

第3章 調査研究・報告

第1節 研究報告

PM2.5中におけるPAHs及び炭素成分の関連性について

浅野 勝佳・菊谷 有希・浦西 克維・中西 誠

Analysis on the Relevance of Each Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and between Carbonaceous Components in PM2.5 Air Pollution

Katsuyoshi ASANO・Yuki KIKUTANI・Katsushige URANISHI and Makoto NAKANISHI

PM2.5中におけるPAHs(多環芳香族炭化水素類)と炭素成分の関連性を調べるために調査を行った。サンプルは平成25年度の秋期、冬期及び平成26年度の四季毎において天理局の、のべ139試料を用いた。その結果、全期間で解析すると各PAHs間の相関は非常に高く、その挙動も類似している可能性が高かった。よって、PAHs間の挙動の違いによりPM2.5の発生源及び寄与解析に利用するのは非常に困難であると考えられた。また、PAHsは低温不完全燃焼炭素成分(char-EC)との相関が比較的高かった。

緒言

微小粒子状物質(以下PM2.5)の成分分析に関して、平成25年6月にマニュアルが一部改正され、PAHs(多環芳香族炭化水素類)の測定方法が正式に追加された。PAHsは主に化石燃料の不完全燃焼や有機物の熱分解過程で生成することが知られ、Benzo[a]pyrene(BaP)のように、発がん性や変異原性を有するものも存在する¹⁾²⁾。昨年度の研究においては、PAHs類の測定方法を作成し、代表的なPAHs間の比を用いて、奈良県内のPM2.5中におけるPAHsの現状を報告³⁾した。今回は、さらに平成26年度の試料も合わせ、PAHsと比較的関連性の高いと考えられる炭素成分とを合わせて解析したので、その結果について報告する。

方法

1. 調査地点及び解析期間

奈良盆地内の天理局(一般局)を解析した。解析した期間は、平成25年度が、秋期(10月21日から11月6日)と冬期(1月20日から2月5日)、平成26年度が春期(5月10日から5月26日)、夏期(7月22日から8月8日)、秋期(10月20日から11月4日)、冬期(1月21日から2月3日)であり、合計97試料を用いた。

2. 解析対象物質

解析対象のPAHsは、Fluoranthene(Flu), Pyrene(Pyr),

Benzo[a]anthracene(BaA), Chrysene(Chr), Benzo[e]pyrene(BeP), Benzo[b]fluoranthene(BbF), Benzo[k]fluoranthene(BkF), Benzo[a]pyrene(BaP), Benzo[g,h,i]perylene(BghiP), Indeno[1,2,3-cd]pyrene(IP), Coronene(Cor)の11物質であった。また、PM2.5の主要成分である炭素成分も合わせて解析した。炭素成分は、有機炭素(OC)、無機炭素(EC)、低温不完全燃焼炭素成分(char-EC)、高温不完全燃焼炭素成分(soot-EC)である。

3. 解析方法

1) 期間における日変化の解析

解析期間において各PAHsの濃度変化とPM2.5質量濃度の関係を解析した。また、季節ごとの基礎的な解析を行った。

2) 季節ごとの各PAHs濃度傾向解析

解析期間中において季節間の各PAHs濃度状況を確認した。また、比較的揮発性の高い4員環以下(低員環)の濃度と揮発性の低い5員環以上(高員環)のPAHs濃度を季節ごとに比較した。

3) 各PAHs間の比及び相関解析

各PAHs間の比及び相関を解析した。比に関しては、PAHsの発生源解析で使用されるBaP/BeP(気塊のエイジング関する解析)、Flu/Pyr(燃焼における原料に関する解析)及びIP/(IP+BghiP)(燃焼における原料に関する解析)を解析した。さらに比較的相関の異なる

PAHs について、解析期間中の日変化において特徴的な期間を取り出し解析を行った。また、解析期間中の各 PAHs 間において、主成分分析とクラスター分析を行った。クラスター分析は、ユークリッド距離計算法を用いウォード法によりクラスター結合を行った。

4) 各 PAHs と炭素成分解析

PAHs と炭素成分の相関を解析した。炭素成分は、有機炭素(OC)、無機炭素(EC)、低温不完全燃焼炭素成分(char-EC)、高温不完全燃焼炭素成分(soot-EC)を解析対象にした。char-EC は EC1-OC 補正值を soot-EC は EC2+EC3 をもって計算値から得た。

結果

1. 期間における日値変化等基礎的な解析の結果

1) 解析期間の日変化の結果

解析期間の PAHs の日変化と PM2.5 質量濃度の関係を図1に示した。PAHs 濃度と PM2.5 質量濃度の相関について後記に述べるが、日変化について両者は、グラフ上は同じ傾向を示す箇所も存在した。

2) 解析期間の季節ごとの結果

図1からもわかるように、季節間で傾向は大きく異なっていた。特に夏期において PAHs 濃度はかなり低かった。

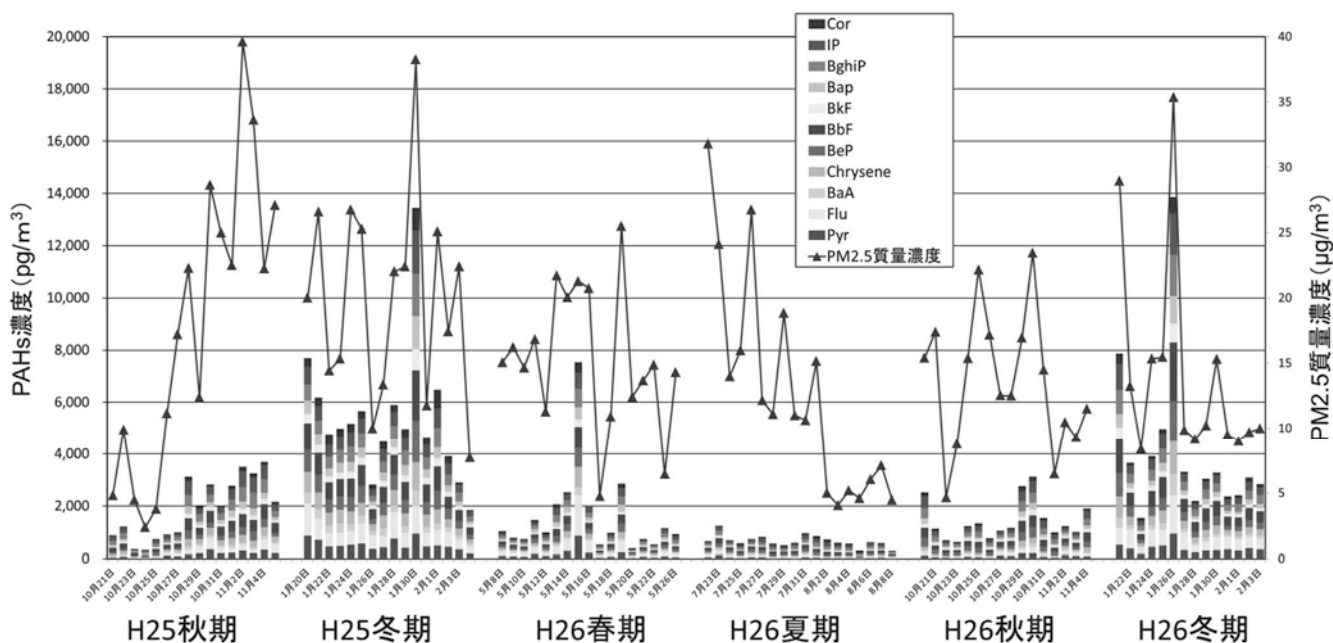


図1. 解析期間の PAHs 濃度日変化

今回解析した季節ごとの PAHs11 成分の合計値を表1に示した。H25年度の夏期は 663 pg/m³であり、冬期は H25年度が 5,367 pg/m³、H26年度が 4,168 pg/m³であった。冬期は夏期に比べ6～8倍程度高いことがわかった。

表1 PAHs 11成分合計濃度 (pg/m³)

H25年度秋期	1,925
冬期	5,367
H26年度春期	1,604
夏期	663
秋期	1,446
冬期	4,168

2. 季節ごとの各 PAHs 濃度傾向解析の結果

1) 季節間の各 PAHs 濃度状況解析結果

季節ごとの各 PAHs 濃度の状況を図2に示した。Pyr, Flu, BaA, Chrが4員環、BeP, BbF, BkF, BaP が5員環、BghiP, IPが6員環であり、Corが7員環である。各 PAHs 濃度には傾向が見られ、季節が違っても BaA, BkF や Cor は、他の PAHs よりも低い値を示した。また、冬期に関しては BbF が他の PAHs よりも高い値を示した。しかし、HPLC で蛍光検出のみを用いた場合 BbF は BiF (Benzo [i] fluoranthene) と分離することが困難であるという報告⁴⁾もある。今回の調査では、BiF の測定は行っていない。

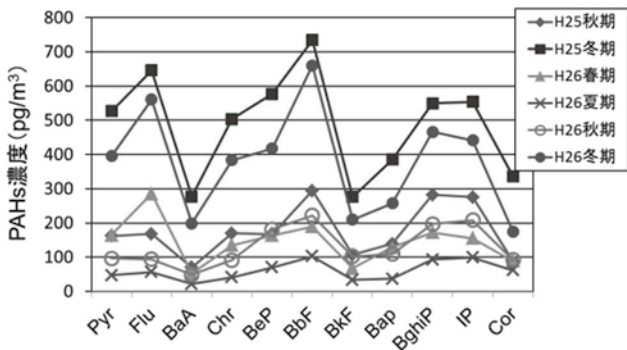


図2 各季節のPAHs濃度

つぎに一番濃度の低いH26年度の夏期を清浄時と仮定して、H26年度夏期に対する各PAHsの増加比を調べた。その結果を図3に示した。

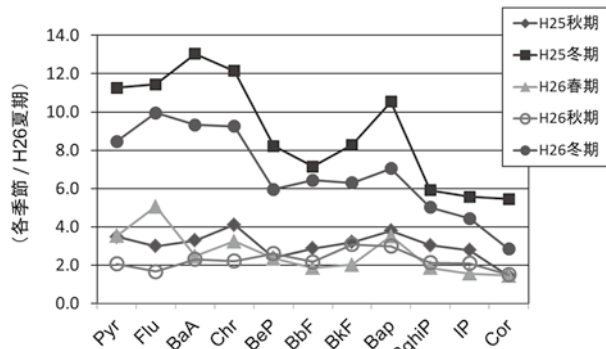


図3 H26年度夏期に対する各PAHsの増加比

表1にて冬期は、夏期に対して濃度が高いことを示したが各PAHs間で見ると総じて環数の低いPAHsが冬期に高くなる傾向も見られた。しかし、その傾向は一様ではなく、冬期においてBaPが比較的高い状態となった。BaPはIARCの発がん性評価が高い物質であり注目すべき結果であった。

