから、オキシダントを二次生成の指標と考えた。

PM_{2.5}中成分データの解析では、時間分解能を6時間としたことから、成分の時間的な変化をとらえることができた。従来からの指標である鉛/亜鉛比、アンチモン濃度を用いるとともに、硫酸イオンの各観測地間の比較、空間相関をとることで、広域移流の地域的広がりを把握することができた。

高濃度イベント時の汚染メカニズムの解明では、広域移流の寄与にいくつかの特徴がみられた。ひとつは、東海・近畿地域の中でも、広域移流の寄与に地域差があることである。飛来の有無、飛来の経路の違いにより、濃度の空間相関が高くないときがある。

二つは、広域移流の寄与に半日単位程度で時間的変化がみられ、一時的に地元由来汚染の寄与が大きくなるときがあることである。

また、今回の研究期間中では、広域移流のみが卓越した高濃度は発生せず、一次排出の寄与と重なって発生した。おそらくは、広域移流によると考えられる高濃度イベントの多くが、このように一次排出と重なったものと考えられる。

今回の研究期間中に二次生成を主な要因と考えられる高濃度イベントが発生した。このときは、濃度の空間相関は低く、PM_{2.5}とオキシダント濃度の相関が高かった。特に昼間の相関が高く、光化学反応との関係を示している。また、オキシダントほどの明瞭さはないものの、PM_{2.5}濃度が昼高く、夜低い日変化を示すこともみられた。

PM_{2.5}二次生成を考察する上で、硫酸イオンの挙動に注目した。PM_{2.5}中硫酸イオン濃度は、PM_{2.5}そのものより明瞭な日内変動を示し、オキシダント濃度との相関が高い。また、二次生成の指標とされるシュウ酸イオンとの相関も高い。硫酸イオンの挙動と二次生成の関連は、さらに探求していく必要があると考える。

ライダー観測データとの比較では、ライダーによる人為性エアロゾル後方散乱係数とPM_{2.5}中イオン成分濃度との間で一定の相関が得られた。人為性エアロゾル後方散乱係数は、ライダーの偏光解消度によりエアロゾルの形状(球形、非球形)を推計し、球形のエアロゾルによる散乱を数値にしたものである。この数値とPM_{2.5}中イオン成分濃度との間に相関があることは当然考えられることであり、今回それが確認できたこととなる。これを応用することで、PM_{2.5}高さ方向の分布の推計を行うことができる。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

- ・東海・近畿地域におけるPM_{2.5}濃度の概観として、日内変動が小さく、春夏秋にピークがみられることが明らかになった。
- ・東海・近畿地域におけるPM_{2.5}高濃度発生要因として、広域移流、一次排出、二次生成があげられる。それぞれの要因を判別するための手法を確立することができた。
- ・東海・近畿地域における高濃度イベントの解析により、同一イベントの中でも広域移流に地域的、時間的差異がみられること、二次生成については、PM_{2.5}中硫酸イオンの生成と光化学反応との間に関連があることが解明された。
- ・PM_{2.5}中成分とライダー観測データとの比較は初めての試みであり、今後さらに解析が進むことで、エアロゾルの高さ方向のプロファイルが解明されることにつながる。

(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>

PM_{2.5}高濃度発生時、自治体にはその原因についての見解が求められる。本研究で解明された高濃度要因解析が、今後それに資することとなると考えられる。

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）>

特に記載すべき事項はない。

<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) 中戸靖子、山本勝彦、秋山雅行、長谷川就一、山本重一、谷口延子、山崎敬久、三田村徳子、長田健太郎、田村圭、家合浩明、佐川竜也、菅田誠治、大原利眞：第53回大気環境学会年会（2012）

「2012年1月中旬に観測されたPM_{2.5}高濃度イベントにおける炭素成分の挙動」

- 2) 山本勝彦、中戸靖子、三田村徳子、山神真紀子、加藤三奈、西山亨、高倉尚枝、平澤幸代、谷口延子、中坪良平、吉井克英、山路章、板野泰之、山本重一、菅田誠治、大原利眞：第53回大気環境学会年会（2012）

「2012年1月の西日本におけるPM_{2.5}高濃度時の濃度分布とその要因について」

- 3) 山本勝彦、中戸靖子、三田村徳子、山神真紀子、加藤三奈、西山亨、平澤幸代、中坪良平、板野泰之、菅田誠治、大原利眞：第54回大気環境学会（2013）

「PM_{2.5}の近畿地方におけるローカルな要因による高濃度について」

- 4) 山本勝彦：全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部共同研究（越境/広域大気汚染）情報交換会（2013）

「PM_{2.5}の東海・近畿地方における高濃度事例について」

- 5) 山本勝彦：第28回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会（2013）

「PM_{2.5}東海・近畿地域の動向と高濃度事例解析について」

- 6) 中戸靖子：大気エアロゾルセミナー（大気環境学会近畿支部エアロゾル部会主催）（2013）
「成分分析結果から得られた大阪府域におけるPM_{2.5}濃度の特徴について」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

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

- 1) 山本勝彦 平成23年度大阪常時監視市町村連絡会議
2011年8月25日 大阪府環境農林水産総合研究所 会議室 40人
「微小粒子状物質の汚染機構解明への取り組みについて」
- 2) 山本勝彦 平成23年度府市連携セミナー
2012年3月16日 大阪市立環境科学研究所 会議室 60人
「最近の大気汚染の話題から」
- 3) 山本勝彦 平成24年度大阪常時監視市町村連絡会議
2012年8月27日 大阪府立環境農林水産総合研究所 会議室 40人
「微小粒子状物質の高濃度事象について」
- 4) 山本勝彦 大阪管区气象台「平成24年度地球環境業務技術指導」
2013年1月16日 大阪管区气象台 会議室 50人
「東アジア規模の広域移流と大気汚染」
- 5) 山本勝彦 兵庫県大気環境保全連絡協議会神戸支部講演会
2013年3月13日 神戸市勤労会館 60人
「関西における東アジア規模の大気汚染広域移流の寄与について」
- 6) 中戸靖子 大阪市環境経営推進協議会平成25年度第4回セミナー
2014年 3月20日 大阪市環境局会議室 40人
「PM_{2.5}の基礎知識と大阪府におけるPM_{2.5}汚染の現状について」

8. 引用文献

- 1) 日置 正、中西貞博、向井人史、村野健太郎:降水中微量金属元素濃度比と鉛同位体比による長距離輸送と地域汚染の解析、大気環境学会誌、43、2、(2008)
- 2) 笠原三紀夫、東野 達:エアロゾルの大気環境影響、京都大学学術出版会(2007)
- 3) A. Shimizu, N. Sugimoto, I. Matsui, I. Uno, T. Murayama, N. Kagawa, K. Aoki, A. Uchiyama and A. Yamazaki: Continuous observations of Asian dust and other aerosols by polarization lidars in China and Japan during ACE-Asia, J. Geophys. Research, 109, D19S17, doi:10.1029/2002JD003253 (2004)

(5) 西日本におけるPM_{2.5}の越境汚染と地域汚染の複合影響の解明

福岡県保健環境研究所

環境科学部 大気課

山本 重一

濱村 研吾

下原 孝章

<研究協力者>

島根県保健環境科学研究所

佐川 竜也（平成23年度）、

小林 優太、田部 貴大（平成24～25年度）

長崎県環境保健研究センター

田村 圭

平成23～25年度累計予算額：28,921千円（うち、平成25年度予算額：8,000千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

西日本地域では大陸からの越境大気汚染が環境基準超過に大きく影響していると考えられており、研究機関による解析結果^{例えば1), 2), 3)}が報告されている。一方各地方自治体では平成22年度からPM_{2.5}の質量濃度および成分分析の常時監視体制の構築を進めており、従来の環境基準達成未達成の評価に加え、成分濃度から計算される発生源寄与割合やシミュレーションモデルの結果に基づいて有効な削減対策の検討、実施が求められることになるが、多くの地方自治体では観測結果の活用には至っていないのが現状である。

本研究を開始する時点で西日本地域におけるPM_{2.5}観測は環境省のPM_{2.5}モニタリング試行事業が主であり、長期間観測事例は少なく、PM_{2.5}の実態解明に至っていないのが現状であった。そのため本サブテーマでは西日本地域で越境汚染と地域汚染が複合的に影響を及ぼす都市・都市近郊にと、周辺に発生要因がない、つまり観測される濃度はほぼ域外からの越境汚染と考えられる遠隔地を組み合わせ、さらに時間分解能の高い観測によって詳細に解析した。

研究結果から、質量濃度は春季特に5月に月平均濃度が高くなる傾向を示し、日平均値では月平均濃度が低い秋季においても高濃度事例が起こることが分かった。成分濃度観測では、冬季は石炭燃焼の影響が大きく、春季から秋季にかけては石炭燃焼と重油燃焼の影響が輻輳していることが成分濃度比より明らかとなった。なお、地域汚染の影響が大きい事例では重油燃焼の寄与が高かった。また、PM_{2.5}粒子に占める割合が最も多い硫酸イオン(SO₄²⁻)濃度とシミュレーションモデル、後方流跡線を組み合わせた解析により発生要因や地域汚染と越境汚染の影響評価が可能となった。その中で従来越境大気汚染の指標と考えられていた硫酸イオン濃度が地域汚染を要因とするPM_{2.5}高濃度事例で高く、硫酸イオンの前駆物質である二酸化硫黄の高濃度が西日本の各地で観測されており、日本における二酸化硫黄排出量に変化があるものと考えられた。

[キーワード]

PM_{2.5}、越境大気汚染、地域大気汚染、石炭燃焼、重油燃焼

1. はじめに

西日本地域においてはその地理的条件より大陸からの越境汚染を強く受ける地域である。各自治体においては高濃度時の発生源寄与だけでなく、地域汚染と越境汚染の影響評価も最重要課題となっている。この影響評価を行うためには、地域汚染と越境汚染の複合影響を受ける都市地域での観測に加え、大陸と都市との中間にあり都市・地域汚染をほぼ排除できる離島での観測と組み合わせることが有効である。これらの並行した観測データを解析することによって越境汚染と都市・地域汚染の影響評価が可能となり、各自治体の観測が充実することによる自治体間のデータ共有で周辺地域を発生源とする局所的な高濃度現象に加え、地域外を発生源とする広域的な高濃度現象を詳細に解明することが期待される。

2. 研究開発目的

本サブテーマにおいては主に全国的観測を研究協力者とともに実施し、その結果から西日本におけるPM_{2.5}の越境汚染と地域汚染の複合影響の解明研究を行うとともに、他のサブテーマとデータ共有し、モデルとの連携により詳細な発生源寄与と複合影響の解明研究を目的とする。

3. 研究開発方法

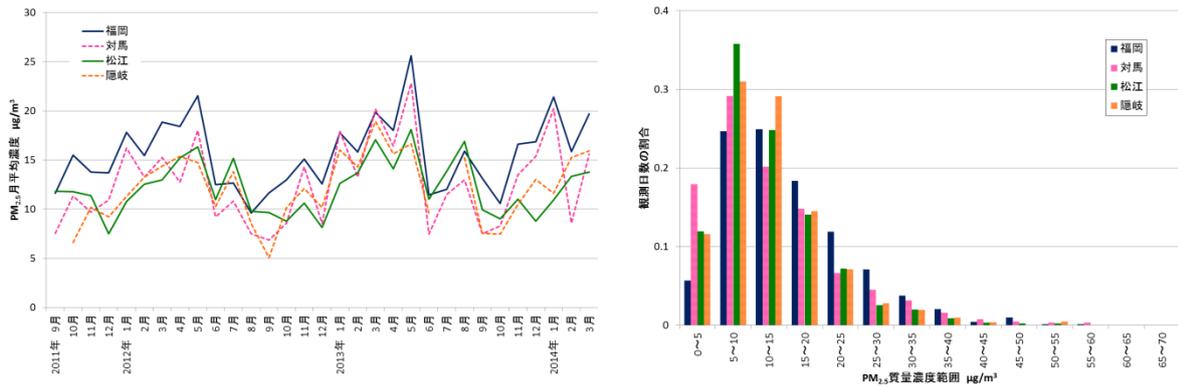
表(1)-1に示す観測拠点のうち、調査地点として福岡、対馬、松江、隠岐の4地点を都市・都市郊外（福岡及び松江）と遠隔地（対馬及び隠岐）に位置付け、各地点において表(1)-2に示す装置を設置し、PM_{2.5}の質量濃度連続測定及び成分分析採取を実施した。なお、成分分析及び解析は福岡県保健環境研究所にて行った。

4. 結果及び考察

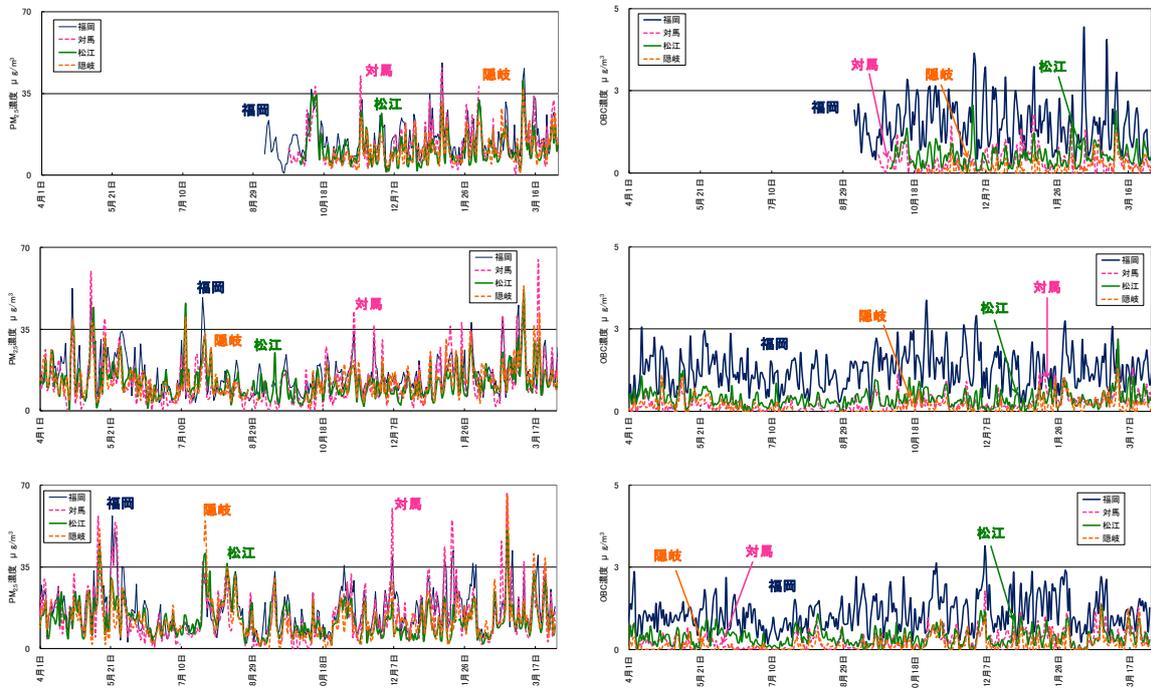
(1) 自動測定機によるPM_{2.5}観測の結果

図(5)-1（左）に各調査地点のPM_{2.5}月平均濃度、図(5)-1（右）に各調査地点のPM_{2.5}日平均濃度のヒストグラム、図(5)-2（左）にPM_{2.5}日平均濃度、図(5)-2（右）にPM_{2.5}の構成成分の1つであるOBCの日平均濃度を示す。また、環境基準の適合状況を表(5)-1に、各調査地点のPM_{2.5}質量濃度の相関係数を表(5)-2に示す。

図(5)-1（左）で示すようにいずれの地点もPM_{2.5}月平均濃度は3～5月に高く、9～10月に低い傾向を示した。対馬と隠岐は約400km離れているが、これらを含む4地点でPM_{2.5}日平均濃度の推移が類似し、都市・都市郊外と遠隔地であってもかなり類似した挙動が認められている。表(5)-2に示すように各調査地点間の日平均値の相関も0.61～0.87とやや高かったことから、調査期間のPM_{2.5}の濃度上昇は数百km規模の広域な現象であったことが理解できる。これに対し、OBC濃度は図(5)-2（右）に示すように都市・都市近郊の福岡、松江が遠隔地の対馬・隠岐に比べて高い傾向を示し、都市部の周辺からの影響を受けていることが示唆されたが、このうち、遠隔地であってもPM_{2.5}の濃度推移と類似したケースも見られた。



図(5)-1 各調査地点のPM_{2.5}月平均濃度図(左)、PM_{2.5}日平均濃度のヒストグラム(右)



図(5)-2 各調査地点のPM_{2.5}日平均濃度(左)、OBC日平均濃度(右)
(上段:2011年度、中段:2012年度、下段:2013年度)

表(5)-1 福岡・対馬・松江・隠岐の環境基準適合状況

2011年度※	有効観測 日数	環境基準 超過日数	環境基 準超過 割合	日平均値の 98パーセン タイル値	年平均値	環境基準 適合状況
福岡	207日間	4日間	1.9%	34.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	15.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	×
対馬	176日間	6日間	3.4%	38.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	13.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	×
松江	183日間	1日間	0.5%	32.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	11.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	○
隠岐	166日間	1日間	0.6%	27.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	11.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	○
2012年度	有効観測 日数	環境基準 超過日数	環境基 準超過 割合	日平均値の 98パーセン タイル値	年平均値	
福岡	363日間	11日間	3.0%	38.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	15.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	×
対馬	351日間	11日間	3.1%	38.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	12.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	×
松江	363日間	7日間	1.9%	32.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	12.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	○
隠岐	324日間	8日間	2.5%	36.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	13.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	×
2013年度	有効観測 日数	環境基準 超過日数	環境基 準超過 割合	日平均値の 98パーセン タイル値	年平均値	
福岡	363日間	19日間	5.2%	40.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	16.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	×
対馬	357日間	16日間	4.5%	45.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	14.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	×
松江	360日間	7日間	1.9%	33.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	12.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	○
隠岐	334日間	8日間	2.4%	37.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	12.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	×

※2011年度は有効日数が250日未満のため参考値とする。

各調査地点におけるPM_{2.5}の環境基準適合状況を確認した。環境基準は「1年平均値15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下かつ 1日平均値35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下」である。なお、ここで1日平均値は98パーセンタイル値で評価され、1日平均値の有効時間数は20時間以上、1年平均値の有効日数は250日以上となっている。平成23年度は観測開始が9～10月であったため1年平均値の有効日数が不足しており、また、図(5)-1で示されるように月平均濃度が高い4～5月を含んでいないため参考値として示した。平成24年度、平成25年度の結果を見ると松江は環境基準を達成していた。離島の対馬、隠岐は年平均値では環境基準を達成しており、日平均値のみ超過していた。福岡は日平均値、年平均値とも超過していた。図(5)-4より対馬や隠岐では低濃度の頻度が高いことから、離島では通常比較的低濃度であるため年平均値では基準を超過しないが、年間10日前後の日平均値の基準を超える高濃度日により結果として基準超過になったと考えられる。

表(5)-2 福岡・対馬・松江・隠岐のPM_{2.5}質量濃度の相関係数

	福岡	対馬	松江
対馬	0.79		
松江	0.72	0.67	
隠岐	0.61	0.65	0.87

(2) 高濃度日の定性解析

全調査地点で日平均濃度が環境基準の35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過した期間もしくはそれに準ずる期間を抽出し、その発生要因や地域汚染、越境汚染の寄与を定性的に解析した。その結果、今回の高濃度

