

都内の大気汚染物質データの季節調整法による解析の検討と 浮遊粒子状物質のCMB法による発生源負荷率の推定

東京都環境科学研究所 鎌滝裕輝

1 季節調整法による解析の検討

はじめに

都内には、大気汚染物質を測定している地点である測定局が、一般測定局 47 ヶ所、自動車排出ガス測定局 35 ヶ所あり、そこでは、二酸化硫黄 (SO_2)、オキシダント (O_x)、一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO_2)、一酸化炭素 (CO)、風向、風速 (WV)、温度 (Temp.)、湿度 (Moist.)、非メタン炭化水素 (NMHC)、メタン (CH_4)、浮遊粒子状物質 (SPM) などの濃度を 1 時間ごとに測定している。

測定は、昭和 41 年 (1967) ごろから始められ、テレメーターによるデータの収集は昭和 58 年 (1983) から行われた。ここでは、データを収集できた 1995 年から 1999 年の江東区にある測定局のデータについて解析を行った。

データの収集と解析

東京都環境局で CD-ROM に納められたデータ (1995 ~ 1999 年) を入手できたので、それを利用した。1999 年は大気汚染物質が前年までに比較して急激に濃度が減少した特殊な事例であったため、その状況を把握することを目的とした。

また、解析は 1986 年に北川源四郎により発表¹⁾された「時系列の分解プログラム DECOMP (状態空間モデルを使った季節調整法)」を利用してデータ解析した。

実際の使用にあたっては、インターネットの統計数理研究所の予測制御研究系、制御理論研究部門の佐藤整尚氏のホームページで公開されている Web 解析の Decomp 解析を利用した。

Decomp 解析は北川源四郎氏によって開発されたもので、下記の状態空間モデル式 1 ~ 4 にもとづいて、時系列を Trend 成分、季節成分、AR 成分、Noise 成分に分解する手法である¹⁾。

$$\Delta^d T(t) = e_1(t) \quad (\text{式 1})$$

$$S(t) = -S(t-1) - \dots - S(t-p) + e_2(t) \quad (\text{式 2})$$

$$A(t) = a_1 A(t-1) + \dots + a_q A(t-q) + e_3(t) \quad (\text{式 3})$$

$$y(t) = T(t) + S(t) + A(t) + \text{TD}(t) + e_4(t) \quad (\text{式 4})$$

ここで、各変数は、T はトレンド成分、S は季節変動成分、A は AR 成分 (短期循環変動)、TD は曜日効果、y は観測値、 e_1, e_2, e_3, e_4 はそれぞれ互いに独立な正規ノイズである。

各パラメータの設定方法は、以下のとおりである。

使用するデータの変動幅が大きいときは、データに対してあらかじめ logarithm 変換することができるが今回は変換しなかった。ただし、データに 0 または負のデータを含む場合はエラーになる。

季節変動成分 (Seasonal frequency) は季節性の周期を表現し、月次データでは 12、4 半期データでは 4 を設定し、季節性を仮定しないことも可能である。今回の解析では、12 と設定した。

観測データのトレンド次数は (式 1) における d に当たる値である。大きいほどなめらかなトレンドが推定される。今回は、 $d=3$ とした。

AR 成分 (短期循環変動) の次数。0 ならば AR 成分を推定しない。今回の解析では、観測値の変動を再現できるように次数を 4 とした。

今回、T D 項である曜日効果の調整は行わなかった。

結果

SO₂ は、4 年間 (48 ヶ月) のデータであるが 1997 年から減少を始め、1998 年では 1/3 以下にまで低下した。これは、ディーゼル車の燃料である軽油中の S 成分を削減した成果として現れたことがわかった。 (Fig.1-1,1-2)

Ox は、ここ 5 年間で変動が大きくなる結果が得られた。

NO、湿度は、ここ 5 年間ではほとんど変化が見られない。

NO₂、CH₄、NMHC、SPM (Fig.2-1,2-2) は 5 年間でやや減少傾向にある。これは、風速がこの 5 年間でやや増えている傾向による可能性が考えられる。 (Fig.3-1,3-2)

また、温度では近年の都市の温暖化を考慮するとその根拠となるようなここ 5 年間で 2 程度の増加が見られた。 (Fig.4-1,4-2)

