

1. はじめに

日本の都市部ではこれまで、ディーゼル自動車等が主として挙げられる化石燃料燃焼起源の粒子状物質による大気汚染が問題であったが、1990年から最近にかけてのディーゼル自動車に対する規制強化の結果、大気中微小粒子 ($PM_{2.5}$) 濃度は大幅に減少した。この結果を受けて、ディーゼル自動車以外の $PM_{2.5}$ の寄与について目を向ける必要性が増し、近年バイオマス起源の影響が注目され始めた。バイオマス燃焼により生成したススや有機エアロゾルが大気中へ寄与していることが確認されていることから、重要な一次発生源として挙げられる。さらに、これら一次排出粒子からの二次生成粒子の生成への寄与も確認されている (Takahashi *et al.*, 2007; Hagino *et al.*, 2006)。このため、今後の大気質の改善を図るには、バイオマス燃焼由来の有機粒子や二次生成粒子についても注目していく必要がある。

本研究では、東京都内にて季節別に $PM_{2.5}$ のサンプリングを行い、バイオマス燃焼時にセルロース熱分解生成物として発生するレボグルコサン (levoglucosan; 1,6-anhydro- β -D-glucose) を始めとした有機成分やバイオマス燃焼の起こる地点で主要な成分として検出される有機炭素 (OC)、元素状炭素 (EC)、 K^+ 等に注目し、極性有機粒子の挙動について調査を行った。

また、EC においては生成における燃焼過程や性質の違いから char-EC と soot-EC とに分けられる (Han *et al.*, 2007)。char-EC は低温での不完全燃焼成分であり、主に各種バイオマスの燃焼から生成する成分であることが報告されており、一方の soot-EC は、高温における不完全燃焼時のガス-粒子化により超微小粒子として発生したものが粒子に凝集して生成し、主にディーゼルトラックに由来する成分とされている (Han *et al.*, 2007 and 2010)。本研究ではこれらの物質についても調査を行い、バイオマス燃焼の $PM_{2.5}$ に対する影響評価を行った。

2. 調査地点・研究方法

サンプリング条件ならびにサンプリング地点を Table 1、Fig.1 にそれぞれ示す。自排局のうち、Oji (周辺区部) と Kunitachi (多摩部) は、日交通量が平均 3~5 万台、大型車混入率が 15 % 以上となっており、Shinkawa (周辺区部) では日交通量 5 万台以上、大型混入率 15 % 以上となっている地点である (東京都, 2010)。一般局 2 地点における SPM 濃度年平均値は、Harumi (都心部) で 0.029 mg/m^3 、Shishibone (周辺区部) で 0.026 mg/m^3 と地域差が見られた。このように各地点における地域性の違いを考慮した上で地点の選出を行なった。FRM により捕集した $PM_{2.5}$ 中、含酸素有機化合物の定量分析は以下の手順にて行った。試料石英繊維フィルターの 1/4 をガラス製バイアル瓶に入れ、ジクロロメタン (特級、Wako) / メタノール (特級、Wako) (2:1) 混合溶媒 5 mL を加え、氷浴中にて 20 分間超音波抽出した。その後、PTFE 製のディスクポーザブルフィルター (ADVANTEC[®] DIMIC[®]-13_{HP}, $0.20 \mu\text{m}$ pore size, Toyo Roshi

Table 1. Sample conditions

Sampler	SIBATA LV-250 (Impactor method)
Flow rate	16.7 L/min
Filter	47 mm ϕ quartz fiber filter (Pallflex)
Sampling time	23.5 h
Sampling period	Spring ; 2008/5/19-2008/6/1 Summer ; 2008/7/28-2008/8/10 Autumn ; 2008/11/4-2008/11/17 Winter ; 2009/2/2-2009/2/15

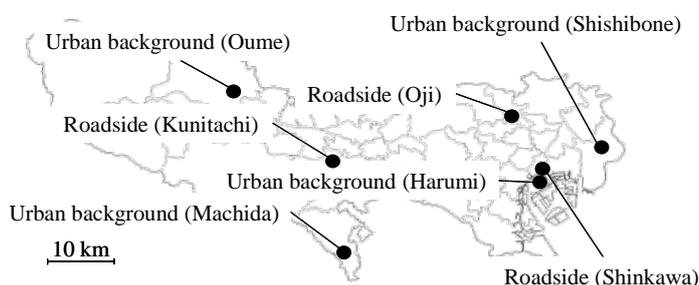


Fig. 1. Sampling sites.

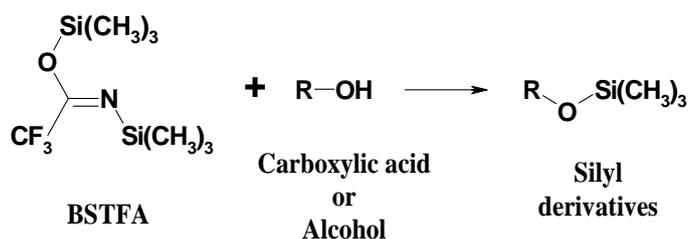


Fig. 2. Derivatization reactions.

Kaisha, Ltd.) により濾過した。濾液を 1 mL リアクティブバイアルビンに移しながら、乾燥窒素気流下で濃縮し、最終的に溶媒を完全に揮発させた。そこに、ジクロロメタン (脱水、Wako) /ヘキサン (脱水、Wako) (1:1) 混合溶媒を 50 μL 、さらにシリル化試薬として BSTFA + 1 %

Table 2. Analytical conditions for GC/MS

GC/MS (GCMS-QP2010, Shimadzu)	
Column	Fused silica capillary column DB-5 (0.32 mmID \times 30 m \times 0.32 μm)
Injection	Splitless, 2 μL
Temperature	60 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -250 $^{\circ}\text{C}$ -5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -300 $^{\circ}\text{C}$
Carrier gas	He; 3.7 mL/min
Ion source	230 $^{\circ}\text{C}$ for EI mode (400 mA, 70 eV)

TMCS (*N,O*-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide with 1% trimethylchlorosilane, Thermo Scientific) を 50 μL 、内部標準溶液 (IS, 50 mg/L *n*-dodecylbenzene, TCI) 10 μL を添加し、75 $^{\circ}\text{C}$ にて 2.5 h 加熱することでシリル化反応を行った (Fig. 2)。反応終了後、GC/MS 用ミニバイアルへと移し入れ、GC/MS (GCMS-QP2010, Shimadzu) により分析を行った。GC/MS 分析は、Table 2 示す実験条件により行った。ピークの同定はリテンションタイム ($t_{\text{R}} = 14.4 \text{ min}$) で判断し、さらに定量用イオン ($m/z = 73$)、確認イオン ($m/z = 204, 333$) を設定し、MS スペクトルのライブラリー検索によりレボグルコサンの MS スペクトルと合致するかを確認した。定量には内部標準法により行った。また、添加回収試験の結果、抽出効率は 80-95 % であり、大気サンプル中のレボグルコサンは完全にシリル化したものと判断して得られた定量値に対する補正等は行っていない。検出下限値は、検量線に用いた最低濃度 (50 ng/ μL) の標準溶液を 6 回測定し、その標準偏差の 3 倍として算出した。なお、ここで示した検出下限値を本研究における捕集条件で大気中濃度に換算すると、1.53 ng/ m^3 に相当する。

3. 結果と考察

3.1. レボグルコサン、char-EC、soot-EC 成分の挙動変化

Fig. 3 に四季におけるレボグルコサン濃度の経日変化 (ただし、Oume は夏、Machida は夏・冬の結果が欠損) を、Fig. 4 に POC、char-EC、soot-EC、OC/EC、そして char-EC/soot-EC 値の経日変化を、Table 3 にレボグルコサンの各季節平均濃度をそれぞれ示す。

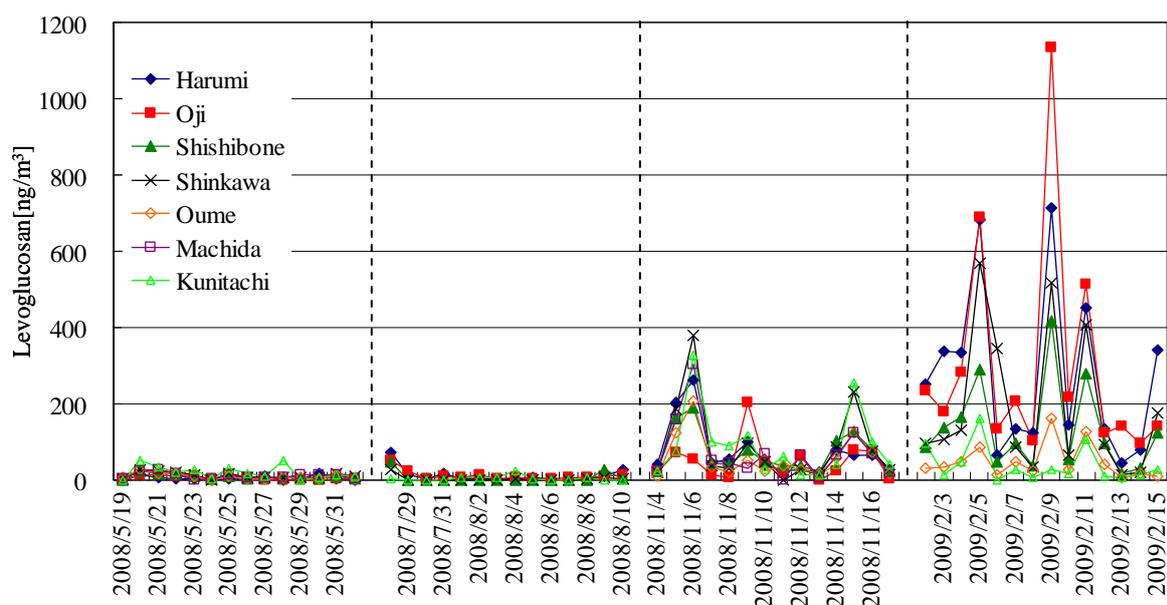


Fig. 3. Diurnal variations of levoglucosan concentrations in PM_{2.5} by site.

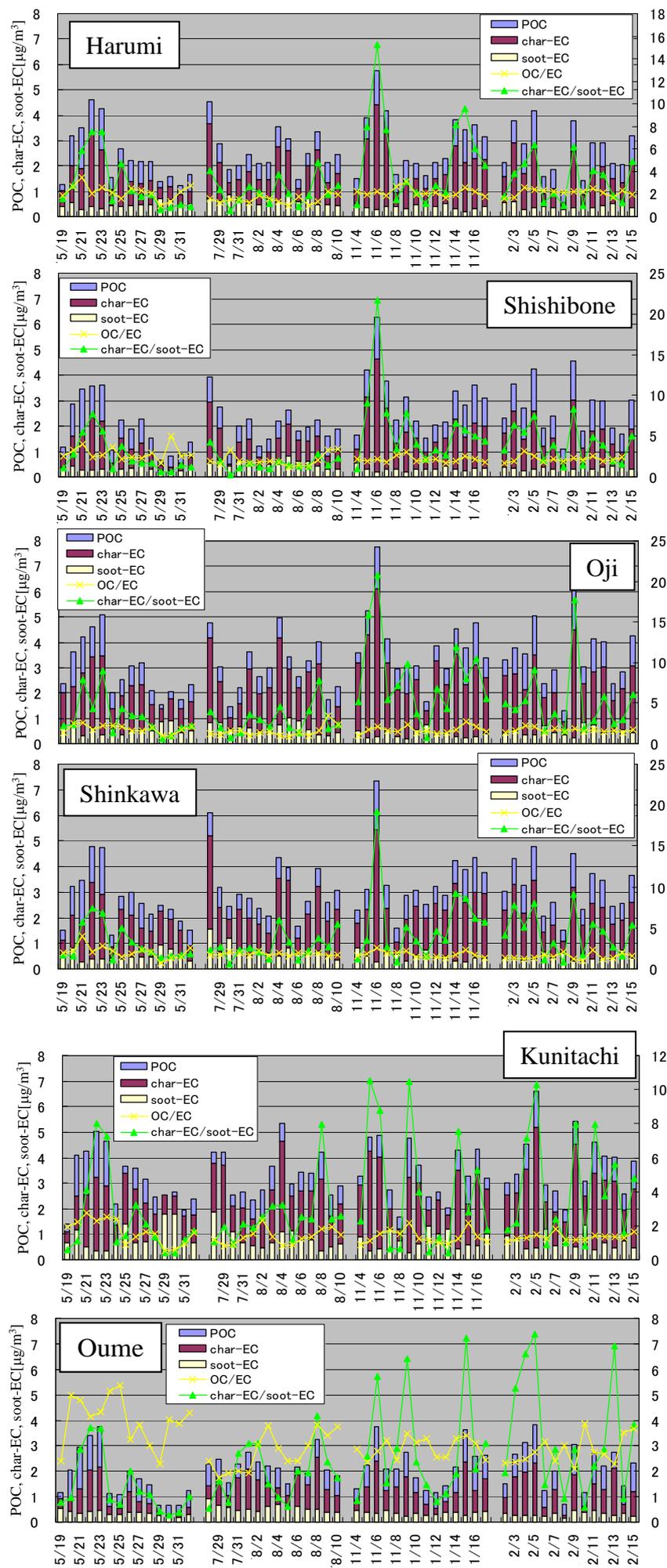


Fig. 4. Diurnal variations of POC, char-EC, soot-EC concentrations OC/EC and char-EC/soot-EC ratios in $\text{PM}_{2.5}$ by site.

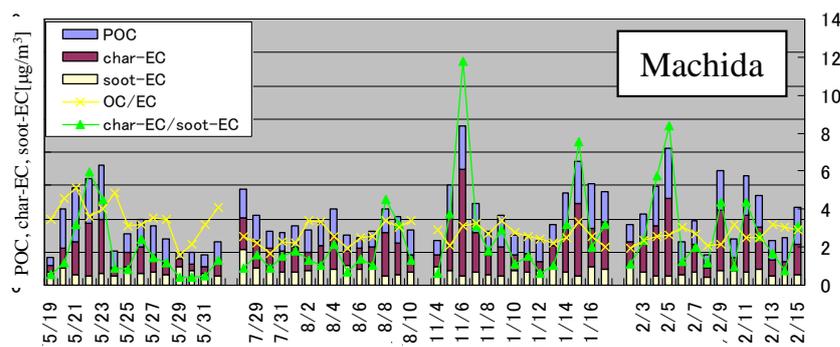


Fig. 4. Continued.

Table 3. Levoglucosan [ng/m³], char-EC [µg/m³] and soot-EC [µg/m³] max, min and mean concentrations in PM_{2.5} by site

Harumi

Component [µg/m ³]	Spring			Summer			Autumn			Winter		
	Mean	Max.	Min.	Mean	Max.	Min.	Mean	Max.	Min.	Mean	Max.	Min.
levoglucosan [ng/m ³]	5.6	18.5	0.0	12.2	72.9	1.7	75.7	262.9	19.6	274.1	712.5	43.4
char-EC	1.1	2.9	0.4	1.4	2.9	0.5	1.7	4.1	0.5	1.3	2.3	0.3
soot-EC	0.5	0.7	0.3	0.6	0.9	0.4	0.4	0.5	0.2	0.4	0.6	0.3

Oji

Component [µg/m ³]	Spring			Summer			Autumn			Winter		
	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min
levoglucosan [ng/m ³]	5.3	14.2	0.0	11.7	51.4	2.1	48.6	204.7	0.7	299.9	1136.0	95.0
char-EC	1.5	3.1	0.5	1.8	3.4	0.4	2.6	5.8	0.5	2.0	4.2	0.5
soot-EC	0.6	0.9	0.3	0.7	1.0	0.3	0.4	0.8	0.2	0.5	0.8	0.2

Shishibone

Component [µg/m ³]	Spring			Summer			Autumn			Winter		
	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min
levoglucosan [ng/m ³]	8.9	24.5	1.3	5.6	46.7	0.0	73.2	190.9	22.4	134.8	417.9	17.6
char-EC	0.8	2.1	0.1	0.9	2.4	0.1	1.7	4.4	0.6	1.4	2.7	0.4
soot-EC	0.3	0.5	0.2	0.5	0.8	0.3	0.3	0.5	0.2	0.3	0.5	0.2

Shinkawa

Component [µg/m ³]	Spring			Summer			Autumn			Winter		
	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min
levoglucosan [ng/m ³]	11.9	28.7	1.6	3.4	28.0	0.0	97.6	379.1	15.0	190.0	567.9	12.9
char-EC	1.4	3.0	0.4	1.8	3.6	0.6	2.1	5.2	0.5	1.8	3.1	0.5
soot-EC	0.5	0.9	0.3	0.7	1.6	0.4	0.5	0.8	0.3	0.5	0.7	0.3

Kunitachi

Component [µg/m ³]	Spring			Summer			Autumn			Winter		
	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min
levoglucosan [ng/m ³]	21.3	51.6	0.3	3.9	25.5	0.0	91.7	328.0	12.2	41.0	163.4	0.0
char-EC	1.4	2.9	0.4	1.8	3.5	1.0	2.0	3.9	0.5	2.2	4.7	0.8
soot-EC	0.9	1.8	0.4	0.8	1.9	0.4	0.8	1.3	0.3	0.7	1.4	0.4

Table 3. Continued

Oume

Component	Spring			Summer			Autumn			Winter		
	Mean	Max.	Min.	Mean	Max.	Min.	Mean	Max.	Min.	Mean	Max.	Min.
levoglucosan [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	9.4	26.5	2.4	-	-	-	58.7	205.4	12.0	48.4	163.5	5.3
char-EC	0.6	1.7	0.1	1.0	2.1	0.4	1.0	2.1	0.2	1.0	2.0	0.1
soot-EC	0.4	0.5	0.2	0.6	0.9	0.4	0.4	0.5	0.2	0.3	0.5	0.1

Machida

Component	Spring			Summer			Autumn			Winter		
	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min
levoglucosan [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	11.7	26.3	2.5	-	-	-	79.5	304.0	7.7	-	-	-
char-EC	0.6	1.6	0.2	0.7	1.3	0.4	1.1	3.2	0.3	1.0	2.3	0.3
soot-EC	0.4	0.5	0.3	0.5	1.1	0.3	0.4	0.6	0.3	0.4	0.6	0.2

レボグルコサンの経日変化を見てみると、春季や夏季が低濃度に推移しているのに対して、秋季ならびに冬季においては顕著に高い濃度で推移しており、季節によってその排出量が異なっていることが推測される結果となった。レボグルコサンは植物中に含まれるセルロースが熱分解して生成する化合物であり、バイオマス燃焼によって、その排出が確認されていることからバイオマス燃焼指標物質として用いられている (Simoneit *et al.*, 1999)。本研究においても、レボグルコサンが検出されたことから、都市大気においてもバイオマス燃焼により生成した粒子の影響を受けていることが示唆された。さらに、秋季ならびに冬季において高濃度に検出していたことから、気温低下による逆転層の形成が影響していることが考えられたため、レボグルコサン経日変化 (Fig. 3)、混合層高度 (Fig. 5, Table 4)、さらに日平均風速を平均化した値 (Table 5) との比較を行った。なお、混合層高度 H (m) (混合層の上面高度) は、その日に照射された積分日射量 I (cal/cm^2) の2分の1乗に比例するものとし、測定結果のプロットに適合する曲線として導かれた次式を用いて算出した (森川ら, 1990)。

$$H = 76.8 I^{0.499}$$

最も平均風速が小さいのは秋であり、夏と冬とではほぼ同等な結果を得たが、混合層高度にて各季節間で差が見られた。Fig. 5において混合層高度が低い日 (<1000m程度以下) と、レボグルコサン濃度が極大値を示している日とが一致している日が多く見られた。また、これら極大値を示す日は、PM_{2.5}濃度、各イオン濃度、char-EC/soot-ECが高濃度となる日とも一致していた。これらのことから、秋季や冬季にて見られる高濃度日は、気温低下による接地逆転層の形成が原因の一つとして考えられ、大気汚染物質の高濃度化しやすい気象条件化にあったと推測される。レボグルコサンの季節別平均濃度においても、各地点にて秋季・冬季が、春季・夏季における平均濃度と比較すると高い値を示していた (Table 3)。

Table 4. Seasonal means of maximum mixing depth

	Spring	Summer	Autumn	Winter
Mixing height [m]	1401	1571	921	1188

Table 5. Seasonal means of wind speed by site and by season

	Spring	Summer	Autumn	Winter
Harumi	1.4	1.6	1.4	1.6
Shinkawa				
Oji	2.2	2.0	1.4	1.9
Shishibone	2.2	1.9	1.8	2.0
Kunitachi	2.1	1.6	1.4	1.7

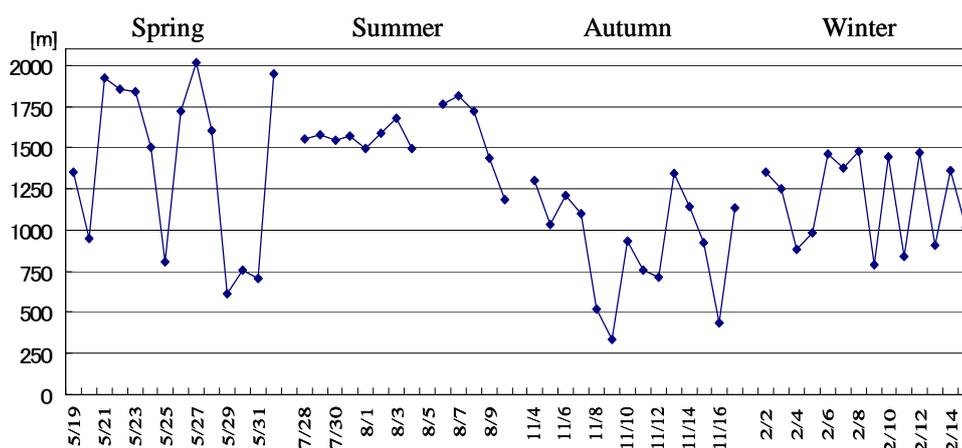


Fig. 5. Diurnal variations of maximum mixing depth calculated at Tokyo.

レボグルコサン濃度は季節間においてその差が顕著に見られたが、レボグルコサン濃度が極大となる日にちが重なるなど、地域間において類似した変動を見せていた。Table 6 に各地点間におけるレボグルコサン濃度の相関をとった際の相関係数を示す。

Kunitachi を除く地点において各地点ともに正の高い相関が得られた。このことから、それぞれの測定局近傍の局所的な発生源影響よりも広域的な影響がレボグルコサン濃度の変動に起因していることが推測される結果であったといえる。この影響に関しては後述にて示すものとする。

Table 6. Site to site correlation coefficients of levoglucosan concentrations by season (^{*} $p < 0.05$; ^{**} $p < 0.01$; ^{***} $p < 0.001$)

	Harumi	Oji	Shishibone	Shinkawa	Oume	Machida	Kunitachi
Harumi		0.909 ^{***}	0.947 ^{***}	0.888 ^{***}	0.919 ^{***}	0.920 ^{***}	0.375
Oji			0.889 ^{***}	0.837 ^{***}	0.554 [*]	0.385	0.214
Shishibone				0.827 ^{***}	0.963 ^{***}	0.919 ^{***}	0.506
Shinkawa					0.771 ^{**}	0.956 ^{***}	0.577 [*]
Oume						0.957 ^{***}	0.742 ^{**}
Machida							0.841 ^{***}
Kunitachi							

3.2. レボグルコサンと OC, EC, K⁺, POC との相関

OC、EC、K⁺はバイオマス燃焼の起こる地点で主要な成分として検出され、レボグルコサンと良い相関を示すことが報告されている (Andreae, 1983; Chacier *et al.*, 1995) ことから、これら成分との相関を観察した。さらに、POC にはレボグルコサンなどの高分子量な水溶性有機炭素成分 (WSOC) が、構成成分として大きく寄与しているとの報告 (Schneider, 2005) がなされていることから、これら成分との相関も示した。また、Cl⁻はバイオマス燃焼に伴って生成することが確認されている (William *et al.*, 1999) ことから、これら成分についてもその相関を観察した。Fig. 6 には各地点、各季節におけるレボグルコサンと OC、EC、POC、K⁺との相関を (ただし、4 季節の結果が得られていない地点 Oume、Machida を除く)、そして Table 7 には Fig. 6 で得られた各相関係数をそれぞれ示す。

OC との相関は、春季・夏季において、いずれの地点においても見られず、秋季では Oji を除く地点にて正の相関が、冬季においては Oume を除く地点で正の高い相関がそれぞれ見られた。さらに、冬季におけるその相関は秋季よりも高い相関を示していた。また、POC との相関においては、OC の場合と同様に、秋季よりも冬季において正の高い相関が観察されたが、OC との相関と比較すると低い結果となった。

EC との相関も OC との相関と同様な季節間変化を示しものの、OC の場合と比較すると相関係数は小さい傾向を示していた。これは、EC の排出源はバイオマス燃焼のほか自動車排ガスによる排出も影響すること、さらに、燃焼条件によりその排出量が増減するためと考えられる。

K⁺との相関は、秋季ならびに冬季において正の相関が得られており、秋季の方が冬季よりも相関が高い傾向が観察された。前述のように、K⁺はバイオマス燃焼に伴ってその生成が確認されており、バイオマス燃焼指標物質 (Duan *et al.*, 2004) とされているが、レボグルコサンとの相関はそれほど高くない。この理由として、K⁺は海洋起源、土壌起源、生物残骸からの寄与、さらに都心部では肉調理によってその発生が確認 (Zhang *et al.*, 2008) され、発生源が混在しているためであると考えられる。このことから、数多くの発生源が混在する都市部において、PM_{2.5} の K⁺をバイオマス燃焼指標物質として扱うのは困難と考えられる。

Cl⁻との相関は、秋季においてはいくつかの地点で相関が見られるが、冬季において高い相関を示す傾向が見られた。相関が見られたことから、大気中の微小粒子に存在する Cl⁻の起源は、バイオマス燃焼に伴って生成した粒子が含まれていることが示唆されたが、そのほとんどが海洋起源であることが報告されている (William *et al.*, 1999)。さらに、バイオマス燃焼に伴って Cl⁻が排出されるのは確かではあるが、燃料や燃焼条件 (燃焼温度、空燃費) によってその排出量が増減するとの報告が成されている (Khalil and Rasmussen, 2003)。このため、これら成分の相関から燃焼影響評価は可能ではあるが、バイオマス燃焼寄与を推定するのは困難であると考えられる。

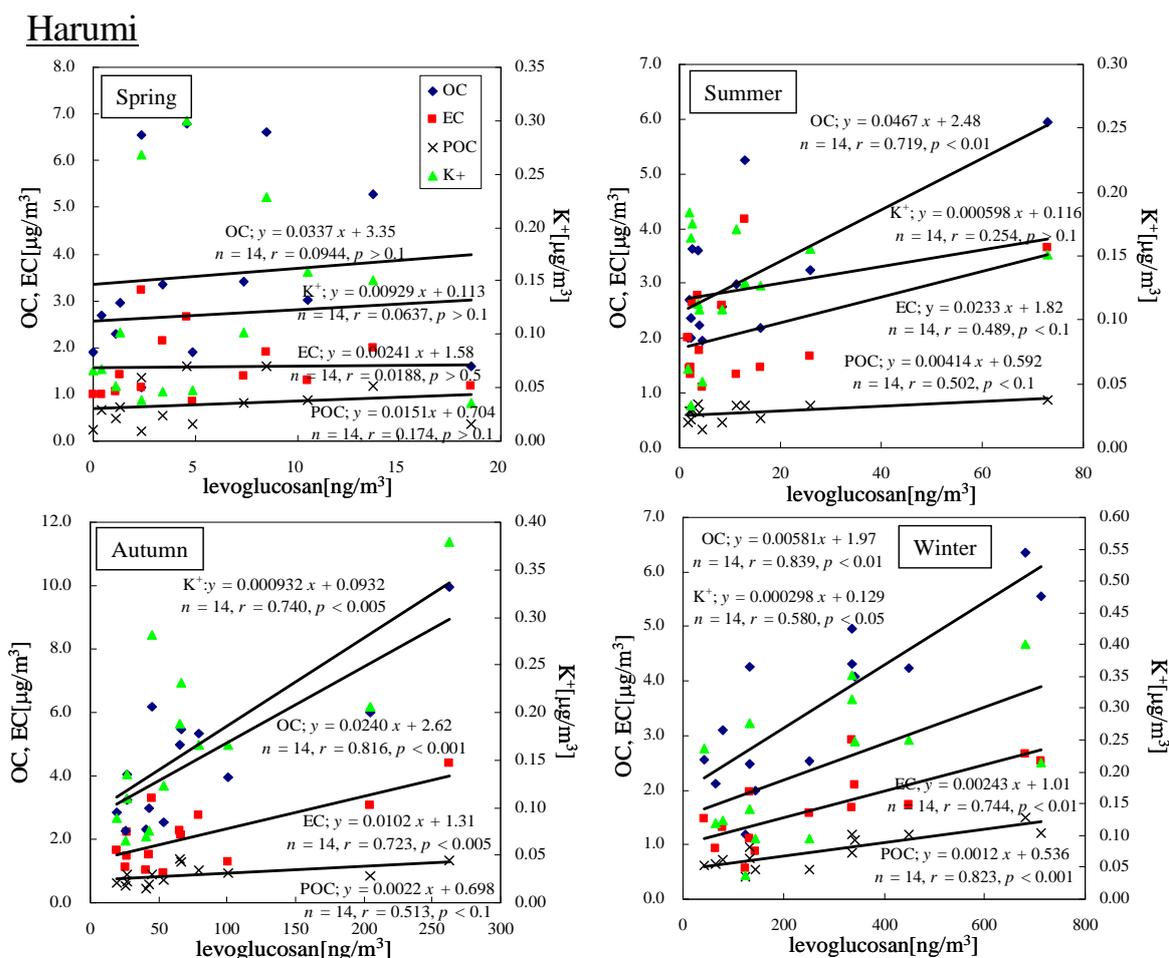


Fig. 6. Correlation of levoglucosan to OC, EC, POC and K⁺ by site and by season.

Shishibone

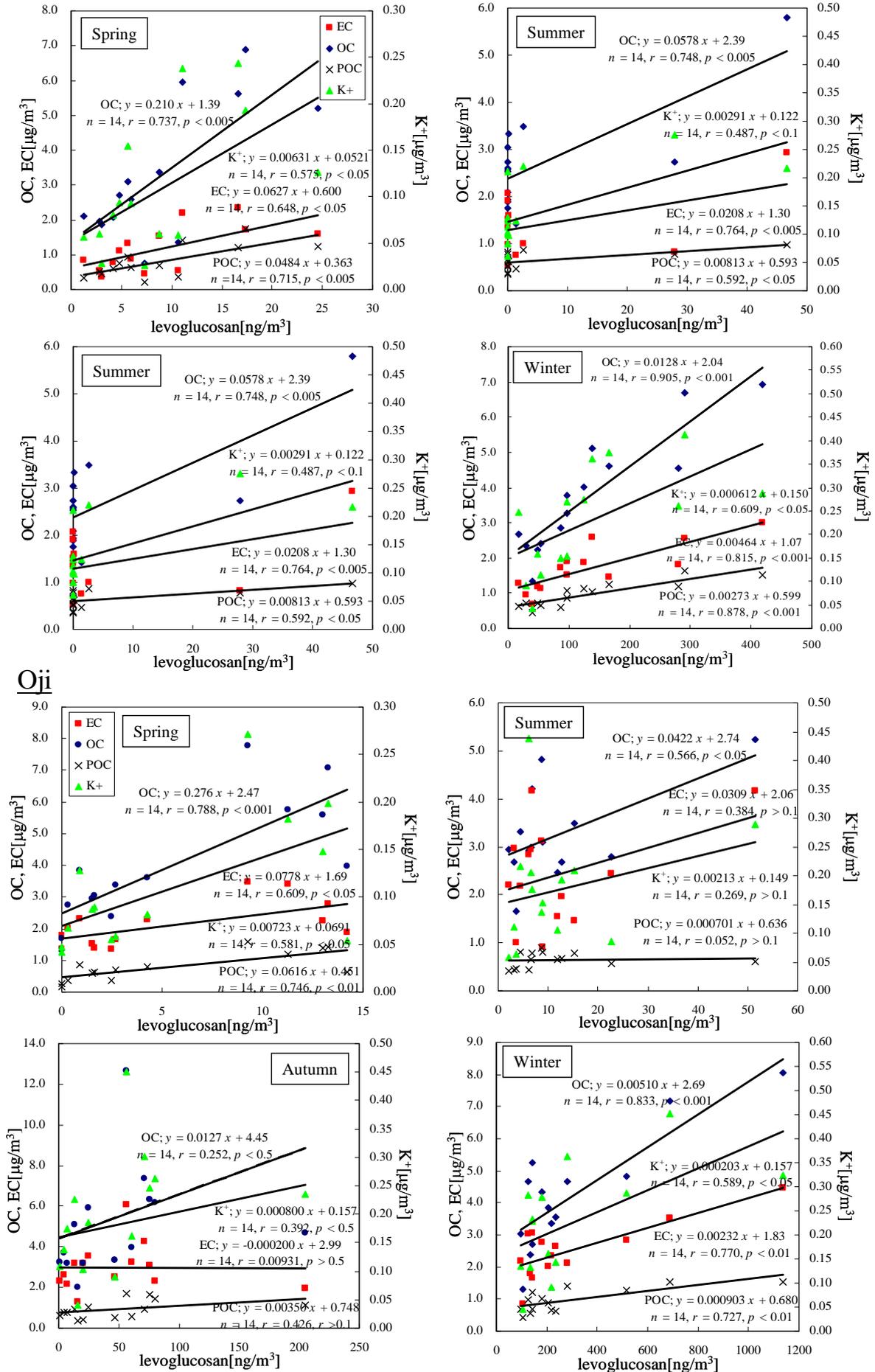
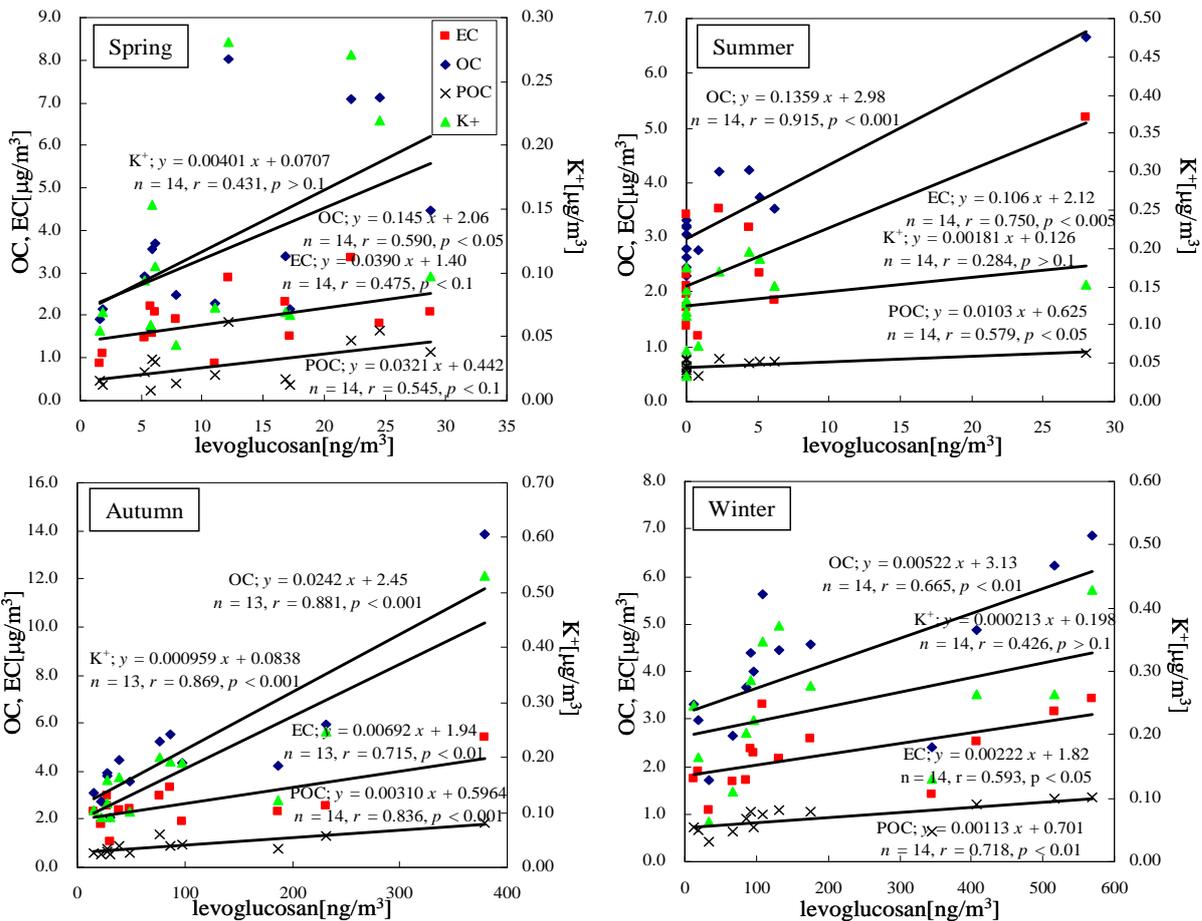


Fig. 6. Continued.

Shinkawa



Kunitachi

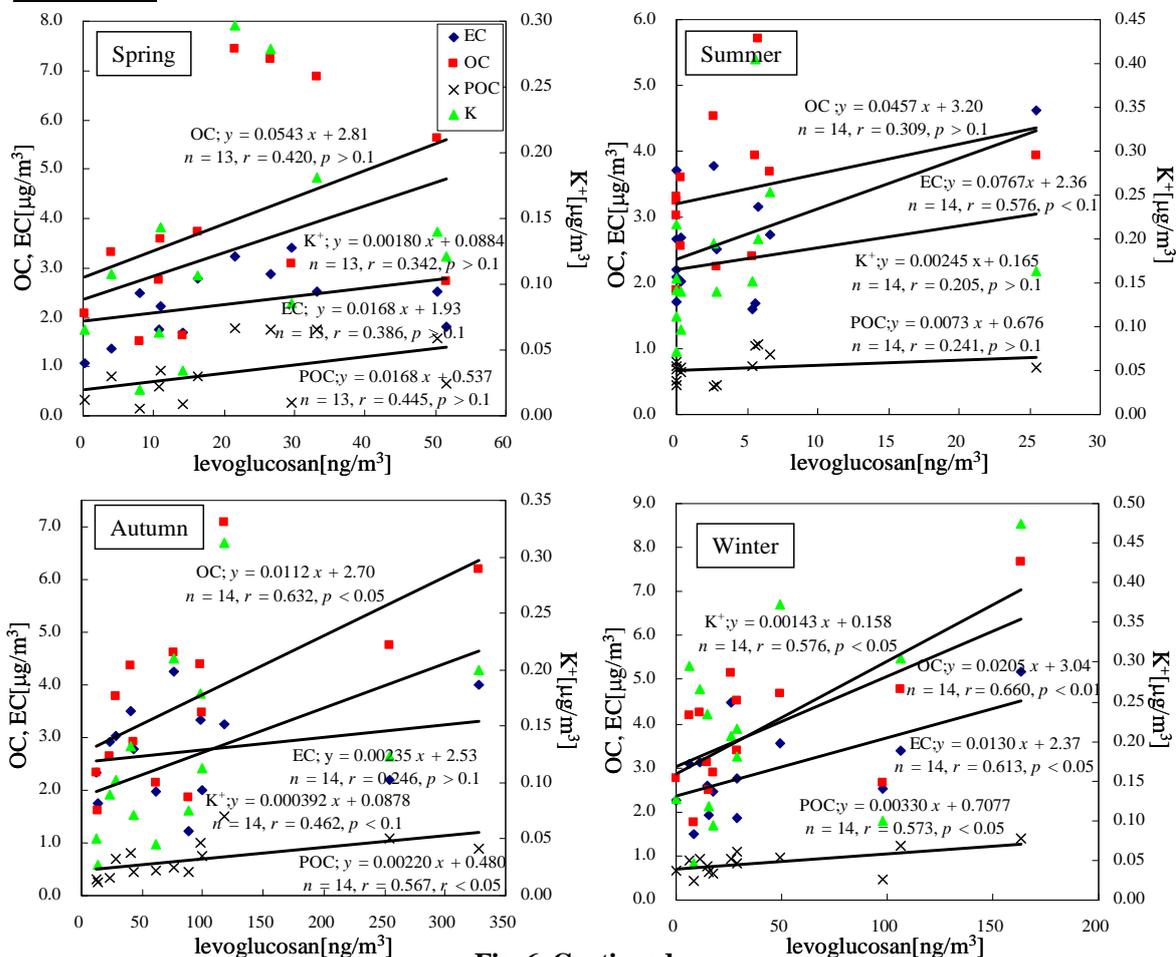


Fig. 6. Continued.

Table 7. Correlation coefficients of levoglucosan to OC, EC, POC, K⁺ and Cl⁻ by site and by season (* : $p < 0.05$; ** : $p < 0.01$; * : $p < 0.001$)**

	Harumi				Oji				Shishibone				Shinkawa			
	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter
OC	0.0944	0.719**	0.816***	0.839***	0.788***	0.566*	0.252	0.833***	0.737**	0.748**	0.841***	0.905***	0.590*	0.915***	0.881***	0.665**
POC	0.174	0.502	0.513	0.823***	0.746**	0.052	0.426	0.727**	0.715**	0.592*	0.696**	0.878***	0.475	0.579*	0.836***	0.718**
EC	0.0188	0.489	0.723**	0.744**	0.609*	0.384	0.009	0.770**	0.648*	0.764**	0.730**	0.815***	0.431	0.750**	0.715**	0.593*
K ⁺	0.0637	0.254	0.740**	0.580*	0.581*	0.269	0.392	0.589*	0.575*	0.487	0.818***	0.609*	0.545	0.284	0.869***	0.426
Cl ⁻	0.102	0.179	0.295	0.684**	0.219	0.192	0.600*	0.800***	0.0141	0.112	0.525	0.699**	0.693**	0.126	0.468	0.641*

	Kunitachi				Oume				Machida			
	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter
OC	0.420	0.309	0.632*	0.660*	0.440	-	0.666**	0.336	0.566*	-	0.827***	-
POC	0.445	0.241	0.567*	0.573*	0.422	-	0.567*	0.381	0.550*	-	0.659*	-
EC	0.386	0.576*	0.246	0.613*	0.292	-	0.721***	0.436	0.524	-	0.831***	-
K ⁺	0.342	0.205	0.462	0.576*	0.340	-	0.483	0.111	0.394	-	0.765***	-
Cl ⁻	0.438	0.150	0.187	0.473	0.083	-	0.182	0.588*	0.144	-	0.421	-

3.3. レボグルコサンと char-EC、soot-EC との相関

3.2 にてレボグルコサンと char-EC/soot-EC の経日変化を示したが、特に秋季と冬季においては、双方の変化挙動が類似していることを受けて、レボグルコサンと char-EC、soot-EC、そして char-EC/soot-EC との相関を Fig. 7 にそれぞれ示す(ただし、4 季節の結果が得られていない地点 Oume、Machida を除く)。さらに、相関係数を Table 8 に示す。

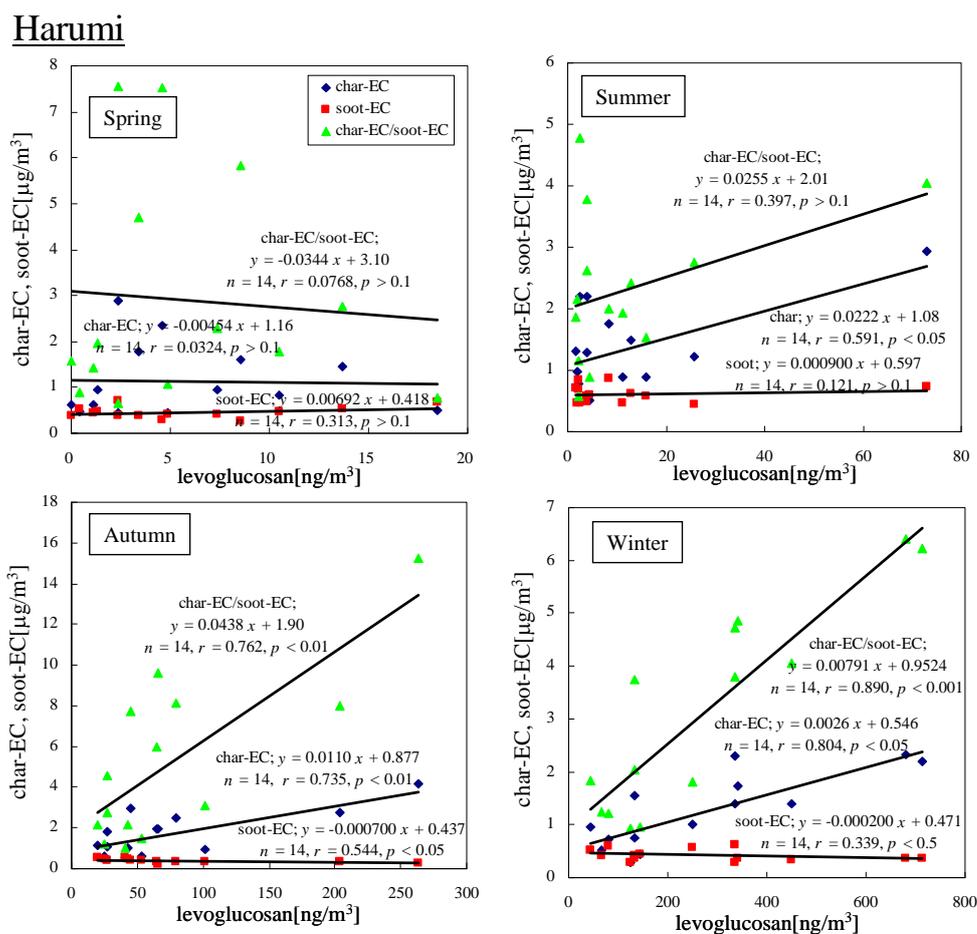


Fig. 7. Correlation of levoglucosan to char-EC, soot-EC and char-EC/soot-EC by site and by season.

Shishibone

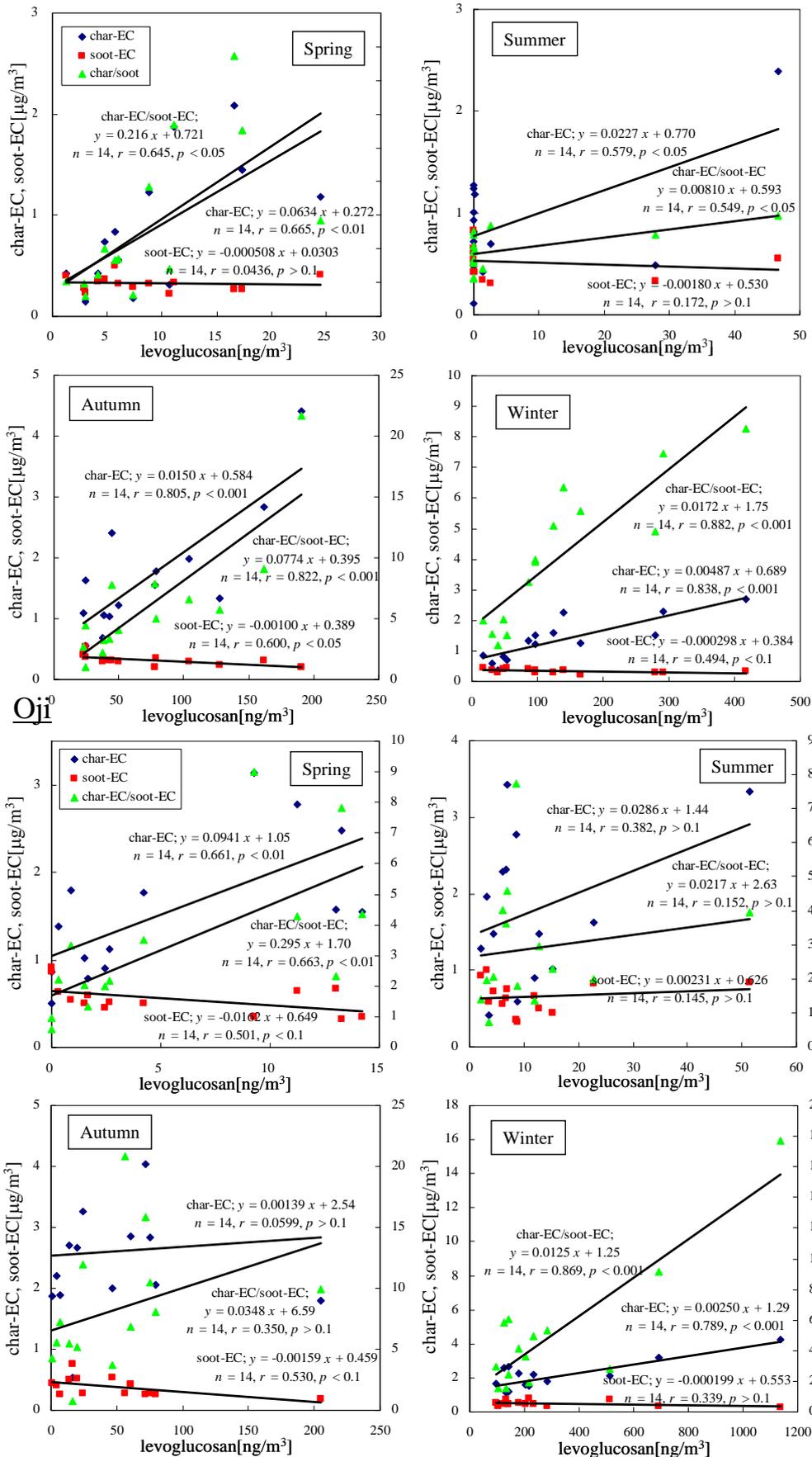
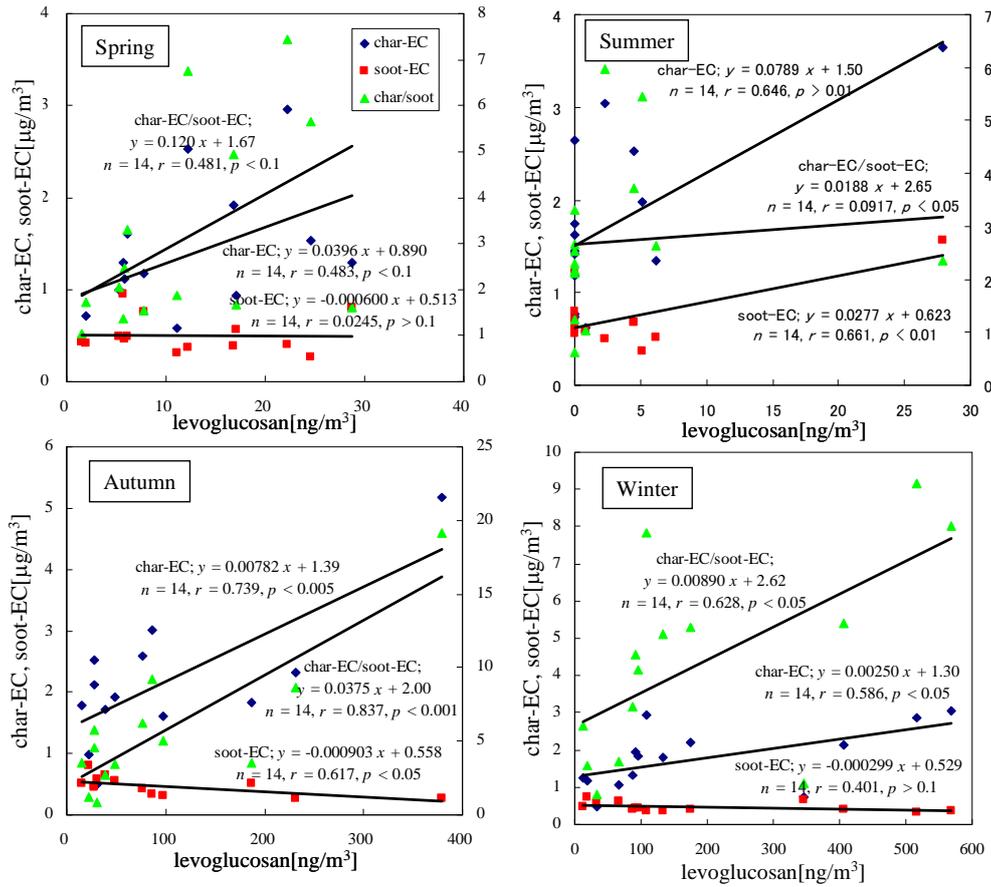


Fig. 7. Continued.

Shinkawa



Kunitachi

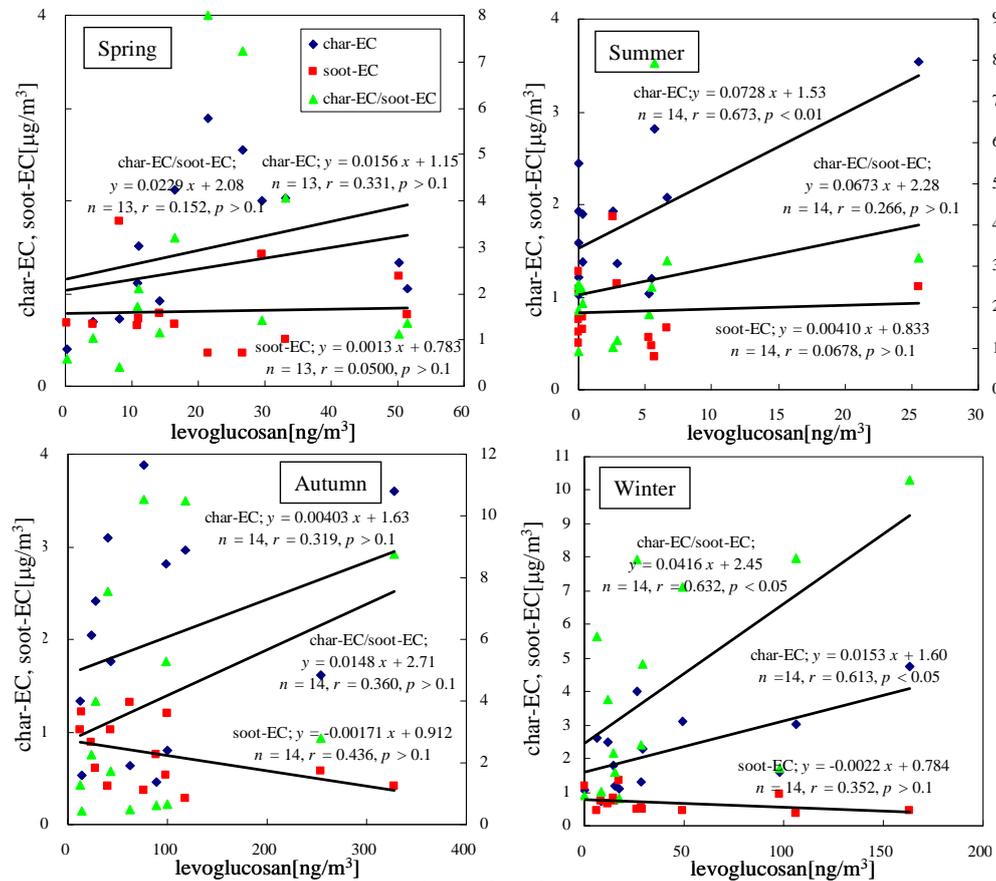


Fig. 7. Continued.

Table 8. Correlation coefficients of levoiglucozan to char-EC, soot-EC and char-EC/soot-EC by site and by season (* $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; * $p < 0.001$)**

	Harumi				Oji				Shishibone				Shinkawa			
	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter
char-EC	0.0320	0.591*	0.735**	0.804***	0.661**	0.382	0.0599	0.789***	0.665**	0.579*	0.805***	0.838***	0.481	0.646*	0.739**	0.586*
soot-EC	0.313	0.121	0.544	0.339	0.501	0.145	0.530	0.339	0.044	0.172	0.600*	0.494	0.483	0.661*	0.617*	0.401
char-EC/soot-EC	0.0768	0.397	0.762**	0.890***	0.663**	0.152	0.350	0.869***	0.645*	0.549*	0.822***	0.882***	0.0245	0.579*	0.837***	0.628*

	Kunitachi				Oume				Machida			
	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter
char-EC	0.331	0.673**	0.319	0.613*	0.284	-	0.722**	0.345	0.402	-	0.844***	-
soot-EC	0.0489	0.068	0.436	0.352	0.235	-	0.179	0.691**	0.382	-	0.488	-
char-EC/soot-EC	0.152	0.266	0.360	0.632*	0.628*	-	0.629*	0.071	0.292	-	0.868***	-

soot-EC との正の相関は Oume (Autumn) のみ見られたが、他の地点ならびに季節においては見られていなかった。むしろ、soot-EC 濃度はレボグルコサン濃度とは無関係に秋季ならびに冬季ではほぼ一定の濃度で存在しており、四季を通じてその濃度はほぼ一定に存在していたことから、季節変化に伴う濃度変化は見出されなかった。季節変化による交通量変化が小さいと考えれば、これら soot-EC は自動車排ガスに由来する成分であることが推測される。

char-EC との相関は、Oji (Autumn) ならびに Kunitachi (Autumn) を除く結果に関して、秋季ならびに冬季においてそれぞれ見られていた。さらに、いずれの結果においても、EC とレボグルコサンの相関と比較すると (Table 7 参照)、その相関係数はレボグルコサンと char-EC との相関結果の方が高い相関を示す結果となっていた。これらの結果から、char-EC の大部分はバイオマス燃焼由来成分であることが推定される。また、Fig. 6 において、char-EC との相関における回帰直線では、それぞれ char-EC 切片が存在しているのが見て取れる。このことから、切片はバイオマス燃焼以外による char-EC の発生を示唆していると考えられる。char-EC は、バイオマス燃焼によりその生成が確認されていると同時に、ディーゼル自動車からの排出も確認されている (Cao *et al.*, 2006; Han *et al.*, 2007 and 2010) いる。今後の検証が必要と考えられるが、この char-EC 切片分はディーゼル車由来の可能性が高いと考えられる。

レボグルコサンの経日変化 (Fig. 3) と char-EC/soot-EC の経日変化 (Fig. 4) を比較すると、ここまでの結果からバイオマス燃焼寄与が高いと考えられる秋季ならびに冬季においてその変化の挙動が類似していることが分かる。そこで、これら成分間との相関を求めたところ、特に冬季の結果において正の高い相関を示す結果となった。また、本研究において得られた char-EC/soot-EC の値を季節ごとの平均値としてまとめたものを Table 9 に示し、文献により報告されている発生源影響別 char-EC/soot-EC 係数を Table 10 にまとめる。

Table 9. char-EC/soot-EC mean coefficients by season and site

	Spring	Summer	Autumn	Winter
Harumi	2.9	2.3	5.2	3.1
Shishibone	2.6	1.7	6.1	4.1
Oji	3.3	2.9	8.3	5.0
Shinkawa	3.1	2.7	5.4	4.3
Kunitachi	2.4	2.5	4.1	4.2

Table 10. char-EC/soot-EC coefficients reported

	char-EC/soot-EC	Site	ref
Diesel exhaust	0.3	Hong Kong roadside	Cao <i>et al.</i> , 2006
Diesel exhaust	0.07		Han <i>et al.</i> , 2007
Diesel exhaust	0.04		Han <i>et al.</i> , 2007
Gasoline emission	0.7	Hong Kong roadside	Cao <i>et al.</i> , 2006
Motor vehicle	0.6		Chow <i>et al.</i> , 2004
Coal combustion	1.9	Xi'an city	Cao <i>et al.</i> , 2005
Biomass burning	11.6	Xi'an city	Cao <i>et al.</i> , 2005
Biomass burning	22.6		Chow <i>et al.</i> , 2004

Table 10 より、自動車 (ディーゼル自動車、ガソリン車) や石炭といった化石燃料燃焼による寄与が高い場合、char-EC/soot-EC は小さい値を示す、言い換えればこれらからの EC の排出は、そのほとんどが soot-EC であるといえる。一方のバイオマス燃焼の場合、バイオマス燃焼寄与が高い地点におけるサンプリング結果から算出した値 (Cao *et al.* 2005) と発生源調査により算出した値 (Chow *et al.*, 2004) とがあるが、いずれにおいてもその値は化石燃料燃焼の場合と比較すると大きい値を示す傾向が見られる。これら値の違いは、char-EC と soot-EC の生成過程に由来するものと考えられている。パ

バイオマス燃焼におけるくすぶり燃焼時ならびに着火時においては、低温燃焼状態が続くため、生成する粒子は未燃焼成分の凝縮が起こり、より大きな粒子を生成する（直径1~100 μm）。一方、火災燃焼時では、高温燃焼により生じるガス成分同士が結合を繰り返して、多環芳香族炭化水素（PAH）のような成分が凝縮核として生成するため、小さい粒子（0.1~1 μm）となる傾向が高い（Frenklach *et al.*, 2002; Han *et al.*, 2010）。バイオマスの燃焼において、燃料の種類、化学的組成、そして空燃費等によりその燃焼特性は異なるが、農業廃棄物の燃焼処理や民生用燃料として用いる場合、高温状態を維持したまま燃焼させることは難しい。このことから、バイオマス燃焼により生成する EC 成分は大半を char-EC が占め、結果として char-EC/soot-EC 値が大きくなると考えられる。

本研究により得られた結果において (Table 9) その値を比較すると、いずれの地点においても秋季から冬季にかけて char-EC/soot-EC が大きな値を示していることが見てとれる。この結果からも、秋季ならびに冬季においては、バイオマス燃焼によって生成した粒子が都市大気中微小粒子に寄与していることが示唆された。

ここで本研究において、char-EC とレボグルコサンとの相関結果 (Fig. 7) により得られた回帰式において、切片分の char-EC をディーゼル自動車からの char-EC 排出分と仮定し、さらに観測期間中の soot-EC 平均濃度をディーゼル自動車からの排出と仮定した場合の char-EC/soot-EC 値を char-EC_D/soot-EC_D (char-EC_D、soot-EC_D はそれぞれディーゼル自動車排出由来を表す) として算出した。これらの仮定から、本研究におけるディーゼル自動車より排出される EC 成分における char-EC/soot-EC の算出が可能となる。算出にあたっては、秋冬においてレボグルコサンと char-EC との相関の高かった Harumi と Shishibone の結果を用いた。さらに、これらの値を用いて char-EC に対するバイオマス燃焼寄与率 (Biomass Burning contribution; BB contribution) [%] の算出を行った。上記にない、回帰式における切片分の char-EC をディーゼル自動車由来の char-EC 排出量と仮定し、観測期間中の soot-EC 平均濃度をディーゼル自動車からの排出 (soot-EC_D) と仮定し、下記の関係式より算出を試みた。それぞれの算出結果を Table 11 に示す。

$$\text{char-EC}_{\text{BB}} = \text{char-EC} - \text{char-EC}_{\text{D}}$$

char-EC : 観測期間中における char-EC 平均濃度、char-EC_{BB} : バイオマス燃焼由来 char-EC

$$\text{BB contribution} [\%] = \frac{\text{char-EC}_{\text{BB}}}{\text{char-EC}} \times 100$$

char-EC_D/soot-EC_D の値は Cao や Han らによって求められている値と比較すると、本研究により求めた値の方がかなり大きな値を示していることが見て取れる。また、char-EC に対するバイオマス燃焼寄与率は、秋冬においてその割合が 5~6 割と高い割合を占める結果となった。バイオマス燃焼寄与率に関しては後述する。

Table 11. char-EC_D/soot-EC_D coefficients and BB contributions

	Harumi		Shishibone	
	Autumn	Winter	Autumn	Winter
char-EC _D /soot-EC _D	2.30	1.28	1.83	1.97
BB contribution [%]	48.6	67.6	53.5	49.0

3.4. HYSPLIT Model を用いた後方流跡線解析

前述のように、レボグルコサンと相関を示す各成分の濃度変化が、地点間で類似した傾向を示すといった結果を受けて、観測場所近隣における局所的な発生源影響よりも他地点からの移流影響などの広域的な影響が、各種成分濃度変化に寄与している可能性が推測された。このため、期間中における HYSPLIT Model (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) (NOAA, 2003) による後方流跡線解析結果を Fig. 8 (地上 10 m) に示す。

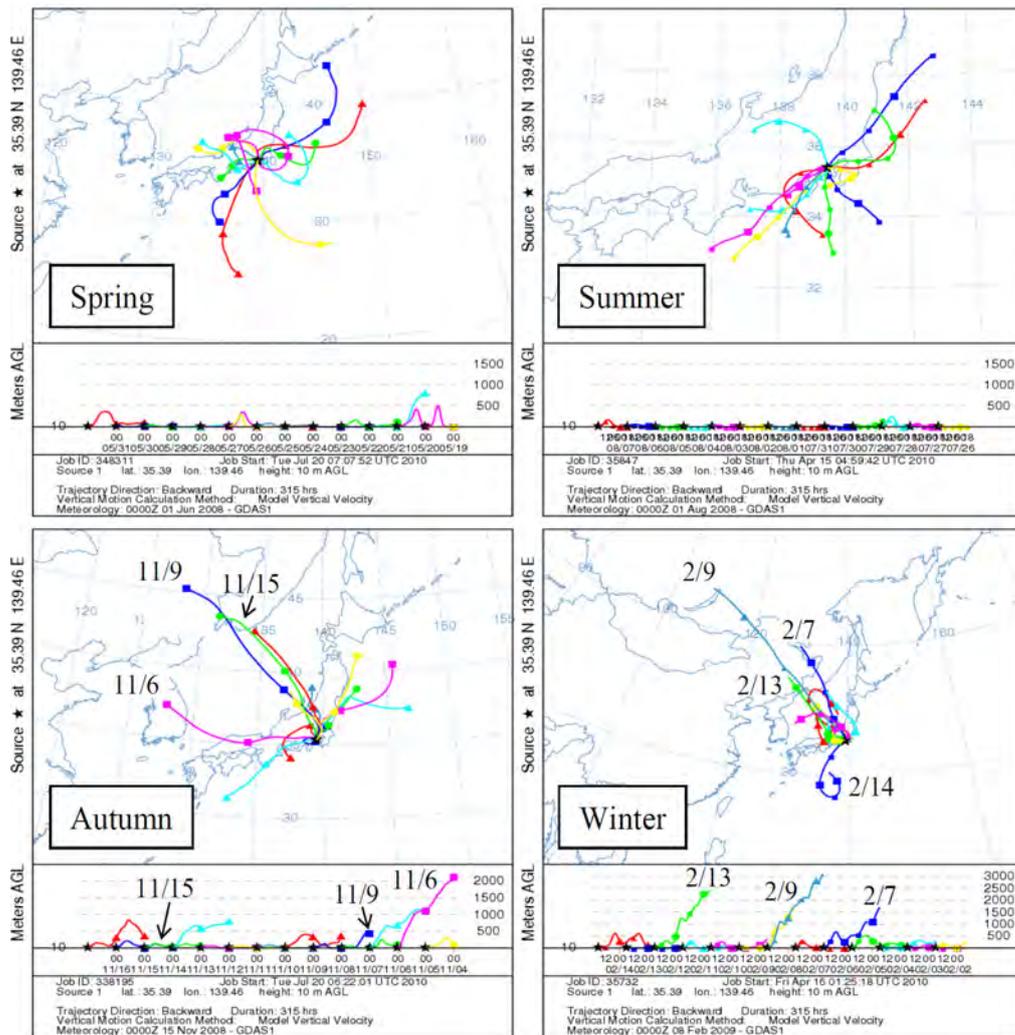


Fig. 8. Backward trajectories by the HYSPLIT model in the different seasons (AGL;10 m) (NOAA, 2003).