事例では大きく3つのパターンに分類することができた。その高濃度パターンに分類された期間と特徴、要因を表(5)-3に示し、各パターンにつき1事例(太字下線期間)の解析を示す。解析はPM_{2.5}の主成分である硫酸イオン、石炭燃焼の指標である鉛/亜鉛比⁴⁾(以下、Pb/Zn比)、重油燃焼の指標であるバナジウム/マンガン比⁴⁾(以下、V/Mn比)に後方流跡線(NOAAによるHYSPLITモデル、地表から500mと1500m高さ、3次元法、遡及時間72時間)、化学天気予報システム(九州大学応用力学研究所(RIAM)の鶴野伊津志教授らによって開発された、アジア域における大気汚染物質などの分布を予報するシステム:以下、CFORS)を利用して行った。

表(5)-3 高濃度パターン一覧表

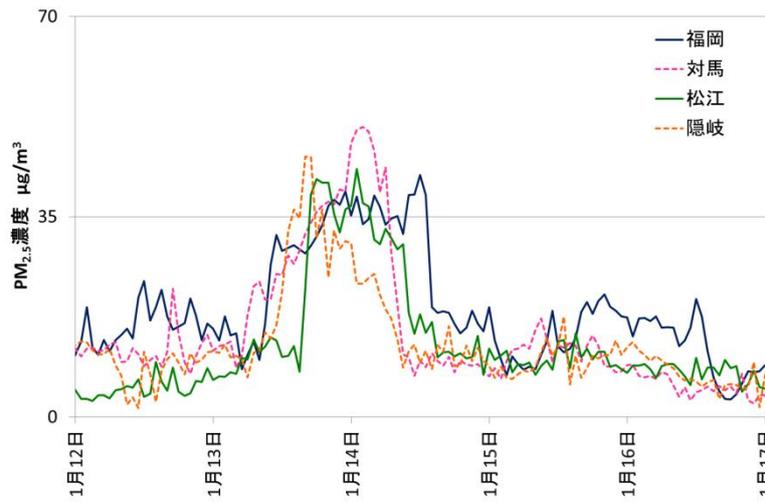
	高濃度パターン[1]	高濃度パターン[2]	高濃度パターン[3]
期間	2012年1月12～16日 2013年1月24日～2月7日 2014年2月23日～27日	2012年5月7日～10日 2013年5月11日～16日 2013年7月25～8月1日	2012年7月24～31日 2013年9月10日～16日
特徴	冬季に観測される硫酸イオン濃度が高い CFORSで硫酸塩エアロゾルの大陸からの移流を予測 後方流跡線が大陸方向 Pb/Zn比が高く、V/Mn比が低い	春季から夏季に観測される硫酸イオン濃度が高い CFORSで硫酸塩エアロゾルの大陸からの移流を予測 後方流跡線が大陸方向 Pb/Zn比がやや高く、V/Mn比もやや高い	夏季から秋季に観測される硫酸イオン濃度が高い CFORSで硫酸塩エアロゾルの国内での発生を予測 後方流跡線が周辺地域 Pb/Zn比が低く、V/Mn比が高い
要因	石炭燃焼を起源とする越境汚染	石炭燃焼と重油燃焼を起源とする越境汚染	重油燃焼を起源とする地域汚染

1) 高濃度パターン[1] (2012年1月12日から16日)

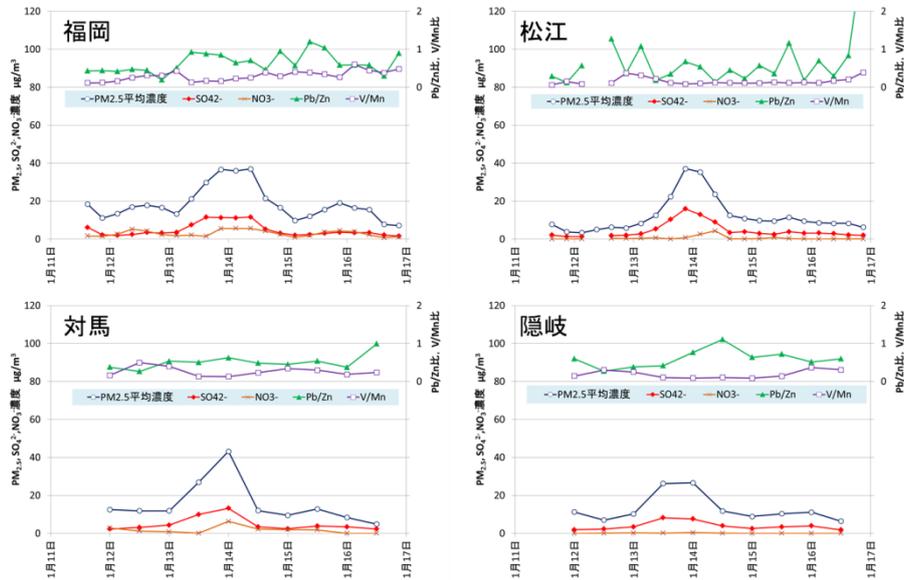
図(5)-3に2013年1月12日から16日のPM_{2.5}時間値濃度を、図(5)-4に成分濃度及び成分濃度比を示す。図(5)-5に2012年1月12日から15日の午前9時における後方流跡線、図(5)-6に2012年1月12日から15日の午前9時におけるCFORSによる硫酸塩エアロゾルの濃度予測を示す。

PM_{2.5}質量濃度は13日に対馬が先行して、次いで松江、隠岐、福岡が急激に上昇し、ほぼ1日間高い状態が続いた後、下降した。この事例は時刻の差はあるが4地点とも類似した濃度推移を示しており、時間値の最高濃度もほぼ同じであった。

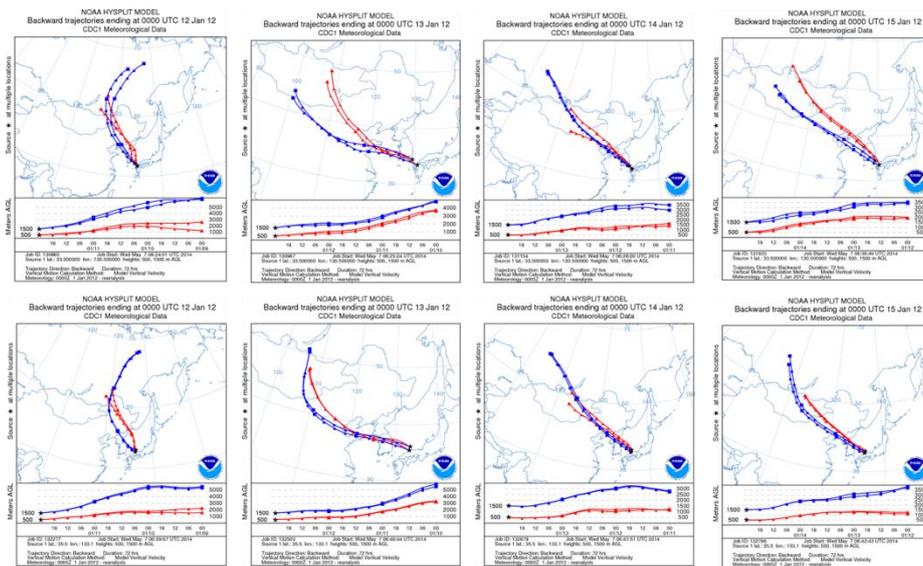
PM_{2.5}が高濃度となった1月13日～14日にかけてPb/Zn比は4地点いずれも0.5～1.0と高い数値で推移した。一方、V/Mn比は概ね0.1～0.3程度と低く推移していた。CFORSではPM_{2.5}の主成分である硫酸塩エアロゾルの高濃度気塊が大陸から西日本へ飛来することを予測しており、後方流跡線等と合わせて要因を推測すると、このPM_{2.5}高濃度は主に大陸を発生源とする石炭燃焼の影響を受けていたと考えられる。



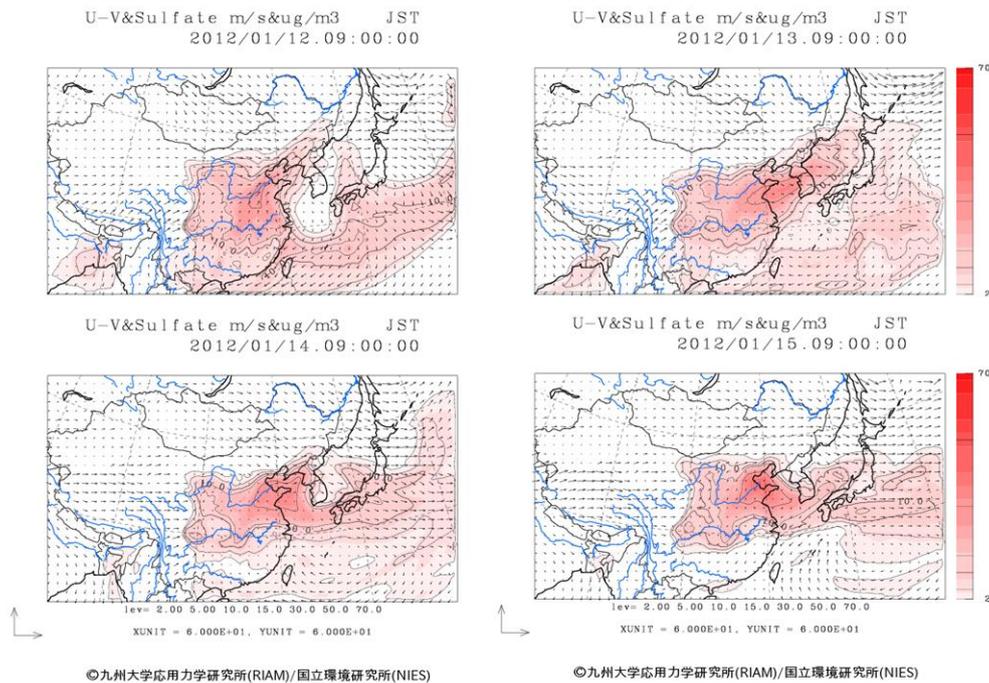
図(5)-3 各測定地点におけるPM_{2.5}時間値濃度（2012年1月12日から16日）



図(5)-4 各測定地点におけるPM_{2.5}平均濃度、成分濃度及び成分濃度比（2012年1月11日から16日）



図(5)-5 2012年1月12日から15日の後方流跡線 (午前9時)
 (上段：福岡、対馬の流跡線、下段：松江、隠岐の流跡線)



図(5)-6 2012年1月12日から15日のCFORSによる硫酸塩エアロゾルの濃度予測

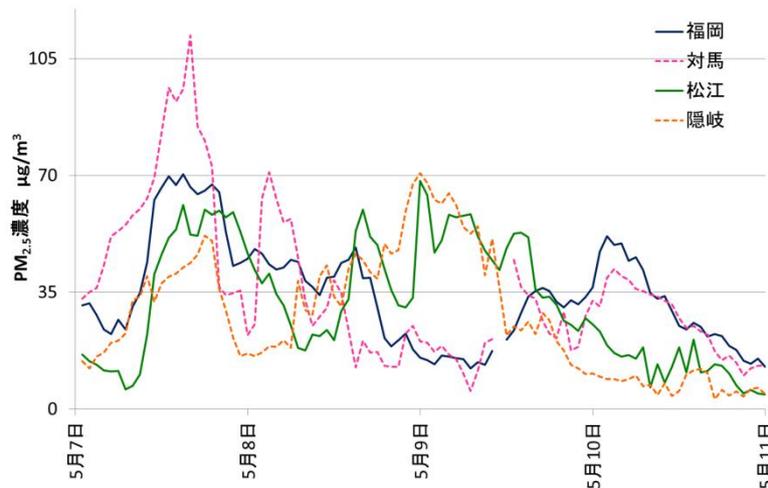
2) 高濃度パターン[2] (2012年5月7日から10日)

図(5)-7に2012年5月7日から10日のPM_{2.5}時間値濃度を、図(5)-8に成分濃度及び成分濃度比を示す。図(5)-9に2012年5月7日から10日の午前9時における後方流跡線、図(5)-10に2012年5月7日から10日の午前9時におけるCFORSによる硫酸塩エアロゾルの濃度予測を示す。

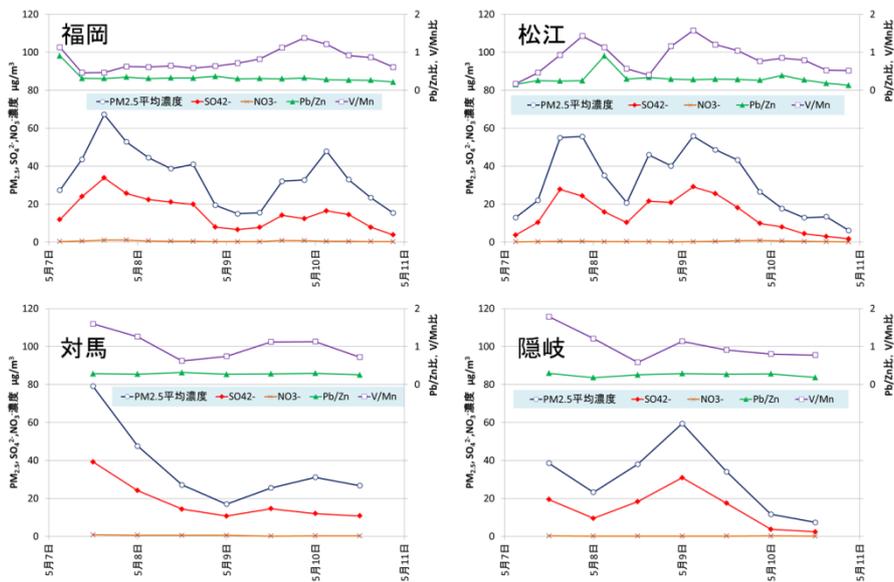
PM_{2.5}質量濃度はいずれの地点も5月7日の午後にピークがあり、濃度は対馬が突出して高く、5月

7日16時に $112 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を観測した。その後は5月8日にかけて濃度は低下し、松江、隠岐は5月9日未明に、福岡、対馬は5月10日早朝にピークを持つ濃度推移を示した。

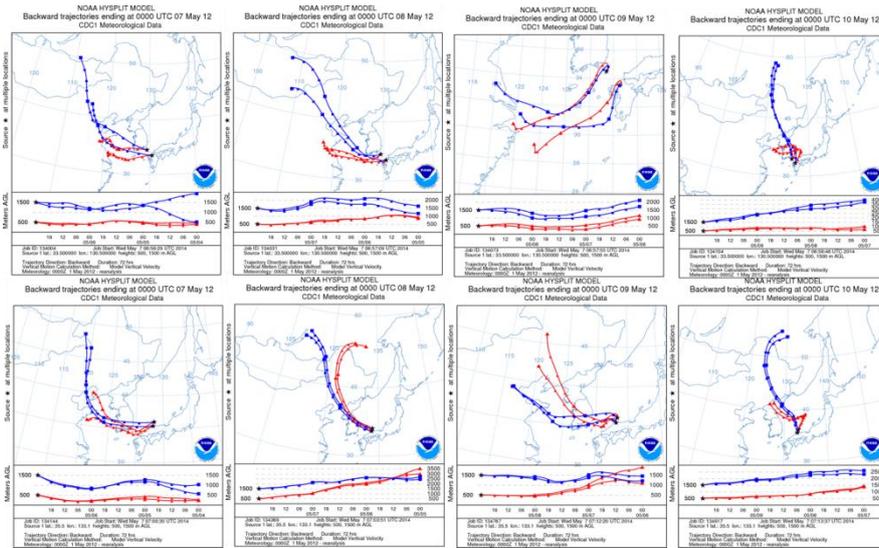
Pb/Zn比は期間を通じて0.3~0.4程度で推移していた。一方、V/Mn比は高濃度時に1を超えるやや高い傾向が見られた。CFORSでは硫酸塩エアロゾルの高濃度気塊が大陸から西日本へ飛来することを予測しており、後方流跡線等と合わせて要因を推測すると、期間を通して大陸を発生源とする石炭燃焼と重油燃焼の影響を受け、5月10日の高濃度時では5月7日に比べるとより重油燃焼の影響を大きく受けたと考えられる。



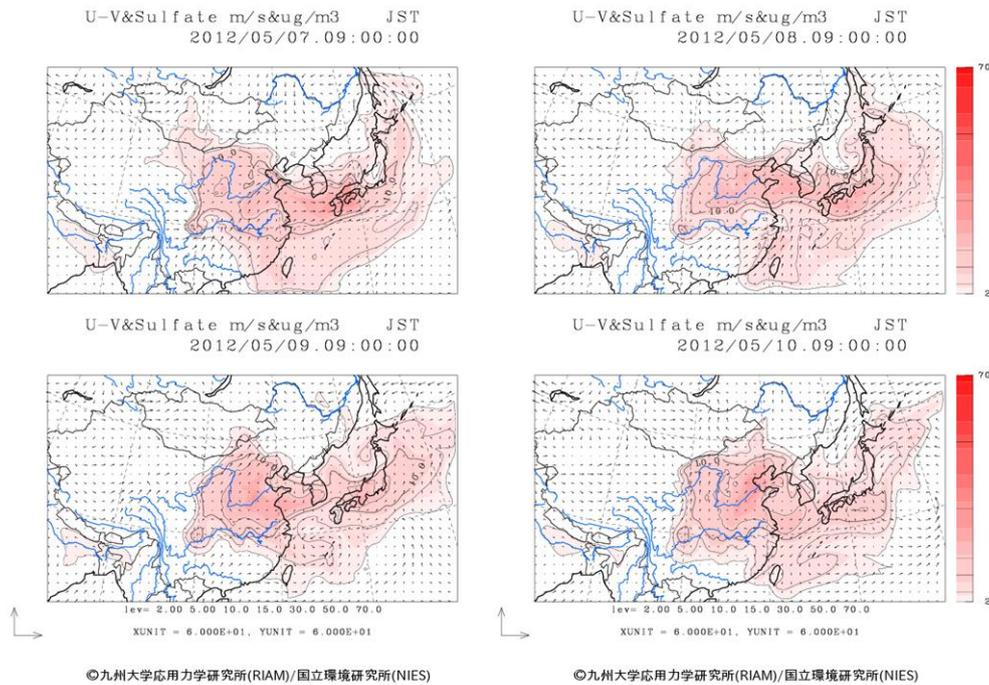
図(5)-7 各測定地点におけるPM_{2.5}時間値濃度(2012年5月7日から10日)



図(5)-8 各測定地点におけるPM_{2.5}平均濃度、成分濃度及び成分濃度比(2012年5月7日から10日)



図(5)-9 2012年5月7日から10日の後方流跡線(午前9時)
(上段:福岡、対馬の流跡線、下段:松江、隠岐の流跡線)