参考文献

- 1) 北川源四郎：時系列の分解プログラム DECOMP の紹介，統計数理，34，pp255-271．

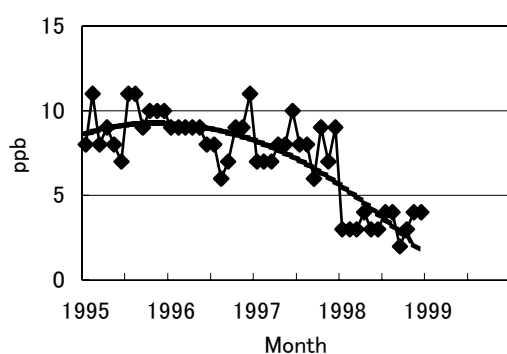


Fig.1-1 Change of [SO₂] and trend

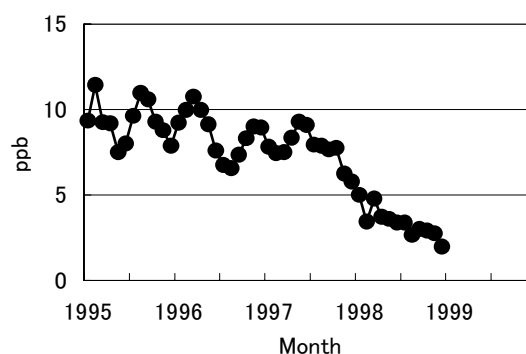


Fig.1-2 Change of AD for [SO₂]

