



瀬戸内海沿岸部におけるPM2.5高濃度現象の解明に関する研究

中坪, 良平

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2020-03-25

(Date of Publication)

2021-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第7802号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007802>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

瀬戸内海沿岸部における PM_{2.5}高濃度現象の解明に関する研究

2020年1月

神戸大学大学院海事科学研究科

中坪 良平

目次

第1章 序論.....	3
1.1 本研究の背景.....	3
1.1.1 日本の大気汚染の状況	3
1.1.2 PM _{2.5} 等の粒子状物質の基本的特性.....	6
1.1.3 発生源.....	8
1.1.4 生成機構と動態変化.....	9
1.1.5 健康影響.....	11
1.1.6 環境や気候への影響.....	12
1.1.7 日本におけるPM _{2.5} の時間・空間分布.....	13
1.2 本研究に関連する既往研究.....	15
1.3 本研究の目的及び方法.....	16
1.4 本論文の構成.....	18
第2章 本研究に用いた手法の概要.....	19
2.1 PM _{2.5} の成分測定.....	19
2.1.1 PM _{2.5} の捕集.....	19
2.1.2 質量濃度及び主要成分の測定.....	21
2.1.3 精度管理.....	28
2.2 成分濃度の連続自動測定.....	33
2.2.1 測定原理.....	33
2.2.2 自動測定法と標準測定法との比較.....	36
2.3 レセプターモデルによる発生源解析.....	38
2.3.1 PMFモデルの概要.....	38
2.3.2 モデルへ投入するデータセットの作成.....	39
2.3.3 観測値の重みの調整.....	40
2.3.4 因子（発生源）数の決定.....	41
2.3.5 解の適合度と妥当性評価.....	42
2.3.6 因子の解釈と発生源寄与率の推計.....	45
2.4 気象解析による発生源位置の推定.....	46

2.4.1	CPF 及び CBPF 解析	46
2.4.2	流跡線解析とその応用	47
第 3 章	瀬戸内海沿岸部において 1 時間毎に観測した PM _{2.5} 化学成分の解析	53
3.1	観測地点と期間	54
3.2	日内変動の解析	56
3.2.1	質量濃度	56
3.2.2	OBC と NO ₃ ⁻	56
3.2.3	WSOC	62
3.2.4	SO ₄ ²⁻ と H ⁺	63
3.3	まとめ	65
第 4 章	瀬戸内海沿岸部の PM _{2.5} に及ぼす船舶排ガスの影響評価	66
4.1	観測と解析方法	67
4.1.1	観測方法	67
4.1.2	PM _{2.5} の化学成分の測定	67
4.1.3	解析対象地点	68
4.1.4	発生源解析及び気象解析	70
4.2	輻輳海域周辺の PM _{2.5} の成分濃度	71
4.3	船舶から排出される指標元素の特徴	74
4.4	PMF モデルによる発生源寄与率の推定	78
4.5	船舶排出寄与率の評価	83
4.6	まとめ	85
第 5 章	結論	86
参考文献	89
謝辞	101

第1章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 日本の大気汚染の状況

我が国では、水俣病や四日市ぜんそく、イタイイタイ病などの公害病の発生を受け、国民の健康保護と公害対策の推進を図るため、1967年に公害防止基本法が制定された。その後、複雑化・グローバル化する環境問題に対応するため、1993年に環境基本法が制定され、公害対策基本法は同法へ統合、廃止された。環境基本法では、人の健康の保護及び生活環境の保全を維持するうえで望ましい基準として、大気汚染、水質汚濁、土壌汚染、騒音に対する行政上の政策目標である「環境基準」が定められている。そのうち大気汚染については、二酸化硫黄 (SO₂)、二酸化窒素 (NO₂)、一酸化炭素 (CO)、光化学オキシダント (Ox)、浮遊粒子状物質 (SPM)、微小粒子状物質 (PM_{2.5})、その他数種の有害化学物質に対する環境基準が定められている (Table 1-1)。

大気汚染対策については、1968年に制定された大気汚染防止法に基づき、大気汚染物質の排出規制等が実施されている。大気汚染防止法では、工場や事業場から排出される大気汚染物質について、物質の種類ごと、施設の種類・規模ごとに排出基準等が定められ、これに基づき事業者による排出抑制対策や、地方自治体による大気汚染物質の常時監視測定が行われている。また、大気汚染対策が進むとともに、その原因が工場や事業場から急速に物流の主演となった自動車へ変化したことをうけ、自動車から排出される窒素酸化物 (NO_x) の削減を目的に、1992年に自動車 NO_x 法が制定された。2001年には、自動車から排出される粒子状物質 (PM) を規制対象に追加するため、同法は自動車 NO_x・PM 法へと改正された。

これらの大気汚染対策の結果、我が国の大気汚染物質濃度は長期的に減少し (Fig. 1.1)、環境基準の達成状況も、2017年度時点で、SO₂、NO₂、SPM、CO についてはほぼ全ての観測地点で達成している。しかしながら、Ox の環境基準達成率はほぼ 0% の状況であり、大気中濃度も増加傾向にある (Fig. 1.1 (e))。そのため、Ox のさらなる削減を目的に、原因物質である揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds ; VOCs) の排出抑制対策等が進められている。

大気環境基準が定められている大気汚染物質の中で、PM_{2.5} は 2009 年に環境基準が制定され、他の大気汚染物質と比較して新しく注目された物質である。これは、2000 年代に入

って、浮遊粒子状物質の中でも粒径 2.5 μm 以下の微小な粒子の健康影響が明らかになってきたためである。近年では、PM_{2.5}の大気中濃度は減少傾向にあり (Fig. 1.1 (f))、環境基準達成率も大幅に改善している。環境基準を達成している測定局の割合は、観測開始当初の2010年度には、一般局 (Ambient) と自排局 (Road side) において、それぞれ 32.4%、8.3%だったが、2017年度にはそれぞれ 89.9%、86.2%と大幅な改善がみられた (Fig. 1.2) (環境省, 2019a)。我が国における PM_{2.5}濃度の低下傾向の主な要因として、中国における大気汚染物質排出量の減少が指摘されている (鶴野ら, 2017; Li et al., 2018)。

Table 1-1 Environmental Quality Standards for major air pollutants in Japan

Substance	Average time	Standard value	Establishment date
SO ₂	1 hour	0.1 ppm	May 16 th , 1973
	24 hours	0.04 ppm	
NO ₂	24 hours	Within 0.04-0.06 ppm or below	July 11 th , 1978
CO	8 hours	20 ppm	May 8 th , 1973
	24 hours	10 ppm	
Ox	1 hour	0.06 ppm	May 8 th , 1973
SPM	1 hour	0.20 mg/m ³	May 8 th , 1973
	24 hours	0.10 mg/m ³	
PM _{2.5}	1 hour	35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	September 9 th , 2009
	24 hours	15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	