2) 低員環と高員環の季節的解析の結果

2.1)にて環数の低いPAHsの方が、夏期に対して冬期に高くなる傾向が予測された。これは、夏期と冬期の排出量に由来するのではなく、単にサンプリング時の気散であることも想定された。よって4員環以下(低員環)と5員環以上(高員環)の季節ごとの比と解析した各期間の平均温度も合わせて解析した。その結果を表2に示した。低員環と高員環の合計濃度比に関して、H25年度の冬期、H26年度の冬期が、それぞれ0.61と0.64であり、高い傾向を示した。

しかし、H25年度の春期も0.61と高く、さらにH26

年度の夏期と秋期では、秋期の方が低かった。以上のことから、低員環と高員環の合計濃度比に関して、必ずしも温度要因を含めた季節要因ではないことが推測された。

表2 低員環/高員環の合計濃度比と平均気温

	濃度比	平均気温 (°C)
H25年度秋期	0.41	15.4
冬期	0.61	5.5
H26年度春期	0.61	18.2
夏期	0.34	27.7
秋期	0.31	15.5
冬期	0.64	4.5

3. 各PAHs間の比及び相関解析の結果

1) 各PAHs間の比及び相関解析結果

表3に、今回解析した期間のPAHs間の相関を示した。今回解析したPAHs間の相関は非常に高かった。特に5員環以上のPAHs間の相関(R^2 値)は0.78以上であり、特にBghiPとIPの相関(R^2 値)は0.99以上であった。BghiPとIPでは、その発生要因⁹⁾が異なることが知られているが、今回の解析では同じ傾向を強く示していた。また、表4の季節毎の解析では、BePとBaPの比に違いが見られたが、全期間を通して解析するとBePとBaPの相関(R^2 値)は0.96であり非常に高かった。BaP/BePは、気塊のエージングを推定する指標⁹⁾として知られている。大気中の光化学的分解において、その寿命はBaPがBePの1/10程度であること、また発生源においてBaPとBePは同等程度の比で合成されることから、BaP/BeP比が1付近の場合は発生源に近く、0に近づくにつれ発生源から離れていると考えられている。今回の解析で全期間を通して見ると天理局においては、BePとBaPは、同じ挙動を示すと考えられた。これは、期間を通して見ると天理局で観測されるPM2.5に関して、BePとBaPを用いたエージングの度合いが常に一定であると解釈できる結果となった。次に低員環であるPyrとFluの相互の相関は非常に高かったが、PyrとFluは高員環のPAHs間との相関は、比較的低いことがわかった。特にFluは、Pyrを除く他のPAHsとの相関は低かった。

次に、季節毎のPAHs間の比を表4に示した。BaP/BePは、0.52から0.83の範囲であり、H26夏期が一番低く、H25秋期が一番高かった。しかし、前述の通りBaPとBePの寿命が光化学的分解に由来するならば、季節的要因も受けるのではないかと指摘されているところである。今回の解析ではH26夏期が、一番エ

イジングを受け、発生源から遠い気塊が到来していると考えられるが、これは、夏期のため光化学的分解の進みが速かったことによる可能性もある。気塊のエイジングを推定する場合、光化学的影響を考慮して同時期で多地点による観測をする必要があると考えられた。次にFlu/Pyrは、0.97から1.73の範囲であった。Flu/Pyrが、>1.0で樹木燃焼、>1.4で石炭燃焼といわれている⁷⁾。このことから奈良県に到達している気塊は、石油燃焼系ではなく、樹木・石炭系燃焼が多いと推測され

る。また、Flu/Pyr比を季節で見るとH26春季が一番高く、H26冬期、H25冬期の順であった。IP/(IP+BghiP)は、0.47から0.52の範囲であり、大きな季節的な違いはなかった。IP/(IP+BghiP)が、<0.2で石油由来、0.2-0.5で石油燃焼由来、>0.5で植物・石炭燃焼由来といわれている⁵⁾。今回の解析では、石油燃焼由来に比べ植物・石炭燃焼由来の割合が少し大きいと考えられた。

表3 各PAHs間の相関 (R²値)

	Pyr	Flu	BaA	Chr	BeP	BbF	BkF	Bap	BghiP	IP	Cor	PM2.5質量濃度	(R ² 値)
Pyr	1												
Flu	0.93	1											
BaA	0.84	0.75	1										
Chr	0.92	0.83	0.96	1									
BeP	0.81	0.72	0.93	0.93	1								
BbF	0.81	0.72	0.94	0.95	0.96	1							
BkF	0.79	0.67	0.91	0.92	0.97	0.97	1						
Bap	0.76	0.65	0.89	0.89	0.96	0.93	0.96	1					
BghiP	0.74	0.63	0.86	0.89	0.94	0.95	0.96	0.95	1				
IP	0.71	0.59	0.86	0.87	0.94	0.95	0.96	0.95	0.99	1			
Cor	0.67	0.54	0.76	0.77	0.84	0.78	0.82	0.83	0.81	0.81	1		
PM2.5質量濃度	0.28	0.22	0.27	0.33	0.35	0.35	0.37	0.38	0.41	0.42	0.28	1	

表4 季節ごとのPAHs間の比

	BaP/BeP	Flu/Pyr	IP/(IP+BghiP)
H25秋期	0.83	1.04	0.49
H25冬期	0.67	1.23	0.50
H26春期	0.78	1.73	0.47
H26夏期	0.52	1.21	0.52
H26秋期	0.60	0.97	0.51
H26冬期	0.62	1.42	0.49

2) FluとBghiPの相関及び日変化の解析結果

3.1)で示したようにFluと他の高員環PAHs間の相関が若干低かった。ここでFluと6員環であるBghiPの相関及び、特徴的な日変化の相違がある期間を解析した。その結果、相関のグラフを図4に、日変化のグラフを図5に示した。図4から相関 (R²値) は0.63であった。グラフの各データ散布の状況も若干の広がりがあることがわかった。

また、FluとBghiPの日変化で挙動の異なる期間も図5に示す通り見られた。しかし、他の期間では特徴的な違いも見られず、今後、この様な挙動の異なるイベントを多く抽出することにより、各PAHsの排出源解析に利用できると考えられた。

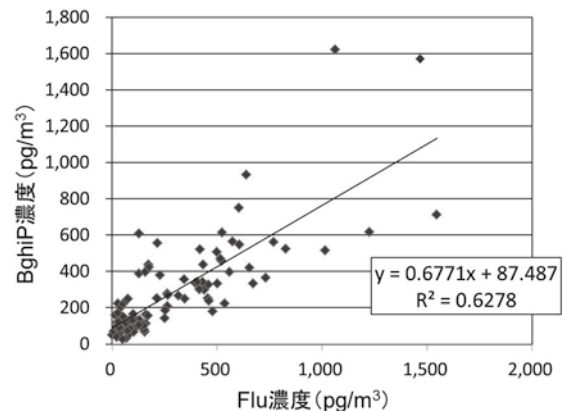


図4 FluとBghiPの相関

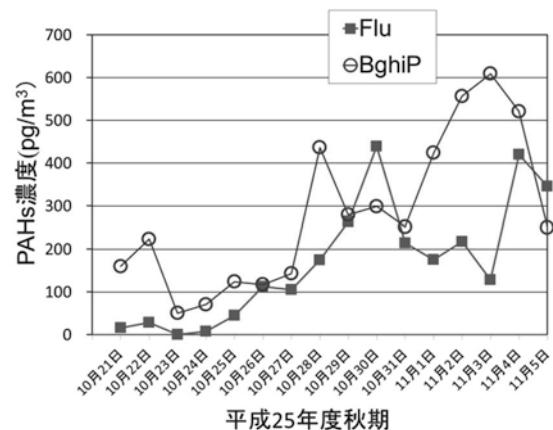


図5 FluとBghiPの日間変動

3) PAHs間の主成分分析とクラスター分析の結果
 今回解析の PAHs 間の主成分分析の結果を表5, 6
 に示した.

表5 主成分分析結果 (固有値・寄与率)

成分	主成分 1	主成分 2
固有値	10.199	0.458
寄与率 (%)	92.72	4.17
累積寄与率	92.72	96.89

表6 主成分分析結果 (固有ベクトル)

変数名	主成分 1	主成分 2
Pyr	0.293	0.476
Flu	0.276	0.668
BaA	0.305	0.073
Chr	0.309	0.171
BeP	0.31	-0.098
BbF	0.309	-0.065
BkF	0.309	-0.164
Bap	0.307	-0.191
BghiP	0.305	-0.24
IP	0.304	-0.299
Cor	0.287	-0.261

主成分分析の結果, 今回解析した PAHs は2つの成分に分けられ, 主成分1だけで寄与率が92.7%に達していた. また, 2つの成分だけで96.9%の寄与率であった. 次に主成分分析の固有ベクトルを見ると主成分1では, ほとんどのPAHsが同じ傾向を示していると考えられた. 寄与率が4.2%の主成分2の場合, 4員環以下の低員環のものと5員環以上の高員環のものと挙動が違うことが推測された. さらに, PAHs間のクラスター分析の結果を図6に示した.

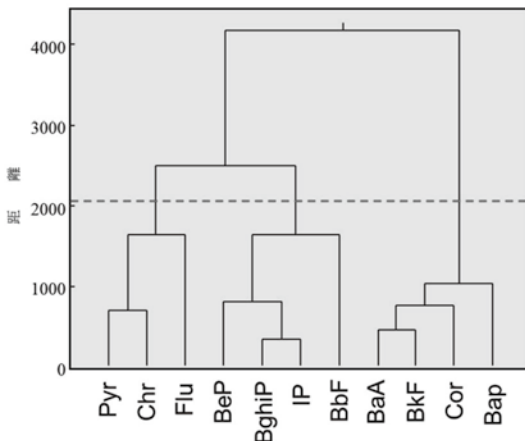


図6 PAHs間のクラスター分析結果

クラスター分析の結果から, 低員環のものは1つのクラスターとして分類されたが, 高員環に関しては2つのクラスターに分類された.(分類を3つとした場合) また, 3.1) で示した相関の高い BghiP と IP に関しては, クラスター分析でも類似性は高いという結果となった. ただし, BeP と BaP に関しては, 相関が高かったもののクラスター分析では, 異なるクラスターに分類された. 2.1) の図3で示したように, BaP に関しては, 季節間の変動が高員環の他の PAHs とは挙動が異なる可能性もあることから, 今後も観察が必要であると考えられた.