一般的に春や秋は、低気圧や移動性高気圧（長江気団）が交互に通過していくことから、天気は周期的に変換ることが知られている。低気圧の通過前には南風が強まり気温が上昇し、通過後は北風が強まり気温が低下する。また、これらの季節においては長江気団によって黄砂の飛来が確認されるなど、中国大陸からの移流影響も見られる点が特徴的である。

夏の日本は小笠原気団（太平洋気団）に覆われて、南高北低型の気圧配置をとることが多い。このような気圧配置をとることにより、南よりの季節風が卓越するようになるが、それほど強い風ではない。HYSPLIT による結果においても、南風が卓越し、比較的近距离からの移流を受けていることが見て取れる。冬はシベリア内陸に強い高気圧（シベリア高気圧）が発達し、日本の東の海上には低気圧が発達することから、西高東低の気圧配置になる。日本では、シベリア高気圧から吹き出す北西の季節風が卓越するようになる。

Fig. 8 より、春季ならびに夏季においては上記に示すとおり一般的な傾向（春季：主に南側、時に中国大陸からの移流、夏季：主に南側からの移流）が見られ、秋季から冬季にかけて北西からの移流影響がそれぞれ卓越しているのが見て取れる。

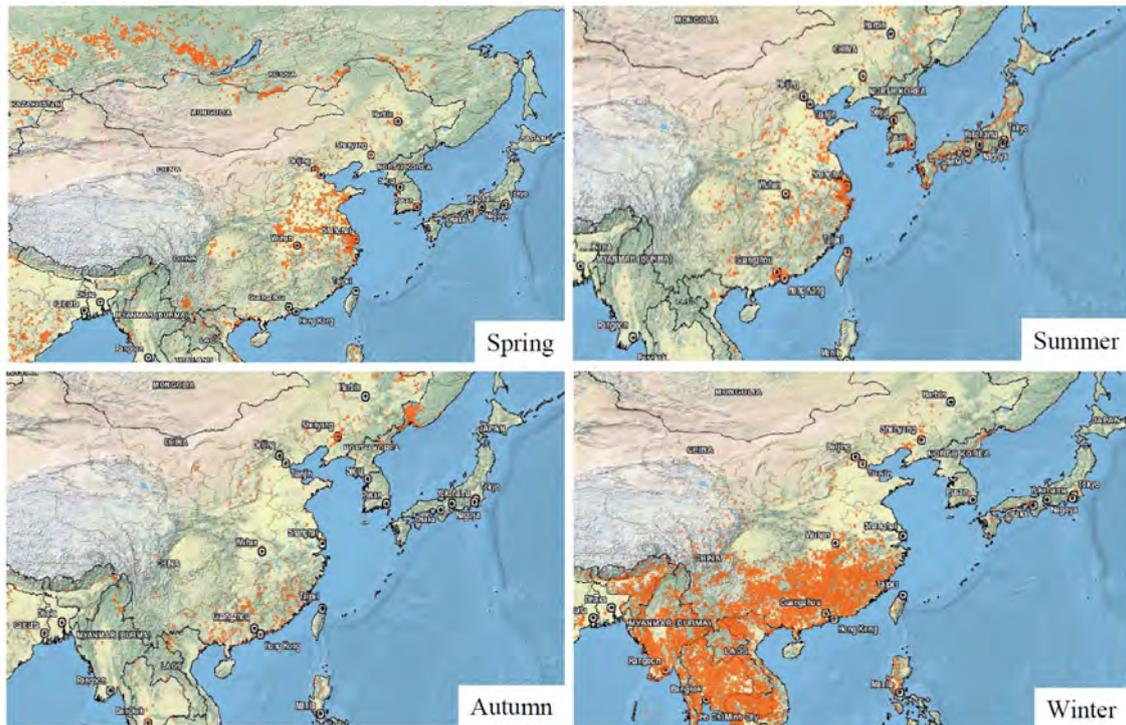


Fig. 9. Results of FIRMS in the four seasons (NASA, 2010).

ここで、FIRMS (The Fire Information for Resource Management System; FIRMS (NASA, 2010)) によるサンプリング期間中におけるホットスポットマップを Fig. 9 に示す。地図上に示されたオレンジ色のスポットが衛星によりホットスポットとして捉えられたことを意味し、距離分解能は 1 km である。

日本においては夏季においてホットスポットが最も多く検出されており、続いて春季と冬季が同等程度、そして秋季ではほとんど検出されていない。一方のアジア諸国では、春季から秋季にかけて、いずれもまばらにホットスポットが検出されているが、冬季では特に中国南部ならびに東南アジア諸国にて多く検出されている。FIRMS による観測では衛星からの熱的異常を検出し、これを地図上にマッピングすることでホットスポットマップを得ているため、検出したホットスポットがバイオマス燃焼であるとは断定できないが、本研究ではこれらスポットをバイオマス燃焼としてみなした。しかし、このようにして考えた場合、日本における夏季にてバイオマス燃焼が盛んに行われているにもかかわらず、夏季におけるレボグルコサン濃度に変動は見られていない (Fig. 3)。この原因としては、①夏季における混合層高度は秋季や冬季と比べてかなり高く、拡散が大きいこと、②レボグルコサンは極性有機粒子でありかつ WSOC であるため、夏においては湿性沈着を起こしやすいこと、③夏季においてはクリーンな海洋性気団が卓越し、そのほとんどが南側からの移流となること、④夏季においては光化学反応による影響が高くなり、生成した OH ラジカルによるレボグルコサンの分解が考えられる (Hoffman *et al.* (2010))。Hoffman *et al.*によると、OH ラジカルとの反応により、夏季では $7.2 \text{ ng/m}^3\text{h}$ 、冬季では $4.7 \text{ ng/m}^3\text{h}$ の減少率でレボグルコサンが分解するとの報告がされている。また、バイオマス燃焼が夏季と比較して盛んではない冬季に対しては、混合層高度が低く、逆転層の形成が起こりやすいことから高濃度化し、レボグルコサンの経日変動に示すような変化ならびに季節中平均濃度の増加が見られたものと推測できる。混合層高度が冬よりも低い秋においてレボグルコサンの変動ならびに平均濃度が冬よりも低いことの要因としては、冬季と比較してもバイオマス燃焼が盛んに行われていないこと、さらにアジア諸国からの移流影響が小さいことが考えられる。

秋季と冬季におけるレボグルコサンを始めとした $\text{PM}_{2.5}$ 成分のアジア諸国からの移流影響が、HYSPLIT による結果からも推測されたため、その影響について記す。HYSPLIT の結果において、秋季ならびに冬季における北西からの長距離にわたる移流影響が見られる日にち (Fig. 8 内の日にち記載日) と、 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度やレボグルコサン濃度の経日変化において極大を示す日にちとが一致する日 (秋季: 11/6、9、15、冬季: 2/7、9、13) が見られる。さらに、これら長距離輸送が見られる日にちにお

ける輸送高度は、大気境界層（およそ高度 2000 km 以下）よりも高く、高高度地点からの移流が見られており、距離かつPM_{2.5}の寿命 (Fig. 10) (Seinfeld and Pandis, 1998)、そしてレボグルコサンの寿命を考慮した上で、日本への輸送が充分考えられる距離だといえる。

サンプリング期間中における HYSPLIT 結果によると、日本海を挟んだ国々、さらに長距離では東南アジアを含むアジア諸国からの、日本への長距離輸送も懸念されることから、アジア諸国におけるバイオマス利用について触れておく。Fig. 11 (Street *et al.*, 2003) は、アジア諸国における年間バイオマス消費量の概算とその内訳を示したものである。この概算に従うと、最もバイオマスの消費が激しい国として中国が挙げられ、インドや東南アジア諸国が続く結果となっている。さらに、バイオマス種の内訳を見てみると、インドネシアやミャンマーが代表として挙げられるように、東南アジアでは Savanna/Grassland や Forest の比率が高くなっている。これは、焼畑農業が盛んな地域であることを示唆している。一方、中国やインドでは Crop Residue の割合が高く、東南アジアとは異なる特徴を示している。これら地域では、農業活動によって発生した農業廃棄物を、調理燃料ならびに暖房用燃料といった家庭用の民生燃料として用いられている結果を反映したものである。

HYSPLIT 結果では、秋冬における中国からの移流影響が懸念され、また、中国においてバイオマス燃焼が盛んに行われることが示唆された。このことを受けて、Han *et al.* (2009)、Wang *et al.* (2006) により中国各都市において夏季ならびに冬季にて行われた一斉サンプリング結果から、char-EC、soot-EC、OC 成分についてまとめた結果を Fig. 12 (Han *et al.*, 2009) に示す。Han *et al.*は、中国における char-EC の排出は、バイオマス燃焼ならびに石炭燃焼によるものが主であるとし、冬季において char-EC 濃度ならびに char-EC/soot-EC 値が高い値を示している。これは、冬季において暖房用の民生燃料としての需要が高くなるためであるとし、特に中国東北部における農業地帯では農業廃棄物をバイオマス燃料として用いているためであるとしている。

これらのことから、中国において発生した char-EC やレボグルコサンを含む PM_{2.5} が偏西風の影響を受けて長距離輸送されることにより、都内におけるサンプリング結果に影響を及ぼしていたことが懸念された。

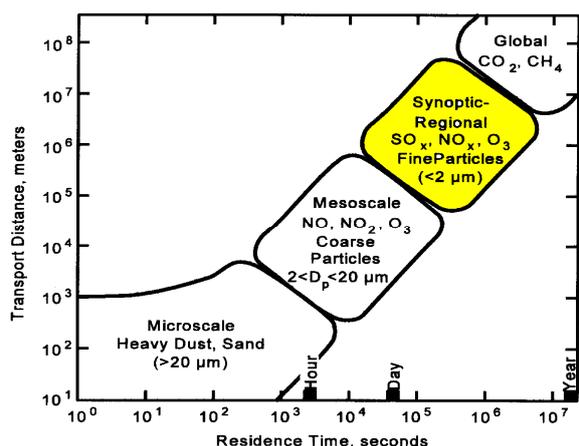


Fig. 10. Atmospheric lifetime and PM_{2.5} transport range (Seinfeld and Pandis, 1998).

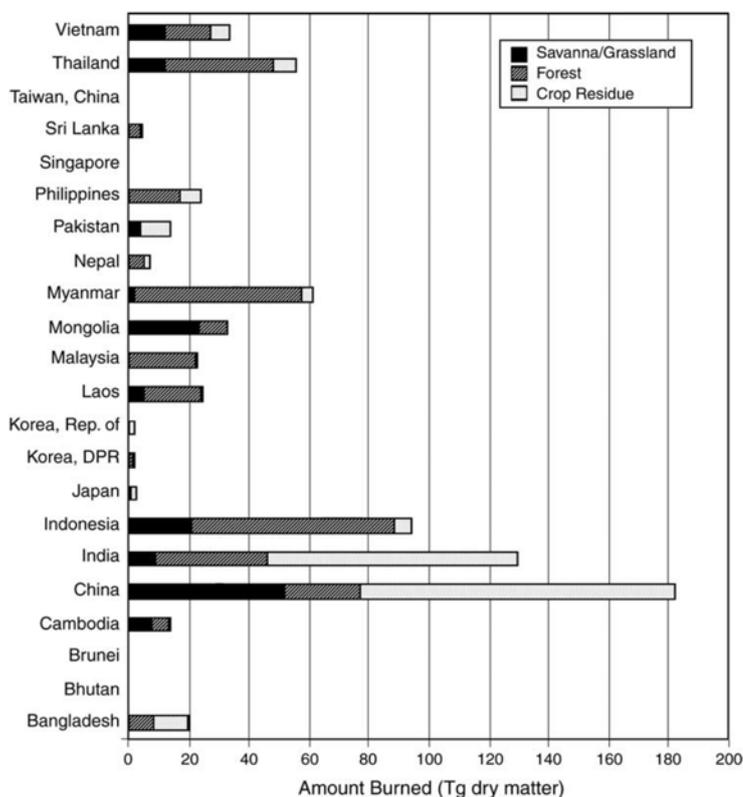


Fig. 11. Estimates of the amounts of vegetation burned annually, by country and biomass type (Street *et al.*, 2003).

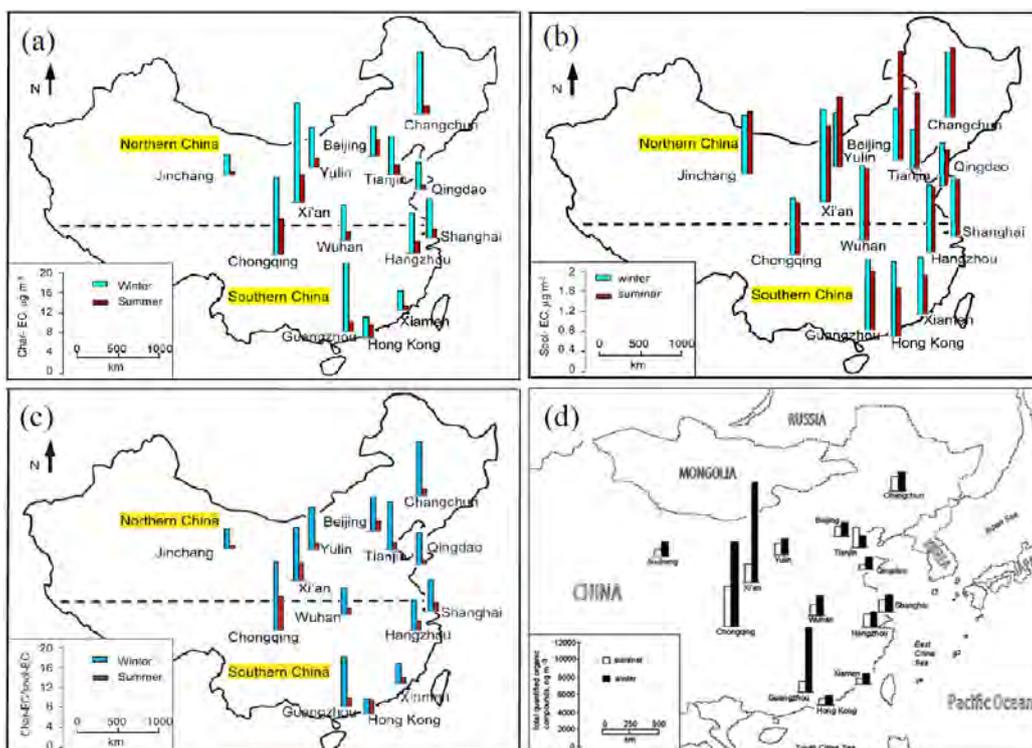


Fig. 12. Spatial distributions of concentrations of total quantified (a) char-EC, (b) soot-EC, (c) char-EC/soot-EC, and (d) OC during summer and winter (Han *et al.*, 2009).

3.5. バイオマス燃焼寄与率の推定

バイオマス燃焼に伴うレボグルコサン発生量は、バイオマス中のセルロース含有率に比例することが報告されている。このことから、バイオマス燃焼に際して用いる燃料によってその排出量が変わるといえる。Hoch *et al.* (2007) のバイオマス中セルロース含有率のまとめによると、木材：40～45%、麦わら：35～40%、草：30～35%、葉：15～20%としている。このように、用いる燃料種によりレボグルコサンの排出量も変化することから、レボグルコサンを用いてのバイオマス燃焼寄与率を計算する際の係数も異なってくる。東京都内においては野焼きが禁止されており、都内におけるレボグルコサン発生源としては、木材燃焼によるボイラーの利用、喫煙所が主として挙げられる（東京都, 2011）。また、近隣の県ならびに中・長距離（北関東・中国）からの移流影響も無視できないと考えられる。

Table 12 に、他の研究により算出されたレボグルコサン排出係数をそれぞれ示す。Zhang *et al.* (2007)、Sheesley *et al.* (2003)、Sullivan *et al.* (2008) によって報告されている数値はバイオマス燃料種やサンプリング場所は異なるが、OC 中に含有するレボグルコサン割合は 3.1-3.7% までを示している。一方で、Graham *et al.* (2002) は TC 中におけるレボグルコサン割合を算出し、その値は 6% であるとしている。本研究では、Graham *et al.* の仮定のもと、都内におけるバイオマス燃焼寄与率を算出した。その結果を Table 13 に示す。

Table 12. Emission factors of levoglucosan (LG) as a fraction of OC and TC from different combustion studies

Biomass type	Experiment type	Source location (measured PM type)	Emission factor	ref
Cereal straw	Dilution chamber	China (PM _{2.5})	3.7 % (AVG LG/OC)	Zhang <i>et al.</i> (2007)
Rice straw, cowdung, briquettes, leaves and jackfruit branches	Wood stove	South Asia (PM _{2.5})	3.5 % (AVG LG/OC)	Sheesley <i>et al.</i> (2003)
Rice straw	Chamber	Taiwan (PM _{2.5})	3.5 % (AVG LG/OC)	Sullivan <i>et al.</i> (2008)
Branches, grasses, duffs, needles, straw, leaves	Chamber or stack	USA (PM _{2.5})	3.1 % (AVG LG/OC)	Sullivan <i>et al.</i> (2008)
Pasture, wood, charcoal,	-	Brasil (PM _{2.5})	6 % (AVG LG/TC)	Graham <i>et al.</i> (2002)

Table 13. Contribution of biomass-burning to TC (%) by season

	Spring	Summer	Autumn	Winter
Harumi	0.7	1.1	5.6	25
Oji	0.4	1.1	3.3	21
Shishibone	1.1	0.5	5.5	11
Shinkawa	1.1	0.2	5.7	15
Kunitachi	1.8	0.3	7.3	3.2
Oume	1.3	-	4.8	5.4
Machida	1.6	-	6.2	-

Table 13 の結果では、春季では 0.4-2%、夏季では 0.2-1.1%、秋季では 3.3-7.3%、冬季では 3.2-25%と、秋季ならびに冬季においてバイオマス燃焼寄与が春季や夏季のいずれの地点でも高い傾向が観察された。また、地点間におけるバイオマス燃焼寄与率を比較すると、秋季においては地点間による大きな差は見られなかったが、冬季においては23区部内においても Harumi や Oji にて寄与率約 20% と高い寄与率を示し、一方の多摩部である Kunitachi、Oume においては低い値を示す結果となった。バイオマス燃焼の寄与が高いとされる秋冬において Table 11 の結果と比較すると、Table 11 では char-EC に対するバイオマス燃焼寄与率であるが秋冬ともに約 5~6 割と高い寄与率を示していた。双方とも仮定に基づいての算出結果ではあるが、Takahashi *et al.* (2007) の報告では、冬季における東京都心において全炭素の約 50% がバイオマス由来であると報告されている。Hagino *et al.* (2006) の報告では、冬季におけるさいたま市において全炭素 (Total Carbon; TC) の約 30% がバイオマス由来と推定している。これらのことから、燃焼寄与率の算出にあたっては、更なる議論が必要であると考えられるが、共通して言えることは、バイオマス燃焼寄与が見られた秋冬において、バイオマス由来粒子の排出抑制も今後考慮する必要があるといえる。

3.6. PM_{2.5} 発生源調査サンプルにおけるレボグルコサン等の分析結果

PM_{2.5} の発生源別寄与割合を推定するためには、発生源から排出される有機粒子等の成分構成を把握し、炭素成分ならびにイオン成分等の関係を考察する必要がある。特に、バイオマス燃焼指標物質であるレボグルコサンが各発生源からどの程度排出されているかを把握することは、今後の都内におけるバイオマス燃焼寄与割合の推定において必要であるといえる。

各排出源からの PM_{2.5} サンプルにおけるレボグルコサン、OC、char-EC、soot-EC の排出濃度をまとめたものを Fig. 13 と Table 14 に、さらにバイオマス燃焼に伴って排出することが知られている Cl⁻、K⁺ (Andreae, 1983; Chacier *et al.*, 1995; William *et al.*, 1999) とレボグルコサンとの排出濃度を比較したものを Fig. 14 にそれぞれ示す。

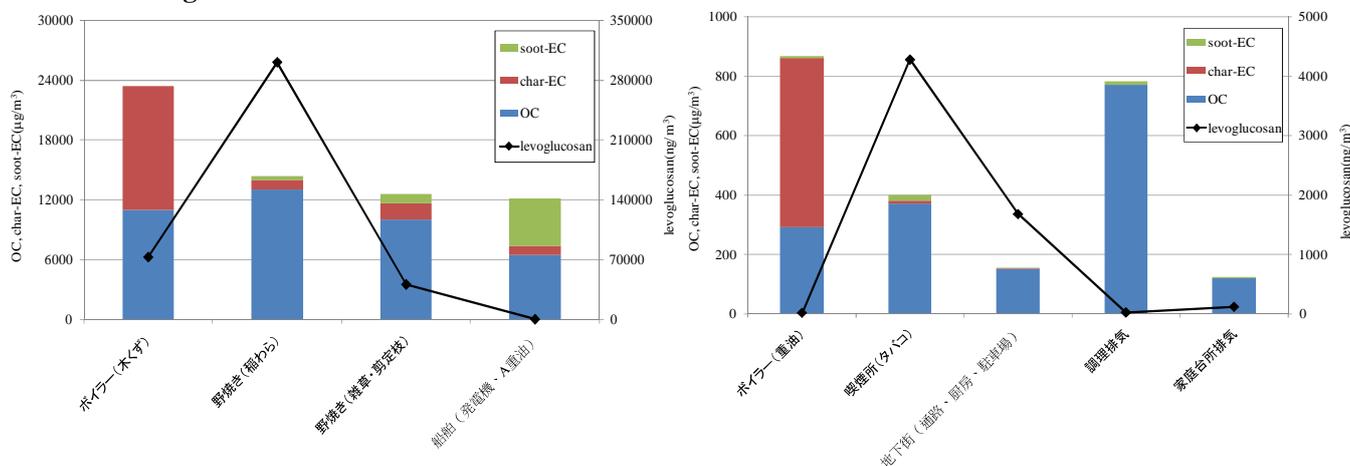


Fig. 13. Levoglucosan, char-EC and soot-EC concentrations by each source.

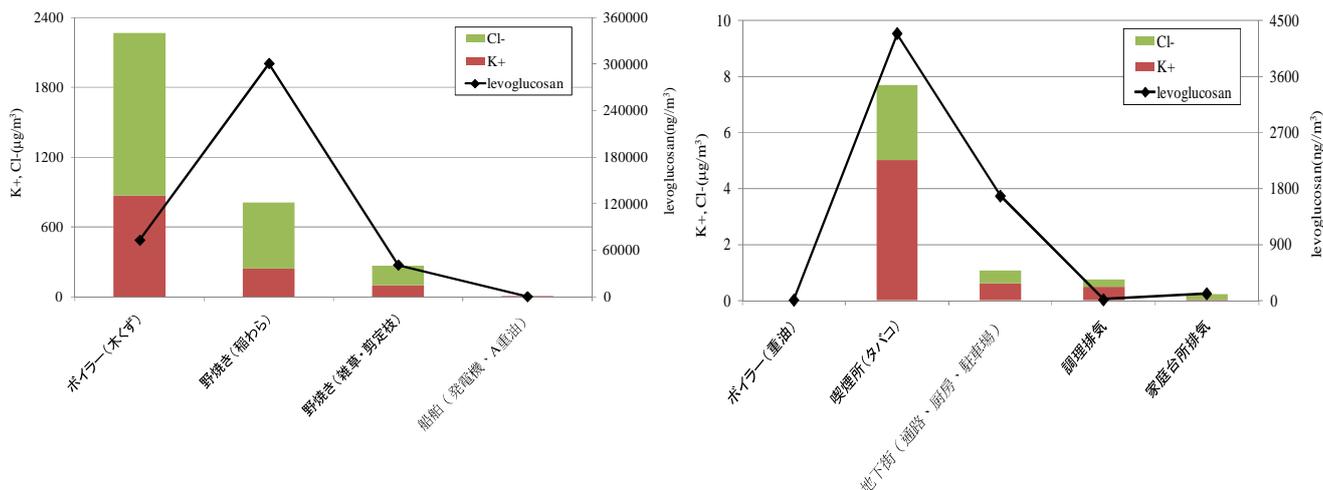


Fig. 14. Levoglucosan, K^+ and Cl^- concentrations by each source.

ボイラー（木くず）、野焼き、喫煙所、地下街においてはレボグルコサンが顕著に検出された。これらの結果はレボグルコサンがバイオマス燃焼に伴って発生する成分であることから妥当な結果であると考えられる。一方で、船舶、ボイラー（重油）、調理排気、家庭台所排気といった発生源においてもレボグルコサンは検出されたが、その濃度は他の発生源と比較すると極めて低い値を示していた。

また、レボグルコサンとイオン成分 (K^+ , Cl^-) の関係では、バイオマス燃焼由来の発生源ではイオン成分、レボグルコサンの両方とも検出できたが、化石燃料燃焼由来ではイオン成分は検出されず、レボグルコサンは微量、検出される結果となった。

Table 14. Levoglucosan concentrations by each source

Sample name	Levoglucosan [ng/m ³]
ボイラー（木くず）	73104
野焼き（稲わら）	300645
野焼き（雑草・剪定枝）	41203
船舶（発電機・A重油）	479
ボイラー（重油）	12
喫煙所（タバコ）	4281
地下街（通路・厨房・駐車場）	1677
調理排気	18
家庭台所排気	114
下水汚泥（セラミックフィルター）	0
下水汚泥（EP）	0
都市ごみ（ストーカ炉）	3
都市ごみ（流動床炉）	0

【参考文献】

- Andreae, M.O., 1983. Soot carbon and excess fine potassium: Long range transport of combustion derived aerosols, *Science*, **220**, 1148-1151.
- Cachier, H., Lioussé, C., Buat-Menard, P., Gaudichet, A., 1995. Particulate content of savanna fire emissions, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **22**, 123-148.
- Cao, J.J., Lee, S.C., Ho, K.F., Fung, K., Chow, J.C., Watson, J.G., 2006. Characterization of roadside fine particulate carbon and its eight fractions in Hong Kong, *Aerosol and Air Quality Research*, **6**, 106-122.
- Cao, J.J., Wu, F., Chow, J.C., Lee, S.C., Li, Y., Chen, S.W., An, Z.S., Fung, K., Watson, J.G., Zhu, C.S., Liu, S.X., 2005. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2005 in Xi'an, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **5**, 3127-3137.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Kuhns, H.D., Etyemezian, V., Lowenthal, D.H., Crow, D.J., Kohl, S. D., Engelbrecht, J.P., Green, M.C., 2004. Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational (BRAVO) Study, *Chemosphere*, **54**, 185-208.
- Draxler, R.R., Rolph, G.D., 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>).
- Duan, F., Liu, X., Yu, T., Cachier, H., 2004. Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing, *Atmospheric Environment*, **38**, 1275-1282.

- Frenklach, M., 2002, Reaction mechanism of soot formation in flames, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **4**, 2028–2037.
- Graham, B., Mayol-Bracero, O.L., Guyon, P., Roberts, G.C., Decesari, S., Facchini, M.C., Artaxo, P., Maenhaut, W., Köll, P., Andreae, M.O., 2002, Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia I. Characterization by NMR and GC-MS, *Journal of Geophysical Research*, **107** (D20), doi:10.1029/2001JD000336.
- 萩野浩之, 小瀧美里, 坂本和彦, 2006. さいたま市における初冬季の微小粒子中のレボグルコサンと炭素成分, *エアロゾル研究*, **21**, 38-44.
- Hoffmann, D., Tilgner, A., Iinuma, Y., Herrmann, H., 2010, Atmospheric Stability of Levoglucosan: A Detailed Laboratory and Modeling Study, *Environmental Science and Technology*, **44**, 694-699.
- Han, Y.M., Cao J.J., Chow J.C., Watson, J.G., An, Z.S., Jin, Z.D., Fung, K., Liu, S., 2007. Evaluation of using thermal/optical reflectance method to discriminate between soot- and char-EC. *Chemosphere*, **69**, 569–574.
- Han, Y.M., Lee, S.C., Cao J.J., Ho, K.F., An, Z.S., 2009. Spatial distribution and seasonal variation of char-EC and soot-EC in the atmosphere over China, *Atmospheric Environment*, **43**, 6066-6073.
- Han Y.M., Cao J.J., Chow J.C., Lee, S.C., Ho, K.F., An, Z.S., 2010. Different characteristics of char and soot in the atmosphere and their ratio as an indicator for source identification in Xi'an, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**, 595–607.
- Khalil, M.A.K., Rasmussen, R.A., 2003, Tracers of wood smoke, *Atmospheric Environment*, **37**, 1211-1222.
- 森川 多津子, 伊藤 献一, 1990. メタノール自動車排気ガスが光化学オキシダント生成におよぼす影響 : One-Box モデルによる検討. *北海道大学工学部研究報告*, **149**, 71-81.
- National Aeronautics and Space Administration (NASA), 2010. The Fire Information for Resource Management System (FIRMS) (<http://maps.geog.umd.edu/firms/readmore.html>) .
- Pio, C.A., Harrison R.M., 1987. The equilibrium of ammonium chloride aerosol with gaseous hydrochloric acid and ammonia under tropospheric conditions, *Atmospheric Environment*, **21**, 2711–2715.
- Sakamoto, K., Wang, Q.Y., Kimijima, K., Okuyama, M., Mizuno, T., Yoshikado, H., Kaneyasu, N., 1994. Spatial distributions of ambient aerosol acidity in early winter at south-Kanto area, *Japan Environmental Science*, **7**, 237–244.
- 坂本 和彦, 王 青躍, 水野 建樹, 吉門 洋, 兼保 直樹, 1998. 南関東平野における初冬季の大気粒子状物質中の塩化物の挙動と起源, *エアロゾル研究*, **13**, 216-221.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. Atmospheric chemistry and physics, *Wiley Inter-sci*.
- Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Chowdhury, Z., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2003. Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia, *Journal of Geophysical Research*, **108** (D9), doi:10.1029/2002JD002981.
- Schneider, J., Hock, N., Weimer, S., and Borrmann, S., 2005, Nucleation particles in diesel exhaust: composition Inferred from in situ mass spectrometric analysis, *Environmental Science and Technology*, **39**, 6153-6161.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmospheric Environment*, **33**, 173–182.
- Streets, D.G., Yarber, K.F., Woo, J.-H., Carmichael, G.R., 2003. Biomass burning in Asia: Annual and seasonal estimates and atmospheric emissions, *Global Biogeochemical Cycles*, **17** (4), 1099, doi:10.1029/2003GB002040.
- Sullivan, A.P., Holden, A.S., Patterson, L.A., McMeeking, G.R., Kreidenweis, S.M., Malm, W.C. Hao, W.M., Wold, C.E., Collett, Jr, J.L., 2008. A method for smoke marker measurements and its potential application for determining the contribution of biomass burning from wildfires and prescribed fires to ambient PM_{2.5} organic carbon., *Journal of Geophysical Research*, **113** (D22302), doi:10.1029/2008JD010216.
- Takahashi, K., Hirabayashi, M., Tanabe, K., Shibata, Y., Nishikawa, M., Sakamoto, K., 2007. Radiocarbon Content in Urban Atmospheric Aerosols., *Water Air Soil Pollute*, **185**, 305–310.
- 東京都, 2011. 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 等排出インベントリ報告書 (案) .
- Wang, G., Kawamura, K., Lee, S.C., Ho, K., Cao, J.J., 2006. Molecular, seasonal, and spatial distributions of organic aerosols from fourteen Chinese cities, *Environmental Science and Technology*, **40**, 4619–4625.
- William, C.K., M., Aslam, K.K., David, J.E.III., Archie M.C., Thomas E.G., 1999. Composite global emissions of reactive chlorine from anthropogenic and natural sources: reactive chlorine emissions inventory, *Journal of Geophysical Research*, **104**, 8429–8440. doi:10.1029/1998JD100084
- Zhang, T., Claeys, M., Cachier, H., Dong, S., Wang, W. and co-authors. 2008. Identification and estimation of the biomass burning contribution to Beijing aerosol using levoglucosan as a molecular marker. *Atmospheric Environmental*, **42**, 7013–7021.
- Zhang, Y.X., Shao, M., Zhang, Y.H., Zeng, L.M., He, L.Y., Zhu, B., Wei, Y.J., Zhu, X.L., 2007. Source profiles of particulate organic matters emitted from cereal straw burnings, *Journal of Environmental Sciences*, **19**, 167-75.
- National Aeronautics and Space Administration (NASA), 2010. The Fire Information for Resource Management System (FIRMS) , (<http://maps.geog.umd.edu/firms/readmore.html>) .

微小粒子状物質検討会

研究成果報告書

放射性炭素同位体測定に基づく
微小粒子状物質の起源に関する研究

独立行政法人 国立環境研究所 化学環境研究領域

内田 昌男

1 目的

本研究では、SPMの中でも特に人体への健康影響の可能性が懸念されるPM_{2.5}について、放射性炭素同位体比 (¹⁴C/¹²C) を測定することで、東京都におけるその発生源の寄与率（バイオマス起源、化石燃料起源）の特徴について調査することを目的とした。東京都が行う従来の金属濃度、イオン濃度に基づくCMB法による排出源解析結果と併せて検討することで、微小粒子状物質発生源解析の精度向上が期待される。

2 大気微小粒子の放射性炭素同位体比測定

大気微小粒子の起源を推定する方法として、炭素同位体比を測定する方法がある。大気中の二酸化炭素 (CO₂) には、宇宙線の影響による核反応により、常に一定量の放射性炭素同位体 (¹⁴C) が存在する一方、宇宙線の影響を受けない地殻中の化石炭素には¹⁴Cは存在していない。また、大気CO₂を吸収することで成長する植物等のバイオマス炭素には、大気CO₂と同様、一定量の¹⁴Cが存在している。したがって、大気微小粒子の放射性炭素同位体比を測定することで、化石燃料（石炭、石油、天然ガス）起源およびバイオマス（現世植物）起源の炭素量の寄与率を算出することが可能である。

したがって、従来の金属・イオン濃度に基づくケミカル・マス・バランス（CMB）法では推定できなかった植物由来の揮発性有機化合物（VOC）（テルペン等）やそれらの二次生成粒子の寄与率についても推定できるものと思われる。特に、捕集した大気微小粒子を元素状炭素（EC）と有機炭素（OC）に分離し、それらを別々に放射性炭素分析することで、これまで得ることの出来なかった粒子の発生源の情報について、より精緻な知見を得ることができるものと予想されている（表1）。

表1. 放射性炭素同位体分析により分画可能な大気微小粒子の主な発生源

	生成過程	元素状炭素 (EC)	有機炭素 (OC)
化石燃料	燃焼	自動車排ガス、重油ボイラ、 ごみ焼却、野焼き、 厨房排気 等	自動車排ガス、重油ボイラ、 ごみ焼却、野焼き、 厨房排気 等
	揮発	なし	ガソリンスタンド、自動車等 からの燃料揮発 工場等からの溶媒揮発
バイオマス	燃焼	ごみ焼却、野焼き、 厨房排気 等	ごみ焼却、野焼き、 厨房排気 等
	揮発	なし	テルペン等植物由来の揮発 性有機化合物 (VOC)

注釈：OCに関しては、それらの二次生成物質も含む

3 結果・考察

3. 1. TC

3. 1. 1. TC 濃度

表 2 に各測定局における TC 濃度を示す。一般局および自排局における TC 濃度の平均は、それぞれ $3.63 \pm 0.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 6$)、 $4.49 \pm 0.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 6$) であり、統計的に有意な差が確認された ($p = 0.01$; t 検定)。

表 2. 各測定局における総炭素 (TC) 濃度の年平均値

一般局	TC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	自排局	TC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
港区白金	3.11	京葉道路亀戸	3.91
中央区晴海	3.68	中原口交差点	4.58
足立区綾瀬	3.91	甲州街道大原	4.26
青梅市東青梅	3.15	北本通り王子	4.37
多摩市愛宕	3.60	連雀通り下連雀	4.41
町田市中町	4.35	甲州街道国立	5.40
平均	3.63	平均	4.49
標準偏差	0.47	標準偏差	0.50

3. 1. 2. TC の pMC

表 3 に各測定局で捕集した $\text{PM}_{2.5}$ の pMC の年平均値を示す。一般局および自排局における pMC の平均は、それぞれ $54.5 \pm 6.5 \text{ pMC}$ ($n = 6$)、 $45.3 \pm 5.8 \text{ pMC}$ ($n = 6$) であり、統計的に有意な差が確認された ($p = 0.03$; t 検定)。このことから、自排局における低い pMC は、ガソリンや軽油などを燃料とする自動車からの排出粒子によるものと示唆された。一方、一般局では $\text{PM}_{2.5}$ に含まれる TC のうち、半分以上 (約 55%) がバイオマス起源のものであることが分かった。

表 3. 各測定局における微小粒子状物質の pMC の年平均値

一般局	pMC	自排局	pMC
港区白金	59.0	京葉道路亀戸	46.8
中央区晴海	44.3	中原口交差点	38.5
足立区綾瀬	51.4	甲州街道大原	44.5
青梅市東青梅	63.1	北本通り王子	40.7
多摩市愛宕	52.7	連雀通り下連雀	55.3
町田市中町	56.4	甲州街道国立	45.7
平均	54.5	平均	45.3
標準偏差	6.5	標準偏差	5.8

3. 1. 3. TC の石油燃料起源およびバイオマス起源炭素濃度

前項の TC 濃度および pMC より、各測定局における化石燃料起源炭素およびバイオマス起源炭素の濃度を計算した（表 4）。また、図 1、2 に一般局および自排局における各炭素濃度の空間分布をそれぞれ示す。一般局および自排局における化石燃料起源炭素の濃度は、それぞれ $1.66 \pm 0.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 6$)、 $2.46 \pm 0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 6$) であり、統計的に有意な差が確認された ($p = 0.005$; t 検定)。一方、一般局および自排局におけるバイオマス起源炭素の濃度は、それぞれ $1.97 \pm 0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 6$)、 $2.03 \pm 0.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 6$) であり、統計的に有意な差は確認されなかった ($p = 0.75$; t 検定)。このことから、自排局における炭素性粒子濃度の増加は、自動車からの排出粒子を含む化石燃料起源炭素によることが確認された。また、放射性炭素同位体測定により、自動車排出粒子の影響をより感度高く評価可能なことが再確認された。

一方、一般局においては、化石燃料起源炭素の濃度 ($1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) より、高濃度のバイオマス起源炭素 ($2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) が存在することが分かった。ディーゼル車規制などの努力により化石燃料起源炭素の寄与割合が低減したとともに、その他の発生源が相対的に重要になってきていることが示唆された。

表 4. 各測定局における化石燃料起源およびバイオマス起源炭素の年平均濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

一般局	化石燃料	バイオマス	自排局	化石燃料	バイオマス
港区白金	1.28	1.84	京葉道路亀戸	2.08	1.83
中央区晴海	2.05	1.63	中原口交差点	2.82	1.76
足立区綾瀬	1.90	2.01	甲州街道大原	2.36	1.90
青梅市東青梅	1.16	1.99	北本通り王子	2.59	1.78
多摩市愛宕	1.70	1.90	連雀通り下連雀	1.97	2.44
町田市市中町	1.90	2.45	甲州街道国立	2.93	2.46
平均	1.66	1.97	平均	2.46	2.03
標準偏差	0.36	0.27	標準偏差	0.39	0.33

3. 2. EC

3. 2. 1. EC 濃度

表 5 に各測定局における EC 濃度を示す。一般局および自排局における EC 濃度の平均は、それぞれ $0.34 \pm 0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 5$)、 $0.38 \pm 0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 5$) であり、統計的に有意な差は確認されなかった ($p = 0.48$; t 検定)。

表 5. 各測定局における元素状炭素 (EC) 濃度の平均値

一般局	EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	自排局	EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
港区白金	0.30	京葉道路亀戸	0.30
中央区晴海	0.33	中原口交差点	0.43
足立区綾瀬	0.28	甲州街道大原	0.30
青梅市東青梅	0.38	北本通り王子	0.46
多摩市愛宕	0.43	連雀通り下連雀	0.39
平均	0.34	平均	0.38
標準偏差	0.06	標準偏差	0.07

注釈：各測定局で季節ごとに複数回捕集が行われたが、本表ではそのうち炭素同位体解析が完了した一部の試料のみを集計

3. 2. 2. EC の pMC

表 6 に各測定局で捕集した EC の pMC の年平均値を示す。一般局および自排局における pMC の平均は、それぞれ $23.3 \pm 3.6 \text{ pMC}$ ($n = 5$)、 $21.9 \pm 6.1 \text{ pMC}$ ($n = 5$) であり、統計的に有意な差は確認されなかった ($p = 0.67$; t 検定)。

表 6. 各測定局における EC の pMC の平均値

一般局	pMC	自排局	pMC
港区白金	25.7	京葉道路亀戸	26.5
中央区晴海	25.2	中原口交差点	15.6
足立区綾瀬	26.7	甲州街道大原	29.8
青梅市東青梅	19.1	北本通り王子	20.2
多摩市愛宕	19.6	連雀通り下連雀	17.3
平均	23.3	平均	21.9
標準偏差	3.6	標準偏差	6.1

注釈：各測定局で季節ごとに複数回捕集が行われたが、本表ではそのうち炭素同位体解析が完了した一部の試料のみを集計

3. 3. OC

3. 3. 1. OC 濃度

表 7 に各測定局における OC 濃度を示す。一般局および自排局における OC 濃度の平均は、それぞれ $3.29 \pm 0.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 5$)、 $4.04 \pm 0.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 6$) であり、統計的に有意な差は確認されなかったものの ($p = 0.07$; t 検定)、自排局のほうが高濃度であることが分かった。

表 7. 各測定局における有機炭素 (OC) 濃度の平均値

一般局	OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	自排局	OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
中央区晴海	3.21	京葉道路亀戸	3.46
足立区綾瀬	3.44	中原口交差点	3.36
青梅市東青梅	2.87	甲州街道大原	3.85
多摩市愛宕	3.07	北本通り王子	5.13
町田市中町	3.87	連雀通り下連雀	3.67
		甲州街道国立	4.75
平均	3.29	平均	4.04
標準偏差	0.38	標準偏差	0.73

注釈：各測定局で季節ごとに複数回捕集が行われたが、本表ではそのうち炭素同位体解析が完了した一部の試料のみを集計

3. 3. 2. OC の pMC

表 8 に各測定局で捕集した OC の pMC の年平均値を示す。一般局および自排局における pMC の平均は、それぞれ $50.8 \pm 6.6 \text{ pMC}$ ($n = 5$)、 $42.2 \pm 6.7 \text{ pMC}$ ($n = 6$) であり、統計的に有意な差は確認されなかったものの ($p = 0.06$; t 検定)、自排局のほうが低い pMC であることが分かった。

表 8. 各測定局における OC の pMC の平均値

一般局	pMC	自排局	pMC
中央区晴海	41.1	京葉道路亀戸	44.7
足立区綾瀬	48.3	中原口交差点	36.4
青梅市東青梅	59.0	甲州街道大原	39.7
多摩市愛宕	53.0	北本通り王子	36.3
町田市中町	52.5	連雀通り下連雀	54.2
		甲州街道国立	42.3
平均	50.8	平均	42.2
標準偏差	6.6	標準偏差	6.7

注釈：各測定局で季節ごとに複数回捕集が行われたが、本表ではそのうち炭素同位体解析が完了した一部の試料のみを集計

3. 3. 3. OC の石油燃料起源およびバイオマス起源炭素濃度

前項の OC 濃度および pMC より、各測定局における化石燃料起源炭素およびバイオマス起源炭素の濃度を計算した (表 9)。一般局および自排局における化石燃料起源炭素の濃度は、それぞれ $1.62 \pm 0.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 5$)、 $2.34 \pm 0.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 6$) であり、統計的に有意な差が確認された ($p = 0.04$; t 検定)。一方、一般局および自排局におけるバイオマス起源炭素の濃度は、それぞれ $1.67 \pm 0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 5$)、 $1.69 \pm 0.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 6$) であり、統計的に有意な差は確認されなかった ($p = 0.87$; t 検定)。このことから、自排局における高濃度の炭素性粒子は、化石燃料起源の OC が原因であることが分かった。化石燃料起源の OC は、ガソリンスタンドや自動車からの燃料揮発が発生源として含まれる。一方、燃焼生成のみを発生源とする EC については、一般局と自排局で濃度差は確認されなかった。したがって、自排局における高濃度の炭素性粒子は、自動車からによるものと予想される。

表 9. 各測定局における OC の化石燃料起源およびバイオマス起源炭素の平均濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

一般局	化石燃料	バイオマス	自排局	化石燃料	バイオマス
中央区晴海	1.89	1.32	京葉道路亀戸	1.91	1.55
足立区綾瀬	1.78	1.66	中原口交差点	2.14	1.22
青梅市東青梅	1.18	1.69	甲州街道大原	2.32	1.53
多摩市愛宕	1.44	1.62	北本通り王子	3.27	1.86
町田市中町	1.84	2.03	連雀通り下連雀	1.68	1.99
			甲州街道国立	2.74	2.01
平均	1.62	1.67	平均	2.34	1.69
標準偏差	0.31	0.25	標準偏差	0.58	0.31

注釈：各測定局で季節ごとに複数回捕集が行われたが、本表ではそのうち炭素同位体解析が完了した一部の試料のみを集計

3. 4. 発生源

表 10 に各発生源の PM_{2.5} に占める TC の割合を示す。都市ごみ焼却炉、下水汚泥焼却炉では、排出粒子中の TC 濃度は比較的小さく、粒子の 90%以上が非炭素性であることが分かった。一方、地下街排気、厨房排気、重油ボイラでは、粒子の 70%以上が炭素性であることが分かった。

表 11 に、各発生源からの排出粒子中の TC の pMC を示す。地下街排気、厨房排気では、排出粒子中の TC のほとんどがバイオマス起源であることが分かった。一方、都市ごみ焼却炉、下水汚泥焼却炉では、バイオマス起源炭素が 30% ~ 50%の割合で混合していることが分かった。また、重油ボイラから排出されている TC のほとんどは化石燃料起源炭素であることが分かった。

表 10. 各発生源の PM_{2.5} に占める TC の割合

種類	TC/PM _{2.5}
地下街排気	0.73
厨房排気（電気）	0.76
都市ごみ焼却炉	0.01
下水汚泥焼却炉	0.09
重油ボイラ	0.83

表 11. 各発生源からの排出粒子中の TC の pMC

種類	pMC
地下街排気	102.2
厨房排気（電気）	103.1
都市ごみ焼却炉	54.9
下水汚泥焼却炉	29.5
重油ボイラ	0.8

4 まとめ

今回の報告では、以下のことが分かった。

- (1) 一般局においては、微小粒子状物質に含まれる TC のうち、半分以上（約 55%）がバイオマス起源であることが分かった。また、化石燃料起源炭素の濃度が $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であるのに対し、バイオマス起源炭素は $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。ディーゼル車規制などの努力により化石燃料起源炭素の寄与率が低減してきたと同時に、その他の発生源が相対的に重要になってきていることが示唆された。
- (2) 自排局における高濃度の炭素性粒子は、化石燃料起源の OC が原因であることが分かった。一方、燃焼生成のみを発生源とする EC については、一般局と自排局で濃度差は確認されなかった。したがって、自排局における高濃度の炭素性粒子は、自動車からによるものと予想される。
- (3) 都市ごみ焼却炉、下水汚泥焼却炉では、排出粒子中における TC 濃度は比較的小さく、粒子の 90%以上が非炭素性であることが分かった。一方、地下街排気、厨房排気、重油ボイラでは、粒子の 70%以上が炭素性であることが分かった。
- (4) 地下街排気、厨房排気では、排出粒子中の TC のほとんどがバイオマス起源であることが分かった。一方、都市ごみ焼却炉、下水汚泥焼却炉では、バイオマス起源炭素が 30% ~ 50%の割合で混合していることが分かった。また、重油ボイラから排出されている TC のほとんどは化石燃料起源炭素であることが分かった。

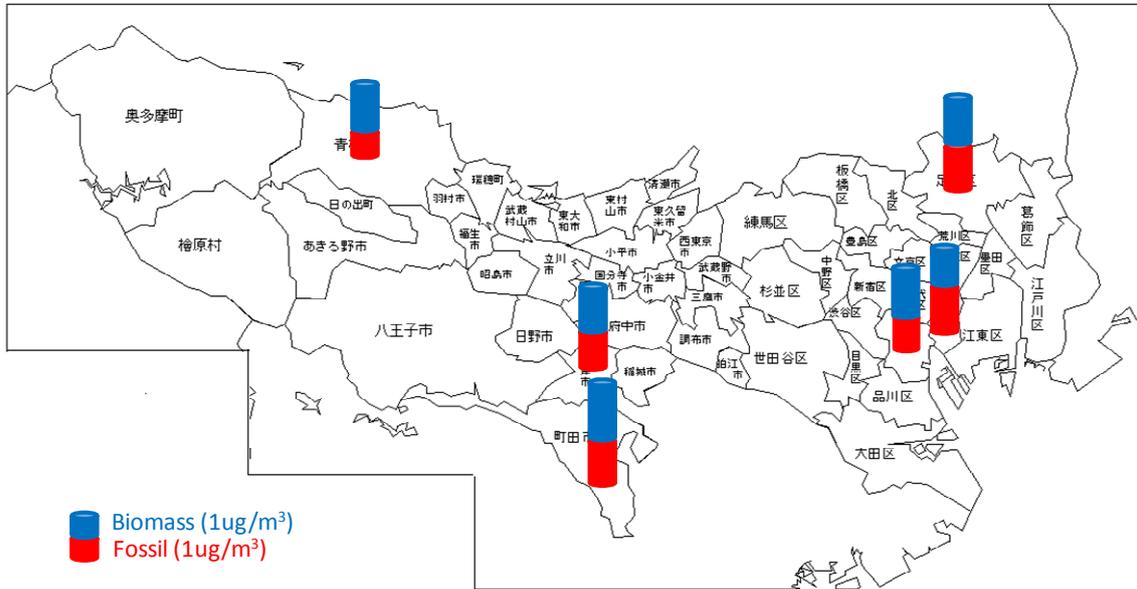


図 1. 一般局における化石燃料起源およびバイオマス起源炭素濃度

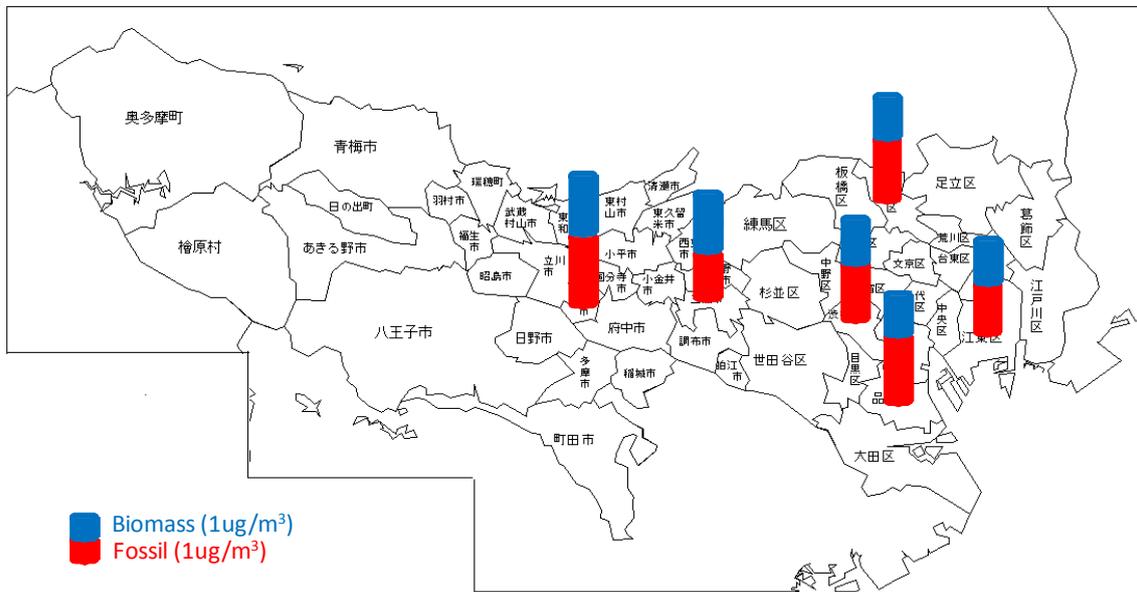


図 2. 自排局における PM_{2.5} 粒子中 TC に含まれる化石燃料起源およびバイオマス起源炭素濃度

微小粒子状物質検討会

研究成果報告書

各種排出源粉塵の鉛分析
—発生源解析への適用性の検討—

東京大学 新領域創成科学研究科

准教授 吉永 淳

1. はじめに

大気粉塵の発生源解析において、大気粉塵の化学組成(金属成分、イオン成分、有機化合物等)を指標とした方法が用いられている。こうした方法では、各種潜在的発生源の粉塵の化学組成が明確になっていることが必須である。潜在的発生源毎に粉塵の化学組成が他と大きく異なれば異なるほど、発生源指標として有効となる。

近年、炭素同位体比など、発生源解析のための有効な指標が見いだされてきた。今回新たな指標を探索することを目的とし、鉛の安定同位体比に着目した。鉛の安定同位体比は、わが国ではこれまでも大陸由来の鉛汚染の判別に利用されてきた(Mukai et al., 1994)ため、発生源解析にも利用できる可能性があるが、特定の地域内での発生源解析に利用可能であるかどうかの情報は無い。そこで各種排出源からの粉塵(SPM)の鉛安定同位体比を測定し、排出源毎に異なる同位体比をもつかについて検討することとした。

2. 方法

東京都 微小粒子状物質(PM_{2.5})等大気環境調査の一環として行われた、平成 20 年度排出源調査で採取された粉塵の提供を受けた。粉塵試料はポリフロンフィルター上に捕集されたもので、1 枚のフィルターを 1/4~1/2 に切断したものである。調査計画に基づき、放射化分析による金属分析が終了し、放射能値の十分低下した17試料を鉛分析に用いた。今回の測定ではSPM試料を用いた。

SPM の捕集されたフィルターごとテフロンビーカーにとり、HNO₃/HClO₄/HF による混酸分解を行い、粉塵を溶液化した。分解液は乾固させた後、0.1%HNO₃に溶解して試料とした。

分解試料は適宜希釈して、誘導結合プラズマ質量分析法(ICPMS)により、鉛、スズ濃度の測定を行った。なお鉛、スズ濃度は、粉塵質量あたり及び排ガス 1m³あたりの濃度で求めた。分析の精度管理は土壌の認証標準物質を用いて行った。

分解液を適宜希釈し、鉛濃度を 5 ng/g 程度として、ICPMS を用いて鉛安定同位体比(²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb)の測定を行った。

3. 結果

3.1 排出源 SPM・排ガスの鉛及びスズ濃度(放射化分析では未測定)

今回分析した試料の鉛及びスズ濃度を表 1 に一覧し、図 1、2 に図示した。鉛については土壌、厨房など天然系の SPM 中濃度は低く、道路粉塵、焼却炉などはそれより一桁高く、くず鉄電気炉、窯業炉では三桁濃度が高かった。SPM 中スズはくず鉄電気炉が高かった他は、排出源毎に異なる

傾向は見られなかった。排気ガス中濃度に換算すると、ごみや汚泥焼却炉の鉛、スズ濃度は厨房や家庭からの排出レベルと大差なく、くず鉄電気炉、窯業炉は高いレベルであったが、大気汚染防止法における排出基準値(20,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$)および東京都条例(10,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$)よりも二桁低い値であった。

表 1 排出源 SPM 中の鉛及びスズ濃度

	粉塵中鉛濃度(mg/kg)	排ガス中鉛濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	粉塵中スズ濃度(mg/kg)	排ガス中スズ濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
土壌A	26		14	
土壌B	35		4	
土壌C	46		35	
土壌D	23		2	
道路粉塵A	206		26	
道路粉塵B	288		45	
道路粉塵C	133		38	
道路粉塵D	117		6	
地下街	55	0.018	6	0.002
家庭台所	9	0.011	ND	ND
厨房排気	37	0.003	ND	ND
ごみ焼却炉A	532	0.041	55	0.004
ごみ焼却炉B	321	0.026	51	0.004
下水道汚泥焼却炉	283	0.013	86	0.004
ボイラ(LSA重油)	90	0.068	5	0.004
電気炉(くず鉄)	21.6×10^3	4.38	690	140
窯業炉	10.3×10^3	280	16	441

3.2 排出源 SPM の鉛安定同位体比

鉛安定同位体比を図 3 にプロットした。大きく分けると、図の左下の「土壌」「一般排気(厨房、家庭台所など)」と右上の「道路粉塵」「ごみ焼却炉」「工業炉」である。左下は言うなれば「天然系」、右上は何らかの人為的活動(ごみ焼却、自動車、工業など)に由来するので、「人為系」とみなすことができる。「天然系」は、土壌や食物などの燃焼に伴う鉛で、わが国特有の鉛同位体比が反映しているものである。実際、これまでに報告されてきたわが国の土壌や岩石の鉛安定同位体比と、今回測定した「土壌」の同位体比とはほぼ一致する。また「厨房排気」や「家庭からの排気」の鉛源はおそらく食物などの燃焼の結果生じた微粒子であると考えられ、食物の同位体比もほぼわが国の土壌の同位体比と類似していることが知られている(植物の鉛同位体比には土壌の同位体比が反映するから)。

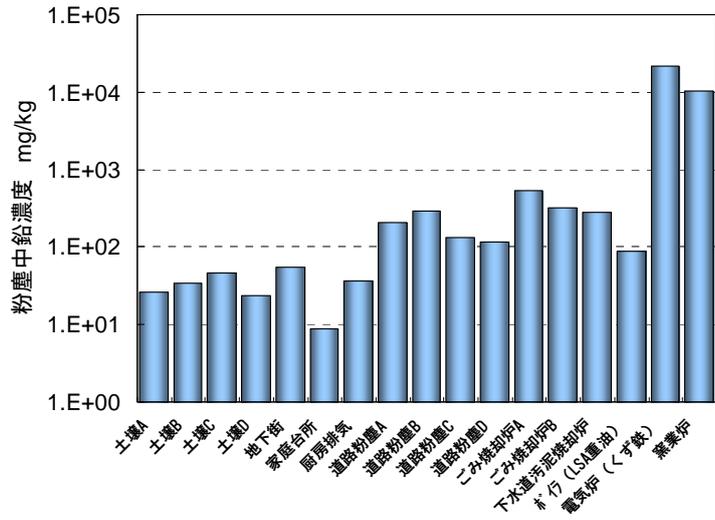


図1 排出源 SPM 中鉛濃度

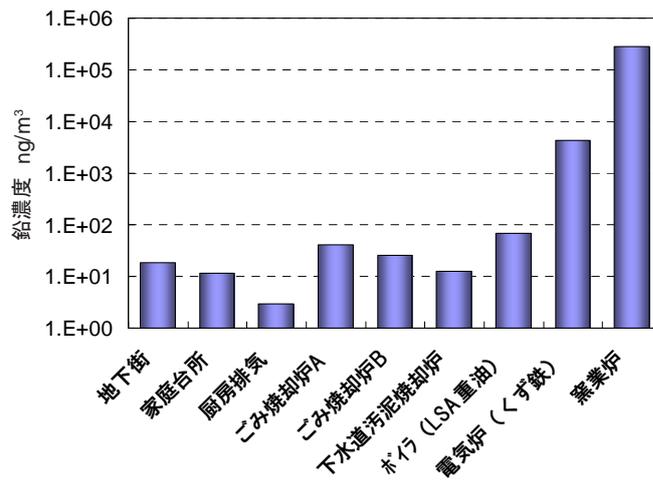


図2 排出源毎の排ガス中鉛濃度

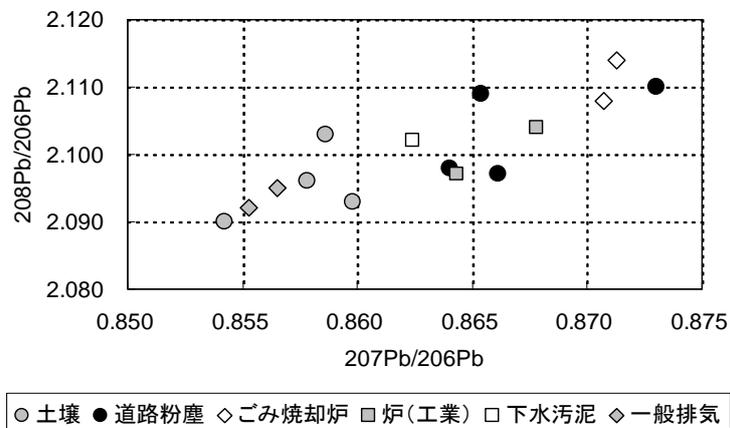


図3 排出源 SPM の鉛安定同位体比の分布

「人為系」が「天然系」と異なる同位体比を示すのは、人為系には外国から輸入された物品に含まれる鉛(日本産の鉛とは同位体組成が異なる)が含まれるためであると考えられる。国内で工業的に使用される鉛の 8 割以上が海外からの輸入であると言われている。したがって人為系の鉛同位体比が日本産鉛のそれと異なるのは当然である。自動車のホイールバランスに鉛が使用されており、これが道路粉塵の鉛濃度が土壌より一桁高かった原因である可能性がある。もしそうだとすると、同位体比のデータを見る限り、バランスに使用されている鉛は国産ではないようである。一方、ごみ焼却場では、国内で使用されている各種の文物がすべて混じり合って燃焼している。そのフライアッシュの鉛安定同位体比は国内で使用されているさまざまな鉛含有物の同位体比の平均値であると考えられている(Mukai et al. 1993)。今回測定した 2 施設のごみ焼却場粉塵の同位体比は Mukai et al. (1993)の報告した値ときわめて近い。

大気粉塵(SPM, PM_{2.5}など)の発生源解析に鉛同位体比を利用できるか、という観点から図 3 を見ると、天然系と人為系の発生源の寄与を別々に見積もることは可能かもしれないが、人為系のなかで、道路粉塵、ごみ焼却場、工業炉の鉛同位体比の分布は重複しており、しかも分布範囲が広い。したがって鉛同位体比を使用した大気粉塵の発生源解析は、発生源の切り分けが限られる(天然 vs 人為 程度)うえ、大きな不確かさがありうると考えざるを得ない。

4. 結論

排出源毎の鉛同位体比の分布が明瞭に異なるので、鉛同位体比の測定によって大気粉塵の発生源解析の精度を上げることは困難である。

【文献】

Mukai H., Furuta N., Fujii T., Ambe Y., Sakamoto K., Hashimoto Y. (1993) Characterization of sources of lead in the urban air of Asia using ratios of stable lead isotopes. *Environ Sci Technol* 27: 1347-1356.