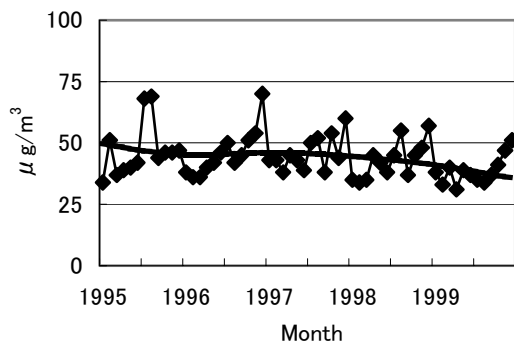


Fig.2-1 Change of [SPM] and trend

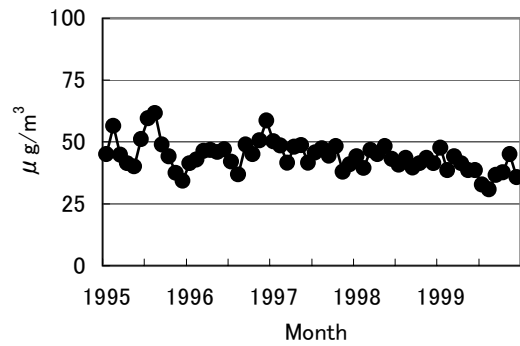


Fig.2-2 Change of AD for SPM

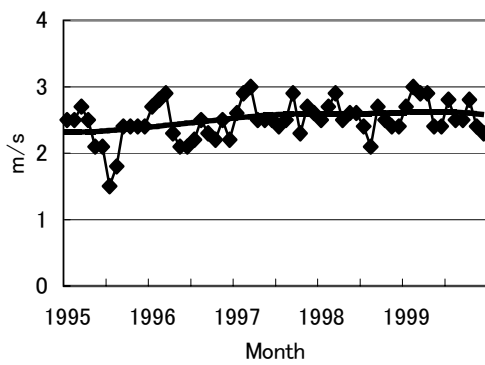


Fig.3-1 Change of wind velocity and trend

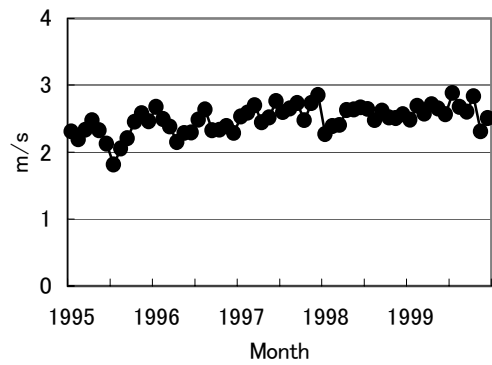


Fig.3-2 Change of AD for wind velocity

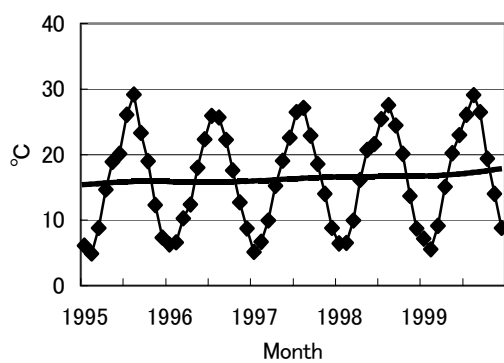


Fig.4-1 Change of Temperature and trend

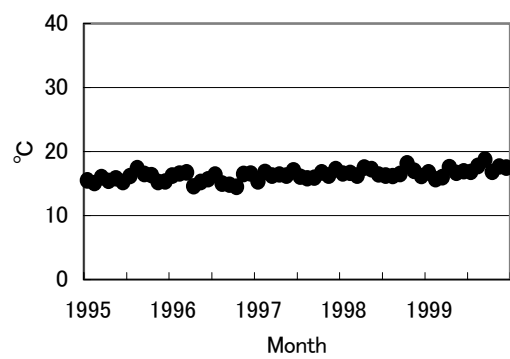


Fig.4-2 Change of AD for Temperature

2 浮遊粒子状物質のCMB法による発生源負荷率の推定

概要

浮遊粒子状物質（SPM：大気中に浮遊する固体や液体の粒子状物質で粒径が $10\mu\text{m}$ 以下のもの）が都内及び多くの都市の測定局（大気汚染物質を測定している地点：都内には一般測定局47、自動車排出ガス測定局35あり、二酸化硫黄、オキシダント、一酸化窒素、二酸化窒素、一酸化炭素、風向、風速、温度、湿度、非メタン炭化水素、メタン、浮遊粒子状物質などの濃度を1時間ごとに測定している。）で環境基準（1日平均値が $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 以下かつ1時間値が $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ 以下であること。）を越えており、その削減対策のための手法が議論されてきているところである。

その手法の第一段階は、実際の大気環境において、SPMの粒径を分別した測定調査を行い、その大気環境データのプロフィール（SPM中に含有される成分）を把握することである。第二段階は、発生源種データのプロフィール（SPM排出の原因である工場や自動車などのばい煙、排出ガス中に含まれる成分）を把握することである。そして最終段階で、発生源種データのプロフィールと大気環境データのプロフィールとを比較することによって、各種の発生源がどのくらい環境への負荷をしているかを把握することである。

ここでは、過去に示された発生源種データのプロフィールを用いて、平成4年11月に調査した結果を大気環境データのプロフィールとした。

調査の測定結果は、リセプターモデルとしてCMB法（Chemical Mass Balance Method）と称する線形計画法により計算を行った。その調査結果から、都内における平均したSPMの濃度及びその構成成分は、23区内の大気環境データのプロフィールに類似しており、その濃度は、道路沿道環境、23区域環境、多摩地域環境の順にレベルが小さくなり、濃度差が認められた。

また、リセプターモデルとして、線形計画法を利用したCMB法が、最小二乗法を利用したものより現実性があり、その計算結果は境界条件を付加することによりマイナスの負荷率を示すことはなくなった。

負荷率の計算結果は、各地域環境における大気環境データのプロフィールがほとんど変わらないので、負荷率は地域差の小さい結果となった。SPM発生源種による環境への負荷率の計算では、大気環境データで過小評価されている可能性のある有機炭素成分を1.4倍とすることにより、不明部分を小さくすることができた。

はじめに

近年、東京都における浮遊粒子状物質（SPM）濃度は、ほとんどの測定局で環境基準を達成されておらず、社会的な問題となりつつある²⁾。SPMを削減するためには、発生源からの影響の割合を把握することが必要である。また、SPMの発生源は、地域別に異なり様々に存在していることから、地域別のSPMの環境濃度及びその構成成分を測定し、地域別特徴を大気保全部と共同して調査を行った。その結果から、リセプターモデルのうちのCMB