4. 各 PAHs と炭素成分解析の結果

1) PAHs と炭素成分の相関解析の結果

PAHs と炭素成分の相関を表7に示した. 表7から PAHs と有機炭素 (OC) との相関は低く, 無機炭素 (EC) との相関が比較的高かった.

表7 PAHs と炭素成分の相関 (R² 値)

	Pyr	Flu	BaA	Chr	BeP	BbF	BkF	Bap	BghiP	IP	Cor
OC	0.05	0.02	0.09	0.10	0.15	0.15	0.16	0.17	0.21	0.24	0.13
EC	0.39	0.27	0.46	0.50	0.56	0.56	0.59	0.58	0.65	0.67	0.50
cherEC	0.37	0.23	0.42	0.45	0.50	0.50	0.55	0.53	0.60	0.62	0.49
sootEC	0.03	0.08	0.05	0.07	0.07	0.08	0.05	0.07	0.07	0.06	0.02

また, 無機炭素の中でも char-EC との相関が高く, soot-EC との相関はほとんどなかった. 以上のことから, PAHs は主に低温不完全燃焼炭素成分 (char-EC) の中に存在すると考えられた. ただし, PAHs と char-EC の相関は R² 値で 0.5 前後であることから char-EC 自体が, PAHs と別の発生要因や挙動を示すことが十分にあることも留意する必要があることがわかった. また, 低員環である Pyr, Flu, BaA との相関は, 高員環の PAHs よりも低かった.

考 察

今回, PAHs 間及び炭素成分の関連性に関して解析を行った. その結果, 各 PAHs 間においては, 明確な傾向や挙動を見いだすことができなかった. 今回の解析で期間を通して見る限り各 PAHs は, 同じような挙動を示す結果を得た. このことは, 各 PAHs 間の挙動の違いから, PM2.5 の発生源及び寄与解析を行うことが, 非常に困難であることを意味していた. ただし, そのような中においても, 季節ごとの解析で BaP/BeP 比の違いや, Flu と BghiP のように各 PAHs 間の挙動

が若干異なる事例も観察されたことから、今後、そのような季節ごとの解析や、もしくは特徴的な事例を蓄積することにより、各 PAHs 間の挙動の違いをより鮮明に解明し、PM2.5 の発生源及び寄与解析に利用できる可能性があると考えられた。

文 献

- 1) 久松由東, 他: 大気環境学会誌, 34, 43-52 (1999)
- 2) 常盤寛, 他: 大気環境学会誌, 27, 73-84 (1992)
- 3) 浅野勝佳, 菊谷有希, 浦西克維, 他: 奈良県景観・環境総合センター年報, 1, 17-21, (2013)
- 4) 杉山英俊, 齋藤剛: 神奈川県環境科学センター研究報告, 27, 70-76, (2004)
- 5) YUNKER, M.B., Macdonald, R.W., 他: Organic Geochemistry, 33, 489-515 (2002)
- 6) Simoneit, 他: Environmental Science and Technology, 27, 636-651 (1993)
- 7) Lima, A.L.C., Farrington, J.W., 他: a review, Environmental Forensics 6, 109-131 (2005)

奈良県における有害大気汚染物質（1,2-ジクロロエタン） 濃度と微小粒子状物質（PM2.5）の挙動

浦西 克維・浅野 勝佳・菊谷 有希・中西 誠

Characterization of 1,2-dichloro ethane at Air Pollution on PM2.5 in Nara

Katsushige URANISHI・Katsuyoshi ASANO・Yuki KIKUTANI and Makoto NAKANISHI

1,2-ジクロロエタンは、有害大気汚染物質 234 物質の中で優先的に取り組むべき 23 物質に該当しており、大気汚染防止法に基づき各自治体において毎月測定が実施されている。昨今、九州・山口地方における越境移流の影響と思われる高濃度事例も報告されており、当県でもその挙動の把握は重要と考えられる。本研究では、PM2.5と1,2-ジクロロエタンをPM2.5分布予測（日本気象協会運営ウェブサイト、URL: tenki.jp）を参考に高濃度現象の発生が予測される期間に通年（2013年度）で実施し、1,2-ジクロロエタンが高濃度となる事例についてPSCF解析を実施した。その結果、東シナ海を経由する際、両物質が高濃度となる割合が高い傾向が示された。

緒 言

2009年9月に微小粒子状物質（PM2.5）の環境基準が告示され、当県でも自動測定局によるPM2.5質量濃度測定に加え、2012年4月から成分濃度の測定・分析法の検討を開始している。PM2.5は、炭素成分（元素状炭素、有機炭素）、イオン成分（ SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ など）、金属成分などで構成されており、これらは通常、PTFE、石英などのフィルターに24時間捕集した試料が、成分分析の対象となっている。特にPM2.5に含まれる有機炭素については種類も多く、未把握のものも多数あると考えられている。有機炭素は、発生源から直接排出される一次生成粒子だけでなく、大気中での反応により、気体のVOC類が凝縮して粒子化する二次生成粒子も含まれ、現時点で全ての有機炭素を時間単位で成分分析することは困難である^{1) - 3)}。

既往の研究で、キャニスター用濃縮システムと質量分析計（GC/MS）を利用したVOCの多成分連続測定が試みられている^{4) - 6)}。しかし、VOC分析は時間的、金銭的なコストが小さくなく、キャニスターによる採取は手動が基本であるため、時間値のデータの報告は少なく、PM2.5の濃度分布と比較した報告は見られない。

著者らは同様の手法を用いて、2013年5月のPM2.5高濃度事例に適用し、PM2.5濃度分布に対し、VOCの挙動が6つのグループに分類できたことを報告した⁷⁾。特に、PM2.5濃度変化と似た挙動を示した1,2-ジクロ

ロエタンは、有害大気汚染物質 234 物質の中で優先的に取り組むべき 23 物質に該当しており、大気汚染防止法に基づき各自治体において毎月測定が実施されている。昨今、九州・山口地方における越境移流の影響と思われる高濃度事例も報告^{8) - 9)}されており、当県でもその挙動の把握は重要と考えられる。今回は、PM2.5と1,2-ジクロロエタンを対象に他の季節の測定および解析を実施したので報告する。

方 法

1. 分析装置

有害大気汚染物質モニタリング調査で使用している自動濃縮装置（Entech社製、Entech7100A）およびGC/MS（Agilent Technology社製7890GC / 5975C MSD）を使用した。試料を自動濃縮装置に直接導入するため、実験室外（桜井市）と装置本体の試料導入口をフッ素樹脂製チューブで接続した。また、チューブ内に外気が滞留するのを防ぎ、サンプリング時間に対応した外気を自動濃縮装置に導入するため、測定期間中は、流量計を接続したポンプで常時、一定流量吸引した。

2. 対象物質および測定方法

有害大気汚染物質測定用標準ガス（住友精化株式会社製 HAPs-J44 + F7, 0.1 ppm）および光化学スモッグ先駆物質測定用標準ガス（高千穂化学工業株式会社製 PAMS-58, 0.1 ppm）を対象に「環境大気中の揮発性有機化合物（VOC）濃度モニタリングに係る測定方法マ

ニュアル」(平成20年3月、環境省水・大気環境局大気環境課編)に基づく方法でSIM-SCANモードにより測定した。定量は絶対検量線法でおこない、標準ガス濃度が25 ppt～10,000 pptの範囲で測定した結果の一次回帰曲線を検量線とした。なお、試料濃度が測定期間中、常に100 ppt以下の物質については検量線範囲を25 ppt～100 pptに変更し、試料濃度を挟む3点以上の相関係数の二乗値が0.99以上となる範囲の検量線を用いて、定量を実施した。

3. 測定期間

PM2.5分布予測(日本気象協会運営ウェブサイト, URL: tenki.jp)を参考に高濃度現象の発生が予測される期間に通年で実施した。全測定期間について表1に示す。VOCの多成分連続測定は自動濃縮装置での濃縮工程に約20分、GC/MSでの測定に約35分が必要となる。理論上1時間刻みでの測定も可能であるが、サンプル濃縮工程でのトラップ管冷却に液体窒素を安定して供給する設備が必要となる。週末等、担当者が不在の場合でも24時間体制での測定を実現することを踏まえ、今回は2時間ごとにVOCを測定することとした。

なお、PM2.5質量濃度は県内3地点(天理局, 王寺局, 自排櫃原局)で測定している常時監視データ(速報値, 2013年4月1日～2014年3月31日)を用いた。各地点における使用機器は、堀場製作所製APDA-375A(天理局), 東亜 DKK 社製 FPM-377-2(王寺局), Thermofisher Scientific社製 SHARP-5030(自排櫃原局)である(天理局, 自排櫃原局の装置は環境省のPM2.5モニタリング試行事業により導入)。

表1 測定期間一覧

Start time	End time	Duration	Target compounds
2013/5/17 10:00	2013/5/27 20:00		
2013/7/22 8:00	2013/7/26 22:00		
2013/7/29 14:00	2013/8/6 8:00		
2013/10/30 12:00	2013/11/8 14:00		
2013/12/6 12:00	2013/12/18 10:00		
2014/1/10 16:00	2014/1/21 6:00	2 hours	VOCs (HAPs-J44+F7, PAMS-58)
2014/1/21 0:00	2014/1/22 0:00		
2014/1/31 10:00	2014/2/11 4:00		
2014/2/14 16:00	2014/2/28 8:00		
2014/3/7 10:00	2014/3/10 22:00		
2014/3/14 10:00	2014/3/20 2:00		

4. PSCF解析

1,2-ジクロロエタンを測定している奈良盆地内には近隣府県と比較して化学物質を排出する大規模な事業所が少なく、2012年度のPRTR届出排出量結果でも、1,2-ジクロロエタンの排出量は0である(図1)。そこで、県外および国外といった遠方の発生源の影響を解析するため、PSCF解析¹⁰⁾を実施した。解析は、1,2-

ジクロロエタン測定中にPM2.5質量濃度が高濃度となった期間を対象とし、流跡線の起点は、奈良県桜井市、起点高度は500m, 1,000m, 1,500m, 計算時間は72時間と設定した。気象データは米国国立環境予測センター(NCEP)のGDAS(Global Data Assimilation System, 1°メッシュデータ)を用いた。汚染判定の閾値は、解析対象とした値の60パーセント値を超えた事例を汚染事例と判定することとし、PM2.5は35 µg/m³、1,2-ジクロロエタンは0.27 µg/m³とそれぞれ設定した。