Mukai H., Tanaka A., Fujii T., Nakao M. (1994) Lead isotope ratios of airborne particulate matter as tracers of long-range transport of air pollutants around Japan. *J Geophys Res* 99: 3717-3726.

微小粒子状物質検討会
研究成果報告書

JATOP大気観測について

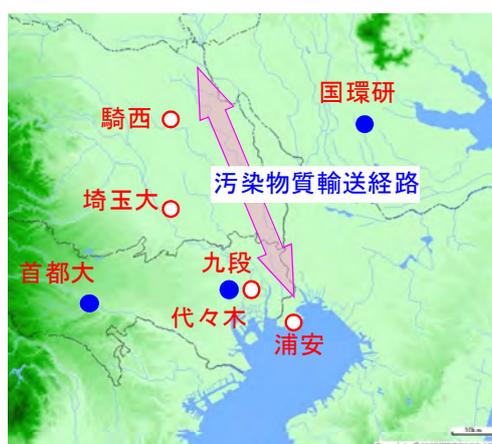
(財)日本自動車研究所 エネルギー・環境研究部

森川 多津子

JATOP大気観測について

1. JATOPのPM_{2.5}広域観測

JATOP(Japan Auto-Oil Program、経済産業省補助事業、2007年度～)ではPM_{2.5}の挙動を把握するため、夏季観測として、平成20(2008)年7月28日から8月11日まで南関東7カ所(千葉県浦安市、東京都千代田区九段、さいたま市埼玉大学構内、加須市騎西町埼玉県環境科学国際センター、東京都渋谷区代々木公園、八王子市首都大学東京構内、つくば市国立環境研究所内)で、冬季観測として平成21(2009)年11月23日から12月9日まで南関東4カ所(千葉県浦安市、東京都千代田区九段、さいたま市埼玉大学構内、加須市騎西町埼玉県環境科学国際センター)で大気観測を実施した(図1-1)。



夏季観測(7ヶ所○+●)
冬季観測(4ヶ所○)

図1-1 観測地点

測定項目は、表1-1に示すようにデニューダによるガス・粒子同時捕集、PM_{2.5}フィルタ捕集、PM_{2.5}化学成分のナイトレート(NO₃⁻)・サルフェート(SO₄²⁻)・カーボン等の自動計測、NO_x、O₃等の前駆体ガス、VOC捕集、等である。

表 1-1 観測項目

PM	フィルタ採取	粒子状物質	質量	湿度35%、50% 24時間調湿後に電子天秤法計測	
			化学組成	水溶性イオン	イオンクロマト分析
炭素成分	IMPROVE法によるCarbon Profile計測				
元素	中性子放射化分析				
その他	Levogluconan分析、14C分析				
自動計測	ガス状物質	デニューダ法による硝酸ガス、アンモニア、塩素ガス計測			
	化学組成	質量	TEOM法による連続計測		
		ナイトレート	ナイトレートモニタ		
		サルフェート	サルフェートモニタ		
		炭素成分	カーボンモニタによるEC, OC計測		
AMS (Aerosol Mass Spectrometer)によるPM1化学組成連続計測					
ガス	NO, NO ₂	化学発光法による連続計測			
	O ₃	紫外吸収法による連続計測			
	VOC	キャニスターによる大気採取とガスクロマトグラフによる分析			
気象	気温・湿度	半導体センサーによる連続計測			
	風向・風速	超音波風速計による連続計測			
	上空気象	低層ゾンデーによる風向・風速、温度・湿度計測 (夏季観測)			
その他	ヘリコプター観測	上空の粒子数濃度、NO, NO ₂ , O ₃ , VOC測定 (夏季観測)			

2. 観測期間中の汚染物質の輸送

南関東に約250局ある常時監視局の風向・風速のデータを用い、距離2乗で地表付近の風の流れを2次元情報として得た。これを利用して夏季と冬季の観測期間中の汚染物質の輸送を考察した。

図2-1に夏季観測の期間の各測定点に至る後方流跡線解析の結果を示す。各図の下に示す日時は、気塊が各測定局に到達した日時を示し、流跡線の長さは24時間の移動距離を示す。PM_{2.5}の24時間採取は平成20(2008)年7月29日9時に開始し、8月5日9時に終了した。この期間の前半は図に示すように東風が卓越していた。これが一転して8月2日9時に至る24時間前の流跡線は、南風に変わっている。この時点から7カ所の測定局でのPM_{2.5}濃度も高濃度状態となり、採取したPM_{2.5}成分は後述するようにSO₄²⁻が多く含まれていた。

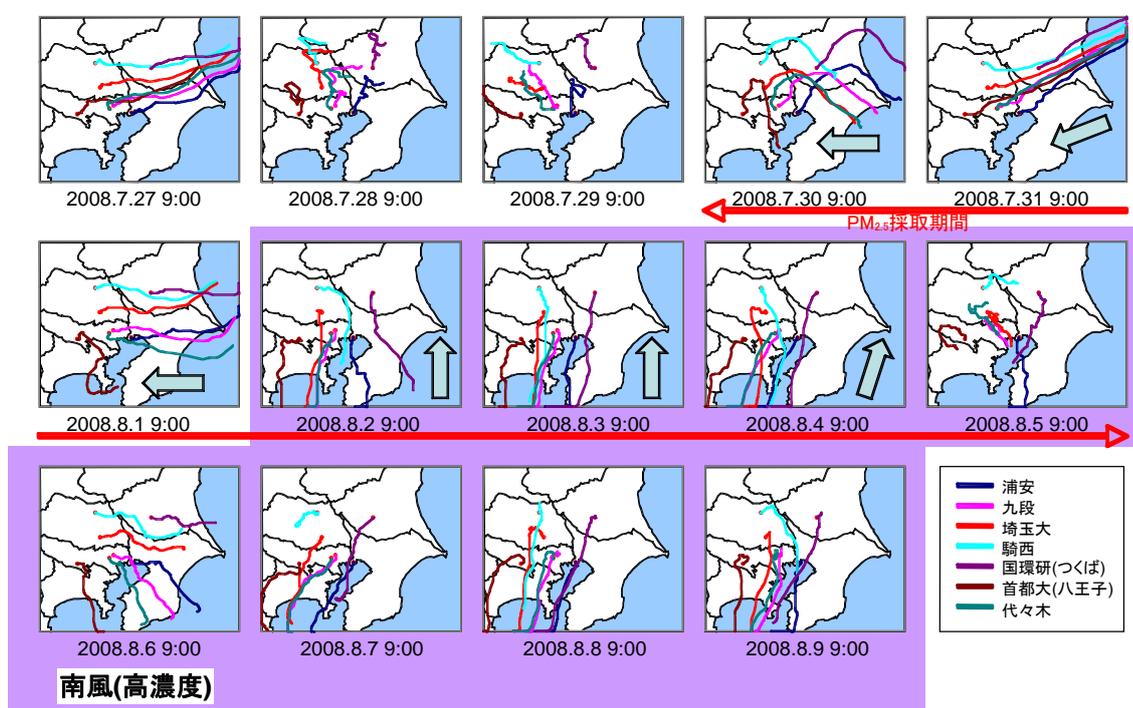


図2-1 平成20(2008)年夏季PM_{2.5} 24時間採取観測期間前後の風の流れ

一方、平成21冬季の風の流れは、図2-2に示すように観測期間である平成21年11月23日から12月7日にかけてほぼ北風を示していた。ただし、高濃度が観測された11月27日、12月2日、5日(図中ハッチングした部分)の風向は、東風がやや入った状態であった。

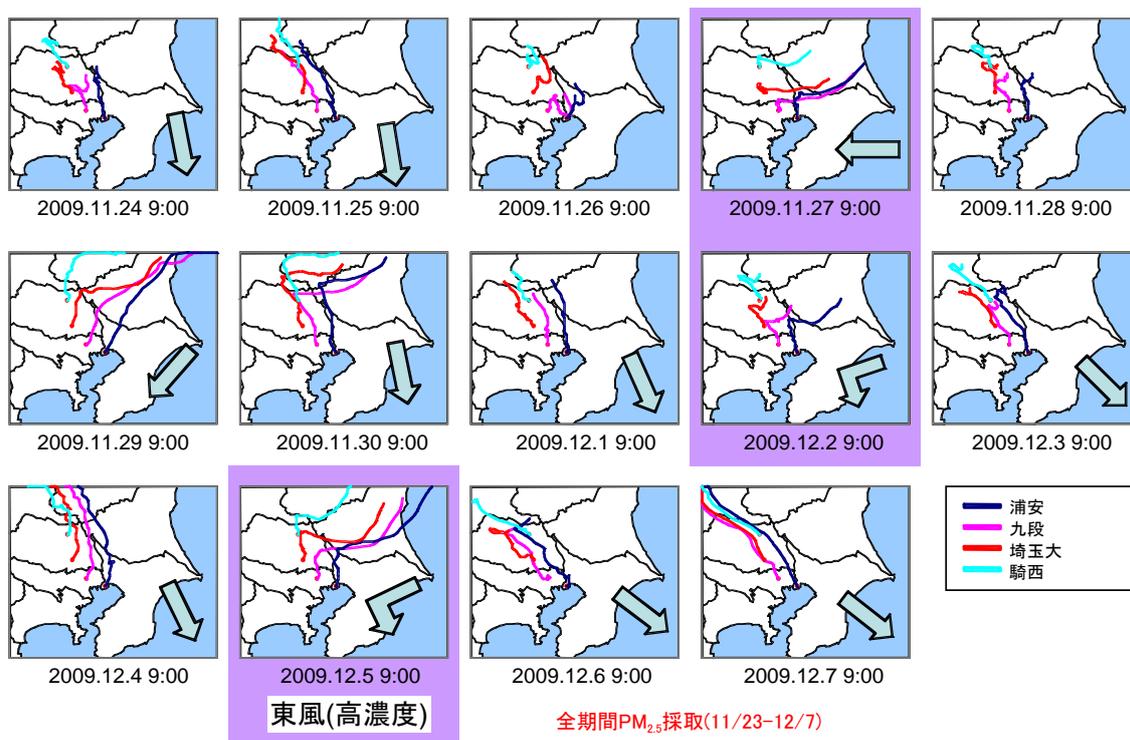


図2-2 平成21(2009)年冬季PM_{2.5} 24時間採取観測期間前後の風の流れ

3. PM_{2.5}質量濃度

夏季と冬季とは卓越風向が大きく異なる。しかしPM_{2.5}質量濃度は、図3-1に示すように、浦安から騎西までの4局間で濃度の差が共に少なく、日変化による濃度変動が見られている。ここで、PM_{2.5}質量濃度は、夏季・冬季ともに24時間採取後に50%室温で24時間調整した後の質量を示している。

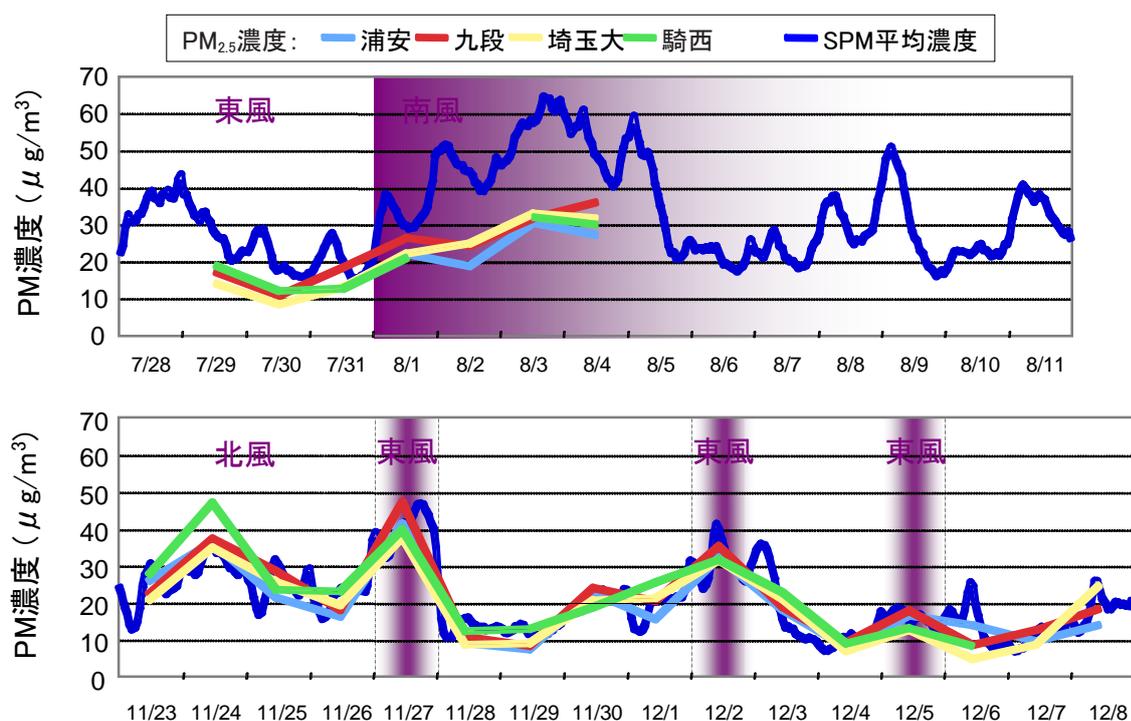


図3-1 観測したPM_{2.5}濃度と南関東平均のSPM濃度の時間変化

南関東全体のSPM濃度(沿道局を除く約200局の常時監視局データから空間展開して得た平均濃度)と比較すると、冬季はSPM濃度とPM_{2.5}濃度に大きな差は見られていない。PM_{2.5}の質量濃度はSPMの70-80%に相当することを考慮すると、冬季に4局のPM_{2.5}南関東平均SPM濃度が一致した結果は、4局が南関東全体よりも20-30%高めの地域であったものの、南関東全体が空間的な均一な濃度勾配を保ちつつ、気象による日変化を示していた結果と考えられる。4局のPM_{2.5}濃度と風速との関係は、図3-3に示すように、きれいな逆相関関係が見られていた。

これに対し、図3-1に示す夏季の結果は、特に南風に変化した8月2日以降、SPM濃度とPM_{2.5}濃度との乖離が出ている。東風時と南風時の典型的なSPM空間濃度分布の違いを図3-4に示す。南風の侵入により北部のSPM濃度が増加し、8月2日前後でPM濃度の空間分布が大きく異なった。東風が卓越した7月29日は、図3-4左の破線で囲んだ地域である南部の東西に長い地域で高濃度となった。一方、南風が卓越した8月3日は、埼玉県西部の南北に長い地域で高濃度が見られた。後者の粒子成分は、SO₄²⁻が多い特徴があった。PM_{2.5}濃度と風速との関係は、夏季には図3-2に示すように風速との相関も悪く、風による物理的な拡散が支配した冬季に対して、光化学二次粒子生成の影響を受けた北部高濃度化の過程が推察された。

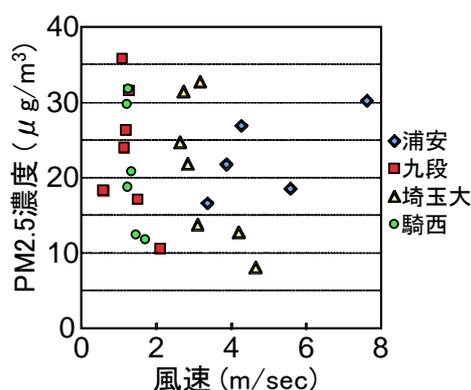


図3-2 PM_{2.5}濃度と風速との関係(夏季)

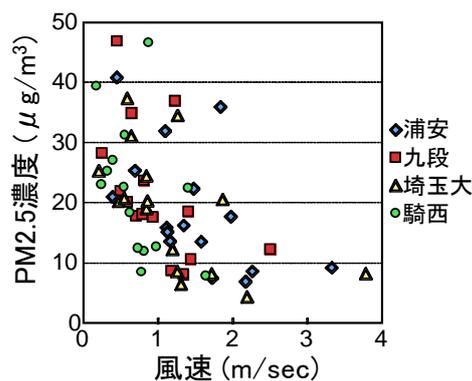


図3-3 PM_{2.5}濃度と風速との関係(冬季)

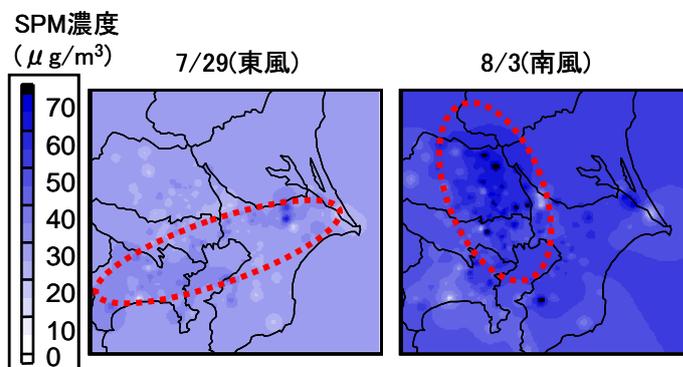


図3-4 SPMの空間分布

4. PM成分

夏季・冬季のPM成分の測定地域による違い、および高濃度時に卓越する成分をまとめ、図4-1に示す。夏季の成分は、浦安を除き、 SO_4^{2-} とOCが主要な成分で地域による大きな違いが無い点、南風が卓越した高濃度時には SO_4^{2-} の割合が大幅に増える点が明らかとなった。これまで述べてきたように、粒子採取は24時間であるため、 NO_3^- や Cl^- の濃度は検出できなかった。さらに、OC等の揮発性の高い物質も含め、一部の成分は24時間サンプリング中に揮発した可能性がある。

このような揮発性物質のガス-粒子平衡を調査するために、デニューダを用いたガス・粒子採取を同時に実施している。図4-2は、平成20年7月29日から8月4日(サンプリング終了は、5日9時)の24時間採取した試料と、3時間ごとにデニューダ観測した結果を示したものである。各無機イオン成分の7日間の最大値・最小値と平均値を黒で示し、24時間サンプリングに対応した3時間ごとのデニューダ観測から得られた日最大値・最小値、平均値を赤で示した。なお、スケールを一致させるため、 NH_4^+ は濃度を1/5で表示するとともに、 SO_4^{2-} は1/10で表示している。

この結果から、主要成分である NH_4^+ と SO_4^{2-} は、浦安を除き大きな差は無かったが、 Cl^- や NO_3^- 等揮発性の高いイオンは、大きな食い違いが出た。さらに、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等の金属イオンも24時間採取で過小となった。

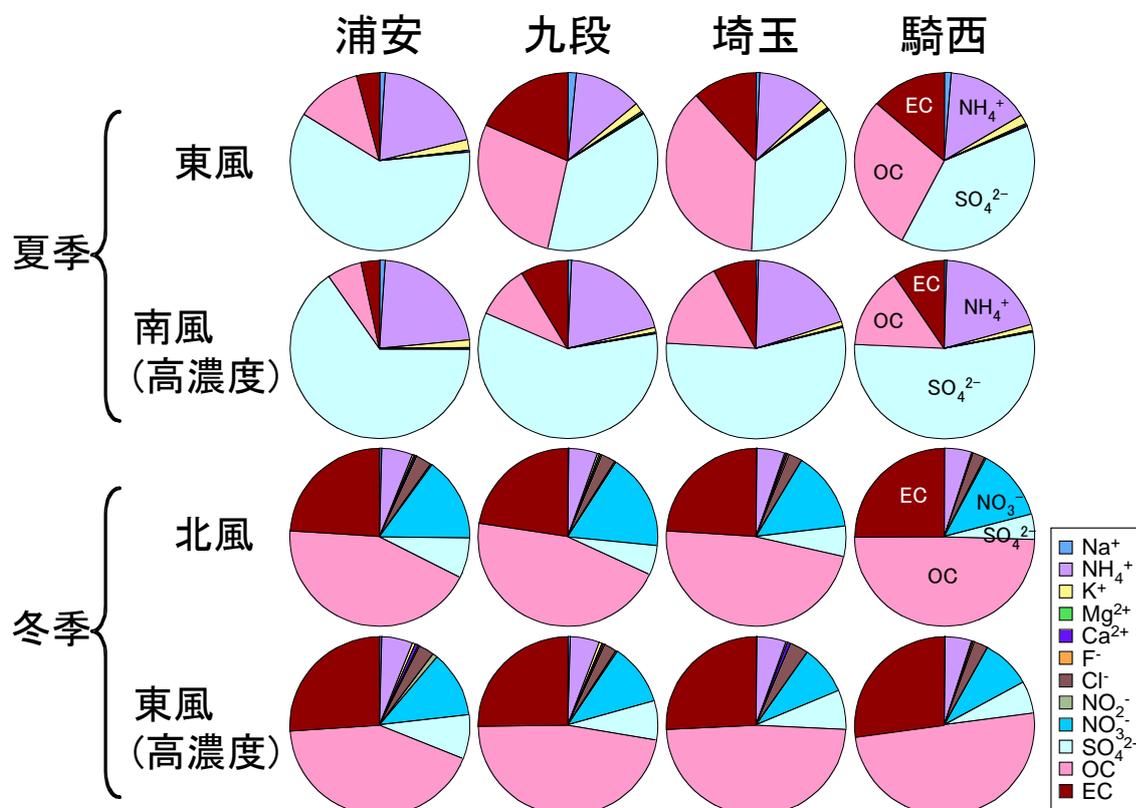


図4-1 PM成分のまとめ

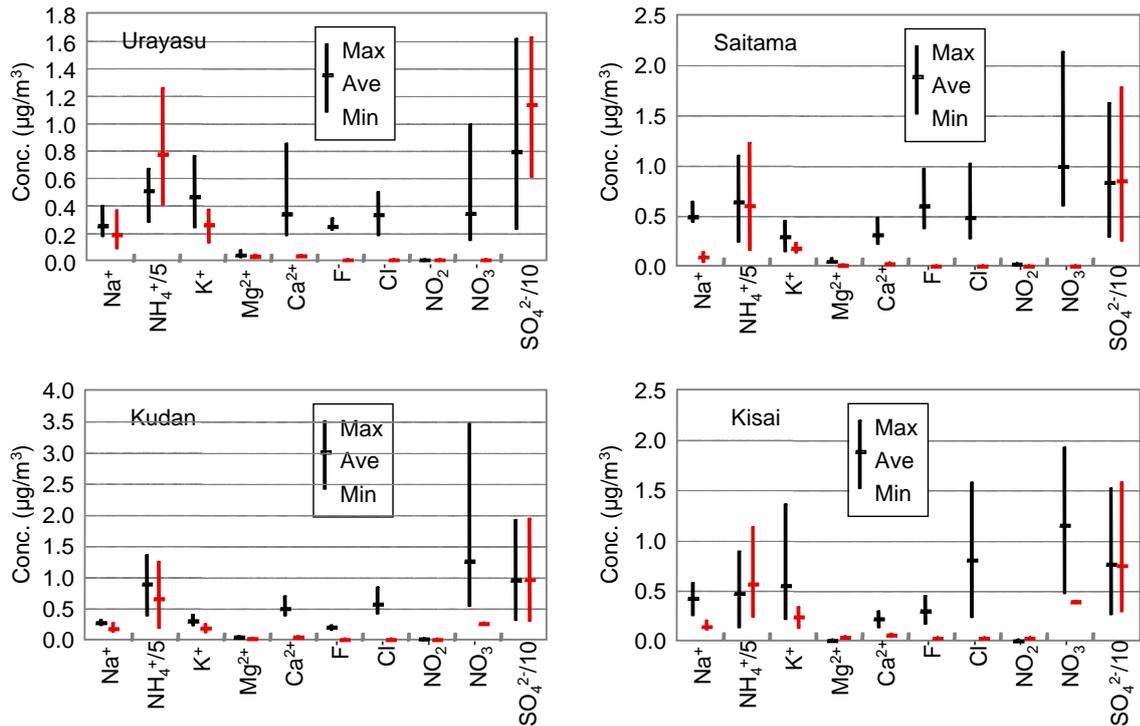


図4-2 採取時間の違いによる濃度差 (夏季観測)
(日最大値・最小値・平均値の比較、黒:3時間、赤:24時間)

一方、図4-1に示すように冬季はOCが主な成分で、ついでEC, NO_3^- が主要成分となり、高濃度時に増える特徴的な成分は無いことが分かった。また、冬季も地域による大きな違いは見られなかった。

冬季のサンプリング時間によるアーティファクトを、図4-3に示す。冬季のデニューダ観測は、ガス化する濃度が夏季と比較して少ないと考えられたため、日中は6時間、夜間は12時間採取とした。平成21(2009)年11月28日から12月4日の、期間内の日最大値・最小値と平均値を比較した。また、スケールを合わせるため Cl^- は1/2の濃度で、 NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} は1/10の濃度でプロットした。この結果は、夏季と対比的で、ガス化している Cl^- (HCl)や NO_3^- (HNO_3)等が粒子に凝縮するため24時間採取の試料では高い濃度となった。このようなガス-粒子化の作用もあり、冬季は夏季と比較して粒子中に NO_3^- が多く存在している。

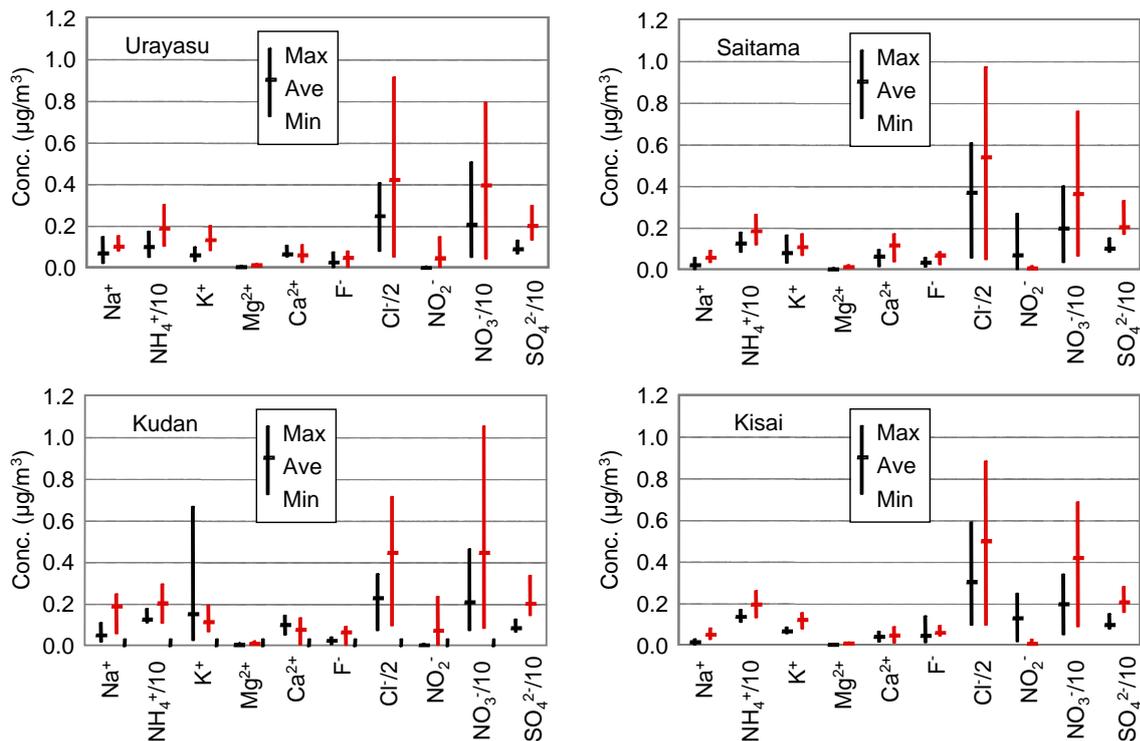


図4-3 採取時間の違いによる濃度差 (冬季観測)
 (日最大値・最小値・平均値の比較、黒:3時間、赤:24時間)

このように揮発性成分は、気温によりガス-粒子の平衡がずれる。図4-4は、デニューダ観測より得られた NO_3^- と NH_4^+ のガスおよび粒子の濃度を示す。なお、図4-4の凡例でgと記したものは、ガス状に存在するもので、デニューダ中の濃度を示す。また、pはフィルタに採取された粒子中に含まれる濃度である。vはフィルターの下流に挿入したガス吸着剤を塗布したフィルタに吸着した濃度を示し、フィルタから気化した成分を示す。よって、 $\text{p}+\text{v}$ が粒子として存在する濃度である。

この結果から、夏季の日中にガス状 NO_3^- 濃度が上昇しガス化する傾向、また夜間にはその割合が低下し、粒子として存在する傾向が見られた。構成比からは日中では約8割がガスとして存在し、夜間には5-6割が粒子となる。また、降雨があった8月5日は他と異なり、日中でも粒子として存在する割合が多い結果となり湿度依存性が示された。一方、冬季は NO_3^- 濃度に明確な日変化が見られず、約8割が粒子として存在する状態が確認できた。

一方、 NH_4^+ については、夏季観測前半ではガス状で存在する割合が高く3割程度が粒子として存在していたが、8月1日以降、カウンターイオンである SO_4^{2-} 濃度増加に伴い粒子の割合が6割程度に増加した。冬季はガス粒子合わせて濃度が低く、ガス状で存在する割合が高かった。これは、冬季の SO_4^{2-} 濃度が低いこと、 NH_4^+ の生成が少なくなることによるものと考えられる。

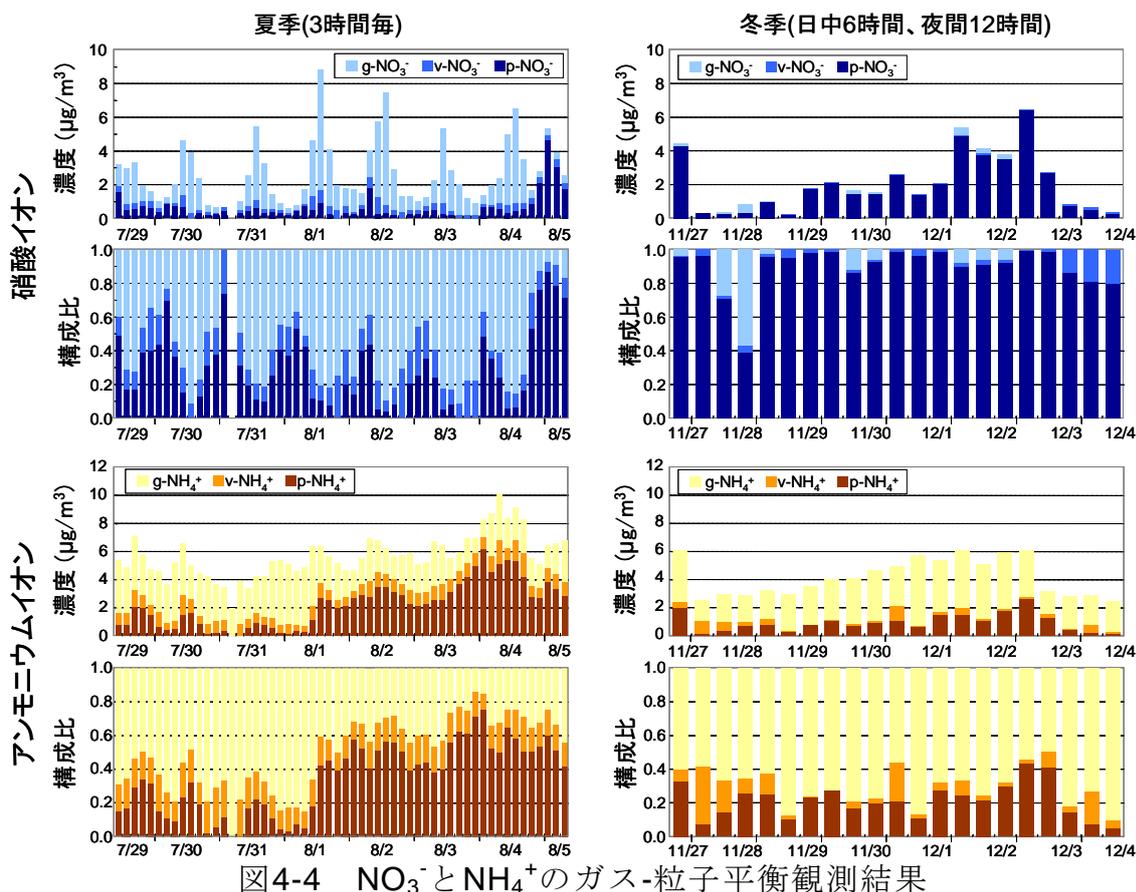


図4-4 NO₃⁻とNH₄⁺のガス-粒子平衡観測結果

5. PM中の炭素成分の挙動

自動車排気と関連の深い炭素成分について、熱光学式炭素分析計でカーボンプロファイルを計測した。これは、図5-1に示すように、石英繊維フィルタに採取した粒子をHe雰囲気中で加熱して気化する成分を加熱温度とともに測定する。炭素成分は有機炭素成分(OC)としては計測される温度範囲が低い順にOC1、OC2、OC3、OC4に分類できる。気化したOCが炭化するため、OC4の計測の後、2%のO₂を添加し、フィルタを光学計測して初期の状態まで補正する。ここでは、反射率が初期の状態となるまでの値をPyrolyzed OC(Pyr-OC)とした。この後、O₂ 2%雰囲気中で加熱して無機炭素成分(EC)の計測にはいるが、ECも検出温度の低い順にEC1、EC2、EC3に分類して計測することができる。

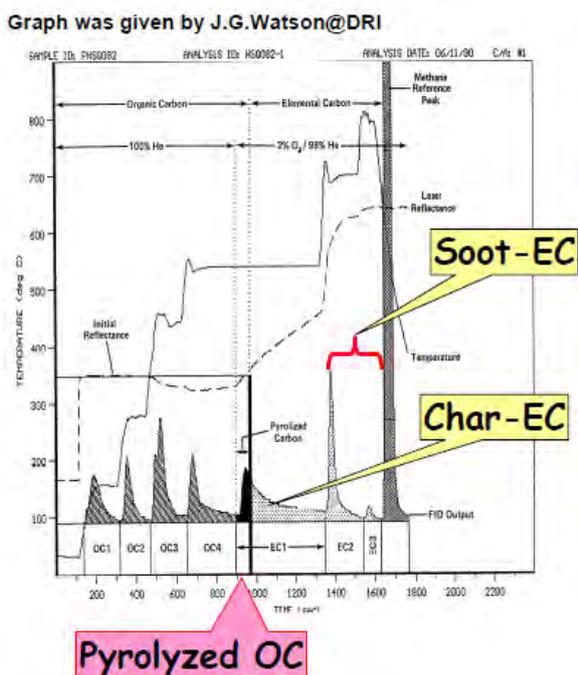


図5-1 熱光学式炭素分析と新たな炭素分類

OCは、OC1からOC4およびPyr-OCまでを指し、ECは、EC1からPyr-OCを差し引いたChar-ECと呼ばれる成分と、EC2、EC3の和を指す。なお、OC

の中でOC1が最も揮発性が高く、不安定な物質である。同様に、EC1は、低温で燃焼した際の未燃生成成分である。また、Pyr-OCは、酸化したOCとも称され、光化学反応による影響を含んだ物質とされている。

Han et al. (2007)によると、Char-ECは、木材燃焼で特異的に出る成分で、植物燃焼由来成分であると言及している。一方、EC2とEC3の和はSoot-ECと呼ばれ、高温燃焼による未燃生成物として分類している。これは、ディーゼル車排気粒子を含む、植物燃焼以外の人為的・工業的に生成した物質として考えられている。

図5-2に熱光学分析で得られたCarbon Profileの季節および地域による違いを示す。炭素濃度は冬季が高く、図に示した赤棒が目立つ。夏季はOC2が多く、次いでChar-ECが高い濃度を示した。また、冬季よりEC2濃度が高いのが特徴である。冬季はOC2、OC3、Char-ECが高い濃度であった。浦安のCarbon Profileが他と若干異なるものの、概して地域的な差異は認められない。

各炭素成分ごとに地域による差や季節の差を詳細に見ると、図5-3に示すように、排出源に関連すると思われる特徴が見られた。今回の観測では、OC1はほとんど検出できなかつたため、地域比較の検討からはずした。OC2は、浦安や九段等の都心より埼玉大や騎西等の内陸部で高い濃度を示す傾向が見られた。炭素中のOC2の割合(OC2/TC)が、オゾン濃度や気温・風速と正相関を示し(相関係数はそれぞれ：0.63, 0.88, 0.51)光化学反応の活発な状態で高い濃度割合を占め、OC2の一部が二次粒子生成した可能性が示唆された。この傾向はPyr-OCにより顕著に見られ、NO、NO₂との負相関、オゾンや日射強度との正相関が見られた(相関係数はそれぞれ：-0.60, -0.63, 0.61, 0.62)。

一方、OC4は比較的揮発性の低いOCで、濃度の地域差が見られなかった。OC3は、OC2とOC4の中間的な傾向が地域分布に見られた。

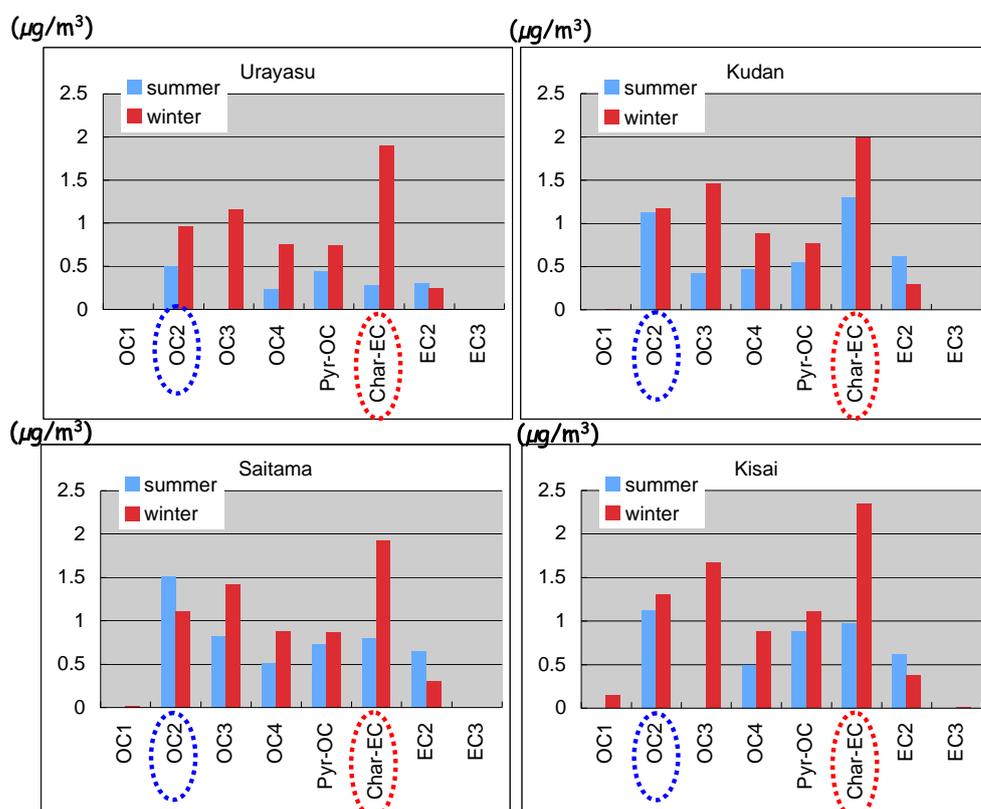


図5-2 Carbon Profileの季節・地域特性

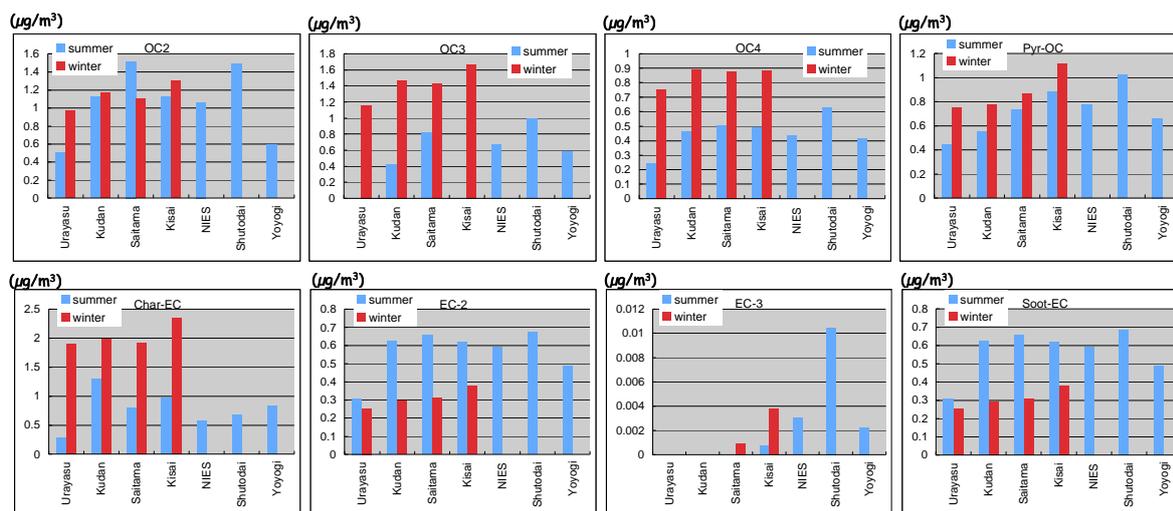


図5-3 炭素成分の季節・地域特性比較

Char-ECは炭素成分の中で最も濃度が高く、全体を代表する成分である。夏季に九段で最も高い原因は不明である。冬季は騎西で最も高いほかは3箇所と同じような濃度を示した。夏季は東風と南風、冬季は北風がそれぞれ卓越していたため、夏季の分布は都心を中心とした排出源の影響が局所濃度を高めた可能性、冬季は騎西およびその北部で排出された影響が南関東全体に及んだ可能性が考えられる。詳細な解析を後述する。

EC3は非常に濃度が低いため、Soot-ECはほとんどEC2の傾向による。EC2もOC4と同様に地域差がほとんど認められない傾向を示した。

図5-4に全炭素中のChar-ECの割合を示す。この結果からも夏季に九段で高い濃度割合を示していた。Char-ECについてHan et al.が言及している植物燃焼由来であるということを考えると、セルロース燃焼時に生成する植物燃焼トレーサーであるLevoglucosan濃度が高い結果が期待される。しかし、図5-5に示すように、夏季の九段および浦安・埼玉大でLevoglucosanの含有率は非常に低く、夏季の九段で見られたChar-ECの含有率が高い原因として、植物燃焼以外があったのではないかと考えられた。

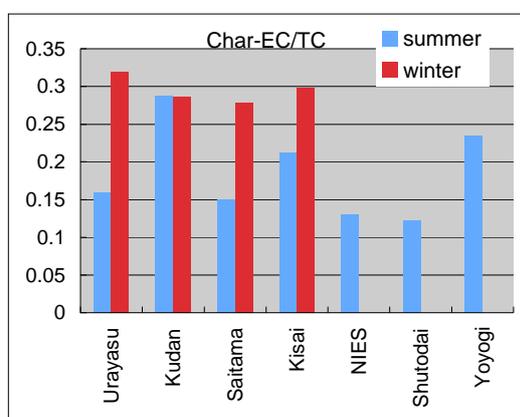


図5-4 全炭素中のChar-EC割合の域特性比較

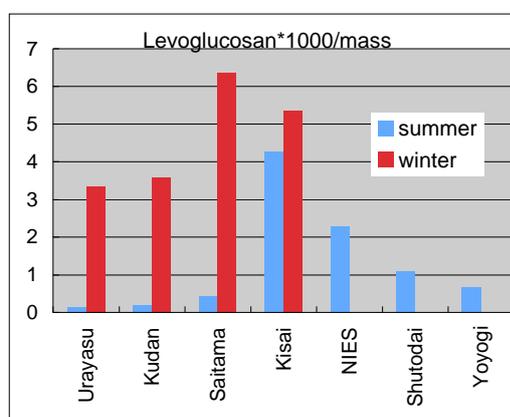
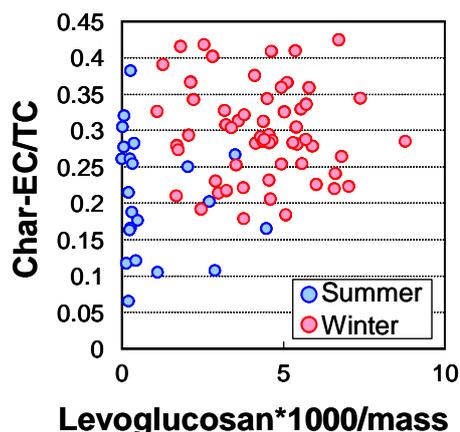


図5-5 Levoglucosanの粒子含有率

一方、冬季は、埼玉大と騎西でLevoglucosanの含有率が高く、埼玉県北部の植物燃焼成分が北風で東京に輸送された可能性が示唆された。

LevoglucosanとChar-ECとの関係は、図5-6に示すように正の相関関係を示す傾向があるものの、相関係数は0.27と低い。このことから、Char-EC中に植物燃焼以外の排出源の影響を含むとともに、Levoglucosan自身も大気中を浮遊している間に酸化を受けて消失する可能性が考えられ、これらの成分から排出源に関する情報を得るには限界があると考えられた。



Levoglucosan*1000/mass
図5-6 LevoglucosanとChar-ECの関係

図5-6で示した関係を用い、Levoglucosan濃度から得たChar-ECに含まれる植物寄与を試算した結果を図5-7に示す。上記したと同様に、夏季の浦安・九段・埼玉大では、植物由来のChar-ECは少なく、植物以外の排出源の影響が示唆されると共に、冬季はChar-ECの多くの部分が植物由来である可能性が示唆された。また、騎西に関しては、夏季も冬季もLevoglucosanの割合が高く、Char-ECのほとんどが植物由来であることを推定していた。なお、図に示す負の割合は、計算された植物由来の寄与が観測結果を上回った結果である。

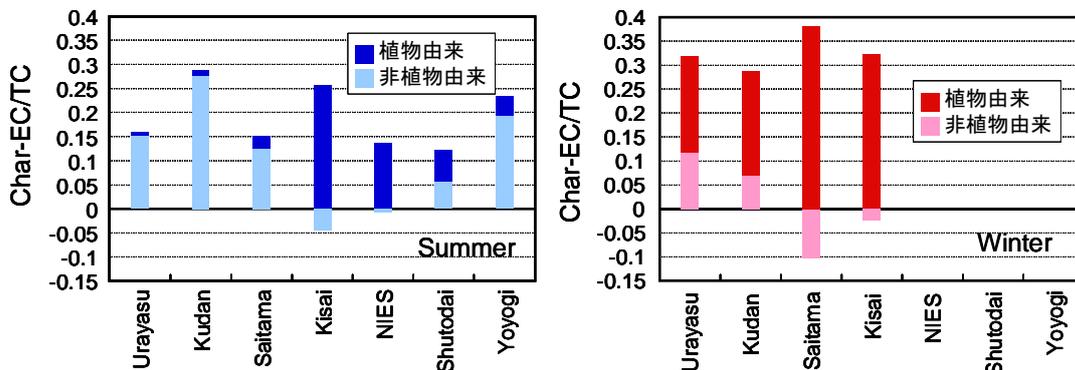


図5-7 LevoglucosanとChar-ECの関係より推計したChar-ECの植物寄与

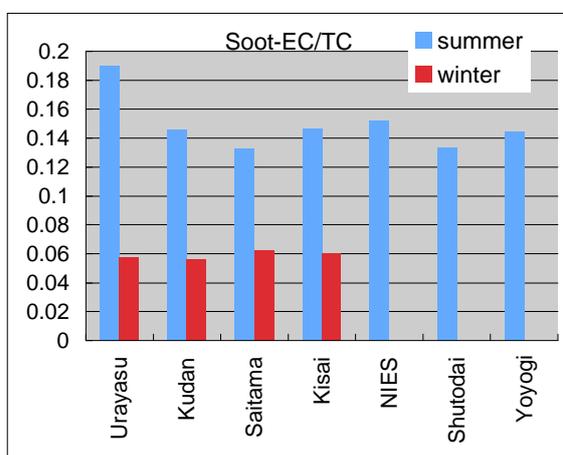


図5-8 全炭素中のSoot-EC割合の地域特性比較

全炭素中のSoot-ECの割合は、図5-8に示すように、夏季の浦安を除き、夏季・冬季とも地域差がなくほぼ一定の割合を示した。図5-3に示した炭素成分の絶対濃度の地域比較においても、差が少ない傾向が示されていたが、気流による拡散の影響を排除するために実施した全炭素との比率の解析で一定値を示したことは、Soot-ECが非常に広範囲に存在していることを示唆するものである。

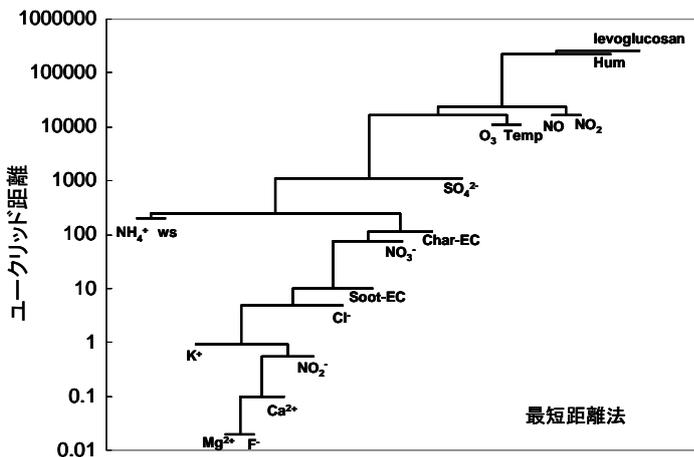


図5-9 PM成分と汚染ガス・気象とのクラスター解析

Char-ECが植物燃焼とどの程度関係があるか、あるいは、PM_{2.5}の成分間でどのような関連を持っているかを調査するため、夏季と冬季の24時間採取した全粒子成分データとその際の気象データ、およびNO_xやO₃などの大気汚染物質濃度を用い、最短距離法を用いたクラスター解析を実施した。結果を図5-9に示す。各因子間で同じ挙動を示す因子の距離は短く、近いもの同士がツリーとして示されている。

ただし、Mg²⁺やF等のイオンは、濃度が非常に低く、他の因子の変動の影響を受けないため、NO₂以下のツリーは不動因子として考える。図の中でChar-ECと最も近い因子はNO₃⁻であり、NO_xから生成するNO₃⁻と同様の挙動を示すことから、燃焼生成物であることが示唆された。しかし、levoglucosanと関係が非常に遠く、Char-ECが植物由来であると断言できない。

全体を網羅したクラスター解析から炭素成分の個々の特徴を把握するのが困難であったため、個々の相関の調査から炭素の排出源に関する情報を検討した。全炭素中の炭素成分割合と汚染ガス濃度や気象、無機イオン成分割合との相関の結果を図5-10に示す。

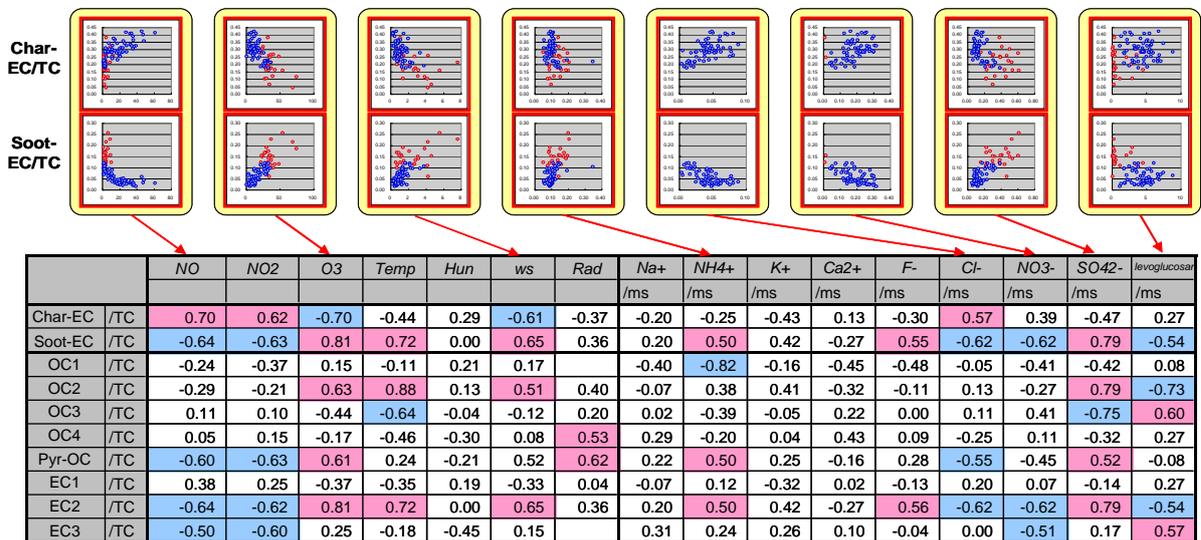


図5-10 全炭素中の成分割合とガス・気象・無機イオン成分割合との相関

これまで述べてきたように、Char-ECはlevoglucosanと弱い正相関を示し植物由来を示唆するとともに、NOやNO₂とは強い正相関を示すことから、比較的ローカルな燃焼生成物である特徴を示している。一方、Soot-ECは、NOやNO₂とは負の強い相関を示すと共にオゾンや風速と正相関を示すことから、広域に存在する特徴を示し、levoglucosanとは負相関を示すことから、少なくともローカルな植物燃焼によって生成するものではないことが示唆された。以上のよ

うに、Char-ECとSoot-ECの挙動の一端は把握できたものの、まだ未解明な部分が多い。個々の炭素成分に関しては、上記した以外にまだ特徴が掴めていないのが現状で、比較的濃度の高いOC2、Pyr-OC、EC2等を中心に、観測回数を増やし挙動を把握することが重要である。

6. 炭素同位体による解析

6.1 夏季観測結果に対するTC中の¹⁴C分析

炭素同位体を用いた分析は、排出源の特定に有効である。¹³C および¹⁴C は、¹²C に対し、それぞれ1/100、1/100,000 程度存在し、¹³Cは燃料や燃焼方法・燃焼温度によって特有の排出をする。¹⁴Cは、半減期が5500 年と短いため、化石燃料中には存在しない。従って、粒子中の¹⁴C/¹²C を調べ、植物由来¹⁴C濃度で規格化したpMC(Percent Modern Carbon)を求めることにより化石燃料由来か植物由来かが明らかとなる。

南関東7箇所で8月の1ヶ月間(代々木と浦安は2週間)、粒子を採取し、炭素同位体分析を行った。結果の数値を表6-1 に、空間分布にしたものを図6-1に示す。ここで、 $\delta^{13}\text{C}$ は、国際標準物質(Pee Dee belemnite)に含まれる¹³C 濃度との差を示す。また、 $\Delta^{14}\text{C}$ は1950 年の植物由来炭素に含まれる¹⁴C 濃度との差を示す。以上の結果から、pMC(Percent Modern Carbon; 植物起源の¹⁴C/¹²C を100とし、化石燃料起源を0とした指標)値は、都心である九段で低く、郊外で高い値を示した。さらに、都心であっても植物の多い代々木で高い結果となった。この結果から、全炭素の3-4割は植物由来であることが分かった。

一般に高温燃焼ほど¹³C 濃度が増加する。浦安以外の地域で示す $\delta^{13}\text{C}$ 値は、石油燃焼によるものと示唆される。

表6-1 炭素同位体分析結果

採取地	$\delta^{13}\text{C}$ 値 (‰)	pMC値 (%)	$\Delta^{14}\text{C}$ 値 (‰)
浦安	-30.80±0.18	37.32±0.14	-626.8±1.4
九段	-27.39±0.12	29.14±0.12	-708.6±1.2
埼玉大	-26.13±0.14	35.48±0.13	-645.2±1.3
騎西	-25.79±0.16	38.79±0.15	-612.1±1.5
国環研	-26.26±0.17	46.97±0.15	-530.3±1.5
首都大	-25.28±0.20	41.01±0.16	-589.9±1.6
代々木	-25.43±0.10	41.07±0.14	-589.3±1.4

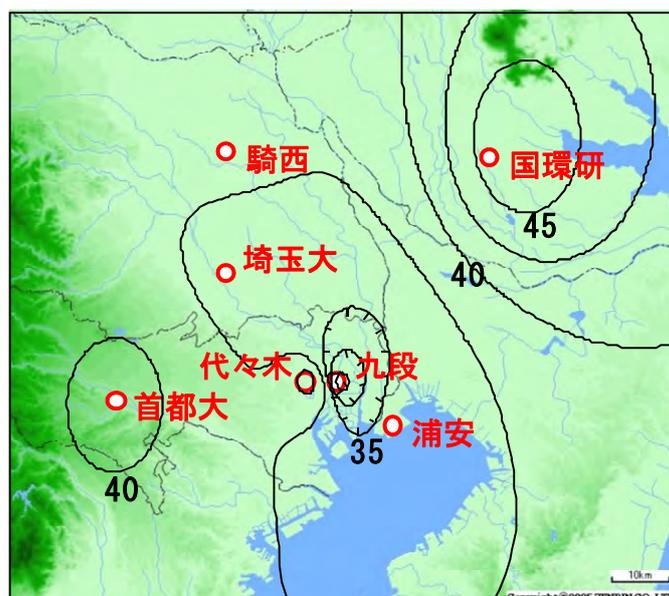


図6-1 pMCの空間分布

6.2 冬季観測結果に対するEC/OC別の ^{14}C 分析の試み

冬季の試料は、上記した $\text{PM}_{2.5}$ の24時間採取と並行して4つの同じ測定局で、同じサンプラー(ムラタ計測器製MCAS-SJ)を用い24時間採取を実施した。

加速器型質量分析器を用いた ^{14}C 分析には、少なくとも約1mgの炭素試料が必要である。夏季観測では、全炭素(TC)に含まれる ^{14}C 濃度を測定したが、冬季試料に対して、TCとともにEC中の ^{14}C を測定し、ECとOCに含まれる植物寄与を計測することを目標とした。24時間採取した試料に含まれるEC濃度は、上記した別のフィルタで把握できるため、観測期間中、何日分のフィルタを足し合わせることで1mgCが達成できるか試算した。夏季観測では16.7L/minのポンプで採取したのに対し、冬季は30L/minのポンプで採取したので、より多くの試料が得られた可能性がある。このことから、濃度が高ければ、 ^{14}C 濃度の時間変化が測定できる可能性がある。結果としては、観測期間全てのフィルタ(浦安を除く3局は16日分、浦安は14日分)の足し合わせが必要であることが分かった。よって、ここでは、夏季と同様に約2週間の平均値として結果を得た。

$\text{PM}_{2.5}$ 試料からECの ^{14}C 濃度を計測するための試料の作成法を図6-2に示す。加熱する際に試料に含まれる微量金属による触媒作用や、試料に含まれている酸素の影響で、OCが炭化しECとしてカウントされてしまうため、TCからOCの混入を防ぎECだけを抽出する方法は、He雰囲気または、微量の酸素を混ぜた雰囲気中で、高温に加熱する手法で、酸素濃度、加熱温度、加熱時間等に関し、これまで種々の方法が提案されてきた。ヨーロッパでは、加熱しないで強塩基でOCを抽出する方法も提案されている。

大阪府立大学溝畑朗教授に協力頂き、加熱条件を調査した結果、試料により炭化の条件がそれぞれ異なるため、加熱条件を一定に設定するのは問題があり、図に示す熱光学式炭素分析法でOCの炭化分を補正してECの試料を得るのが最も良いことが分かった。ここでは、1測定局で得た16枚(浦安は14枚)の試料それぞれを半切し、一方をTC用の試料として冷凍保存するとともに、片方をDRI Model 2001に特別に作成した試料セル中に入れてIMPROVE-Aの手順でOCを脱気させ、EC試料を得た。

得られたTCおよびECの試料は、パレオラボ社で ^{12}C 、 ^{13}C 、 ^{14}C の濃度を加速器質量分析器を用いて計測し、それぞれの濃度から $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\Delta^{14}\text{C}$ 、pMC(percent modern carbon)を得た。