図(5)-10 2012年5月7日から10日のCFORSによる硫酸塩エアロゾルの濃度予測

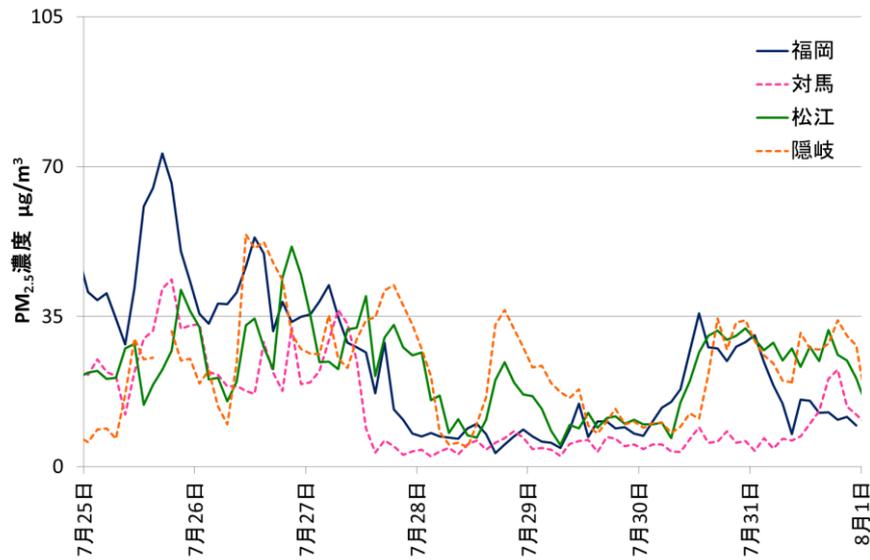
3) 高濃度パターン[3] (2012年7月25日から31日)

図(5)-11に2012年7月25日から31日の $\text{PM}_{2.5}$ 時間値濃度を、図(5)-12に成分濃度及び成分濃度比を示す。図(5)-13に2012年7月24日から27日、30日、31日の午前9時における後方流跡線、図(5)-14に2012年7月24日から27日、30日、31日の午前9時におけるCFORSによる硫酸塩エアロゾルの濃度予測を示す。

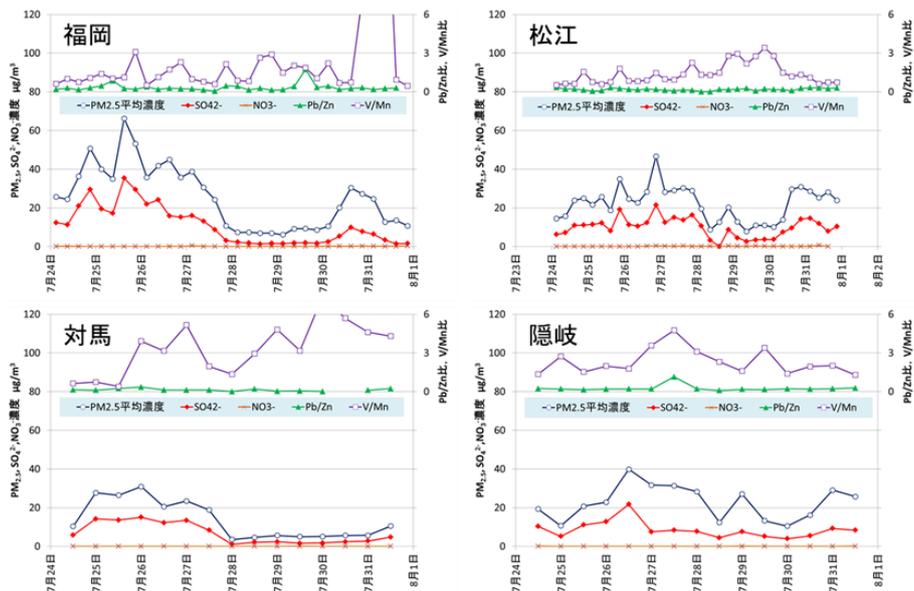
$\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度は期間中濃度上昇、下降を繰り返しており、福岡では7月25日の濃度が他の地点よ

り高く、17時には $73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を観測した。

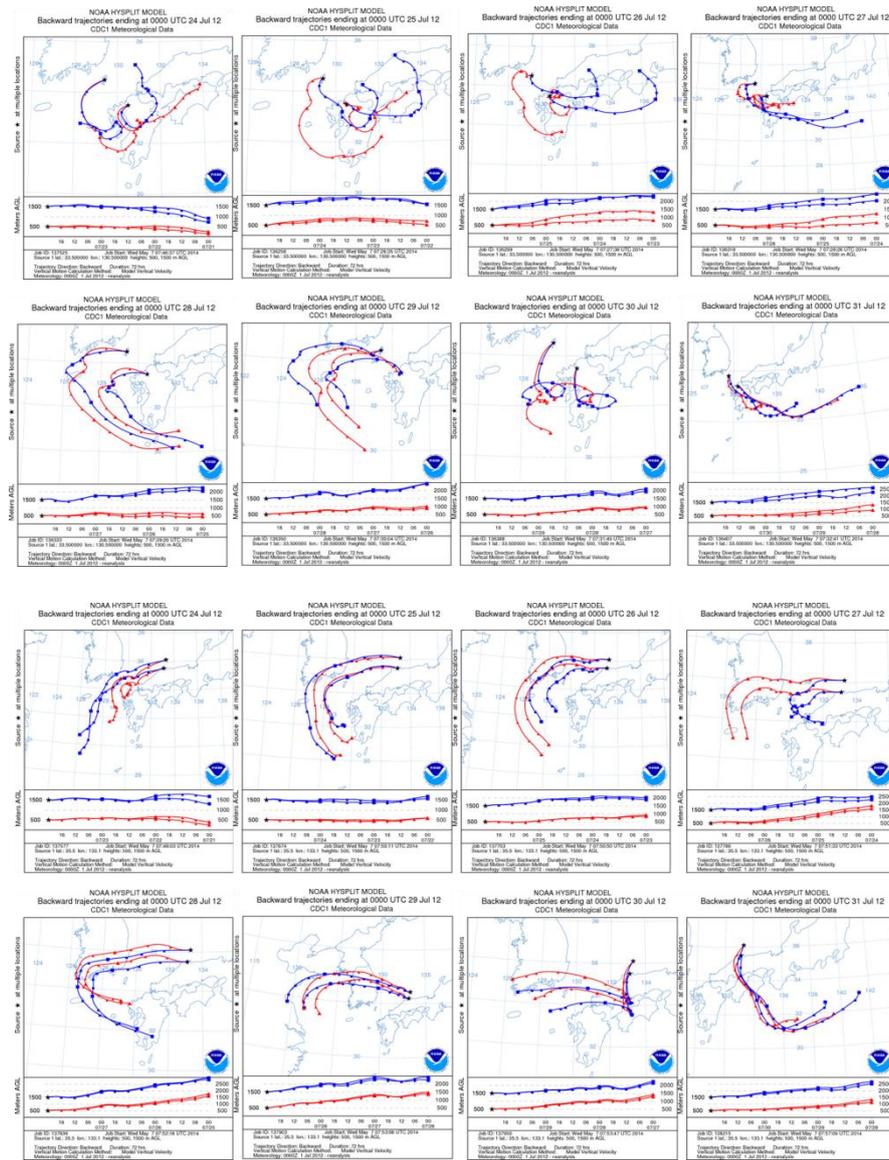
Pb濃度が前2事例と比べて数分の一程度と低く、Pb/Zn比は0.2~0.4であった。一方、V/Mn比は変動があるが数値が高いことから重油燃焼の影響が大きいことを示している。CFORSでは硫酸塩エアロゾルの高濃度気塊が大陸から流入する予測ではなく、西日本では独立した高濃度気塊があることを予測しており、後方流跡線等と合わせて要因を推測すると、地域を発生源とする重油燃焼の影響を受けていたと考えられる。



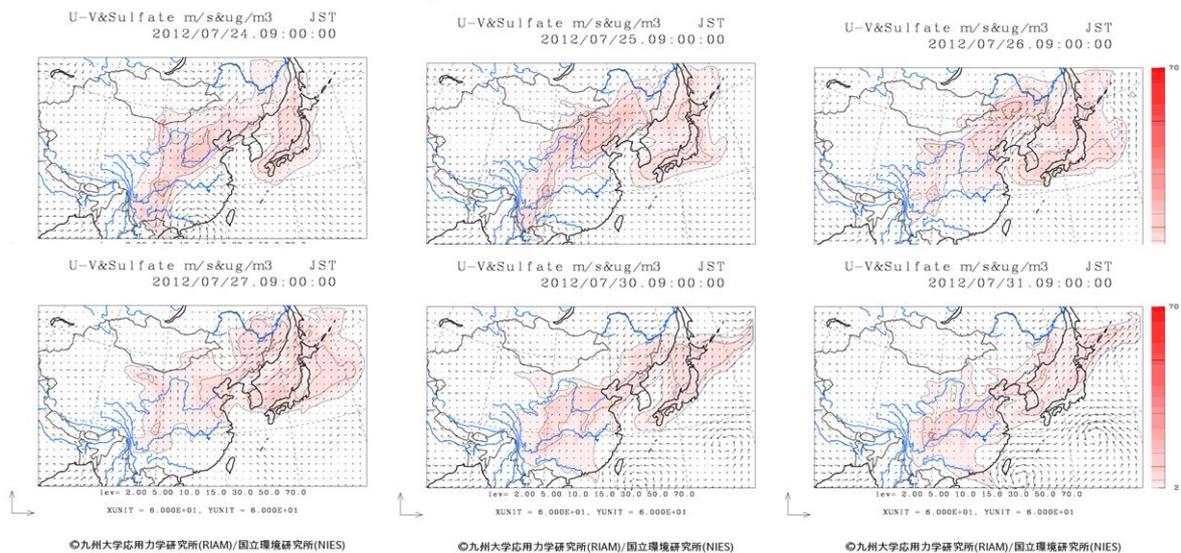
図(5)-11 各測定地点におけるPM_{2.5}時間値濃度（2012年7月25日から31日）



図(5)-12 各測定地点におけるPM_{2.5}平均濃度、成分濃度及び成分濃度比（2012年7月25日から31日）



図(5)-13 2012年7月24日から27日、30日、31日の後方流跡線（午前9時）
 （上2段：福岡、対馬の流跡線、下2段：松江、隠岐の流跡線）



図(5)-14 2012年7月24日から27日、30日、31日のCFORSによる硫酸塩エアロゾルの濃度予測

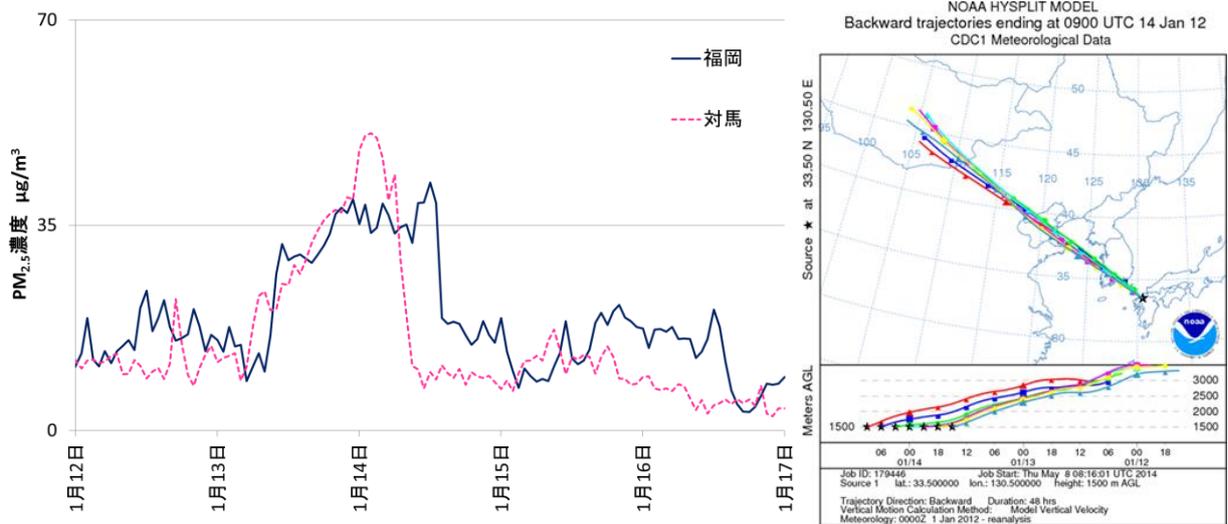
(3) 高濃度日の定量解析

(2) では越境汚染と地域汚染の定性的な評価を行ったが、これらを定量的に評価することが求められている。観測結果から直接的に定量評価することは困難であるが、2012年1月に観測された高濃度事例では大陸から対馬を経由した気塊が福岡に流入しており、対馬を地域汚染のない地点として対馬の濃度を「越境」由来、福岡の濃度を「越境+地域」と位置付け定量評価を試みたので以下に示す。

図(5)-15に2012年1月12日から16日のPM_{2.5}時間値濃度を、図(5)-16に2012年1月13日6時から14日18時まで3時間毎の福岡を起点とする後方流跡線を、表(5)-4にPM_{2.5}が高濃度となった1月13日18時から1月14日6時の福岡と対馬の成分濃度比較及び越境要因の割合を示す。

図(5)-16より、PM_{2.5}高濃度期間は常時対馬を経由して福岡へ気塊が流入していることがわかる。そこで福岡と対馬の共通したPM_{2.5}濃度ピーク部分である2012年1月13日6時から14日18時までの成分濃度を平均すると表(5)-4となり、対馬の濃度を「越境」、福岡の濃度を「越境+地域」として福岡における越境汚染の寄与割合を計算すると表(5)-4右の通りとなる。対馬から福岡へ至る過程で反応による増加や時間的空間的な拡散、沈着等による減少が起こると考えられるため誤差を含んだ数字であることを考慮した上で評価すると、この事例において福岡で観測されたPM_{2.5}濃度の90%は越境汚染となる。その成分では硫酸イオンが越境汚染91%とかなり高く、アンモニウムイオンも79%と高い。一方で元素状炭素は59%であり地域汚染の寄与も少なくないことが分かる。

このように条件が整った事例に限っては観測結果により定量的な評価が可能となり、越境汚染と地域汚染の寄与割合を示すことができた。

(左) 図(5)-15 福岡と対馬におけるPM_{2.5}時間値濃度(2012年1月12日から16日)

(右) 図(5)-16 福岡を起点とする後方流跡線(2012年1月13日6時から3時間毎、14日18時まで)

表(5)-4 対馬と福岡の成分濃度比較と越境要因の割合

	対馬:「越境」		福岡:「越境+地域」		越境要因の割合 %
	濃度	PM _{2.5} 中の割合 %	濃度	PM _{2.5} 中の割合 %	
PM _{2.5}	27.4	—	30.4	—	90
硫酸イオン	8.9	32	9.7	32	91
アンモニウムイオン	4.7	17	6.0	20	78
硝酸イオン	2.9	11	4.1	14	70
有機炭素	3.1	11	4.0	13	77
元素状炭素	1.7	6	2.9	9	59
その他	6.1	22	3.5	12	

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

これまで西日本地域で観測実績が少なかったPM_{2.5}の質量濃度及び成分濃度について、研究期間を通じた濃度推移の傾向や高濃度時の特徴が明らかになった。また、高時間分解能による成分濃度の観測により詳細な濃度変動に加え、成分濃度比を利用することによって季節別に異なる発生要因や地域汚染と越境汚染の影響評価が可能となった。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

環境省から本研究における対馬、松江、隠岐のPM_{2.5}自動測定装置による観測結果を環境省大気汚染物質広域監視システム(通称:そらまめ君)で公開することを要請され、平成25年度に濃度情報を公開することとなった。また、遠隔地での観測の重要性から、対馬と隠岐においては本研究で使用したPM_{2.5}自動測定装置を研究期間終了後に観測を継続することになった。長崎県や島根県においても観測機器を遠隔地に整備し、対馬には島内にある長崎県管轄の測定局にPM_{2.5}自動測定装置を、隠岐にはPM_{2.5}捕集装置を設置して今後はそれぞれの県として観測を行うことになった。

<行政が活用することが見込まれる成果>

今後、地方自治体による観測結果の解析において、本研究で実施された成分濃度及び成分濃度比による発生要因の影響評価を活用することができる。また、モデルを使った解析結果からより詳細な発生源寄与割合が明らかになったことで、各地方自治体の結果に適用し、同様の成果を得ることが可能になると考えられる。また、一部では環境省のマニュアルにないPM_{2.5}自動測定装置によって捕集されたPM_{2.5}粒子を測定する手法も用いており、季節毎の14日間観測以外で起こる高濃度事例について対応できる可能性を示すことができた。

福岡県では環境省の「中国大気環境改善のための都市間連携の強化・支援事業」に参画することを表明しており、現在江蘇省の合意を得て計画を作成中である。この事業の内容である①訪日研修・視察、②中国地方都市での研修・セミナー、③専門家派遣による技術指導、④意見交換会・共同研究 において、さらに下記6. で示す韓国との共同事業で平成26年度から27年度に実施する「微小粒子状物質（PM_{2.5}）に関する高濃度時期の広域分布特性調査」において本研究の手法や成果等を活用し、地方自治体間で日中韓の大気環境改善問題に取り組むことができる。

6. 国際共同研究等の状況

福岡県では平成5年度より日本側4県（山口県、福岡県、佐賀県、長崎県）と韓国側4市道（慶尚南道、全羅南道、釜山広域市、済州道）が参画する「日韓海峡沿岸環境技術交流事業」として広域かつ多様な環境保全技術、公害防止等に関する共同事業を展開している。平成24年度から25年度は「微小粒子状物質（PM_{2.5}）に関する広域特性分布調査」を実施し、本研究による結果を取り入れて解析を行った。なお、結果については平成26年3月に報告書を作成し、日本、韓国同時にプレスリリースした。

7. 研究成果の発表状況

（1）誌上発表

<論文（査読あり）>

特に記載すべき事項はない

<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) 山本重一、下原孝章、濱村研吾、山本勝彦、谷口延子、山崎敬久、長谷川就一、三田村徳子、長田健太郎、田村圭、家合浩明、佐川竜也、菅田誠治、大原利眞：第53回大気環境学会年会（2012）
「2012年1月中旬に観測されたPM_{2.5}高濃度イベントにおけるイオン成分の挙動」
- 2) 山本重一：第33回九州衛生環境技術協議会（2012）
「離島と都市の2地点におけるPM_{2.5}観測による越境・地域の寄与評価について」
- 3) 山本重一、下原孝章、濱村研吾、山本勝彦、谷口延子、山崎敬久、長谷川就一、三田村徳子、長田健太郎、田村圭、家合浩明、小林優太、菅田誠治、大原利眞：第54回大気環境学会（2013）
「2012年春季から夏季に西日本で観測されたPM_{2.5}高濃度イベントの要因解析」

- 4) 山本重一：福岡県内保健環境研究機関合同成果発表会（2013）
「微小粒子（金属類及び有機化合物等）による越境大気汚染の影響評価」
- 5) 山本 重一、下原 孝章、濱村 研吾、山本 勝彦、日置 正、谷口 延子、山崎 敬久、長谷川 就一、三田村 徳子、長田 健太郎、田村 圭、家合 浩明、小林 優太、菅田 誠治、大原 利眞： 第29回全国環境研究所交流シンポジウム(2014)
「2012年に西日本で観測されたPM_{2.5}高濃度イベントの要因解析」
- 6) 山本重一：日本エアロゾル学会 都市大気のPM_{2.5}研究会講演会（2014）
「2013年夏季に西日本で観測された高濃度PM_{2.5}高濃度の要因解析」
- 7) 山本 重一、濱村 研吾、下原 孝章、小林優太、長田健太郎、田村圭、長谷川就一、飯島 明宏、菅田誠治：第31回エアロゾル科学・技術討論会（2014）
「西日本で観測されたPM_{2.5}高濃度イベントの発生要因と地域発生、越境移流の評価」