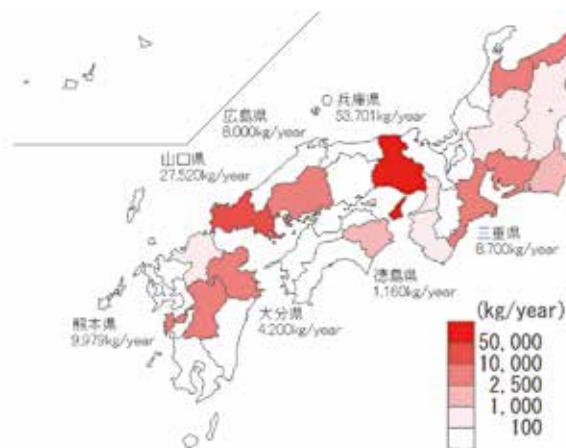


図1. 1,2-ジクロロエタンの府県別排出量(2012年度)

結果および考察

1. 1,2-ジクロロエタンの濃度分布

2011～2013年の大気環境モニタリング結果(一般環境(天理局), 24時間値, 2012, 2013年は暫定値)と時間値の分布(桜井市)を図2に示す。サンプリング期間、場所は異なるものの、中央値(Median), 平均値(Mean)とも同水準で0.1 µg/m³前後であったが、一部、過去3年間の大気環境モニタリング結果を大幅に上回る0.7 µg/m³を超過する値を観測していた。そこで、2013年の時間値について季節別分布を確認したところ、夏季(6月～8月)及び冬季(12月～2月)に高濃度事例が観測されており、観測期間中の夏季の平均値が年平均値の水準0.1 µg/m³の約3倍であった。(図3)。通常の大気環境モニタリングで行われている月1回24時間のキャニスターによるサンプリングでは対象物質の日内変動を補足することは困難であり、測定地点は限られるものの本手法の優位性が示された。

2. PM2.5質量濃度と1,2-ジクロロエタンとの相関
1,2-ジクロロエタン測定期間中に発生したPM2.5天理局のPM2.5質量濃度が35 µg/m³以上となった期間および濃度上昇前後の他局(王寺局, 自排櫃原局)のPM2.5質量濃度との相関係数を算出した。結果を表2に示す。

表2. PM2.5時間値(天理局)との相関係数(天理局が $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった期間前後)

Specified period	2013/5/21	2013/7/29	2013/11/2	2013/12/6	2014/2/3	2014/2/24	2014/3/14
	-	-	-	-	-	-	-
	2013/5/24	2013/8/3	2013/11/4	2013/12/8	2014/2/4	2014/2/28	2014/3/20
1,2-Dichloroethane	0.91	0.79	-0.26	0.92	0.93	0.9	0.9
PM2.5 (Ouji in Nara)	0.93	0.89	0.94	0.94	0.92	0.95	0.93
PM2.5 (Kashihara in Nara)	0.85	0.89	0.85	0.91	0.97	0.86	0.87
(Ref.) Toluene	0.66	0.45	0.44	0.23	0.69	0.12	0.11

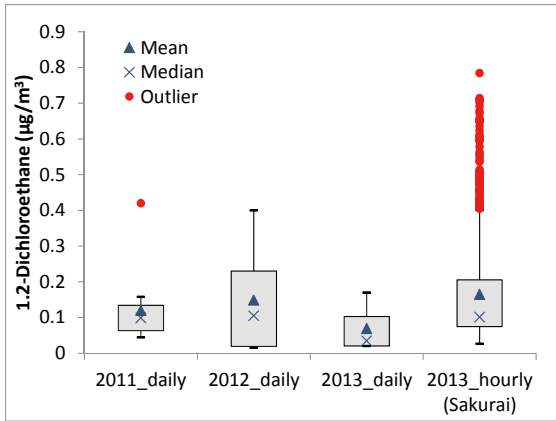


図2. 1,2-ジクロロエタンの濃度分布(年度別)

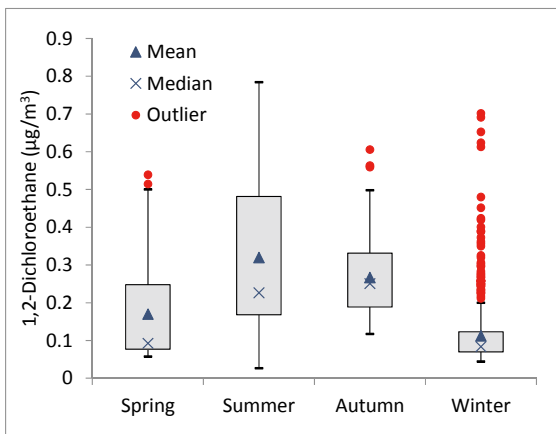


図3. 1,2-ジクロロエタンの濃度分布

相関係数が0.5以上0.7未満であった部分を薄いグレーで、0.5未満であった部分を濃いグレーで示した。奈良盆地内の測定局間の相関係数はどの期間においても0.7以上であった。このことから、奈良盆地内の各局で観測された高濃度事例は装置による若干の質量濃度差はあるものの、ほぼ均一に発生した高濃度事例と考えられた。一方、1,2-ジクロロエタンとの相関係数は、秋期(11/2-11/4)の相関係数が-0.26となった以外、他の期間では0.7以上とPM2.5質量濃度と高い相関を示した。一部を除きトルエン等の他のVOC類はPM2.5濃度との相関が相対的に低い結果(表2)であったことから、1,2-ジクロロエタンの汚染経路がPM2.5のものと同様である可能性が疑われた。そこで、測定期間の後方流跡線データに観測点の濃度情報を付加する統計解析手法であるPSCF解析により、1,2-ジクロロエ

タンおよびPM2.5の発生源の絞り込みを実施することとした。

3. PSCF解析およびWPSCF解析

前述の相関係数を算出した期間を対象に、天理局のPM2.5質量濃度および1,2-ジクロロエタンについてPSCF解析を実施した。PSCF解析は式(1)で定義され、 n_{ij} はセルの位置(i, j)を気塊が通り抜けた総数を示し、 m_{ij} は因子得点が閾値を超えた条件下で気塊がそのセルを通過した回数を示す。すなわち、このPSCF値が高くなるセル(場所)が、観測点での1,2-ジクロロエタンおよびPM2.5汚染により強い影響力を持っていることになる。

$$PSCF_{ij} = m_{ij} / n_{ij} \quad (1)$$

結果を図4, 5に示す。流跡線の経路地はいずれも西側に集中しており、1,2-ジクロロエタンは東シナ海を経由する割合が高い傾向が示された。PSCF解析では(1)式で示されているとおり、気塊が通り抜けた頻度に関係なく等価に解析が実施される。そこで、気塊が通り抜ける頻度が少ない事象(m_{ij} が小さい事象)の影響を軽減して評価するWPSCF解析を実施し、高頻度で発生している事象のみの絞り込みを試みた。WPSCF解析にはPSCF解析結果に補正係数として、 n_{ij} に応じて(2)に示す重み付け関数 W_{ij} を乗じた。

$$W_{ij} = \begin{cases} 1.0 & (n_{min} < n_{ij}) \\ 0.70 & (n_{min}/2 < n_{ij} \leq n_{min}) \\ 0.42 & (n_{min}/4 < n_{ij} \leq n_{min}/2) \\ 0.17 & (n_{ij} < n_{min}/4) \end{cases} \quad (2)$$

ここで、重み付けに重要な影響を与える閾値 n_{min} については、解析対象となる後方流跡線が各セルを通過した本数(図6)から、結果の信頼性を損なわない範囲で広域結果を得るため $n_{min} = 20$ と設定した。WPSCF解析の結果を図7, 8に示す。PSCF解析ではモンゴルおよび中国東北部でも高頻度を示していたが、東シナ海

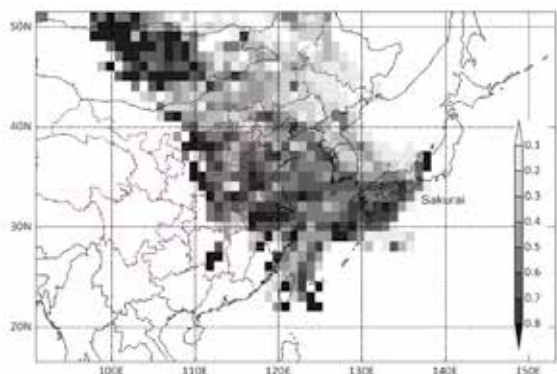


図4. PM2.5 高濃度現象時のPSCF 解析結果

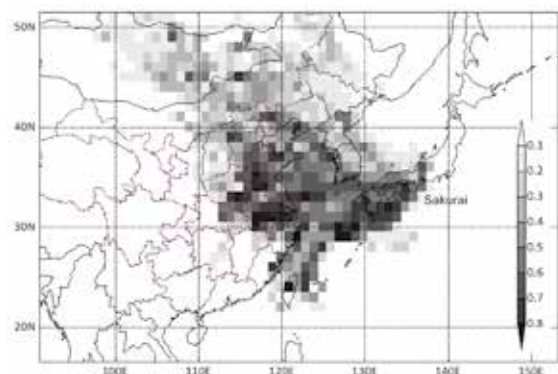


図7. PM2.5 高濃度現象時のWPSCF 解析結果

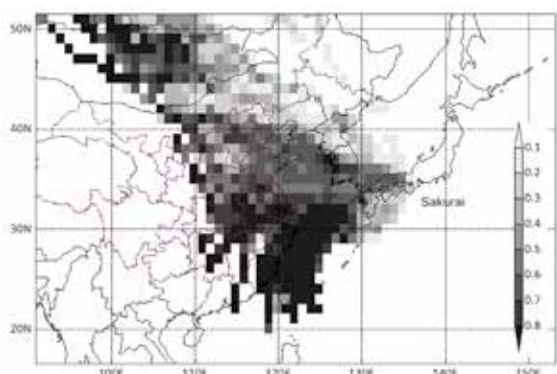


図5. 1,2-ジクロロエタンのPSCF 解析結果

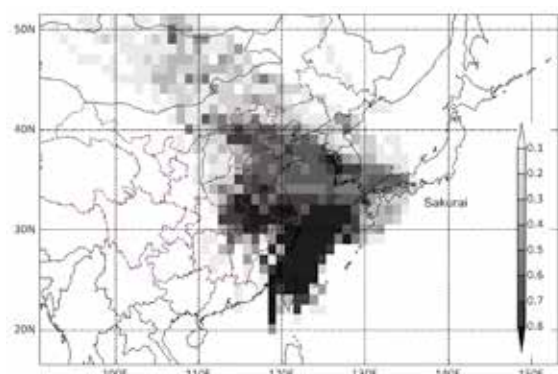


図8. 1,2-ジクロロエタンのWPSCF 解析結果

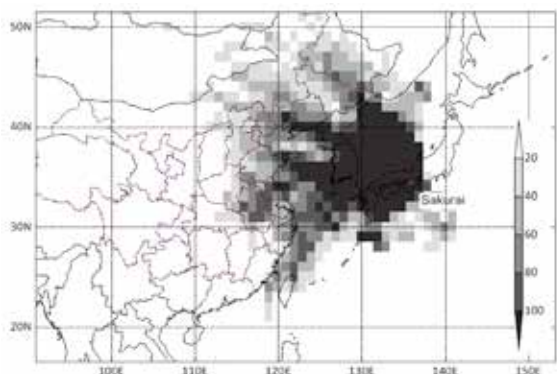


図6. 解析対象の全後方流跡線が各セルを通過した本数

を中心とした範囲に流跡線の経路が絞り込まれる結果が得られた。特に、1,2-ジクロロエタンのWPSCF結果については、台湾北側の東シナ海付近を通過した後方流跡線の影響が大きいことが明確になっている。WPSCF解析は発生源の方位について、絞り込みは可能であるが、具体的な発生源が国内にあるのか国外にあるかまでの特定は困難である。そこで、西日本を中心に広域で発生したPM2.5高濃度事例に注目し、事例ごとの1,2-ジクロロエタンの濃度変化および後方流跡線にどのような特徴があるのか解析することとした。