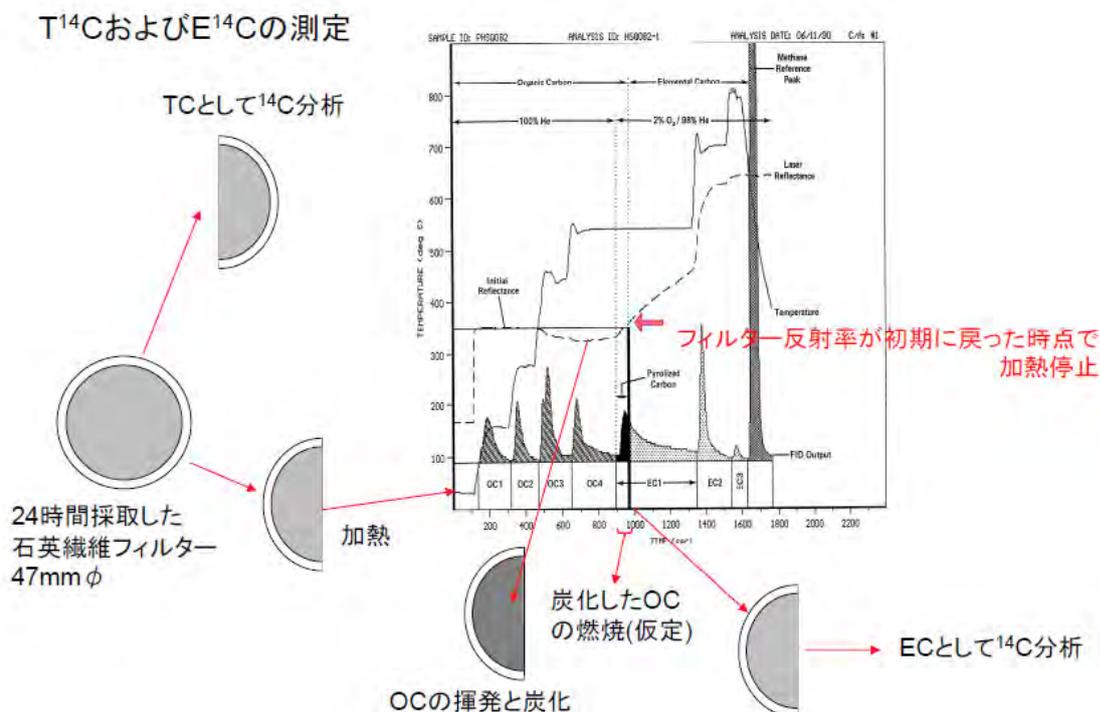


図6-2 ECの放射性炭素 ^{14}C 濃度計測のための抽出法

冬季の分析結果を表6-2に示す。この結果から、南部の浦安から北部の騎西に行くに従い、炭素同位体濃度が増加している傾向が見られた。また、それに追従してpMC値の増加が見られた。ただし、詳細にデータを眺めると、浦安でのECに含まれる $\delta^{13}\text{C}$ 濃度が低く、この結果は夏季に分析したTC中の $\delta^{13}\text{C}$ の傾向と一致したものであった。騎西でも $\delta^{13}\text{C}$ 濃度が低く、他と異なる傾向を示した。さらに、騎西では $\Delta^{14}\text{C}$ 濃度が他から飛びぬけて高い濃度を示し、これまで言及してきた騎西の特異性が確認された。

冬季のTCのpMC値は、夏季と比較すると10-20%程度高く、冬季に植物由来の寄与が増加する傾向が示された。

表 6-2 炭素同位体濃度測定結果

TC	$\delta^{13}\text{C}$ 値 (‰)	pMC値 (%)	$\Delta^{14}\text{C}$ 値 (‰)
Urayasu	-27.46 ± 0.24	46.73 ± 0.16	-532.7 ± 1.6
Kudan	-27.32 ± 0.20	48.15 ± 0.17	-518.5 ± 1.7
Saitama	-27.88 ± 0.39	49.37 ± 0.18	-506.3 ± 1.8
Kisai	-26.90 ± 0.13	59.32 ± 0.16	-406.8 ± 1.6
EC	$\delta^{13}\text{C}$ 値 (‰)	pMC値 (%)	$\Delta^{14}\text{C}$ 値 (‰)
Urayasu	-28.68 ± 0.24	35.02 ± 0.16	-649.8 ± 1.6
Kudan	-26.66 ± 0.18	35.23 ± 0.12	-647.7 ± 1.2
Saitama	-27.29 ± 0.15	38.23 ± 0.13	-617.7 ± 1.3
Kisai	-29.31 ± 0.19	45.54 ± 0.16	-544.6 ± 1.6

pMCから計算した植物由来TC(BTC)濃度とlevoglucosan濃度との関係は、図6-3に示すように正相関を示した。しかし、両者の近似線はBTC=0.3 μg/m³付近に切片を持った。これは、植物由来炭素であるもののlevoglucosanを含まない物質であり、BTCが輸送過程にlevoglucosanが酸化消滅するような遠方の物質であるか、植物燃焼を伴わないBVOCから生成した物質であるか、またその両方かの可能性を示した。

TCおよびECのpMCとそれぞれの濃度から、TC=EC+OCを仮定し、OCのpMCが次式に示すように推計できる。

$$pMOC = (pMTCx[TC] - pMECx[EC]) / ([TC] - [EC])$$

ここで、pMOC, pMTC, pMECはそれぞれOCのpMC値、TCのpMC値、ECのpMC値、[TC], [EC]はそれぞれTC濃度、EC濃度を指す。[TC], [EC]を前項で示す同時に採取した試料濃度を用いた場合、表6-3に示すように、浦安では53.6%を得た。一方、パレオラボで加速器質量分析器にかける際に、供出した試料から、酸洗浄後にデシケータ内で塩酸(12N)蒸気による炭酸塩除去を実施し、鉄表面に析出させた際に計測した[TC], [EC]を用いた場合、表中の括弧に示す値が得られた。騎西を除き、両者の差は10-15%であった。このようにOCのpMC値はまだ不確定な要素を含む。

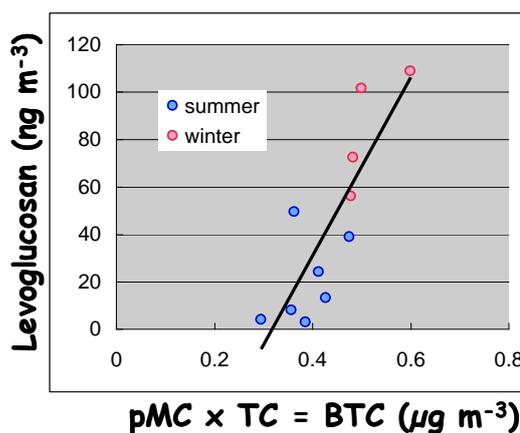


図6-3 植物由来炭素濃度(BTC)とlevoglucosan濃度との関係

OCのpMC値も郊外へ行くに従い高い値を示した。このことから、郊外では植物由来の炭素が多く排出されていることが確認された。また、冬季の観測期間中の風向が北であったため、九段や浦安のpMC値は北部の植物寄与が影響した可能性も考えられる。

全体の傾向から、冬季の植物寄与は、TC=50%、EC=40%、OC=60%であり、ECと比較してOCの植物寄与が大きいことが明らかとなった。表6-3で得られたpMCを用い炭素の寄与を植物寄与(B)と化石燃料寄与(F)とに分類し、これまで得られた結果を整理すると図6-4に示す結果となる。

表6-3 計測したTCおよびECのpMC値と推計したOCのpMC値

	pMC値 (%)		
	TC	EC	OC推定値
浦安	46.73±0.16	35.02±0.16	53.60 (63.81)
九段	48.15±0.17	35.23±0.12	54.99 (68.06)
埼玉大	49.37±0.18	38.23±0.13	55.21 (64.32)
騎西	59.32±0.16	45.54±0.16	66.72 (217.19)
平均	50.89	38.51	57.63

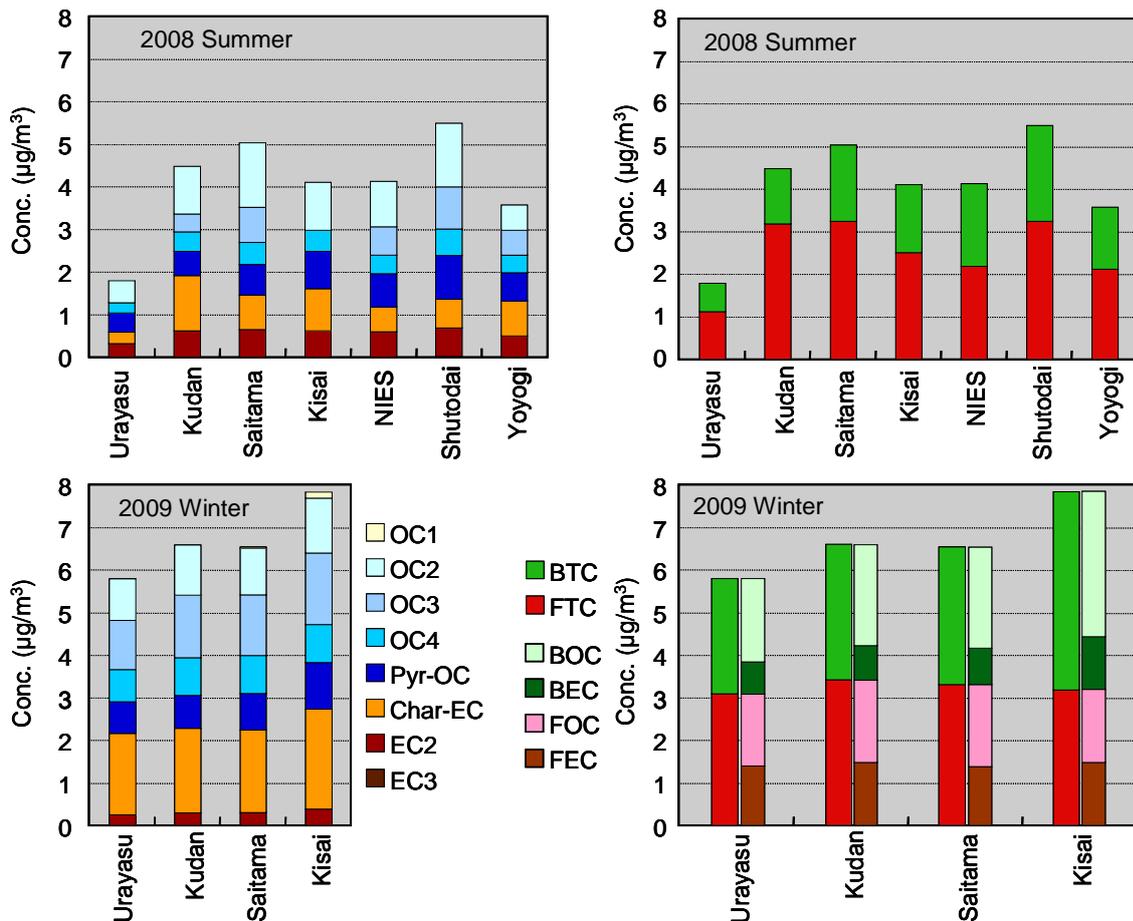


図6-4 炭素成分と植物・化石寄与濃度

夏季では化石燃料由来の全炭素(FTC)は、測定局によりまちまちの濃度を示したが、冬季には測定局によらずほぼ一定の濃度($3 \mu\text{g}/\text{m}^3$)を示した。さらに冬季では化石燃料由来のEC(FEC)も $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 一定の傾向を示した。参考として炭素成分濃度を左図に示すが、Soot-ECはほとんどPECに含まれる他、Char-ECの一部もFECに含まれるものと考えられる。FTCの傾向が夏季と冬季とで大きく異なる原因として、排出源の位置と風向が考えられる。化石燃料を多く消費する地域は東京と湾岸の工業地域である。夏季は南風が卓越し、排出源に近い測定地域はその影響を強く受ける。一方、冬季は北風が卓越していたため、特定の排出源の影響を受けず、南関東全域で均一な濃度となった可能性を示唆している。

植物由来の全炭素(BTC)は、前述したように北部郊外ほど高い濃度を示している。今回計測した植物起源のEC(BEC)も北部郊外が高い結果となり、植物燃焼が北部郊外で多いことが示唆された。さらに、推計した植物起源のOC(BOC)は、BTCの70%以上を占め、植物由来の炭素の多くがOCであることが確認できた。BOCも北部郊外ほど高濃度となっているが、その割合がBECの地域差より大きく、北部から東京方面へ輸送される過程でBOCが消滅した割合が高いことを示した。この知見は、今後の粒子生成・消滅のメカニズム考察に有益な情報となる。また、BOCはOCの55%程度であったことから、化石由来のOC(FOC)も無視できない影響を持っていることが明らかとなった。今後は、OC1からPyr-OCまでの成分とBOCおよびPOCとの関係を明らかにすることが課題である。

7. まとめ

1. JATOP広域観測結果によると、夏季と冬季の高濃度は、それぞれ異なる気流と関係し、汚染物質の移動の影響を受けた地域分布を示した。すなわち、夏季高濃度は南風に転じた時点で高濃度を示し、二次粒子生成によると考えられる北部地域で高濃度を示した。一方、冬季は弱風時に高濃度となり、南関東が均一に濃度変化を現した。
2. 夏季は SO_4^{2-} が卓越し、 NH_4^+ 濃度増加を高めて高濃度化した過程が見られた。一方、冬季はOCが多く、次いで NO_3^- とECが多く見られ、高濃度時でも組成の大きな変化は見られなかった。
3. NO_3^- のガス-粒子平衡は、夏季の日中は約8割がガス側に、夜間は5-6割が粒子側にシフトする日変化が見られたが、冬季は明確な日変化が見られず、粒子側にシフトした分布となった。 NH_4^+ は、夏季観測前半ではガス状で存在する割合が高く3割程度が粒子として存在していたが、8月1日以降、カウンターイオンである SO_4^{2-} 濃度増加に伴い粒子の割合が6割程度に増加した。冬季はガス粒子合わせて濃度が低く、ガス状で存在する割合が高かった。
4. 炭素成分分析の結果、冬季は夏季より高濃度であったほか、OC2、Pyr-OC、Char-EC、EC2が主な成分であった。OC2およびPyr-OCは、光化学二次生成の影響を受けた挙動を示した。全炭素中のChar-ECは、levoglucosanと弱い相関を示し、植物寄与の可能性を示唆した。冬季は北風により関東北部の植物燃焼がChar-EC濃度に影響を及ぼしたが、夏季には植物燃焼以外の排出源の影響が浦安・九段で強く見られた。一方、全炭素中のSoot-ECはlevoglucosanと負相関を示し、地域によらず一定の値を示した。

参考文献

Han, Y.M., Cao J.J., Chow J.C., Watson, J.G., An, Z.S., Jin, Z.D., Fung, K., Liu, S., 2007. Evaluation of using thermal/optical reflectance method to discriminate between soot- and char-EC. *Chemosphere*, **69**, 569–574.

東京都微小粒子状物質検討会

レセプターワーキング報告書

—レセプターモデルによる PM_{2.5} 発生源寄与割合の推定—

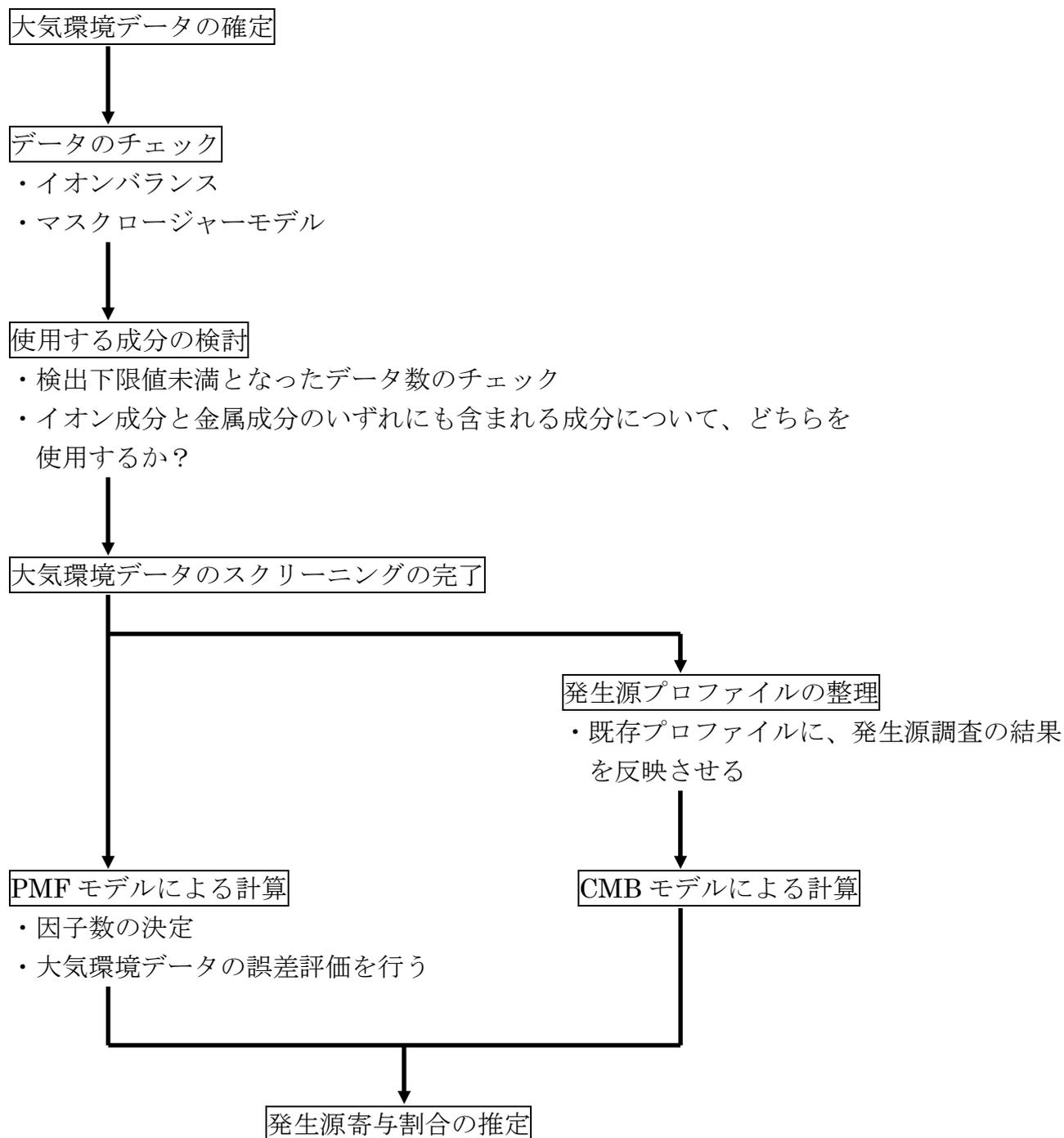
PM_{2.5} の発生源寄与の推定に関するワーキンググループ

目 次

第 1 章 PM _{2.5} 発生源寄与割合の推定 作業フロー	335
第 2 章 PMF 法 1-季節や地点により分類しないデータへの適用	336
2-1 大気環境データのスクリーニング	336
2-1-1 大気環境データ	336
2-1-2 イオンバランスによるチェック	336
2-1-3 マスクロージャーモデルによるチェック	337
2-1-4 使用する成分の検討	338
2-2 PMF 法による計算	340
2-2-1 因子数の決定	340
2-2-2 大気環境データの誤差評価	340
2-2-3 計算結果	341
2-2-4 因子の由来	343
2-2-5 因子の寄与割合	344
第 3 章 PMF 法 2-季節や地点により分類したデータへの適用	345
3-1 大気環境データのスクリーニング	345
3-1-1 大気環境データ	345
3-1-2 イオンバランスによるチェック	345
3-1-3 マスクロージャーモデル、イオン成分と金属成分の比較によるチェック	346
3-1-4 季節および地点によるデータの分類	347
3-1-5 使用する成分の検討	347
3-2 PMF 法による計算	348
3-2-1 因子数の決定	348
3-2-2 大気環境データの誤差評価	349
3-2-3 計算結果	350
3-2-4 因子の由来および寄与割合	354
第 4 章 CMB 法	356
4-1 大気環境データのスクリーニング	356
4-1-1 大気環境データ	356
4-1-2 イオンバランス、マスクロージャーモデルによるチェック	356
4-1-3 使用する成分の検討	356
4-2 発生源プロファイル	356
4-2-1 発生源プロファイルの整理	356
4-2-2 発生源プロファイルの検討	357
4-3 CMB 法による計算	360
4-3-1 一般環境と道路沿道	360
4-3-2 区部と多摩部	360
4-3-3 各発生源の指標元素濃度	363
4-3-4 地点間における寄与濃度のばらつき	364
4-3-5 過去の調査との比較	366
第 5 章 まとめ	368

第1章 PM_{2.5}発生源寄与割合の推定 作業フロー

以下の手順により、PM_{2.5}発生源寄与割合の推定を行った。



第2章 PMF法1-季節や地点により分類しないデータへの適用

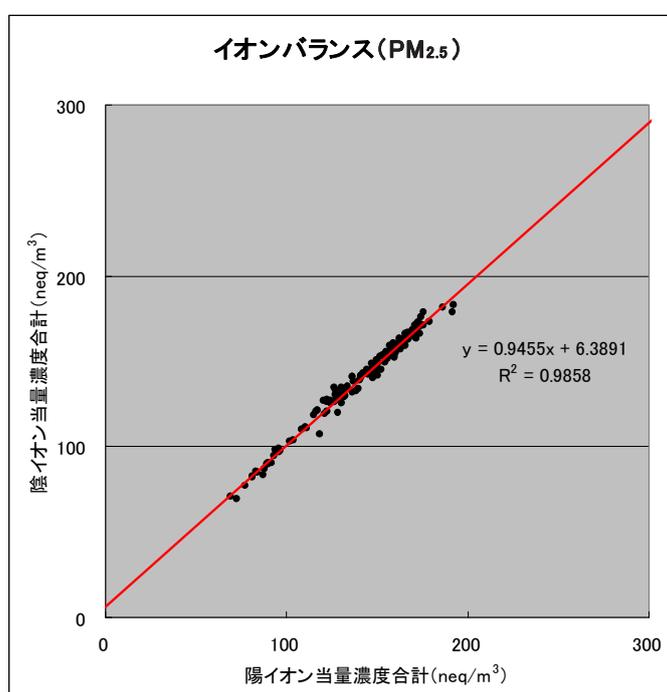
2-1 大気環境データのスクリーニング

2-1-1 大気環境データ

平成20年度のPM_{2.5}調査結果（都内17地点（一般環境9地点、道路沿道8地点）、各季節2週間、24時間採取）を使用する。また、金属成分（中長寿命）を含めるため、炭素成分、イオン成分、金属成分（短寿命）データは1週間分を平均した。

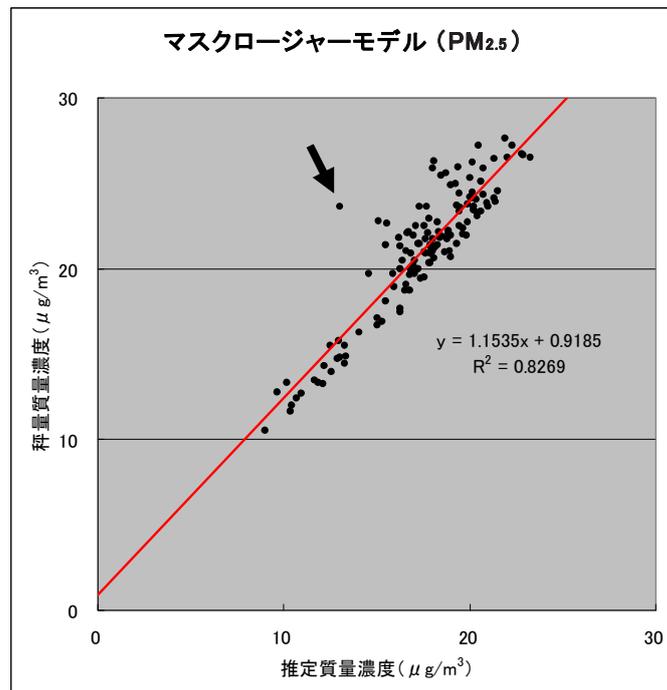
2-1-2 イオンバランスによるチェック

イオンバランスによるチェックを行った結果、特に問題になるようなデータはなかった。



2-1-3 マスクロージャーモデルによるチェック

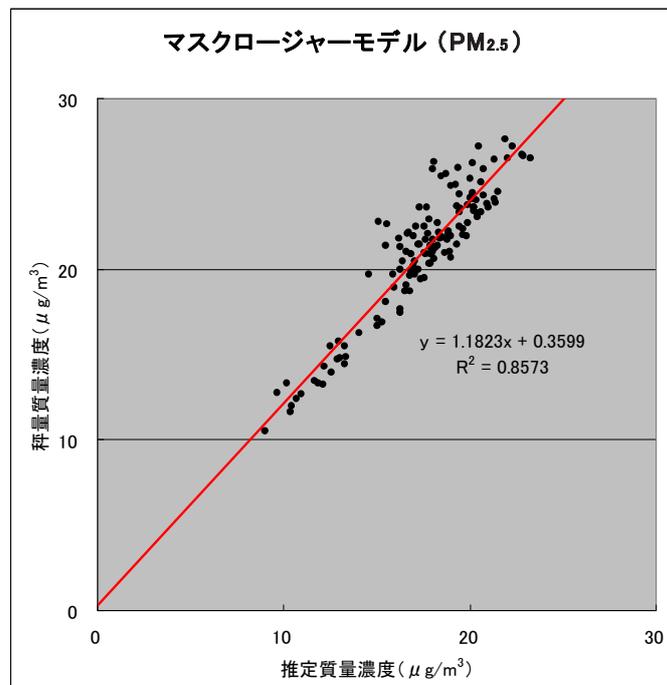
マスクロージャーモデルにより推定された質量濃度と秤量質量濃度の相関を調べ、大きくはずれたデータを解析の対象から除いた。



解析からはずしたデータ

・ 国立 秋季 後半

11/10-15、11/17 集合住宅工事



2-1-4 使用する成分の検討

① 検出下限値未満となったデータ数のチェック

検出下限値未満のデータが2割以上であった成分（炭素成分、イオン成分、金属成分（短寿命）は952データのうち190データ以上；金属成分（中長寿命）は136データのうち27データ以上）は解析に使用しなかった。

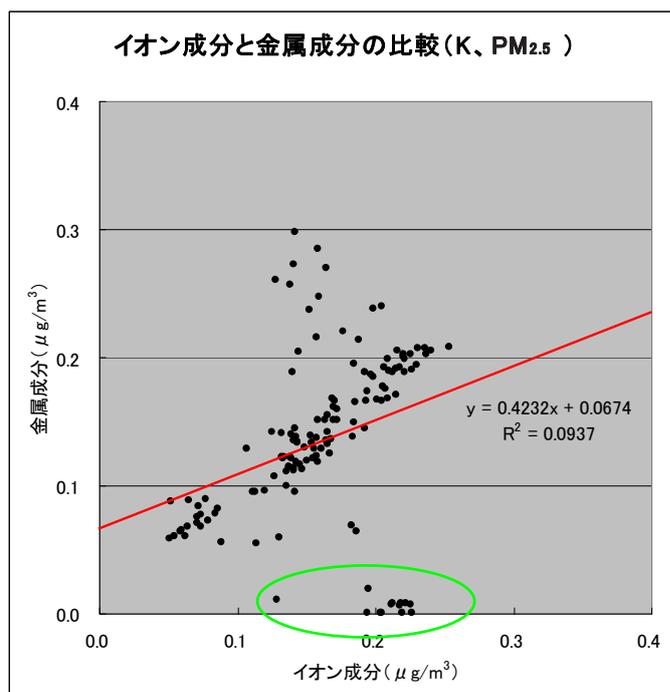
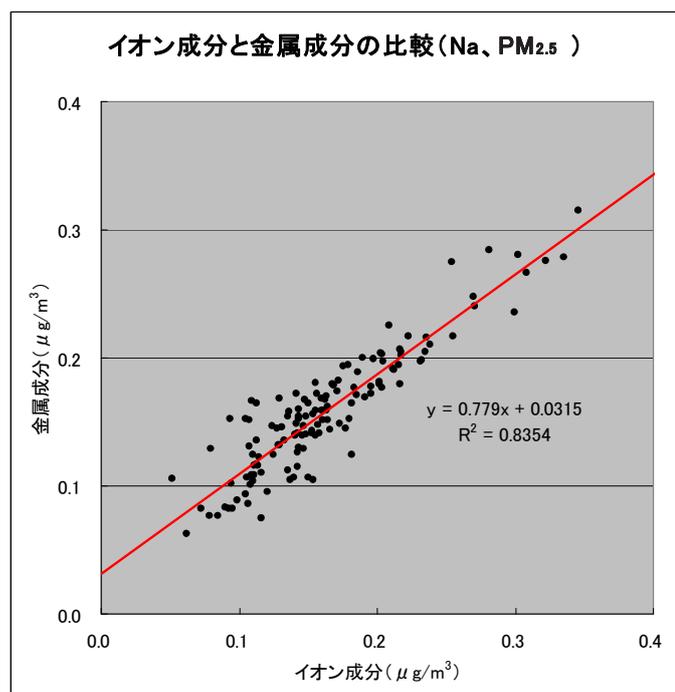
成分	検出下限値未満のデータ数		
炭素成分	EC	0	
	OC	0	
イオン成分	NH ₄	0	
	Na	32	
	K	42	
	Mg	752	×
	Ca	33	
	Cl	158	
	NO ₃	1	
	SO ₄	0	
	金属成分 (短寿命)	Na(S)	1
		Mg(S)	805
Al(S)		38	
Cl(S)		210	×
K(S)		465	×
Ca(S)		684	×
Ti(S)		913	×
V(S)		1	
Mn(S)		0	
Cu(S)		468	×
I(S)		21	
金属成分 (中長寿命)	Sc(L)	25	
	Cr(L)	13	
	Fe(L)	2	
	Co(L)	37	×
	Ni(L)	136	×
	Zn(L)	5	
	As(L)	0	
	Se(L)	4	
	Br(L)	1	
	Rb(L)	135	×
	Sr(L)	134	×
	Mo(L)	98	×
	Ag(L)	72	×
	Cd(L)	136	×
	Sb(L)	0	
	Cs(L)	101	×
	Ba(L)	126	×
	La(L)	0	
	Ce(L)	81	×
	Sm(L)	85	×
	Eu(L)	136	×
	Au(L)	134	×
	K(L)	22	
W(L)	41	×	

② イオン成分と金属成分のどちらを使用するか

ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、塩素は、イオン成分および金属成分として測定されているので、どちらを解析に使用するかを検討した。検出下限値未満となったデータ数のチェックにより、マグネシウムはいずれも使用不可、カルシウムと塩素はイオン成分に決定、したがって、ナトリウムとカリウムについて、検討を行った。

成分	イオン	金属(短寿命)	金属(中長寿命)
Na	○	○	—
K	○	×	○
Mg	×	×	—
Ca	○	×	—
Cl	○	×	—

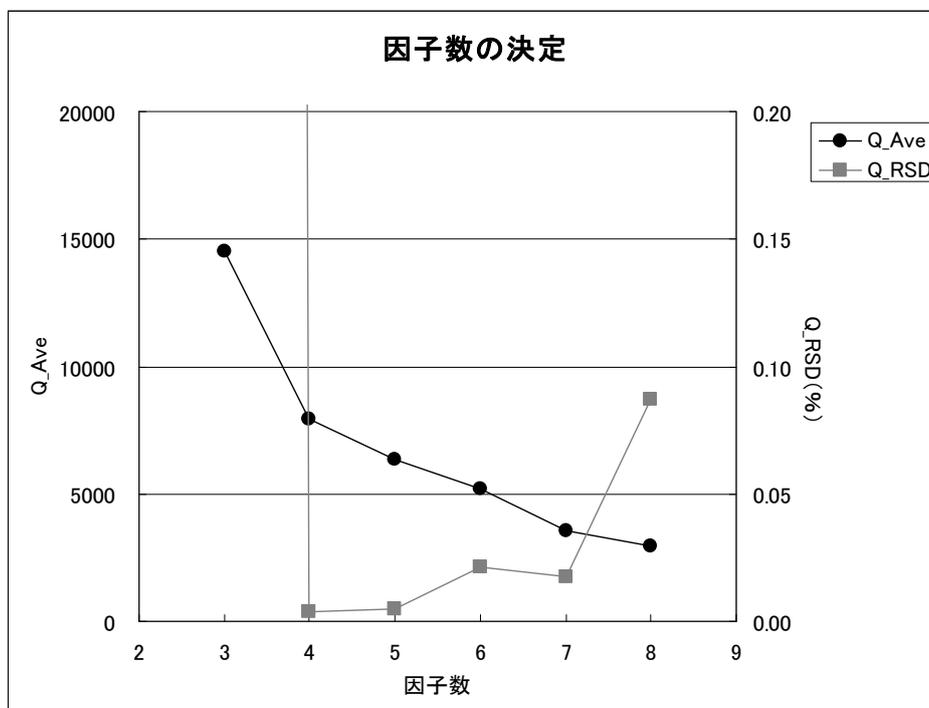
ナトリウムはイオン成分が金属成分に比べて高い傾向がみられたため(非水溶性成分も中性子放射化分析では測定されるため、金属成分がイオン成分に比べて高くなると考えられるが、本調査ではイオン成分の方が高かった)、カリウムは金属成分のデータに異常と思われるものがあったため(楕円で示した部分)、いずれもイオン成分を使用した。



2-2 PMF 法による計算

2-2-1 因子数の決定

各因子数について、10 回ずつ計算を行った結果、Q 値の平均 (Q_Ave) は因子数が大きくなるほど小さくなり、ばらつき (Q_RSD) は因子数が 4 と 5 のとき、小さくなった。そこで、因子数を 5 とした。なお、使用したソフトは EPA PMF 3.0 である。



2-2-2 大気環境データの誤差評価

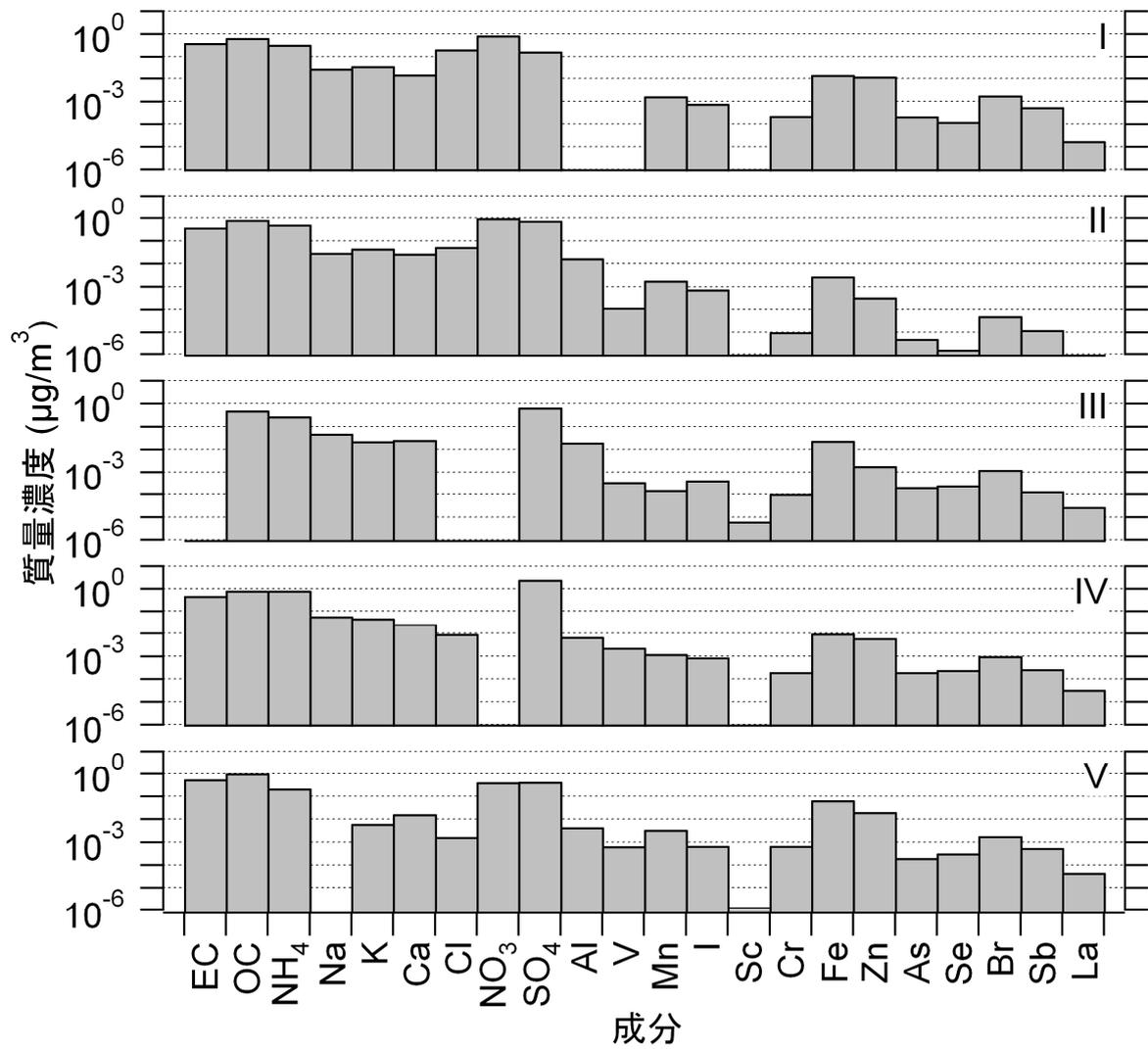
各測定値の誤差の評価を行った。測定値を C_i 、各成分の測定値の幾何平均を M 、幾何標準偏差を σ とおく。 $Cr = C_i/M$ を求め、

- $Cr \geq \sigma^2$ のとき、誤差 5%、
- $\sigma^2 > Cr \geq \sigma$ のとき、誤差 10%、
- $\sigma > Cr \geq \sigma^{-1}$ のとき、誤差 15%、
- $\sigma^{-1} > Cr \geq \sigma^{-2}$ のとき、誤差 20%、
- $Cr < \sigma^{-2}$ のとき、誤差 25%

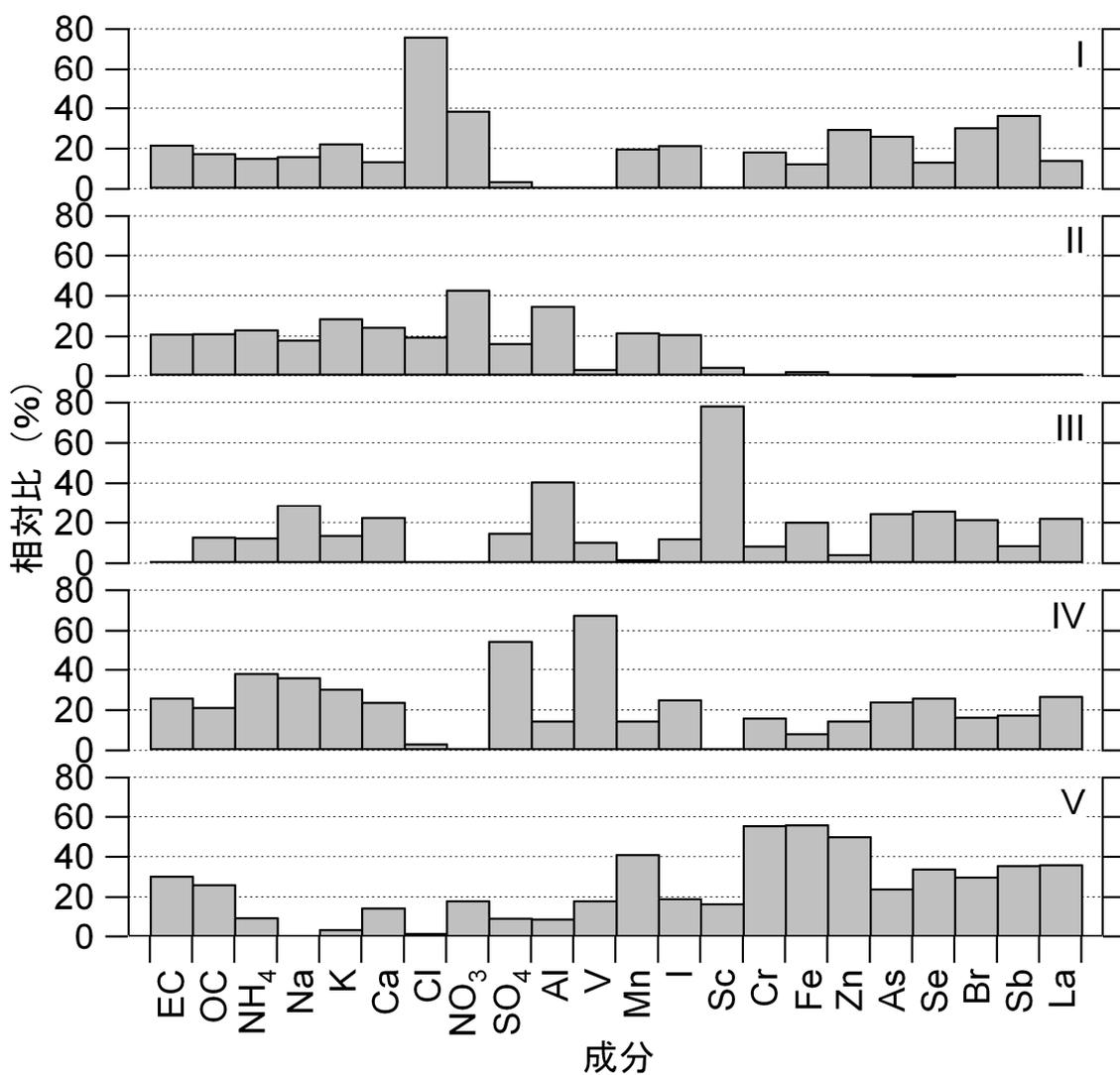
とした。

2-2-3 計算結果

① 各因子における成分を質量濃度で表示。



② 成分を相対比で表示（各成分について、因子 I から V までの合計が 100%になる）。



2-2-4 因子の由来

① 各因子の寄与

- ・一般環境と道路沿道の比較

	I	II	III	IV	V
一般環境(23区)	1.21	0.76	1.19	1.09	1.02
一般環境(多摩)	0.58	1.06	0.97	0.86	0.70
一般環境	0.93	0.89	1.09	0.98	0.88
道路沿道(23区)	1.22	0.97	0.92	1.09	1.27
道路沿道(多摩)	0.84	1.38	0.84	0.89	0.89
道路沿道	1.08	1.12	0.89	1.02	1.13
道路沿道/一般環境	1.16	1.25	0.81	1.03	1.29

- ・季節変動

	I	II	III	IV	V
春季	0.10	0.71	1.51	0.94	1.33
夏季	-0.07	0.03	0.27	2.73	0.84
秋季	2.60	0.97	0.49	0.21	1.37
冬季	1.39	2.24	1.60	0.39	0.41

② 各因子におけるイオンバランス

	I	II	III	IV	V
陽イオン(neq/m ³)	21.2	31.9	19.0	51.1	12.9
陰イオン(neq/m ³)	23.2	32.4	14.0	51.5	15.7
陰イオン/陽イオン	1.10	1.02	0.74	1.01	1.22
Naイオン(neq/m ³)	1.16	1.31	2.07	2.58	0.00
Clイオン(neq/m ³)	5.87	1.53	0.00	0.26	0.05
Clイオン/Naイオン	5.04	1.17	0.00	0.10	-

③ 各因子の由来の推定

・因子Ⅰ

塩素（76.2%）の比が高い。また、カリウム（22.6%）の比も比較的高くなっている。野焼きが多く行われる秋季に寄与が大きいので、バイオマス燃焼に由来すると推定される。

・因子Ⅱ

硝酸の比が43.0%と高く、塩素も19.8%となっている。寄与は夏季が小さく、冬季が大きいことから二次生成（硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム）に由来すると推定される。イオンバランスも1に近くなっている。また、ナトリウムと塩素のバランスが比較的よいことから、海塩粒子にも由来すると推定される。

・因子Ⅲ

カルシウム（22.8%）やアルミニウム（40.8%）の比が高いことから土壌・道路粉じん由来すると推定される。

・因子Ⅳ

硫酸（54.9%）の比が高く、寄与は夏季が大きいことから二次生成（硫酸アンモニウム）に由来すると推定される。イオンバランスも1に近い。また、バナジウムの比が67.7%と高いことから重油燃焼にも由来すると推定される。

・因子Ⅴ

一般環境に比べて、道路沿道における寄与が大きく、元素状炭素（30.7%）の比も高いので、自動車排出ガスに由来すると推定される。また、マンガン（41.3%）に代表される金属の比が高いことから鉄鋼にも由来すると推定される。

2-2-5 因子の寄与割合

各因子の寄与割合は、平均でPM_{2.5}の秤量質量濃度（21.0μg/m³）に対して、

- ・ 因子Ⅰ：13.0%
- ・ 因子Ⅱ：17.0%
- ・ 因子Ⅲ：7.5%
- ・ 因子Ⅳ：22.6%
- ・ 因子Ⅴ：12.9%

であった（大気環境調査におけるその他の成分は含まれない）。

第3章 PMF法2—季節や地点により分類したデータへの適用

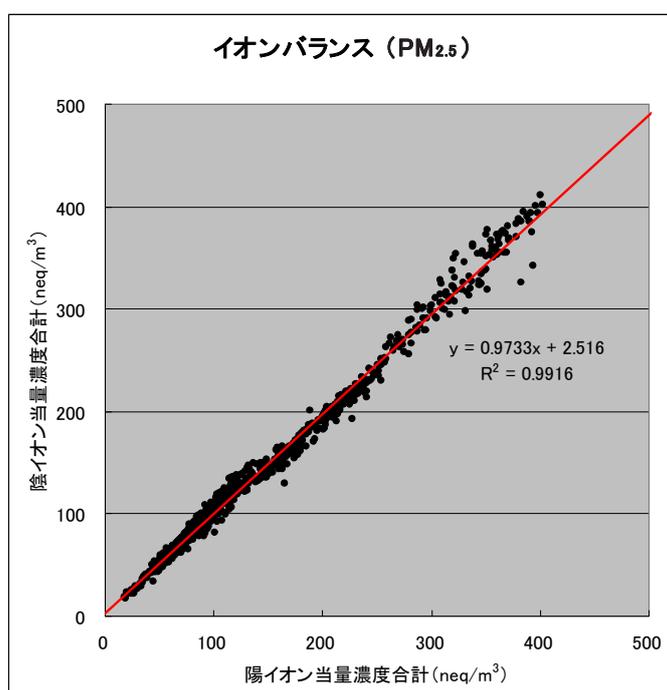
3-1 大気環境データのスクリーニング

3-1-1 大気環境データ

平成20年度のPM_{2.5}調査結果を使用する。対象とする成分は、1日ごとのデータが得られている炭素成分（炭素フラクション）、イオン成分、金属成分（短寿命）とした。

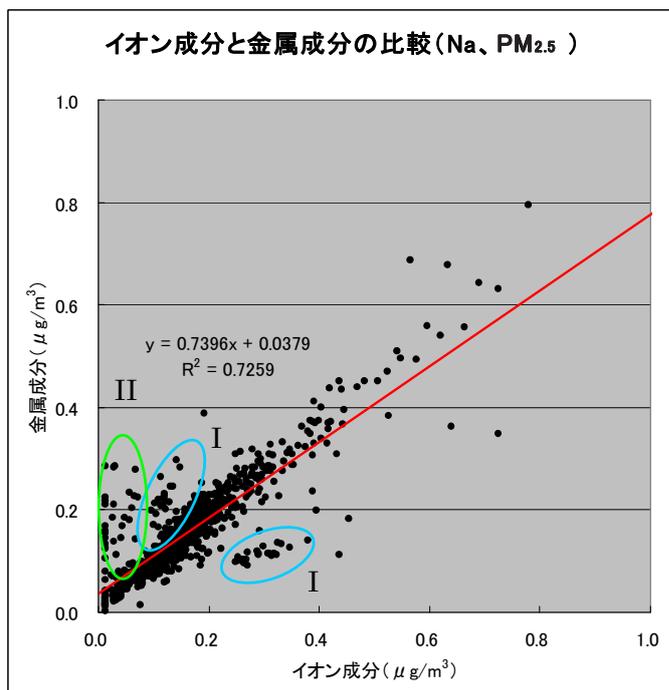
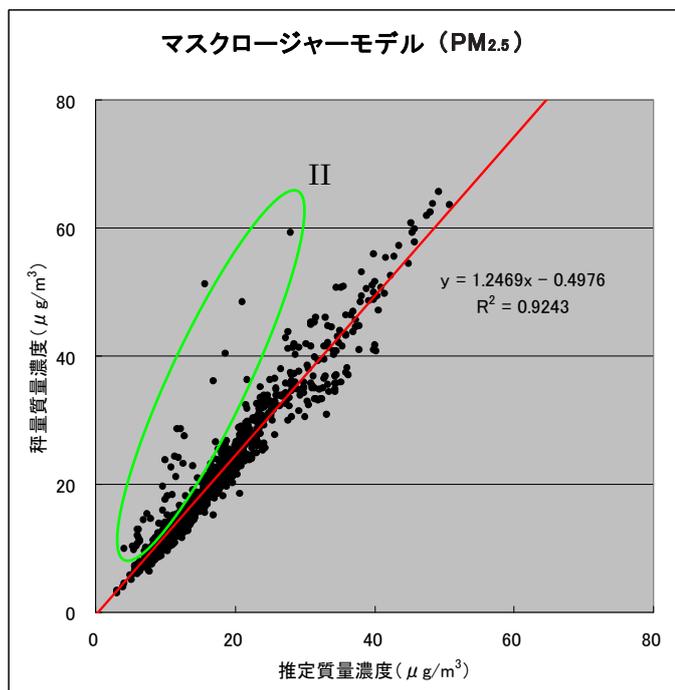
3-1-2 イオンバランスによるチェック

イオンバランスによるチェックを行った結果、特に問題となるようなデータはなかった。



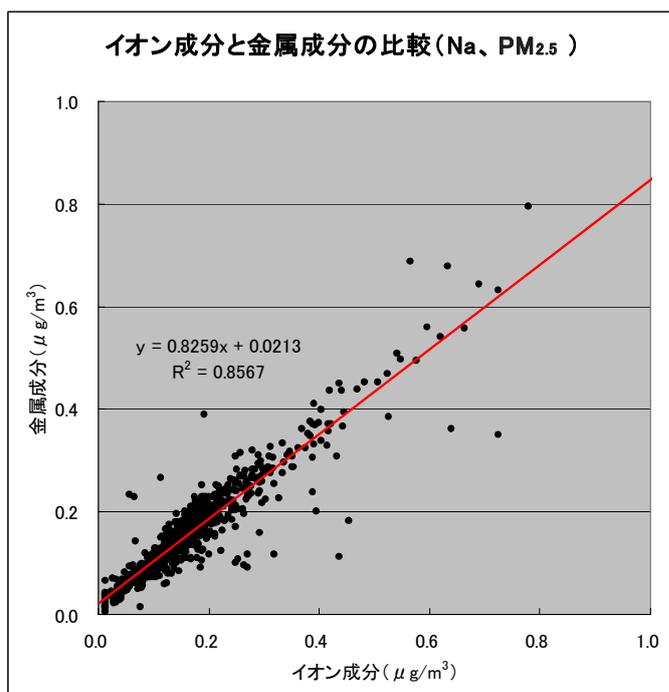
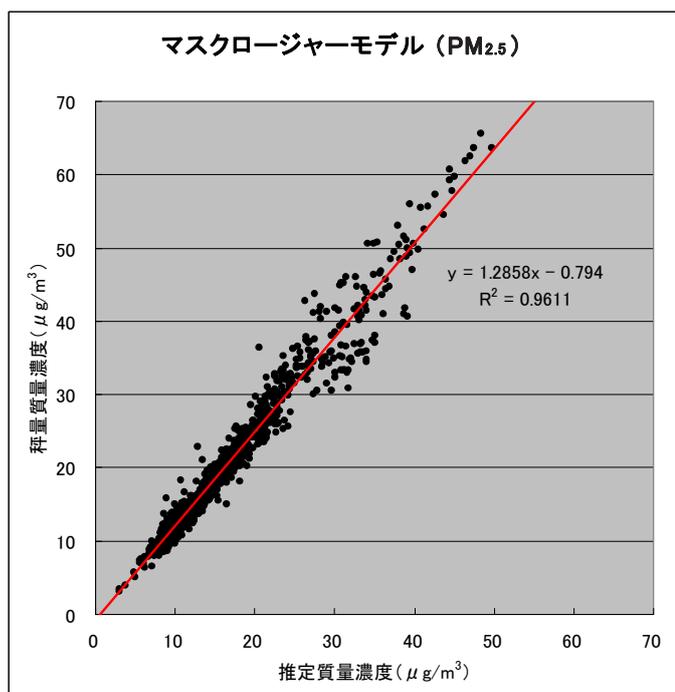
3-1-3 マスクロージャーモデル、イオン成分と金属成分の比較によるチェック

マスクロージャーモデルにより推定された質量濃度と秤量質量濃度の相関、ナトリウムについて、イオン成分と金属成分の相関を調べ、大きくはずれたデータを解析の対象から除いた。



I : 11/9-10、2/7-8 全データ

II : マスクロージャーモデルにより推定された質量濃度に対する秤量質量濃度の比が 1.8 以上となったデータ



3-1-4 季節および地点によるデータの分類

データを季節ごとに分け、さらに道路沿道と一般環境に分けた（8つのグループに分類）。ただし、下連雀は他の道路沿道に比べて元素状炭素の濃度が低いことから、一般環境に分類した。

3-1-5 使用する成分の検討

① 検出下限値未満となったデータ数のチェック

分類された8つのグループそれぞれについて、検出下限値未満のデータが2割以上であった成分（炭素フラクションは0以下となったデータ数をチェックした）は解析に使用しなかった。

② イオン成分と金属成分のどちらを使用するか

ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、塩素は、イオン成分および金属成分として測定されているので、どちらを解析に使用するかを、検出下限値未満となったデータ数のチェックにより決定した。その結果、カリウム、カルシウム、塩素はイオン成分に決定（金属成分は使用不可）、マグネシウムはいずれも使用不可であった。ナトリウムはいずれも使用可能であるが、検出下限値未満となったデータの数に金属成分の方が少なかったため、こちらを使用することにした。なお、イオン成分と金属成分のどちらを使用するかについては、8つすべてのグループで共通とした。

検出下限値未満となったデータの数
(全データ数は853で、2割以上のものを使用不可とした。)

成分	イオン		金属	
Na	○	16	○	1
K	○	28	×	420
Mg	×	654	×	713
Ca	○	25	×	615
Cl	○	148	×	203

解析の対象とした成分一覧

成分	春、一般	春、道路	夏、一般	夏、道路	秋、一般	秋、道路	冬、一般	冬、道路
EC1-Pyro	○	○	○	○	○	○	○	○
EC2	○	○	○	○	○	○	○	○
OC1	×	×	×	×	○	○	○	○
OC2	○	○	○	○	○	○	○	○
OC3	○	○	○	○	○	○	○	○
OC4	○	○	○	○	○	○	○	○
Pyro	○	○	○	○	○	○	○	○
NH ₄	○	○	○	○	○	○	○	○
K	○	○	○	○	○	○	○	○
Ca	○	○	○	○	○	○	○	○
Cl	○	○	×	×	○	○	○	○
NO ₃	○	○	○	○	○	○	○	○
SO ₄	○	○	○	○	○	○	○	○
Na(S)	○	○	○	○	○	○	○	○
Al(S)	○	○	○	○	○	○	○	○
V(S)	○	○	○	○	○	○	○	○
Mn(S)	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu(S)	×	×	×	×	×	○	×	○
I(S)	○	○	○	○	○	○	○	○
データ数	134	96	136	95	119	69	120	84

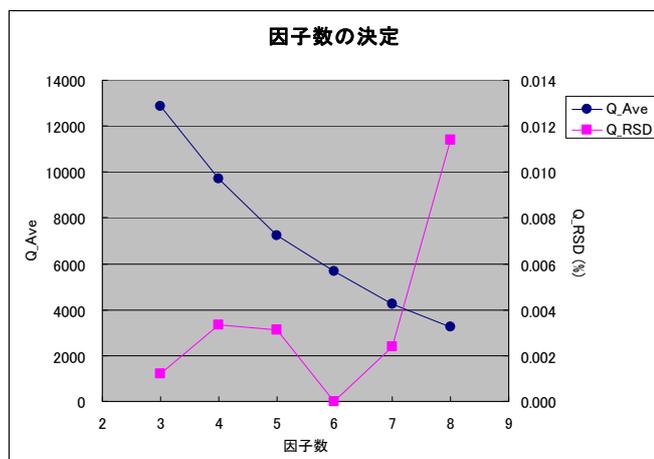
検出下限値未満のデータについては、検出下限値の 1/2 を使用した。冬季の一般環境と道路沿道の OC1 で、0 以下となったデータについては、他の成分との相関により（最も相関のよかった成分を使用。一般環境は NO₃、道路沿道は OC）値を推定した。

3-2 PMF 法による計算

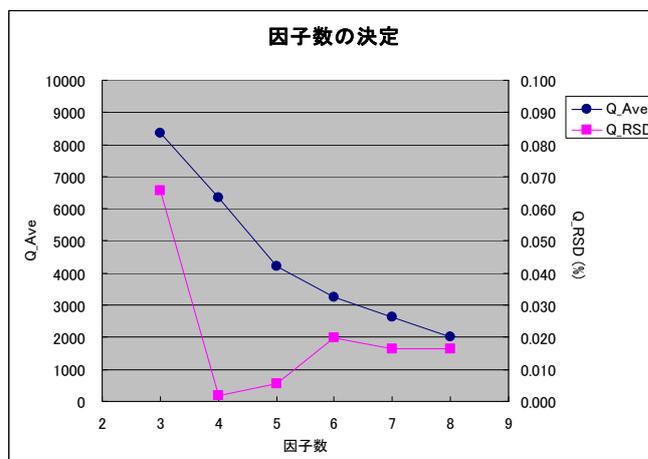
3-2-1 因子数の決定

因子数 3 から 8 までについて、それぞれ 10 回ずつ計算を行った。その結果、Q 値の平均 (Q_Ave) は因子数が大きくなるほど小さくなった。また、ばらつき (Q_RSD) も小さくなるように (0.01% 以下)、因子数を決定した。なお、使用したソフトは EPA PMF 3.0 である。

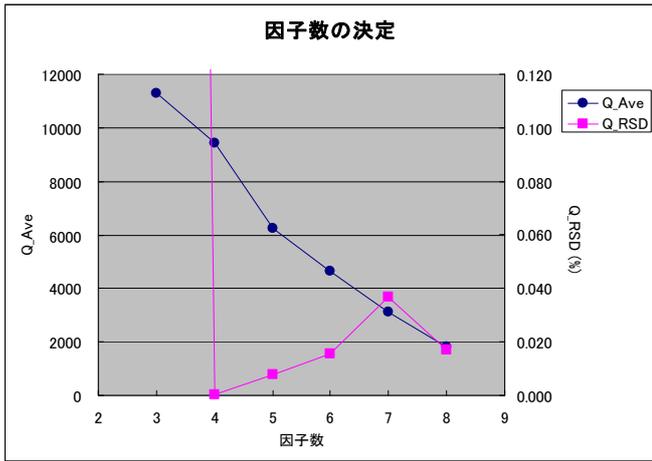
春季、一般環境 (因子数 6)



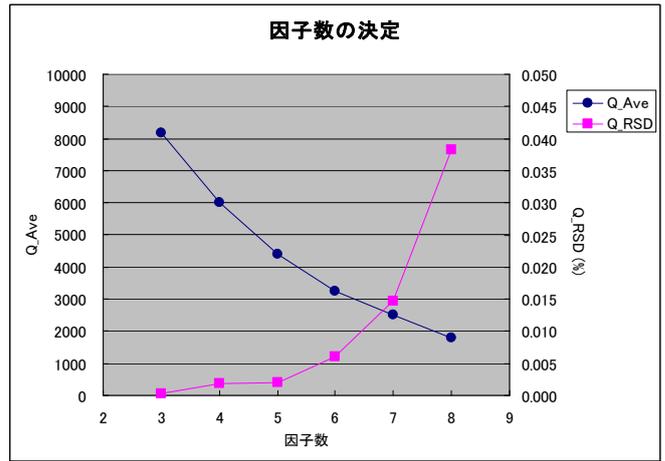
春季、道路沿道 (因子数 5)



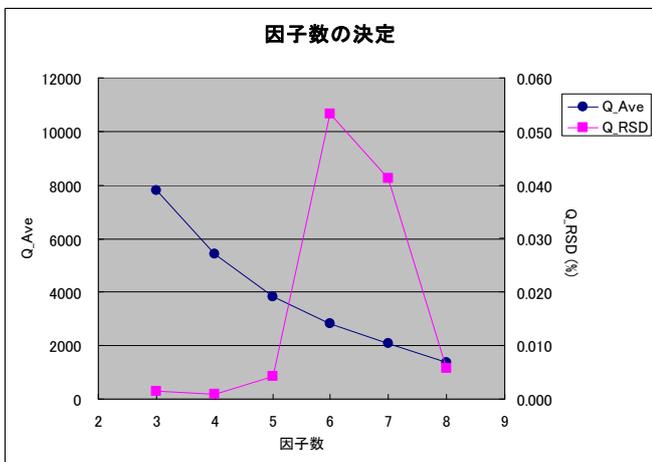
夏季、一般環境 (因子数 5)



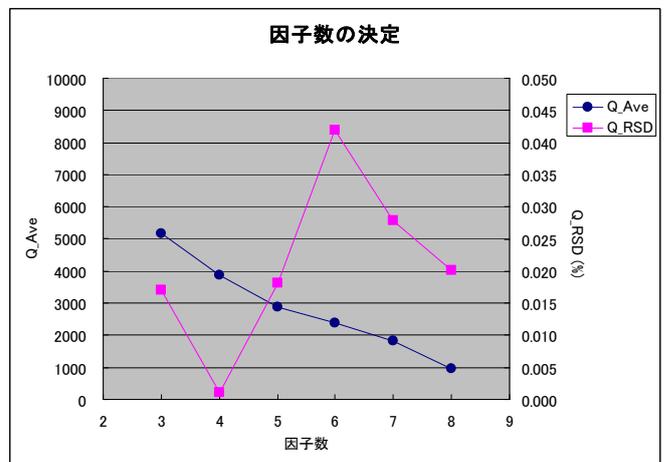
夏季、道路沿道 (因子数 5)



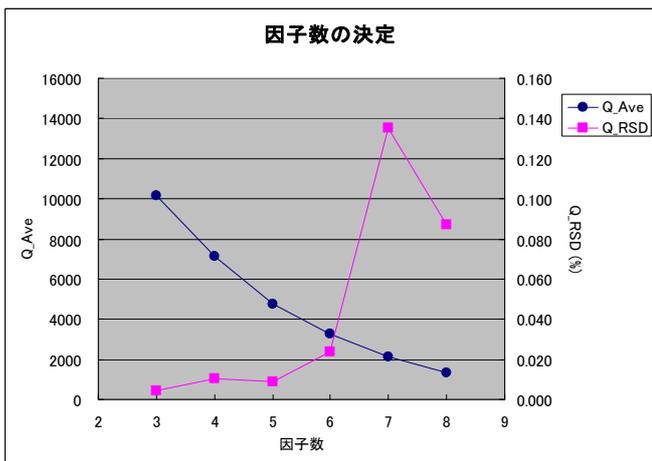
秋季、一般環境 (因子数 5)



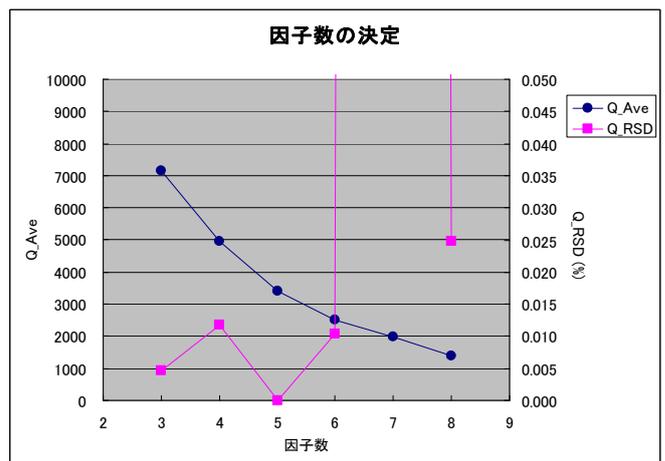
秋季、道路沿道 (因子数 4)