（3）出願特許

特に記載すべき事項はない

（4）シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

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) 兼保直樹、高見昭憲、佐藤 圭、畠山史郎、林 政彦、原 圭一郎、河本和明、山本重一： 大気環境学会誌，46，111-118（2011）.
「九州北部の離島および大都市部におけるPM_{2.5}濃度の通年での挙動」
- 2) 金谷有剛、竹谷文一、入江仁士、駒崎雄一、高島久洋、鶴野伊津志： 大気環境学会誌，45，289-292(2010).
「九州福江島における通年PM_{2.5}質量濃度測定値の大気環境短期基準超過」
- 3) 板橋秀一、弓本桂也、鶴野伊津志、大原利眞、黒川純一、清水厚、山本重一、大石興弘、岩本眞二： 大気環境学会誌，44，175-185(2009).
「2007年春季に発生した東アジア域スケールの広域的越境汚染の化学輸送モデルCMAQによる解析」
- 4) 日置正、紀本岳志、長谷川就一、向井人史、大原利眞、若松伸司： 大気環境学会誌，44，91-101(2009).
「松山，大阪，つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析」

(6) 日本海沿岸域におけるPM_{2.5}越境汚染の実態解明

京都府保健環境研究所 大気課

谷口 延子

日置 正

<研究協力者>

京都府保健環境研究所

高倉 尚枝

辻 昭博（平成23年度）

平澤 幸代（平成23～24年度）

北野 隆一（平成24～25年度）

新潟県保健環境科学研究所

家合 浩明、阿部 高光

滋賀県琵琶湖環境科学研究センター

三田村 徳子

島根県保健環境科学研究所

佐川 竜也（平成23年度）、

小林 優太、田部 貴大（平成24～25年度）

長崎県環境保健研究センター

田村 圭

平成23～25年度累計予算額：19,340千円（うち、平成25年度予算額：5,802千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

国内発生源による影響が少ないと考えられる遠隔地（対馬、隠岐、京丹後、佐渡）において、全国同期観測により得られた無機元素濃度及び濃度比を用いてPM_{2.5}高濃度時の実態を把握し、その起源推定を行った。具体的には、2012年1月及び2013年1月の高濃度事例は主として石炭燃焼粒子を起源とする越境汚染、2012年7月の高濃度事例は主として石油燃焼粒子を起源とする国内汚染、2012年5月の高濃度事例は石炭燃焼粒子と石油燃焼粒子の輻輳による汚染であったと推定された。また、国内都市汚染の寄与評価にあたり、無機元素の中でもPM_{2.5}質量濃度と似た濃度変動パターンを持つ鉛に着目したところ、遠隔地と国内都市（福岡、松江、東大阪、滋賀、新潟）で2012年1月及び2013年1月に観測された鉛は、近傍に発生源があると推測される東大阪を除き、ほぼ全量が越境汚染によるものであったことを明らかにした。

また、隠岐及び京丹後で大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置を用いて粒径別に高時間分解能観測を行い、PM_{2.5}の主成分の一つである硝酸イオンと硫酸イオンについて、粒径別で通年の観測結果を得るとともに、2013年5月に観測された隠岐－京丹後輸送時の粒径変化について考察を行った。

[キーワード]

PM_{2.5}、越境大気汚染、無機元素濃度比、大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置

1. はじめに

大陸に近いという地理的条件を持つ西日本地域は、越境汚染や黄砂の影響を強く受けるが、

PM_{2.5}に関しては、当然、地域汚染の影響を考慮する必要があり、越境汚染と地域汚染の寄与を切り分けて評価することが課題である。本サブテーマが取り扱う遠隔地観測地点（対馬、隠岐、京丹後、立山、佐渡）は、いずれも日本海側に立地し、大陸から輸送される気塊が観測地点に到達するまでに国内の大都市域を経由することが少ないため、大陸を起源とする汚染気塊を直接観測できることが期待される。また、輸送経路上で付加される汚染物質の量も少ないと想定されるため、時間分解能を高めた成分観測を行えば、化学成分をトレーサーとした汚染物質の輸送動態（拡散・沈着などによる減衰等）を明らかにすることができると期待される。

2. 研究開発目的

本サブテーマが目的とする、地域汚染と越境汚染を切り分けた評価、及び国内における汚染物質の輸送動態の解明を行うためには、適切な化学物質をトレーサーとして用いる必要がある。既往研究^{1),2),3)}では、石炭へのエネルギー依存度が高い大陸から輸送されるエアロゾルの指標として鉛やひ素、石油への依存度が高い国内発生エアロゾルの指標としてバナジウムが有効であることが明らかになっている。そこで、本サブテーマでは、統一された観測手法に基づく全国的観測を実施するとともに、他サブテーマと連携して、化学成分の自動連続観測や無機元素成分の観測を実施し、鉛濃度、バナジウム濃度や、鉛/亜鉛比 (Pb/Zn比)、バナジウム/マンガン比 (V/Mn比) をトレーサーとした地域汚染と越境汚染を切り分けた評価、及び汚染物質の輸送動態の解明を目指した。

3. 研究開発方法

京都府京丹後大気汚染常時監視測定局（表(1)-1）において、表(1)-2に示す3種の装置を設置し、定期的に試料の回収、保守を行うとともに、PM_{2.5}質量濃度の常時観測と成分分析を行った。

また、他サブテーマとの連携により、遠隔地観測地点の中から、日本海沿岸域に位置する対馬、隠岐、京丹後、立山、佐渡の5地点を選択し、各地点における無機元素成分濃度及び濃度比の比較を行った。また、国内都市への越境汚染の影響を評価するために、各遠隔地のペアサイトとして設けられた都市観測地点の中から福岡、松江、滋賀、東大阪、富山、新潟を選択し比較を行った。ただし、立山・富山のペアサイトは無機元素濃度が得られなかったため除外した。

京丹後におけるPM-712（表(1)-2の測器A）のサンプリング時間は全期間を通じて1時間とした。また、京丹後と隠岐にのみ設置し、本研究で使用したACSA-08（表(1)-2の測器C）による1試料あたりのサンプリング時間は、京丹後では測定開始から2012年6月5日までは1時間で以降は2時間、隠岐は2012年5月23日まで1時間。以降は2時間とした。



図(6)-1 京丹後常時監視測定局(局舎屋上 左がACSA-08、右がPM-712)

4. 結果及び考察

(1) 無機元素濃度及び濃度比をトレーサーとしたPM_{2.5}の起源推定

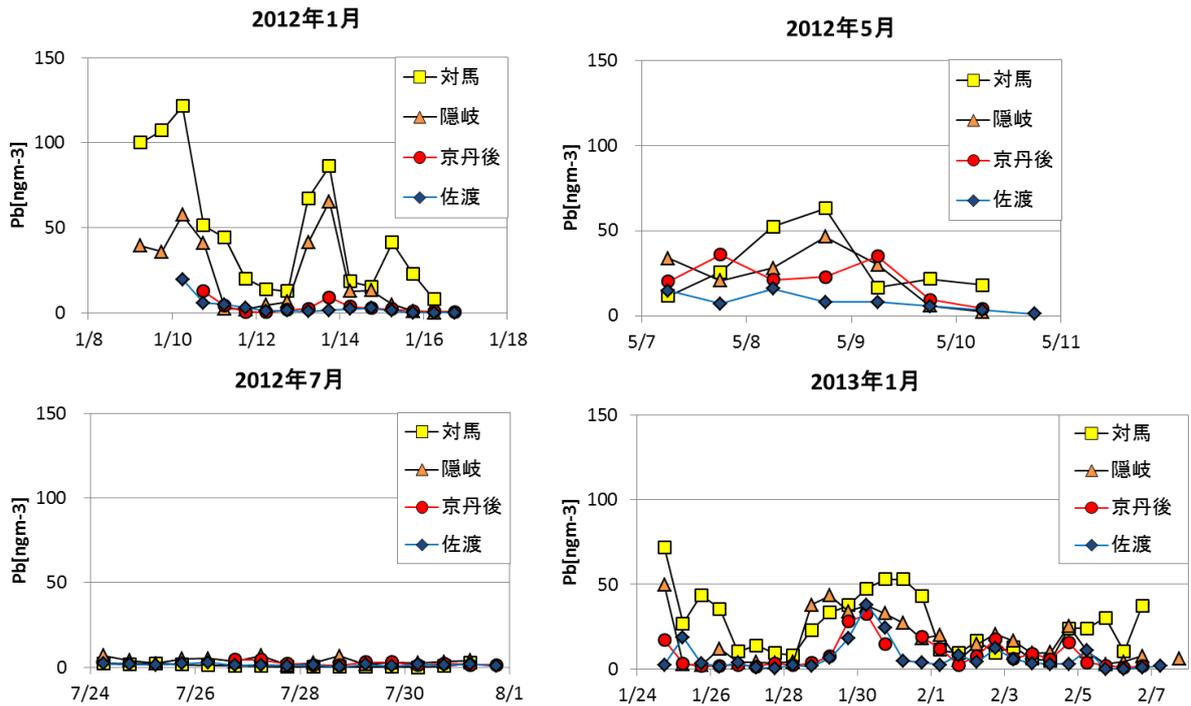
図(6)-2に、2012年1月、5月、7月及び2013年1月の対馬、隠岐、京丹後、佐渡における鉛濃度の経時変化を、図(6)-3に、鉛/亜鉛比(Pb/Zn比)の経時変化を示す。観測の時間分解能は、いずれの地点も12時間である。分析機関による精度差を考慮し、対馬及び隠岐では亜鉛濃度が10ngm⁻³未満、京丹後及び佐渡では5ngm⁻³未満であった試料の濃度比は棄却した。PM_{2.5}中のPb/Zn比は、既往研究^{1), 2), 3)}によると、現在の日本の都市大気では概ね0.2程度であるが、0.5~0.6程度を超えると石炭燃焼粒子を主とする越境汚染の可能性が高くなるということが明らかになっている。

2012年1月のイベントでは、鉛濃度が対馬で100ngm⁻³を超える高濃度が観測されているが、対馬、隠岐では10日と13-14日に明瞭な2ピークを示し、対馬、隠岐に加えて濃度が低い京丹後でも0.6を超えるPb/Zn比が多く観測されていることから、石炭燃焼粒子を主とする微小粒子の越境汚染の可能性が高い。総観気象は、2012年1月13日には千島付近に発達した低気圧があり、これに向かう気塊の早い移動があった。また、対馬、隠岐、京丹後、佐渡と観測サイトが東へ移るに伴って明確な濃度減衰が観測され、濃度ピークの出現時刻も遅れる傾向が明白である。

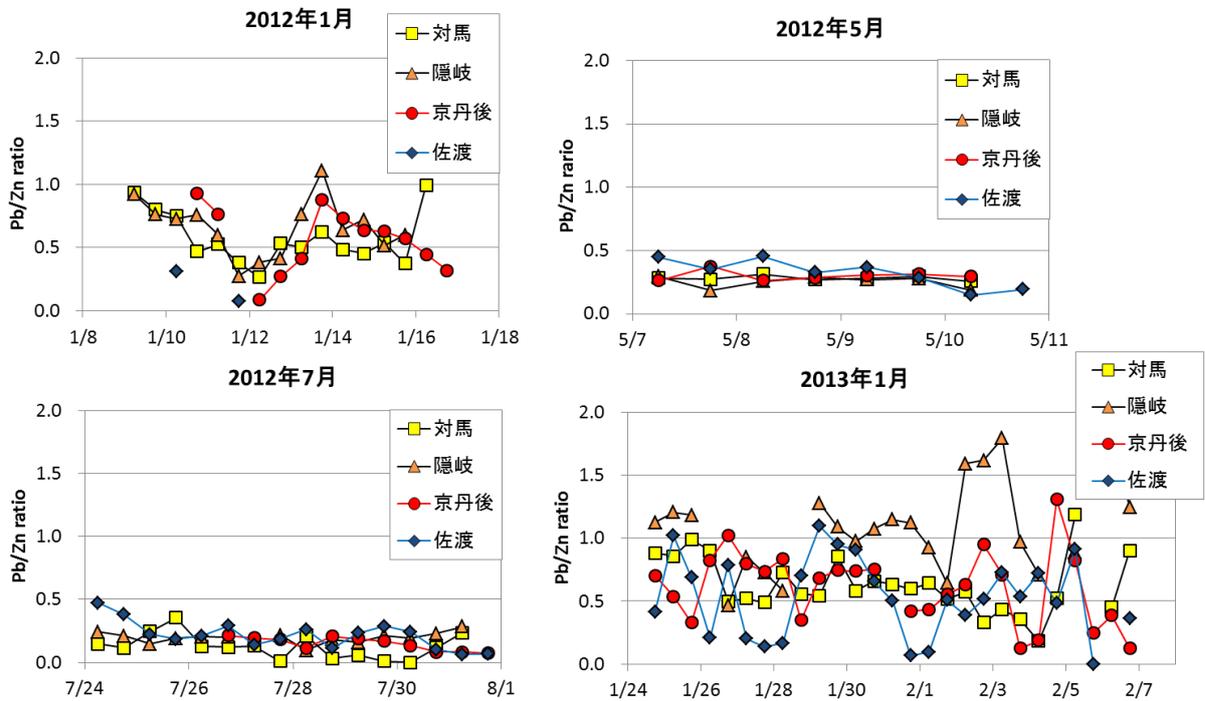
5月のイベントは、鉛は高濃度が継続しているが、Pb/Zn比は0.4程度で変動が少ないことから、石炭燃焼粒子と石油燃焼粒子の影響が輻射している可能性が高い。7月は鉛濃度が低く、Pb/Zn比が0.2程度であり、越境汚染の影響はほとんど見られず、典型的な国内起源の石油燃焼粒子の輸送と推定された。

2013年1月のイベントでは28日から30日にかけて全地点で濃度ピークが観測され、経度による濃度減衰は緩やかで、ピーク出現時刻の差はなかった。2012年1月と同様に、0.6を超えるPb/Zn比が多く観測されていることから、石炭燃焼粒子を主とする微小粒子の越境汚染の可能性が高い。総観気象は、2013年1月下旬には日本付近は広く移動性高気圧に覆われていたため、移動性高気圧周回流型の輸送により、広範囲かつ長時間にわたって高濃度が継続したものと推定された。

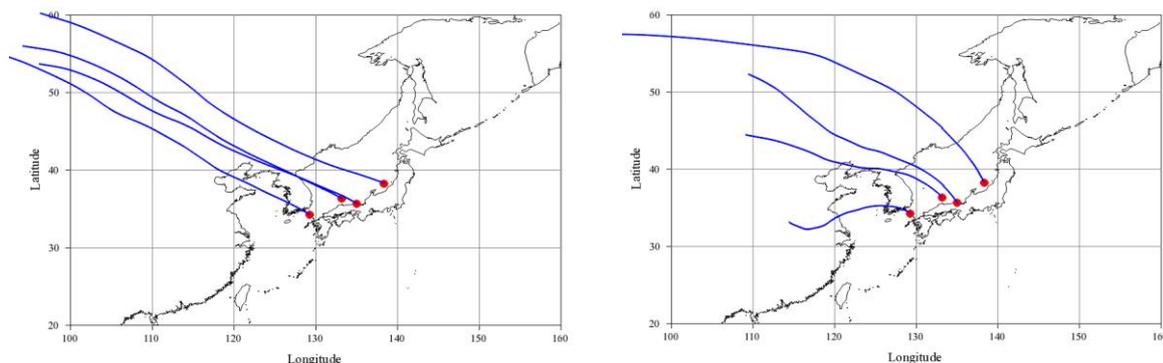
図(6)-4に越境汚染時の後方流跡線の典型例を示す。PM_{2.5}高濃度が観測された気塊はいずれも中国の大都市を通過後、日本国内を経ることなく日本海上を輸送されて各観測地点に到達したことが確認された。



図(6)-2 対馬、隠岐、京丹後、佐渡における鉛濃度の経時変化(左上：2012年1月、右上：2012年5月、左下：2012年7月、右下：2013年1月)



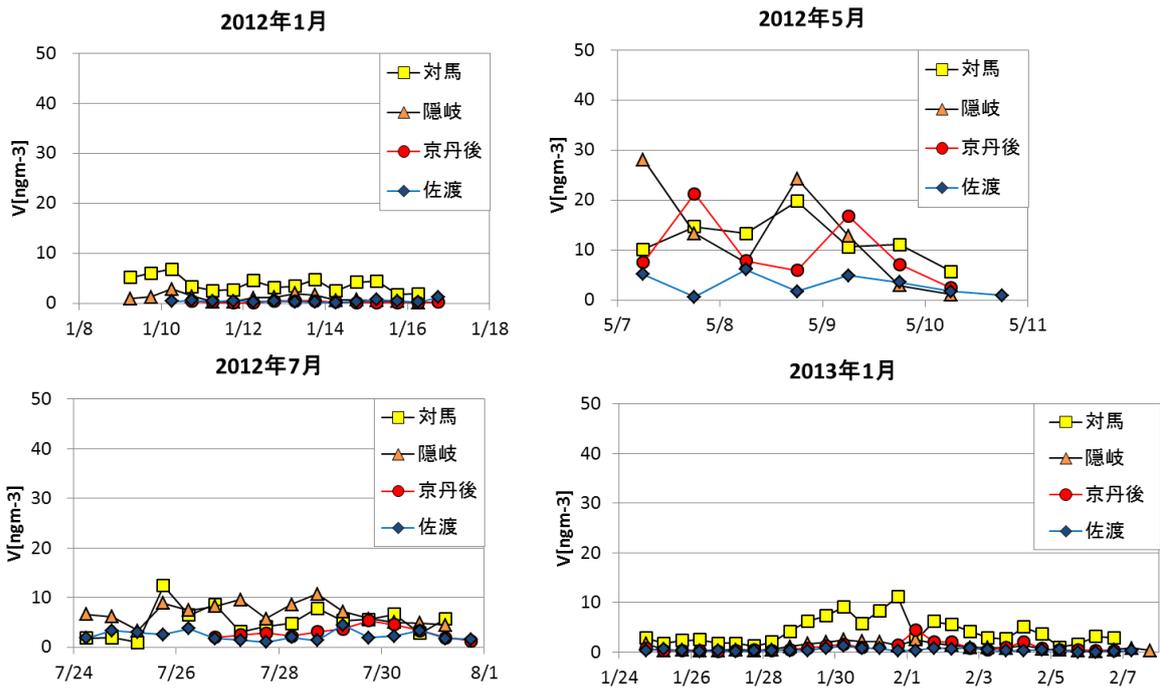
図(6)-3 対馬、隠岐、京丹後、佐渡におけるPb/Zn比の経時変化(左上：2012年1月、右上：2012年5月、左下：2012年7月、右下：2013年1月)