4. 高濃度事例ごとの個別解析

① 春期（2013/5/21～2013/5/24）

春期に観測されたPM2.5の高濃度事例と同時期に測定した1,2-ジクロロエタンの濃度分布を図9に示す。両者の濃度分布曲線は類似しており、表2からも両者の相関係数は0.91と高い相関を示した。1,2-ジクロロエタン濃度はPM2.5濃度が最大となった5/22 10:00に0.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を観測したが、PM2.5濃度上昇前の5/20 22:00にさらに高濃度となる0.48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ が観測されており、PM2.5の高濃度気塊とは別経路で奈良盆地内に流入する汚染源が存在する可能性が示唆されている。図10に1,2-ジクロロエタンがPM2.5と連動して濃度上昇を開始した時の後方流跡線（5/20 16:00, 18:00, 20:00）を示す。後方流跡線は朝鮮半島南部、中国地方を經由し奈良盆地に到着していた。春期で1,2-ジクロロエタン濃度の最高値を記録した5/20の後方流跡線も同様の経路であること、本期間に西日本でまとまった降雨は観測されていないこと、また1,2-ジクロロエタン濃度も他の季節と比較して特別高濃度ではないことから、PM2.5の高濃度気塊の発生とは別要因で奈良盆地内を汚染した可能性も考えられるが、本データのみで判定することは困難である。図1で示したとおり、西日本には1,2-ジクロロエタン年間排出量が多い地域も存在することから、国内発生源による影響を今後、確認していく必要があるが、これには、他の地方環境研究所

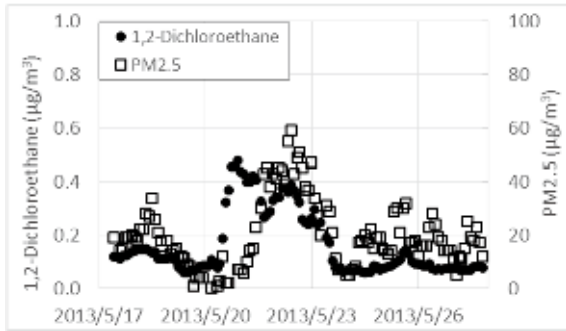


図9. 春期PM2.5高濃度時の1,2-ジクロロエタン濃度分布

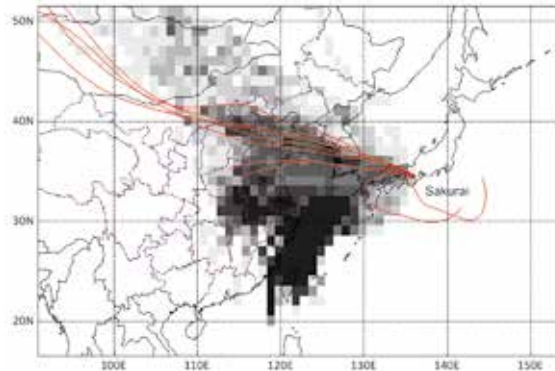


図10. 1,2-ジクロロエタン濃度上昇時の後方流跡線 (2013/5/20 16:00, 18:00, 20:00)

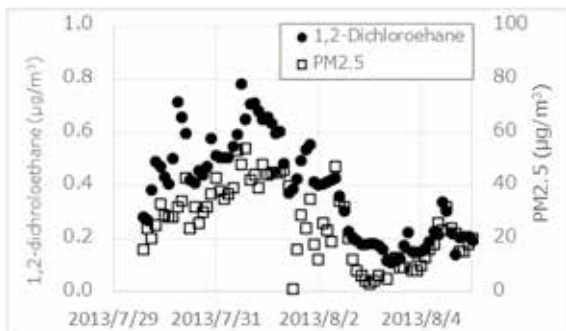


図11. 夏期PM2.5高濃度時の1,2-ジクロロエタン濃度分布

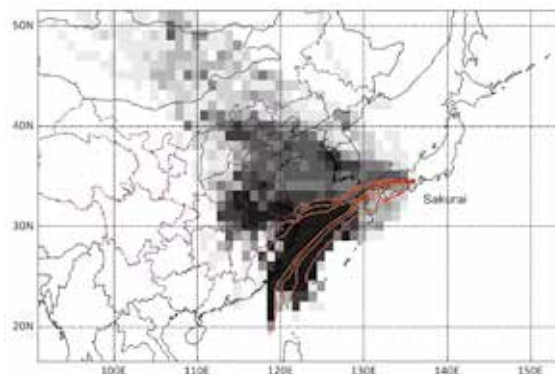


図12. 1,2-ジクロロエタン濃度上昇時の後方流跡線 (2013/7/29 14:00, 16:00, 18:00)

等と連携した同時測定体制を構築する必要があるため、今後の検討課題とする。

② 夏期 (2013/7/29～ 2013/8/3)

夏期に観測されたPM2.5の高濃度事例と同時期に測定した1,2-ジクロロエタンの濃度分布を図11に示す。両者の濃度分布曲線は類似しており、表2からも両者の相関係数は0.79と高い相関を示している。また、1,2-ジクロロエタン濃度は測定期間内で最高の $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、年度別濃度分布(図2)では外れ値に該当する $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過する値が3日間以上にわたり観測された。図12に1,2-ジクロロエタンの濃度上昇が開始した時の後方流跡線(7/29 14:00, 16:00, 18:00)を示す。後方流跡線は春期よりも南に位置しており、台湾北部の東シナ海、瀬戸内海を經由し奈良盆地に到着していた。気象庁予報部予報課の「日々の天気図」¹¹⁾によると、観測当時、日本海に前線が停滞しており、曇りもしくは雨が観測されているほか、奈良气象台における風速は2mと奈良盆地内の空気が滞留しやすい条件が整っていた。PM2.5は同時期に西日本を中心とした高濃度現象が観測されており、1,2-ジクロロエタンも大陸から移流した可能性が示唆されるが、移流によるものかを確認するには春期と同様、複数地点での観測が必要である。

③ 秋期 (2013/11/2～ 2013/11/4)

秋期に観測されたPM2.5の高濃度事例と同時期に測定した1,2-ジクロロエタンの濃度分布を図13に示す。表2に示すとおり、両者の相関係数は-0.26で、濃度上昇にも2日程度の時間差が発生していた。また、1,2-ジクロロエタンの高濃度現象は半日程度と夏期よりもはるかに短期間で収束していた。図14に1,2-ジクロロエタンの濃度上昇が開始した時の後方流跡線(11/4 6:00, 8:00, 10:00)を示す。後方流跡線は夏期と比較して蛇行傾向にあり、朝鮮半島南側から瀬戸内海を經由し奈良盆地に到着していた。観測当時、1,2-ジクロロエタンの濃度上昇前後に降雨が観測され、PM2.5濃度はレインアウトおよびウォッシュアウトにより $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 付近まで急激に減少していた。また、11/4は近畿地方で木枯らし1号が観測され、奈良盆地内に空気が滞留しづらい状況であったことが推察され、両者とも高濃度の期間が短い。秋期については、そもそも高濃度事例の観測データも少なくPM2.5との関係性を解明するにはさらなるデータの蓄積が必要である。

④ 冬期① (2014/12/6～ 2014/12/8)

冬期に観測されたPM2.5の高濃度事例と同時期に測定した1,2-ジクロロエタンの濃度分布を図15に示す。表2に示すとおり、両者の相関係数は0.92と高い相関を示している。また、1,2-ジクロロエタン濃度は最大で

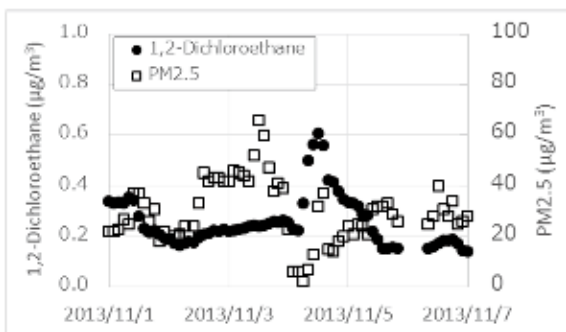


図 13. 秋期 PM2.5 高濃度時の 1,2-ジクロロエタン濃度分布

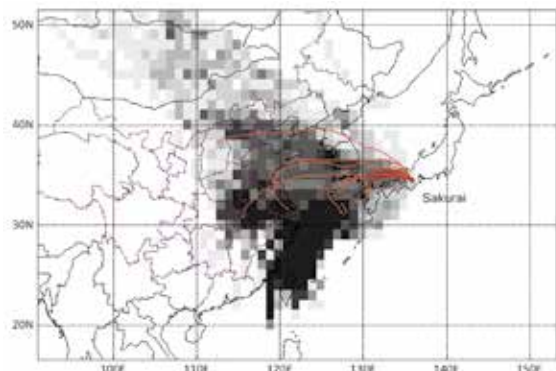


図 14. 1,2-ジクロロエタン濃度上昇時の後方流跡線 (2013/11/4 6:00, 8:00, 10:00)