冬季、一般環境 (因子数 5)



冬季、道路沿道 (因子数 5)

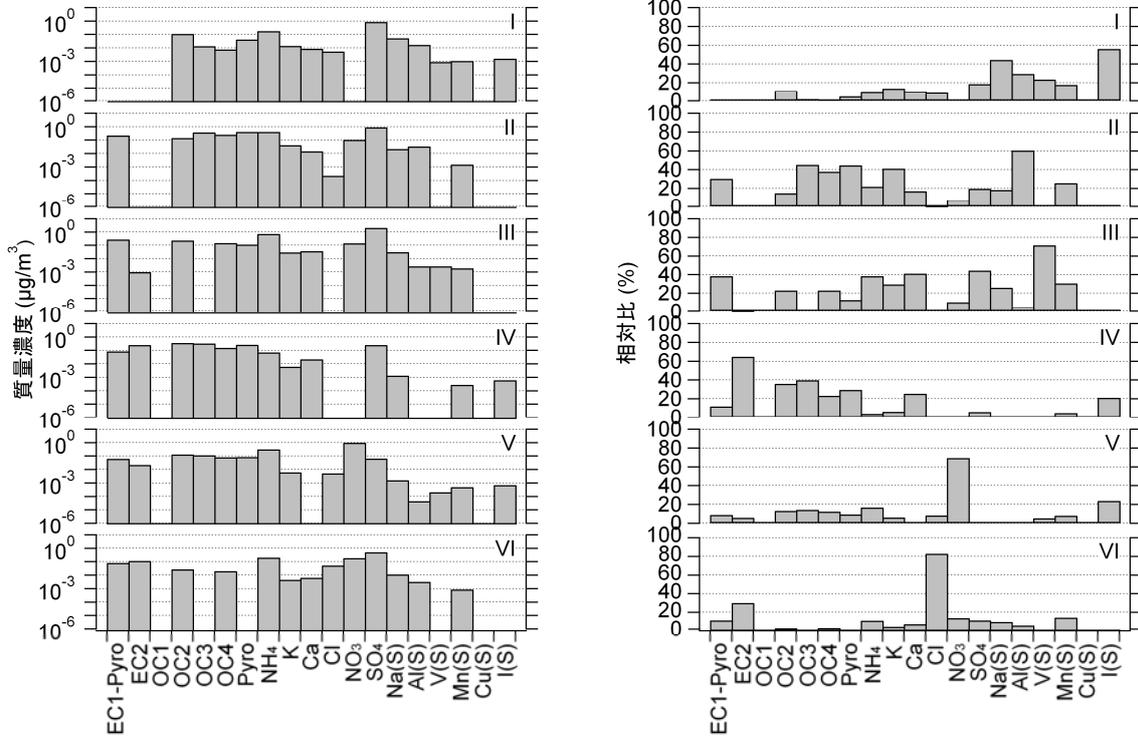


3-2-2 大気環境データの誤差評価
2-2-2 と同じ。

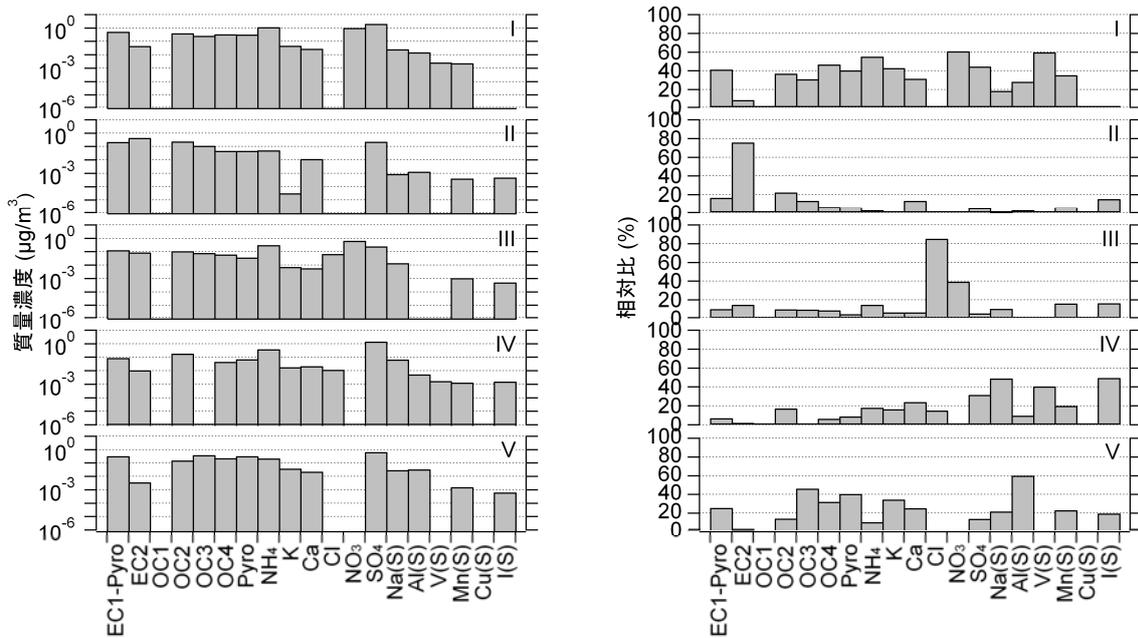
3-2-3 計算結果

グループごとに結果を示す。左側が各因子の成分を質量濃度で表示したもので、右側が成分を相対比で表示したものである（それぞれの成分について、各因子の合計が100%になる）。

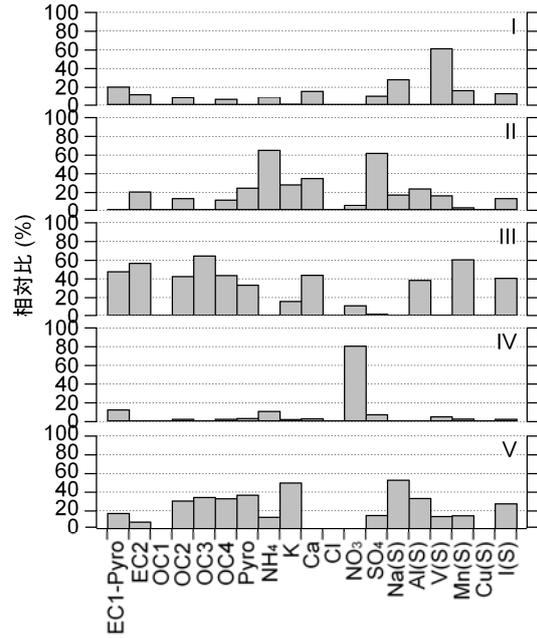
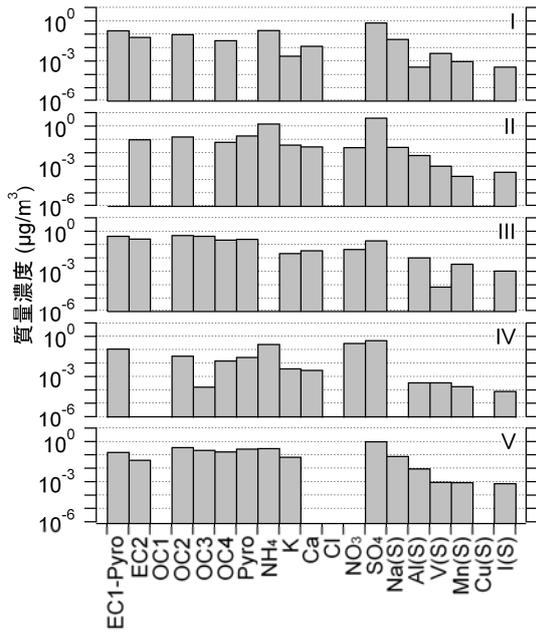
春季、一般環境



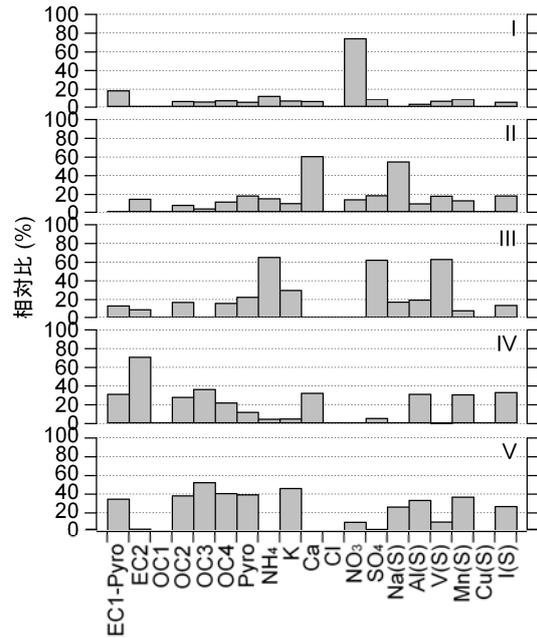
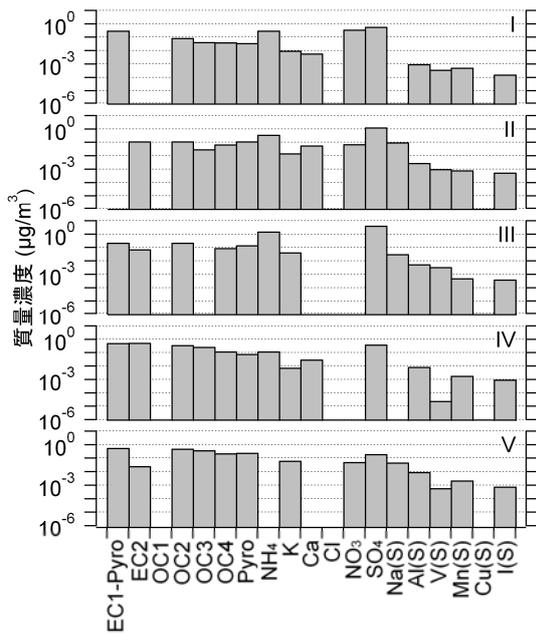
春季、道路沿道



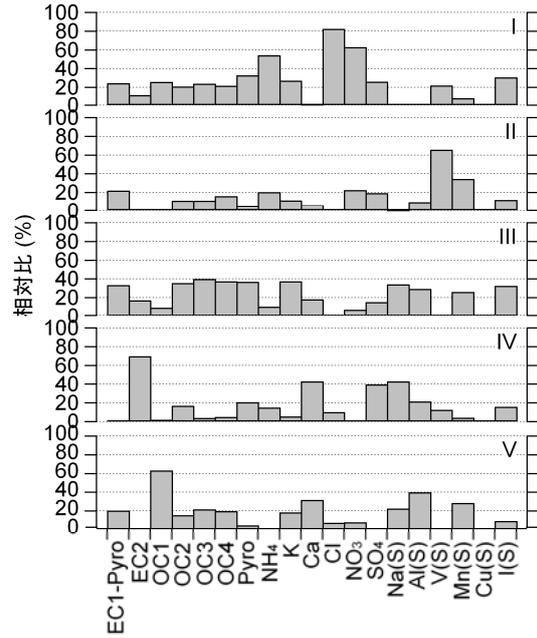
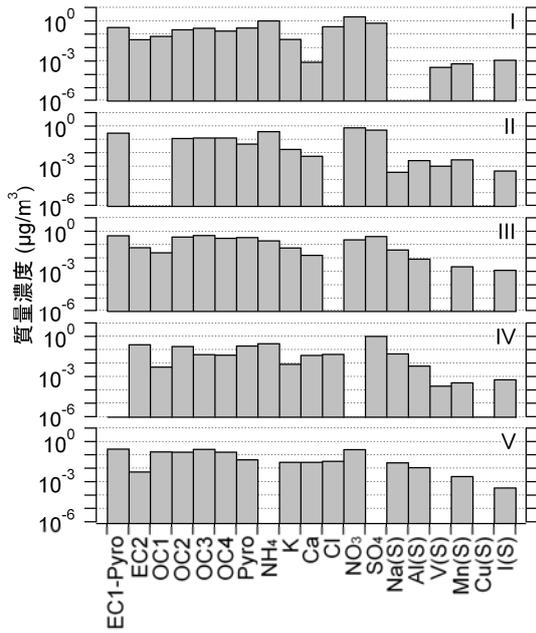
夏季、一般環境



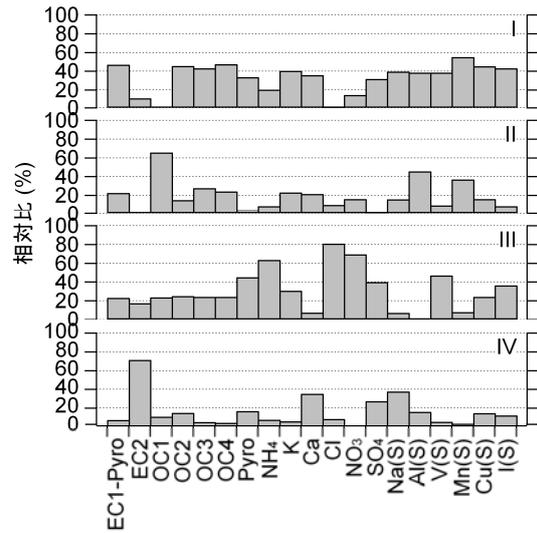
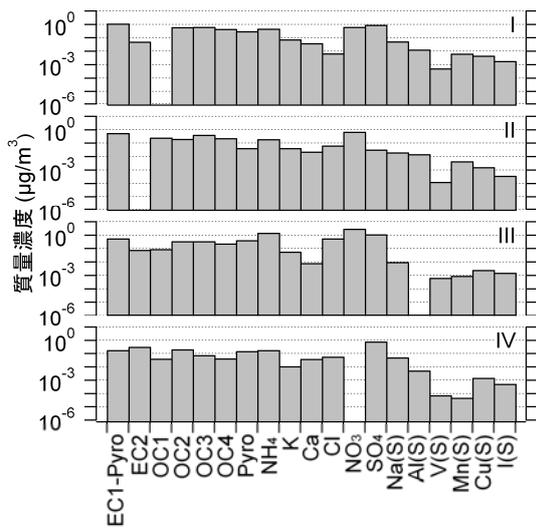
夏季、道路沿道



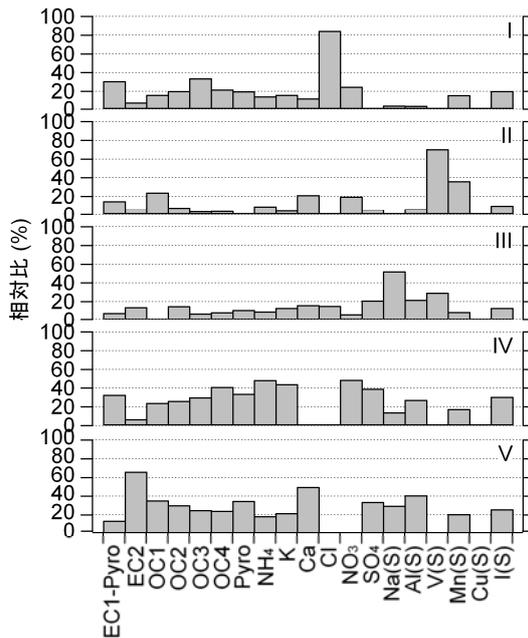
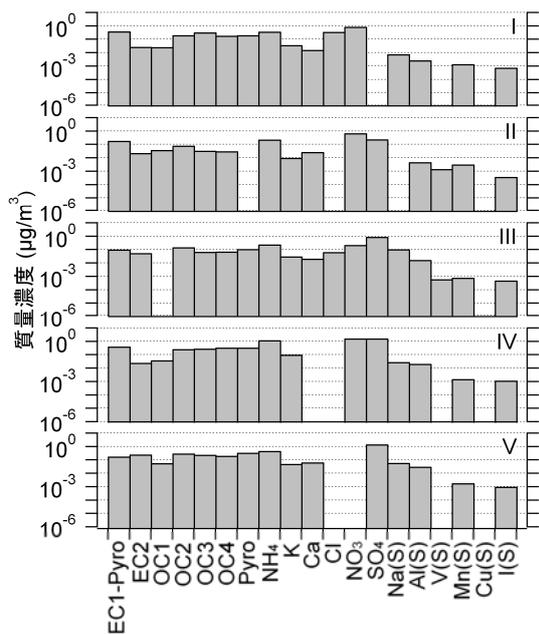
秋季、一般環境



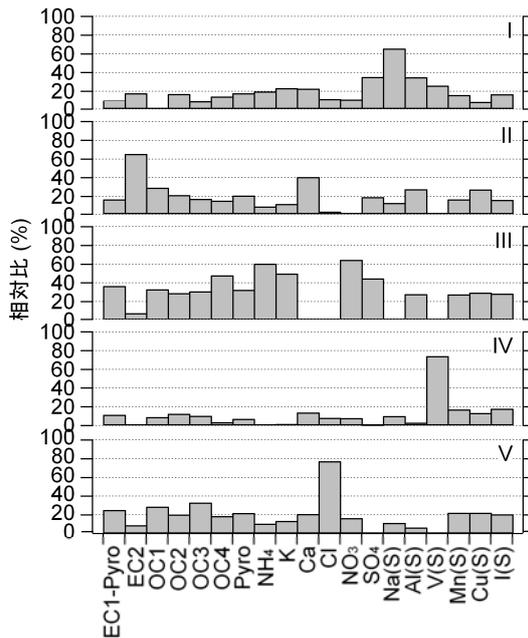
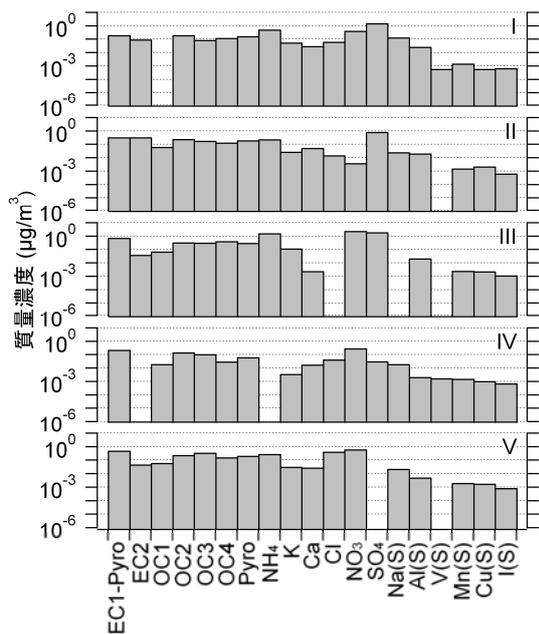
秋季、道路沿道



冬季、一般環境



冬季、道路沿道



3-2-4 因子の由来および寄与割合

8つのグループそれぞれについて、因子の由来を推定し、寄与割合（PM_{2.5}の秤量質量濃度に対する割合）を計算した。

因子の由来を推定する際、指標とした各発生源の元素は、

- ・ 土壌・道路粉じん：Al、Ca、(Na)
 - ・ 海塩粒子：Na、(Cl)
 - ・ 鉄鋼：Mn
 - ・ 重油燃焼：V
 - ・ バイオマス燃焼：K、(Na、Pyro)
 - ・ 自動車排出ガス：EC1、EC2
 - ・ 二次生成：NH₄、Cl、NO₃、SO₄
- である。

PMF法による計算結果

春季、一般環境											
18.0 μg/m ³											
成分	因子 I	因子 II	因子 III	因子 IV	因子 V	因子 VI	因子 I	因子 II	因子 III		
EC1-Pyro	0.0	30.2	38.3	11.7	11.7	64.4	8.7	5.6	29.7	8.7	
EC2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	12.8	21.2	48.2	17.9	
OC1	-	-	-	-	-	-	8.6	14.0	43.1	3.0	
OC2	11.1	14.6	22.7	0.0	31.2	2.8	21.0	22.0	33.4	0.0	
OC3	1.6	44.9	0.0	39.5	0.0	34.9	25.8	0.0	9.2	1.9	
OC4	1.2	37.7	22.7	23.1	0.0	33.7	21.0	11.2	35.4	16.9	
Pyro	4.6	44.4	12.6	29.2	3.0	3.0	23.8	11.0	39.9	3.7	
NH ₄	9.3	21.6	38.1	3.8	16.4	10.8	21.6	16.1	37.4	4.9	
K	13.6	41.0	29.2	5.9	6.0	4.4	32.8	5.0	36.9	20.7	
Ca	9.9	16.8	41.0	25.1	0.0	7.2	54.3	20.4	10.3	10.3	
Cl	8.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	27.2	11.5	37.5	5.5	
NO ₂	0.0	7.4	0.0	8.3	82.7	0.0	82.5	0.0	0.0	10.1	
SO ₂	18.4	19.5	44.1	5.6	1.4	11.0	62.8	22.6	6.9	0.0	
Na(S)	44.2	18.2	25.8	1.1	1.3	9.5	26.0	19.3	15.1	39.5	
Al(S)	29.3	60.2	4.7	0.0	0.1	5.7	0.0	0.3	34.2	43.8	
V(S)	23.4	0.0	71.3	0.0	5.2	0.0	22.0	65.7	0.0	12.4	
Mn(S)	17.6	25.4	30.4	4.6	7.9	14.2	7.3	34.4	26.0	4.0	
Cu(S)	-	-	-	-	-	-	30.5	11.9	32.5	15.7	
I(S)	55.7	0.0	0.0	20.8	23.5	0.0	30.5	11.9	32.5	15.7	
香与割合	7.0	15.6	20.2	9.6	10.0	6.6	26.7	11.4	14.2	10.4	
因子の由来 (推定)	海塩粒子	ハイオマス 土壌・ 道路粉じん	自動車 (EC1) 重油燃焼 鉄鋼	自動車 (EC2)	二次生成 (NO _x)	二次生成 (CO)	二次生成 (CO) 二次生成 (NO _x) 二次生成 (SO ₂)	重油燃焼 鉄鋼	自動車 (EC1) ハイオマス	自動車 (EC2) 海塩粒子	土壌・ 道路粉じん

夏季、一般環境											
19.7 μg/m ³											
成分	因子 I	因子 II	因子 III	因子 IV	因子 V	因子 I	因子 II	因子 III	因子 IV		
EC1-Pyro	21.0	0.0	48.2	12.9	17.9	24.4	22.0	33.4	0.0	20.2	
EC2	12.8	21.2	57.2	0.0	8.7	11.6	0.0	17.1	69.7	11.6	
OC1	-	-	-	-	-	25.8	0.0	9.2	1.9	63.1	
OC2	8.6	14.0	43.1	3.0	31.2	21.0	11.2	35.4	16.9	15.4	
OC3	1.6	44.9	0.0	39.5	0.0	23.8	11.0	39.9	3.7	21.6	
OC4	1.2	37.7	22.7	23.1	3.0	21.6	16.1	37.4	4.9	19.9	
Pyro	4.6	44.4	12.6	29.2	3.0	32.8	5.0	36.9	20.7	4.7	
NH ₄	9.3	21.6	38.1	3.8	16.4	54.3	20.4	10.3	10.3	10.3	
K	13.6	41.0	29.2	5.9	6.0	27.2	11.5	37.5	5.5	18.4	
Ca	9.9	16.8	41.0	25.1	0.0	54.3	20.4	10.3	10.3	10.3	
Cl	8.7	0.0	0.0	8.3	82.7	82.5	0.0	0.0	10.1	7.4	
NO ₂	0.0	7.4	0.0	6.9	12.0	62.8	22.6	6.9	0.0	7.7	
SO ₂	18.4	19.5	44.1	5.6	1.4	26.0	19.3	15.1	39.5	0.0	
Na(S)	44.2	18.2	25.8	1.1	1.3	0.0	0.3	34.2	43.8	22.8	
Al(S)	29.3	60.2	4.7	0.0	0.1	0.0	9.3	29.2	21.3	39.9	
V(S)	23.4	0.0	71.3	0.0	5.2	22.0	65.7	0.0	12.4	0.0	
Mn(S)	17.6	25.4	30.4	4.6	7.9	7.3	34.4	26.0	4.0	28.4	
Cu(S)	-	-	-	-	-	30.5	11.9	32.5	15.7	9.3	
I(S)	55.7	0.0	0.0	20.8	23.5	30.5	11.9	32.5	15.7	9.3	
香与割合	7.0	15.6	20.2	9.6	10.0	26.7	11.4	14.2	10.4	7.0	
因子の由来 (推定)	海塩粒子	ハイオマス 土壌・ 道路粉じん	自動車 (EC1) 重油燃焼 鉄鋼	自動車 (EC2)	二次生成 (NO _x)	二次生成 (CO)	二次生成 (CO) 二次生成 (NO _x) 二次生成 (SO ₂)	重油燃焼 鉄鋼	自動車 (EC1) ハイオマス	自動車 (EC2) 海塩粒子	土壌・ 道路粉じん

秋季、一般環境											
22.2 μg/m ³											
成分	因子 I	因子 II	因子 III	因子 IV	因子 V	因子 I	因子 II	因子 III	因子 IV		
EC1-Pyro	24.4	22.0	33.4	0.0	20.2	24.4	22.0	33.4	0.0	20.2	
EC2	11.6	0.0	17.1	69.7	11.6	11.6	0.0	17.1	69.7	11.6	
OC1	25.8	0.0	9.2	1.9	63.1	25.8	0.0	9.2	1.9	63.1	
OC2	21.0	11.2	35.4	16.9	15.4	21.0	11.2	35.4	16.9	15.4	
OC3	23.8	11.0	39.9	3.7	21.6	23.8	11.0	39.9	3.7	21.6	
OC4	21.6	16.1	37.4	4.9	19.9	21.6	16.1	37.4	4.9	19.9	
Pyro	32.8	5.0	36.9	20.7	4.7	32.8	5.0	36.9	20.7	4.7	
NH ₄	54.3	20.4	10.3	10.3	10.3	54.3	20.4	10.3	10.3	10.3	
K	27.2	11.5	37.5	5.5	18.4	27.2	11.5	37.5	5.5	18.4	
Ca	0.9	6.3	18.1	42.8	31.8	0.9	6.3	18.1	42.8	31.8	
Cl	82.5	0.0	0.0	10.1	7.4	82.5	0.0	0.0	10.1	7.4	
NO ₂	62.8	22.6	6.9	0.0	7.7	62.8	22.6	6.9	0.0	7.7	
SO ₂	26.0	19.3	15.1	39.5	0.0	26.0	19.3	15.1	39.5	0.0	
Na(S)	0.0	0.3	34.2	43.8	22.8	0.0	0.3	34.2	43.8	22.8	
Al(S)	0.0	9.3	29.2	21.3	39.9	0.0	9.3	29.2	21.3	39.9	
V(S)	22.0	65.7	0.0	12.4	0.0	22.0	65.7	0.0	12.4	0.0	
Mn(S)	7.3	34.4	26.0	4.0	28.4	7.3	34.4	26.0	4.0	28.4	
Cu(S)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
I(S)	30.5	11.9	32.5	15.7	9.3	30.5	11.9	32.5	15.7	9.3	
香与割合	26.7	11.4	14.2	10.4	7.0	26.7	11.4	14.2	10.4	7.0	
因子の由来 (推定)	二次生成 (CO) 二次生成 (NO _x) 二次生成 (SO ₂)	二次生成 (CO) 二次生成 (NO _x) 二次生成 (SO ₂)	二次生成 (CO) 二次生成 (NO _x) 二次生成 (SO ₂)	自動車 (EC1) ハイオマス	自動車 (EC2) 海塩粒子	土壌・ 道路粉じん	二次生成 (CO) 二次生成 (NO _x) 二次生成 (SO ₂)	重油燃焼 鉄鋼	自動車 (EC1) ハイオマス	自動車 (EC2) 海塩粒子	土壌・ 道路粉じん

冬季、一般環境											
21.1 μg/m ³											
成分	因子 I	因子 II	因子 III	因子 IV	因子 V	因子 I	因子 II	因子 III	因子 IV		
EC1-Pyro	31.0	14.8	14.8	0.0	13.7	31.0	14.8	14.8	0.0	13.7	
EC2	7.0	5.9	5.9	14.2	7.8	7.0	5.9	5.9	14.2	7.8	
OC1	16.2	24.0	24.0	0.0	66.6	16.2	24.0	24.0	0.0	66.6	
OC2	20.2	8.0	8.0	15.1	30.6	20.2	8.0	8.0	15.1	30.6	
OC3	34.0	3.6	3.6	7.2	35.4	34.0	3.6	3.6	7.2	35.4	
OC4	21.9	3.7	3.7	4.1	24.4	21.9	3.7	3.7	4.1	24.4	
Pyro	20.1	0.0	0.0	11.1	33.8	20.1	0.0	0.0	11.1	33.8	
NH ₄	14.5	9.2	9.2	9.4	18.6	14.5	9.2	9.2	9.4	18.6	
K	16.2	4.3	4.3	13.4	22.0	16.2	4.3	4.3	13.4	22.0	
Ca	12.5	21.3	21.3	16.2	0.0	12.5	21.3	21.3	16.2	0.0	
Cl	84.6	0.0	0.0	15.4	0.0	84.6	0.0	0.0	15.4	0.0	
NO ₂	25.0	19.9	19.9	6.4	48.7	25.0	19.9	19.9	6.4	48.7	
SO ₂	0.0	5.6	5.6	21.1	34.0	0.0	5.6	5.6	21.1	34.0	
Na(S)	3.9	0.0	0.0	52.2	14.2	3.9	0.0	0.0	52.2	14.2	
Al(S)	3.6	6.2	6.2	21.9	27.3	3.6	6.2	6.2	21.9	27.3	
V(S)	0.0	70.5	70.5	29.5	0.0	0.0	70.5	70.5	29.5	0.0	
Mn(S)	16.1	36.4	36.4	9.0	17.6	16.1	36.4	36.4	9.0	17.6	
Cu(S)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
I(S)	20.2	10.0	10.0	13.2	26.0	20.2	10.0	10.0	13.2	26.0	
香与割合	13.8	7.3	7.3	10.0	29.6	13.8	7.3	7.3	10.0	29.6	
因子の由来 (推定)	二次生成 (CO) 二次生成 (NO _x) 二次生成 (SO ₂)	二次生成 (CO) 二次生成 (NO _x) 二次生成 (SO ₂)	二次生成 (CO) 二次生成 (NO _x) 二次生成 (SO ₂)	自動車 (EC1) ハイオマス	自動車 (EC2) 海塩粒子	土壌・ 道路粉じん	二次生成 (CO) 二次生成 (NO _x) 二次生成 (SO ₂)	重油燃焼 鉄鋼	自動車 (EC1) ハイオマス	自動車 (EC2) 海塩粒子	土壌・ 道路粉じん

春季、道路沿道										
22.9 μg/m ³										
成分	因子 I	因子 II	因子 III	因子 IV	因子 V	因子 I	因子 II	因子 III	因子 IV	
EC1-Pyro	17.8	16.7	16.7	36.5	11.5	17.8	16.7	16.7	36.5	11.5
EC2	0.0	7.7	7.7	0.0	0.0	0.0	7.7	7.7	0.0	0.0
OC1	0.0	29.4	29.4	33.0	9.0	0.0	29.4	29.4	33.0	9.0
OC2	17.0	21.3	21.3	28.9	12.6	17.0	21.3	21.3	28.9	12.6
OC3	8.5	17.3	17.3	30.8	10.3	8.5	17.3	17.3	30.8	10.3
OC4	14.4	15.4	15.4	48.1	3.5	14.4	15.4	15.4	48.1	3.5
Pyro	17.8	21.0	21.0	32.5	6.9	17.8	21.0	21.0	32.5	6.9
NH ₄	19.8	9.1	9.1	60.5	0.0	19.8	9.1	9.1	60.5	0.0
K	23.3	11.8	11.8	49.9	1.5	23.3	11.8	11.8	49.9	1.5
Ca	22.8	40.6	40.6	1.8	13.8	22.8	40.6	40.6	1.8	13.8
Cl	11.7	2.8	2.8	0.0	8.1	11.7	2.8	2.8	0.0	8.1
NO ₂	11.2	0.1	0.1	64.4	7.9	11.2	0.1	0.1	64.4	7.9
SO ₂	35.2	19.3	19.3	44.8	0.7	35.2	19.3	19.3	44.8	0.7
Na(S)	65.7	12.9	12.9	0.0	10.0	65.7	12.9	12.9	0.0	10.0
Al(S)	35.0	27.6	27.6	28.0	2.9	35.0	27			

第4章 CMB法

4-1 大気環境データのスクリーニング

4-1-1 大気環境データ

平成20年度のPM_{2.5}調査結果を使用する。なお、金属成分（中長寿命）を含めるため、炭素成分、イオン成分、金属成分（短寿命）データは1週間分を平均した。

4-1-2 イオンバランス、マスクロージャーモデルによるチェック

2-1-2、2-1-3と同じ。国立の秋季後半のデータを解析からはずした。

4-1-3 使用する成分の検討

検出下限値未満のデータが2割以上であった成分は解析に使用しなかった。イオン成分および金属成分として測定されている成分について、どちらを解析に使用するか、検出下限値未満となったデータの数により検討した。有機炭素、アンモニウムイオン、硝酸イオン、硫酸イオン、塩化物イオンは二次生成に由来するため（一次粒子にも含まれる）、計算の際、フィッティングの対象としなかった。また、ヨウ素は発生源プロファイル（4-2を参照のこと）に含まれていなかった。この結果、EC、K（イオン）、Ca（イオン）、Na（金属）、Al、V、Mn、Sc、Cr、Fe、Zn、As、Se、Br、Sb、Laの16成分により計算を行った。

4-2 発生源プロファイル

4-2-1 発生源プロファイルの整理

環境省の調査などで使用されている発生源プロファイル（既存プロファイル）に含まれる7発生源（土壌・道路粉じん、海塩粒子、鉄鋼、重油燃焼、廃棄物焼却、自動車排出ガス、ブレーキ粉じん）について、東京都が行った平成20～21年度の発生源調査結果で更新可能か検討し、土壌・道路粉じんと廃棄物焼却を候補とした。また、新たな発生源として調査を行った植物質燃焼類（野焼き）の追加を検討した。

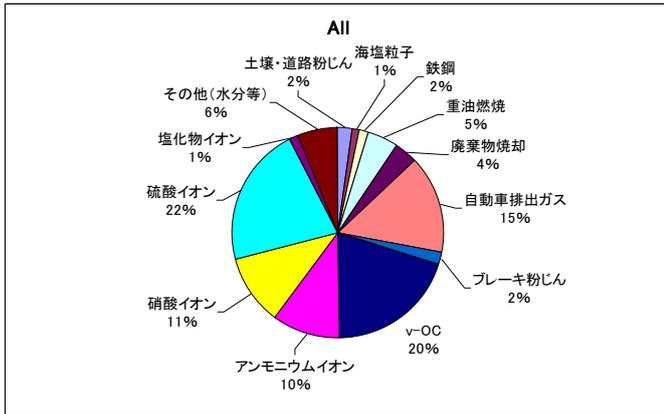
計算に使用したプロファイルは以下の5パターンである。

- 0 既存プロファイルをそのまま使用。
- 1 既存プロファイルに植物質燃焼類（都の調査結果とEPAのSPECIATEから得られたデータを合成）を追加。
- 2 既存プロファイルに植物質燃焼類を追加し、土壌・道路粉じんを都の調査結果で更新。
- 3 既存プロファイルに植物質燃焼類を追加し、廃棄物焼却を都の調査結果で更新。
- 4 既存プロファイルに植物質燃焼類を追加し、土壌・道路粉じんと廃棄物焼却を都の調査結果で更新。

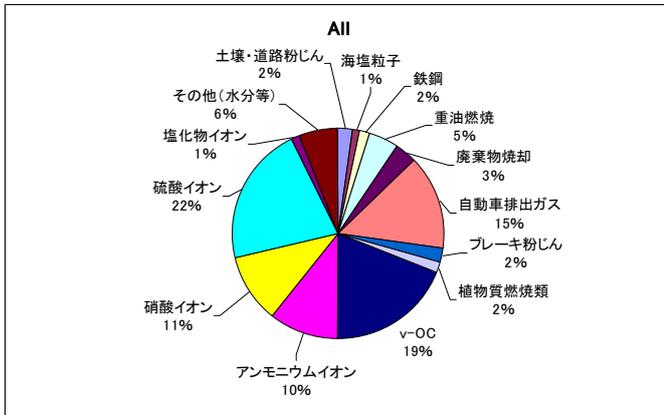
4-2-2 発生源プロファイルの検討

各パターン、全データの平均に対して、CMB法による発生源寄与割合の計算を行った結果である。v-OCとは、主として二次有機粒子であると考えられる。大気環境調査のOC濃度から一次粒子として割り当てられたOC濃度を差し引いて1.4倍した。アンモニウムイオン、硝酸イオン、硫酸イオン、塩化物イオンは大気環境調査の結果をそのまま用いている。なお、使用したソフトはEPA CMB 8.2である。

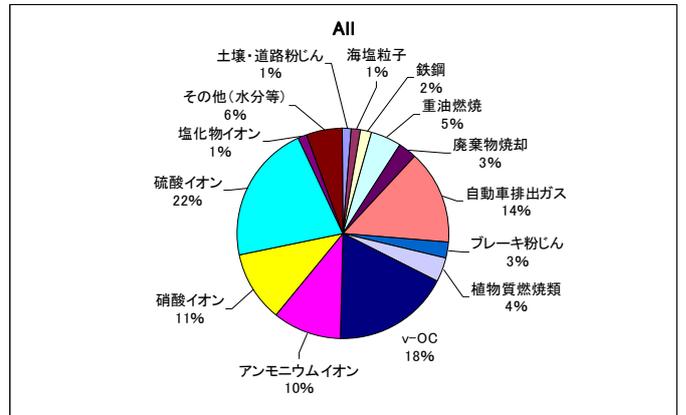
パターン0 (既存プロファイル)



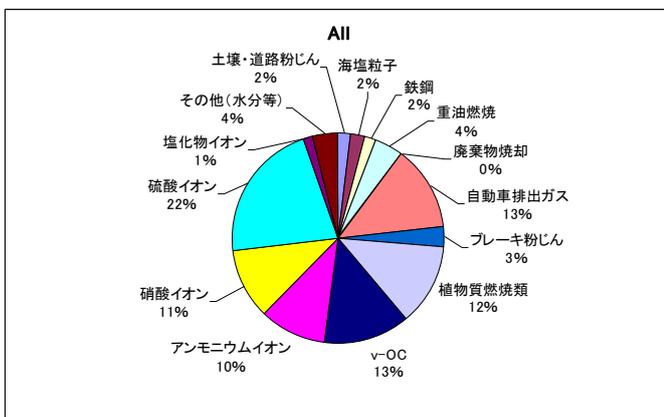
パターン1 (植物質追加)



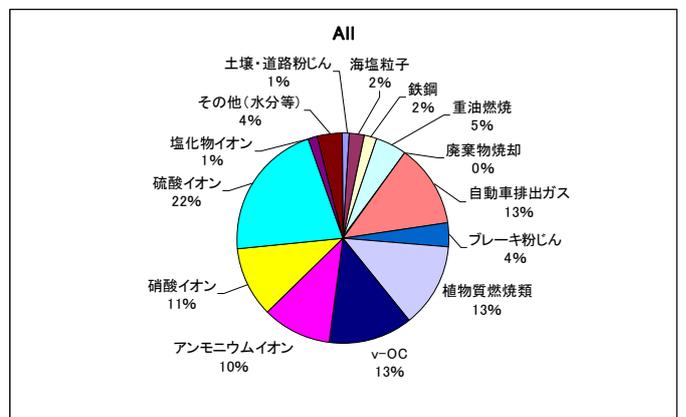
パターン2 (植物質追加、土壌更新)



パターン3 (植物質追加、廃棄物更新)



パターン4 (植物質追加、土壌と廃棄物更新)



その結果、以下のような特徴がみられた。

- ・廃棄物焼却を更新すると、しない場合に比べて、植物質燃焼類が非常に大きくなる。
- ・土壌・道路粉じんを更新しても、各発生源の寄与割合に大きく影響しない。

パターン 1 から 4 のうち、どれを採用するか検討した結果、パターン 1 が適当であると判断された。その理由は以下のとおりである。

- 1 決定係数（モデルの当てはまり、計算結果がどれだけ実測値を説明できているかを示す。0 から 1 の値をとり、1 に近いほどよい）がパターン 1 を使用したとき、最もよくなったため。

パターン 1 : 0.77887

パターン 2 : 0.76685

パターン 3 : 0.75637

パターン 4 : 0.74722

参考 パターン 0 : 0.77803

- 2 解析型モデルによる計算結果では野焼きの寄与はほとんど 0 であったため。

参考として、計算に使用したプロファイルの一覧を次頁に示す。PNO の MIZO1～7 までが既存プロファイルに含まれる 7 発生源、TMG1～3 が既存プロファイルの更新あるいは新たに追加を検討した発生源である。

（詳細は、P369 資料を参照）

プロファイル一覧

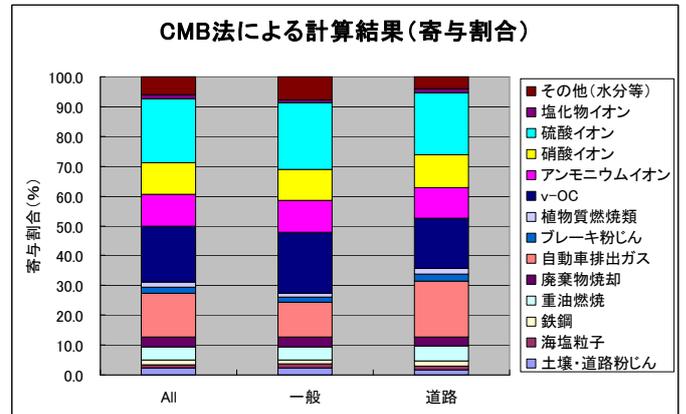
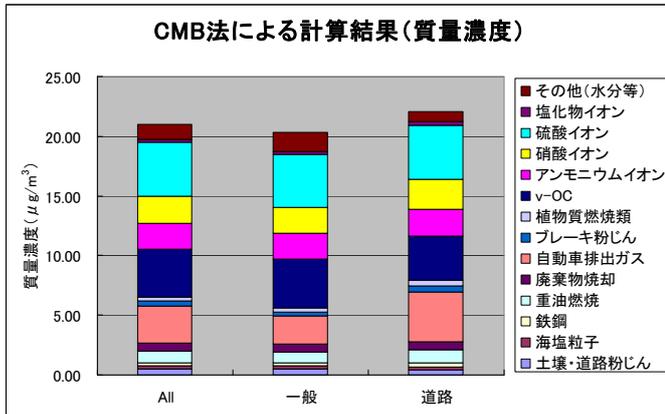
PNO	SID	SIZE	ECC	ECU	OCC	OCU	NH4C	NH4U	KC	KU	CAC	CAU	CLC	CLU	NO3C	NO3U
MIZO1	ROAD	FINE	1.28E-02	4.10E-03	6.90E-02	2.83E-02	6.05E-03	9.68E-04	1.27E-02	3.39E-03	5.52E-02	2.64E-02	3.35E-04	1.53E-04	1.93E-04	1.18E-04
MIZO2	SEA	FINE	2.80E-08	2.80E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.10E-02	1.10E-02	1.17E-02	5.85E-04	5.51E-01	2.75E-02	0.00E+00	0.00E+00
MIZO3	IRON	FINE	5.00E-03	5.00E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.32E-02	2.64E-03	4.51E-02	9.02E-03	3.41E-02	6.82E-03	0.00E+00	0.00E+00
MIZO4	FUEL	FINE	3.00E-01	1.25E-01	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.50E-04	8.50E-04	8.50E-04	4.30E-04	9.20E-04	9.20E-04	0.00E+00	0.00E+00
MIZO5	REFUSE	FINE	5.00E-02	5.00E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.00E-01	2.00E-01	1.10E-02	2.20E-03	2.70E-01	2.70E-02	0.00E+00	0.00E+00
MIZO6	CAR	FINE	4.94E-01	4.94E-02	2.47E-01	2.47E-02	0.00E+00	0.00E+00	1.97E-04	1.97E-05	1.46E-03	1.46E-03	2.00E-04	2.00E-05	0.00E+00	0.00E+00
MIZO7	BRAKE	FINE	1.53E-01	7.60E-02	7.98E-02	3.07E-02	0.00E+00	0.00E+00	3.50E-03	7.00E-03	3.18E-02	6.36E-03	1.25E-02	2.50E-03	0.00E+00	0.00E+00
TMG1	ROAD2	FINE	2.04E-02	4.08E-03	9.89E-02	1.98E-02	2.50E-04	5.00E-05	5.72E-04	1.14E-04	1.27E-02	2.53E-03	7.81E-04	1.56E-04	1.32E-03	2.63E-04
TMG2	REFUSE2	FINE	6.49E-04	1.30E-04	2.83E-02	5.65E-03	0.00E+00	0.00E+00	8.79E-04	1.76E-04	2.14E-03	4.28E-04	1.94E-01	3.89E-02	2.17E-03	4.33E-04
TMG3	BIOMASS	FINE	9.71E-02	1.94E-02	4.15E-01	8.29E-02	1.27E-02	2.54E-03	6.32E-02	1.26E-02	4.15E-04	8.30E-05	2.59E-02	5.18E-03	2.03E-03	4.06E-04
PNO	SID	SIZE	SO4C	SO4U	NAC	NAU	ALC	ALU	VC	VU	MNC	MNU	SCC	SCU	CRC	CRU
MIZO1	ROAD	FINE	5.68E-04	4.49E-04	1.25E-02	2.66E-03	6.11E-02	7.66E-03	1.08E-04	3.45E-05	1.06E-03	3.86E-04	1.33E-05	3.52E-06	2.79E-04	1.55E-04
MIZO2	SEA	FINE	7.80E-02	1.60E-02	3.04E-01	1.52E-02	2.90E-07	2.90E-08	5.80E-08	1.74E-08	5.80E-08	1.74E-08	1.20E-09	6.00E-10	1.50E-09	4.50E-10
MIZO3	IRON	FINE	0.00E+00	0.00E+00	1.36E-02	2.72E-03	9.99E-03	2.00E-03	1.25E-04	2.50E-05	2.20E-02	2.20E-03	1.32E-06	2.64E-07	3.16E-03	6.32E-04
MIZO4	FUEL	FINE	3.18E-01	1.60E-01	1.00E-02	5.00E-03	2.10E-03	1.10E-03	6.38E-03	3.19E-03	1.20E-04	4.00E-05	9.00E-08	4.50E-08	2.10E-04	1.05E-04
MIZO5	REFUSE	FINE	0.00E+00	0.00E+00	1.20E-01	1.20E-02	4.20E-03	8.40E-04	2.70E-05	1.35E-05	3.30E-04	3.30E-04	4.60E-07	9.20E-08	8.50E-04	8.50E-04
MIZO6	CAR	FINE	2.16E-02	2.16E-03	7.64E-05	7.64E-06	1.57E-03	1.57E-04	7.25E-06	7.25E-07	1.93E-05	1.93E-06	1.19E-07	1.19E-08	1.16E-05	1.16E-06
MIZO7	BRAKE	FINE	4.90E-03	1.52E-03	7.60E-03	2.50E-03	1.94E-02	3.88E-03	5.90E-05	1.18E-05	7.20E-04	1.44E-04	4.00E-06	8.00E-07	4.21E-04	8.42E-05
TMG1	ROAD2	FINE	1.92E-03	3.83E-04	3.63E-03	7.25E-04	7.90E-02	1.58E-02	2.31E-04	4.61E-05	1.24E-03	2.48E-04	1.81E-05	3.62E-06	7.53E-05	1.51E-05
TMG2	REFUSE2	FINE	2.54E-01	5.08E-02	1.18E-01	2.37E-02	8.80E-03	1.76E-03	2.84E-04	5.69E-05	5.40E-03	1.08E-03	2.32E-06	4.64E-07	4.53E-02	9.06E-03
TMG3	BIOMASS	FINE	1.61E-02	3.22E-03	6.55E-03	1.31E-03	3.70E-04	7.40E-05	0.00E+00	0.00E+00	1.00E-05	2.00E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
PNO	SID	SIZE	FEC	FEU	ZNC	ZNU	ASC	ASU	SEC	SEU	BRC	BRU	SBC	SBU	LAC	LAU
MIZO1	ROAD	FINE	5.31E-02	6.42E-03	1.31E-03	7.96E-04	1.13E-05	4.19E-06	1.43E-06	5.50E-07	4.64E-06	2.07E-06	1.30E-05	7.42E-06	3.13E-05	1.05E-05
MIZO2	SEA	FINE	2.90E-07	8.70E-08	2.90E-08	8.70E-09	2.90E-08	8.70E-09	1.20E-07	3.60E-08	1.90E-08	9.50E-05	1.40E-08	4.20E-08	9.00E-09	2.70E-09
MIZO3	IRON	FINE	1.57E-01	1.57E-02	5.15E-02	1.03E-04	1.03E-04	5.11E-05	5.11E-05	5.11E-05	1.44E-04	1.44E-04	9.00E-05	9.00E-05	9.75E-06	9.75E-06
MIZO4	FUEL	FINE	4.60E-03	2.30E-03	4.00E-04	2.00E-04	2.30E-05	1.20E-05	4.80E-05	4.80E-05	8.50E-06	8.50E-06	6.90E-06	3.50E-06	4.00E-05	4.00E-05
MIZO5	REFUSE	FINE	6.10E-03	6.10E-03	2.60E-02	1.30E-02	1.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.30E-04	1.66E-04	9.52E-04	4.80E-04	7.70E-06	7.70E-06
MIZO6	CAR	FINE	9.89E-04	9.89E-05	6.24E-04	6.24E-05	3.69E-06	3.69E-07	1.67E-06	1.67E-07	2.45E-05	2.45E-06	1.96E-05	1.96E-06	3.41E-07	3.41E-08
MIZO7	BRAKE	FINE	9.12E-02	1.82E-02	3.26E-03	6.52E-04	2.20E-05	4.40E-06	3.50E-06	1.75E-06	4.90E-05	9.80E-06	2.13E-03	4.26E-04	7.00E-06	1.40E-06
TMG1	ROAD2	FINE	4.68E-02	9.36E-03	5.44E-04	1.09E-04	7.00E-06	1.40E-06	0.00E+00	0.00E+00	3.98E-05	7.95E-06	6.03E-06	1.21E-06	1.16E-05	2.31E-06
TMG2	REFUSE2	FINE	1.46E-01	2.92E-02	3.61E-03	7.21E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.26E-04	1.25E-04	2.00E-05	4.00E-06	0.00E+00	0.00E+00
TMG3	BIOMASS	FINE	1.00E-04	2.00E-05	1.00E-05	2.00E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.80E-04	5.60E-05	0.00E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Cは濃度、Uは誤差。単位はg/g

4-3 CMB法による計算

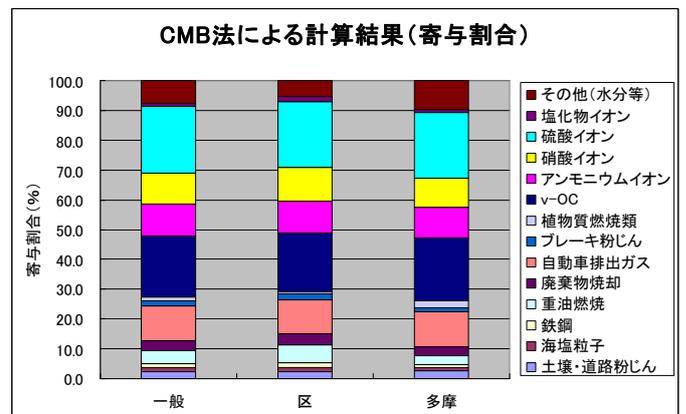
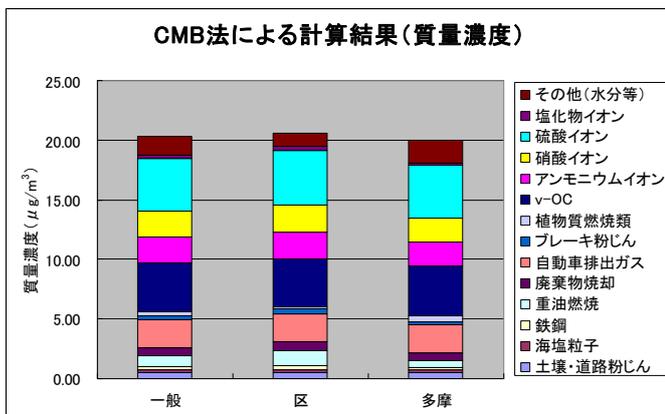
4-3-1 一般環境と道路沿道

データを一般環境（下連雀は一般環境とした）と道路沿道に分類し、それぞれ季節変動を調べた（結果はP361、CMB法による計算結果1に示した）。自動車排出ガスは一般環境に比べて道路沿道が高く、季節変動では秋季が高い。これはECの変動と一致している。ブレーキ粉じんも自動車排出ガスと同様の結果を示した。



4-3-2 区部と多摩部

一般環境のデータを区部と多摩部に分類し、それぞれ季節変動を調べた（結果はP 362、CMB法による計算結果2に示した）。重油燃焼は区部が高い（Vの変動と一致）。Vは船舶から放出されている可能性があり、東京湾に近い区部や南寄りの風が吹く夏季に重油燃焼が高いことと合致する（海塩粒子も南寄りの風が吹く夏季が高い）。土壌・道路粉じんは区部と多摩部でほとんど差がないが、大陸からの気塊が流れてくる春季と冬季が高いという特徴がみられた。植物質燃焼類は多摩部が高く、野焼きが区部よりも多摩部で多く行われていると考えられることと合致する。ただし、植物質燃焼類の季節変動は春季と秋季における寄与がまったくないという結果になっており、今後の課題であろう。



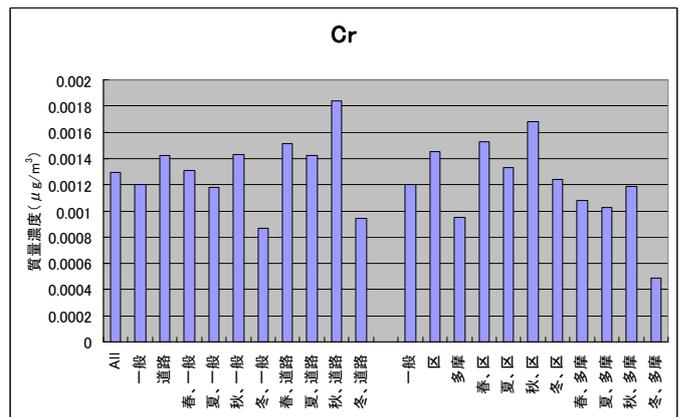
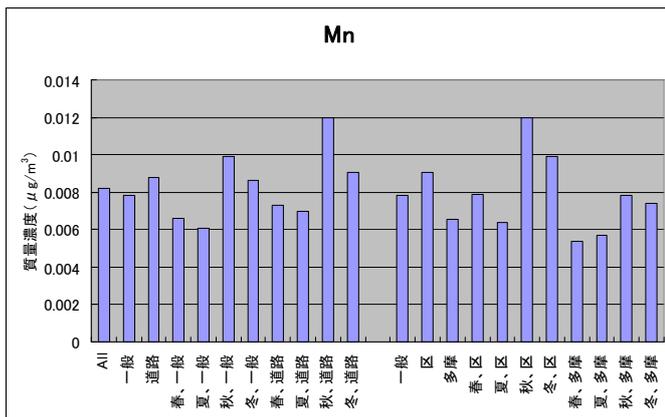
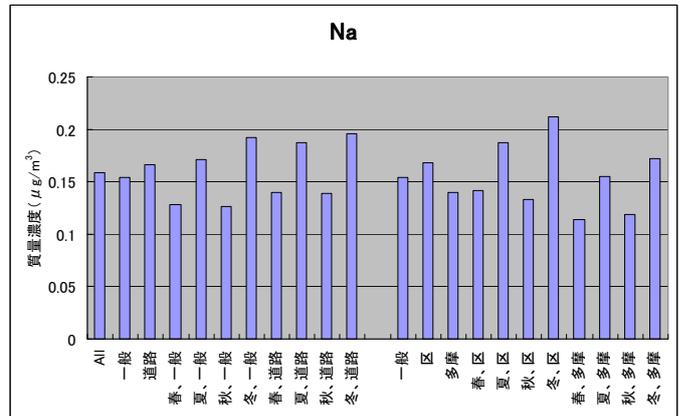
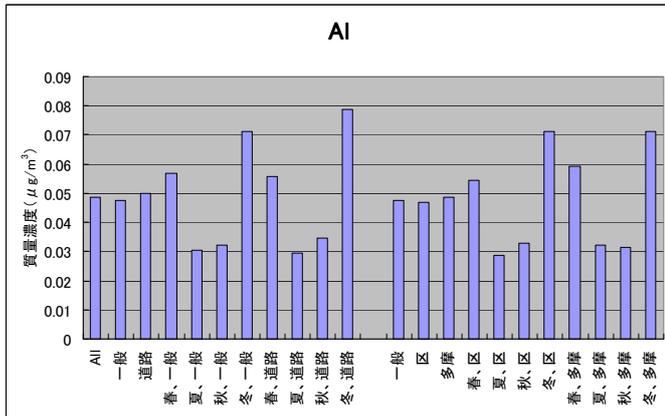
4-3-3 各発生源の指標元素濃度

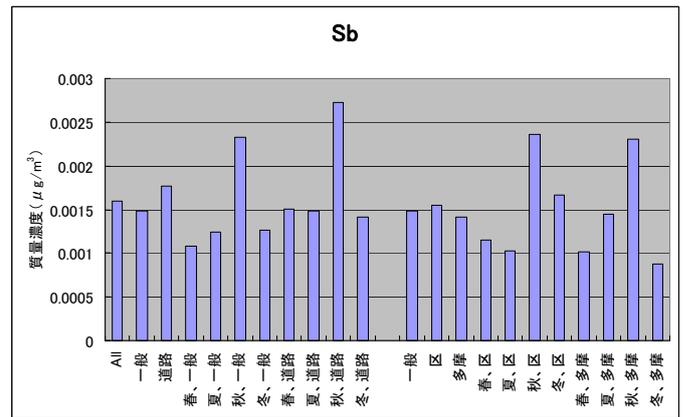
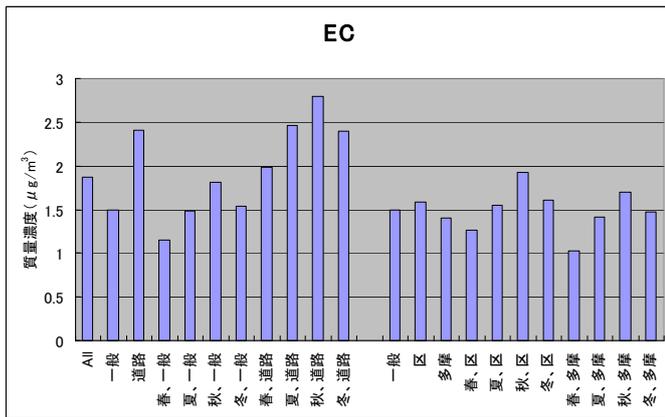
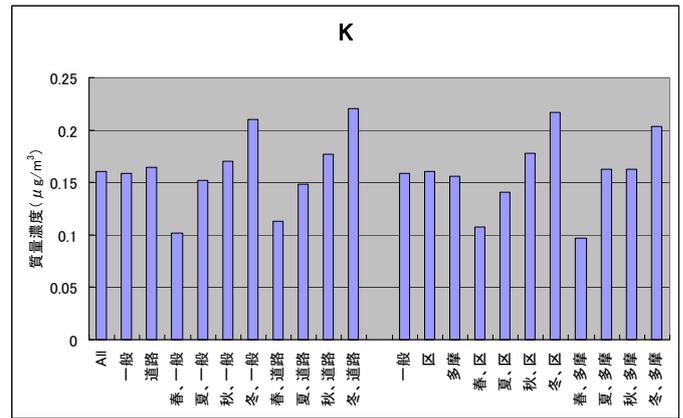
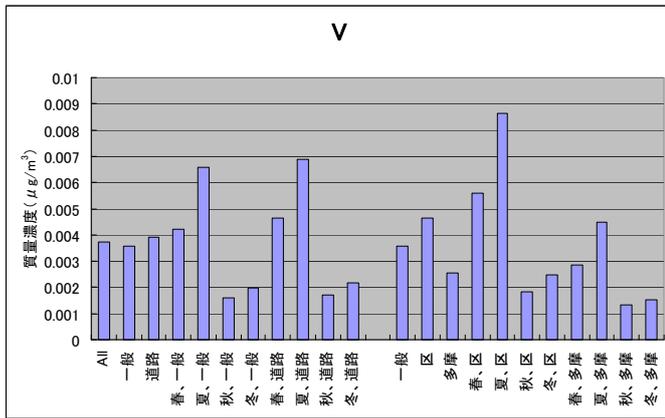
各発生源の指標元素について、それぞれの区分における平均濃度を示す。区部と多摩部を分類したものについては、一般環境のデータのみを使用した。

各発生源の指標元素は、

- ・ 土壌・道路粉じん：Al
- ・ 海塩粒子：Na
- ・ 鉄鋼：Mn、(Cr)
- ・ 重油燃焼：V
- ・ 廃棄物焼却：K、(Cr)
- ・ 自動車排出ガス：EC
- ・ ブレーキ粉じん：Sb
- ・ 植物質燃焼類：K

である。





4-3-4 地点間における寄与濃度のばらつき

10 地点（一般環境 9 地点＋下連雀）における各発生源の寄与濃度（CMB 法による計算結果）のばらつきを調べた。

土壌・道路粉じん

	All	春	夏	秋	冬
晴海	0.55	0.77	0.34	0.20	0.92
白金	0.49	0.66	0.14	0.14	1.00
練馬	0.50	0.81	0.07	0.22	0.69
綾瀬	0.39	0.64	0.12	0.00	0.91
鹿骨	0.54	0.74	0.21	0.23	1.06
東青梅	0.51	0.92	0.19	0.22	0.61
町田	0.49	0.87	0.06	0.15	0.68
小金井	0.50	0.71	0.25	0.15	0.71
愛宕	0.49	0.65	0.10	0.28	0.69
下連雀	0.51	0.71	0.26	0.18	0.75
平均	0.50	0.75	0.17	0.18	0.80
標準偏差	0.04	0.09	0.09	0.07	0.15
相対標準偏差	7.9	11.8	49.4	41.4	18.3

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (相対標準偏差のみ%)

海塩粒子

	All	春	夏	秋	冬
晴海	0.33	0.24	0.53	0.14	0.45
白金	0.33	0.26	0.54	0.12	0.49
練馬	0.16	0.14	0.30	0.00	0.33
綾瀬	0.21	0.26	0.48	0.01	0.25
鹿骨	0.25	0.29	0.41	0.00	0.38
東青梅	0.19	0.10	0.20	0.05	0.38
町田	0.28	0.23	0.42	0.07	0.53
小金井	0.25	0.21	0.35	0.08	0.42
愛宕	0.16	0.13	0.23	0.02	0.46
下連雀	0.20	0.17	0.30	0.01	0.42
平均	0.24	0.20	0.38	0.05	0.41
標準偏差	0.06	0.06	0.11	0.05	0.08
相対標準偏差	25.4	30.0	29.9	94.0	18.9

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (相対標準偏差のみ%)