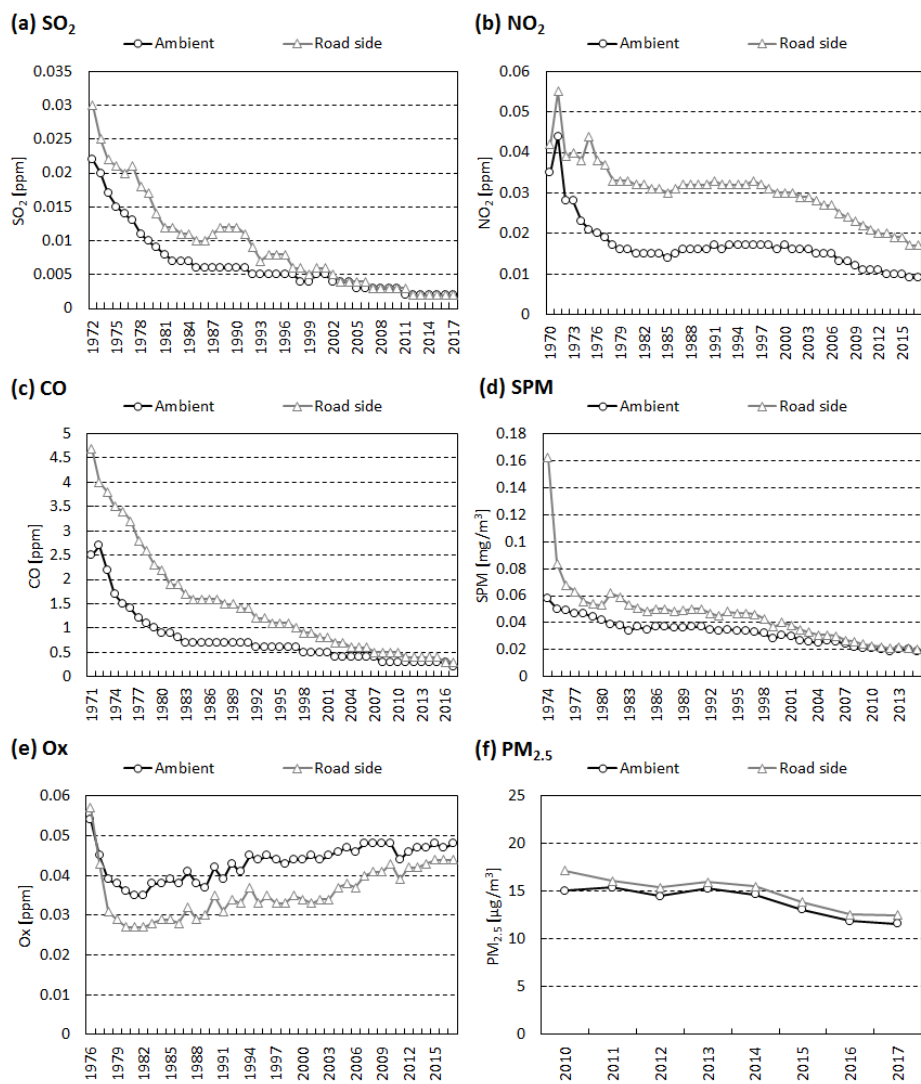


Fig. 1.1 Trend of the annual mean concentration of the air pollutants. The horizontal axis shows the Japanese fiscal year.

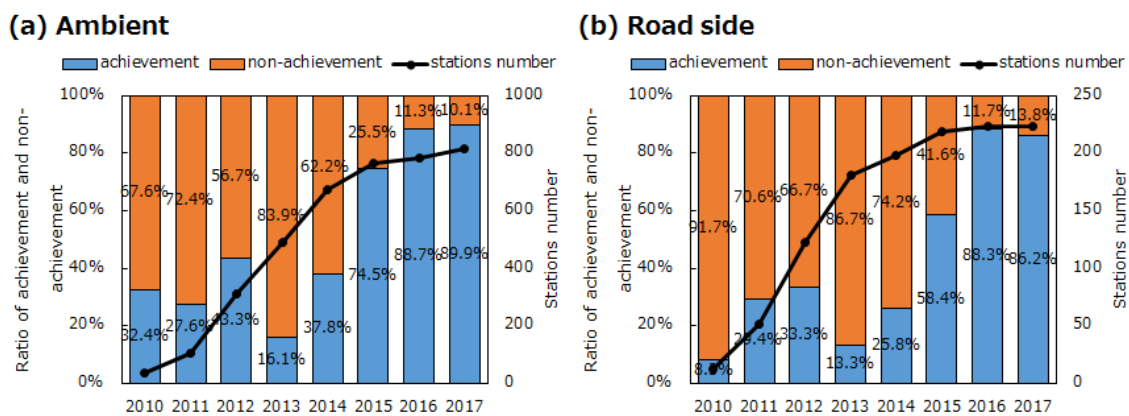


Fig. 1.2 Ratio of the achievement and the non-achievement of the Environmental Standard of the PM_{2.5}. The horizontal axis shows the Japanese fiscal year.

1.1.2 PM_{2.5}等の粒子状物質の基本的特性

大気中に浮遊している粒子状物質 (Particulate Matter; PM) の特性は、粒子の大きさ (粒径)、化学組成、濃度、形状、光学的特性等、多数の因子により表される。それらの特性は、個々の粒子がもつ固有の特性だけでなく、媒質としての空気の温度や湿度、圧力、他の物質との反応といった物理・化学的な条件などにより時々刻々と変化していく。例えば粒径は、分子に近い数 nm (10^{-9} m) から雨滴の 1 mm (10^{-3} m) まで 5~6 桁に及び、また、質量濃度に関しては、 pg/m^3 (10^{-12} g/m³) から mg/m^3 (10^{-3} g/m³) まで 9 桁に及ぶ。これら広範な特性が、大気中粒子状物質の計測や現象解明を困難にする大きな要因となっている。

(1) 粒径

粒子の特性のうち、大気中での粒子のふるまいを理解する上では、粒径が重要な因子になる。粒径は一般的に空気動力学径 (Aerodynamic diameter) で定義される。空気動力学径とは、対象とする粒子と終末沈降速度が同じ密度 1 g/cm^3 の球形粒子径として定義される等価粒径であり、粒子の輸送、捕集及び呼吸器内の沈着に対して重要である。本研究で取り上げる PM_{2.5} は、「空気動力学径が $2.5 \text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を 50% の割合で除去できる分粒装置を用いて、より粒径の大きい粒子を除去した後に採取される粒子の総称」と定義される。なお、SPM は、空気動力学径が $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を 100% の割合で除去できる分粒装置を用いて捕集した粒子の総称である。米国で環境基準が設定されている PM₁₀ は、空気動力学径が $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を 50% の割合で除去した粒子であり、SPM とはカットされる粒径 (カット特性) が異なっているため、SPM と PM₁₀ とを比較する際には、カット特性の違いに留意する必要がある。

(2) 化学組成

大気中粒子の化学組成は、健康影響をはじめ、二次粒子生成や地球温暖化などの現象の理解に最も重要な因子である。粒子の化学組成は生成メカニズムによって大きく異なる。また、大気中では輸送や拡散により濃度が減少し、ガス状物質や他の粒子状物質と反応することで化学的な性状も時々刻々と変化する。大気中粒子の主要化学組成としては、元素状炭素 (Elemental Carbon, EC) や有機炭素 (Organic Carbon, OC)、大気中でガスが粒子化して生成される二次粒子としての硫酸 (H_2SO_4)・硫酸塩 (SO_4^{2-})、硝酸 (HNO_3)・硝酸塩 (NO_3^-)、アンモニウム塩 (NH_4^+)、主として土壌粒子に由来する Al、Si、海塩粒子に由来する Na、

Cl などがある。大気中粒子の化学組成は、粒子の粒径により大きく異なる (Fig.1.3)。0.1 μm 以下の超微小粒子 (Ultrafine particles) では、硫酸粒子や含炭素粒子などが主要成分である。0.1~数 μm の微小粒子 (Fine particles) では、EC や OC、二次粒子の SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、Pb、Zn、Cd、As 等の金属化合物などが主要成分である。数 μm 以上の粗大粒子 (Coarse particles) は、海塩粒子や土壌粒子からなり、Na、Cl、Al、Si、Ca、Ti、Fe などが主成分となっている。なお、粒子中ではほとんどの元素が酸化物として存在しているため、元素組成としては酸素がかなりの割合を占めている。

近年の我が国における $\text{PM}_{2.5}$ の平均的な化学組成については、全国の地方自治体が毎年実施している成分測定結果が示されている (環境省, 2019a)。2017 年度の一般局における化学成分の平均割合は、 SO_4^{2-} が最も高く 25%、次いで OC が 22%、 NH_4^+ が 11%、 NO_3^- が 7%、EC が 6%であった。一般局と比較して、自排局では EC の割合がやや高く (8%)、バックグラウンド地点では NO_3^- 、EC の割合が低く (それぞれ 4%)、 SO_4^{2-} の割合がやや高い (33%) 傾向がみられている (環境省, 2019a)。

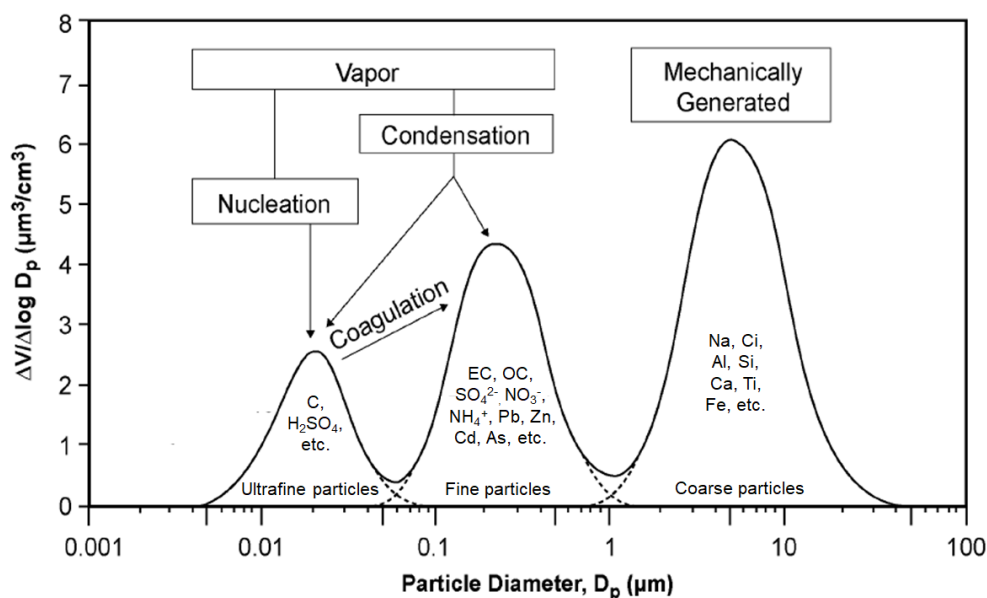


Fig.1.3 Particle size distribution and main chemical components (U.S.EPA, 2004).