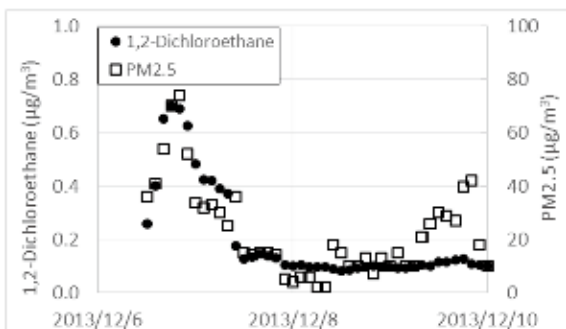


図 15. 冬期 PM2.5 高濃度時の 1,2-ジクロロエタン濃度分布

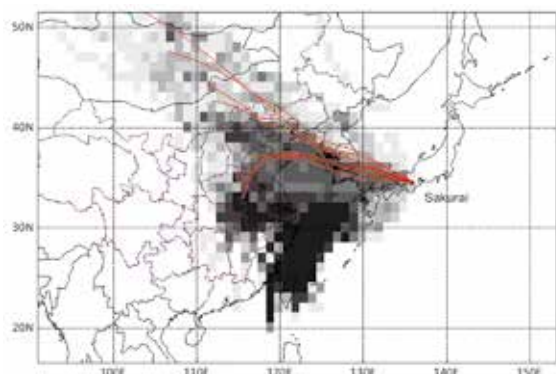


図 16. 1,2-ジクロロエタン濃度上昇時の後方流跡線 (2013/12/16 16:00, 18:00, 20:00)

0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、年度別濃度分布(図2)では外れ値に該当する0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過する値が半日程度観測された。図16に1,2-ジクロロエタンがPM2.5と連動して濃度上昇を開始した時の後方流跡線(12/16 16:00, 18:00, 20:00)を示す。後方流跡線は朝鮮半島南側から瀬戸内海を経由し奈良盆地に到着していた。気象庁予報部予報課の「日々の天気図」¹⁴⁾によると、観測当時、冬型の気圧配置が緩み、西日本ではまとまった降雨も観測されておらず、奈良盆地は西側からの移流の影響を受け易い状態にあった。1,2-ジクロロエタンの発生源は特定できないものの、PM2.5気塊とともに奈良盆地に移流し、汚染が発生したものと考えられた。

⑤ 冬期② (2014/2/24~ 2014/2/28)

冬期に観測されたPM2.5の高濃度事例と同時期に測定した1,2-ジクロロエタンの濃度分布を図17に示す。表2に示すとおり、両者の相関係数は0.9と高い相関を示しているが、濃度は年度別濃度分布(図2)で外れ値に該当する0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えていない。図18に1,2-ジクロロエタンがPM2.5と連動して濃度上昇を開始した時の後方流跡線(2/25 22:00, 24:00, 26:00)を示す。後方流跡線はこれまでとは異なり、中国北部から伊勢湾を経由し、大きく蛇行して奈良盆地に到着していた。気象庁予報部予報課の「日々の天気図」¹⁴⁾によると、観

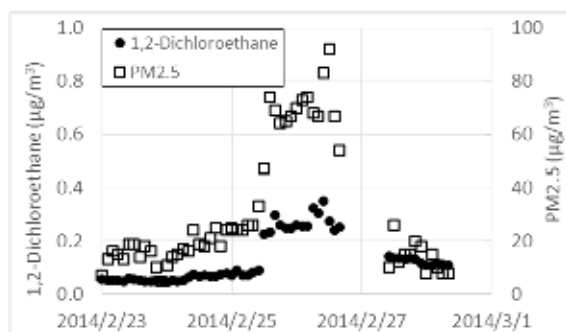


図 17. 冬期 PM2.5 高濃度時の 1,2-ジクロロエタン濃度分布

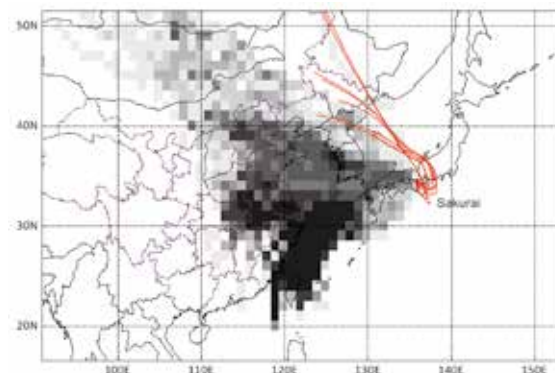


図 18. 1,2-ジクロロエタン濃度上昇時の後方流跡線

測当時、冬型の気圧配置が緩み4月並の陽気で盆地内の空気が滞留しやすい状態にあり、PM2.5が高濃度となる条件が整っていた。以上から、本期間の1,2-ジクロロエタン汚染は国内発生源によるものと考えられた。

今回、1,2-ジクロロエタンが高濃度で観測された要因は県外からと考えられたが、中国大陸、朝鮮半島における排出量の統計データが入手できないため、その発生源を特定することは現時点で困難である。今後、さらなるデータの蓄積や国内外の排出量データの整備と化学輸送モデル等による大気シミュレーションといった観測以外のアプローチからも、発生源を解明していくことが重要であると考えられる。

大気濃縮導入装置に直接外気導入することにより、PM2.5高濃度事例におけるVOCの挙動を調査したところ、下記の結果が得られた。

1) 一部の期間を除いて、1,2-ジクロロエタンとPM2.5濃度の相関が高い事例が通年で観測された。ただし、相関係数はPM2.5濃度が測定期間中の降雨等による影響を受けるため、測定前後の気象状況に十分留意する必要がある。

2) PSCF解析およびWPSCF解析結果から、1,2-ジクロロエタンの汚染経路は西からの移流影響が強く、本測定期間では台湾北部の東シナ海を経由した後方流跡線が得られる気象条件において特に濃度が高くなる確率が高い。

3) 高濃度事例を個別に解析した結果、1,2-ジクロロエタン汚染期間は奈良盆地内の気象条件に左右され、風速が弱く、天候が安定する等の条件が組み合わさることにより、3日間以上、 $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過する可能性がある。これは国が定める健康リスクの低減を図るための指針となる数値(指針値)の年平均値 $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ には満たないものの、今後も継続して濃度の推移は監視していく必要がある。

謝 辞

本研究のVOC連続測定については、大阪市立環境科学研究所の板野泰之さま、PSCF解析については、(公財)ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センターの中坪良平さまにアドバイスをいただきました。また、本研究のVOC測定に関する内容は、国立環境研究所と地方環境研究所のII型共同研究および環境省環境研究総合推進費研究課題5B-1101の一環として実施しました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) 浮遊粒子状物質対策検討会：浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル, 19-31 (1997)
- 2) 長谷川就一, 他：大気環境学会誌, 40, 181-192 (2005)
- 3) 笠原三紀夫, 東野達：エアロゾルの大気環境影響, 37-70 (2007)
- 4) 名取雄太, 他：第49回大気環境学会年会講演要旨集, 373 (2008)
- 5) 土屋敦裕, 他：第51回大気環境学会年会講演要旨集, 332 (2010)
- 6) 村上降一, 他：長野県環境保全研究所研究報告, 8, 1-5 (2012)
- 7) 浦西克維, 他：奈良県景観・環境総合センター研究報告, 1, 28-32 (2014)
- 8) 村岡俊彦, 他：全国環境研会誌, 38, 177-187 (2013)
- 9) 村岡俊彦, 他：大気環境学会誌, 49, 187-196 (2014)
- 10) Wang, Y.Q., Zhang, X.Y. and Draxler, R.: Environmental Modelling & Software, 24: 938-939 (2009)
- 11) 気象庁「日々の天気図」
<http://www.data.jma.go.jp/fcd/yoho/hibiten/index.html>

2013-2014年度の奈良県における微小粒子状物質（PM2.5）の 発生源の推定

菊谷 有希・浅野 勝佳・浦西 克維・中西 誠

Source Apportionment of PM2.5 in Nara, 2013-2014

Yuki KIKUTANI・Katsushige URANISHI・Katsuyoshi ASANO and Makoto NAKANISHI

昨今のテレビ等のマスメディアの報道により、微小粒子状物質（PM2.5）に対する県民、特に高感受性者（呼吸器系や循環器系疾患のある者、小児、高齢者等）において関心が高まっている。PM2.5の排出抑制対策のためにはPM2.5の発生源を特定することが重要である。奈良県におけるPM2.5の発生源の推定をレセプターモデルによる解析から行ったところ発生源は7つ抽出され、PM2.5質量濃度への寄与率は2013-14年度平均で硫酸系二次粒子24%、石炭燃焼14%、バイオマス燃焼13%、重油燃焼8%、硝酸系二次粒子7%、道路交通5%、土壌2%だった。

緒言

2009年9月に微小粒子状物質（PM2.5）の環境基準が告示され、当県でも自動測定機によるPM2.5質量濃度測定を行っている。2012年度は15.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、13年度は17.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、14年度は16.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （奈良県大気汚染天理測定局（以下、天理）、14年度は速報値）といずれも長期環境基準である15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過している。このような環境基準超過は奈良県だけでなく、全国的なものであり、環境基準達成のためのPM2.5低減対策が望まれる。PM2.5の発生源については、一次粒子と二次生成粒子に大きく分けることができる。その中でもそれぞれに自然由来と人為由来があり、自然由来の一次粒子としては土壌や海塩の巻き上げによるものや火山の噴火によるものなどがある。人為由来の一次粒子としては、自動車や船舶、ボイラーから排出される粉じんや、野焼きなどがある。また二次生成粒子のうち自然由来には植物が放出する揮発性有機化合物（VOC）が化学変化するものなどが、人為由来には燃焼や産業活動で発生するVOCやSO₂、NO_xが化学変化するものが挙げられる。このようにPM2.5の発生源は多岐にわたるため、どのような発生源がその地域に影響を与えているかを把握することはPM2.5低減に重要である。このため、環境省はPM2.5の主要な構成成分とされるイオン成分、炭素成分、無機元素成分の成分分析を各自治体に求め¹⁾、当県でも2012年度よりイオン成分を、2013年度より残りの成分も含めた成分分析を開始した。その結果、硫酸イオンとアンモニウムイオン、硝酸イオン、有機炭素成分がPM2.5の成分の中でも特に

多いことがわかったが、それを基にPM2.5の発生源を推定することは困難であった。

PM2.5の発生源を推定する手段の一つとして、統計的手法であるレセプターモデルを使用した解析が進められている²⁾。これは、各種成分の濃度の変化から似通った濃度変動を示す成分を1つのグループとして、抽出されたグループが個別の発生源に対応しているとするものである。レセプターモデルには大きく分けて、Positive Matrix Factorization（PMF）法とChemical Mass Balance（CMB）法があるが、CMB法では発生源から排出される成分構成（発生源プロファイル）が必要であるため、今回は発生源プロファイルの必要ないPMF法でPM2.5の発生源の推定を試みた。