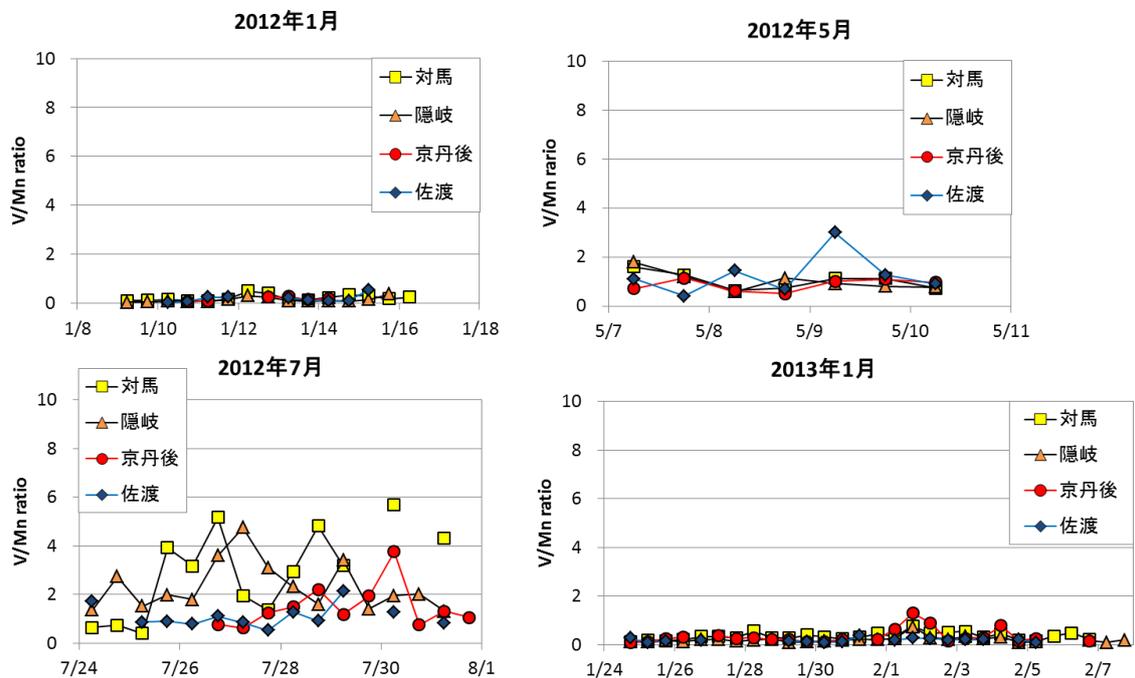
図(6)-4 2012年1月及び2013年1月の高濃度時における後方流跡線（上段：2012年1月14日0時、下段：2013年1月30日12時。国立環境研究所地球環境研究センターによるCGER-METEX、地表面から1500m高さ、三次元法、72時間。）

図(6)-5に、2012年1月、5月、7月及び2013年1月の対馬、隠岐、京丹後、佐渡におけるバナジウム濃度の経時変化を、図(6)-6に、バナジウム/マンガン比(V/Mn比)の経時変化を示す。V/Mn比の算出に当たっては、マンガン濃度が 1ngm^{-3} 未満であったデータを棄却した。上述の鉛濃度と異なり、バナジウム濃度は2012年5月、7月の順に高く、2012年1月及び2013年1月は極めて低濃度の時間が多かった。低濃度ながら1月は対馬より京丹後が低く西高東低の傾向がみられるが、5月、7月は対馬、隠岐と京丹後の差が少ないため、越境汚染ではなく国内汚染の影響による高濃度と考えられる。5月、7月は対馬、既往研究^{1), 2), 3)}によると、PM_{2.5}中のV/Mn比は、現在の日本の都市大気では概ね0.1～0.2程度であり、石炭燃焼起源の影響が大きい場合には低く、重油燃焼起源の影響を受けると高くなることが明らかになっている。

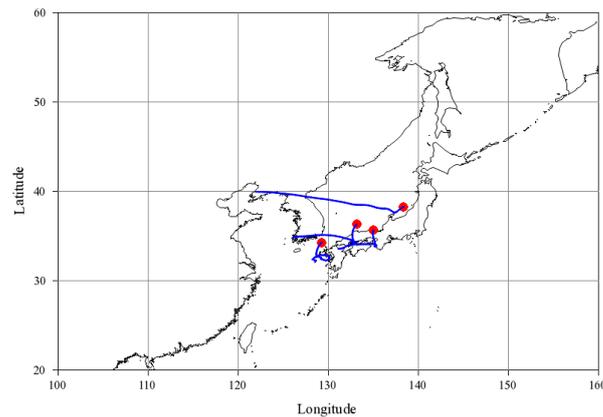
鉛濃度とPb/Zn比が高い2012年1月及び2013年1月は、V/Mn比は概ね0.2以下と低く、石炭燃焼起源の影響が大きいと考えられる。2012年5月は4観測期間のうちで最もバナジウム濃度が高くなっているが、対馬、隠岐、京丹後におけるV/Mn比は概ね0.3～1.7程度で変動は少なく、石炭燃焼粒子とともに石油系燃焼粒子の影響が輻射していると推定される。7月は、5月に比べてバナジウム濃度は低い、4観測期間では最も高いV/Mn比が観測されており、越境汚染の影響はほとんど見られず、国内起源の石油燃焼粒子の輸送と推定される。図(6)-7に、京丹後でV/Mn比の上昇が観測された2012年7月30日0時の後方流跡線を示す。対馬、隠岐、京丹後では流跡線は近傍で停滞し、中国大陸からの輸送ではないことが確認された。



図(6)-5 対馬、隠岐、京丹後、佐渡におけるバナジウム濃度の経時変化(左上：2012年1月、右上：2012年5月、左下：2012年7月、右下：2013年1月)



図(6)-6 対馬、隠岐、京丹後、佐渡におけるV/Mn比の経時変化(左上：2012年1月、右上：2012年5月、左下：2012年7月、右下：2013年1月)



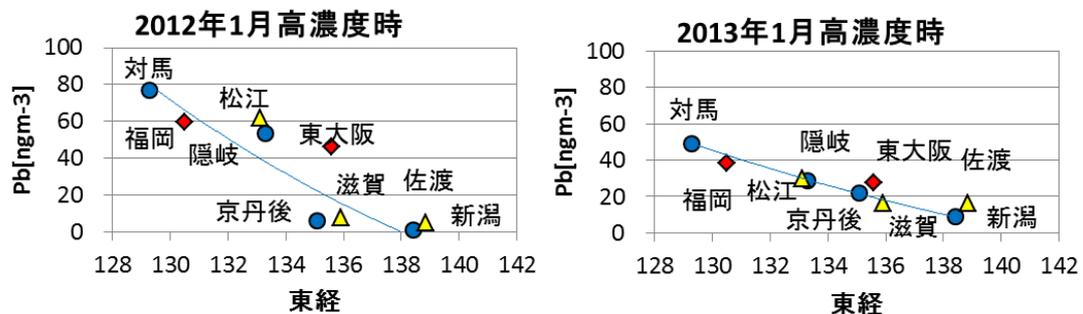
図(6)-7 2012年7月の高濃度時における後方流跡線（2012年7月30日9時、国立環境研究所地球環境研究センターによるCGER-METEX、地表面から1500m高さ、三次元法、72時間。）

(2) 鉛越境汚染の寄与評価

図(6)-8に、2012年1月及び2013年1月の観測期間中にPM_{2.5}の高濃度が観測された時間帯における遠隔地及び都市の鉛濃度の経度変化を示す。具体的には、2012年1月13日6時から14日6時まで及び2013年1月30日6時から2月1日6時までの平均値である。前項で述べたとおり、低濃度であった佐渡を除き、中国北中部からの輸送があったと推定される。東大阪を除く都市の鉛濃度は遠隔地との差がほとんどなく、PM_{2.5}の高濃度と同期する鉛の高濃度は、越境汚染に起因すると考えられた。

既往研究⁴⁾では、黄砂の場合、濃度が1/2になる距離は約450km、PM_{2.5}の主要な成分である硫酸イオンや鉛では、この距離が470～490kmと報告されている。対馬から京丹後の距離は約550kmであり、計算上は約1/2弱に減衰すると考えられる。図(6)-8に示す2013年1月の例は、ほぼ同程度の濃度減衰が観測されているが、2012年1月の例では、濃度減衰の程度がこれより大きく、輸送形態の差によるものと考えられた。

東大阪は対照地点の京丹後及び大津に比べて特異的な高濃度を示しており、地域的な発生源による影響が示唆された。



図(6)-8 2012年1月及び2013年1月に観測された高濃度時間中におけるPM_{2.5}中の鉛濃度の経度変化（左：2012年1月13日6時から14日6時まで、右：2013年1月29日6時から2月1日6時まで）

(3) 大気エアロゾル化学成分連続自動測定装置ACSA-08による観測結果

2013年3月から2014年2月までの1年間の観測結果を表(6)-1に示す。2012年6月から2014年2月までの月別観測結果を表(6)-2に示す。なお、1時間毎のサンプリング及び分析を実施した2011年9月から2012年5月については、測定精度等の問題があり、データの集計から除外した。

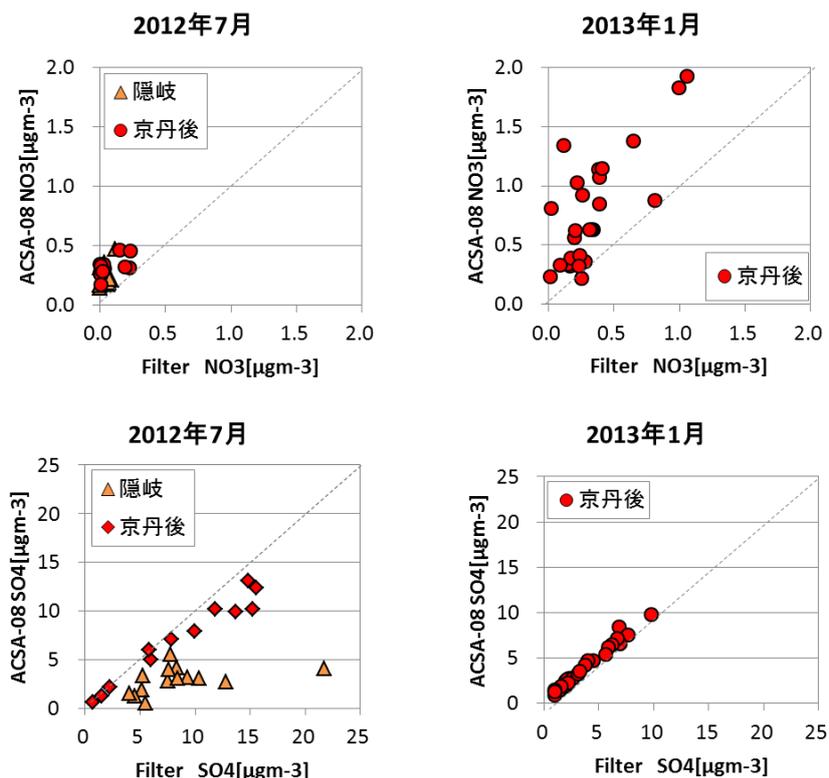
本研究では、(1)FRM-2025(1試料あたり12時間採取)で採取した試料のイオン成分分析結果との比較によるACSA-08観測結果の検証、(2)2013年5月に観測された隠岐から京丹後に輸送されたエアロゾルの粒経別イオン成分の変化について報告する。

表(6)-1 隠岐及び京丹後における通年観測結果(2013年3月1日から2014年2月28日まで)

測定項目	測定地点	隠岐	京丹後
PM _{2.5} 質量濃度 [$\mu\text{g m}^{-3}$]	データ数	4147	4117
	平均値	14.4	12.5
	最高値	83.3	91.0
	最低値	-0.1	-0.2
	35 $\mu\text{g m}^{-3}$ 超過データ数	187	113
	70 $\mu\text{g m}^{-3}$ 超過データ数	11	9
PM _{10-2.5} 質量濃度 [$\mu\text{g m}^{-3}$]	データ数	4147	4117
	平均値	17.6	9.1
	最高値	132.8	89.2
	最低値	-0.4	-2.1
元素状炭素(OBC) [$\mu\text{g m}^{-3}$]	データ数	4147	4117
	平均値	0.1	0.2
	最高値	2.3	3.6
	最低値	-0.3	-0.3
PM _{2.5} 中の硝酸 イオン(NO_3^-) [$\mu\text{g m}^{-3}$]	データ数	4111	3947
	平均値	0.5	0.5
	最高値	12.3	6.9
	最低値	0.0	0.0
PM _{2.5} 中の硫酸 イオン(SO_4^{2-}) [$\mu\text{g m}^{-3}$]	データ数	4111	3947
	平均値	3.9	1.9
	最高値	31.4	23.1
	最低値	-5.6	-3.9
PM _{10-2.5} 中の硝酸 イオン(NO_3^-) [$\mu\text{g m}^{-3}$]	データ数	4111	3947
	平均値	0.8	0.6
	最高値	10.6	8.8
	最低値	-0.1	-0.1
PM _{10-2.5} 中の硫酸 イオン(SO_4^{2-}) [$\mu\text{g m}^{-3}$]	データ数	4111	3947
	平均値	1.0	0.7
	最高値	18.4	20.8
	最低値	-5.2	-4.0

1) 同期観測結果との比較による観測結果の検証

図(6)-9に、同期観測のフィルタサンプリングによるイオン成分分析結果と、ACSA-08による硝酸イオン及び硫酸イオン観測結果の比較を示す。同期観測で用いたサンプラーはFRM-2025D（隠岐はFRM-2025）、フィルタの材質は石英、サンプリング時間は12時間であった。ACSA-08は、フィルタの材質はPTFE、サンプリング時間は2時間である。フィルタサンプリング(12時間)に対応する時間のACSA-08のデータ(2時間×6データ)の平均値を取り比較した。なお、2013年冬季は隠岐でFRM-2025の故障停止により比較できなかった。



図(6)-9 全国同期観測で得られたPM_{2.5}イオン成分の分析結果とACSA-08観測結果の比較。上：硝酸イオン、下：硫酸イオン。時間分解能は12時間である。

硝酸イオンは、隠岐、京丹後ともに都市観測地点と比べると極めて低濃度であり、分析精度の問題はあるものの、ACSA-08の方が高めに観測される傾向があった。フィルタサンプリングについては、気温が高くなるとサンプリング・アーティファクトにより捕集された硝酸イオンが揮散することが知られており、揮散の程度はサンプリング時間が長いほど大きくなるとされている。1試料あたりの採取時間がACSA-08は2時間、FRM-2025が12時間であることから、ACSA-08の方がアーティファクトにより揮散する硝酸イオンが少なかったためと考えられる。

硫酸イオンは、隠岐、京丹後ともに都市観測地点より低濃度であった。京丹後ではおおむね一致し、隠岐ではフィルタ分析結果の方が高く観測された。低濃度域では、校正值や測定値の変動があり評価が難しいが、隠岐ではフィルタ試料が高濃度であるにも関わらず、ACSA-08が低濃度を示す試料があった。この時間には、ACSA-08のPM_{10-2.5}に硫酸イオン濃度の上昇が観測された。試料大

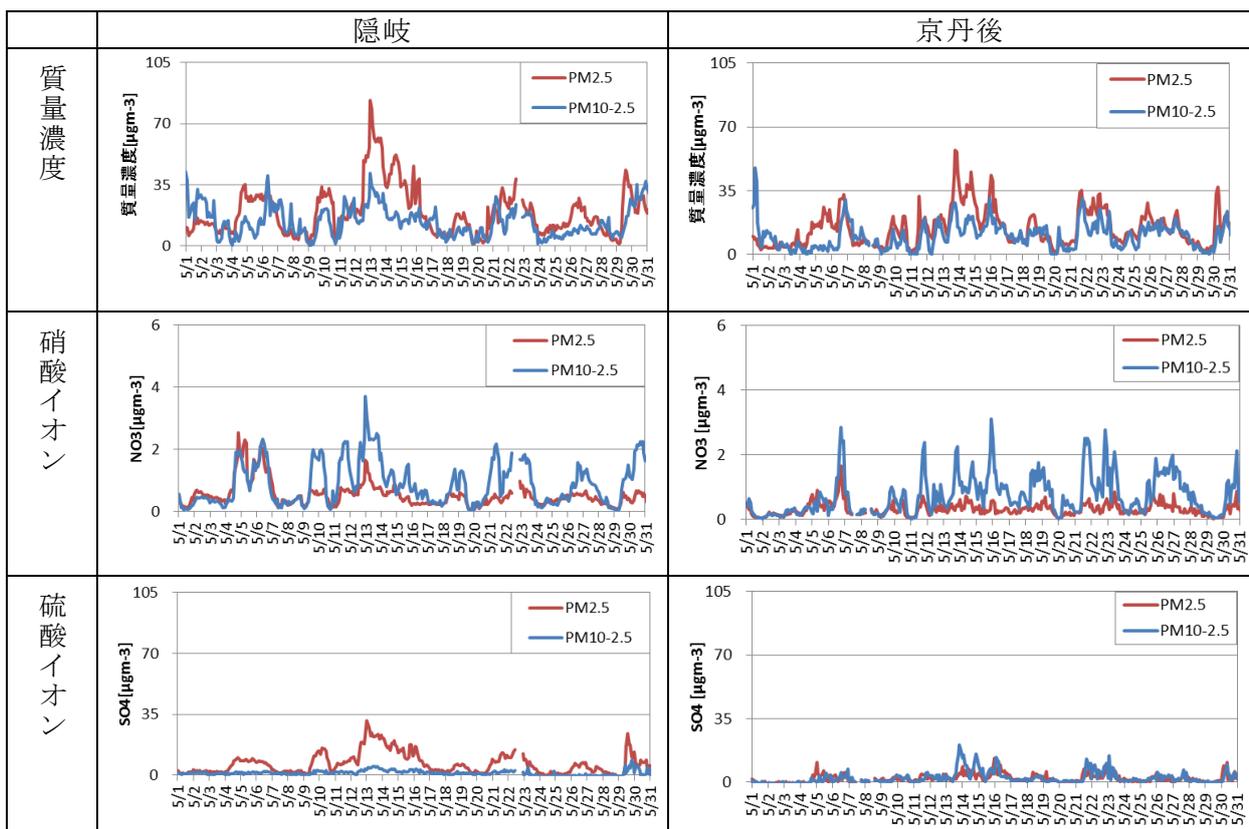
空气中に測定干渉物質が存在した可能性や、何らかの原因によりPM_{2.5}とPM_{10-2.5}の分粒特性が変化した可能性等が想定されるが、隠岐のFRM-2025はPM_{10-2.5}を採取できないため原因究明には至らなかった。

2) 2013年5月に観測された隠岐—京丹後輸送時の粒径別イオン成分の変化

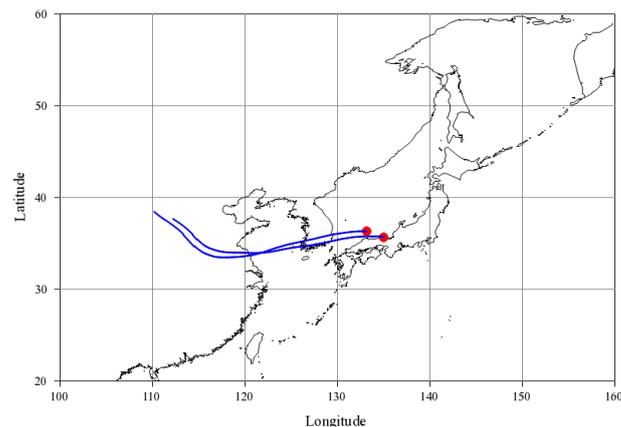
2013年5月の粒径別質量濃度及び成分濃度を図(6)-10に示す。時間分解能は2時間である。5月13日に、隠岐及び京丹後にて平時よりもPM_{2.5}質量濃度が上昇したイベントが観測された。京丹後でPM_{2.5}最高濃度57.4 μg m⁻³が観測された5月13日18時の後方流跡線は6時間前に隠岐付近を通過しており、隠岐ではこの時61.7 μg m⁻³が観測されていた。この時の後方流跡線は図(6)-11に示すとおり、ほぼ同一の輸送経路をとっており、同じ気塊が隠岐から京丹後に輸送された可能性が高い。硝酸イオン(NO₃⁻)は、両地点においてPM_{2.5}よりもPM_{10-2.5}に多く観測されているが、これは主にPM_{10-2.5}に含まれる海塩粒子のNaClとHNO₃の反応によりNaNO₃が生成したものと考えられる。