(3) 粒子濃度と粒径分布

粒子濃度は、目的により、単位体積に含まれる粒子の個数や表面積、または体積 (質量) が単位として用いられる。例えば雲粒の生成には個数濃度が、ガス - 粒子反応では表面積濃度が、健康影響では質量濃度が重要な因子となる。上述のとおり、大気中の粒子は様々な生成過程で生じた粒子の集合体であるため、広い範囲に粒径が分布している。個数濃度の分布

では、空気動力学径が $0.01 \mu\text{m}$ 程度にピークをもつ一山型分布を示し (Fig. 1.4 (a))、表面積濃度分布では、 $0.1 \mu\text{m}$ 程度にピークをもつ一山型分布を示す (Fig. 1.4 (b))。また、質量 (体積) 濃度分布では、粒径が $1 \mu\text{m}$ 付近に谷を持つ二山型分布を示し (Fig. 1.4 (c))、この峰のうち大きい方を粗大粒子 (Coarse particles)、小さい方を微小粒子 (Fine particles) という。カットポイントが $2.5 \mu\text{m}$ である $\text{PM}_{2.5}$ は、微小粒子と粗大粒子の一部を含む粒子の集合体ということである。

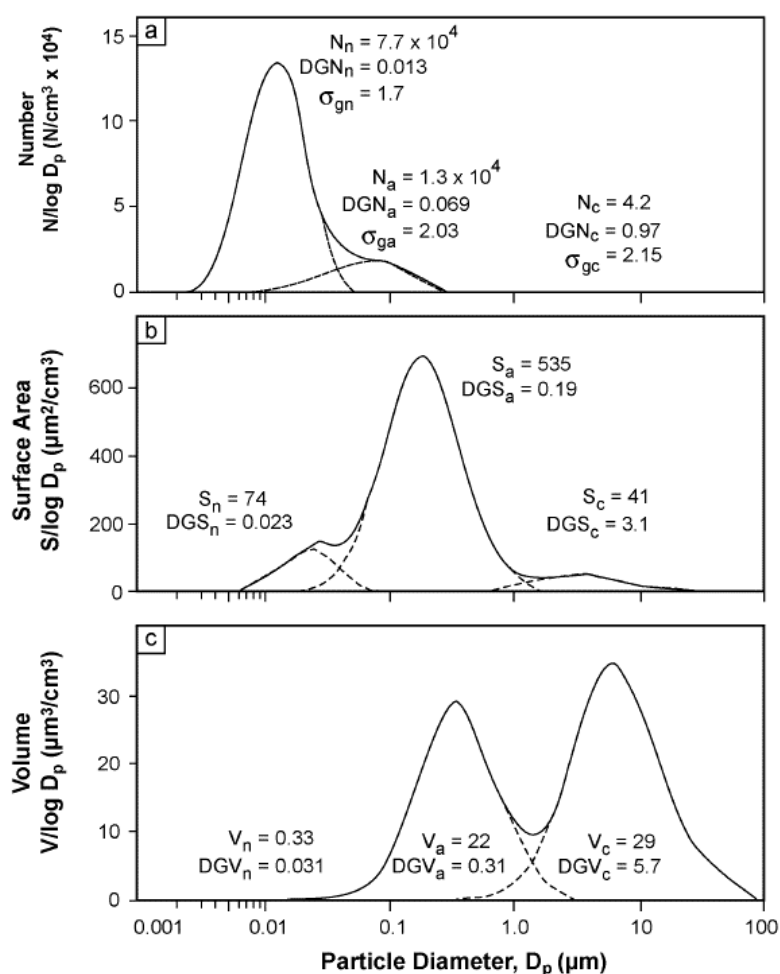


Fig.1.4 Number of particles, surface area concentration, volume (mass) concentration distribution of particulate matter (U.S.EPA, 2004).

1.1.3 発生源

大気中粒子の発生源は、人為起源と自然起源とに大別される。また、大気中粒子の成因に

より、発生源から直接排出される一次粒子と、大気中で生成される二次粒子とに大別される。

(1) 一次粒子

一次粒子は、物の破碎や研磨等の細粒化や物の燃焼に伴って排出される。破碎や研磨等によって生じる一次粒子は、粒径が $10\ \mu\text{m}$ 付近を中心とした粗大粒子領域に分布しているが、燃焼に伴って排出される粒子は、粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以下の微小粒子領域に分布している。

人為起源からの一次粒子は、大きく分けて固定発生源と移動発生源からの粒子に分けられる。固定発生源は、工場や事業場等に設置されているボイラーや各種炉のばい煙発生施設、鉱物の堆積場等の粉じん発生施設である。移動発生源には、自動車や船舶、航空機等がある。

また、自然起源由来の粒子には、海塩粒子、火山の噴煙、土壌粒子等がある。国外から長距離輸送される自然起源粒子の代表例として黄砂がある。砂漠化した地域からの土壌粒子の飛散や森林火災等のように、原因に人為的要素が含まれる例もあるため、人為起源か自然起源かの区別が難しい場合もある。

(2) 二次粒子

二次粒子は、人為起源、自然起源等の種類によらず、 SO_x や NO_x 、炭化水素等のガス状物質が前駆物質になることが多い。二次粒子の代表例は光化学大気粒子である。大気中の NO_x と炭化水素が紫外線のエネルギーによる光化学反応を起こすことにより粒子が生成する。その他、植物から放出された芳香族炭化水素を由来とする有機粒子等の二次粒子も存在する。二次粒子は、核生成や凝集等のプロセスを経て生成され（後述）、主要なものとして SO_2 からの硫酸塩粒子、 NO_x からの硝酸塩粒子、 NH_3 からのアンモニウム塩粒子、炭化水素からの有機粒子がある。二次粒子は、主に粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以下の微小粒子領域に分布している。

1.1.4 生成機構と動態変化

粒子の生成機構としては、核形成や凝縮、凝集等がある。気体と気体との反応による生成を均一粒子生成（homogeneous reaction）、気体が雲や霧等の液体や浮遊粒子等の個体と接触して起こる反応を不均一粒子生成（heterogeneous reaction）という。核形成は均一反応が主体であり、発生源から排出されたガス状物質の分子が蒸気中で熱運動による衝突付着を繰り返し、微小粒子へと変化する。凝縮は、核形成により生じた粒子が、さらに分子を取り込んで成長する機構である。凝集は、粒子同士が粒子間のブラウン運動や静電作用等の相

相互作用により、衝突・合体して成長する機構であり、不均一反応が主体となる。

大気中に排出または大気中で生成された粒子は、輸送される大気環境場の温湿度や日射量、共存するガス成分や粒子群などの周辺環境の条件に応じで、より安定な状態へと変化する。粒径の変化など物理的な動態変化や、ガス成分の粒子化など化学的な動態変化が、大気中を輸送される過程で生じる。例えば硫黄化合物では、元素の価数変化を伴いながら物質変化することが知られている (Table 1-2)。SO₂が大気中で水と反応し、気相では OH ラジカルと反応することで H₂SO₄ となる。更に HN₃ と反応することで、最終的には最も安定な (NH₄)₂SO₄ へと変化する。

窒素化合物は、硫黄化合物とは挙動が異なる。大気中の NO は O₃ や RO₂ ラジカルと反応し、NO₂ になる。日中には、光解離して O₃ を発生させるが、これと共に OH ラジカルと反応して NO₃ を形成する。HNO₃ は、日中だけでなく夜間にも形成される。この HNO₃ は、NH₃ と反応して NH₄NO₃ へ変化するが、NH₄NO₃ は半揮発性を有するため温度が上がると HNO₃ と NH₃ になり、ガスと粒子の間を可逆的に変化する。

Table 1-2 Presence form of sulfur compounds in the atmosphere (Galloway et al., 1985).

Valence	Presence form of sulfur compounds	
	Gas	Particle
+VI	(SO ₃) (H ₂ SO ₄)	H ₂ SO ₄ , HSO ₄ ⁻ , NH ₄ HSO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄
+IV	SO ₂	H ₂ O · SO ₂ , HSO ₃ ⁻ , CH ₃ SO ₃ H
+II	(SO)	—
-II	H ₂ S, RSH, RSR, RSSR, CS ₂ , COS	—

The form in the parenthesis exists in a very small amount or is uncertain.