方法

1. 成分分析採取期間

PM2.5成分分析に用いた試料は、天理および自排櫃原局（以下、櫃原）で2013年度春季（5/20～6/2）、夏季（7/24～8/6）、秋季（10/23～11/5）、冬季（1/22～2/5）および2014年度春季（5/8～5/22）、夏季（7/24～8/8）、秋季（10/22～11/4）、冬季（1/24～2/3）に採取したものをを用いた。

2. 採取方法

ムラタ計測器サービス株式会社製MCASSJを使用し、流量30 L/minで235時間採取した。PALL社製Teflo（PTFE製、直径47 mm）とPALL社製2500QAT-UP（石英製、直径47 mm）を使用し、石英ろ紙は採取前に350℃で1時間電気炉で加熱したものをを使用した。

3. 測定方法

大気中微小粒子状物質 (PM25) 成分測定マニュアルをもとに PM25 質量濃度, イオン成分, 炭素成分, 無機元素成分の測定を行った。

質量濃度については, PTFEフィルターを湿度 35±5%, 気温 21.5 ±1.5℃の恒温恒湿槽に 24 時間以上静置したものを, Sartorius 社製電子天秤(最小表示 0.1 μg)で秤量した。採取終了後にも同様に恒温恒湿槽に 24 時間以上静置した後, 同様に測定しその重量差と積算流量から PM25 質量濃度を求めた。

イオン成分は採取した PTFE フィルターの 1/2 を使用して, エタノール 100 μL でフィルターの親水化処理をした後 10 mL の超純水で超音波抽出を行い, 0.20 μm のディスクフィルター (ADVANTEC 社製 DISMIC-13HP) でろ過後, サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 Dionex ICS-1100 を用いて分析した。炭素成分は石英フィルターから 1.5 cm² を切り出し, Sunset Laboratory 社製カーボンアナライザーを用いて, Improve A 法で測定した。また, 無機元素成分は PTFE フィルターの 1/2 を使用してマイクロウェーブ分解装置にて酸分解したあと, 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS 法) により Agilent 社製 ICP-MS 7500ce にて測定を行った。

4. PMF 解析

PMF 解析は多変量解析の一種で, 成分濃度の時系列データセットをいくつかの因子に分解し, それぞれの因子の寄与を求める手法である。PMF モデルは以下の [1] 式で表される。ここで, x_{ij} は試料 i 中の成分 j の濃度, g_{ik} は試料 i に対する因子 k の相対寄与, f_{kj} は因子 k における成分 j の濃度, e_{ij} は試料 i 中の成分 j の観測値と計算値の残差である。PMF モデルでは任意の因子数 p について計算を実行し, [2] 式の Q を最小にする g_{ij} , f_{kj} 及び p を求める。なお, u_{ij} は試料 i 中の成分 j の不確かさである^{3), 4)}。

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad \dots [1]$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \quad \dots [2]$$

3. により測定した PM25 質量, イオン成分 (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), 無機元素成分 (Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sb, Pb), 炭素成分 (OC, char-EC, soot-EC) を解析対象とした。なお, char-

EC = EC1 - OCpyro, soot-EC = EC2 + EC3 である。これらの成分でイオンバランスと式 [3] に示すマスクロージャーモデルによりスクリーニングを行い, 0.7 以上 1.3 以下の範囲から外れた採取日のデータは精度に問題があるものとして除外した。これにより 2 地点合わせて 231 サンプルのうち 32 サンプルが除外された。

$$\begin{aligned} \text{質量濃度推定式} = & 1.375[\text{SO}_4^{2-}] + 1.29[\text{NO}_3^-] \\ & + 2.5[\text{Na}^+] + 1.4[\text{OC}] + [\text{EC}] \\ & + 9.19[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}^{2+}] \\ & + 1.38[\text{Fe}] + 1.67[\text{Ti}] \quad \dots [3] \end{aligned}$$

また, PM25 質量については他の成分すべてのトータル変数であるため, この後の解析ではカテゴリーを "Weak" (誤差がカテゴリー "Strong" と比較して 3 倍) となるようにした。また, Na^+ と Cu は解析途中でモデルと測定値間の再現性が悪かったため, カテゴリーを "Strong" から "Weak" に変更した。Cl, Mg^{2+} , Ni, Zn については, 測定値のうち検出下限値以下の割合が半数以上であったため解析から除外した。表 1 に本解析におけるカテゴリー分けを示す。解析はアメリカ合衆国環境保護庁 (United States Environmental Protection Agency; EPA) が開発した EPA PMF 5.0 を使用した。いくつかの発生源因子に分けるか, 最適な因子数を検討するために, 各成分それぞれにかかる不確か性 (Uncertainty) を 5%, 10%, 15%, 20% の場合で, 因子数を 3~12 に変えて検討した。Q 値を考慮し, 20 回計算した時の Q 値の RSD (%) が 0% に近い因子数で, なおかつ Bootstrap 法でそれぞれの因子における発生源を推定する際の指標性が高い成分が四分位範囲に収まっている割合が高いものを選んだ。その結果, Uncertainty = 20%, 因子数 7 の時を最適と判断した。この条件下で, 100 回の繰り返し計算を行った上で, Error Estimation, Bootstrap 計算 (100 回) を行い, 解の安定性を確かめた。

表 1 PMF 解析カテゴリー分け

カテゴリー	成分
Strong	NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, As, Rb, Sb, Pb, OC, char-EC, soot-EC
Weak	PM2.5 (質量), Na^+ , Cu
Bad	Cl, Mg^{2+} , Ni, Zn

結果および考察

1. 7因子の発生源の推定

最終解とした7つの因子の因子プロファイルを図1に示す。図中の棒グラフはその成分の濃度（左軸）を四角のプロットはその因子に配分された割合（右軸）である。Factor1ではSO₄²⁻, NH₄⁺が特徴的なため硫酸系二次粒子, Factor2ではK⁺, Sb, OC, char-ECが多くバイオマス燃焼, Factor3ではCr, Mn, Cu, Sb, OC, soot-ECから道路交通・粉塵, Factor4ではNO₃⁻が突出して多くNH₄⁺も含まれることから硝酸系二次粒子, Factor5ではVから重油燃焼, Factor6ではCa²⁺, Al, Ti, Fが多く配分されており土壌粒子, Factor7ではSO₄²⁻, NH₄⁺, As, Rb, Pbから石炭燃焼と判断した。なお, Factor5の重油燃焼はVの他にNiも合わせて多く排出されることが多い¹⁾が, 今回の解析では検出下限値以下の割合が多かったため解析には用いていない。

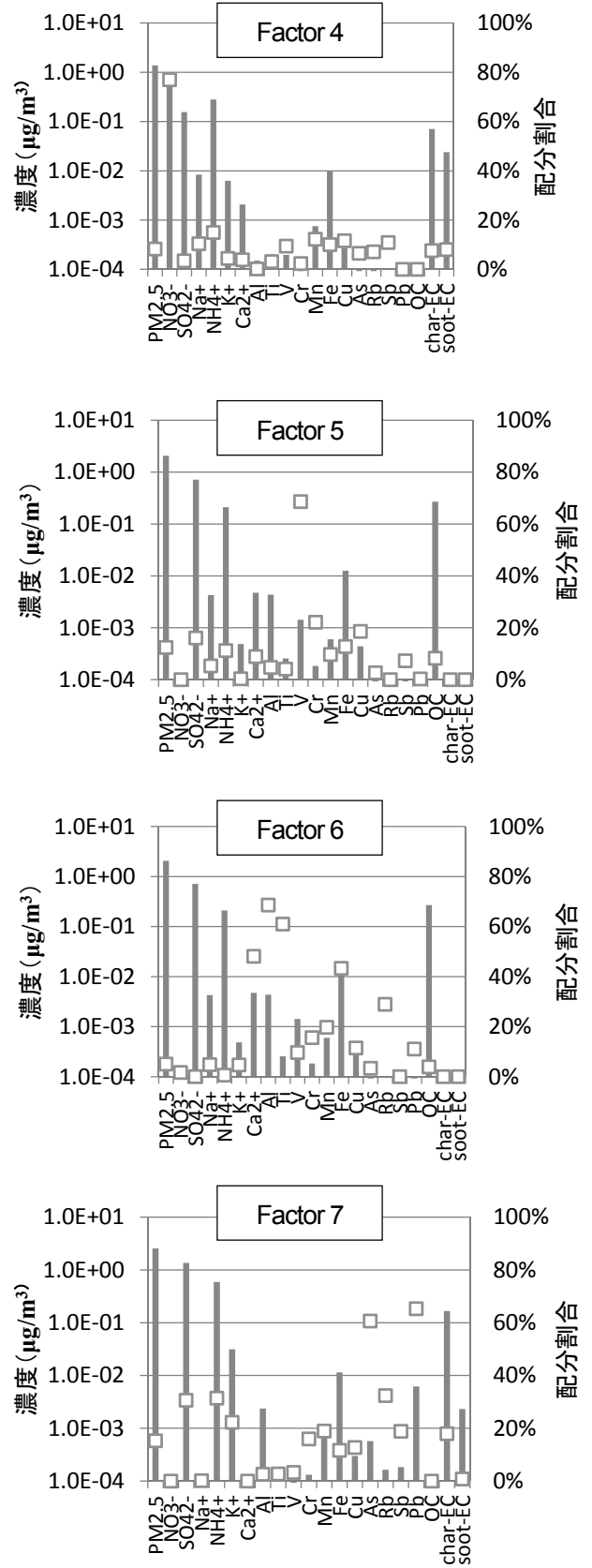
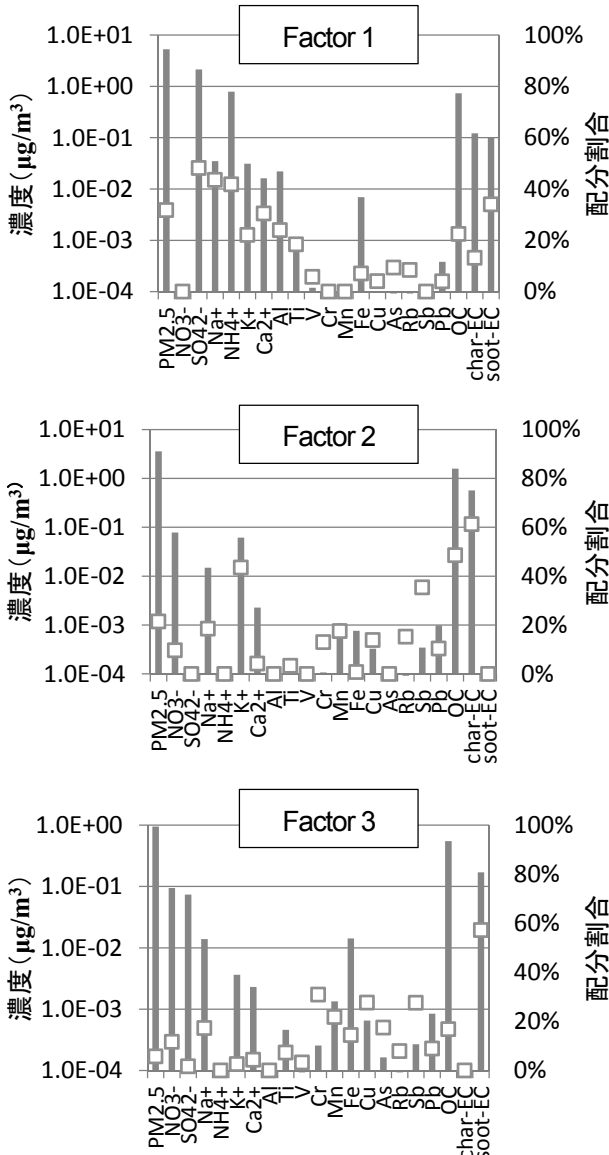