一方、硫酸イオン(SO₄²⁻)は、隠岐では主としてPM_{2.5}に多く観測されたが、京丹後ではPM_{2.5}の硫酸イオンは減衰し、PM_{10-2.5}の硫酸イオンが観測された。輸送中の大気化学反応等により生成した可能性があるが、詳細は今後の検討課題である。

水溶性有機炭化水素(WSOC)は絶対濃度の値付けが難しいという課題があるものの、変動パターンは硫酸イオンとある程度一致していた。



図(6)-10 2013年5月の隠岐及び京丹後における粒径別(PM_{2.5}、PM_{10-2.5})質量濃度、粒径別硝酸イオン濃度、粒径別硫酸イオン濃度



図(6)-11 2013年5月の高濃度時における後方流跡線（起点時刻：隠岐2013年5月13日12時、京丹後2013年5月13日18時。国立環境研究所地球環境研究センターによるCGER-METEX、地表面から1500m高さ、三次元法、72時間。）

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

無機元素濃度及び無機元素濃度比については、越境汚染と地域汚染の切り分けや、輸送動態のトレーサーとしての有用性から、従前、一部の研究者によって先進的な研究が行われていたが、今回、全国に展開した14観測地点で同期観測を行い、無機元素をトレーサーとして用いることにより、PM_{2.5}高濃度イベントの原因や、越境汚染が影響を及ぼす範囲がほぼ明らかになった。

また、遠隔地においてエアロゾル化学成分の粒径別高時間分解能自動観測を行い、通年のPM_{2.5}及びPM_{10-2.5}の成分濃度を把握するとともに、長距離輸送中の粒径別イオン成分の変化を明らかにした。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

京都府においては、行政担当者会議において本研究成果を講演し、京都府内自治体担当者のPM_{2.5}に対する理解を深めた。

(1) 日置 正：山城広域振興局管内市町村研修会（2013年6月19日、京都府宇治市、山城広域振興局、参加者26名）

「PM_{2.5} - 新たな環境問題の過去・現在・未来 -」

(2) 日置 正：微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に関する市町村・関係機関連絡調整会議 (2014年3月28日、京都市、御所西京都平安ホテル、参加者41名)

「PM_{2.5}に関する最近の状況(高濃度事例等)について」

<行政が活用することが見込まれる成果>

環境省においては、今後、常時監視として実施されているPM_{2.5}成分分析結果の全国的な解析を実

施し、越境汚染や2次生成などPM_{2.5}の高濃度要因を明らかにしていくことが計画されているが、本研究成果は、越境汚染物質が日本国内でどのような輸送動態をとるかについての基礎的な知見を提供することが期待される。

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)>

特に記載すべき事項はない。

<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) 日置正、谷口延子、山本勝彦、中戸靖子、山本重一、山崎敬久、長谷川就一、三田村徳子、田村圭、家合浩明、佐川竜也、菅田誠治、大原利真：第53回大気環境学会年会(2012)
「2012年1月中旬に観測されたPM_{2.5}高濃度イベントにおける無機元素の挙動」
- 2) 谷口延子、日置正、佐川竜也、山本重一、菅田誠治、大原利真：第53回大気環境学会年会(2012)
「隠岐及び京丹後における大気エアロゾル化学成分自動連続分析結果について」
- 3) 谷口延子、高倉尚枝、平澤幸代、北野隆一、日置正、藤波直人：平成24年度京都府保健福祉環境等調査研究発表会(2013)
「全国の環境研究機関の有機的連携によるPM_{2.5}汚染の実態解明と発生源寄与評価」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催(主催のもの)

本研究として主催したものはないが、一般対象のシンポジウムやセミナー等で本業務の成果を含む発表を行ったものについては(6)に記載する。

(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

- 1) 日置正：公益社団法人 日本環境技術協会 平成25年度第1回技術交流会(2013年6月28日、東京都、ルーテル市ヶ谷センター、参加者62名)

「大気エアロゾルの起源解析における粒径別無機元素データの活用」

- 2) 日置 正：一般社団法人 日本環境アセスメント協会関西支部 平成 25 年度第 1 回技術セミナー(2013 年 9 月 6 日、大阪市、大阪ガーデンパレス、参加者 65 名)
「PM_{2.5}の過去・現在・未来」

8. 引用文献

- 1) 日置正ら：日本海沿岸で粒径別連続採取したエアロゾル中の水可溶性イオン種及び微量金属成分による長距離輸送現象の解析－2002年春の黄砂イベントを中心に－， エアロゾル研究， 第21巻， 第2号， 160-175(2006)
- 2) 日置正ら：松山，大阪，つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析，大気環境学会誌， 第44巻，第2号，91-101 (2009)
- 3) 辻昭博、日置正：大気エアロゾル中のイオン成分及び無機元素成分の粒径別高時間分解能観測による黄砂と人為起源物質の越境輸送の詳細解析，大気環境学会誌， 第48巻， 第2号， 82-91(2013)
- 4) I. Mori et al. , Atmospheric Environment, 36, 4569-4575(2002)
"Estimation of the concentration and chemical composition of kosa aerosols at their origin"

(7) 北日本におけるPM_{2.5}の都市・地域汚染及び越境汚染の実態解明

(地独) 北海道立総合研究機構 環境・地質研究本部 環境科学研究センター

環境保全部	化学物質グループ	秋山雅行
環境保全部	地球・大気環境グループ	大塚英幸
環境保全部	地球・大気環境グループ	芥川智子

平成23～25年度累計予算額：23,593千円（うち、平成25年度予算額：7,563千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

PM_{2.5}と呼ばれる粒径 2.5 μm 以下の微小粒子状物質は、呼吸器や循環器系に対し有害性が疑われるとして 2009 年 9 月に環境基準が告示された最も新しい環境問題の一つである。2013 年 1 月には中国で発生した過去最悪の大気汚染により健康影響が生じたことから、汚染気塊の移流による影響に対する懸念がますます広がり、越境汚染に関する動態解明が喫緊の課題として挙げられている。

しかし、北海道内の監視体制は十分とは言えず、また、暖房など北日本特有の冬期発生源が存在するにもかかわらずPM_{2.5}排出状況や発生源寄与に関する情報がほとんどないのが現状である。特に、積雪寒冷地における排出源情報の整備は、発生源寄与解析時に重要な役割を果たすだけでなく、再生可能エネルギーの利用促進に伴うバイオマス燃料の普及が進むことにより、エネルギー利用形態の変化が予想されることから、将来的なPM_{2.5}濃度の排出変動予測には必要不可欠な項目である。

この研究では、北日本における都市域（札幌）と遠隔地（利尻）での同時測定により、越境汚染の移流による影響と思われる濃度上昇が確認されたほか、都市域内発生源の影響によると考えられる冬期の都市域でのPM_{2.5}質量濃度上昇も確認された。また、暖房を中心とした積雪寒冷地特有の排出源調査を行い、排出源種別発生源プロファイルを整備するとともに、発生源別の排出原単位をまとめ、バイオマス燃料を燃焼することによるPM_{2.5}の大気中への負荷が非常に大きいことなどの知見を得た。

[キーワード]

積雪寒冷地、バイオマス燃料、排出原単位、暖房機器

1. はじめに

北海道をはじめ、北日本地域では公定法を採用したPM_{2.5}自動測定器を設置している箇所は少なく、PM_{2.5}の測定実態は十分なものとは言えない状況にある。また、低減対策の際に必要なとされる発生源情報は全国的にも十分ではなく、特に北海道・東北地域のような積雪寒冷地特有の発生源である暖房からの排出データ等の発生源情報収集及び解析は重要な課題となっている。また、2002年春の大規模黄砂の飛来や2003年春に発生したシベリア森林火災の影響と考えられる視程の低下など、長距離輸送の影響も出現しており、地域的な排出源の影響とともに越境汚染による影響につ

いても実態の解明が必要とされていた。

2. 研究開発目的

北海道は、日本の中でも積雪寒冷地といった特殊な気象条件を有し、そのため、暖房など北日本特有の発生源が存在するが、PM_{2.5}の排出実態に関する情報はほとんどないのが実情である。そこで本業務は、北日本におけるPM_{2.5}の都市・地域汚染及び越境汚染の実態を解明するとともに、北日本特有の発生源から排出されるPM_{2.5}に関する発生源プロファイルの整備を行うことを目的とする。

3. 研究開発方法

(1) 札幌および利尻におけるPM_{2.5}観測

北日本でのPM_{2.5}の実態を把握するために、表(1)-1および図(7)-1に示す札幌と利尻においてPM_{2.5}観測を実施した。これらの地点に表(1)-2に示すPM_{2.5}自動計測器(装置a)およびエアースンプラー(装置b)を設置し、定期的に試料の回収、保守を行うとともに、PM_{2.5}質量濃度の常時観測と成分分析を行った。



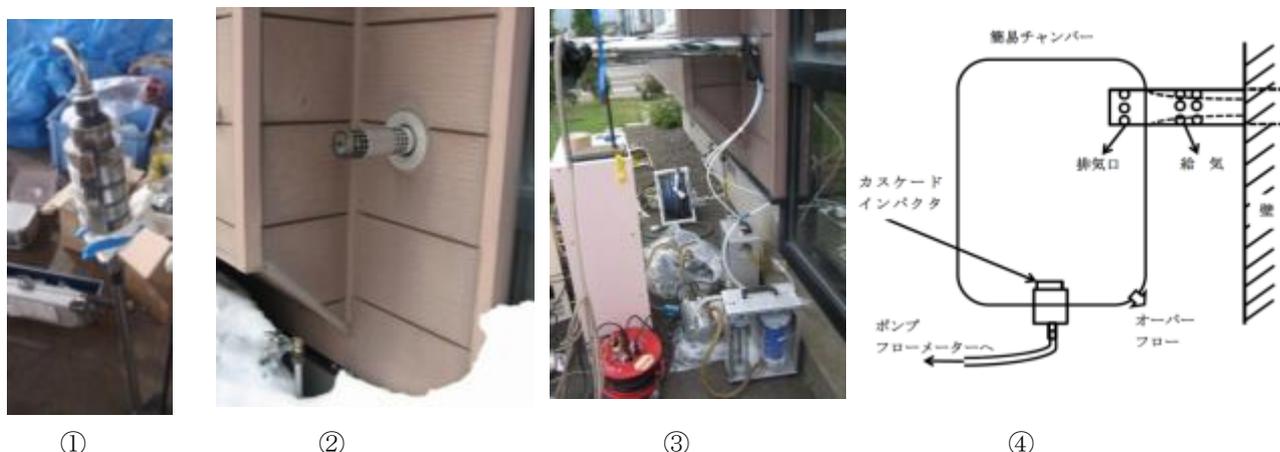
図(7)-1 調査地点 (写真左：利尻、右：札幌)

(2) 発生源PM_{2.5}データの収集

北日本特有の発生源である暖房設備を中心に、発生源から排出されるPM_{2.5}及びガス状成分を測定し、発生源寄与割合推定の際に不足している発生源データの収集を行った。対象は灯油ストーブ(FF式と煙突式)、薪ストーブ、ペレットボイラー、木質ボイラー、ペレットストーブ、A重油ボイラーである。灯油ストーブの燃料消費量は、FF式が0.198~0.54l/h、煙突式が0.42~1.2l/hで、それぞれ油量調節つまみにより、燃焼状態を強、中、弱の3段階に変化させて採取を行った。薪ストーブ(自然排気式)の試験は2回行い、1回目は白樺を中心とした小枝などの小片を燃料に投入直後、定常燃焼期、燃焼終期の3段階で、2回目の採取では燃料として市販されている比較的一片が大きな薪(ナラ材)を用いて行った。ペレットボイラー(排煙処理:サイクロン)は燃料として剪定枝を利用して作られたペレットを用い、吹き込み風量と燃料供給量を変化させた3段階について行った。木質ボイラー(排煙処理:サイクロン)では、燃料としてそば殻ともみ殻を3:1に混合したものをを用いた。ペレットストーブ(FF式)は市販されているペレット(ホワイトペレット)を燃料とした。A重油ボイラーについては湯温の変化に応じて自動で燃焼制御し間欠運転しているため、ボイラーの燃焼時のみ試料の採取を行った。

試料の採取は図(7)-2の①に示す発生源用のカスケードインパクト（発生源用 CI）を使用して実施した。なお、FF式灯油ストーブについては、図(7)-2の②に示すように、直接発生源用 CI を取り付けることができないため、簡易ダクトを接続して発生源用 CI を利用した採取（図(7)-2の③）と、簡易バッファに排気を集めた後、CI を用いての採取（図(7)-2の④）の2通りで行った。

採取したPM_{2.5}試料について水溶性成分、炭素成分、無機元素成分、多環芳香族炭化水素類（PAHs）を分析、定量した。



図(7)-2 試料の採取（①発生源用 CI、②FF式灯油ストーブの給排気口、③、④FF式灯油ストーブの試料採取（③：発生源用 CI 使用、④簡易チャンバー使用））

4. 結果及び考察

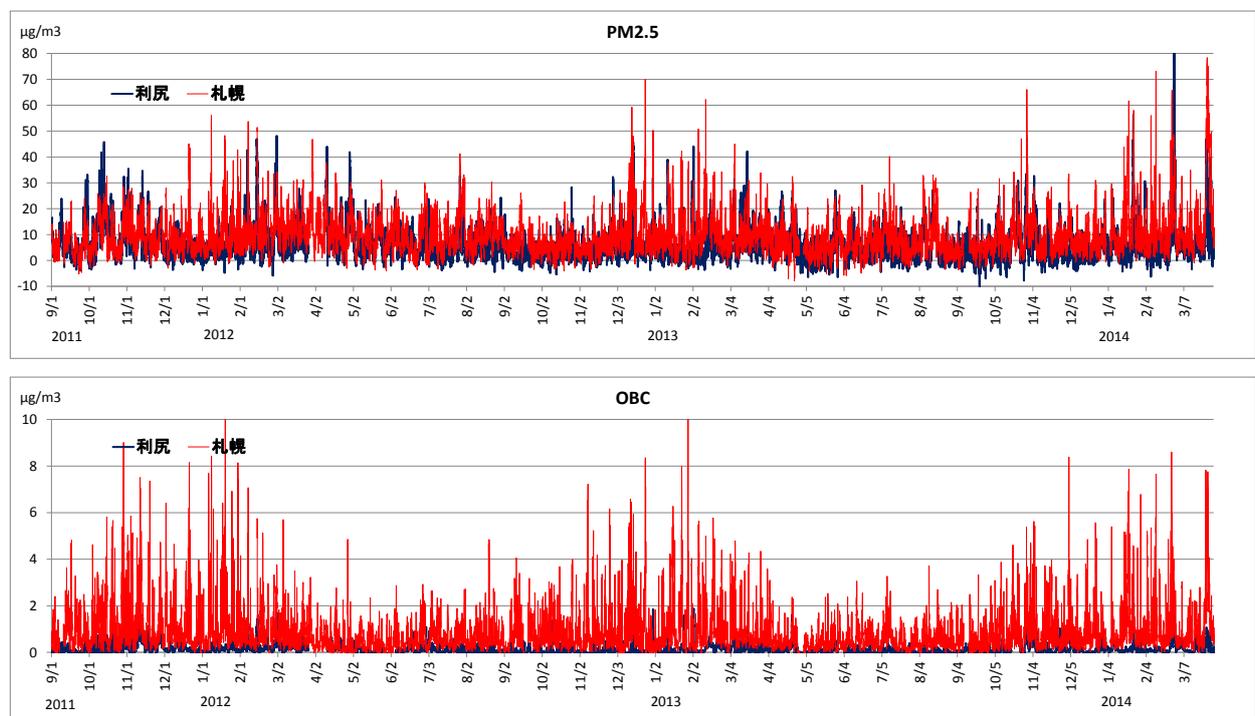
（1）札幌および利尻における PM_{2.5} 観測

図(7)-3に2011年9月～2014年3月の札幌、利尻におけるPM_{2.5}質量濃度及びOBC濃度の全測定結果を示す。PM_{2.5}質量濃度の変動の特徴として、札幌では利尻に対して冬の濃度上昇が著しく、春には札幌、利尻両地点で濃度が上昇するという特徴が見られた。2012年度及び2013年度の年平均濃度はPM_{2.5}がそれぞれ9.4、9.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、利尻では6.2、5.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、2012年度と比較して2013年度は両地点で減少した。2013年度のPM_{2.5}年平均値が2012年度より低くなった原因としては、2013年の春季は例年と比較して濃度上昇が明確でなかったことと2012年度に見られた12～1月にかけての濃度上昇が2013年度にはあまり見られなかったことが要因と考えられる。しかしながら、PM_{2.5}質量濃度の最高値は2012年度が札幌、利尻それぞれ70.1、45.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったのに対し、2013年度は札幌、利尻それぞれ78.4、83.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と前年度を上回る濃度が観測された。特に、2014年2月～3月にかけて両地点ともに高濃度となる日が例年よりも多く、3月の下旬には北海道内全体で50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える高濃度が観測された日が数日間続き、3月27日には室蘭市で北海道内初の注意喚起が発令されるなど、例年になく高濃度事例が観測された。

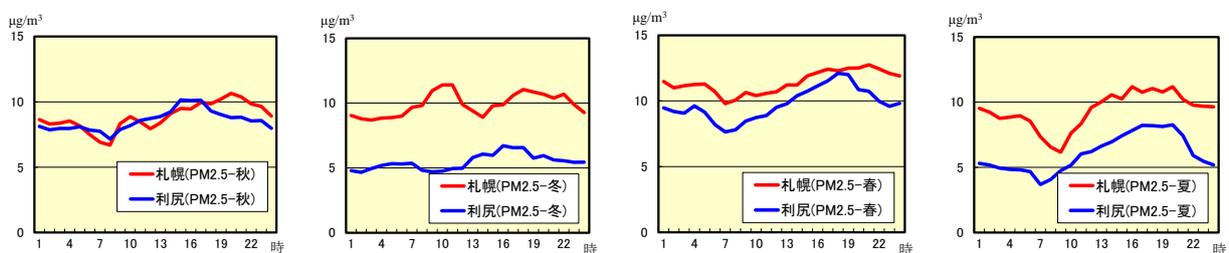
OBCの最高濃度は札幌、利尻それぞれ2012年度が12.2、1.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （いずれも12月）、2013年

度が 8.6 、 $2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ (札幌:1月、利尻:2月) で、両地点の差が大きく、また、その差は冬に顕著に広がることが確認された。年平均値を見ても、2012年度及び2013年度それぞれ札幌では 0.77 、 $0.74\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、利尻では 0.09 、 $0.12\mu\text{g}/\text{m}^3$ と札幌の濃度が高く、都市域内の燃焼由来発生源の影響が大きいことが窺えた。

図(7)-4に2011年9月から2012年8月の測定結果について、秋(9~11月)、冬(12~2月)、春(3~5月)、夏(6~8月)各季節の時間別 $\text{PM}_{2.5}$ 平均質量濃度をまとめたものを示す。秋の $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度は、20時から0時頃まで札幌がやや高いが、その他の時間帯ではほとんど差がみられず、濃度変動に広域的な気団の影響が大きいことが窺える。また、春についても、全時間帯で利尻がやや低いものの両地点で大きな濃度差はみられなかった。それに対し、冬、夏は全時間帯において札幌の濃度が利尻よりかなり高く、その傾向は冬に顕著であった。また、冬の札幌では午前と夜に濃度ピークが出現しており、暖房や車などの影響があるものと推察される。