鉄鋼

	All	春	夏	秋	冬
晴海	0.50	0.55	0.34	0.64	0.47
白金	0.36	0.33	0.32	0.43	0.37
練馬	0.27	0.23	0.24	0.39	0.18
綾瀬	0.44	0.28	0.26	0.81	0.49
鹿骨	0.29	0.25	0.19	0.42	0.29
東青梅	0.20	0.15	0.28	0.18	0.12
町田	0.23	0.20	0.22	0.32	0.13
小金井	0.25	0.19	0.23	0.40	0.16
愛宕	0.20	0.18	0.16	0.27	0.11
下連雀	0.23	0.20	0.19	0.35	0.15
平均	0.30	0.25	0.24	0.42	0.25
標準偏差	0.10	0.11	0.05	0.17	0.14
相対標準偏差	33.5	42.7	22.4	40.9	56.0

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (相対標準偏差のみ%)

重油燃焼

	All	春	夏	秋	冬
晴海	1.51	1.97	2.73	0.51	0.76
白金	1.53	1.99	2.97	0.74	0.91
練馬	0.75	0.95	1.49	0.30	0.39
綾瀬	1.14	1.28	2.07	0.49	0.42
鹿骨	1.28	1.67	1.94	0.40	0.62
東青梅	0.42	0.43	0.89	0.17	0.23
町田	0.62	0.74	1.04	0.36	0.33
小金井	0.70	0.80	1.14	0.36	0.31
愛宕	0.65	0.84	1.11	0.35	0.28
下連雀	0.85	1.02	1.60	0.39	0.36
平均	0.95	1.17	1.70	0.41	0.46
標準偏差	0.37	0.51	0.68	0.14	0.22
相対標準偏差	39.3	43.9	40.2	35.1	47.0

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (相対標準偏差のみ%)

廃棄物焼却

	All	春	夏	秋	冬
晴海	0.66	0.53	0.46	0.82	0.69
白金	0.59	0.42	0.19	0.88	0.66
練馬	0.75	0.44	0.53	1.00	0.67
綾瀬	0.88	0.57	0.45	1.02	1.18
鹿骨	0.82	0.49	0.71	1.03	0.99
東青梅	0.38	0.45	0.38	0.73	0.10
町田	0.56	0.44	0.48	0.82	0.13
小金井	0.59	0.35	0.51	0.85	0.52
愛宕	0.77	0.50	0.66	0.98	0.22
下連雀	0.74	0.52	0.72	0.99	0.48
平均	0.67	0.47	0.51	0.91	0.56
標準偏差	0.14	0.06	0.15	0.10	0.33
相対標準偏差	20.7	12.7	30.3	10.9	59.3

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (相対標準偏差のみ%)

自動車排出ガス

	All	春	夏	秋	冬
晴海	2.69	2.00	2.25	3.75	2.62
白金	1.83	1.07	1.20	2.87	1.97
練馬	2.44	1.77	1.96	3.32	2.57
綾瀬	2.38	1.57	1.45	3.72	3.01
鹿骨	2.30	1.29	1.77	3.59	2.82
東青梅	2.02	1.51	2.29	2.38	1.98
町田	1.99	1.41	1.55	2.79	2.03
小金井	2.22	1.29	1.75	3.29	2.54
愛宕	2.28	1.45	1.71	3.20	2.33
下連雀	2.87	2.00	2.32	3.95	2.95
平均	2.30	1.54	1.83	3.29	2.48
標準偏差	0.30	0.29	0.36	0.47	0.37
相対標準偏差	13.0	18.9	19.7	14.2	15.1

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (相対標準偏差のみ%)

ブレーキ粉じん

	All	春	夏	秋	冬
晴海	0.32	0.26	0.20	0.49	0.35
白金	0.46	0.39	0.36	0.63	0.43
練馬	0.27	0.35	0.41	0.41	0.00
綾瀬	0.58	0.35	0.35	0.54	0.69
鹿骨	0.29	0.23	0.01	0.49	0.33
東青梅	0.40	0.16	0.50	0.63	0.21
町田	0.30	0.28	0.52	0.47	0.20
小金井	0.28	0.27	0.30	0.59	0.03
愛宕	0.19	0.28	0.50	0.13	0.18
下連雀	0.21	0.15	0.25	0.51	0.08
平均	0.33	0.27	0.34	0.49	0.25
標準偏差	0.11	0.08	0.15	0.14	0.20
相対標準偏差	34.3	27.4	44.6	28.0	79.4

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (相対標準偏差のみ%)

植物質燃焼類

	All	春	夏	秋	冬
晴海	0.22	0.00	0.38	0.00	1.03
白金	0.39	0.00	1.42	0.00	1.01
練馬	0.18	0.00	0.71	0.00	1.48
綾瀬	0.00	0.00	1.34	0.00	0.00
鹿骨	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45
東青梅	1.20	0.00	1.48	0.00	3.16
町田	0.66	0.00	1.40	0.00	2.72
小金井	0.48	0.00	0.73	0.00	1.80
愛宕	0.23	0.00	1.00	0.00	2.69
下連雀	0.33	0.00	0.15	0.00	2.18
平均	0.37	0.00	0.86	0.00	1.65
標準偏差	0.34	0.00	0.52	0.00	0.99
相対標準偏差	91.5	-	61.0	-	59.9

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (相対標準偏差のみ%)

各地点の全データに対する計算結果では、

- ・ 土壌・道路粉じんと自動車排出ガスのばらつきが小さく、植物質燃焼類のばらつきが他に比べて、特に大きい。
- ・ 植物質燃焼類の寄与濃度は区部が低く、多摩部が高い。
- ・ 海塩粒子と重油燃焼はともに東京湾に近い晴海、白金、鹿骨で寄与濃度が高い。

という特徴がみられた。また、寄与濃度が低いと、ばらつきが大きい傾向がある（土壌・道路粉じんの夏季と秋季、海塩粒子の秋季など）。

4-3-5 過去の調査との比較

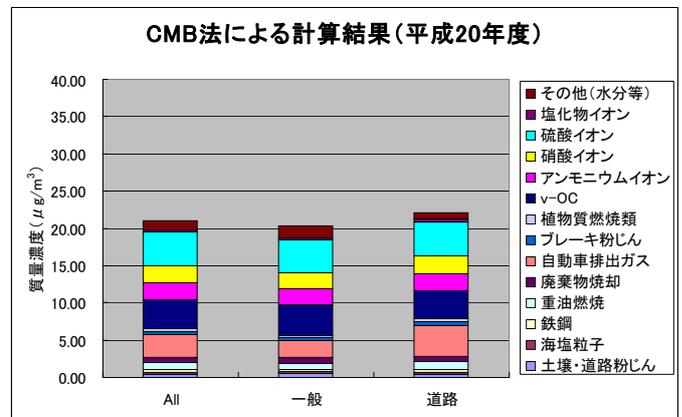
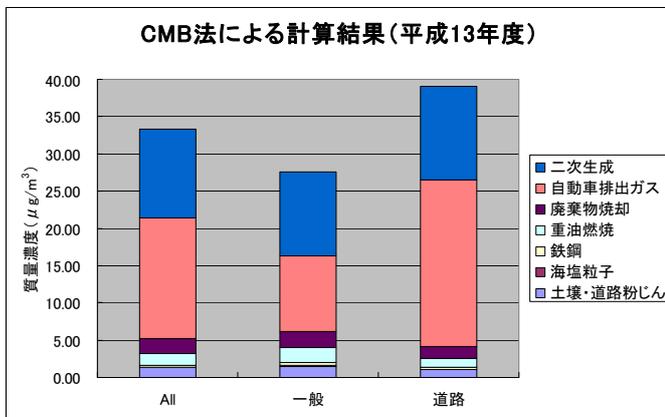
本調査の結果（平成20年度）を平成13年度のディーゼル車排出ガス関連環境調査*と比較した。ただし、比較する上で平成13年度の調査には、いくつか注意しなくてはならない点がある。

- ・ PM_{2.1}を対象としている。
- ・ 炭素分析の方法が本調査と異なっており、元素状炭素が過大評価となっている。
- ・ アンチモンが分析されておらず、ブレーキ粉じんの寄与が計算されていない。
- ・ 二次粒子とその他が二次生成として分類されている。

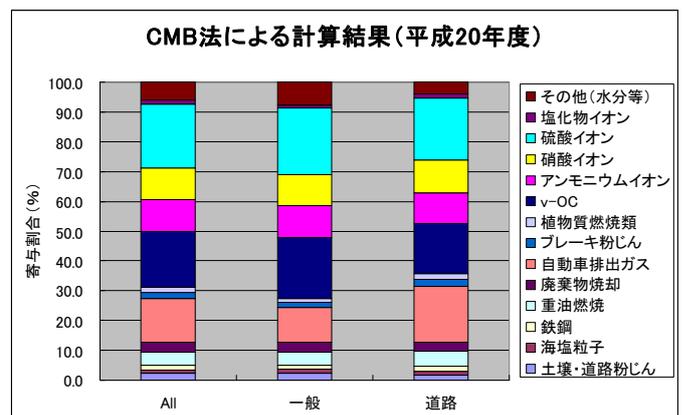
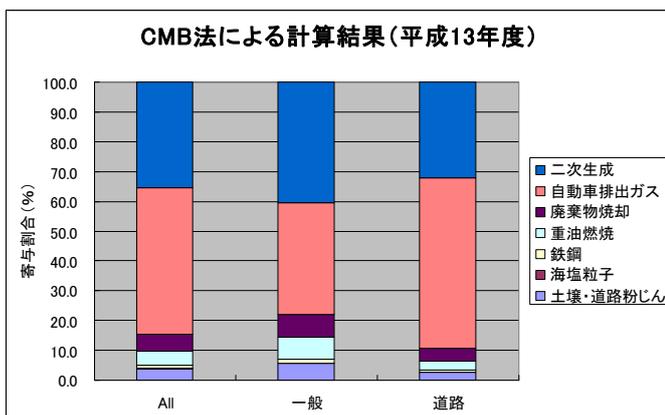
したがって、ここでは定性的な比較のみを行うこととする。

* ディーゼル車排出ガスと花粉症の関連に関する調査委員会報告書 別冊 ディーゼル車排出ガス関連環境調査 平成15年5月 東京都

① 質量濃度



② 寄与割合



いずれもデータを一般環境と道路沿道に分類している。自動車排出ガスの寄与濃度は、

- ・平成 13 年度：全データ $16.26\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、一般環境 $10.22\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、道路沿道 $22.30\mu\text{g}/\text{m}^3$

- ・平成 20 年度：全データ $3.07\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、一般環境 $2.35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、道路沿道 $4.15\mu\text{g}/\text{m}^3$

であった。平成 20 年度は平成 13 年度と比べて、粉じん量が大きく減少しており、自動車排出ガスの寄与濃度が特に小さくなっている。

第5章 まとめ

東京都における平成20年度のPM_{2.5}大気環境調査結果を用いて、レセプターモデル(PMF法、CMB法)により発生源寄与割合を推定した。

PMF法による計算を行った。その結果、CMB法で寄与割合を推定した発生源が、PMF法によっても因子として抽出された。

CMB法による計算の際、まず発生源プロファイルの整理を行った。既存プロファイルに含まれる発生源のうち、土壌・道路粉じんと廃棄物焼却の更新、さらに新たな発生源として調査された植物質燃焼類(野焼き)の追加を検討した。その結果、既存プロファイルに植物質燃焼類を追加し、8発生源により計算を行うことにした。

計算の結果、二次粒子の寄与割合が大きいことがわかった(ほぼ2/3を占める)。データを一般環境と道路沿道に分類し比較をしたところ、道路沿道では自動車排出ガスやブレーキ粉じんの寄与が大きかった。

- ・自動車排出ガス：一般環境 11.6%、道路沿道 18.8%
- ・ブレーキ粉じん：一般環境 1.7%、道路沿道 2.4%

一般環境のデータを区部と多摩部に分類し比較をしたところ、区部では重油燃焼、多摩部では植物質燃焼類の寄与が大きかった。

- ・重油燃焼：区部 6.0%、多摩部 2.9%
- ・植物質燃焼類：区部 0.7%、多摩部 2.5%

また、地点間の寄与濃度のばらつきは、各地点の全データに対する計算結果で、土壌・道路粉じんと自動車排出ガスが小さく、植物質燃焼類が大きかった(値は相対標準偏差、各地点の寄与濃度の標準偏差を平均で割って100をかけている)。

- ・土壌・道路粉じん：7.9%
- ・自動車排出ガス：13.0%
- ・植物質燃焼類：91.5%

参考として、平成13年度の調査結果と比較を行った。この結果、平成20年度には粉じん量が大きく減少していたが、これは自動車排出ガスからの寄与濃度が減少したためであった。

資料 東京都版 CMB モデル用発生源プロフィールの検討について

1. 基本的考え方

- (1) 平成 20、21 年度に行った発生源調査の結果を可能な限り採用し、東京都の発生源特性に見合ったプロフィールを作成する。
- (2) 環境省調査*の発生源区分を参考とし、7つのプロフィールのうち、今回の調査結果が採用できる場合については更新する。ただし、ほとんどが単数回の調査であり、発生源特性を代表できる精度の高い測定結果が得られているとは限らないため、環境省調査のプロフィールと比較し、同様である場合にはそちらを基本的に採用する。
- (3) 新たな発生源として調査を行ったバイオ燃焼、厨房排気等については、プロフィールの追加を検討する。
- (4) 更新、追加したプロフィールを含めて、数種類の組み合わせで CMB8 による計算を行い、発生源インベントリーや PMF 計算結果等との比較により、合理的なプロフィールを確定する。
- (5) 合理的なプロフィールが確定できない場合は、可能性の否定できない数種のプロフィールを採用し、発生源寄与率を範囲で示すこととする。

* 環境省調査：平成 20 年度環境省請負業務結果報告書、「平成 20 年度微小粒子状物質等実測調査（データ解析（発生源寄与濃度の推計）報告書）」、平成 21 年 3 月、ムラタ計測器サービス株式会社

2. 発生源毎のプロフィールの検討

(1) ボイラ（重油）：“Fuel oil combustion”

20 年度施設 No. 9 のダスト、SPM、PM_{2.5}の相関が高く、1 施設 3 回のデータとみなし、これらの平均を都の仮プロフィールとした。これを既存プロフィールと比較したところ、比較的類似性が高いと認められたので、データの件数、信頼性を考慮して、既存プロフィールを採用することとした（図 1 参照）。

(2) 廃棄物焼却炉（都市ごみ）：“Refuse incineration”

20 年度施設 No. 3 の PM_{2.5}と 20 年度施設 No. 3 の SPM、20 年度施設 No. 4 の PM_{2.5}の相関が高く、2 施設での 3 回のデータとみなし、これらの平均を都の仮プロフィールとする（図 1 参照）。下水処理場は別扱い。ただし、粒子状物質の採取量が非常に少ないため、代表的な成分組成とは言えない状況である。

最終的には、データの代表性、信頼性が低いため、既存プロフィールを採用することとした。

(3) 土壌及び道路粉じん：“Road dust”

土壌及び道路粉じんについては、今回の独自に行った道路沿道及び一般環境における成分の各地点の相関が高いので、これら全ての平均を都の仮プロフィールとすることとした（図 1 参照）。

(4) 自動車排出ガス（ディーゼル）：“Motor vehicle exhaust”

21 年度施設 No. 12 の自動車排出ガス 6 の PM_{2.5}とそのダスト、SPM、21 年度施設 No. 22 の PM_{2.5}の相関が高いので、これらの平均を都の仮プロフィールとした（図 1 参照）。

しかし、元年規制の古いエンジンでのデータが中心であるため、データの信頼性を考慮して、既存プロフィールを採用することとした。

(5) 鉄鋼工業：“Iron&steel industries”

更新するために必要なデータが得られなかったため、既存プロフィールを採用することとした。

(6) 海塩：“Sea salt”

海塩成分に基づく既存プロフィールを採用することとした。

(7) ブレーキ粉塵：“Brake abrasion dust”

更新するために必要なデータが得られなかったため、既存プロフィールを採用することとした。

(8) バイオ燃焼のプロファイルについて

(ア) 発生源調査結果の検討

平成 20、21 年度に行った発生源調査の結果から、21 年度施設 No. 4 のタバコ、No. 7 の野焼き（稲わら）、No. 8 の野焼き（雑草・剪定枝）を用いて、仮プロファイルとして検討した。

(イ) レボグルコサン測定結果の検討

植物繊維の代表的な燃焼成分として知られるレボグルコサンについて、埼玉大による発生源データの結果から、稲わら等のレボグルコサン含有率（wt%）を求め、プロファイルの追加を検討した。環境でのレボグルコサンの測定を行った 4 地点の大気環境データを使用して CMB 法による試算を行った。

(ウ) EPA のデータベース SPECIATE の検討

都調査において、稲わら等のバイオ燃焼については、検出された元素数が少なかったため、そのままプロファイルとして採用すると合理的ではない結果が得られていた。そのため、EPA のデータベース SPECIATE4.2 から、Agricultural Burning - Composite (No. 91000 : 9 種類の小麦、稲わらのプロファイルの中央値) の元データと都調査の稲わら及び雑草・剪定枝の $PM_{2.5}$ の二つのデータを採用し、計 11 データの中央値を求めた。

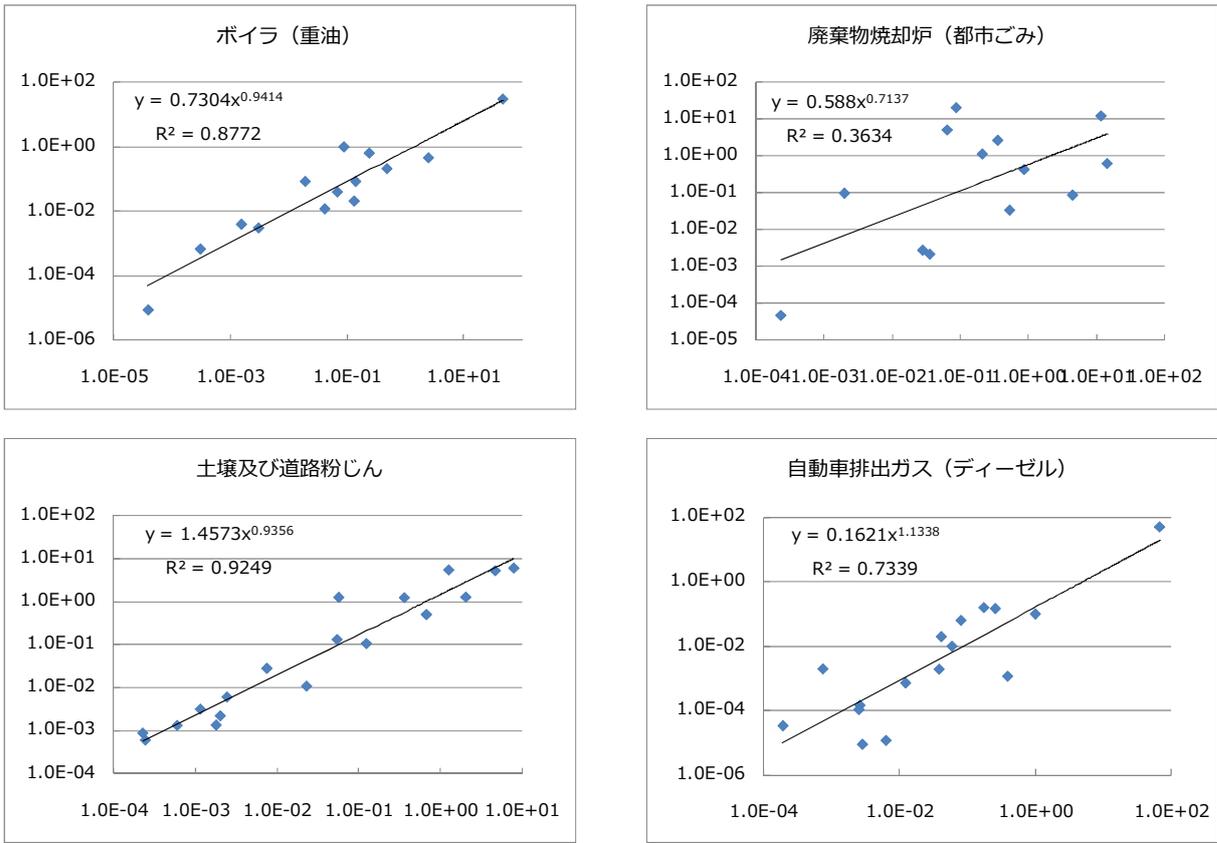


図1 既存プロファイルとの比較
(横軸：既存プロファイル、縦軸：仮プロファイル)

3. 東京都版 CMB モデル用発生源プロファイルの設定

上記の検討により、幾つかのプロファイルを設定し、年間平均、季節変化、道路沿道と一般環境の違いなどについて CMB 法による試算を行った結果は以下の通りである。

(1) プロファイルの検証

プロファイルについては、下記の5通りのパターンを設定し、レセプターワーキングの柏木委員の協力を得て、対数尤度による検定を行った。その結果、対数尤度の値が最大であるパターン1（植物質追加）を選択することとした。

- ① パターン0（既存プロファイル）
- ② パターン1（植物質追加）
- ③ パターン2（植物質追加、土壌更新）
- ④ パターン3（植物質追加、廃棄物更新）
- ⑤ パターン4（植物質追加、土壌および廃棄物更新）

(2) 最終的なプロファイルの概要

既存の7つのプロファイルについては、発生源調査からプロファイルを更新するだけの十分なデータは得られなかったため、基本的に平成20年度環境省調査のプロファイルを採用することとした。発生源からのPM_{2.5}排出実態については質量濃度、成分濃度ともに精度の高いデータが必要であり、インベントリーの整備とともに今後の重要な課題である。

バイオ燃焼のプロファイルについては、レボグルコサン調査や炭素同位体調査からその寄与が報告されているため、新たに追加することとした。プロファイルについては、EPAデータベース SPECIATE4.2の小麦、稲わらのプロファイルに都調査結果を追加することで作成した。タバコは採用しなかった。

なお、道路粉じんについては、今回設定したプロファイルと既存プロファイルの差異がなかったため、更新はしていない。

(3) 東京都版 CMB モデル用発生源プロファイル

最終的に使用したプロファイルを表 1 に示す。環境省調査の 7 つの発生源プロファイルに植物質燃焼のプロファイルを加えたものになっている。

表 1 東京都版 CMB モデル用発生源プロファイル

(単位 : mg/kg)

成分	発生源								
	道路粉じん	海塩粒子	鉄鋼工業	石油燃焼	廃棄物焼却	自動車排出ガス	ブレーキ粉じん	植物質燃焼	
1	EC	12800	0.028	5000	300000	50000	494000	153000	97100
2	K	12700	11000	13200	850	200000	197	3500	63200
3	Ca	55200	11700	45100	850	11000	1460	31800	415
4	Na	12500	304000	13600	10000	120000	76.4	7600	6550
5	Al	61100	0.29	9990	2100	4200	1570	19400	370
6	V	108	0.058	125	6380	27	7.25	59	0
7	Mn	1060	0.058	22000	120	330	19.3	720	10
8	Sc	13.3	0.0012	1.32	0.09	0.46	0.119	4	0
9	Cr	279	0.0015	3160	210	850	11.6	421	0
10	Fe	53100	0.29	157000	4600	6100	989	91200	100
11	Zn	1310	0.029	51500	400	26000	624	3260	100
12	As	11.3	0.029	103	23	150	3.69	22	0
13	Se	1.43	0.12	51.1	48	0	1.67	3.5	0
14	Br	4.64	1900	144	8.5	830	24.5	49	280
15	Sb	13	0.014	90	6.9	952	19.6	2130	0
16	La	31.3	0.009	9.75	40	7.7	0.341	7	0

東京都微小粒子状物質検討会
シミュレーションワーキング報告書
—シミュレーションモデルによる PM_{2.5} 環境濃度の予測—

シミュレーション手法に関するワーキンググループ

目次

1	シミュレーションに関する検討会の方針とWG設置	375
2	シミュレーションモデルの作成	376
3	発生源インベントリ整備及び排出量推計(東京都及び関東6県)	378
4	PM _{2.5} シミュレーション(モデル併用の検討)	385
5	数値型モデルによるシミュレーション	388
(1)	数値型モデルの構成	388
(2)	計算対象領域、境界条件及び初期条件	388
(3)	中部日本域(関東地域外)発生源の排出量	389
(4)	対象年度・期間等	390
(5)	現況再現結果	391
(6)	発生源寄与推定	396
(7)	数値モデルの計算結果の補正	404
(8)	発生源寄与推定結果の補正	408
(9)	単純将来濃度計算結果	411
(10)	単純将来発生源寄与推定	412
(11)	単純将来濃度計算結果の補正	416
(12)	単純将来発生源寄与推定結果の補正	418
(13)	対策将来濃度計算結果及びその補正	422
6	まとめ	424
(1)	経緯と評価	424
(2)	推計結果	424
(3)	今後の課題	425

シミュレーション手法に関するワーキング・グループ(WG)の報告

1 シミュレーションに関する検討会の方針とWG設置

PM_{2.5} 検討会において、PM_{2.5} の将来濃度の推定や対策効果等を検討するために作成するシミュレーションモデルでは、以下の5点を目標として手法の検討を進めることとなった。

- (1) 東京都周辺（1都6県）におけるPM_{2.5}の年平均濃度を予測する。
- (2) PM_{2.5}濃度とともに、その成分濃度についてもある程度の再現性を確保する。
- (3) 二次粒子モデルの再現性については、将来予測・対策評価の検討に資するために、その生成過程における化学的非線形性を考慮できるものとする。
- (4) オキシダントについては二次粒子生成を考慮する中で検討する。
- (5) PM_{2.5}が長寿命であることを考慮して、広域移流を考慮したモデルとする。

更に、上記の目標及び予測モデルの現在までの到達点並びに東京都周辺地域におけるPM_{2.5}の組成が、一次粒子と二次粒子で半々程度であること等を考慮し、以下のような解析型モデルと数値型モデルの長所を取り込んだモデルを作成することが了承された。

① 解析型モデル（定常モデル）

- ・ プルーム・パフ型
- ・ 一次排出粒子を対象とした年平均値の再現
- ・ 寄与率の評価はレセプターモデルと連携し、精度向上を目指す。

② 数値型モデル（非定常モデル）

- ・ 気象モデル、大気質（移流、拡散・反応）モデル、粒子化モデル
- ・ 二次生成粒子を対象とした日ベースの予測
(代表的な気象パターン下の予測値を重み付けし年平均値で評価)

なお、計算領域（解析モデルの発生源領域）、境界条件、発生源インベントリーなどは、両モデルでできるだけ共通化して作成することとした。

以上のPM_{2.5}シミュレーションモデル作成方針を受け、PM_{2.5}及び光化学オキシダントに係る発生源インベントリーを整理・作成し、シミュレーションモデルを用いてそれらの環境濃度を再現し、発生源寄与割合の推定を行う。さらに、作成したモデルを用いて将来年度及び対策後の濃度予測を行うこととした。これらに係るシミュレーションの手法を具体的に検討するため以下の学識経験者を構成メンバーとするWGを設置した。

座長	大原利眞	独立行政法人国立環境研究所地域環境研究センター長
委員	速水 洋	財団法人電力中央研究所環境科学研究所上席研究員
委員	森川多津子	財団法人日本自動車研究所主任研究員

2 シミュレーションモデルの作成

2-1 概要

微小粒子状物質（PM_{2.5}）及び光化学オキシダントに係る大気汚染物質の発生源インベントリーを整理し、シミュレーションモデル（数値型モデル及び解析型モデル）を用いてそれらの環境濃度を再現し、発生源寄与割合の推定を行う。さらに、作成したモデルを用いて将来年度及び対策後の濃度予測を行う。

2-2 発生源インベントリーの整備及び排出量の作成

- ① 窒素酸化物等排出量算出調査結果（東京都）、自動車排出量算出調査（東京都）、発生源調査（東京都）、発生源インベントリー（埼玉県、千葉県、神奈川県）、環境省マップデータ（茨城県、栃木県、群馬県）及びEA-Grid2000Japan, JATOP データ等により、関東地方の発生源情報を整備する。
- ② 収集データの排出量を発生源などの活動指標により 2008 年ベースに修正する。
ただし、都内自動車排出量は炭素成分の排出係数を追加し、2008 年ベースの規制年別構成率及び走行量を算出し、作成する。
- ③ NMHC は、発生源種別成分情報（フィンガープリント）により VOC 成分に割り振る。

表 1 平成 20 年度インベントリーの整備及び排出量の作成

（対象物質：SO_x, NO_x, ばいじん(PM), VOC, HC)

発生源種類	東京都	千葉県、埼玉県、神奈川県	茨城県、栃木県、群馬県	EAgri2000(北関東分)
工場・事業場	H19東京都ばい煙発生施設データより作成する。(H20は確定していない)	H17発生源及び排出量をそのまま使用する。(H17マップ調査)	H17発生源及び排出量を作成する。(H17マップ調査)	左欄のトータル排出量として使用する
炭化水素類発生施設	H17とH22排出量から内挿する	H17とH22排出量から内挿する	環境省 揮発性有機化合物排出インベントリー(H21.3)の排出量を(H19/H12)比率で補正して、作成する。	左欄のトータル排出量として使用する
自動車	①排出量はH20の排出係数と走行量より算定する。 ②湿度温度補正・スタート時排出量・蒸発分は、H17とH20の走行量及び排出量の推移から推定する。	NOxPM進行管理調査より、H19/H17の排出量比率をH17排出量に乗じる。 湿度温度補正、スタート時補正、燃料からの蒸発分は、都内分に準じ推定する。	3県の進行管理調査(H22)の(H17/H12)比率の平均値をH12排出量に乗じて作成する。 湿度温度補正、スタート時補正、燃料からの蒸発分は、都内分に準じ推定する。	左欄のトータル排出量として使用する
船舶	既存の排出源情報及び別途調査の東京港排出量を使用する	既存の排出源情報及び別途調査の千葉港、横浜港・川崎港の排出量を使用する。(排出量分布を確認)	既存の排出源情報及び別途調査の鹿島港の排出量を使用する。(確認中)	左欄のトータル排出量として使用する
建設機械	H17とH22排出量から内挿する	H17とH22排出量から内挿する	H12とH22排出量から内挿する	左欄のトータル排出量として使用する
群小・家庭・焼却炉・粉じん発生施設	H17とH22排出量から内挿する	H17とH22排出量から内挿する	H12とH22排出量から内挿する	左欄のトータル排出量として使用する
屋外燃焼	該当なし	H17とH22排出量から内挿する(千葉県のみ)		

2-3 濃度予測方法

平成 20 年度関東地方の大気汚染状況を再現するために、手法の異なる 2 つのシミュレーションモデルを作成し、両者を併用して、濃度予測を行う。

(1) 数値型モデル

数値型シミュレーションモデルを作成し、SPM 及び PM_{2.5} 成分別濃度予測（現況再現）を行う。対象領域は図 1 の太枠に示す関東域（5km メッシュ）とし、その外周に設定した中部日本域（15km メッシュ）からネスティングを行う。中部日本域の境界条件は、国立環境研究所の大気汚染予測システム（RAMS+CMAQ）の計算結果の提供を受け、そのデータを用いて設定する。予測対象日は、2008 年度に実施した環境濃度調査日（四季各 14 日間）とする。本モデルにより光化学オキシダント濃度予測も行う。

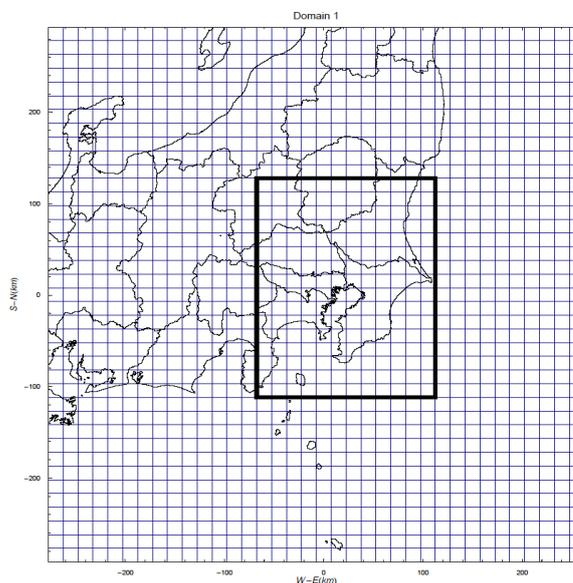


図 1 数値型モデルの対象領域

(2) 解析型モデル

「浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル」に準拠した解析型モデルを作成し、SPM 及び PM_{2.5} 成分別濃度の予測を行う。対象領域は図 2 に示す関東域（発生源把握・計算とも 1 都 6 県域）とする。対象項目は SPM、PM_{2.5} の年平均濃度（2008 年度）とする。

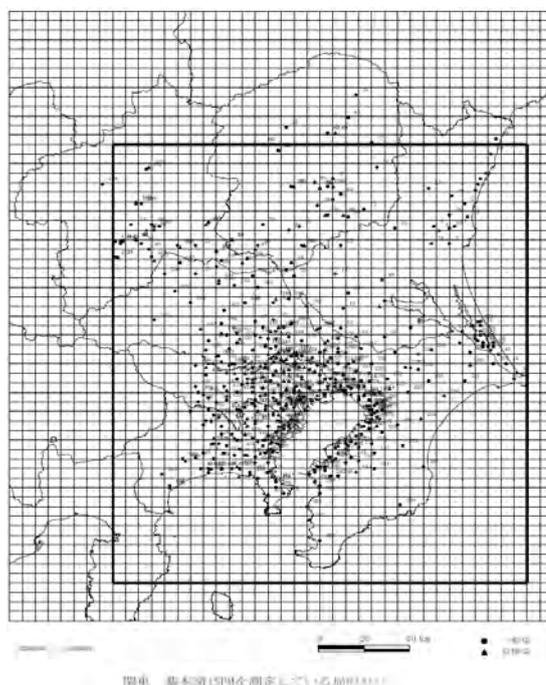


図 2 解析型モデルの対象領域

(3) シミュレーション結果の精度検証

- 計算結果の検証用データ

関東地域大気常時監視データ、PM_{2.5} 広域調査データ及び平成 20 年度東京都 PM_{2.5} 環境調査データ並びにその CMB 解析結果

- モデル評価方法

SPM、PM_{2.5}、O₃ の各 1 時間値を US-EPA の旧ガイドライン中の評価指標 (NB, NGE, MPA) 及び「浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル」記載の手法によって評価する。

(4) PM_{2.5} 年平均濃度の推定

数値型モデル及び解析型モデルの計算結果を活用して、PM_{2.5} 濃度の年平均値を推定する。

(5) 将来濃度予測

PM_{2.5} 濃度及び光化学オキシダント濃度について、それぞれ次の試算を行う。

- ① 平成 28 年度（単純将来）の PM_{2.5} 年平均濃度（総量及び主要成分の内訳）予測を行う。
- ② 数値型モデルによる平成 20 年度現況再現結果をもとに、原因物質濃度（排出量）を段階的に削減した場合に、現況の光化学オキシダント濃度に及ぼす効果予測（感度分析）を行う。

2-4 環境濃度の解析

関東地方全域の PM_{2.5} 及び光化学オキシダント濃度について以下の解析を行う。

(1) PM_{2.5} 濃度

- ① 平成 16～20 年度の PM_{2.5} 環境濃度データ（都・環科研、埼玉県・環科科学国際センター、環境省（国設局、常監局）など）を対象として、気象条件、濃度分布等を基準に汚染パターン分類を行い、各パターンの出現頻度（重み付け係数）を整理する。
- ② 数値型モデルの予測対象日（期間：平成 20 年度東京都 PM_{2.5} 環境調査実施期間）が、前項で分類した汚染パターンのどれに当たるか、分類・整理する。また、各パターンの出現頻度について、予測対象日（期間）に各季節の典型的な傾向が表れているかという面から、予測対象日（期間）の代表性を検討する。

(2) 光化学オキシダント濃度

平成 12 年度から平成 20 年度の関東地方における光化学オキシダントの高濃度出現日データを整理し、気象条件や濃度分布に基づく高濃度パターン別に出現頻度を求め、予測対象日を決定する。

3 発生源インベントリ整備及び排出量推計（東京都及び関東 6 県）

(1) 2008 年度現況の作成方針

東京都内及び関東 6 県の表 2 に掲げる発生源について、大気汚染物質ごとに排出量の集計を行い、発生源インベントリを整備する。

表2 作成する発生源インベントリの種類と大気汚染物質

発生源種類			SO _x	NO _x	PM	PM _{2.5}	NM VOC	HCl	
燃焼系発生源	固定	大規模固定煙源	○	○	○	○	○	○	
		民生(家庭)	○	○	○	○	○		
		民生(業務)	○	○	○	○	○		
		小型焼却炉	○	○	○	○	○	○	
		粉じん発生施設			○	○			
			野焼き	○	○	○	○	○	
	移動発生源	自動車(4輪)	自動車(4輪)	○	○	○	○	○	
			自動車(2輪)	○	○	○	○	○	
				船舶	○	○	○	○	
				航空機	○	○	○	○	
			建設機械	○	○	○	○		
			産業機械	○	○	○	○		
			農業機械	○	○	○	○		
			鉄道			○	○		
			タバコ	○	○	○	○		
			調理			○	○		
HC 蒸発発生源	工業系	精油所・油槽所					○		
		給油所					○		
		石油化学工場					○		
		塗料製造					○		
		インキ製造					○		
		塗装					○		
		印刷					○		
		接着剤使用					○		
		工業用洗浄溶剤					○		
		ゴム用溶剤					○		
		クリーニング溶剤				○			
	自然	植物起源				○			
その他発生源	農業	畜産					○		
		化学肥料の施肥					○		
	工業系	肥料等製造施設					○		
		都市活動	下水処理施設				○		
			浄化槽				○		
			人の発汗・呼吸				○		
			ペット				○		
		移動発生源	巻き上げ			○	○		
		自然	土壌			○	○		
			火山	○		○	○	○	

(2) 東京都内発生源の排出量

表 2 に掲げた発生源及び大気汚染物質について、既存のデータを表 3 の方法により修正し作成する。

表 3 平成 20 年度都内発生源データの修正方針

発生源区分		H20 インベントリ修正方法
東京都	大規模固定煙源	「ばい煙排出量調査結果(H20 年度実績)データ」に差換える。ばい煙発生施設種類別/燃料種類別/処理装置の有無別に集計する。
	民生	
	家庭用	文献から排出係数見直し案を作成し、協議の上決定する。その後、都市ガス、LPG 使用量を H20 統計値で補正し、排出量を作成する。発生源種別/燃料種類別に集計する。
	業務用	同上(排出係数は見直さない。)
	小型焼却炉	
	DXN 法対象	(修正なし)
	DXN 法対象外	(修正なし)
	粉じん発生施設	大気汚染防止法施行状況調査 H20 実績で一律年次補正する。
	野焼き	H20 実績を追加する。空間・時間配分が必要。
	自動車(4輪)	
	暖気後排出量	(修正なし)
	気温湿度補正	(修正なし)
	スタート時排出・RL・DBL・HSL	(修正なし)
	タイヤブレーキ摩耗	(修正なし)
	自動車(2輪)	
	暖気後排出量	(修正なし)
	スタート時排出・DBL・HSL	JATOP 提供の平成 17 年データ及び平成 20 年度 PRTR 届出外排出量の推計結果と比較・確認する(排出量に変更しない)。
	タイヤブレーキ摩耗	(算出しない)
	船舶	
	停泊中	(修正なし)
	航行中	文献値に入港船舶総トン数の伸び率を乗じて、外洋航行中を作成・追加する。
	タグボート	湾統計資料から H20 年隻数に変化がないか確認する(排出量に変更しない)。
	航空機	(修正なし)
	建設機械等	
	建設機械	(修正なし)
	産業機械	(修正なし)
	農業機械	(修正なし)
鉄道	H20 実績を追加する。	
タバコ	同上	
調理	同上	
VOC 発生施設	環境省 VOC インベントリ検討会報告 H20/H17 実績比で種類別に補正し、VOC の発生源種類別に集計する。	
民生 VOC	H17~19 実績を H20 に年次補正し、追加する。空間・時間配分が必要(昼夜間人口、面源で一律配分)。また、VOC の発生源種類別に集計する。	
植物起源	EA-Grid2000 を年次補正し、追加する。	
アンモニア発生源	EA-Grid2000 を年次補正し、追加する。	
火山 三宅島(雄山)	気象庁観測結果を基に追加の可否を検討する。	

現況発生源別排出量(東京都)は表4に示すとおりである。この排出量及び表5-2の発生源別排出量(関東6県)を使用して現況シミュレーションを行った。

表4 現況発生源別排出量(H20年度東京都)(t/年)

発生源種類	汚染物質									
	SOx	NOx	PM	粉じん	HCl	THC	NMVOC	NH ₃	PM _{2.5}	
東京都	2,084	7,914	254		280			38	189	
大規模固定煙源	50	29,040	638	1,221		18,363	16,069	731	848	
自動車(4輪・2輪)	43	20,373	437			3,185	2,797		437	
4輪暖機後	1	437				4,442	3,554			
2輪暖気後	1	1,621	-1			-78	-65		-1	
気温湿度補正	5	6,609	201			6,326	5,296		201	
スタート時排出						435	435			
RL						2,956	2,956			
DBL						1,096	1,096			
HSL										
タイヤ・ブレーキ粉じん				1,221					210	
船舶	5,792	9,743	722			403	379		722	
停泊時	1,840	2,450	214			143	135			
航行時	3,929	7,184	505			250	236			
タグボート	24	109	3			10	9			
航空機	26	4,371	157			1,011	914		140	
民生	96	9,222	616			2,899	1,322		416	
都市ガス合計	0	5,289	154			2,196	966		0	
LPG合計	0	1,164	38			621	273		0	
灯油合計	96	2,769	424			83	83		0	
都市ガス	0	3,406	31						24	
LPG	0	585	3						2	
灯油	77	2,077	343						264	
都市ガス	0	1,883	124			2,196	966		65	
LPG	0	579	35			621	273		18	
灯油	19	692	81			83	83		43	
粉じん発生施設				114					0	
小型焼却炉	4	16	12		4	49	10		8	
DXN対象	3	14	7		3	36	7		5	
DXN対象外	1	2	5		1	13	3		3	
建設機械等	1	8,395	392			897	711		392	
建設機械	1	5,725	291			518	488		291	
産業機械	0	2,641	99			376	220		99	
農業機械	0	29	1			3	3		1	
VOC発生施設						68,228	68,228			
民生VOC						12,818	12,818			
野焼き	0.1	1	4			3	3	0.3	2	
鉄道			158						72	
タバコ	4	62	352			339	305		235	
調理			297						204	
NH ₃ 発生源(農業)								297		
NH ₃ 発生源(人ペット)								4,809		
NH ₃ 発生源(その他施設)								212		
合計	8,057	68,763	3,603	1,335	284	105,010	100,759	6,086	3,230	

(3) 関東 6 県発生源の排出量

表 2 に掲げた発生源及び大気汚染物質について、既存のデータを表 5-1 の方法により修正し作成する。

表 5-1 平成 20 年度関東地方 6 県発生源データの修正方針

発生源区分	H20 インベントリ修正方法	
茨城県 栃木県 群馬県 埼玉県 千葉県 神奈川県	大規模固定煙源	「大気汚染物質排出量総合調査(H20 実績)データ」に差換える。ばい煙発生施設種別別/燃料種別別/処理装置の有無別に集計。また、塩化水素は、東京都の集計結果を基に施設規模別に排出係数を設定し、施設ごとに配分する(廃棄物焼却炉のみ)。
	民生	
	家庭用	東京都分と同じ
	業務用	同上
	小型焼却炉	
	DXN 法対象	H20 実績を追加する。空間・時間配分が必要。
	DXN 法対象外	同上
	粉じん発生施設	東京都分と同じ
	野焼き	東京都分と同じ
	自動車(4輪)	
	暖気後排出量	(修正なし)
	気温湿度補正	(修正なし)
	スタート時排出・RL・DBL・HSL	JATOP 提供の平成 17 年データ及び平成 20 年度PRTR届出外排出量の推計結果から推計する。
	タイヤブレーキ摩耗	(未定)
	自動車(2輪)	
	暖気後排出量	JATOP 提供の平成 17 年データ及び平成 20 年度PRTR届出外排出量の推計結果から推計する。
	スタート時排出・DBL・HSL	同上
	タイヤブレーキ摩耗	(算出しない)
	船舶	
	停泊中	(修正なし)
	航行中	東京都分と同じ
	タグボート	東京都分と同じ
	航空機	(修正なし)
	建設機械等	
	建設機械	平成 20 年度PRTR届出外排出量の推計方法を用いて発生源種別/地域別に補正する。
	産業機械	同上
	農業機械	同上
	鉄道	東京都分と同じ
	タバコ	同上
	調理	同上
VOC 発生施設	環境省 VOC インベントリ検討会報告 H20 に差換える。VOC の発生源種別別に集計。	
民生 VOC	H17~19 東京都分実績を H20 に年次補正し、地域別に世帯数比等で配分して追加する。空間・時間配分が必要。VOC の発生源種別別に集計する。	
植物起源	東京都分と同じ	
アンモニア発生源	東京都分と同じ	
火山 浅間山	東京都分と同じ	

現況発生源別排出量（関東1都6県）は表5-2に示すとおりである。

表5-2 現況発生源別排出量（H20年度 関東1都6県）（t/年）

発生源種類	汚染物質									
	SOx	NOx	PM	粉じん	HCl	THC	NMVOC	NH ₃	PM _{2.5}	
関東合計	72,929	136,073	6,357		1,114			1,033	4,320	
(東京都を除く)	大規模固定煙源	1,975	7,529	776			2,899	1,322	409	
	中小事業所	59	217	207		74	715	140	143	
	小型焼却炉	33	150	55		18	396	78	38	
	DXN対象	26	67	152		56	319	63	105	
	DXN対象外									
	調理（飲食店）			76						50
	粉じん発生施設				4,496					13
	野焼き	37	279	1,506			660	595	120	961
	建設機械等	24	45,180	1,895			6,099	4,875		1,895
	VOC発生施設						284,717	284,717		
	家庭用燃焼機器	367	15,575	1,045						805
	調理（家庭）			915						630
	たばこ	12	180	1,026			985	889		685
	生活用品						48,003	48,003		
	自動車（4輪・2輪）	240	130,643	4,527	3,164		67,395	58,338	3,404	5,071
	船舶		24,133	41,797	2,994		1,844	1,737		2,994
		停泊時	10,027	14,695	1,199		799	752		
		航行時	13,907	25,747	1,767		992	934		
		タグボート	199	1,355	29		54	51		
	航空機	41	7,254	356			2,015	1,822		318
	鉄道			489						223
	アンモニア発生源								81,960	
	農業								48,521	
人・ペット								29,796		
その他施設								3,643		
合計	99,819	384,727	22,169	7,660	1,188	415,334	402,438	86,517	18,517	
外洋航路	40,890	72,816	5,211			2,428	2,287		5,211	
火山	1,208,514									
植物NMVOC						227,059	227,059			

：網掛け部分は、モデルの入力に用いていない。

(4) 単純将来（平成 28 年度）の排出量

単純将来の東京都及び関東 6 県の発生源別排出量は表 6 に示すとおりである。この排出量を使用して平成 28 年度の濃度予測シミュレーションを行った。

表 6 単純将来（H28 年度）発生源別排出量（t/年）

東京都	発生源種類	汚染物質								
		SOx	NOx	PM	粉じん	HCl	THC	NM VOC	NH ₃	PM _{2.5}
	大規模固定煙源	2,119	8,049	258		285			39	192
	中小事業所	20	3,277	248			3,013	1,374		131
	都市ガス	0	1,957	128			2,281	1,004		68
	LPG	0	601	36			645	284		19
	灯油	20	719	84			86	86		44
	小型焼却炉	4	16	12		4	49	10		8
	DXN対象	3	14	7		3	36	7		5
	DXN対象外	1	2	5		1	13	3		3
	調理（飲食店）			23						15
	粉じん発生施設				107					0
	野焼き	0.1	1	4			3	3	0.3	2
	建設機械等	0	2,690	117			387	284		117
	建設機械	0	1,810	84			161	152		84
	産業機械	0	865	32			224	131		32
	農業機械	0	15	1			2	2		1
	VOC発生施設						65,772	65,772		
	家庭用燃焼機器	77	6,056	376						290
	都市ガス	0	3,399	31						24
	LPG	0	584	3						2
	灯油	77	2,073	343						264
	調理（家庭）			292						201
	たばこ	3	44	250			241	217		167
	生活用品						12,818	12,818		
	自動車（4輪・2輪）	50	12,927	137	1,186		7,039	6,544	731	341
	4輪暖機後	43	9,198	94			898	905		94
	2輪暖気後	1	339				429	533		
	気温湿度補正	1	618	0			1,417	-8		0
	スタート時排出	5	2,772	43			22	1,221		43
	RL						234	192		
	DBL						250	2,614		
	HSL						0	1,087		
	タイヤ・ブレーキ粉じん				1,186					204
	船舶	6,423	9,781	801			447	421		801
	停泊時	2,040	2,459	237			171	149		237
	航行時	4,357	7,213	560			300	261		560
	タグボート	26	109	4			11	10		4
	航空機	35	5,870	211			1,357	1,227		188
	鉄道			159						72
	アンモニア発生源								5,317	
	農業								297	
	人・ペット								4,809	
	その他施設								212	
合計		8,732	48,711	2,889	1,293	289	91,125	88,669	6,087	2,526
関東合計 (東京都を 除く)	大規模固定煙源	75,101	139,985	6,541		1,143			1,058	4,445
	中小事業所	2,154	8,007	827			3,013	1,374		436
	小型焼却炉	59	217	207		74	715	140		143
	DXN対象	33	150	55		18	396	78		38
	DXN対象外	26	67	152		56	319	63		105
	調理（飲食店）			74						48
	粉じん発生施設				4,454					13
	野焼き	37	279	1,506			660	596	120	961
	建設機械等	0	9,778	427			1,492	1,168		427
	VOC発生施設						274,467	274,467		
	家庭用燃焼機器	376	15,786	1,059			0	0		816
	調理（家庭）			939						647
	たばこ	8	123	704			676	610		470
	生活用品						48,003	48,003		
	自動車（4輪・2輪）	241	58,155	972	3,072		25,834	22,747	3,404	1,501
	船舶	25,636	40,365	3,179			1,966	1,852		3,179
	停泊時	10,566	14,050	1,260			452	797		1,260
	航行時	14,854	24,981	1,888			596	1,000		1,888
	タグボート	216	1,334	31			25	55		31
	航空機	51	9,042	430			2,462	2,226		383
	鉄道			491						223
	アンモニア発生源								81,960	
	農業								48,521	
	人・ペット								29,796	
	その他施設								3,643	
合計		103,664	281,737	17,358	7,527	1,217	359,289	353,183	86,541	13,693
外洋航路		45,348	73,107	5,779			2,693	2,537		5,779
火山		1,208,514								
植物NM VOC							227,059	227,059		

網掛け部分は、モデルの入力に用いていない。

4 PM_{2.5} シミュレーション（モデル併用の検討）

(1) 現況再現結果の比較

解析型モデルと数値型モデルの予測結果を比較する場合、特に解析型モデルには大気中での変質が起こらない一次粒子の再現性に期待するところが大きいので、代表的な一次粒子である EC の予測結果と実測値の散布図を示し比較する。解析型モデルでは平成 20 年度に特別調査を行った一般環境測定局 9 地点、自動車排出ガス測定局 8 地点について、数値型モデルでは一般環境測定局 9 地点について、それぞれ濃度実測値と計算値とを比較した。解析型モデルの結果を図 3 に、数値型モデルの結果を図 4 に示した。

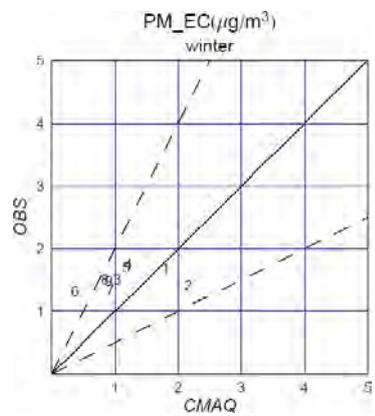
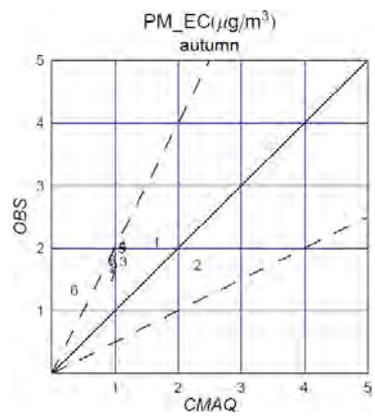
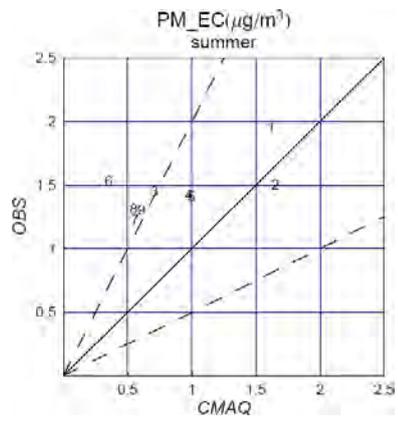
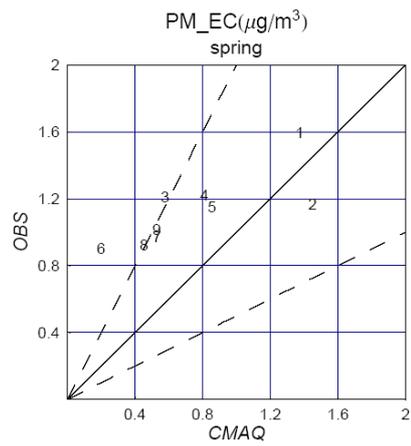
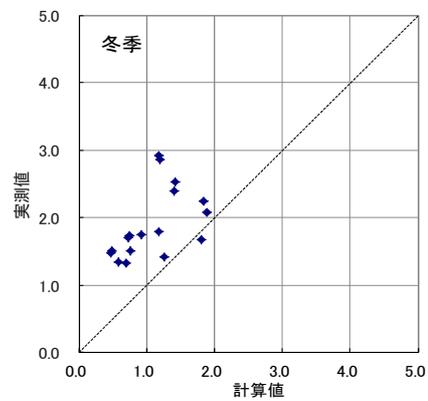
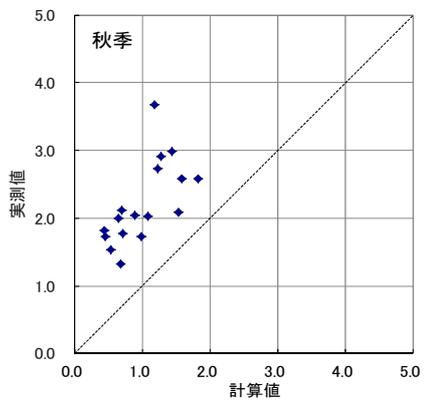
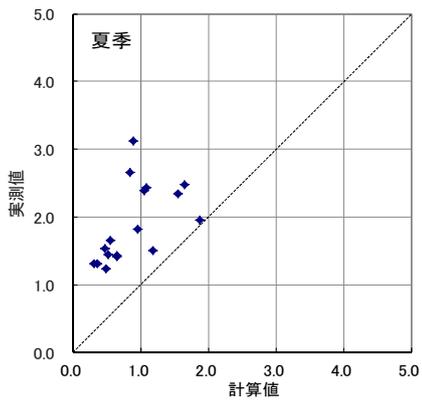
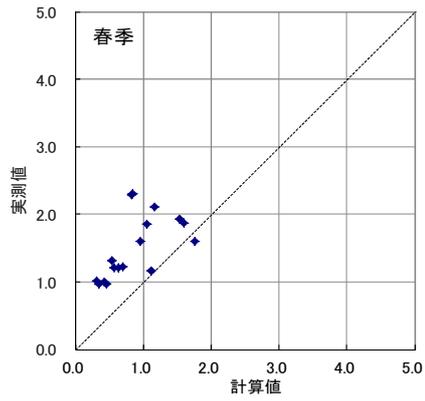


図3 EC濃度散布図（解析型モデル）

図4 EC濃度散布図（数値型モデル）

(2) 評価

一次粒子である EC 濃度の実測値と計算値の散布図を両モデルについて比較すると、どちらのモデルの予測結果も実測濃度に対して過小評価であった。その程度は同程度であり、化学的に不活性な EC について、特に解析型の結果が優れていると判断される程の違いはなかった。解析型モデルは二次生成物質の濃度予測には適していないことを考慮すると、両モデルを併用せず一次排出物質及び二次生成物質とも数値型モデルだけを使い $PM_{2.5}$ 濃度予測することを確認した。

5 数値型モデルによるシミュレーション

(1) 数値型モデルの構成

数値型モデルの構成は、表 7 及び図 5 に示すとおりである。

表 7 数値型モデルの構成概要

気象モデル：MM5 (The fifth-generation Penn State/NCAR Mesoscale Model) V. 3. 7. 4
大気質モデル：CMAQ (Community Multi-scale Air Quality) V. 4. 6
拡散モデル：ACM2 化学反応モデル：SAPRC-99 粒子化モデル：Aero4
発生源データ
項目：NO _x 、SO ₂ 、NH ₃ 、VOC、PM、HCl、CO
発生源種類：大規模固定、自動車、船舶（港湾関連、外洋航路）、航空機、 民生、粉じん発生施設、小型焼却炉、建設機械等、 VOC 発生施設、民生 VOC、野焼き、鉄道、タバコ、調理、 NH ₃ 発生源（農業、人・ペット、その他施設）、火山、植物
データ出典：本調査、東京都発生源調査、JATOP*、EAGrid2000-Japan*

*作成者の許可を得て使用した。

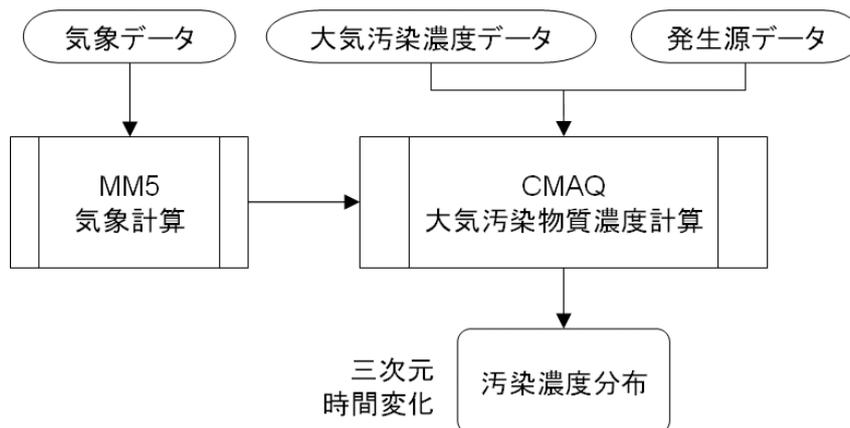


図 5 数値型モデルの構成概要

(2) 計算対象領域、境界条件及び初期条件

シミュレーションの対象領域は、図 6 に示すとおりである。約 15km メッシュの中部日本域と、約 5km メッシュの関東域でシミュレーションを行う。

中部日本域の境界条件は、国立環境研究所の広域モデルによる計算値データの提供を受けて設定する。関東域の境界条件は、中部日本域のシミュレーション結果から与える（ネスティング）。シミュレーションは計算対象日の 48 時間前から助走計算を行い、対象日の初期条件を生成させる。助走計算の初期条件は、国立環境研究所の広域モデルによる計算値データの提供を受けて使用する。

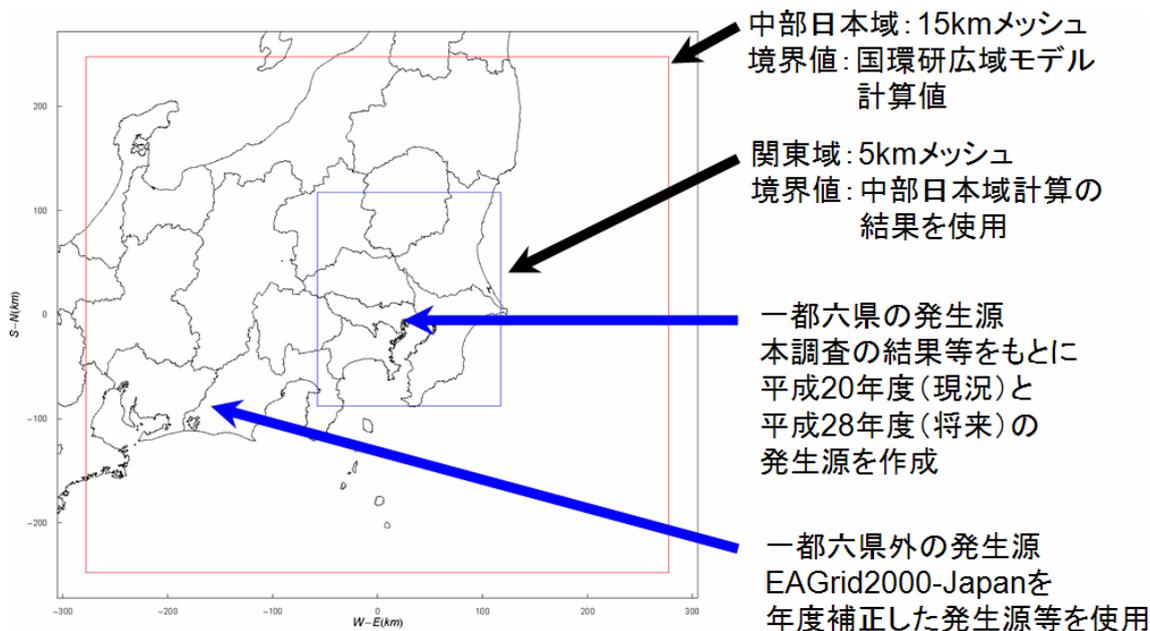


図6 対象領域等

(3) 中部日本域（関東地域外）発生源の排出量

一都六県外（中部日本域内）の現況排出量については、EAGrid200-Japan を年度補正したものを使用した。排出量は、表8に示すとおりである。一都六県外（中部日本域内）の将来発生源は、この排出量に表9に示す伸び率を乗じて算定した。結果は、表10に示すとおりである。この発生源は、単純将来及び対策将来のシミュレーションに使用した。

表8 一都六県外の現況（H20年度）発生源別排出量（t/年）

発生源種類	CO	HCL	NH3	NMVOC	NOX	PM10	PM25	SOX
大規模固定源	0	888	0	0	220991	14912	11344	140820
自動車排気	889531	0	3160	51426	111746	4845	4845	166
航空機	0	0	0	0	0	0	0	0
自動車蒸発	0	0	0	12484	0	0	0	0
家庭・業務施設燃焼施設	0	0	0	0	12060	974	678	3016
建設・産業・農業機械	0	0	0	6261	54852	2224	2224	38
小規模焼却炉	0	0	0	1552	320	665	404	127
農業廃棄物野焼き	0	0	480	1585	691	1645	1490	112
燃料蒸発	0	0	0	29389	0	0	0	0
塗装	0	0	0	143266	0	0	0	0
印刷	0	0	0	22907	0	0	0	0
その他の固定蒸発	0	0	0	45863	0	0	0	0
植物起源	0	0	0	348240	0	0	0	0
自動車タイヤ磨耗	0	0	0	0	0	2193	472	0
民生VOC	0	0	0	22533	0	0	0	0
アンモニア発生源農業	0	0	52641	0	0	0	0	0
アンモニア発生源人ペット	0	0	29703	0	0	0	0	0
アンモニア発生源その他施設	0	0	9901	0	0	0	0	0
合計	889531	888	95886	685506	400660	27457	21458	144278