“R= CH₃” form hydrocarbons are predominantly present in the background area.

粒子の動態変化の時間的・空間的スケールも多様であり、大気中での存在時間は数分から1週間程度である。空間的には数 m から地球規模に及ぶ。例えば都市部のラッシュアワー時間帯には粒子の発生量が多くなる。夜間から早朝にかけては、安定な大気成層が形成されるために粒子は地表付近に蓄積されるが、他方、日中は、大気の成層が不安定となるために大気の混合（鉛直拡散）が活発化し、地表付近に滞留していた粒子が上層へ移動する。日中に増大する日射量は、光化学反応を促進し、粒子の二次生成を促す。季節的な変化も大きく、冬季は接地逆転層の発生による一次生成粒子の蓄積が起こりやすいのに対し、夏季には光

化学反応を主要因とする二次粒子の生成が起こりやすい。春季には、黄砂粒子の飛来により西日本では粒子濃度の上昇がみられることも我が国の特徴である。

1.1.5 健康影響

大気中粒子による健康影響は、粒子の毒性とともに、呼吸器系への粒子の沈着や、沈着した粒子の除去又は移動の機構に依存する。粒子の沈着では、粒径や形状、化学組成、吸湿性などの粒子自体の性状や、呼吸量や呼吸回数などの生理的要因が影響する。人の呼吸器系は、前鼻孔～声門の上気道と、声門～肺胞道前部の気管、気管支からなる下気道、および肺胞からなっており (Fig. 1.5)、肺胞では、毛細血管を介して酸素と二酸化炭素のガス交換が行われている。花粉など粒径が数 μm 以上の粒子は、重力沈降や慣性衝突により上気道に沈着するが、粒径が数 μm 以下になると下気道や肺胞にまで達する。一方、粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の微細な粒子は、拡散による沈着が支配的となり、粒径が小さくなるほど沈着率は大きくなる。そのため、 $0.1\sim 1 \mu\text{m}$ 程度の粒子の沈着率が最も小さくなり、肺の深部まで到達することになる。肺胞へ沈着した粒子は、炎症反応や肺障害の誘発、気道の抗原反応を亢進させることによる喘息やアレルギー性鼻炎の悪化、呼吸器感染症の感受性を高める、等の様々な生体反応を引き起こすと考えられている (上田ら, 2011)。呼吸器系だけでなく循環器系に対しての影響も明らかになっており、吸入された粒子が生理活性物質や過酸化物の増加を起こして血管系の構造変化を促進したり、冠動脈など血管狭窄性の病変を起こしやすくなり、心臓へ直接的・間接的に影響を及ぼすと考えられている (上田ら, 2011)。

粒子の健康影響に関する疫学研究では、カットポイントを $2.5 \mu\text{m}$ とする $\text{PM}_{2.5}$ を対象とした研究が多い。短期暴露影響では、日死亡と粒子濃度の関連性に関する研究事例が最も多く、そのほとんどが $\text{PM}_{2.5}$ 濃度と日死亡の正の相関を結論付けている。日本を対象とした研究では、全国 20 地域の死亡データを用いた解析により、呼吸器疾患死亡や循環器系 (急性心筋梗塞による) 死亡と $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の関連性が認められている (環境省, 2007)。また、長期暴露影響では、米国のハーバード 6 都市研究が最も知られている。米国 6 都市に住む 25～75 歳の白人約 8,000 人を対象に、1974 年～1977 年から 14～16 年間にわたって追跡調査した前向きコホート研究である (Dockery, D. W. et al., 1993)。この研究では、 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度と、全死亡及び心肺死亡の相対リスクとの間に有意な正の相関が認められている。最近の研究では、Cohen et al. (2017) が 2015 年を対象に全世界の $\text{PM}_{2.5}$ による死亡リスクを推定し、 $\text{PM}_{2.5}$ の影響で、全世界で年間 420 万人が死亡し、日本だけでも年間 6.1 万人が早期死亡したと報告している。

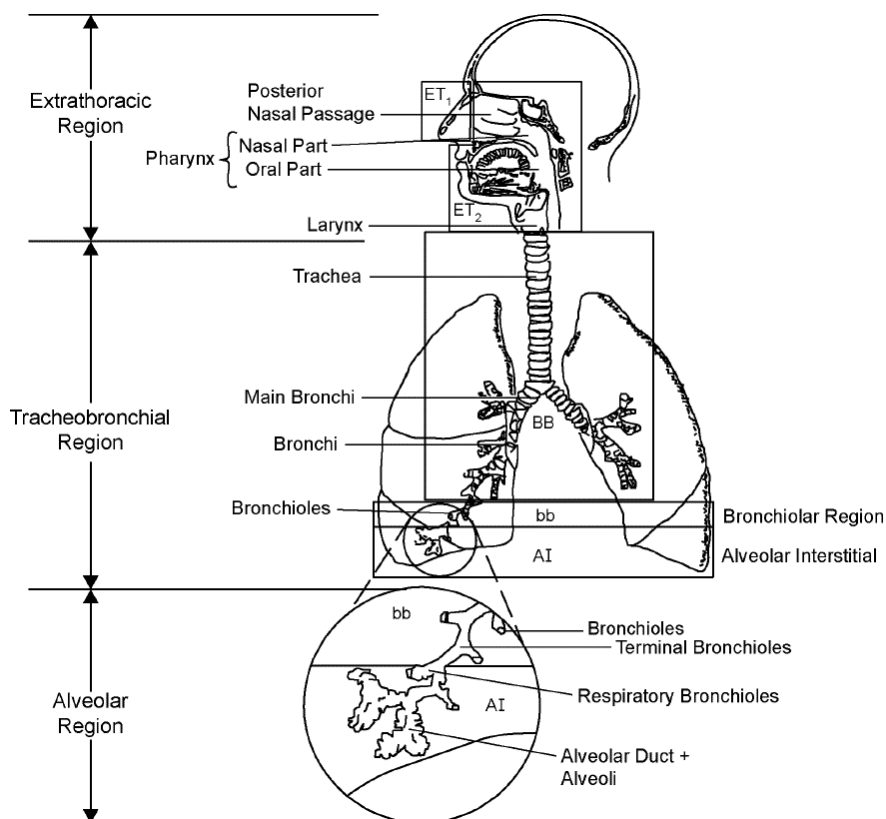


Fig. 1.5 Diagrammatic representation of respiratory tract regions in humans (U.S.EPA., 2004) .

1.1.6 環境や気候への影響

大気中の粒子は、環境や気候へも様々な影響を及ぼす。硫酸塩粒子や海塩は氷晶核となり、雨滴や雪の生成に大きく関係している。また大気汚染が深刻な地域においては、硫酸ミストが雲粒形成の核となることにより酸性の雲や霧が生じ、酸性雨の要因となっている。

粒子は気候にも大きな影響を与える。これには粒子の光学的特性が深く関与している。硫酸塩粒子や有機物粒子などは透明で光の吸収が弱いので太陽光を散乱する。そのため、これらの粒子が増加すると太陽光が宇宙空間へ跳ね返されて地表面へ到達する量が減り、地球は冷却される。一方、黒色炭素（スス、Black Carbon; BC）粒子は光の吸収が強いので、地表面へ到達する太陽光を放射させるが大気そのものは加熱されることになり、結果的に地表面を加熱することになると考えられている（日本エアロゾル学会, 2004）。

1.1.7 日本における PM_{2.5} の時間・空間分布

我が国では、2009年の環境基準設定後、PM_{2.5}の観測網の整備が進むに従って、PM_{2.5}の時間・空間分布の特性が明らかになってきた。時間分布特性は、板野ら（2013）によって明らかにされた。板野ら（2013）は、2011年度に全国の複数地点において統一的な手法で通年観測されたPM_{2.5}濃度データを解析し、季節的には、九州や近畿では春季から夏季に高くなるが、関東では11月に高濃度になりやすいことを示した。曜日別には、平日に高濃度、週末に低濃度となるNO_xと類似の週内変動を示したことから、人為起源の影響を受けていると推測した。さらに、日内変動の特性としては、午前と夕刻に高濃度となるNO_xの変動とは異なる測定局もあったため、一次粒子以外の影響も強く受けている可能性を示した。また、長期的な濃度推移の特性としては、2013年度から2016年度の全国の一般局における年平均値を調べた結果、一貫して西高東低の傾向を保ちつつ、全体的な濃度レベルは年々低下していく傾向がみられ、2013年度に比べ2016年度は3.5 µg/m³程度（2割強）低下したと報告された（国立環境研究所, 2019）。特に、冬季（1～3月）は全国的に3割程度低下しており、他の季節よりも低下幅が大きかった。