図(7)-3 $\text{PM}_{2.5}$ 及び OBC の大気中濃度の変動(上段： $\text{PM}_{2.5}$ 、下段：OBC)



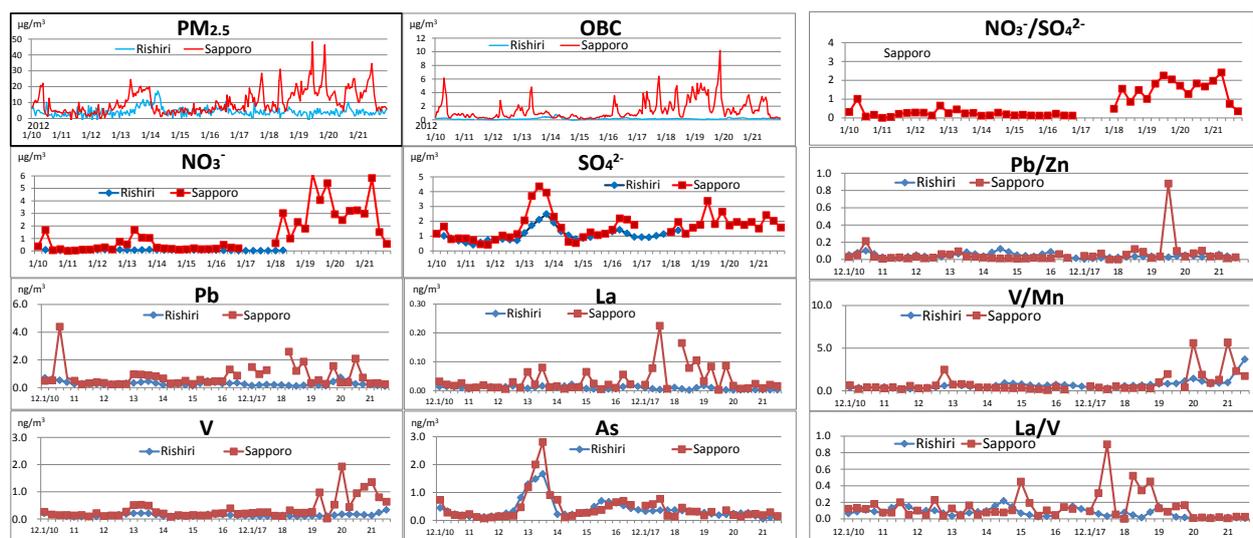
図(7)-4 季節別時間別 $\text{PM}_{2.5}$ 大気中濃度

(2) 高濃度事例について

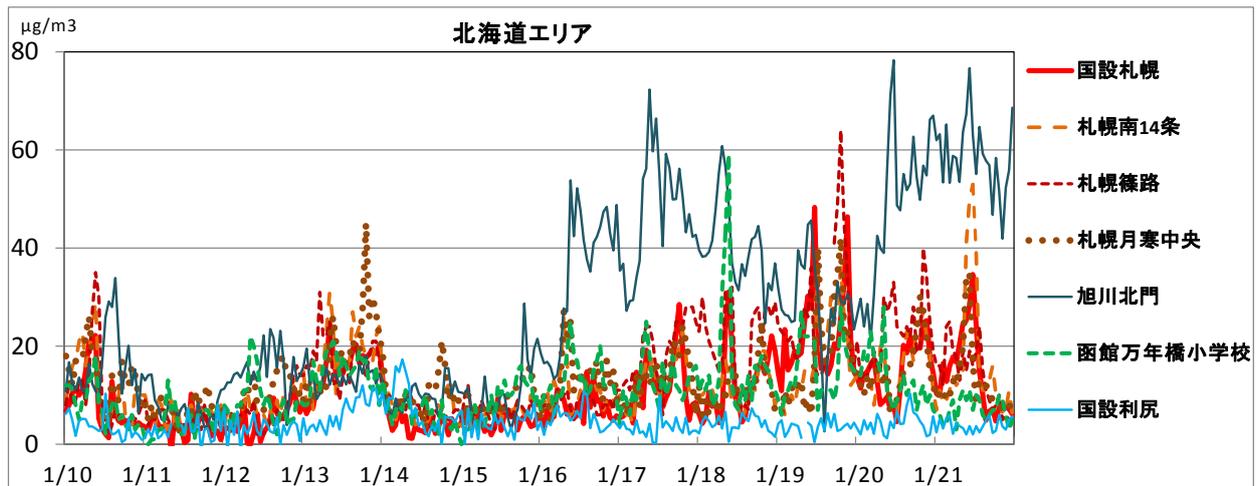
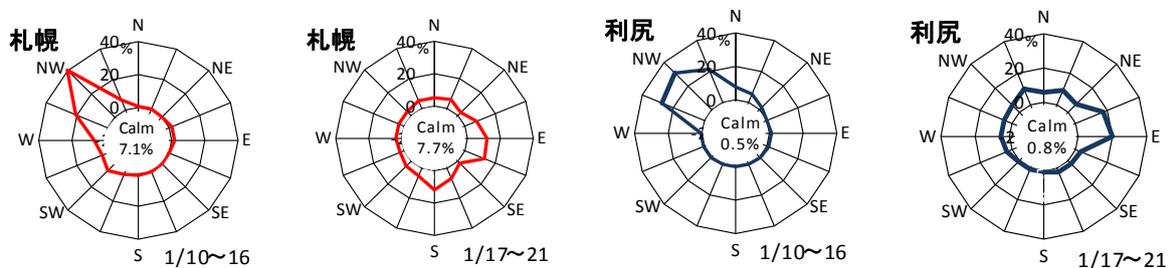
1) 2012年1月10日~21日の事例について

2012年1月10日～21日の札幌、利尻におけるPM_{2.5}の濃度変動を期間の前後半に分けて解析した。図(7)-5にPM_{2.5}及び各成分濃度の変動を示す。また、図(7)-6に北海道内大気測定局におけるPM_{2.5}濃度の状況を示す。前半の1月10日～16日では、PM_{2.5}質量濃度は13日～14日にかけて両地点でやや上昇し、20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の濃度を観測した。この時の各成分濃度を見ると、SO₄²⁻は13日から14日にかけて両地点で上昇し、PM_{2.5}質量濃度の変動と一致していた。また、利尻ではEC濃度も同期間に上昇が見られ、広域での汚染気塊の流入があったものと推察される。このことは、札幌と利尻の両地点におけるV、As等の上昇とも符合する。一方、札幌では13日前半にEC、NO₃⁻の濃度上昇も見られることから、局地的な発生源の影響も含まれていると推察される。

後半の1月17日～21日は、利尻ではPM_{2.5}質量濃度の上昇がみられなかったのに対し、札幌では18日～21日にかけていくつかの鋭い濃度ピークが出現し、40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える濃度が観測された。また、この期間は札幌他、旭川でも高濃度が確認されている。札幌のNO₃⁻及びSO₄²⁻濃度を見ると、SO₄²⁻濃度は1月13日の時ほど上昇しておらず、それに対しNO₃⁻濃度が極端に上昇し6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える濃度が観測されており、前半とは違った発生源の影響を受けている状況が窺えた。札幌でのNO₃⁻/SO₄²⁻比の変動を見ると、前半では全て1以下だったのに対し、後半ではほとんどが1を上回り、2を超える試料も見られる。このことは、両期間でPM_{2.5}質量濃度の変動に影響を及ぼす発生源の違いを示唆するものと考えられる。この期間について、大気汚染物質であるNO濃度の推移をみると、17日以降明らかに濃度の上昇が見られていることから、地域内における燃焼の影響が大きかったことが窺える。1月10～16日、17～21日のそれぞれの期間の風配図を図(7)-6に示す。10～16日は札幌、利尻共にほとんどが北西側の風系で、大陸からの影響を反映しやすい状況であったのに対し、17～21日は利尻では東方向から、札幌では東～南の風が卓越しており、大陸からの影響を受けづらい状況であったことがわかる。風向の状況から札幌では都市域内の影響を強く受けたと考えられ、その結果、NO濃度と同様PM_{2.5}質量濃度が上昇したと推察される。また、濃度上昇が確認された17～21日の期間内でもV、Laなどの濃度変動パターンに違いがみられていることから、単一の発生源の影響ではなく、様々な発生源の影響によりPM_{2.5}質量濃度の上昇が生じたものと推察される。



図(7)-5 1月10-21日のPM_{2.5}、各成分濃度及び成分比の変動

図(7)-3 北海道内大気測定局におけるPM_{2.5}質量濃度の状況

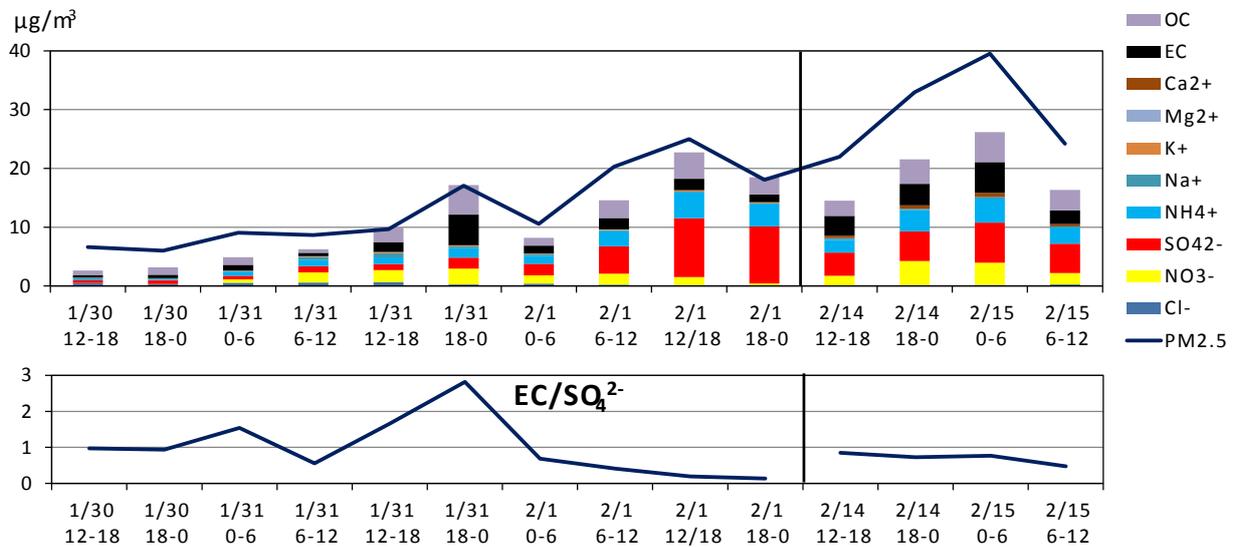
図(7)-6 1月10-21日の風配図(札幌、利尻)

2) 2013年1月30日～2月1日及び2月14日～15日の事例について

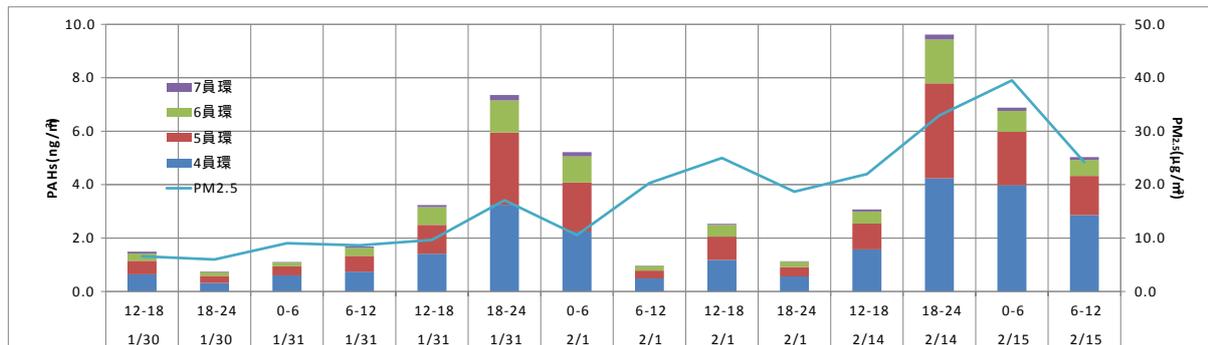
2013年1月30日～2月1日及び2月14日～15日にかけて、札幌ではPM_{2.5}質量濃度が6時間ごとの平均値で2月1日には25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度、2月15日には40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度まで濃度が上昇した。2月1日は利尻においても時間値で30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度まで濃度上昇が確認されており、長距離輸送の影響を反映しているものと推察される。2月14～15日については利尻において15程度の濃度を観測しており、長距離輸送の影響を受けているものと思われるが、札幌で観測された濃度と開きがあり、札幌においては長距離輸送以外の影響も含まれているものと推察される。

この時のPM_{2.5}中の成分濃度及びSO₄²⁻に対するECの比の変動を図(7)-7に示す。成分組成の傾向としては、EC、OC、NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻で粒子の大部分を占めていた。各成分の割合については、試料により変動し、2月1日にはSO₄²⁻の占める割合が大幅に増加したのに対し、2月15日はEC、NO₃⁻の占める割合が増加している。SO₄²⁻に対するECの比の変動を見ると、1月31日は比較的高い値であるのに対し、PM_{2.5}質量濃度の上昇した2月1日はその値は極端に低下した。2月14～15日については2月1日と比較してやや高い値であるが、1に満たない値であった。ECが局地的な汚染の影響を反映し、SO₄²⁻が長距離輸送の状況を反映しやすい点を考慮すると、1月31日は地域的な影響が支配的であり、逆に2月1日は長距離輸送の影響が支配的であったと推測される。また、2月14～15日については、両者の影響が混合し、濃度上昇が生じているケースと推察され、札幌と利尻でのPM_{2.5}質量濃度レベルに差が生じたこととも一致する。この時のPAHsの濃度変動を図(7)-8に示すが、長距離輸送の影響が大きいと考えられる2月1日には濃度が低く、一方、1月31日及

び2月14～15日は濃度が高かった。このことから、PAHsの濃度上昇は局地的な汚染の影響が大きく反映しているものと考えられる。



図(7)-7 PM_{2.5}と各成分濃度の変動及びEC/SO₄²⁻比の変動
(2013年1月30～2月1日、2月14～15日)



図(7)-8 PAHs濃度の変動(2013年1月30～2月1日、2月14～15日)

(3) 発生源 PM_{2.5} データの収集

図(7)-9に発生源別PM_{2.5}排出濃度を示す。薪などバイオマス系の燃料を使用した発生源はすべて10mg/m³を超える高い濃度が観測された。特に市販の薪を使用した2回目の薪ストーブ試験では、数回採取した試料すべてで、濃度が100mg/m³を超える非常に高い濃度が検出されたのが特徴である。2回目の試験時に使用した薪は1回目の試験で使用した薪に対して一片が大きく、均一な燃焼を維持することが難しく、常にくすぶった状態の部分が存在することにより高い排出濃度が継続しているものと推察される。その他のバイオマス燃料の燃焼に伴うPM_{2.5}の排出濃度は、ペレットストーブで45mg/m³で、複数回採取した試料での濃度差は小さく、安定した燃焼状態であることが窺える。ペレットボイラーにおいては、風量と燃料の供給量を変化させても、13～23mg/m³と大きな変動はなく、薪ストーブの定常燃焼期での濃度や木質ボイラーのデータと合わせて考えると、適正な燃焼管理下においてバイオマス燃料のストーブやボイラーでは数十mg/m³程度の排出濃度

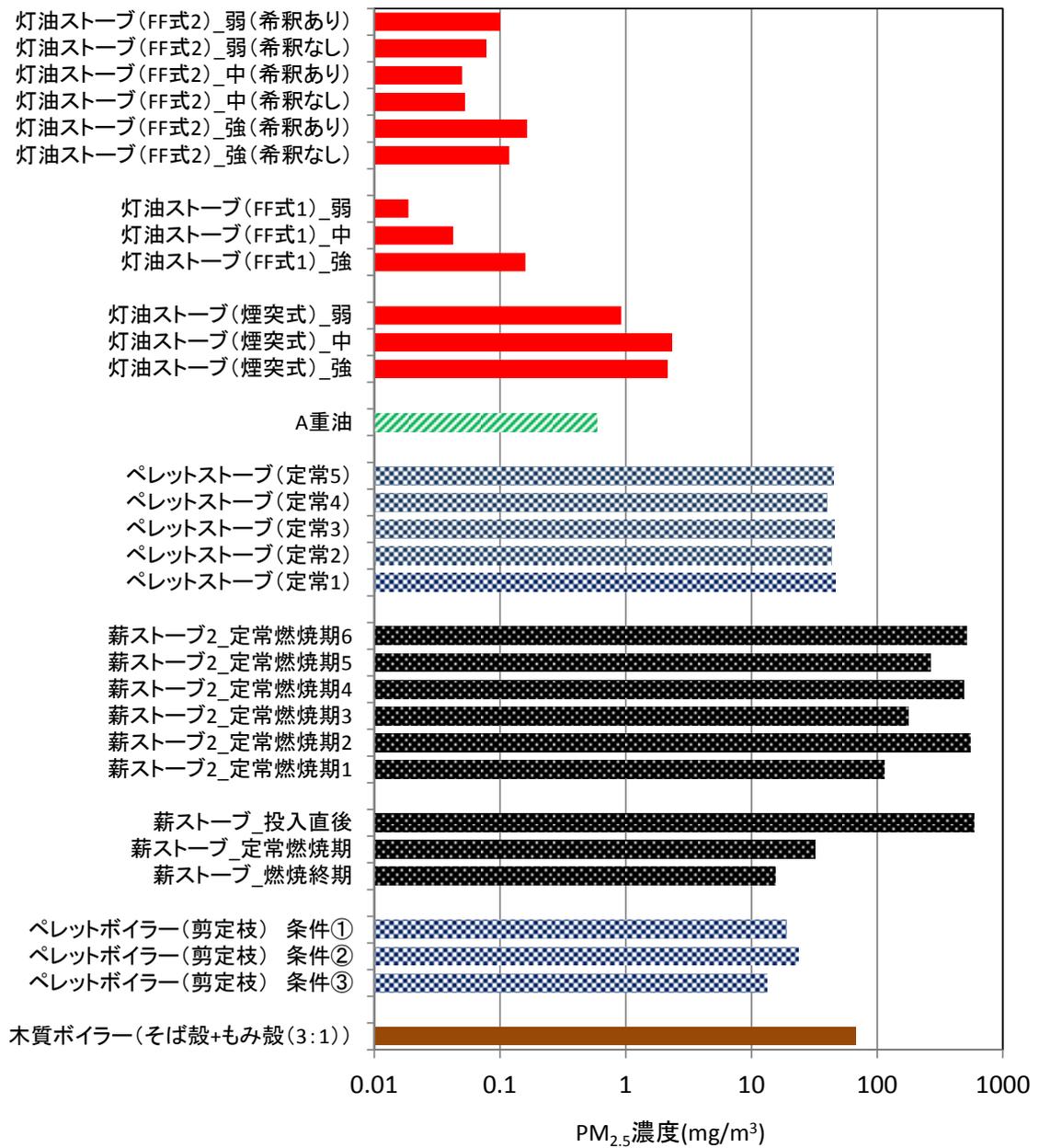
であると推定できる。一方、灯油ストーブ排気における $PM_{2.5}$ 質量濃度は FF 式で $0.02\sim 0.16\text{mg}/\text{m}^3$ 、煙突式で $0.9\sim 2.3\text{mg}/\text{m}^3$ で、差が見られたもののバイオマス燃料と比較して濃度はかなり低かった。また、A 重油では灯油 (FF 式) と比較してやや高く $0.6\text{mg}/\text{m}^3$ であったが、バイオマス燃料と比較するとかなり低かった。