(ケミカルマスバランス)法³⁾⁴⁾を利用して、地域別のSPM発生源の環境への負荷率を推定し、解析を行ったので、その検討結果を報告する。

調査方法

(1) 調査

平成4年11月下旬の5日間連続して採取を行った。使用した装置は、アンダーセン・サンプラー（カスケードインパクト方式によりSPMを粒径別に分級する装置）の3段（粒径の分級：おおよそ $10\mu\text{m}$ より大きい粒子、 $2\mu\text{m}$ より大きく $10\mu\text{m}$ 以下の粒子：粗大粒子、 $2\mu\text{m}$ 以下の粒子：微小粒子）にセットし、流量を $30\text{L}/\text{分}$ （SPMの分級の理論流量は、 $28.3\text{L}/\text{分}$ であるが、ろ紙が目詰まりし、流量が低下するため、採取期間の平均流量は理論流量とほぼ同じになる。）で行った。

調査地点は、一般環境（23区内）6地点（環境科学研究所、練馬、中央、品川、世田谷、足立）、一般環境（多摩地域）3地点（多摩、調布、小平）及び道路沿道2地点（大原、梅島）で行った。（Fig.1）

(2) 分析⁵⁾

捕集ろ紙は、テフロン製と石英製の2種類を使用し、同時に採取した。

ア 金属成分

テフロン製ろ紙（円形）の $1/4$ を放射化分析法（照射は立教大学原子力研究所で行い、 γ 線スペクトルはゲルニウム検出装置で計測した。）により計測し、単位体積当たりの濃度を算出した。

イ イオン成分

テフロン製ろ紙（円形）の $1/4$ を微量のエタノールで湿浸させ、 20ml の蒸留水を加えて、超音波抽出し、上澄み液をろ過後、イオンクロマトグラフ法（Dionex社製4000i型イオンクロマトグラフ分析装置）により、分析を行った。

ウ 炭素成分

加熱炉を増設した熱分解装置を使用し、酸素気流中で反応させ酸化炉で CO_2 にして赤外線吸収分析装置により定量した。熱分解温度を 350°C の設定で分解し測定した結果から計算された炭素量を有機炭素（Cao：Carbon Aerosol Organic）とし、引き続いて設定温度を 900°C で測定し、算出された炭素量を元素炭素（Cae：Carbon Aerosol Element）とした。

環境への負荷率の計算（CMB法）

リセプターモデルであるCMB法は、ある化学種が発生源から排出された時点から測定点であるリセプターにおいて測定されるまでの間に粒子状物質の質量は保存されとの仮定を前提としている。すなわち、 p 個の発生源から排出された粒子状物質の質量を M_1 、 M_2 、...、 M_p とすると、(1)式を現すことができる。

$$m = M_1 + M_2 + \dots + M_p + \alpha \quad (1)$$

ここで、 m は測定地点におけるSPMの総質量であり、 α は発生源が不明である部分である。

さらに、特定の化学種の質量 m_i ($i = \text{Ca, Na, ...}$) とすると、(2)式が成り立つ。

$$m_i = M_{i1} + M_{i2} + \dots + M_{ip} = F'_{i1}M_1 + F'_{i2}M_2 + \dots + F'_{ip}M_p \quad (2)$$

ここで、 M_{ij} ($j = 1, 2, \dots, p$) は発生源 j に由来する化学種 i の質量であり、 F'_{ij} はその測定地点で採取されたSPMの質量における発生源 j に由来する化学種 i の質量分率である。

発生源と測定地点の間においてそれぞれの化学成分の質量は保存されると仮定すると(3)式が成り立つ。

$$F'_{i1} = F_{i1}, F'_{i2} = F_{i2}, \dots, F'_{ij} = F_{ij} \quad (3)$$

ここに、 F_{ij} は発生源 j から排出される化学種 i の質量分率である。

この仮定はレセプターモデルで用いられる手法であるが、この仮定の成立は化学種の物理的および化学的特性や大気中における凝集、蒸発、化学反応、沈降などの生ずる程度に依存する。

そこで、測定地点に影響を与えるすべての発生源種が p 種あり、排出される化学種の組成比率がわかれば、 $p \times n$ (n は化学種数) の場合に n 元 1 次連立方程式(4)が得られ、発生源負荷率 M_j を求めることができる。

$$m_i = \sum_{j=1}^p M_{ij} = \sum_{j=1}^p F'_{ij}M_j = \sum_{j=1}^p F_{ij}M_j \quad (4)$$