一方、PM_{2.5}の空間分布の特性として、首都圏、中部圏、近畿圏、九州に加えて瀬戸内海沿岸部で高濃度になりやすい傾向が明らかになった（Fig. 1.6）（環境省, 2019a）。環境省（2019a）によれば、2017年度の年平均値の上位10測定局のうち8局を瀬戸内海沿岸部の測定局が占めている。また、中国・四国地方の瀬戸内海に面する各県では、依然として環境基準達成率の低い地域が存在している。首都圏、中部圏、および近畿圏については人為汚染源の影響が強いと考えられること、また、九州は中国からの大気汚染物質の長距離輸送の影響を受けやすいことがPM_{2.5}の高濃度の主要因と考えられる。しかし、瀬戸内海沿岸部については、中国からの長距離輸送だけでなく、瀬戸内海特有の気象条件に加え、周辺工業地帯、船舶等ローカルな汚染要因が関係していると考えられ、その科学的解明が待たれている（大原, 2016）。

また、環境省は、「微小粒子状物質の国内における排出抑制策の在り方について 中間とりまとめ」（環境省, 2015）において、「瀬戸内海沿岸部では越境汚染の影響が小さいと考えられる夏季等において高濃度を観測している事例もあるなど、国内発生源の影響が示唆されることから、国内における排出抑制対策を着実に進めることが必要である」としている。従って、瀬戸内海沿岸部におけるPM_{2.5}対策を検討する上では、国内発生源に焦点を当てた調査研究等による知見の集積が重要であると考えられる。

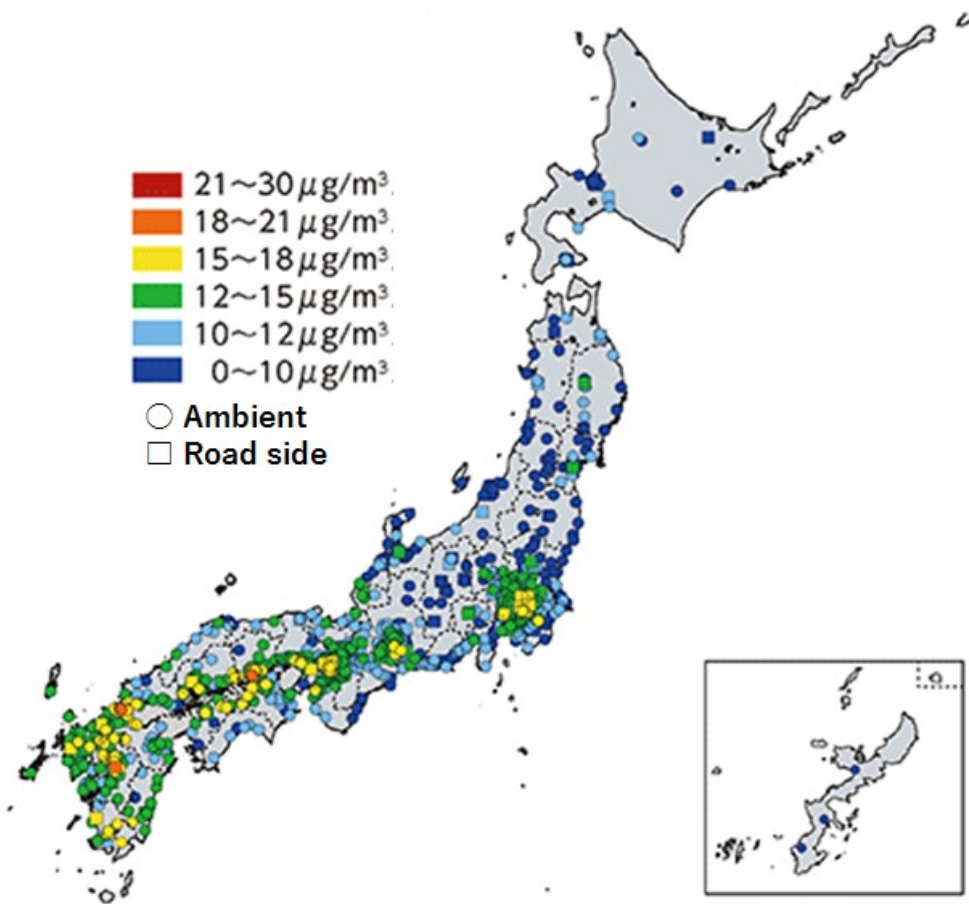


Fig. 1.6 PM_{2.5} annual average concentration distribution in F.Y.2017 (MOE, 2019a).

1.2 本研究に関連する既往研究

日本におけるPM_{2.5}の高濃度現象に関しては、国外からの長距離輸送の影響評価やPM_{2.5}に対する発生源寄与推計の研究が多い。研究対象地域に関しては、長距離輸送を評価する場合には、主要都市から離れた遠隔地域で、且つ東シナ海や日本海に面した地点が選ばれることが多く、国内影響を評価する場合には、人為起源の影響評価のために都市部を対象とした研究が多い。解析方法に関しては、観測データに基づくもの、数値計算によるものなど様々である。以下に、我が国で行われてきた先行研究を数例紹介する。

Kaneyasu et al. (2014) は、九州の代表的な都市である福岡と福江島で2010年～2013年の複数年にわたって捕集されたPM_{2.5}の化学組成を比較することにより、日本の風上地域におけるPM_{2.5}の長距離輸送が都市大気へ与える影響を調査した。PM_{2.5}の化学成分のうちSO₄²⁻とOCの変動は地点間で類似していたのに対し、NO₃⁻とECは異なる変動を示した。また、福岡のSO₄²⁻濃度の変化が中国におけるSO₂排出量の変化と明らかに一致していたことから、九州北部におけるPM_{2.5}濃度は、年間を通じて長距離輸送に支配されていると結論付けた。Ikemori et al. (2015) は、日本のPM_{2.5}に対するシベリア森林火災の影響を調べるため、2003年から2004年にかけて名古屋で捕集されたPM_{2.5}の放射性炭素(¹⁴C)濃度を測定し、名古屋の5～6月上旬までのOCが、東シベリアで発生した森林火災の影響を受けていることを明らかにした。Uranishi et al. (2019) は、2014年の能登半島を対象に、シミュレーションモデルによりPM_{2.5}濃度を計算し、中国東北部の大規模なバイオマス燃焼(野焼き)が能登半島のPM_{2.5}高濃度に影響することを明らかにした。

一方、日本の国内影響に着目した解析結果もいくつか報告されている。豊永ら(2017)は、2014年度に熊本県内5地点と長崎県の離島2地点とで捕集されたPM_{2.5}の化学成分濃度を解析し、発生源の寄与推定を試みた。その結果、推定された発生源のうち道路交通は、地域汚染の影響が強く、道路交通由来のPM_{2.5}が熊本県内のPM_{2.5}濃度の地点差の主要因になっている可能性を指摘した。Osada et al. (2019) は、2017年冬季に東京で1時間毎に観測されたPM_{2.5}中のNH₄⁺が、CO、NO_x、光学的黒色炭素(Optical Black Carbon; OBC)と有意な相関関係を示したことからPM_{2.5}中のNH₄⁺の高濃度化に自動車排気ガスが影響していることを示した。これらの報告は、日本の都市部では、様々なPMの排出抑制対策がとられてきたものの、自動車の排気ガスの影響で未だにPM_{2.5}が高濃度になることを明確に示している。

一方、Yamagami et al. (2019) は、2003年～2016年に名古屋で捕集されたPM_{2.5}中の

EC 濃度を解析し、2009 年までは自動車の排気ガス対策の効果により EC 濃度が低下したが、2010 年以降はその傾向が弱まったと報告している。さらに、春における EC の高濃度は中国からの長距離輸送の影響を受けていること、夏における EC の高濃度は船舶排出の影響を受けていることを示した。名古屋の沿岸部における夏の EC 濃度の増加に対する船舶排出の影響は長田ら (2019) も指摘しており、地点によっては、自動車の排気ガスの影響が低下したことで、PM_{2.5} 中の EC に対する船舶排出の影響が見えやすくなった可能性がある。また、嶋寺ら (2018) は、シミュレーションモデルにより 2010 年度の日本における PM_{2.5} に対する船舶排出の寄与を推計し、年平均 PM_{2.5} 濃度への船舶排出の平均寄与は 7.6% であり、自動車排出の寄与 (9.2%) に近い値になったと報告した。特に沿岸部では、船舶排出は自動車と同等以上の寄与があったと結論づけた。これらの報告は、日本の沿岸部では、PM_{2.5} に対する船舶排出の影響が予想以上に大きい可能性を示唆している。