表9 一都六県外排出量の伸び率（H20→H28）設定

発生源	現況排出量からの伸び率	NOX	SOX	NMHC	PM	NH3
大規模固定煙源	千葉、栃木、群馬、茨城の大規模固定煙源伸び率	1.031	1.031	1.031	1.031	-
自動車排気・蒸発	北関東三県の物質別排出量の伸び率	0.445	1.000	0.383	0.215	1.000
自動車タイヤ磨耗	現代企画社東京都推定伸び率	-	-	-	0.971	-
民生家庭	千葉、栃木、群馬、茨城の民生家庭伸び率	1.006	1.006	1.006	1.006	-
民生業務	千葉、栃木、群馬、茨城の民生業務伸び率	1.062	1.062	1.062	1.062	-
小型焼却炉	スライド	1.000	1.000	1.000	1.000	-
建設機械等	北関東三県の物質別排出量の伸び率	0.199	-	0.192	0.226	-
炭化水素発生施設	関東全体に適用した VOC 伸び率 (0.964)	-	-	0.964	-	-
民生 VOC	スライド	-	-	1.000	-	-
野焼き	スライド	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
アンモニア発生源農業	スライド	-	-	-	-	1.000
アンモニア発生源人ペット	スライド	-	-	-	-	1.000
アンモニア発生源その他施設	スライド	-	-	-	-	1.000

表10 一都六県外の将来（H28年度）発生源別排出量（t/年）

発生源種類	CO	HCL	NH3	NMVC	NOX	PM10	PM25	SOX
大規模固定源	0	915	0	0	227777	15370	11693	145144
自動車排気	889531	0	3160	19713	49744	1041	1041	166
航空機	0	0	0	0	0	0	0	0
自動車蒸発	0	0	0	4786	0	0	0	0
家庭・業務施設燃焼施設	0	0	0	0	12523	1011	704	3132
建設・産業・農業機械	0	0	0	1200	10905	503	503	0
小規模焼却炉	0	0	0	1552	320	665	404	127
農業廃棄物野焼き	0	0	480	1585	691	1645	1490	112
燃料蒸発	0	0	0	28331	0	0	0	0
塗装	0	0	0	138110	0	0	0	0
印刷	0	0	0	22083	0	0	0	0
その他の固定蒸発	0	0	0	44212	0	0	0	0
植物起源	0	0	0	348240	0	0	0	0
自動車タイヤ磨耗	0	0	0	0	0	2130	459	0
民生 VOC	0	0	0	22533	0	0	0	0
アンモニア発生源農業	0	0	52641	0	0	0	0	0
アンモニア発生源人ペット	0	0	29703	0	0	0	0	0
アンモニア発生源その他施設	0	0	9901	0	0	0	0	0
合計	889531	915	95886	632346	301960	22364	16293	148680

(4) 対象年度・期間等

評価対象年度及び計算対象期間等は表 11 に示すとおりである。

表 11 対象年度及び計算対象期間等

現況年度：平成 20 年度（2008 年度）
将来年度：平成 28 年度（2016 年度）
対象期間：東京都・特別観測期間（4 季×14 日）
（春：5 月 18 日～6 月 1 日、夏：7 月 28 日～8 月 10 日）
（秋：11 月 4 日～11 月 17 日、夏：2 月 2 日～2 月 15 日）
評価地点：特別観測が実施された都内一般局等

(5) 現況再現結果

成分別の実測濃度と計算濃度の相関関係は、図 7 に示すとおりである。全体的に計算値が過小に出る傾向があり、特に ORG_TOT(有機エアロゾル)でその傾向が著しい。それに対して、NITR(硝酸イオン)は過大傾向である。

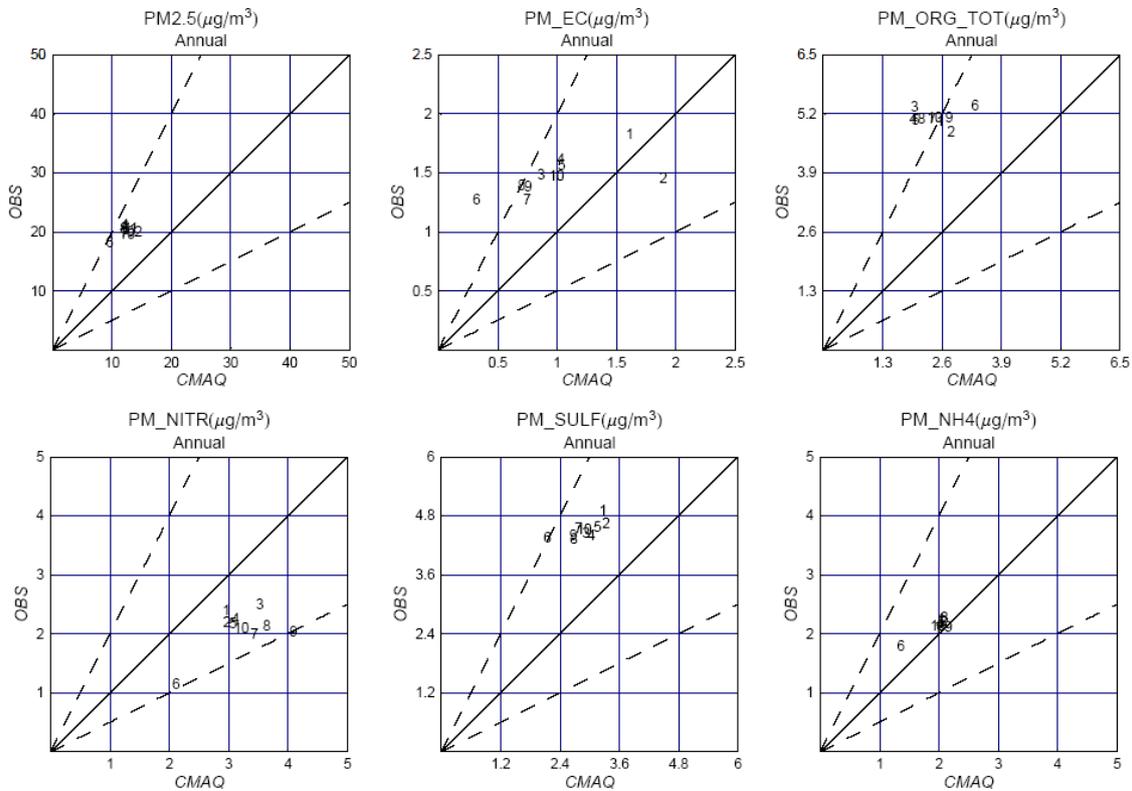


図 7 PM_{2.5}成分別・実測値と計算値の相関関係

現況年平均・都内特別観測地点（一般局）平均

季節別・成分別の実測濃度と計算濃度を比較すると、図 8 に示すようになっている。年平均値で見ると、計算値は、PM_{2.5} 全体では実測濃度の 60%強、FINE(金属などの一次粒子)を除く成分計では実測濃度の 75%程度となっている。計算値の FINE には、水分が計算されず、海塩・土壌の計算が完全でない点に注意が必要である。FINE を除く各成分については、NITR(硝酸イオン)*に過大評価傾向がみとめられるものの、他の成分間のバランスや季節変化の特徴が再現されており、近年の既往のシミュレーション事例**と同程度の再現精度が得られたと考えられる。

* 本来は粒子だけではなくガスを含めた全硝酸と比較すべきである。

** 茶谷ら：3次元大気シミュレーションによる 2005 年度日本三大都市圏 PM_{2.5} 濃度に対する国内発生源・越境輸送の感度解析型，大気環境学会誌，46（2011）

森野ら：大気質モデルの相互比較実験による O₃，PM_{2.5} 予測性能の評価－2007 年夏季、関東の事例，大気環境学会誌，45（2010）

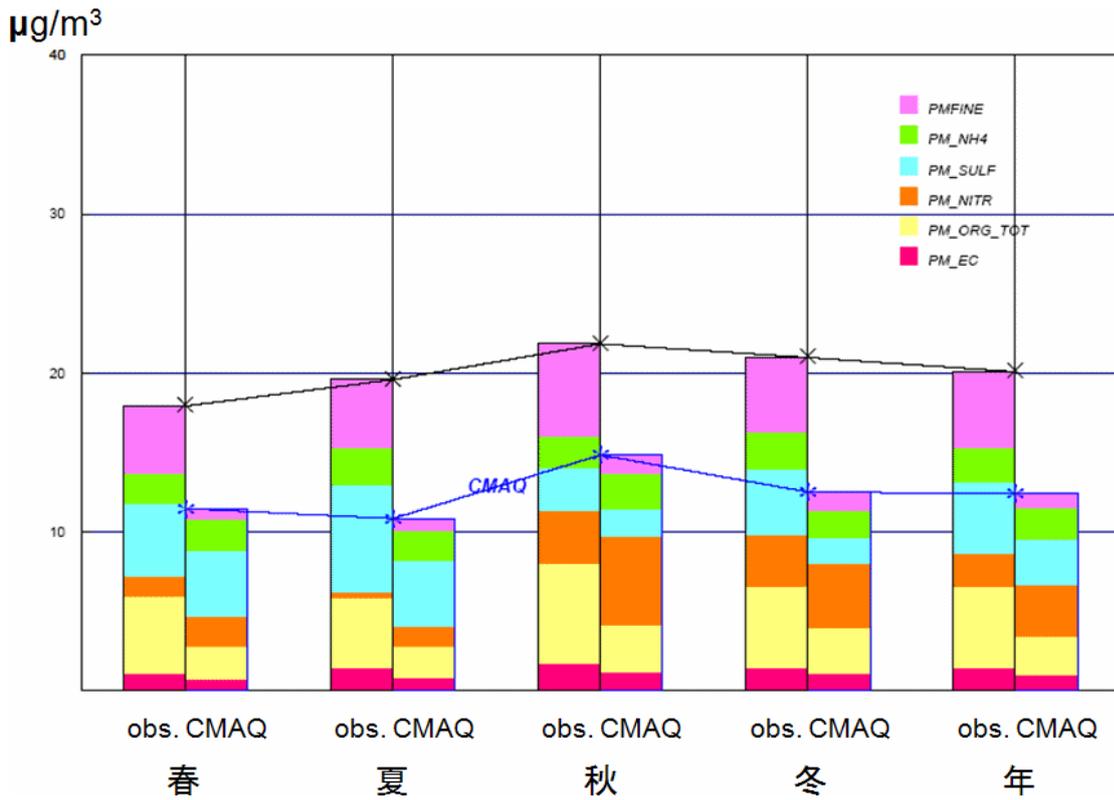


図8 $\text{PM}_{2.5}$ 季節別・成分別・実測値と計算値の比較
都内特別観測地点（一般局）平均

$\text{PM}_{2.5}$ 及び各種大気汚染物質等の関東域における四季及び年平均濃度分布の再現状況は、図 9-1～図 9-5 に示すとおりである。 NO_x 、 SO_2 などの一次汚染物質の濃度レベル及び分布傾向は、ほぼ適切に再現されていることがわかる。 O_x は過大評価傾向であり、SPM は過小評価傾向である。 $\text{PM}_{2.5}$ は都内の測定地点に限られるが、過小評価である。

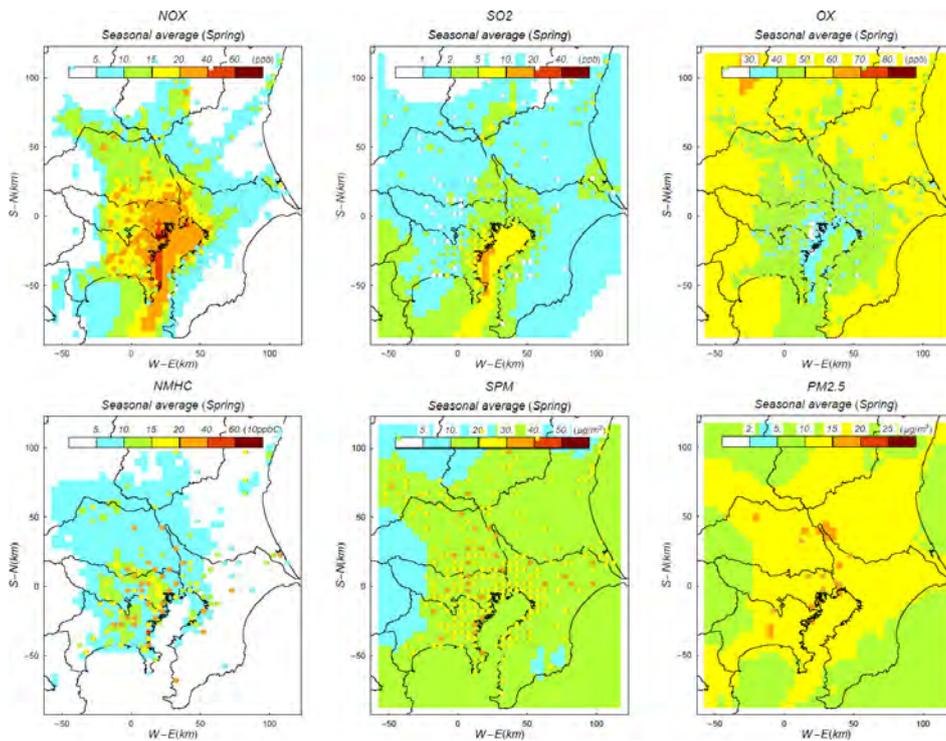


図 9-1 季節別・項目別濃度分布図（現況再現結果：春）

○印は観測値

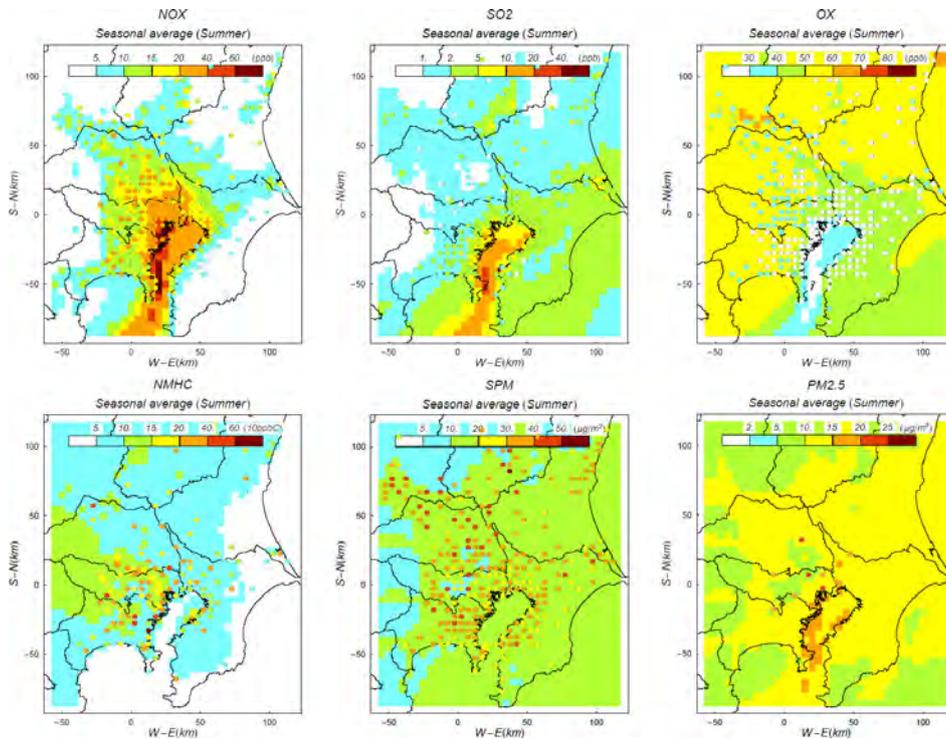


図 9-2 季節別・項目別濃度分布図（現況再現結果：夏）

○印は観測値

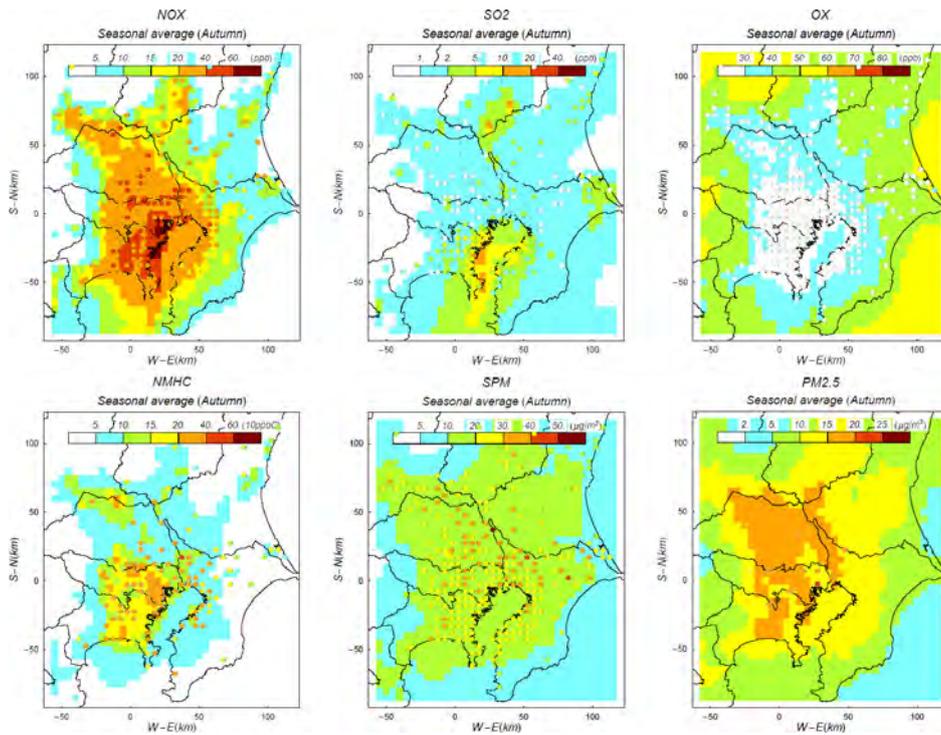


図 9-3 季節別・項目別濃度分布図（現況再現結果：秋）

○印は観測値

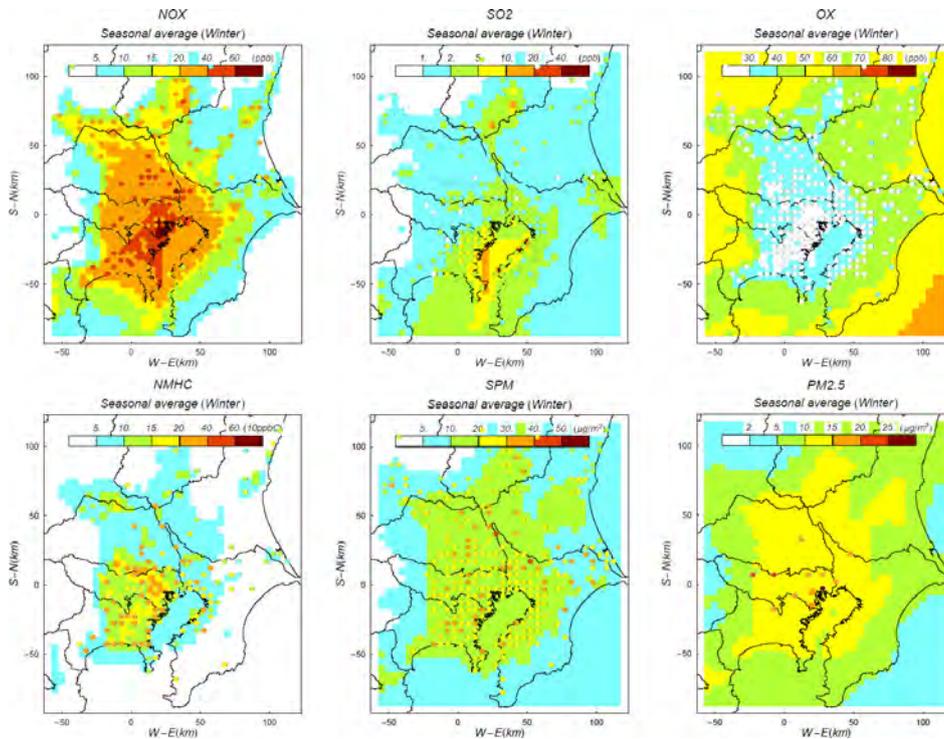


図 9-4 季節別・項目別濃度分布図（現況再現結果：冬）

○印は観測値

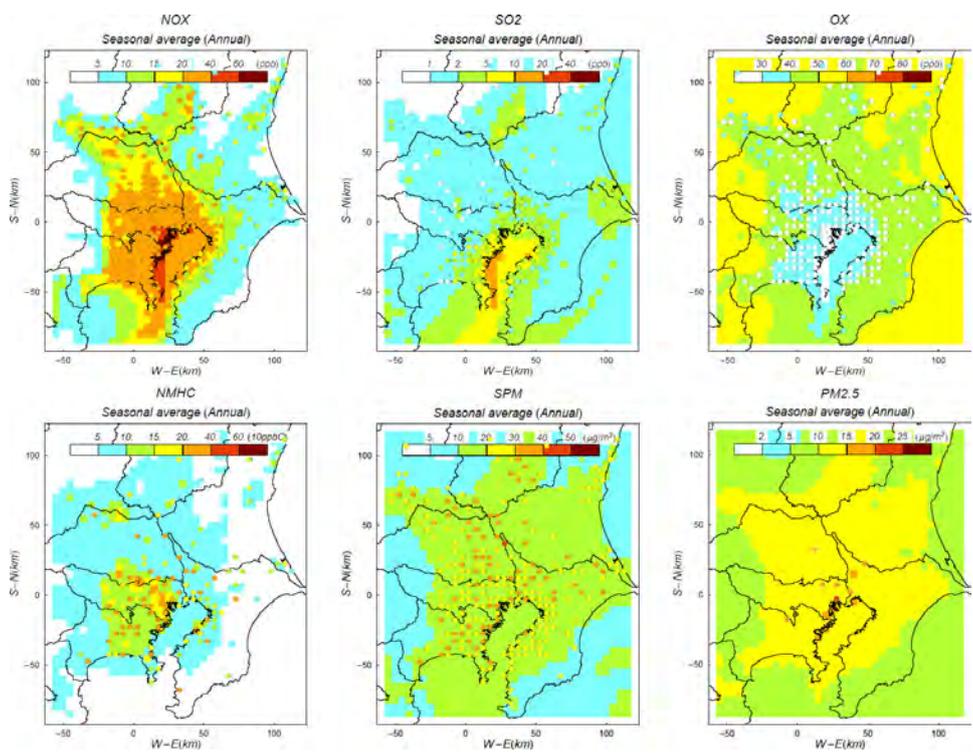


図 9-5 季別・項目別濃度分布図（現況再現結果：年平均）

○印は観測値

(6) 発生源寄与推定

都内の大気環境中 PM_{2.5} における発生源別の寄与濃度を推定するために、関東地方の 8 種類の発生源（自動車、船舶、大規模固定発生源、民生（業務用・家庭用）、建設機械、VOC 発生施設、その他の人為発生源、アンモニア発生源及び自然発生源）の排出量に対するゼロアウト感度計算を行った。発生源削除の対象としたのは、関東地方全域である。ゼロアウト計算結果の例を図 10-1～10-4 に示した。

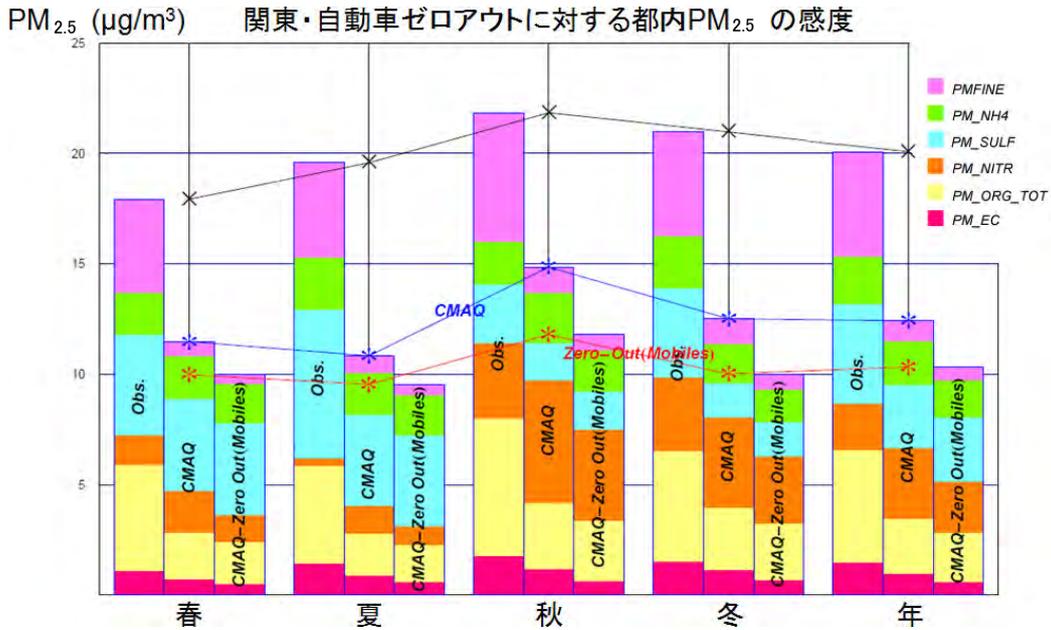


図 10-1 発生源別・季節別・成分別ゼロアウト感度の例（自動車）

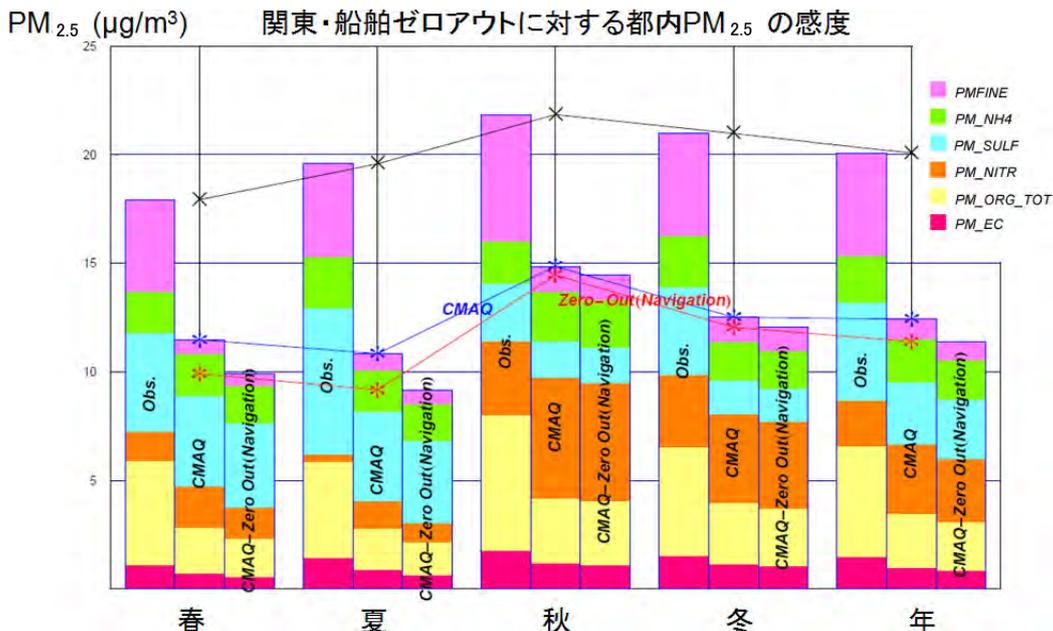


図 10-2 発生源別・季節別・成分別ゼロアウト感度の例（船舶）

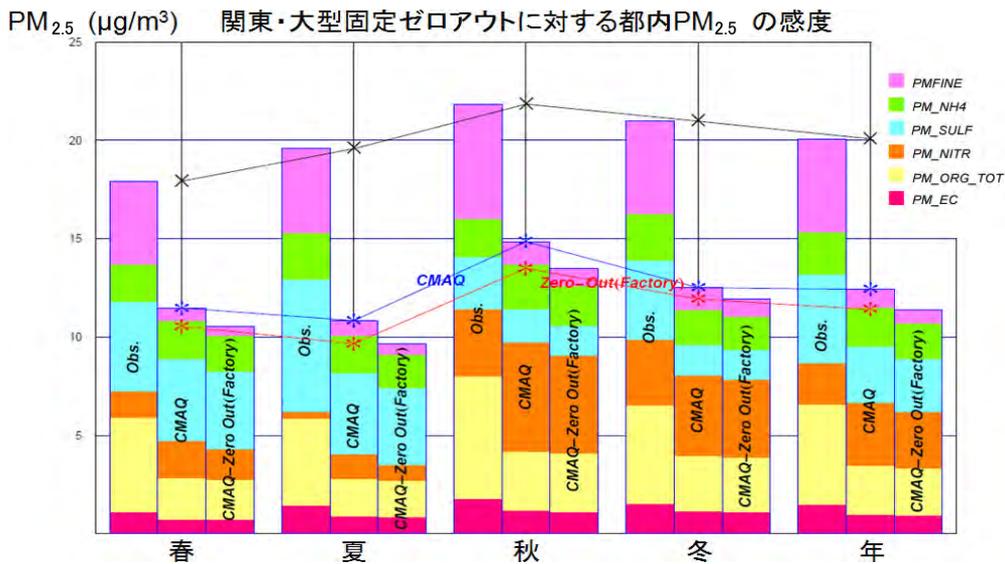


図 10-3 発生源別・季節別・成分別ゼロアウト感度（大規模固定発生源）

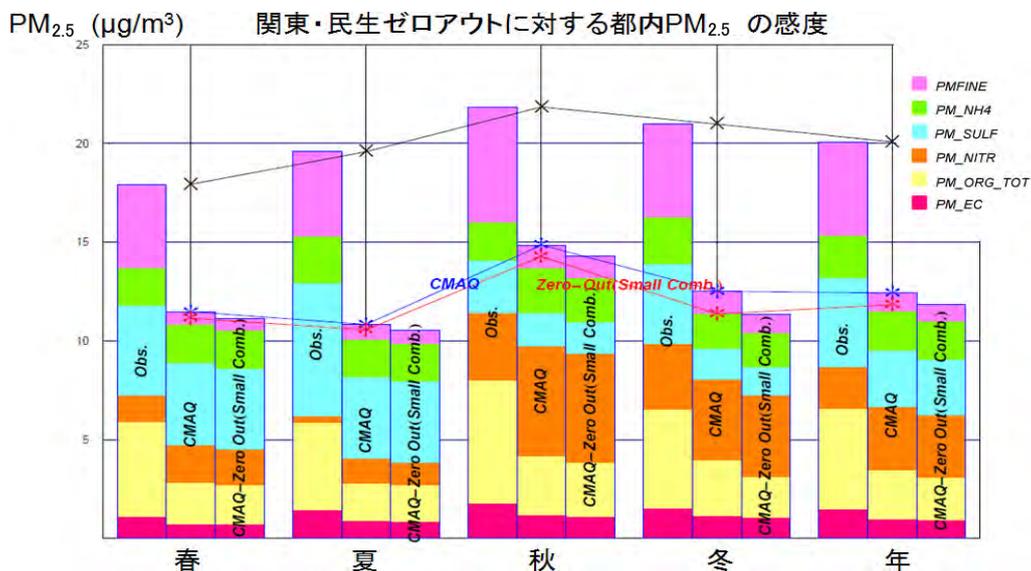


図 10-4 発生源別・季節別・成分別ゼロアウト感度（民生（業務用・家庭用））

ゼロアウト・シミュレーションの結果をもとに、発生源別寄与濃度（率）の推定を試みた。それに先立ち、自動車、船舶、大規模固定発生源、民生（業務用・家庭用）などの主な人為発生源に対して段階的に（20%、50%）発生源強度をカットする感度解析型も行った。図 11 はその結果の例である。年平均濃度は、主な人為発生源の削減率に対しては、ほぼ線形に各成分の濃度が低下することが確認された。そこで、これらの発生源種類（関東地方）について、現況とゼロアウト・ケースの濃度差が、各発生源の寄与濃度を近似的に表していると考えることとする（ゼロアウト法による寄与濃度の推定）。また、現況濃度から感度計算の対象とした 8 種の寄与濃度の推定値の総和を差し引いた濃度（残差）を、「関東外地域からの寄与」と考えることとする。ただし、この残差の部分には、後述する「非線形効果の補正項」も含まれる点に注意が必要である。

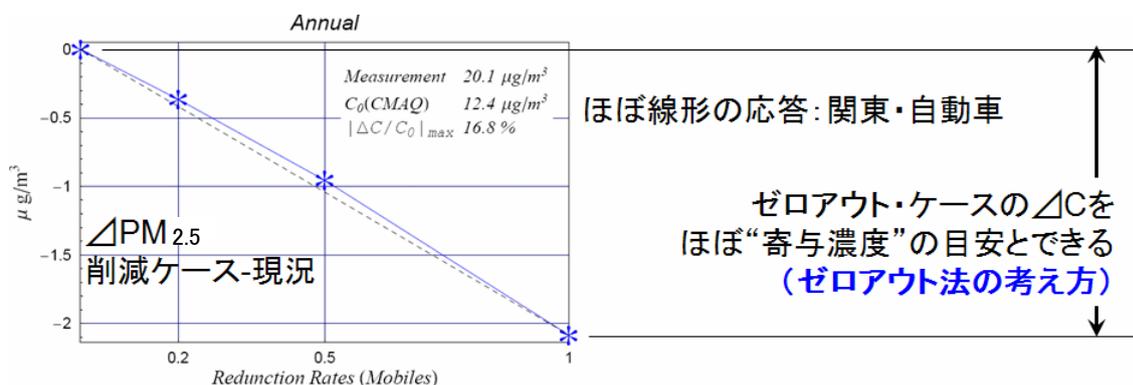


図 11 関東域の自動車発生源強度の定率削減に対する PM_{2.5} 濃度の応答 (年平均)

このようなゼロアウト法による寄与濃度の推定については、以下のような点に留意する必要がある。まず、PM_{2.5} には、二次粒子等、原因物質の排出量と濃度が非線形の関係にある成分が多く存在するため、この方法では基本的に正確な発生源寄与の評価をすることはできない。この方法で評価できるのは、発生源の変化（削減）に対する感度であり、あくまで寄与濃度（寄与率）に類似する「目安の量」と考えるべきである。

また、人為的にコントロールできない「アンモニア発生源及び自然発生源」の削除に対する応答は比較的大きいため、図 11 の例（自動車）のような排出量と濃度間の線形性は十分に担保されず、寄与濃度が過大に評価されている可能性がある。さらに、すべての発生源種類の寄与濃度をゼロアウト法で推定した場合、非線形効果のために寄与濃度の総和は、通常現況濃度と一致しない。これは、近年の CMAQ を用いた濃度予測報告例（茶谷ら：3次元大気シミュレーションによる 2005 年度日本三大都市圏 PM_{2.5} 濃度に対する国内発生源・越境輸送の感度解析型，大気環境学会誌，46，2011）等においても同様な結果が報告されている。本解析型では、その「不一致」分を残差のカテゴリー（図 13 の関東以外の寄与・非線形効果の補正）にしわ寄せしているため、その点に特に注意が必要である。

関東地方の 8 種類の発生源（自動車、船舶、大規模固定発生源、民生、建設機械、VOC 発生施設、その他の人為発生源、アンモニア発生源及び自然発生源）のゼロアウトに対する成分別濃度の応答は、表 11 及び図 12 に示すとおりである。関東地方の人為発生源に対しては、自動車の応答が最大で (2.09 μg/m³)、次いで船舶 (1.03 μg/m³)、大規模固定 (1.01 μg/m³)、その他人為起源 (0.80 μg/m³) である。

人為発生源のうち VOC 発生施設の排出量をゼロとした場合の濃度低減が非常に小さく、排出量から考えると寄与の評価が過小になっていると思われる。現況の CMAQ モデルによる有機エアロゾル (OA:ORG_TOT) の濃度予測報告例は同様な傾向にあるため、OA の寄与推定にはシミュレーション以外の情報も利用することが必要である。また、人為的にコントロールできないアンモニア発生源及び自然発生源の応答が非常に大きく表れているのは、排出量と濃度の線形性がなくなり、寄与濃度が過大に評価された可能性がある。

※ 排出量と濃度が線形とは、排出量の増減に比例して濃度が増減する関係をいい反応性の低い一次排出物質で成り立つ。二次生成物質では、原因物質の排出量を低減した場合、低減割合から予測と異なる濃度低下となる関係（非線形）ことがある。

表 12 関東の発生源別ゼロアウト計算に対する成分別濃度の応答

2008 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

	補正前・ $\mu\text{g}/\text{m}^3$								
	現況	自動車out	船舶out	大規模固定out	民生out	建機out	その他人為out	VOC施設out	アンモ自然out
PM _{2.5}	12.42	10.33	11.39	11.41	11.84	11.80	11.62	12.29	8.03
EC	1.00	0.61	0.84	0.96	0.94	0.73	0.96	1.00	1.01
ORG_TOT	2.45	2.21	2.22	2.39	2.15	2.28	2.07	2.37	1.73
NITR	3.21	2.32	2.94	2.84	3.16	3.06	3.09	3.16	0.71
SULF	2.88	2.90	2.71	2.72	2.82	2.89	2.87	2.89	2.66
NH ₄	1.97	1.72	1.83	1.81	1.94	1.93	1.93	1.96	1.00
成分計	11.51	9.76	10.55	10.72	11.00	10.90	10.92	11.38	7.11
FINE	0.91	0.58	0.85	0.69	0.84	0.91	0.70	0.91	0.92

成分計=EC+ORG_TOT+NITR+SULF+NH₄

FINE=PM_{2.5}-成分計

関東地方の発生源outに対する都内PM_{2.5}の応答(CMAQ)

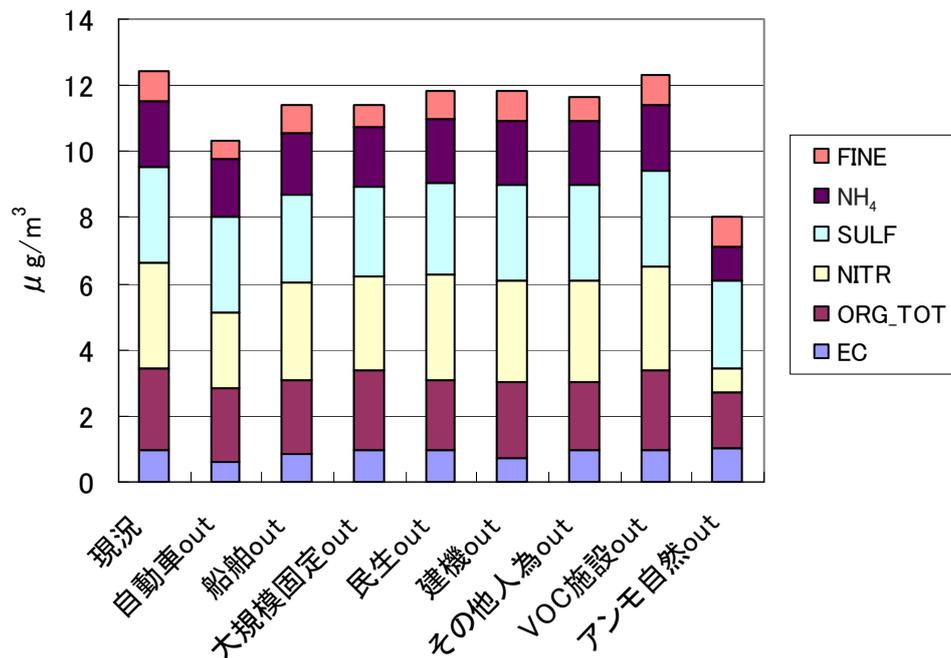


図 12 関東の発生源別ゼロアウト計算に対する成分別濃度の応答

2008 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

ゼロアウト計算結果に基づく発生源別寄与濃度の推定結果は、表 13 に示す通りである。また、この結果に基づいて作成した発生源別寄与率は、図 13 に示す通りである。ここで、感度計算を行わなかった発生源カテゴリーである「関東以外の寄与・非線形効果の補正」については、現況濃度から自動車からアンモニア発生施設・自然までの寄与の総和をさし引いた残差として算定している。そのためこのカテゴリーには、既に述べたように、非線形効果の補正項も含まれている。

図 7 上段右端の散布図から有機エアロゾル (ORG_TOT) の計算濃度は著しく過小評価傾向となっており、そのため表 18 の ORG_TOT の補正係数は 2 を超える値になっている。これと同様の傾向は、近年の CMAQ を用いた環境濃度シミュレーションの報告*にも見られる。この傾向は、特に VOC 発生施設の寄与が過小に評価されていると考えられるので、

有機エアロゾルの寄与濃度推定には、シミュレーション以外の情報も利用することが必要と考えられる。

*茶谷ら：3次元大気シミュレーションによる2005年度日本三大都市圏PM_{2.5}濃度に対する国内発生源・越境輸送の感度解析型，大気環境学会誌，46（2011）

森野ら：大気質モデルの相互比較実験による03，PM_{2.5}予測性能の評価－2007年夏季、関東の事例，大気環境学会誌，45（2010）

表 13 ゼロアウト計算結果に基づく発生源別寄与濃度の推定

2008年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

補正前・ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	現況	自動車out	船舶out	大規模固定out	民生out	建機out	その他人為out	VOC施設out	アンモ自然out
PM _{2.5}	12.42	10.33	11.39	11.41	11.84	11.80	11.62	12.29	8.03
現況-outケース		2.08	1.02	1.01	0.58	0.61	0.80	0.13	4.39

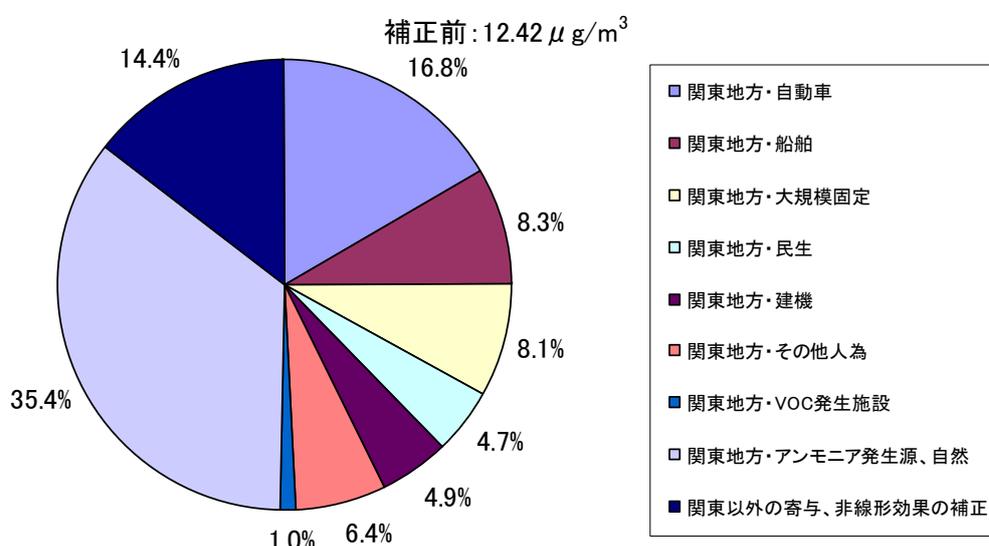


図 13 ゼロアウト計算結果に基づく発生源別寄与率の推定

2008年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

この計算結果からPM_{2.5}の成分別に発生源別寄与濃度を推定し、表14及び図14に示す。寄与濃度が負になった成分・発生源があるが、特に大きいのはNITRの「関東以外の寄与・非線形効果の補正」である。この原因は、アンモニア発生源の削除に対するNITR濃度減少の応答が過大で、それを補償したため大きくマイナス値となったと考えられる。この結果をもって削減対策の効果を判断することは不適切であり、取扱いには十分注意する必要がある。その他、SULFへの域外の寄与が大きいことやNITRへのアンモニア発生源の寄与が大きいことなど、この推定結果は既報のCMAQ計算結果*と同様の傾向を示している。

*茶谷ら：3次元大気シミュレーションによる2005年度日本三大都市圏PM_{2.5}濃度に対する国内発生源・越境輸送の感度解析型，大気環境学会誌，46，（2011）

表 14 ゼロアウト計算結果に基づく発生源別・成分別寄与濃度の推定

2008 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	自動車	船舶	大規模固定	民生	建機	その他人為	VOC発生施設	アンモニア発生源、自然	関東以外の寄与、非線形効果の補正
EC	0.38	0.15	0.03	0.05	0.26	0.04	0.00	-0.01	0.09
ORG_TOT	0.24	0.23	0.06	0.30	0.17	0.39	0.08	0.72	0.26
NITR	0.89	0.27	0.37	0.05	0.15	0.12	0.05	2.50	-1.17
SULF	-0.01	0.18	0.17	0.07	-0.01	0.01	-0.01	0.23	2.26
NH ₄	0.26	0.14	0.17	0.04	0.04	0.04	0.01	0.97	0.30
FINE	0.33	0.06	0.21	0.07	0.00	0.20	0.00	-0.01	0.04

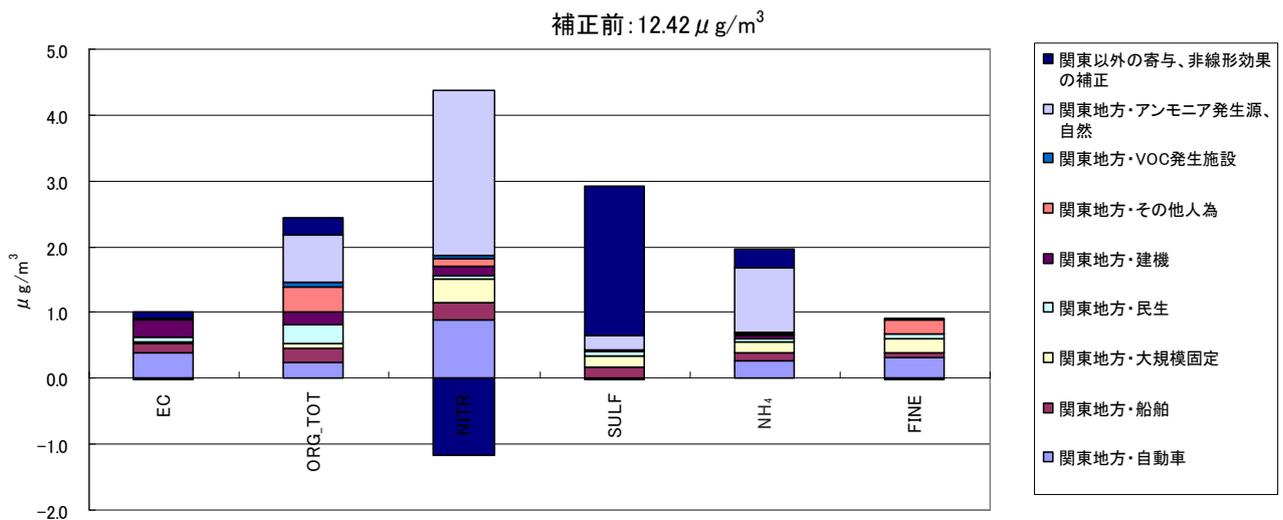


図 14 ゼロアウト計算結果に基づく発生源別・成分別寄与濃度の推定

2008 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

なお、都内の各種発生源に対しても、同様にゼロアウト感度計算を行った。結果は表 15～表 17 及び図 15～図 17 に示すとおりである。これに対して都内の人為発生源は、いずれも小さく最大の自動車でも $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 未満であった。

表 15 都内の発生源別ゼロアウト計算に対する成分別濃度の応答

2008 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 現況	自動車out	船舶out	大規模固定out	民生out	建機out	その他人為out	VOC施設out	アンモニア自然out
PM _{2.5}	12.42	11.62	12.17	12.36	12.07	12.11	11.97	12.38
EC	1.00	0.79	0.93	0.99	0.96	0.80	0.97	1.00
ORG_TOT	2.45	2.31	2.35	2.44	2.23	2.32	2.22	2.42
NITR	3.21	3.02	3.20	3.23	3.22	3.21	3.16	3.20
SULF	2.88	2.88	2.85	2.87	2.84	2.88	2.88	2.89
NH ₄	1.97	1.92	1.96	1.97	1.96	1.98	1.96	1.97
成分計	11.51	10.92	11.29	11.49	11.22	11.20	11.19	11.47
FINE	0.91	0.70	0.88	0.87	0.86	0.91	0.78	0.91

都内の発生源outに対する都内PM_{2.5}の応答(CMAQ)

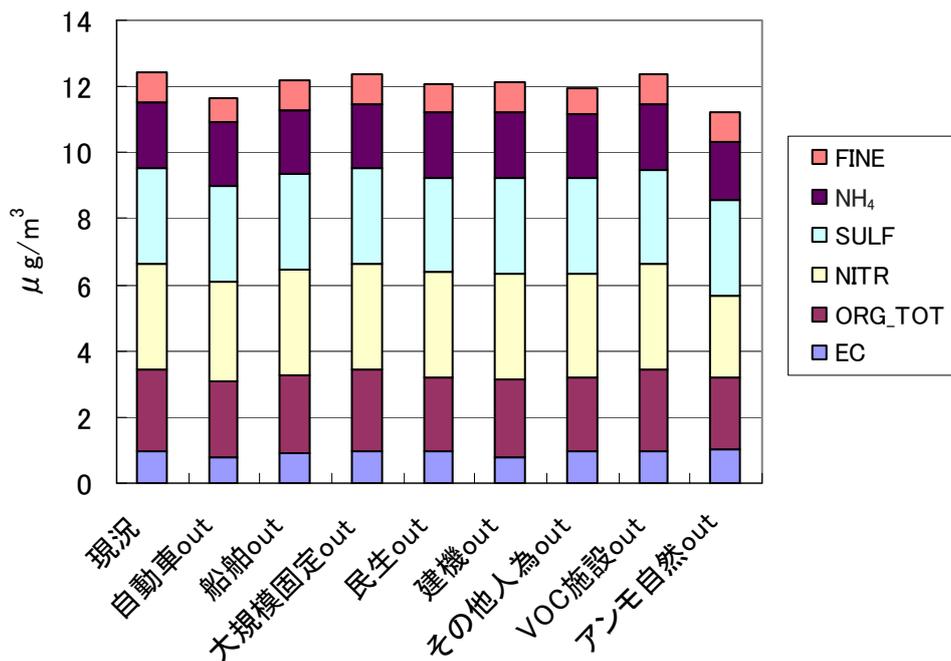


図 15 都内の発生源別ゼロアウト計算に対する成分別濃度の応答

2008 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

表 16 ゼロアウト計算結果に基づく都内発生源別寄与濃度の推定

2008 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	現況	自動車out	船舶out	大規模固定out	民生out	建機out	その他人為out	VOC施設out	アンモニア・自然out
PM _{2.5}	12.42	11.62	12.17	12.36	12.07	12.11	11.97	12.38	11.21
現況-outケース		0.80	0.25	0.06	0.34	0.31	0.44	0.04	1.21

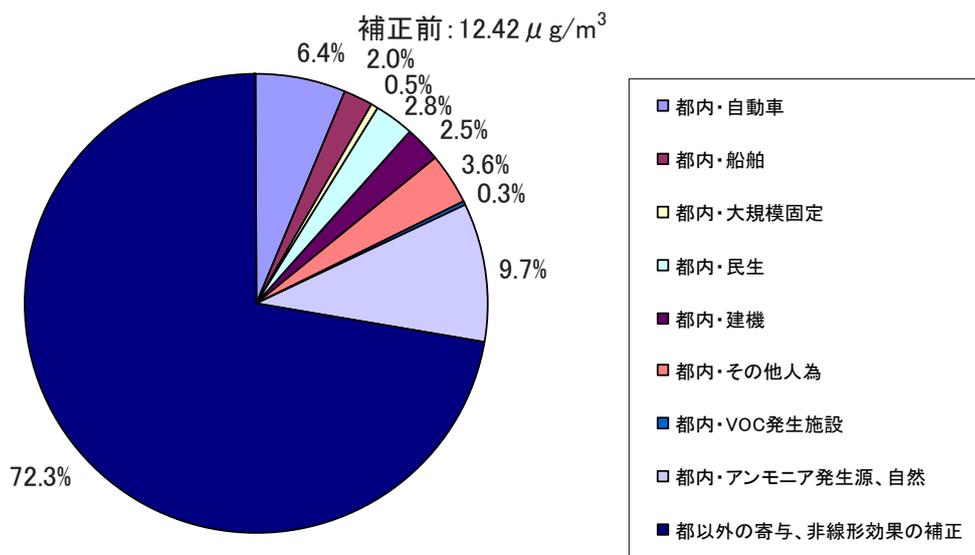


図 16 都内の発生源別ゼロアウト計算結果に基づく発生源別寄与率の推定

2008 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

表 17 ゼロアウト計算結果に基づく都内発生源別・成分別寄与濃度の推定

2008 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	自動車 out	船舶out	大規模固定 out	民生out	建機out	その他 人為out	VOC施設 out	アンモニア・ 自然out	関東以外の 寄与・非線型 の補正
EC	0.21	0.07	0.01	0.04	0.19	0.03	0.00	0.00	0.46
ORG_TOT	0.14	0.10	0.01	0.22	0.13	0.23	0.03	0.23	1.37
NITR	0.18	0.01	-0.02	-0.02	-0.01	0.05	0.01	0.72	2.28
SULF	0.00	0.03	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	2.78
NH ₄	0.06	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.25	1.63
FINE	0.21	0.03	0.04	0.05	0.00	0.13	0.00	0.00	0.46

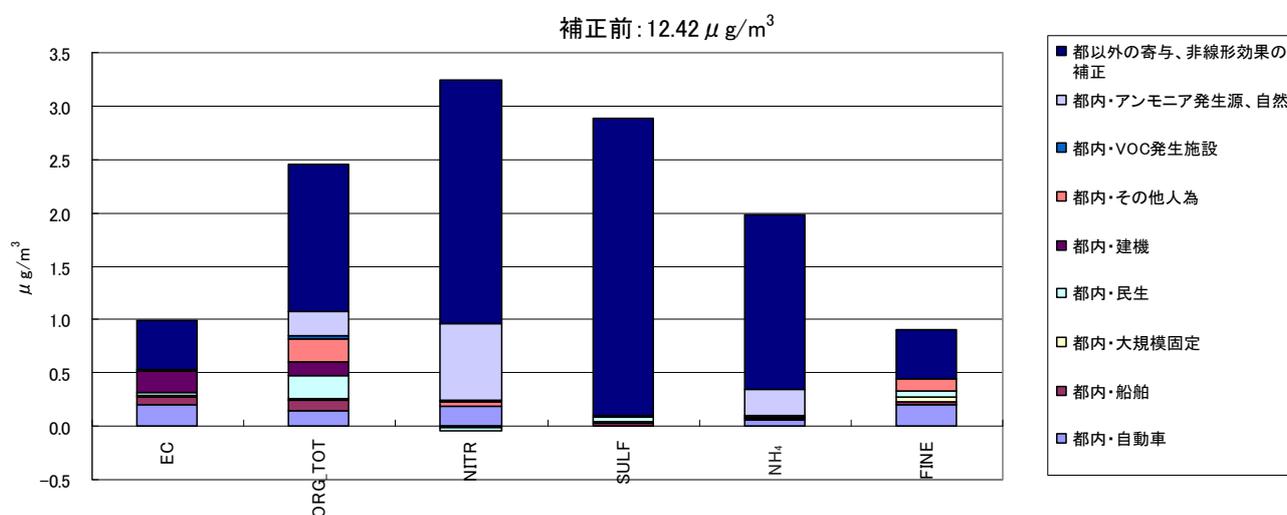


図 17 都内の発生源別ゼロアウト計算結果に基づく発生源別・成分別寄与濃度の推定

2008 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

(7) 数値モデルの計算結果の補正

CMAQ による都内の PM_{2.5} 濃度計算結果と実測濃度（平成 20 年度・四季平均）は、既に図 8 に比較して示した。

実測濃度に対して計算濃度が過小であることは既に述べたが、数値モデルの計算結果を将来予測や対策効果などの定量的な検討に使用するには、実測濃度に基づく補正が必要と考えられる。ここでは、現況の実測濃度と計算濃度の比率に基づく成分ごとの補正係数（CF）を用いることとする。

補正手順の詳細は、表 18 のコメントに示すとおりである。実測濃度の FINE 部分には、数値モデルの FINE 部分で考慮されている（排出量を与えられている）金属成分等の他に、計算されない水分や測定器の分級性能上捕集される粗大粒子（ナトリウム、土、砂、塩素など）が含まれると考えられるため、計算値にはこれも加算する必要がある。

ここでは、実測濃度（元素状炭素（EC）、有機炭素（ORG_TOT）、硝酸イオン（NITR）、硫酸イオン（SULF）、アンモニウムイオン（NH₄））については計算濃度との比率に基づく成分ごとの補正係数（CF）を用いることとし、単一成分ではない実測濃度の FINE（その他の粒子）部分は、数値モデルで計算可能な成分を分離して CF を求め補正した。そこで、まず実測濃度の FINE 部分を CMAQ の計算に対応する部分とそれ以外の成分及び水分に分配する。それ以外の成分のうち、海塩及び土壌については実測値から平均濃度として一定値を与えることとする。水分については、まず平成 20 年度では湿度 50%*で秤量したためこれを湿度 35%に補正し、次に湿度 35%条件下で無機粒子成分（SULF+NITR+NH₄）と平衡にある水分量を求める。湿度の補正は両湿度での測定値から質量の 5%を減じて 35%での秤量値とし、平衡にある水分量は（SULF+NITR+NH₄）の年平均濃度を E-AIM モデル（<http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php/>）に入力して求めた。これにより、実測濃度の FINE 部分を CMAQ で計算できない成分（水分+（海塩・土壌））と CMAQ で計算可能な部分に分ける。

CMAQ による現況計算結果の各成分濃度に CF を乗じ、水分を加算すると、結果は現況実測濃度と一致する。将来計算結果や削減シミュレーション結果も、これらの CF と水分率を適用して補正することとする。

* 平成 20 年度の環境調査のろ紙秤量は測定法の制定前であったため湿度 50%で行った。

表 18 2008 年度（四季）・都内特別観測地点（一般局）平均濃度の補正係数

	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$		$\mu\text{g}/\text{m}^3$
	50%秤量		補正係数CF	補正後
	obs	CMAQ	obs/CMAQ	CMAQ
PM _{2.5}	20.08	12.42		20.08
EC	1.47	1.00	1.48	1.47
ORG_TOT	5.11	2.45	2.09	5.11
NITR	2.09	3.21	0.65	2.09
SULF	4.51	2.88	1.56	4.51
NH ₄	2.13	1.97	1.08	2.13
成分計	15.32	11.51		15.32
FINE	4.76			
		0.91		
Other	1.58	0.91	1.74	1.58
海塩・土壌	0.74			0.74
平衡水分	1.44			1.44
水分(湿度補正)	1.00			1.00
FINE+				4.76
PM _{2.5} (35%秤量)	19.07			19.07

成分計=EC+ORG_TOT+NITR+SULF+NH₄

FINE=PM_{2.5}-成分計

* CMAQのFINE=Other Other:Na、土、砂、Cl、…

* obsのFINE=Other+水分+海塩・土壌

○ 補正の準備

- obsのFINEをOtherと海塩・土壌、水分に分ける
 海塩と土壌はCMBパターン1の年平均値を使う $0.23 + 0.51 = 0.74$ ←海塩、土壌、和($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 E-AIMで成分濃度(年平均値)に対する平衡水分量を算出する 1.44 ←35%秤量時の含水量($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 湿度補正分の水分のPM_{2.5}に対する比率は、実験値より→ 5.00%
 (obsのFINE)から(海塩・土壌+平衡水分+湿度補正)を差し引いてOtherを算出する
- 各成分とOtherの補正係数CF=obs/CMAQを算定する

○ 補正の手順

- CMAQの各成分とOtherに補正係数CF=obs/CMAQを乗じて補正する
- (CMAQのFINE)は上の操作でOtherに補正されている
 補正した成分濃度をE-AIMに入力して平衡水分量を出す
 上のOther(=補正後のFINE)に海塩・土壌と平衡水分を加算し“FINE+”とする
 50%秤量値とする場合は、さらに湿度補正分を“FINE+”に加算する
- 補正後の成分計と“FINE+”の和を、補正後のPM_{2.5}とする

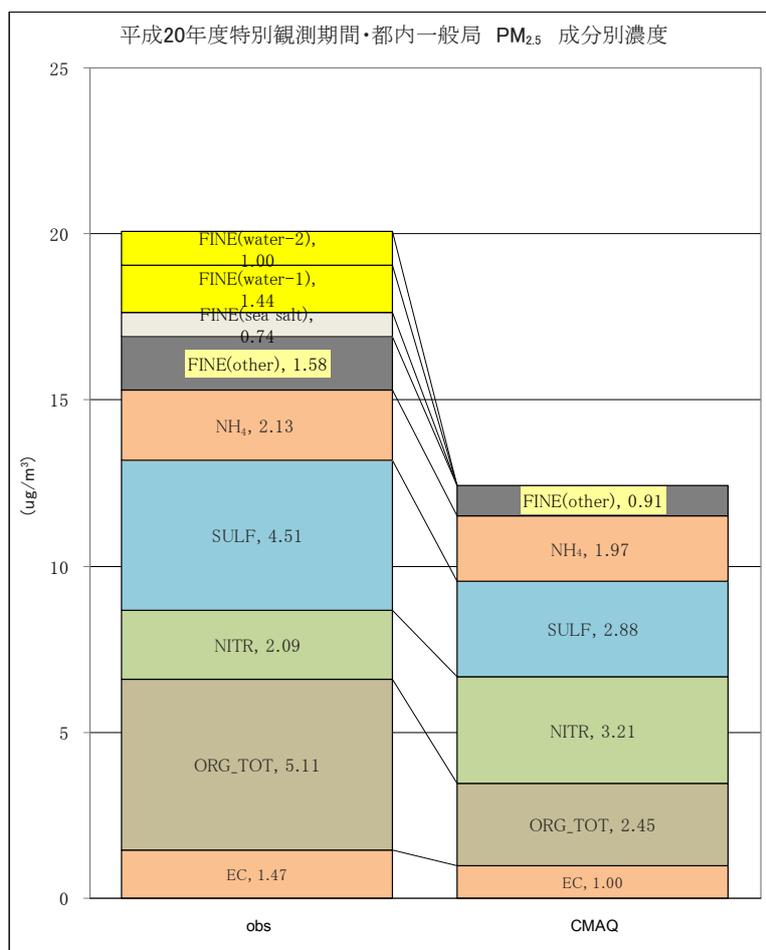


図 18 測定濃度 (obs) と計算濃度 (CMAQ) 成分別濃度の対応 (2008 年度・四季平均値)

季節別の補正係数の算定結果を表 19 に示した。また、季節別の obs と CMAQ の対応関係は、図 19-1、図 19-2 に示す通りである。同表から、成分によっては季節別の補正係数の変動（ばらつき）が比較的大きいことがわかる。このことから、CMAQ による将来予測値等の補正は季節ごとに行い、その結果を平均して年平均の予測値とした。

表 19 季節別・成分別補正係数の算定結果 (2008 年度)

	春	夏	秋	冬	年
EC	1.50	1.64	1.51	1.31	1.48
ORG_TOT	2.32	2.31	2.06	1.80	2.09
NITR	0.68	0.29	0.61	0.80	0.65
SULF	1.10	1.62	1.58	2.61	1.56
NH ₄	0.97	1.23	0.87	1.32	1.08
Other	1.44	0.54	3.07	0.99	1.74