さらに、目的関数 $G(M_j)$ (5)式の値を最大にすることによって、最適な発生源負荷率 M_j を求めることができ、 α を最小にすることができる。

$$\text{目的関数 } G(M_j) = \sum_{j=1}^p M_j \quad (5)$$

結果と考察

Table1に地域別の環境への負荷率を算出するのに必要なSPM濃度及びその構成成分濃度としてプロフィールを示した。

Table1は、都市域(23区内)、沿道、多摩の各粒径別のデータプロフィールであり、SPM中で、粗大粒子成分より微小粒子成分の方が顕著に多いものは、Cae成分、塩化物イオン(Cl^-)、硫酸イオン(SO_4^{2-})、硝酸イオン(NO_3^-)、アンモニウムイオン(NH_4^+)の各イオン成分等人為的影響の大きいものである。道路沿道におけるデータでは、SPM濃度及び微小粒子中のCae成分濃度が高い。多摩地域におけるデータでは、アルミニウム〔Al〕やスカンジウム〔Sc〕成分がやや多い。

また、Table2にCMB法でよく使用される発生源データ(一部東京都のデータを含む)を示した⁶⁾⁷⁾。

発生源の環境への負荷率を求めるために、レセプターモデルとしてCMB法を用い、解析手法として線形計画法を利用した⁷⁾⁸⁾。

CMB法は、環境から得られたSPM構成成分のプロフィールを、Table2で示された各発生

源の成分組成のプロフィールを各発生源ごとに環境への負荷率として算出することができ、その手法の一つとして線形計画法を利用したものである。線形計画法は、大気環境プロフィールを各発生源プロフィールと環境負荷率との積に分解する際に、最もバランスよく、かつ負荷率を正の値として目的関数を最適にすることによるため実状に即した最良の方法であると考えられる。

Fig.2～4にTable1における大気環境データからCMB法を利用して、発生源種の環境への負荷率を求めた結果を示した。

Fig.2は、SPM(10 μ m以下の粒子状物質)の発生源種の環境への負荷率(全地点平均SPM)を示し、二次生成(イオン成分)を硫酸イオン(SO_4^{2-})、硝酸イオン(NO_3^-)、アンモニウムイオン(NH_4^+)の和($[\text{二次生成}] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{NH}_4^+]$)とした場合、自然界発生源(土壌系、海塩)は、17.7%、人為的発生源(固定、自動車、二次生成)は、48.9%、計算されない不明分は、33.4%であった。

Fig.3は、粗大粒子(2 μ m以上10 μ m以下の粒子状物質)の発生源種の環境への負荷率(全地点平均粗大粒子)を示し、自然界発生源36.0%、人為的発生源33.8%、不明分30.2%と自然界発生源の影響が大きいことがわかる。

Fig.4は、微小粒子(2 μ m以下の粒子状物質)の発生源種の環境への負荷率(全地点平均微小粒子)を示し、自然界発生源3.4%、人為的発生源54.0%、不明分42.6%と人為的発生源の影響が大きいことがわかる。

次に、発生源から排出された後、環境中で採取された時に損失の大きい有機炭素成分を測定結果の1.4倍とした大気環境データに補正した加えてCMB法により、算出された結果をFig.5～7に示した。

Fig.2とFig.5との相違は、Fig.2の人為的発生源種の自動車発生源がFig.5のそれに対して約1.5倍になり、Fig.4とFig.7でも約1.4倍になったが、Fig.3とFig.6では、ほとんど変化は見られない。このことは、有機炭素成分を過少評価したために、人為的発生源種の環境への負荷率も過小評価したことを意味している。

地域別のSPM発生源種の環境への負荷率(全地点平均SPM)の変動をみるため、有機炭素成分を測定結果の1倍、1.4倍、2倍として負荷率の推定を試みた。

1倍と1.4倍では、明らかに1.4倍の方がディーゼル車からの環境への負荷率が、上昇することがわかった。1.4倍と2倍では、あまり変化がないことから、有機炭素成分の評価は、1.4倍程度にすることにより不明部分を減らすことができた。

また、地域別にみると、道路沿道で測定したデータから求めた負荷率は、他地域に比べて、ディーゼル車からの影響が大きく、土壌系からの影響がかなり小さいことが明らかになった。全体的には都内のSPM発生源の環境への負荷率は、すべての地域で都市域型の人為的発生源の影響が数十%以上であることがわかった。