このように、これまでに報告されている我が国の PM_{2.5} に対する国内影響に着目した研究は、九州や名古屋、東京、名古屋等の都市部や、日本全域を対象としたものであり、瀬戸内海沿岸部に主眼をおいた研究はみられない。瀬戸内海沿岸部では、周囲を山地で囲まれた閉鎖的な空間をもたらす特異的な濃度上昇メカニズムにより高濃度になっている可能性があるため、この地域に焦点を絞った研究が必要である。また、瀬戸内海を航行する船舶の影響も予想されることから、船舶排出の影響を評価するための調査研究が必要と考えられる。

1.3 本研究の目的及び方法

本研究は、瀬戸内海沿岸部における PM_{2.5} の高濃度現象を解明することが目的である。瀬戸内海は、大阪湾や播磨灘、備後灘、燧灘、安芸灘などの複数の海域が存在し、それぞれの海域が海峡等の狭い水路で連結された複雑な構造を持つ。また、瀬戸内海は、北側を中国山地、南側を四国山地に挟まれた閉鎖的な空間であるため、洋上の大気が滞留しやすいと考えられる。瀬戸内海沿岸部の地形の影響による大気汚染物質の蓄積は過去から指摘されてきた (気象研究所, 1984)。

そこで本研究では、兵庫県神戸市周辺を対象とした研究を実施する。神戸市は、瀬戸内海沿岸部に位置する政令指定都市であり、人口約 152 万人を有する大都市である。南は瀬戸内海の大坂湾に面し、世界有数の国際貿易港である神戸港が存在するため、沿岸部は船舶の交通が盛んである。また、六甲山地が海の近くまで迫っているために、海陸風等による大気

の局地循環が起りやすい地形である。神戸市を対象とした研究を実施することで、瀬戸内海沿岸部の都市部での $PM_{2.5}$ 高濃度現象を理解するために有用な知見が得られると考えられる。

$PM_{2.5}$ 高濃度現象を理解するため、本研究では、高い時間分解能で $PM_{2.5}$ 成分濃度を観測し、日内の時間変動の特性を調べる。現在、我が国で実施されている $PM_{2.5}$ の成分濃度測定は 24 時間単位が基本であるが、 $PM_{2.5}$ 濃度は日内の時間変化が大きいため、24 時間単位の成分測定では局地的な高濃度現象を理解するための情報が不足していると考えられる。そのため、高い時間分解能（1 時間単位）で $PM_{2.5}$ の成分濃度を長期間測定し、日内の時間変動特性を調べることで、 $PM_{2.5}$ が高濃度になる要因を考察する。

さらに、船舶排出の影響を定量的に評価するため、船舶排出の影響が顕著にみられる地点で捕集した $PM_{2.5}$ の成分測定データにレセプターモデルを適用して、 $PM_{2.5}$ に影響する発生源とその寄与率を推定する。レセプターモデルは、実大気の測定値からさかのぼって各種発生源の寄与濃度を統計的に推計するモデルである。レセプターモデルで一般的に広く用いられているのは、化学質量収支（Chemical Mass Balance; CMB）法と正値行列因子分解（Positive Matrix Factorization; PMF）法である。CMB 法は対象地域の発生源プロフィールから（発生源から排出される粒子の化学成分組成データ）を利用して 1 組の大気観測データから発生源の起源解析を行うことが出来る。一方、PMF 法は多数の大気観測データを統計的に処理することで、主要な発生源（因子）の数とその発生源プロフィール、寄与濃度を推算することが出来る。CMB 法では観測地域に応じた発生源情報が不可欠であるが、PMF 法では発生源因子に関する情報が得られていない場合でも、多数のデータセットがあれば解析が可能である。 $PM_{2.5}$ は二次粒子の割合が高く、発生源に関する情報には不明な点が多いため、CMB 法よりも PMF 法が適していると考えられる。従って、本研究では PMF 法を適用して $PM_{2.5}$ の発生源解析を行う。

最後に、これらを統合的に評価して、瀬戸内海沿岸部における $PM_{2.5}$ 高濃度現象の原因を包括的に考察する。

1.4 本論文の構成

本論文の構成を **Fig. 1.7** に示す。

第 1 章は、研究の背景、既往研究、研究目的、方法について示した。

第 2 章は、PM_{2.5} の成分測定及び成分濃度の連続自動測定、レセプターモデルによる発生源解析、気象解析等の本研究で用いた手法の概要を示す。

第 3 章は、1 時間毎に観測した PM_{2.5} の成分測定データにより、日内変動の特性を解析した結果を示す。

第 4 章は、PM_{2.5} の成分測定データにレセプターモデルを適用して船舶排出の寄与を定量的に推計した結果を示す。

第 5 章は、本研究で得られた成果を総括し、今後の展望と課題について述べる。

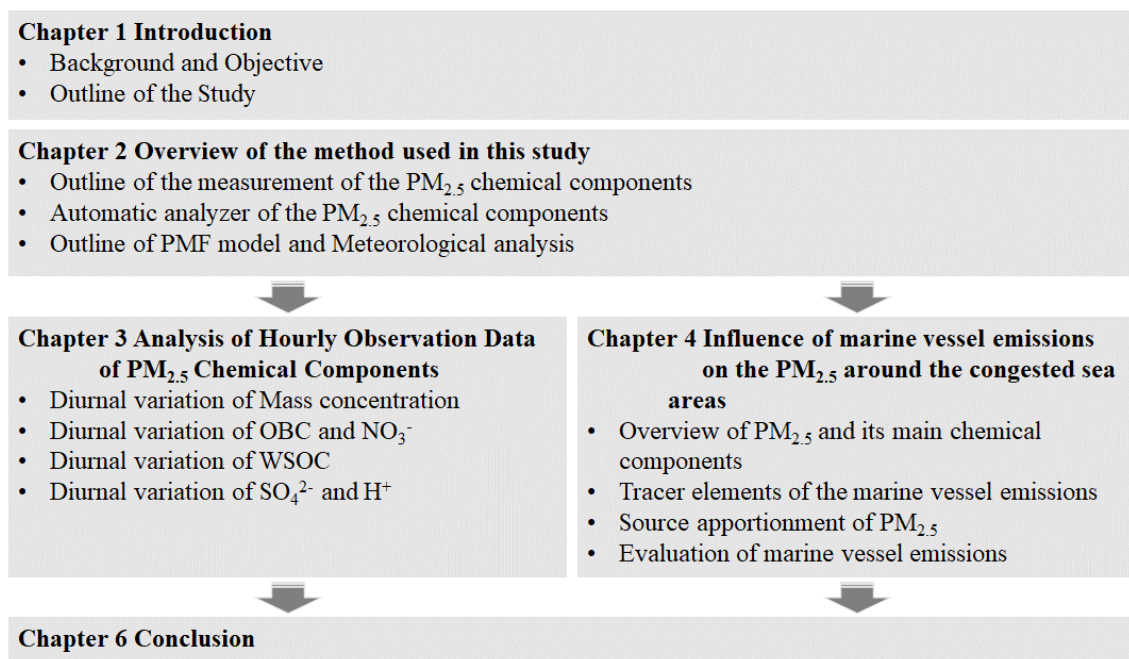


Fig. 1.7 Outline of this thesis

第2章 本研究に用いた手法の概要

PM_{2.5}を含む大気中粒子の効果的な削減対策を検討する上では、含まれる成分組成の把握が重要である。前述のとおり大気中粒子には様々な成分が含まれているため、対象とする成分に応じて適切な成分測定方法を選択する必要がある。また、大気中粒子には、半揮発性物質や潮解性物質も含まれ、周辺大気温度・湿度等の影響を受けやすい。正確な測定値を得るためには、測定の精度管理が重要である。

大気中粒子の成分濃度の捕集・分析法は、大気をポンプ等で吸引してフィルター上に粒子をろ過捕集し、粒子が捕集されたフィルターをそのまま、又は必要な前処理を施して各種分析機器で分析する方法（手動分析）が基本となる。手動分析では、検出感度の高い分析機器を用いるため無機元素成分や有機化合物等の微量物質の測定が可能であるが、連続的に変化する大気中粒子の組成を常時把握することは困難である。近年、連続的に大気中粒子の主要化学組成を分析出来る自動分析装置の開発が進み、我が国でも導入が進みつつある（環境省, 2017a）。

一方、成分測定で把握した大気中粒子の化学成分の情報を効果的な削減対策へ結びつけるためには、レセプターモデルを利用した発生源解析が有効である。レセプターモデルは、成分測定データを統計的に解析して、発生源の種類とその寄与率を定量的に求める手法である。また、大気中粒子は空気塊とともに輸送されるため、発生源の位置に関する情報を得るためには気象解析が有効である。