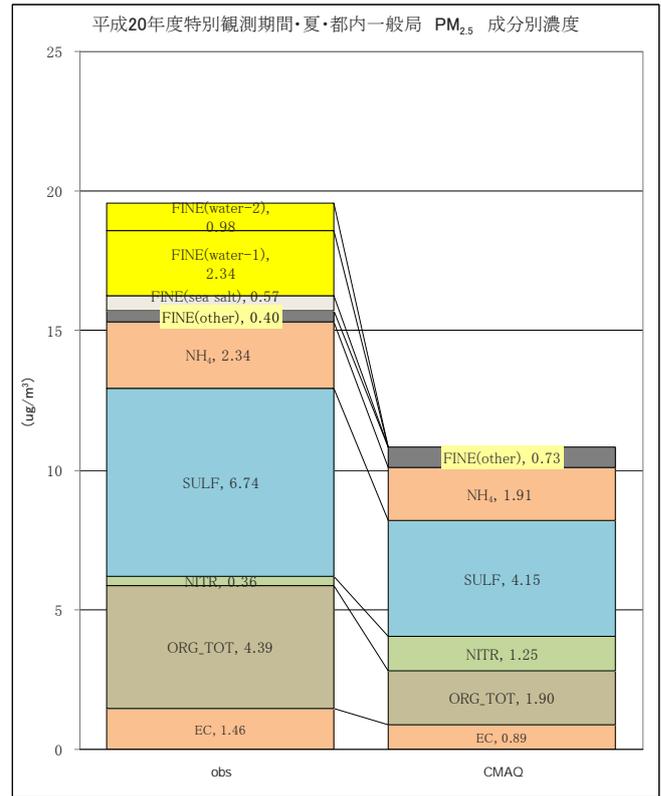
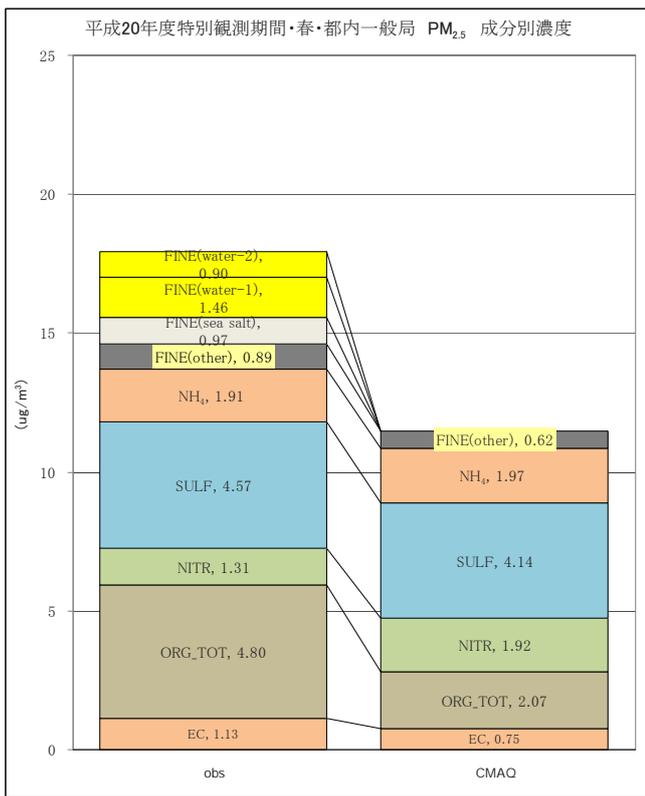


図 19-1 測定濃度 (obs) と計算濃度 (CMAQ) 成分別濃度の対応 (2008 年度・春及び夏平均値)

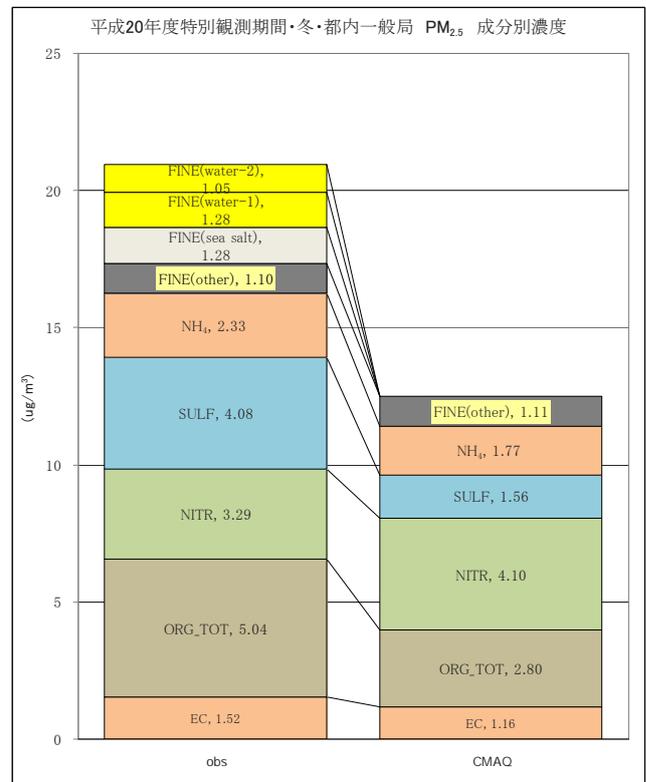
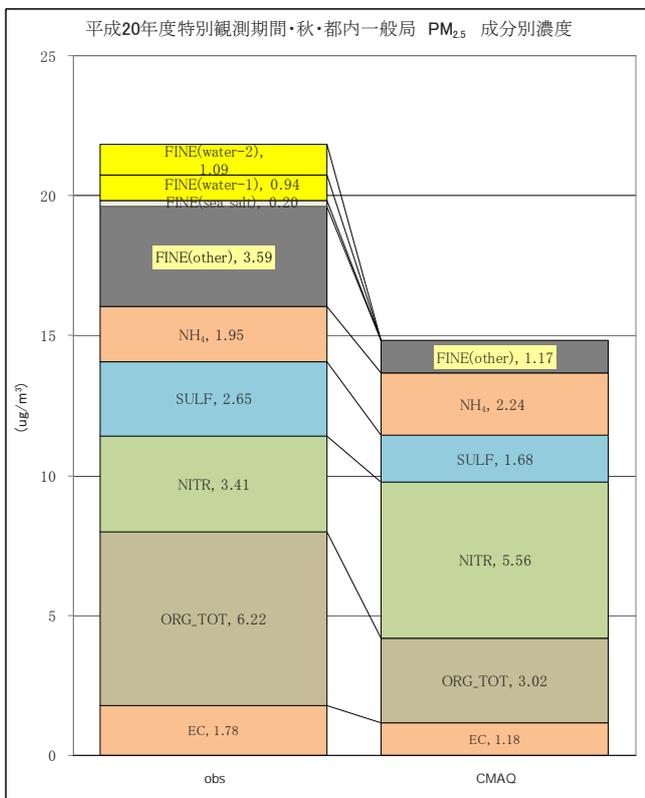


図 19-2 測定濃度 (obs) と計算濃度 (CMAQ) 成分別濃度の対応 (2008 年度・秋及び冬平均値)

(8) 発生源寄与推定結果の補正

ゼロアウト感度計算の結果に対して、表 18 に示した補正係数を有機粒子（ORG_TOT）以外の成分に乘じ、さらに海塩・土壌と水分を加えて補正する。ORG_TOT 以外の成分については、補正済み現況濃度と補正済み発生源別ゼロアウト濃度の較差を、各発生源からの寄与濃度と考える。ORG_TOT については、(6) 発生源寄与推定で述べたように VOC 発生施設の寄与が十分に出ないという問題があるため、別に扱うこととする。

ORG_TOT については、前提条件として、CMB の知見に基づき v-OC 濃度を定める。すると一次粒子（POA）も ORG_TOT から v-OC を引いて出すことができる。v-OC は各種発生源への分配を行わない。POA は PM_{2.5} の発生源別排出量のパーセンテージ（表 20-3）、関東全体の排出量に占める割合）を指標として、各発生源に分配する。ここで厳密には、POA 濃度には「関東外から都内への寄与」が含まれると考えられるが、実測や CMB による知見からは、関東外からの寄与の度合いを把握できない。一般的に、人為的 POA は長距離輸送の寄与が小さいと考えられるので、ここでは POA を、関東外から都内への寄与を考慮せず、すべて関東内の各種発生源に配分することとした。

補正及び POA 分配方法の詳細は、表 20-1 のコメントに示すとおりである。また、以上の方法による補正結果及び発生源別寄与濃度推定結果は、表 20-1 及び図 20-1 に示すとおりである。図 20-2 には、都内の発生源からの寄与濃度を、上と同じ方法で推定した結果を併せて示す。注：この補正係数は関東地方のデータを基に決定したものであるため、東京都域へ適用して計算した結果は本来の結果とは厳密には少し異なる。

表 20-1 関東の発生源ゼロアウト計算結果の補正

現況	補正後・ $\mu\text{g}/\text{m}^3$								
	自動車out	船舶out	大規模固定out	民生out	建機out	その他人為out	VOC施設out	アンモニア自然out	
PM _{2.5}	19.07								
EC	1.47	0.91	1.24	1.42	1.40	1.09	1.42	1.47	
ORG_TOT	5.11	4.61	4.62	4.98	4.52	4.76	4.31	4.94	
POA	1.14								
v-OC	3.97								
NITR	2.09	1.52	1.95	1.89	2.07	2.01	2.02	2.06	
SULF	4.51	4.53	4.24	4.25	4.38	4.52	4.49	4.52	
NH ₄	2.13	1.86	1.98	1.96	2.09	2.09	2.09	2.12	
成分計	15.32	13.42	14.02	14.50	14.46	14.46	14.32	15.12	
Other	1.49	0.93	1.42	1.15	1.38	1.49	1.12	1.50	
海塩・土壌	0.76								
平衡水分	1.50								
FINE+	3.75								
CMB・ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 年平均		補正・分配の方法							
v-OC	4.13	感度解析結果の補正							
海塩・土壌	0.74	EC、NITR、SULF、NH ₄ 、Otherは補正係数を乗じて補正する。 平衡水分は、現況補正後の成分濃度を使ってE-AIMで出す。 海塩・土壌はCMBの結果。湿度補正水分は使用しない。							
E-AIM 年平均		現況ORG_TOT(補正值=実測値)の分配							
平衡水分・ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.44	v-OC濃度はCMBの結果。発生源に分配しない。 POAはORG_TOTからv-OCを差し引いたものとする。 ↑CMBの一次OC=0.77と異なるが、その差は補正しない。 POAの各発生源への分配はPM _{2.5} 排出量を指標とする。							

表 20-2 関東発生源ゼロアウト計算結果（補正後）に基づく発生源別寄与濃度推定

	自動車	船舶	大規模固定	民生	建機	その他人為	アンモニア 発生源、自然	v-OC	関東外、非 線形効果補 正	海塩・土壌	平衡水分	計 μg/m ³
PM _{2.5}	2.20	1.27	1.24	0.44	0.60	0.71	2.90	3.97	3.48	0.76	1.50	19.07
EC	0.56	0.23	0.05	0.08	0.38	0.06	-0.02		0.13			1.47
POA	0.24	0.39	0.21	0.06	0.09	0.15						1.14
v-OC								3.97				3.97
NITR	0.58	0.15	0.20	0.02	0.09	0.08	1.59		-0.61			2.09
SULF	-0.02	0.27	0.26	0.13	-0.01	0.02	0.33		3.53			4.51
NH ₄	0.28	0.15	0.18	0.04	0.04	0.04	1.03		0.38			2.13
Other	0.56	0.07	0.34	0.11	0.00	0.37	-0.02		0.06			1.49
海塩・土壌										0.76		0.76
平衡水分											1.50	1.50

表 20-3 関東地方の PM_{2.5} 発生源別排出量集計結果・現況（2008 年度）

排出量 (t/年)

	東京都	関東地方
自動車	848	5,071
船舶	722	8,205
大規模固定煙源	189	4,320
民生	416	1,214
建設機械等	392	1,895
その他人為	662	3,023
計	3,230	23,728

関東地方の排出量に対する割合

	東京都	関東地方
自動車	3.6%	21.4%
船舶	3.0%	34.6%
大規模固定煙源	0.8%	18.2%
民生	1.8%	5.1%
建設機械等	1.7%	8.0%
その他人為	2.8%	12.7%
計	13.6%	100.0%

外洋航路は関東・船舶に含めた

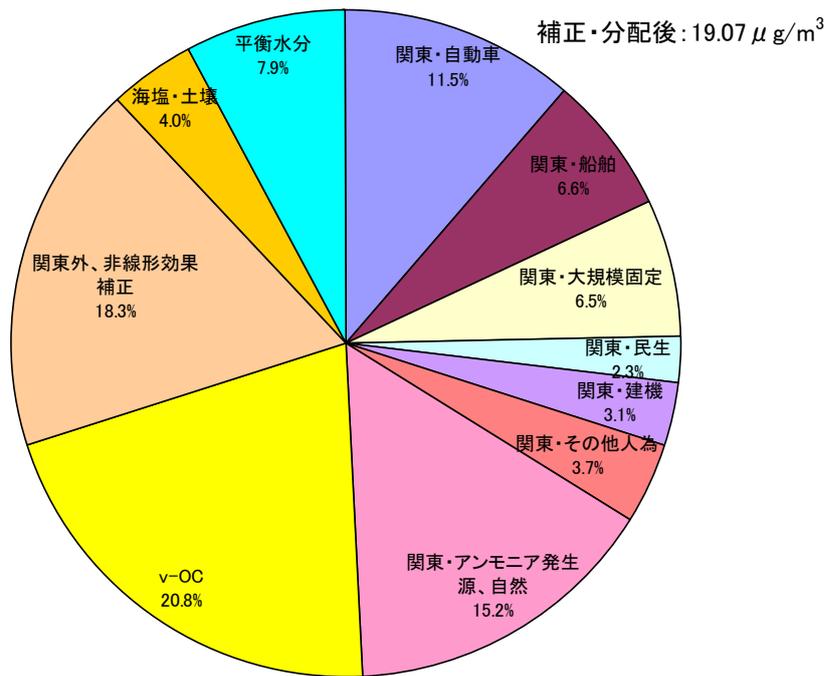


図 20-1 関東の発生源ゼロアウト計算結果の補正結果に基づく発生源別寄与割合推定

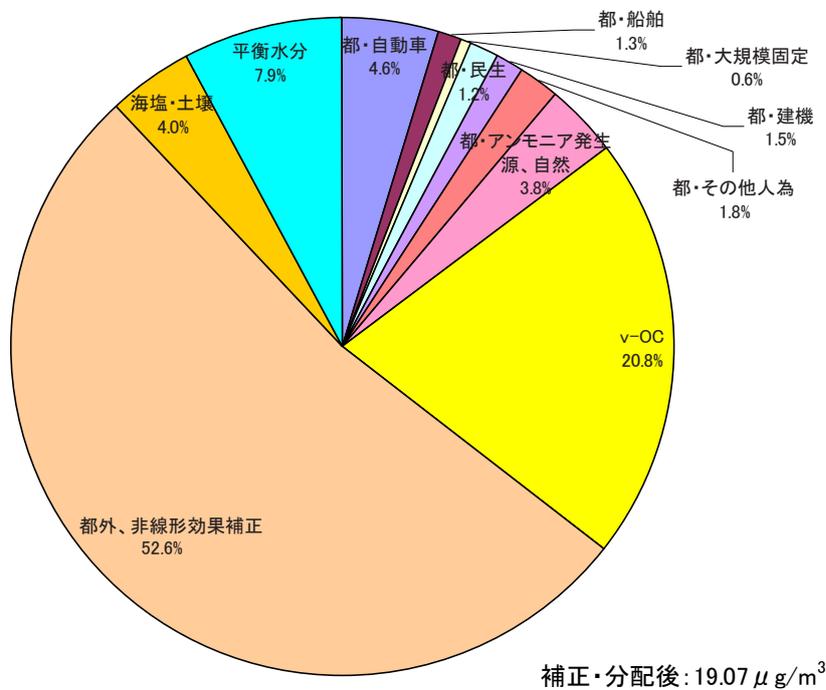


図 20-2 都内の発生源ゼロアウト計算結果の補正結果に基づく発生源別寄与割合推定

(9) 単純将来濃度計算結果

数値型モデル（CMAQ）による単純将来濃度の予測結果は、表 21 及び図 21 に示すとおりである。表 21 には各成分の補正係数（表 18 より再掲）も併せて掲げる。

表 21 数値モデルによる都内 PM_{2.5} 単純将来（2016）濃度予測結果（未補正）

	補正前・ $\mu\text{g}/\text{m}^3$		補正係数CF obs/CMAQ
	現況	単純将来	
PM _{2.5}	12.42	10.77	
EC	1.00	0.52	1.48
ORG_TOT	2.45	2.14	2.09
NITR	3.21	2.65	0.65
SULF	2.88	2.92	1.56
NH ₄	1.97	1.82	1.08
成分計	11.51	10.05	
FINE	0.91	0.72	
Other	0.91	0.72	1.74

成分計=EC+ORG_TOT+NITR+SULF+NH₄
 FINE=PM_{2.5}-成分計

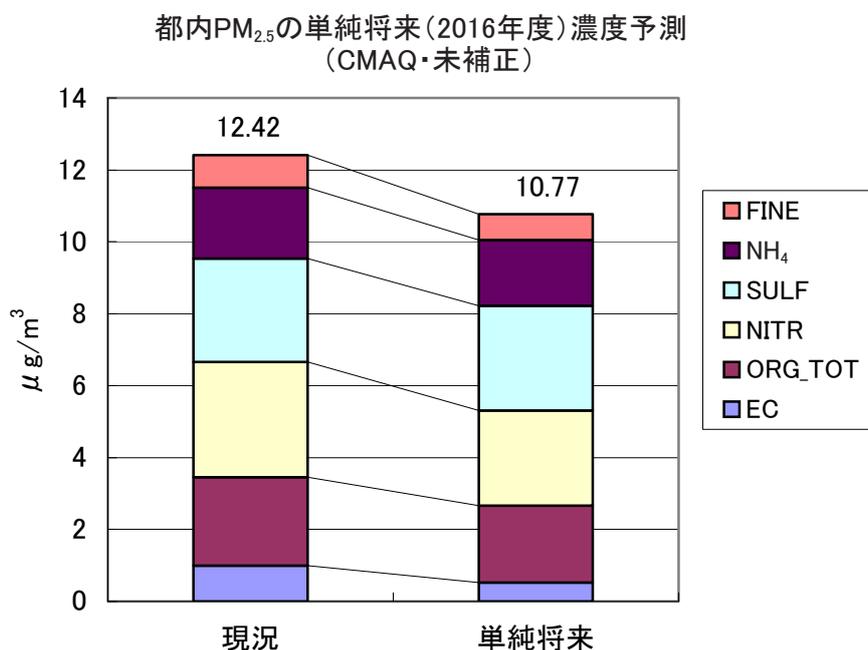


図 21 数値モデルによる都内 PM_{2.5} 単純将来（2016）濃度予測結果（未補正）

(10) 単純将来発生源寄与推定

単純将来の関東地方の8種類の発生源のゼロアウトに対する成分別濃度の応答は、表22-1及び図22-1に示すとおりである。関東地方の人為発生源に対しては、大規模固定の応答が最大で(1.37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 次いで自動車(1.16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 船舶(1.14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), その他人為起源(0.74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)である。現況との違いは、自動車の応答が半減に近く、大規模固定煙源の応答が36%程度増加していることが大きい。船舶や民生の応答はやや増、その他の人為発生源と建機は低下している。

現況と同様に「アンモニア発生源及び自然発生源」の削除に対する応答は比較的大きく、非線形性の影響が表れている可能性がある。

表 22-1 関東の発生源別ゼロアウト計算に対する成分別濃度の応答

	補正前・ $\mu\text{g}/\text{m}^3$								
	単純将来	自動車out	船舶out	大規模固定out	民生out	建機out	その他人為out	VOC施設out	アンモ自然out
PM _{2.5}	10.77	9.61	9.62	9.40	10.03	10.58	10.03	10.67	6.98
EC	0.52	0.43	0.35	0.48	0.46	0.45	0.48	0.52	0.52
ORG_TOT	2.14	2.05	1.89	2.07	1.83	2.09	1.79	2.06	1.45
NITR	2.65	2.00	2.35	2.03	2.50	2.60	2.54	2.62	0.62
SULF	2.92	2.92	2.71	2.74	2.85	2.92	2.90	2.93	2.69
NH ₄	1.82	1.63	1.66	1.58	1.75	1.81	1.79	1.82	0.98
成分計	10.05	9.04	8.97	8.90	9.39	9.86	9.50	9.95	6.26
FINE	0.72	0.57	0.65	0.50	0.65	0.72	0.53	0.72	0.73

成分計=EC+ORG_TOT+NITR+SULF+NH₄

FINE=PM_{2.5}-成分計

※ 2016年度・特別観測期間(四季)平均・都内特別観測地点(一般局)平均

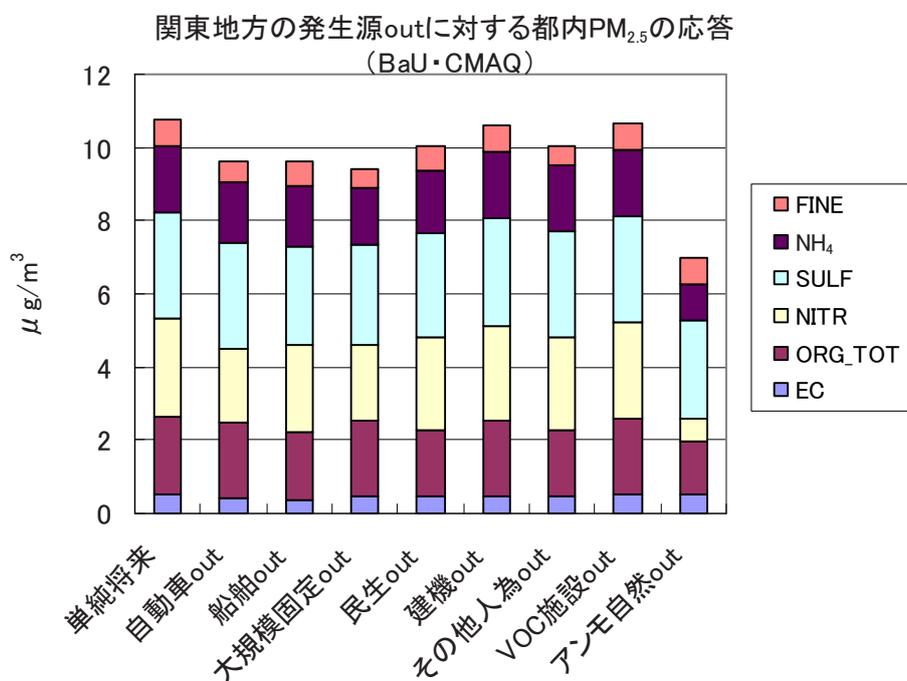


図 22-1 関東の発生源別ゼロアウト計算に対する成分別濃度の応答

2016年度・特別観測期間(四季)平均・都内特別観測地点(一般局)平均

ゼロアウト計算結果に基づく発生源別寄与濃度の推定結果は、表 22-2 に示す通りである。また、この結果に基づく発生源別寄与率の推定結果は、図 22-2 に示す通りである。ここで、感度計算を行わなかった発生源カテゴリーである「関東以外の寄与」については、現況濃度から自動車～アンモニア発生施設・自然までの寄与の総和をさし引いた残差として出している。そのためこのカテゴリーには、非線形効果の補正項も含まれることになる。

既に述べたように、現況シミュレーションでは有機エアロゾル (ORG_TOT:0A) の計算結果が過小評価傾向であった。そのため、この単純将来の寄与推定においても、特に VOC 発生施設の寄与が過小に評価されていると考えられる。このため、現況と同様に、有機粒子の寄与推定には、シミュレーション以外の情報も利用することが必要と考えられる。

表 22-2 ゼロアウト計算結果に基づく発生源別寄与濃度の推定

2016 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

補正前・ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	単純将来	自動車out	船舶out	大規模固定out	民生out	建機out	その他人為out	VOC施設out	アンモ自然out
PM _{2.5}	10.77	9.61	9.62	9.40	10.03	10.58	10.03	10.67	6.98
単純将来-outケース		1.16	1.14	1.37	0.73	0.19	0.74	0.10	3.78

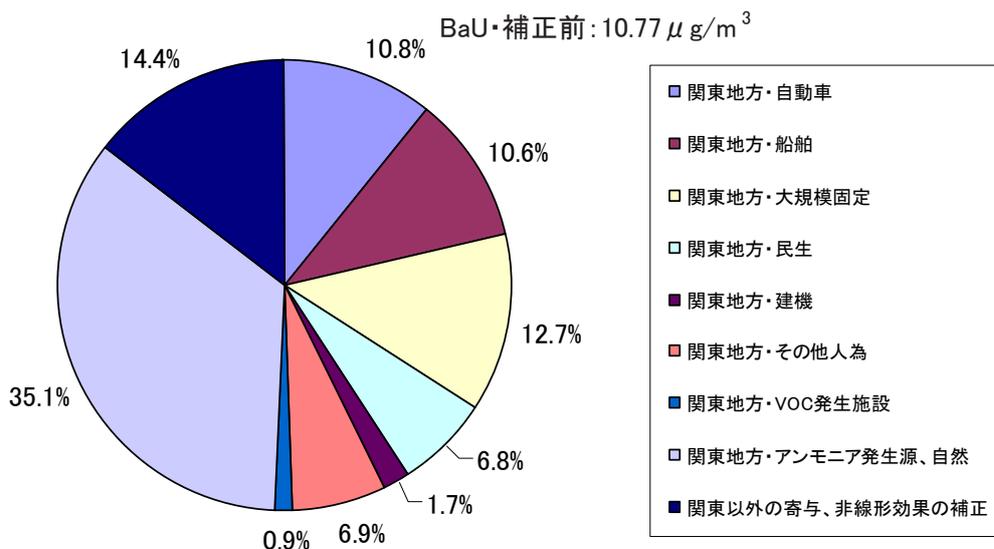


図 22-2 ゼロアウト計算結果に基づく発生源別寄与率の推定

2016 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

(8) 発生源寄与推定結果の補正と同様の手法で PM_{2.5} の成分別に発生源別寄与濃度を推定した結果は、表 22-3 及び図 22-3 に示すとおりである。非線形効果により、寄与濃度が負になる成分・発生源があるが、特に大きいのは NITR のケースである。これは、アンモニア発生源の削除に対する NITR の減少の応答が過大で、それを補償したためにマイナスの値になったと考えられる。

表 22-3 ゼロアウト計算結果に基づく発生源別・成分別寄与濃度の推定

2016 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	自動車	船舶	大規模 固定	民生	建機	その他 人為	VOC 発生施設	アンモニア 発生源、 自然	関東以外 の寄与、 非線形 効果の補正
EC	0.09	0.17	0.03	0.05	0.07	0.04	0.00	-0.01	0.07
ORG_TOT	0.10	0.25	0.07	0.31	0.05	0.35	0.09	0.69	0.23
NITR	0.65	0.30	0.62	0.15	0.05	0.11	0.03	2.03	-1.28
SULF	-0.01	0.20	0.18	0.07	0.00	0.01	-0.01	0.23	2.24
NH ₄	0.19	0.16	0.25	0.07	0.01	0.04	0.00	0.85	0.26
FINE	0.15	0.07	0.22	0.07	0.00	0.19	0.00	-0.01	0.03

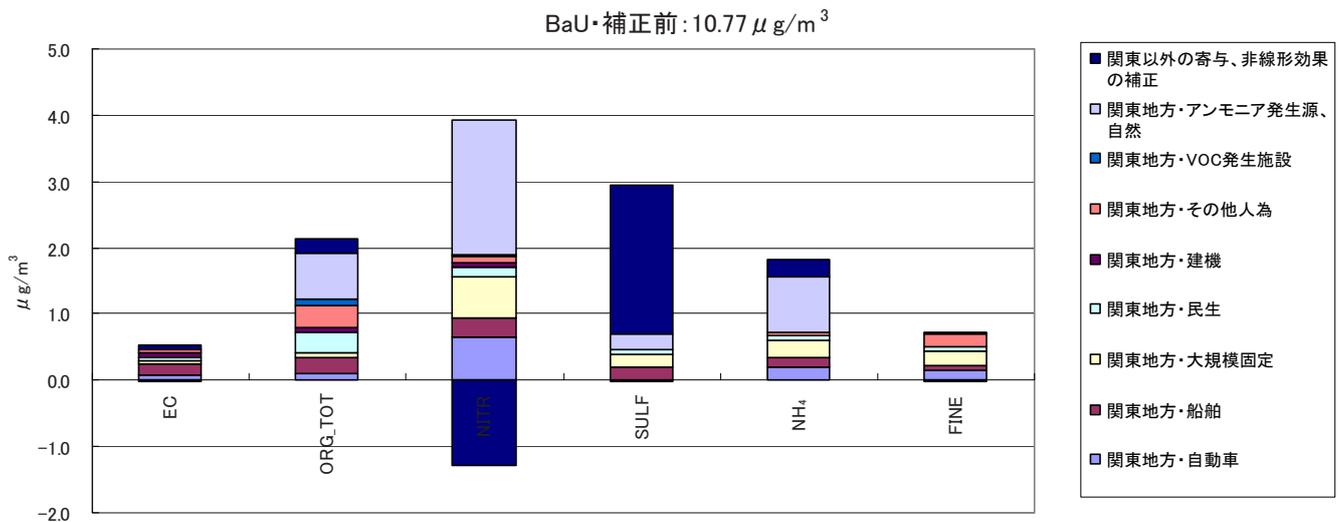


図 22-3 ゼロアウト計算結果に基づく発生源別・成分別寄与濃度の推定

2016 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

なお、都内の各種発生源に対しても、同様にゼロアウト感度計算を行った。結果は表 23-1～表 23-3、図 23-1～図 23-3 に示すとおりである。現況との違いは、自動車と建設機械（建機）の応答が低くなり、相対的に船舶が高くなっていた。

表 23-1 都内の発生源別ゼロアウト計算に対する成分別濃度の応答

2016 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

	補正前・ $\mu\text{g}/\text{m}^3$								
	単純将来	自動車out	船舶out	大規模固定out	民生out	建機out	その他人為out	VOC施設out	アンモ自然out
PM _{2.5}	10.77	10.30	10.48	10.69	10.38	10.67	10.36	10.74	9.76
EC	0.52	0.47	0.44	0.51	0.48	0.46	0.49	0.52	0.52
ORG_TOT	2.14	2.08	2.03	2.13	1.92	2.10	1.94	2.12	1.92
NITR	2.65	2.47	2.63	2.66	2.63	2.65	2.60	2.64	2.07
SULF	2.92	2.91	2.88	2.90	2.87	2.92	2.91	2.92	2.91
NH ₄	1.82	1.77	1.81	1.82	1.80	1.82	1.81	1.82	1.62
成分計	10.05	9.70	9.79	10.01	9.71	9.95	9.75	10.02	9.04
FINE	0.72	0.61	0.69	0.68	0.67	0.72	0.60	0.72	0.72

都内の発生源outに対する都内PM_{2.5}の応答 (BaU・CMAQ)

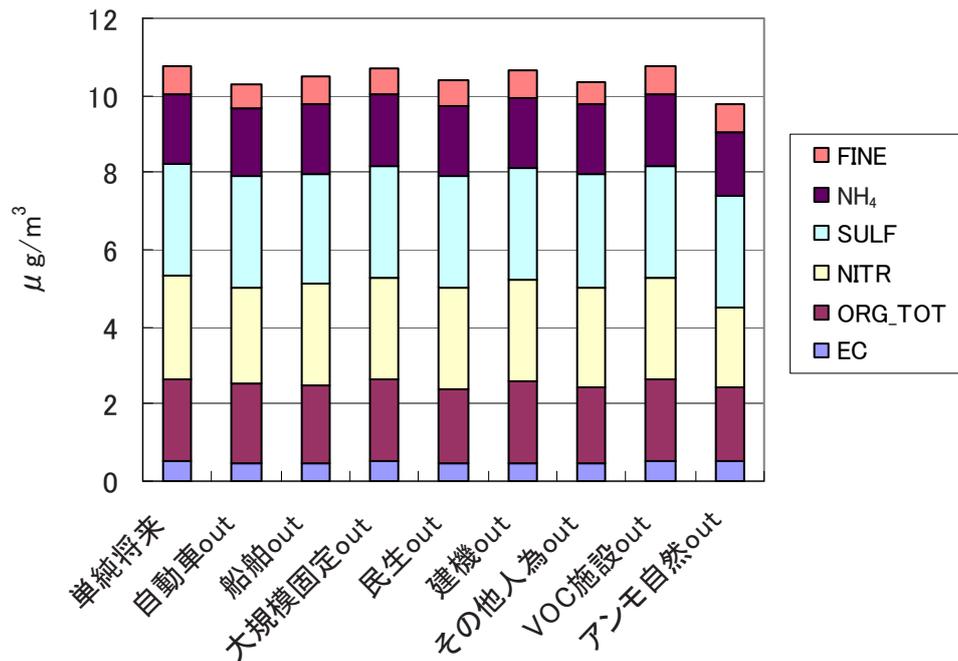


図 23-1 都内の発生源別ゼロアウト計算に対する成分別濃度の応答

2016 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

表 23-2 ゼロアウト計算結果に基づく都内発生源別寄与濃度の推定

2016 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

補正前・ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	単純将来	自動車out	船舶out	大規模固定out	民生out	建機out	その他人為out	VOC施設out	アンモ自然out
PM _{2.5}	10.77	10.30	10.48	10.69	10.38	10.67	10.36	10.74	9.76
単純将来-outケース		0.47	0.29	0.08	0.39	0.10	0.41	0.03	1.01

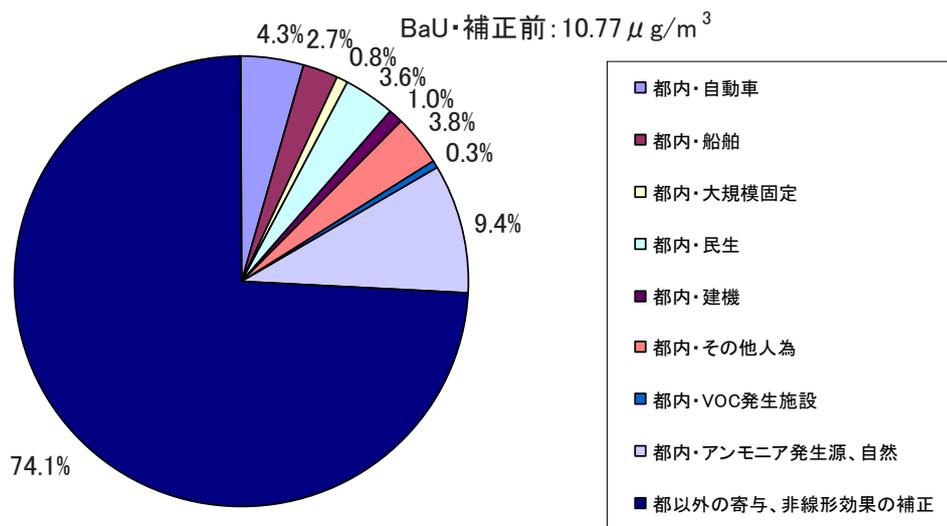


図 23-2 都内の発生源別ゼロアウト計算結果に基づく発生源別寄与率の推定

2016 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

表 23-3 ゼロアウト計算結果に基づく都内発生源別・成分別寄与濃度の推定

2016 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

	自動車	船舶	大規模固定	民生	建機	その他人為	アンモニア発 生源、自然	v-OC	都外、非線 形効果補正
EC	0.05	0.08	0.01	0.04	0.06	0.03	0.00	0.00	0.26
ORG_TOT	0.07	0.11	0.02	0.22	0.04	0.21	0.03	0.22	1.23
NITR	0.18	0.01	-0.01	0.02	0.00	0.04	0.01	0.58	1.81
SULF	0.00	0.04	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	2.81
NH ₄	0.06	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.21	1.50
FINE	0.11	0.03	0.04	0.05	0.00	0.11	0.00	0.00	0.37

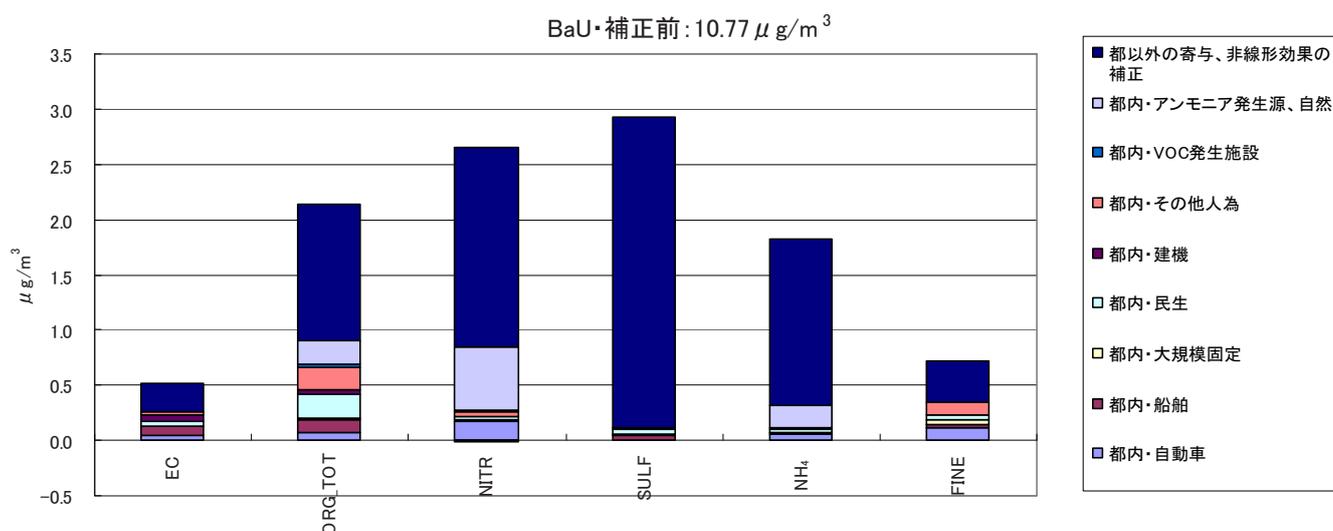


図 23-3 都内の発生源別ゼロアウト計算結果に基づく発生源別・成分別寄与濃度の推定

2016 年度・特別観測期間（四季）平均・都内特別観測地点（一般局）平均

(11) 単純将来濃度計算結果の補正

表 17 に示した未補正の計算値に、同表に示した成分別補正係数を乗じ、さらに海塩・土壌（現況スライド）と平衡水分（成分濃度補正值を使って E-AIM (<http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php/>) で計算) を加算して補正した結果は、表 24 及び図 24 に示すとおりである。これらの図表からわかるように、単純将来（2016 年度）においては、17.21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ という予測結果となっており、何らかの対策を講じなければ、都内においては一般局でも環境基準の達成が難しいと考えられる。

表 24 数値モデルによる都内 PM_{2.5} 単純将来 (2016) 濃度予測結果 (補正後)

	補正後・ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	現況	単純将来
PM _{2.5}	19.07	17.21
EC	1.47	0.77
ORG_TOT	5.11	4.74
NITR	2.09	1.74
SULF	4.51	4.56
NH ₄	2.13	1.98
成分計	15.32	13.79
FINE		
Other	1.49	1.17
海塩・土壌	0.76	0.76
平衡水分	1.50	1.49
FINE+	3.75	3.42

成分計=EC+ORG_TOT+NITR+SULF+NH₄
 FINE+=Other+海塩・土壌+平衡水分
 海塩・土壌はCMBの結果
 平衡水分は補正後成分濃度をE-AIMに入力して算出
 PM_{2.5}=成分計+"FINE+"

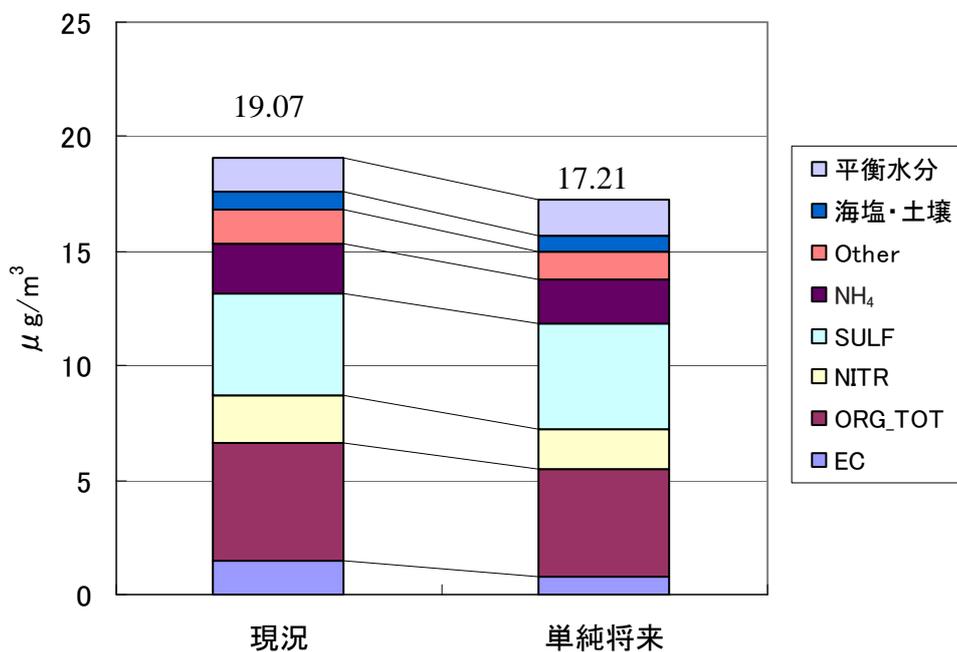


図 24 数値モデルによる都内 PM_{2.5} 単純将来 (2016) 濃度予測結果 (補正後)

(12) 単純将来発生源寄与推定結果の補正

(8)で現況濃度に対して行った方法とほぼ同様に、ゼロアウト感度計算の結果に対して、表 18 に示した補正係数を各成分 (ORG_TOT 含む) に乗じ、さらに海塩・土壌と水分を足して補正する。有機粒子 (ORG_TOT:OA) 以外の成分については、補正済み単純将来濃度と補正済み発生源別ゼロアウト濃度の較差を、各発生源からの寄与濃度と考える。ORG_TOT については、VOC 発生施設の寄与が十分に出ないという問題があるため、現況と同じく別扱いとする。

ORG_TOT については、まず現況年度と単純将来の PM_{2.5} 排出量の比 (表 25-3) から、POA 濃度を定める。v-OC は、ORG_TOT から POA を引いて出すことができる。v-OC は各種発生源への分配を行わない。POA は、現況と同様に、PM_{2.5} の単純将来発生源別排出量のパーセンテージ (表 25-3)、関東全体の排出量に占める割合) を指標として、各発生源に分配する。「関東外から都内への寄与」は、現況と同様に考慮しない。

補正及び POA 分配方法の詳細は、表 25-1 のコメントに示すとおりである。また、以上の方法による補正結果及び発生源別寄与濃度推定結果は、表 25-2 及び図 25 に示すとおりである。表 26-2 及び図 26 には、都内の発生源からの寄与濃度を、上と同じ方法で推定した結果を併せて示す。なお、都内の補正結果は表 26-1 に示すとおりである。

表 25-1 関東の発生源ゼロアウト計算結果の補正

	単純将来	補正後・ $\mu\text{g}/\text{m}^3$							アンモニア・ 自然out
		自動車out	船舶out	大規模固定out	民生out	建機out	その他人為out	VOC施設out	
PM _{2.5}	17.21								
EC	0.77	0.70	0.65	0.76	0.72	0.69	0.73	0.77	0.77
ORG_TOT	4.74	4.59	4.48	4.70	4.28	4.65	4.28	4.68	4.24
POA	0.93								
v-OC	3.81								
NITR	1.74	1.62	1.74	1.75	1.73	1.74	1.71	1.74	1.38
SULF	4.56	4.56	4.50	4.53	4.48	4.56	4.56	4.57	4.55
NH ₄	1.98	1.91	1.96	1.97	1.95	1.98	1.96	1.98	1.76
成分計	13.79	13.38	13.33	13.71	13.16	13.61	13.24	13.73	12.70
Other	1.17	1.02	1.14	1.12	1.13	1.17	1.02	1.17	1.17
海塩・土壌	0.76								
平衡水分	1.49								
FINE+	3.42								

補正・分配の方法

感度解析結果の補正

EC、NITR、SULF、NH₄、Otherは補正係数を乗じて補正する。

平衡水分は、BaU補正後の成分濃度を使ってE-AIMで出す。

海塩・土壌はCMBの結果(現況スライド)。湿度補正水分は使用しない。

単純将来ORG_TOT(補正值)の分配

CMAQの結果から、SOA(v-OC)とPOAの低減率(単純将来/現況)を出す。

現況補正後のv-OCとPOAに上の低減率を乗じ単純将来補正後を出す。

POAの各発生源への分配はPM_{2.5}排出量(BaU)を指標とする。

表 25-2 関東発生源ゼロアウト計算結果（補正後）に基づく発生源別寄与濃度推定

	自動車	船舶	大規模固定	民生	建機	その他人為	アンモニア発生源、自然	v-OC	都外、非線形効果補正	海塩・土壌	平衡水分	計 μg/m ³
PM _{2.5}	1.03	1.39	1.46	0.52	0.17	0.62	2.50	3.81	3.46	0.76	1.49	17.21
EC	0.13	0.25	0.05	0.08	0.11	0.06	-0.01		0.11			0.77
POA	0.07	0.43	0.21	0.06	0.02	0.14						0.93
v-OC								3.81				3.81
NITR	0.43	0.17	0.37	0.10	0.03	0.07	1.30		-0.74			1.74
SULF	-0.01	0.30	0.28	0.14	0.00	0.02	0.33		3.50			4.56
NH ₃	0.20	0.17	0.25	0.08	0.01	0.04	0.90		0.32			1.98
Other	0.21	0.07	0.29	0.07	0.00	0.29	-0.02		0.27			1.17
海塩・土壌										0.76		0.76
平衡水分											1.49	1.49

表 25-3 関東地方のPM_{2.5}発生源別排出量集計結果（2016年度）

排出量 (t/年)

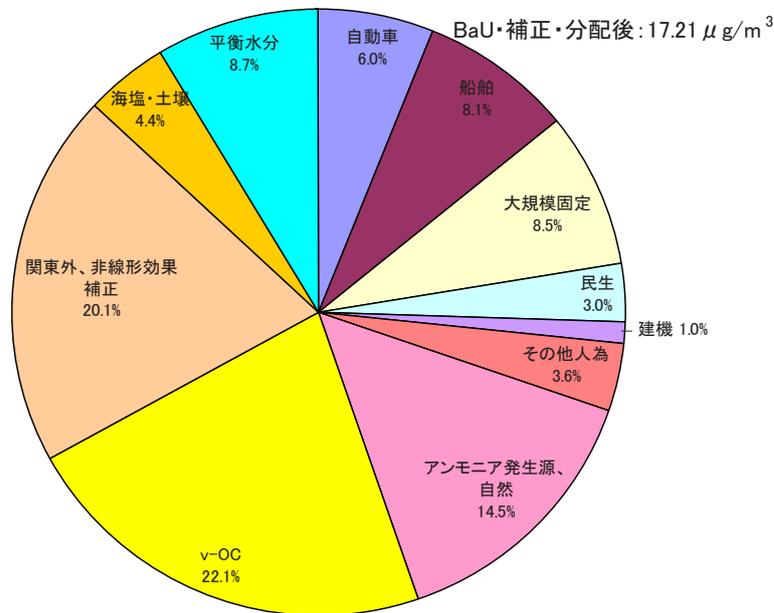
	東京都	関東地方
自動車	341	1,501
船舶	801	8,958
大規模固定煙源	192	4,445
民生	421	1,252
建設機械等	117	427
その他人為	654	2,890
計	2,526	19,472

関東地方の排出量に対する割合

	東京都	関東地方
自動車	1.8%	7.7%
船舶	4.1%	46.0%
大規模固定煙源	1.0%	22.8%
民生	2.2%	6.4%
建設機械等	0.6%	2.2%
その他人為	3.4%	14.8%
計	13.0%	100.0%

単純将来/現況 78.2% 82.1%

外洋航路は関東・船舶に含めた



※自動車、船舶、大規模固定、民生、建機、その他人為、アンモニア発生源&自然、都外&非線形効果補正の寄与分にはv-OCが含まれない

図 25-1 関東の発生源ゼロアウト計算結果（補正）に基づく発生源別寄与濃度推定

表 26-1 都内の発生源ゼロアウト計算結果の補正

	補正後・ $\mu\text{g}/\text{m}^3$								アンモニア・ 自然out
	単純将来	自動車out	船舶out	大規模固定out	民生out	建機out	その他人為out	VOC施設out	
PM _{2.5}	17.21								
EC	0.77	0.70	0.65	0.76	0.72	0.69	0.73	0.77	0.77
ORG_TOT	4.74	4.59	4.48	4.70	4.28	4.65	4.28	4.68	4.24
POA	0.93								
v-OC	3.81								
NITR	1.74	1.62	1.74	1.75	1.73	1.74	1.71	1.74	1.38
SULF	4.56	4.56	4.50	4.53	4.48	4.56	4.56	4.57	4.55
NH ₄	1.98	1.91	1.96	1.97	1.95	1.98	1.96	1.98	1.76
成分計	13.79	13.38	13.33	13.71	13.16	13.61	13.24	13.73	12.70
Other	1.17	1.02	1.14	1.12	1.13	1.17	1.02	1.17	1.17
海塩・土壌	0.76								
平衡水分	1.49								
FINE+	3.42								

補正・分配の方法

感度解析結果の補正

EC、NITR、SULF、NH₄、Otherは補正係数を乗じて補正する。

平衡水分は、BaU補正後の成分濃度を使ってE-AIMで出す。

海塩・土壌はCMBの結果(現況スライド)。湿度補正水分は使用しない。

単純将来ORG_TOT(補正值)の分配

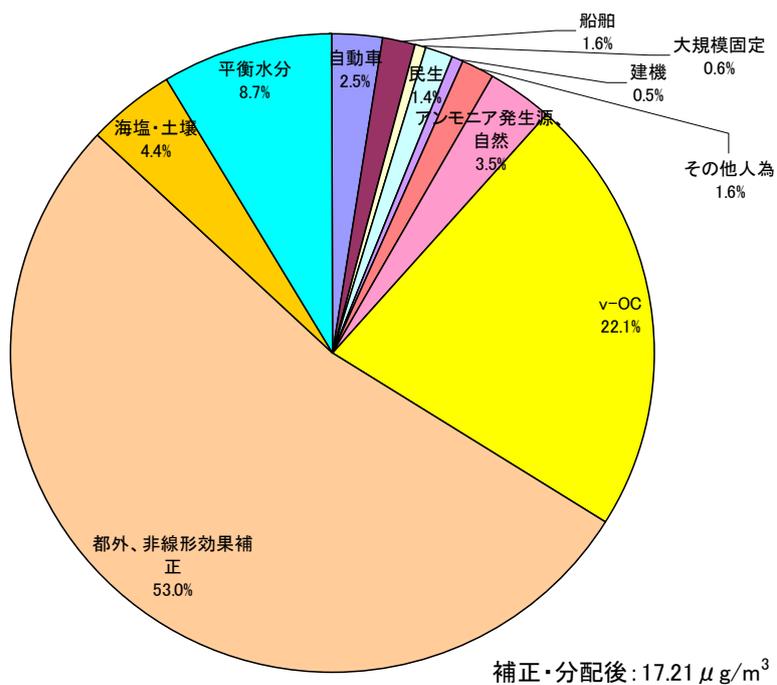
CMAQの結果から、SOA(v-OC)とPOAの低減率(単純将来/現況)を出

現況補正後のv-OCとPOAに上の低減率を乗じ単純将来補正後を出す

POAの各発生源への分配はPM_{2.5}排出量(BaU)を指標とする。

表 26-2 都内発生源ゼロアウト計算結果(補正後)に基づく発生源別寄与濃度推定

	自動車	船舶	大規模固定	民生	建機	その他人 為	アンモニア 発生源、 自然	v-OC	都外、非 線形効果 補正	海塩・土壌	平衡水分	計 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
PM _{2.5}	0.43	0.28	0.11	0.24	0.09	0.28	0.60	3.81	9.13	0.76	1.49	17.21
EC	0.07	0.12	0.01	0.05	0.09	0.04	0.00		0.39			0.77
POA	0.02	0.04	0.01	0.02	0.01	0.03	0.00		0.81			0.93
v-OC								3.81				3.81
NITR	0.12	0.01	-0.01	0.01	0.00	0.03	0.36		1.22			1.74
SULF	0.00	0.06	0.03	0.09	0.00	0.01	0.01		4.36			4.56
NH ₄	0.06	0.02	0.01	0.02	0.00	0.02	0.22		1.63			1.98
Other	0.15	0.03	0.05	0.05	0.00	0.16	0.00		0.73			1.17
海塩・土壌										0.76		0.76
平衡水分											1.49	1.49



※自動車、船舶、大規模固定、民生、建機、その他人為、アンモニア発生源&自然、都外&非線形効果補正の寄与分には v-OC が含まれない

図 26 都内の発生源ゼロアウト計算結果（補正）に基づく発生源別寄与濃度推定

(13) 対策将来濃度計算結果及びその補正

数値モデル（CMAQ）を用いて、PM_{2.5}の将来濃度の予測を行った。シナリオは、単純将来（BaU*¹）、BAT*²、RACT/RACM*³である。将来濃度の予測結果は、表 27-1 及び図 27-1 に示すとおりである。図表には、現況と単純将来のシミュレーション結果も併せて示す。

表 27-1 成分別・PM_{2.5}対策将来濃度予測結果（都内一般局・年平均・未補正）

	現況	単純将来	BAT	RACT/RACM
EC	1.00	0.52	0.36	0.38
ORG_TOT	2.45	2.14	1.32	1.35
NITR	3.21	2.65	2.07	2.25
SULF	2.88	2.92	2.54	2.58
NH ₄	1.97	1.82	1.51	1.59
FINE	0.91	0.72	0.26	0.30
PM _{2.5}	12.42	10.77	8.06	8.45

※現況は 2008 年度、将来は 2016 年度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

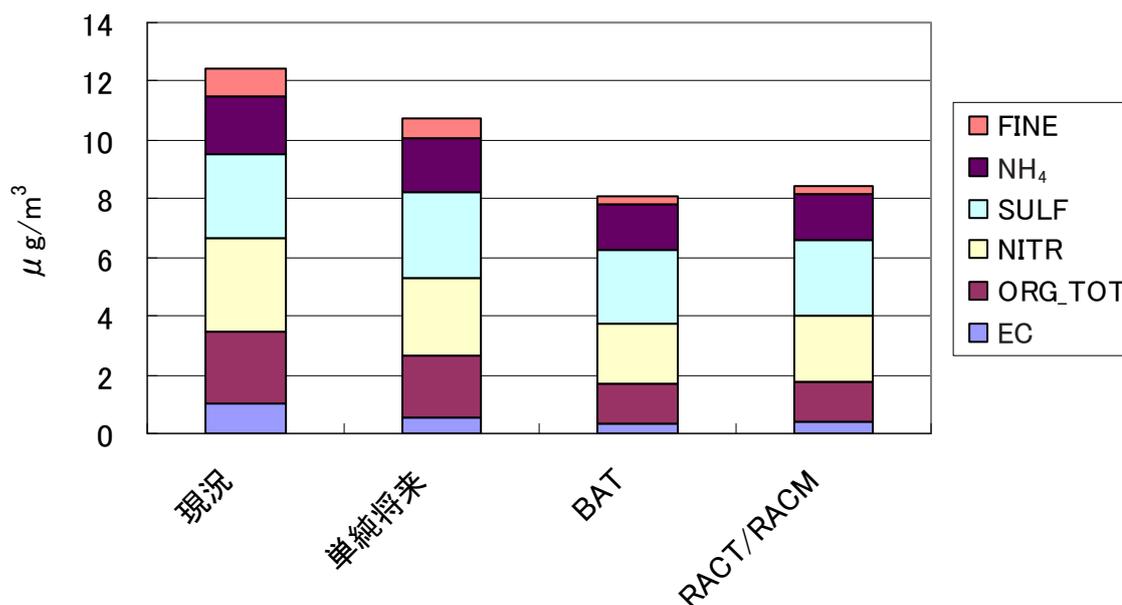


図 27-1 成分別・PM_{2.5}対策将来濃度予測結果（都内一般局・年平均・未補正）

※現況は 2008 年度、将来は 2016 年度

*1 BaU: Business as Usual（単純将来）

自動車のポスト新長期規制や建設機械のオフロード規制など既定の対策を継続

*2 BAT: Best Available Technology

大規模固定煙源の電化やガソリン車の電気自動車化などを関東地方全域で実施

*3 RACT/RACM: Reasonably Available Control Technology / Measures

大規模固定煙源のガス化やガソリン車のハイブリッド化などを関東地方全域で実施

(10)の単純将来濃度予測結果と同様に、これらの将来予測結果を補正した結果を表 27-2 及び図 27-2 に示す。平衡水分量は、シナリオごとに補正後成分濃度を用いて、E-AIM モデル (<http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php/>) で算定した。

表 27-2 成分別・PM_{2.5} 将来濃度予測結果（都内一般局・年平均・補正後）

	現況	単純将来	BAT	RACT/RACM
EC	1.47	0.77	0.54	0.56
ORG_TOT	5.11	4.74	3.60	3.67
NITR	2.09	1.74	1.39	1.50
SULF	4.51	4.56	3.95	4.02
NH ₄	2.13	1.98	1.65	1.72
Other	1.49	1.17	0.42	0.49
海塩・土壌	0.76	0.76	0.76	0.76
平衡水分	1.50	1.49	1.25	1.29
PM _{2.5}	19.07	17.21	13.55	14.01

※現況は 2008 年度、将来は 2016 年度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

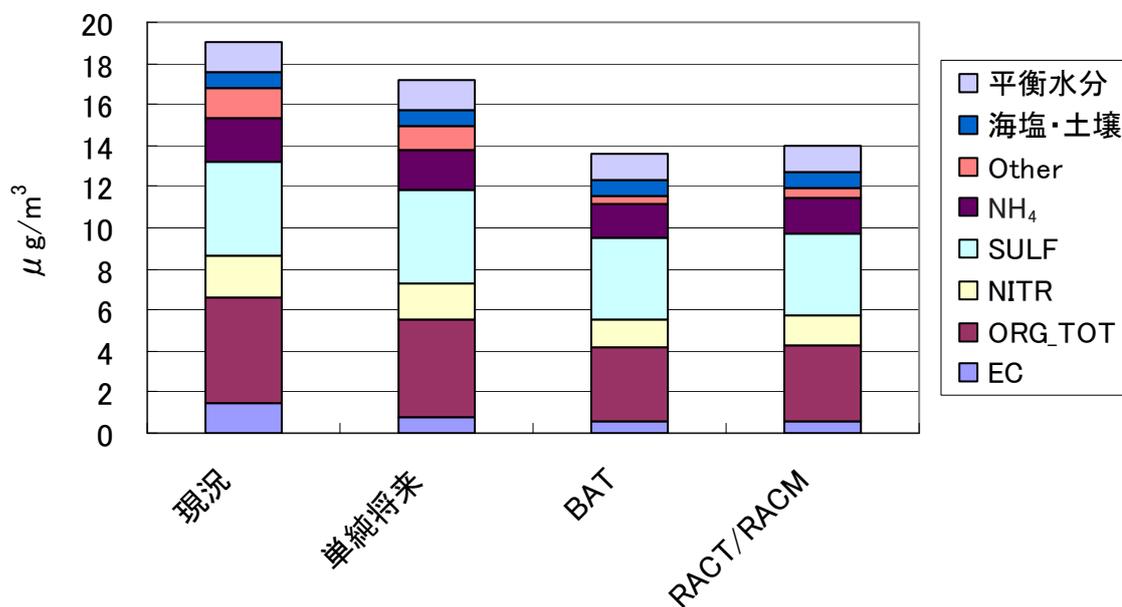


図 27-2 成分別・PM_{2.5} 将来濃度予測結果（都内一般局・年平均・補正後）

※現況は 2008 年度、将来は 2016 年度

6 まとめ

(1) 経緯と評価

シミュレーション手法に関するワーキンググループは、東京都及び関東地方におけるPM_{2.5}濃度を予測するため、インベントリの作成、シミュレーションモデルの選定・作成から始め、現況再現、感度解析並びに将来予測を行い、モデルの評価と利用に関する一連のメニューに沿って検討を行ってきた。

インベントリ作成においては、自動車や大規模固定発生源の排出量が低減しているため、従来未把握であった小規模発生源を調査し対象の拡大を図るなどの改良を試みている。

また、シミュレーションについては、二次生成物質の濃度予測に適した数値型シミュレーションモデル（化学輸送モデル）を選定し、入力データを整備して予測計算を行った結果、国内で報告されている再現性レベルに近いPM_{2.5}濃度予測結果を得ることができたと考えられる。しかし、予測結果は実測濃度に対して過小評価であったり、感度解析の応答が小さいなど必ずしも必要十分な再現性や妥当性が得られていないと判断された。そのため、数値型シミュレーションモデルの計算結果に対してできる限り合理的な補正を行い、発生源寄与や将来濃度を評価することとした。

なお、二次有機粒子等の内訳が明らかでないこと、また、感度解析の結果から、二次生成粒子についての削減量と濃度低減との間に非線形な関係があること及びアンモニアを削減した場合の応答が過大であることなど、得られた結果を政策検討のために使用するには十分に注意する必要がある。

(2) 推計結果

① 将来における環境濃度について

平成20年度のPM_{2.5}大気環境調査結果を用いて、数値型シミュレーションモデルにより将来（平成28年度）における環境濃度を予測した。その結果、現況の一般局におけるPM_{2.5}の濃度は19.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるが、既定の対策を継続した場合（BaU）、17.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ という予測結果となった。

② 現状における発生源寄与について

現況（平成20年度）における東京都の大気環境中PM_{2.5}の都内発生源別寄与割合は、人為発生源が約11%、自然発生源等が約4%、都外が約53%であった。

一方、東京都の大気環境中PM_{2.5}の関東地方発生源別寄与割合は、人為発生源が約34%、自然発生源等が約15%、関東外が約18%であった。なお、二次有機粒子等については発生源を区別することが困難であった。

③ 将来における発生源寄与について

将来（平成28年度、BaU）における東京都の大気環境中PM_{2.5}の都内発生源別寄与割合は、人為発生源が約8%、自然発生源等が約4%、都外が約53%であった。

一方、東京都の大気環境中PM_{2.5}の関東地方発生源別寄与割合は、人為発生源が約30%、自然発生源等が約15%、関東外が約20%であった。人為発生源のうち、自動車、建設機械の寄与が低減し、相対的に船舶、大規模固定発生源の寄与が増加している。

なお、現況と同様に二次有機粒子等については発生源を区別することが困難であった。

(3) 今後の課題

このような経緯と検討の到達点を踏まえると、シミュレーションの精度向上については次の点が課題となると思われる。

- ①インベントリ関連では、発生源調査データ（特に、PM_{2.5}排出実態データ）が少ないことによるインベントリの不確実性を減らすこと、小規模な発生源や未把握発生源におけるインベントリの整備を進めること、今回、取組が十分でなかった凝縮性ダストのインベントリ整備を進めることなどが課題としてあげられる。
- ②シミュレーション関連では、過小評価となっている硫酸イオン、アンモニウムイオン、二次有機粒子等、過大評価されている硝酸イオンの予測精度の向上が課題となる。特に、二次有機粒子については、VOC対策を進める上で、モデルの精度向上が重要である。また、硝酸イオンについては、粒子だけではなくガスを含めた全硝酸としての測定も課題である。

平成23年9月発行

平成23年度

登録番号第42号

環境資料第23023号

東京都微小粒子状物質検討会報告 資料集

編集発行 東京都環境局環境改善部計画課

TEL 03-5388-3482



本文に古紙パルプ配合率70%再生紙を使用しています