まとめ

上記の結果から、本報告で次のことが明らかとなった。

(1) 全地域における平均したSPMの濃度及びその構成成分は、23区内の大気環境データのプロフィールに類似している。道路沿道における大気環境データは、自動車の影響が大きく、多摩地域における大気環境データは、土壌系の影響がやや大きい。また、濃度では、道路沿道、一般環境、多摩地域の順に小さくなり、かなりの濃度差があった。

(2) 全地域における平均したSPMの発生源の環境への負荷率の計算では、リセプターモデルとしてCMB法が有効であり、様々な解析方法があるが、結果が正值となる線形計画法が妥当であった。また、計算結果では、各地域の構成成分は、ほとんど変わらないので、負荷率は地域差の小さい結果となった。

(3) SPMの発生源の環境への負荷率の計算では、大気環境データで過小評価となる有機炭素成分を1.4倍とすることにより、補正することができた。

最後に、本調査に協力して頂いた方々に感謝致します。

参考文献

- 1) 鎌滝裕輝et . a1 . : 浮遊粒子状物質の地域別リセプターモデル (CMB法) による発生源の環境への負荷率推定 , 東京都環境科学研究所年報1995 , pp18 ~ 26
- 2) 東京都環境保全局大気保全部大気監視課編 : 平成5年度大気汚染常時測定結果横要 , 環境保全関係資料2 - 1 - 大71 , pp61 ~ 73 (1995) .
- 3) M . S . Miller et . a1 . : A Chemical Element Balance for Pasadena Aerosol , J . Colloid Interface Sci . , **39** , pp65 ~ 176 (1972) .
- 4) J . K . Friedlander : Chemical Element Balance and Identification of Air Pollution Source , Environ . Sci . Tehnol . , **7** , pp235 ~ 240 (1973) .
- 5) 鎌滝裕輝et . a1 . : 沿道における浮遊粒子状物質の特性 , 東京都環境科学研究所年報1993 , pp3 ~ 6 .
- 6) 溝畑朗 , 真室哲雄 : 堺市における大気浮遊粒子状物質中の諸元素の発生源の同定 () 大気汚染学会誌 , **15** , pp198 ~ 206 (1980) .
- 7) 芳住邦雄et . a1 . : 東京都における浮遊粒子状物質へのリセプターモデルによる発生源寄与の評価 , 東京都環境科学研究所年報1989 , pp3 ~ 10 .
- 8) 千葉県公害研究所編 : 浮遊粒子状物質発生源寄与率調査 (中間報告) , 昭和61年9月 , 昭和62年7月 .

Table1 大気環境データのプロフィール

項目	23区粗大	23区微小	23区トータル	沿道粗大	沿道微小	沿道トータル	多摩粗大	多摩微小	多摩トータル
Mass	21788	55953	77742	28180	75295	103475	15993	46627	62620
Ca	792	307	1098	1005	365	1370	543	100	643
Na	640	317	957	535	320	855	357	283	640
Al	657	111	767	880	170	1050	667	103	769
K	153	343	497	100	555	655	117	373	490
Mn	19.5	34.7	54.2	19.5	33.5	53.0	11.5	17.7	29.1
V	1.62	3.65	5.27	2.05	3.20	5.25	1.38	2.13	3.51
Sc	0.12	0.02	0.13	0.18	0.03	0.21	0.22	0.02	0.24
Fe	815	175	990	1195	395	1590	447	273	720
Cae	3705	20216	23921	5871	31660	37531	2380	14960	17340
Cao	1220	3724	4944	1648	5436	7084	1073	3380	4454
Br	3.1	26.8	29.9	4.2	33.5	37.7	2.8	32.0	34.8