本章では、我が国で行われているPM_{2.5}の成分測定とその測定精度の管理方法、及び近年導入が進んでいる大気中粒子の化学成分連続自動分析装置による測定結果と手動分析による測定結果との比較結果を報告する。さらに、成分測定データを用いたレセプターモデルによる発生源解析や気象解析の方法を概説する。

2.1 PM_{2.5}の成分測定

2.1.1 PM_{2.5}の捕集

大気中粒子は様々な発生源から生じ、粒子の形態も多様である。そのため、目的とする粒径の粒子を捕集するためには、空気動力学径に従い、所定の分粒径に分離できる分粒装置を

用いて捕集する必要がある。PM_{2.5}は、空気動力学径が 2.5 μm で 50%分粒された小粒径側の粒子であるため (Fig. 2.1)、この分粒特性で分離できる分粒装置を用いる。

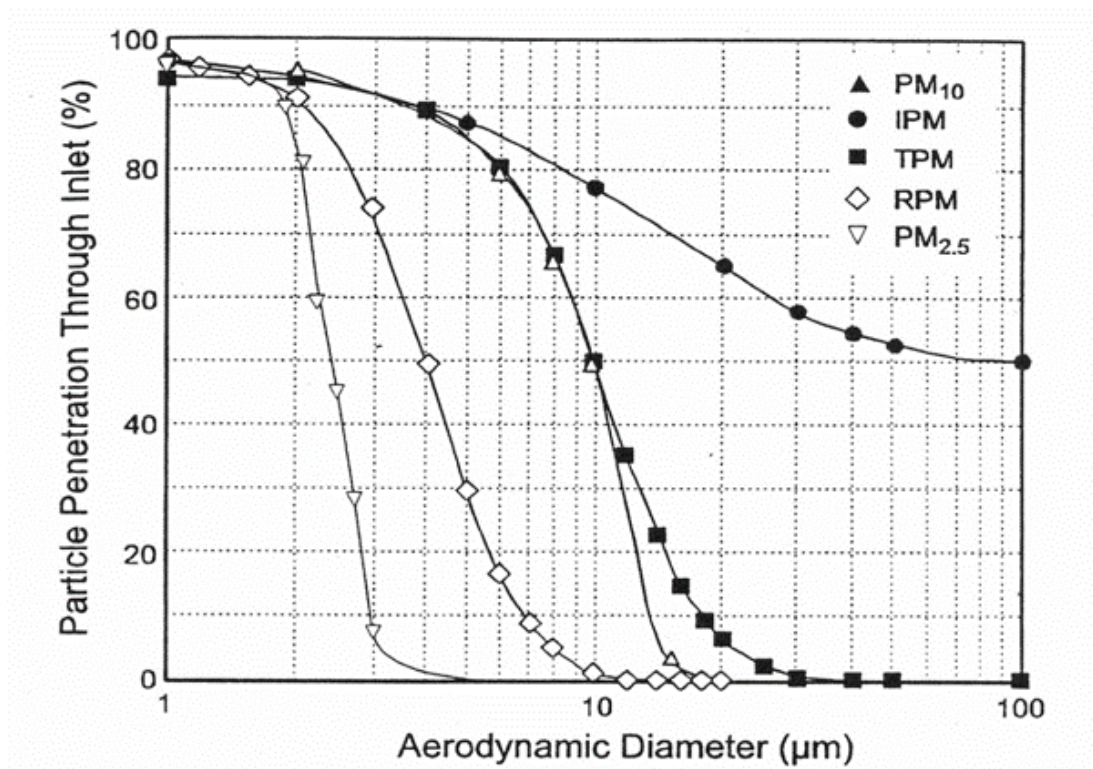


Fig. 2.1 Particle separation curves for inhalable (IPM), thoracic (TPM), and respirable (RPM) particles and for PM₁₀ and PM_{2.5} (U.S. EPA, 2000).

粒子の分粒には、主に①インパクト方式 (慣性衝突型)、②サイクロン方式 (遠心分離型)、③バーチャルインパクト方式が用いられる (Fig. 2.2)。①インパクト方式は、鉛直下方へ大気を噴出させるノズルと、ノズルに対して直角に配置された衝突板からなり、ノズルから噴出された気流が衝突板にあたって水平方向へ曲がる際に、粗大粒子は慣性力により衝突板へ衝突するが微小粒子は気流に乗って水平方向へ曲がることを利用して分粒する。②サイクロン方式は、円筒状又は漏斗状の内部に気流を旋回させる構造で、気流の回転で生じた遠心力によって粗大粒子を壁面へ衝突させて粒子溜めに落下させ、微小粒子は気流に乗って通過することで分粒させる。③バーチャルインパクト方式は、インパクト方式の衝突板の代わりに対向に配したノズルを取り付け、ノズルから加速された粗大粒子は対向ノズル内へ補足されるが微小粒子は気流に乗って対向ノズルの外側へ流れることで分粒させる。PM_{2.5}の捕集では、分粒特性が常に一定に保たれている必要があるため、フィルターの圧力損失の変化によらず、分粒装置の設計流量を維持できる制御装置が必要である。

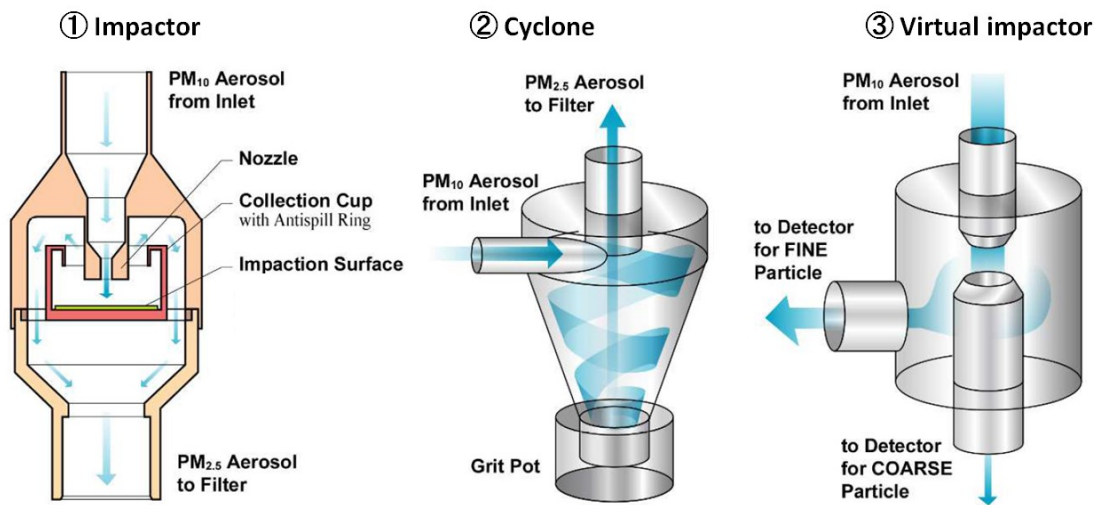


Fig. 2.2 Main methods for separating particles (Toyazaki, 2014).

分粒装置で分粒された粒子を、分析対象の化学成分に適したフィルターにろ過捕集するが、フィルターの基本性能として、 $0.3 \mu m$ の粒子に対して 99.7%以上の捕集効率を有する必要がある。 $PM_{2.5}$ の捕集には、一般的に Polytetrafluoroethylene (PTFE) フィルターと石英繊維フィルターが用いられる。PTFE フィルターは吸湿性が少ないので質量濃度測定に用いられる。また、PTFE フィルターは材料に含有する不純物が少ないため、微量な無機元素成分の測定にも用いられる。石英繊維フィルターは、耐熱性があるため加熱を伴う炭素成分の測定に用いられる。また、水に親和性があるため水抽出の前処理が必要な水溶性イオン成分の測定にも用いられるが、材料に含有する無機元素が多いため、無機元素成分の測定には不向きである。なお、石英繊維フィルターは厚みがあり、ガス状有機物の吸着が多いため、使用前に加熱してガス状有機物を揮発させる必要がある。

2.1.2 質量濃度及び主要成分の測定

(1) 質量濃度

PTFE フィルターに捕集した $PM_{2.5}$ は、恒温、恒湿下でフィルターを 24 時間以上コンデショニングし、精密天秤等により秤量して捕集前後の質量差を求め、その値を試料大気の吸引空気量で除することにより質量濃度を求める。PTFE フィルターは非常に薄く ($30 \sim 50 \mu m$ 程度)、強度が低いため、質量濃度測定にはサポートリング付きの PTFE フィルターを用いる必要がある。また PTFE フィルターは帯電性が高いため、秤量時には十分な除電処理が必要である。