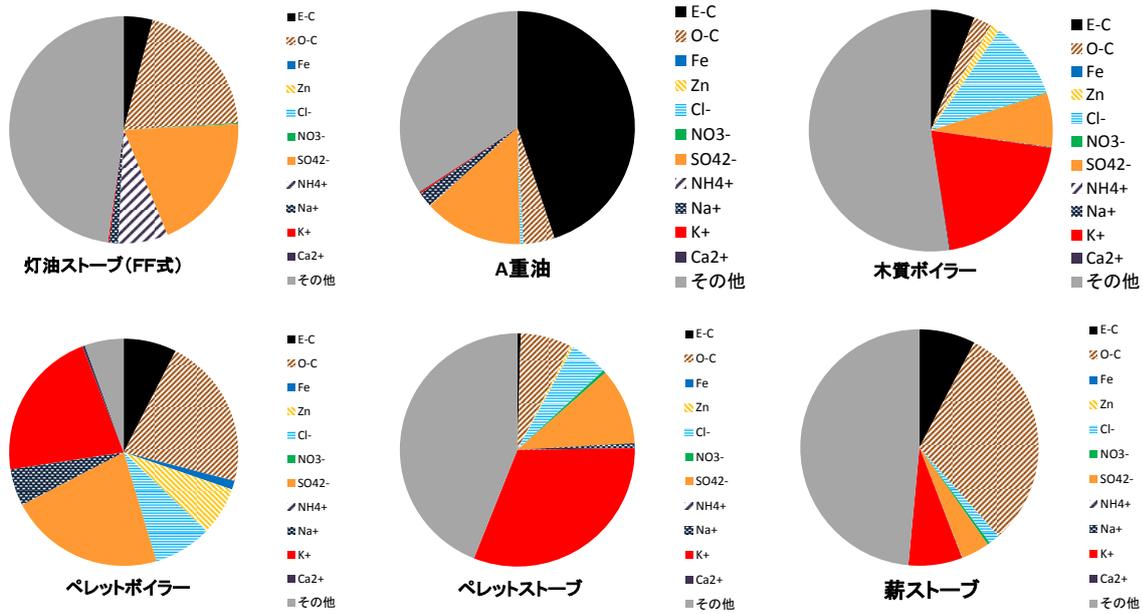
図(7)-10 に発生源別の $PM_{2.5}$ 中含有成分割合を示す。灯油ストーブは EC、OC、 SO_4^{2-} が主体であるが、煙突式は FF 式と比較して EC の割合が極端に高く、煙突式灯油ストーブの燃焼状態があまり良くなかった状況が窺える。今回測定した煙突式灯油ストーブはかなり旧型であり、FF 式との排気方式の違いが原因ではなく本体燃焼部の劣化により燃焼状態が悪化したことが濃度の増加に影響したのと考えられる。A 重油についても灯油と同様に EC、OC、 SO_4^{2-} が主体であり、特に EC の割合が高かった。一方、バイオマス燃料では炭素成分、 SO_4^{2-} のほか、共通して K^+ 、Zn、 Na^+ 、Cl⁻ が多く含まれているのが特徴である。特に K^+ は良好な燃焼状況が確保されている場合、炭素成分の排出量が少なくなる分、比率が高くなる傾向が示された。

図(7)-11 に発生源別の $PM_{2.5}$ 中無機元素含有率を示す。バイオマス燃料系では、発生源の違いで含有率に大小はあるものの検出される成分に類似性がみられ、木質の燃焼に共通した元素が排出されている状況が窺えた。それに対し、石油ストーブ、重油ボイラーはバイオマス燃焼とは違った組成パターンを示しており、燃料の違いによる無機元素排出の特徴を把握することができた。

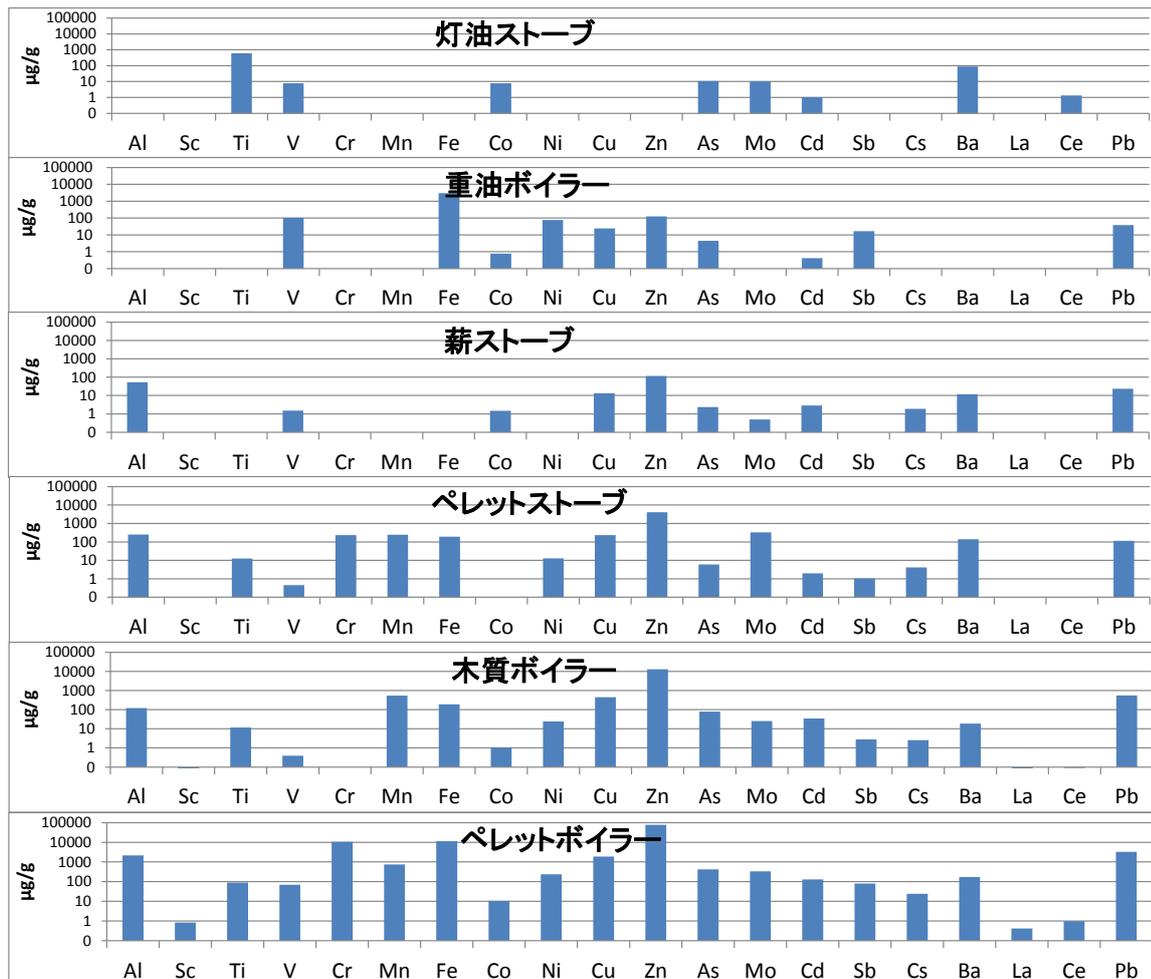
図(7)-12 に灯油ストーブ、重油ボイラー、薪ストーブにおける $PM_{2.5}$ 中 PAHs 含有率を示す。PAHs の組成の特徴として、無機元素と同様、灯油ストーブ、重油ボイラー、薪ストーブで明確な違いがみられ、薪ストーブのようにくすぶった状態からの排出時には未燃分として分子量の低い炭化水素類が多く含まれる傾向が見られ、燃焼状態が良好になるに従い低分子量の炭化水素類の割合が減少している状況が確認された。バイオマス燃料の指標でもあるレボグルコサンの各発生源での排出濃度を図(7)-13 に示す。灯油ストーブ、重油ボイラーではかなり濃度が低く、重油ボイラーでは検出限界未満であったのに対し、バイオマス燃料からの排出濃度はかなり高く、中でも薪ストーブからの排出濃度が非常に高かった。適正な燃焼管理がなされていれば、排出濃度が低くなる傾向にあるが、薪ストーブのくすぶった状況下で多く排出されていると考えられ、同様な燃焼状況と思われる野焼からも高濃度のレボグルコサンが発生しているものと推察される。

環境大気に与える影響を考慮した場合、排出濃度ではなく排出総量を算出し、比較することが重要である。図(7)-14 に各発生源の $PM_{2.5}$ 排出原単位 (単位時間当たりの排出量) を示す。灯油及び A 重油では、 $0.01\sim 0.1\text{g}/\text{hour}$ の排出量であるのに対し、バイオマス燃料については、ペレットストーブを除き $10\text{g}/\text{hour}$ 以上の高い排出量を示した。バイオマス燃料では、燃焼管理とともに燃料の種類も排出量に影響している可能性が示され、燃料の種類に応じた燃焼の適正管理が重要であることが示された。

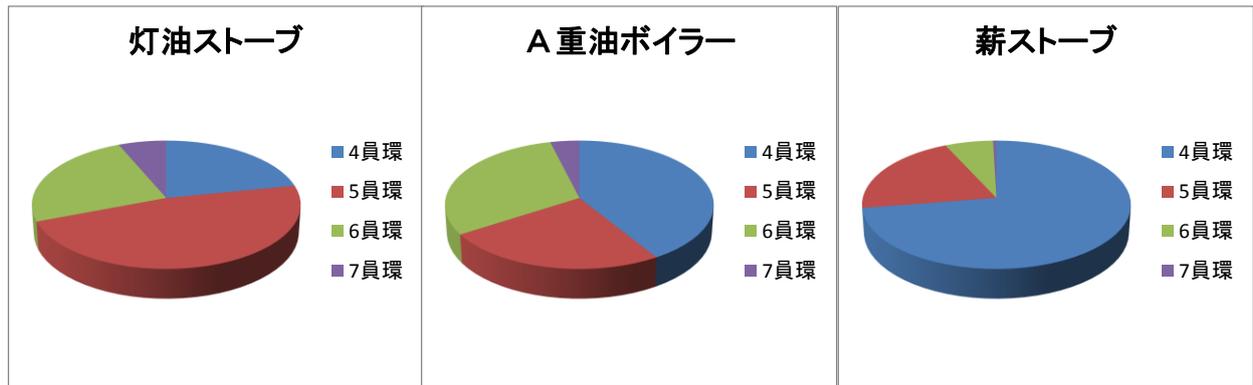
図(7)-9 発生源別PM_{2.5}排出濃度の比較



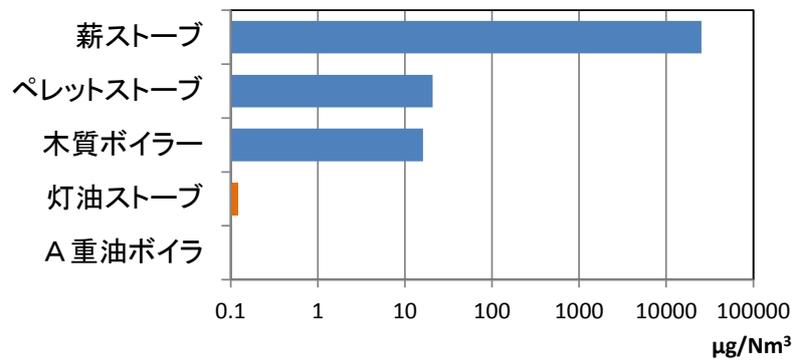
図(7)-10 発生源別 PM_{2.5} 中含有成分の比較



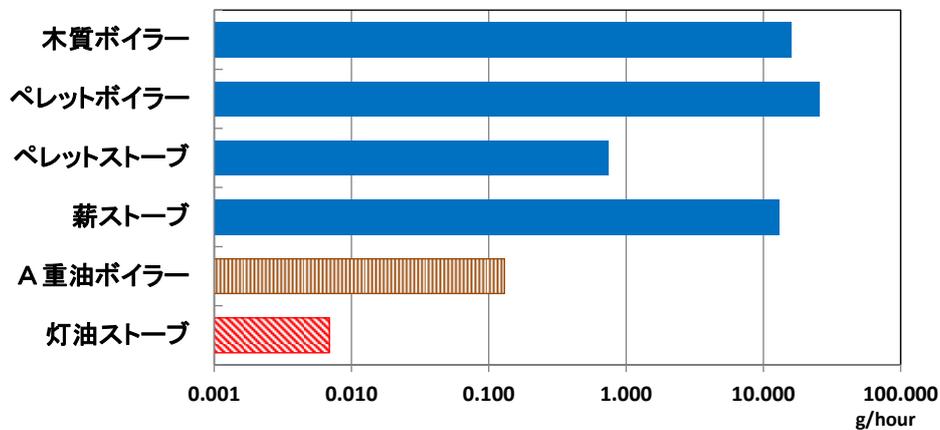
図(7)-11 発生源別 PM_{2.5} 中無機元素含有率



図(7)-12 灯油ストーブ、A重油ボイラー、薪ストーブにおけるPM_{2.5}中PAHs含有率



図(7)-13 レボグルコサン排出濃度の比較



図(7)-14 発生源種類別のPM_{2.5}単位時間排出量の比較

5. 本研究により得られた成果

今後、PM_{2.5}高濃度事例が発生した際の事例解析や再生可能エネルギーの推進によるバイオマス燃料の普及に伴うPM_{2.5}の将来予測などを通じ、成果の普及に努める。

(1) 科学的意義

これまで整備されていなかった、暖房を中心とした発生源プロファイルを作成することによ

り、積雪寒冷地特有の発生源の影響評価が可能となった。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

北海道庁主催によるPM_{2.5}に注意喚起設定に関する有識者懇談会や自治体連絡会議において、本研究成果を含めたPM_{2.5}の北海道の現状などについて講演し、各自治体のPM_{2.5}注意喚起運用に対する理解を深めるために活用された。

- (1) 秋山雅行：微小粒子状物質 (PM_{2.5})に関する道内有識者等懇談会 (2013年3月12日、札幌市)
：微小粒子状物質に係る注意喚起のための暫定的な指針の運用方法及び注意喚起の方法等について助言
- (2) 秋山雅行：微小粒子状物質 (PM_{2.5})に関する関係自治体連絡会議 (2013年4月23日、札幌市、道庁別館、参加自治体16市町村)
「北海道における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の汚染状況について」

<行政が活用することが見込まれる成果>

PM_{2.5}の環境基準超過に対応した行政施策への活用が見込まれるほか、再生可能エネルギー利用促進に伴うバイオマス燃料の普及を進める際に、CO₂対策の観点からだけでなく、PM_{2.5}などの大気環境への負荷を総合的に評価し、将来的な最適利用条件の検討において活用が見込まれる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載する事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文 (査読あり) >

特に記載する事項はない。

<その他誌上発表 (査読なし) >

特に記載する事項はない。

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) 秋山雅行、大塚英幸、芥川智子、菅田誠治、大原利真：第53回大気環境学会年会 (2012)
「北日本におけるPM_{2.5}高濃度出現状況について (1) -水溶性成分、炭素成分の挙動-」
- 2) 大塚英幸、秋山雅行、芥川智子、菅田誠治、大原利真：第53回大気環境学会年会 (2012)
「北日本におけるPM_{2.5}高濃度出現状況について (2) -無機元素成分の挙動-」
- 3) 秋山雅行、大塚英幸、芥川智子、菅田誠治、大原利真：第54回大気環境学会 (2013)
「積雪寒冷地特有の発生源におけるPM_{2.5}排出状況について」
- 4) 大塚英幸、秋山雅行、芥川智子、菅田誠治、大原利真：第54回大気環境学会 (2013)

「北海道におけるPM_{2.5}高濃度イベント-含有成分と気象及び他の大気汚染物質との関係について-

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

本研究として主催したものは無いが、一般対象のシンポジウムやセミナー等で本業務の成果を含む発表を行ったものについては（6）に記載する

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 毎日新聞（H25年2月8日、道内版、27頁、「PM_{2.5}測定値公開」）
- 2) STVどさんこワイド（H25年3月22日、北海道内PM_{2.5}濃度出現傾向について3分ほど紹介）
- 3) 北海道新聞（H26年3月25日、道内版、「月曜討論【PM_{2.5}対策をどうする】」）

(6) その他

- 1) ランチタイムセミナー 空に棄てられたもの-汚染物質はどこから来るの?-（2013年4月19日、道庁ロビー、観客110人）：秋山雅行
- 2) 大気エアロゾルシンポジウム-黄砂からPM_{2.5}まで-（2013年11月15日、酪農学園大学 学生ホール、観客96人）：秋山雅行、大塚英幸

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない

Current Status Elucidation and Source Contribution Assessment of PM_{2.5} Pollution in Collaboration with Environmental Research Institutes across Japan

Principal Investigator: Seiji SUGATA

Institution: National Institute for Environmental Studies (NIES)
16-2 Onogawa, Tsukuba-City, Ibaraki 305-8506, JAPAN
Tel: +81-29-850-2457 / Fax: +81-29-850-2580
E-mail: sugatas@nies.go.jp

Cooperated by: Takasaki City University of Economics, Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences, “Research Institute of Environment, Agriculture and Fisheries, Osaka Prefecture”, Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences, Kyoto Prefectural Institute of Public Health and Environment, Hokkaido Research Organization

[Abstract]

Key Words: PM_{2.5}, Transboundary pollution, Local pollution, Source attribution, Receptor analysis, Remote site observation, Environmental standard

Following the environmental standards of PM_{2.5} announced publicly in 2009, each local government had developed the monitoring network of PM_{2.5} for three fiscal years from 2010. It was very worthy to do observation and research on PM_{2.5} at that time just before monitoring organization was well arranged.

In this research, there are three main purposes. The first is the understanding of the current status of PM_{2.5} over Japan. For the purpose, the observation site network of 14 points across the country, 5 pairs of a remote site and a suburban site along the Sea of Japan, 1 remote site along the sea, and 3 urban sites, had been developed by cooperation between NIES (National Institute for Environmental Studies) and several local governments. At these sites, mass concentration and componential analysis data, whose time resolution is higher than the air pollution monitoring, are collected for PM_{2.5}.

The second purpose is the update of PM_{2.5} source profiles. The profiles are newly developed by sample collections for soot by industrial factories and heating facilities. The third purpose is the quantitative evaluation of the PM_{2.5} source attribution. Receptor models of PMF method and CMB method have been carried out for the evaluation.

Brief summary of the results through this study is following. The monitoring network showed some new findings, such as “high in the west and low in the east” profile of seasonal mean PM_{2.5} concentrations among the remote sites other than summer. Fractions of long-range transport and local source largely depend on cases, season, year, and weather conditions, which is understood by the source attribution analysis by using

receptor models. Source inventories of $PM_{2.5}$ from industrial soot and heating facilities are updated as well.

The scientific knowledge about the actual state of $PM_{2.5}$ and the contributions accumulated by this research will be used as fundamental data for governments working on the measure against reduction of $PM_{2.5}$.