単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Table2 発生源種データのプロフィール

	土壌	道路粉じん	海塩	重油燃焼	鉄鋼	廃棄物焼却	ガソリン車	ディーゼル車
Mass	100	100	100	100	100	100	100	100
Ca	5.70	6.90	1.2	0.1	4.5	1.1	0	0
Na	1.40	1.08	30.4	1.0	1.4	12.0	0	0
Al	6.70	6.83	0.00003	0.2	1.0	0.4	0.1	0
K	2.70	0.97	1.10	0.09	1.30	20.0	0.44	0.4
Mn	0.076	0.135	0.0000053	0.012	2.20	0.033	0.011	0.023
V	0.011	0.019	0.0000058	0.92	0.013	0.0027	0.000043	0.010
Sc	0.0012	0.0019	0.0000001	0.000009	0.00013	0.000046	0.000020	0
Fe	3.6	7.4	0.00003	0.46	15.7	0.62	0.71	0
Cae	0	4.0	0	0	0	6.70	30	65
Cao	0	0.72	0	0	0	1.70	26	20
Br	0	0.0004	0.19	0	0.014	0.083	6.0	0.017

単位 %

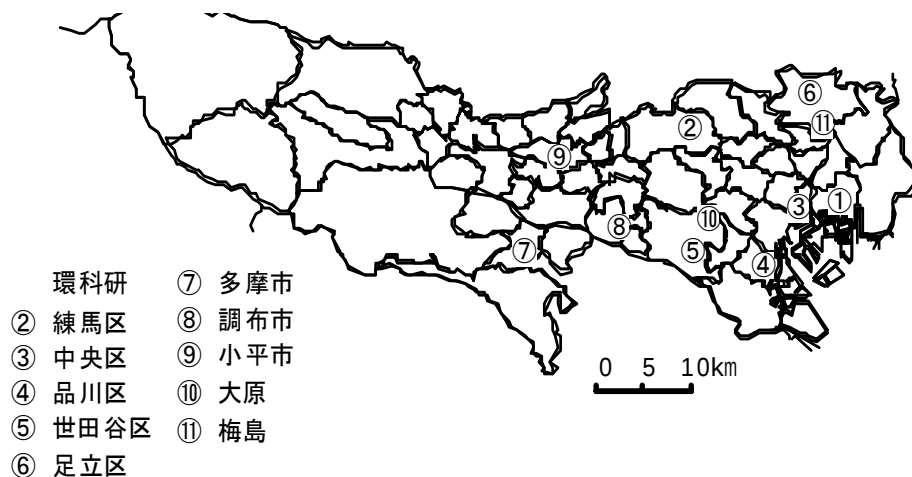


Fig.1 都内におけるSPM測定地点

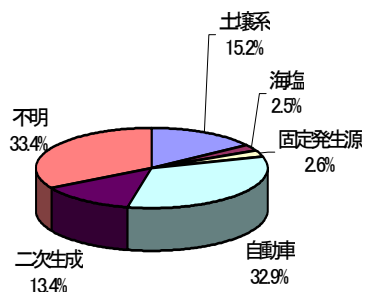


Fig2 環境への負荷率(全平均SPM)

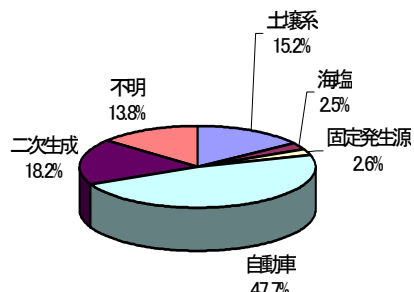


Fig5 補正後の負荷率(全平均SPM)

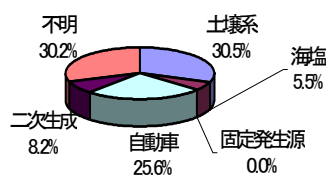


Fig3 環境への負荷率(全平均粗大粒子)

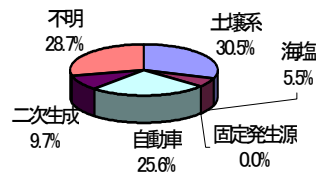


Fig6 補正後の負荷率(全平均粗大粒子)

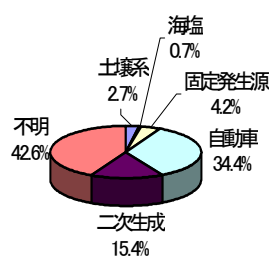


Fig4 環境への負荷率(全平均微小粒子)

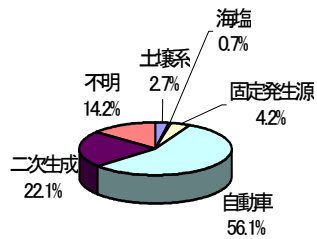


Fig7 補正後の負荷率(全平均微小粒子)