図 1 因子プロファイル

2. 推定された発生源のPM2.5への寄与割合

1) 季節別寄与割合

図2に今回の解析に使用した2013年度、2014年度の採取期間における、各発生源のPM2.5質量濃度に対する寄与割合を示す。天理と樫原2地点で採取を行い解析したが、2地点間で寄与割合に大きな差はなかった。これは2地点が同じ奈良盆地内であり、直線距離で十数キロしか離れていないためと考えられる。そのため、これ以降は2地点を平均したものを結果として示す。

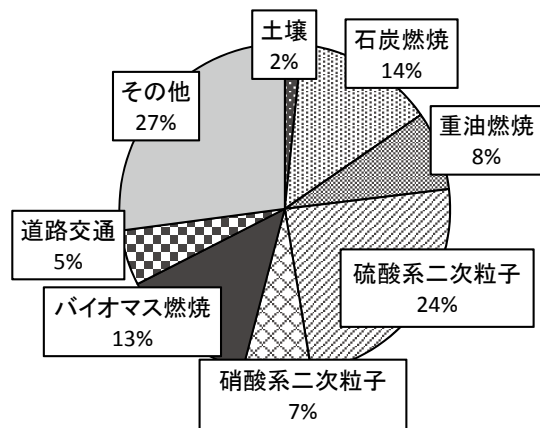


図2 季節別発生源寄与割合
(2013, 14年度2地点平均)

図2から、2013年度および2014年度の奈良県におけるPM2.5寄与割合の大きな発生源は、硫酸系二次粒子の割合が最も大きく24%、ついで石炭燃焼が14%、バイオマス燃焼が13%だった。なお、「その他」はPM2.5質量濃度の観測値から因子寄与濃度の合計を差し引いた値で、主にフィルターや粒子に付着している水や未測定成分などが含まれる。次に、図3に2013年度と2014年度の季節別寄与割合の比較を示す。図3から各発生源の特徴を見ると、土壌粒子はほぼ春季のみであり黄砂の影響と推定されること、石炭燃焼と道路交通はほぼ通年影響があること、重油燃焼が春季と夏季、硫酸系二次粒子が春季～秋季にかけて大きな寄与がある一方で、硝酸系二次粒子が冬季に、バイオマス燃焼が秋季と冬季に多いことがわかった。石炭燃焼は国内の火力発電所等でも使用されているが、大部分は大陸での使用により排出された分と考えられる。また硫酸系二次粒子も排煙脱硫装置があまり普及していない東アジア域で排出された硫黄酸化物(SOx)が原因成分だが、越境移流してくる過程で化学反応して硫酸イオンとなり粒子化したものであるため、光化学反応が起こりやすい温暖期に寄与が増加していると考えられる。重油燃焼は重油を燃料とする発生源から排出されるも

ので、ボイラーや船舶などがある。奈良県では夏季に南寄りの風となることが多く、太平洋からの船舶の影響を受けている可能性がある。硝酸系二次粒子は窒素酸化物(NOx)が酸化されて硝酸イオンとなり、粒子化すると考えられるが、硝酸系二次粒子の主な成分である硝酸アンモニウムは半揮発性の性質があり、寒冷期にPM2.5粒子となりやすいことから冬季に寄与が大きくなっている⁵⁾。バイオマス燃焼は森林火災や稲わら等植物燃焼に由来するもので、秋季、冬季に多くなっていた。特に秋季は農作物の収穫後の野焼きが増加することから、この傾向は実態に即していると考えられる。

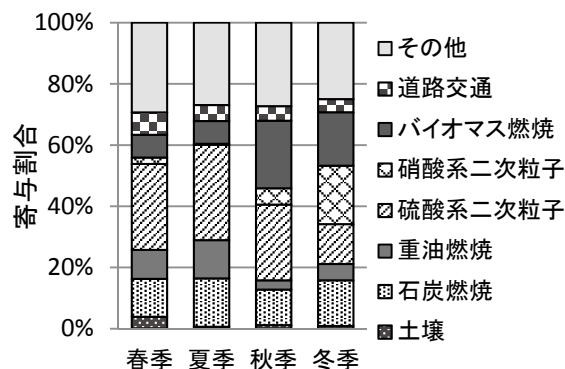


図3 季節別発生源寄与割合

2) 年度間比較

PM2.5質量濃度を2013年度、2014年度の採取期間で比較すると2013年度は35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 超の高濃度イベントを3回含み平均質量濃度20.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ だったが、2014年度は35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 超の採取日はなく平均質量濃度は13.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ だった。図4に、年度、季節別のPM2.5寄与割合を示す。この図から、2014年度は夏季と秋季に2013年度と比較して石炭燃焼に由来すると思われる影響を受けなかったことがわかり、これが原因で質量濃度が低下したと考えられた。2年間しか分析結果がないため、2013年度、2014年度のいずれかが特殊かは不明であるが、採取期間が2週間と限られるために高濃度のイベントをその期間中にとらえられるかどうかでその季節の質量濃度や各発生源の寄与が大きく変化することが分かった。

図5に2013年度を分母としたときの2014年度のPM2.5質量濃度ならびに各発生源からの推定質量濃度の比を示す。この図から石炭燃焼が大きく寄与を減らしていることに加え、道路交通を除く発生源でPM2.5質量濃度と同程度に一律減少していることがわかる。このことから、石炭燃焼に由来するPM2.5高濃度イベ

ントが2014年度の採取期間中になかっただけでなく、他の発生源からの影響も小さくなったことで、PM25質量濃度の低下が起きたことが分かった。他の発生源の影響が小さくなった原因は、不明である。また、道路交通由来のPM25が増加した理由については、バイオマス燃焼と判断した図1のFactor2と道路交通と判断したFactor3でSbやOCなどが共通して含まれており、一部のバイオマス燃焼由来の寄与を道路交通由来とうまく分離できていない可能性がある。このため、バイオマス燃焼から特徴的に発生するとされるレボグルコサン⁶⁾を測定するなど、バイオマス燃焼もしくは道路交通に特有の指標成分を測定、PMF解析に使用することでこれらの発生源をより明確に分けることができる可能性がある。

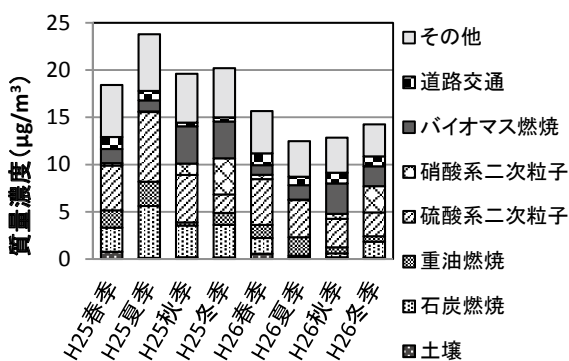


図4 季節別発生源寄与割合の比較

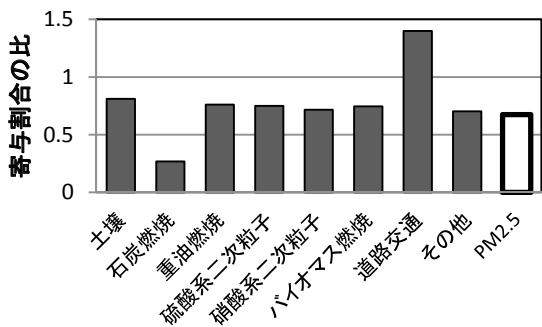


図5 2013年度に対する2014年度寄与濃度の比

3) まとめと今後の課題

2013年度および2014年度に奈良県下2地点で行ったPM25成分分析の結果を用いたPMF解析の結果、
 (1) 推定される発生源は7つに分かれ、土壌、石炭燃焼、重油燃焼、硫酸系二次粒子、硝酸系二次粒子、バイオマス燃焼、道路交通であることがわかった。
 (2) この7つの発生源のうち硫酸系二次粒子の影響が最も大きく、石炭燃焼とバイオマス燃焼がそれに

次ぐ寄与の大きさを示した。

(3) これら発生源のうち石炭燃焼については2013年度と2014年度で寄与割合に大きな差があり、夏季および秋季にその差が顕著であった。これに加え、道路交通を除く発生源に由来するPM25はほぼ一律に減少していた。

各季節で2週間程度しか採取期間がないため、高濃度イベントがその期間中に起こるかどうかで寄与割合が大きく変化することから、今後は、もっと成分分析の期間を増やし、例えば通年で35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の採取日のみでPMF解析を行った場合どうなるかを検討する予定である。

謝 辞

本研究のPMF解析については、国立環境研究所と地方環境研究所のII型共同研究の一環として実施しました。

文 献

- 1) 環境省:水・大気環境局, 微小粒子状物質(PM25)の成分分析ガイドライン(2011)
- 2) 飯島明宏:入門講座 大気モデル-第5講レセプターモデル-, 大気環境学会誌, 46, (4) A53-A60 (2011)
- 3) 中坪良平, 他:兵庫県姫路市における大気中粒子状物質及びガス状物質の並行測定(2)-PM25の発生源解析-, (財)ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター紀要, 3, 21-25 (2012)
- 4) 一般財団法人日本環境衛生センター:平成25年度微小粒子状物質(PM25)二次生成粒子の挙動解明に関する文献調査報告書(2014)
- 5) 大喜多敏一:大気中の硫酸塩, 硝酸塩粒子の挙動, エアロゾル研究, 1, 90-98, (1986)
- 6) 東京都:PM25等のレボグルコサン分析に関する研究, http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/air/05_levo.pdf