フィルターの秤量条件は、捕集前後で統一する必要があるため、PM_{2.5}の標準測定法では温度 21.5±1.5°C、相対湿度 35±5%と定められている。なお、米国 EPA の連邦標準法 (Federal Reference Method; FRM) で規定されている 16.7 L/min の流速で 24 時間程度 PM_{2.5}を捕集した場合、捕集される粒子の質量は数 µg～数百 µg 程度であるため、秤量に用いる天秤は 1.0 µg 以下の感度が要求されている。

(2) 水溶性イオン成分

水溶性イオン成分は、一般大気ではPM_{2.5}質量濃度の40～50%を占めるPM_{2.5}の主要成分である。PM_{2.5}に含まれる水溶性イオン成分 (F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、K⁺、NH₄⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺等) の測定方法としては、多種類のイオンを同時測定が可能なイオンクロマトグラフィー (IC) が広く使用されている。ICシステムの概要をFig. 2.3に、クロマトグラムの例をFig. 2.4に示す。ICで分析する場合は、PM_{2.5}を捕集したフィルターからイオン成分を超純水で抽出し、不溶性の残渣物をろ過してから分析を行う。イオン成分分析には親水性の高いフィルターを用いる必要があるため、一般的には石英繊維フィルターが用いられるが、PTFEフィルターを用いる場合には少量のエタノールをPTFEフィルターに添加してから水抽出するなどの方法がとられる。

IC ではイオン交換分離法でイオン種の分離を行うが、陰イオン (アニオン) 用と陽イオン (カチオン) 用のイオン交換カラムを別々に使用することで、両者の分析が可能である。イオン交換分離法は、目的とするイオン主成分のイオン交換体と溶離液に対する相互作用 (価数、イオン半径、イオンの疎水性など) の違いによって分離する手法である。サプレッサ式の IC が主流で、連続自動再生機能をもつオートサプレッサが普及している。溶離液には KOH、メタンサルホン酸、K₂CO₃、KHCO₃ 等があり、近年はカートリッジ化された溶離原液に超純水を供給し、電気的に目的濃度の溶離液を自動で生成可能な溶離液ジェネレータが急速に普及している。

IC 測定の結果によるイオンバランスの確認は、異常値判定の目安となる。一般大気では、イオンバランスがほぼ成り立つことから、代表的な陰イオン (Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻) と陽イオン (K⁺、NH₄⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺) の当量濃度の合計比 (陰イオン当量濃度合計/陽イオン当量濃度合計) を確認し、0.8～1.2 の範囲内にある場合は代表性のある結果と判断できる。

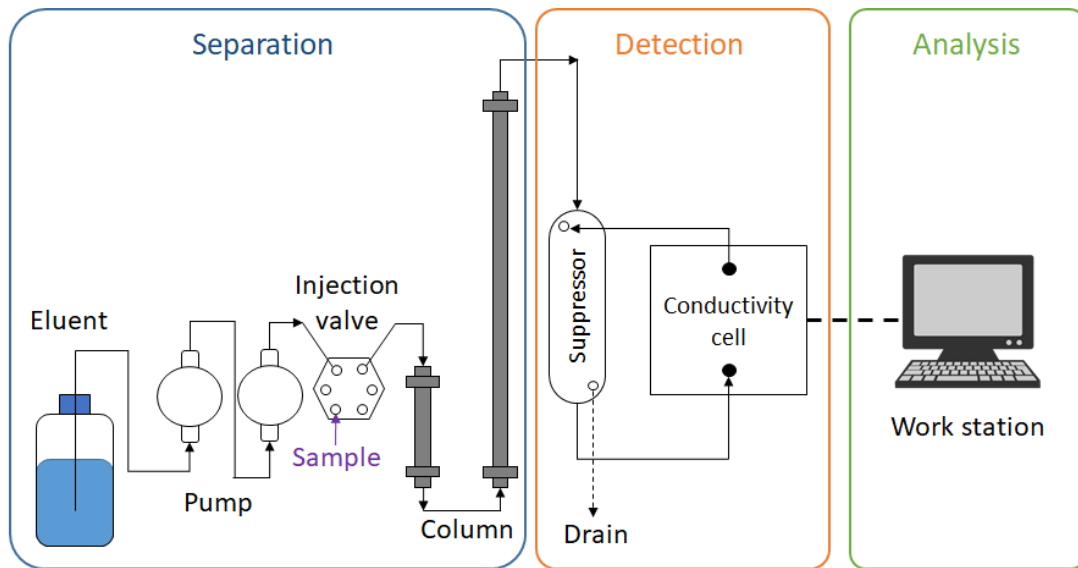


Fig. 2.3 Schematic of an ion chromatography.

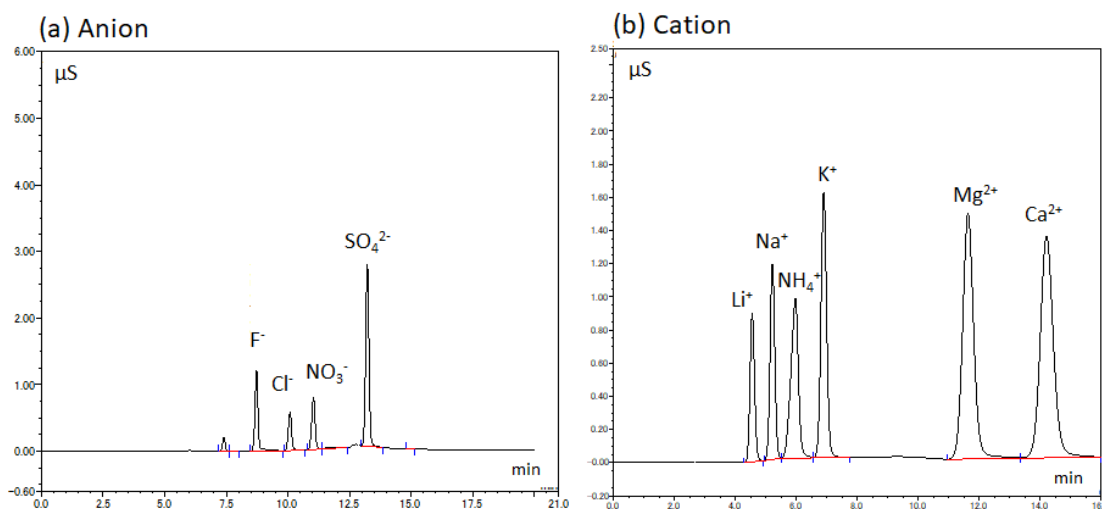


Fig. 2.4 Chromatogram example of an ion chromatography. (a) Anion, (b) Cation.

(3) 無機元素成分

PM_{2.5} 中の無機元素成分は、大気中濃度は低い各種発生源のよい指標となることから、無機元素の成分組成情報を元にしたレセプターモデル等の発生源解析に用いられる。効果的な発生源対策を進めるには発生源の寄与率を精度よく推計する必要があるため、より多くの無機元素成分を高精度で分析出来る方法が必要である。

多元素を同時に分析出来る手法としては、湿式の前処理を必要とする誘導結合プラズマ質量分析 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; ICP-MS) 法や、非破壊分析

法である蛍光 X 線分析法がある。

ICP-MS 法の前処理法としては、圧力容器によるフィルター試料の酸分解法がよく用いられる。一般的には、PM_{2.5}を捕集したフィルターをテフロン製の圧力容器に入れ、HNO₃と HF、H₂O₂等の強酸を一定量ずつ加えて密閉し、マイクロ波出力装置により加熱する。圧力容器を冷却後、容器内の分解溶液を加熱蒸発させて濃縮し、残存する HF を揮発除去する。これに希硝酸を加えて試験溶液とする。圧力容器による分解操作は密閉系であるが、濃縮操作は開放系で行う場合が多く、この操作中に汚染を受けないよう、クリーンベンチ等の清浄な環境で行う必要がある。近年は自動濃縮機能の付いたマイクロ波出力装置も市販されている (Fig. 2.5)。



Fig. 2.5 Microwave digestion equipment (Anton-Paar, Multiwave PRO).

試験溶液を ICP-MS に導入して対象元素の質量数のイオンカウント値を測定する。ICP-MS では、高周波コイルに高周波を流しトーチ部に電界を発生させ、そこにアルゴンガスを流し放電させることによってプラズマを生成させる。この中にキャリアガスとともに霧状化した試料を導入すると、試料中の元素がイオン化する。イオン化された元素は、真空排気されたインターフェイス部を通り、質量分離部にて質量/電荷数 (m/z) に分離され、検出器で電気信号として質量数別にイオンカウントされる (Fig. 2.6)。ICP-MS では、共存元素によるマトリックス干渉の影響を受ける場合がある。例えば海塩粒子が多く含まれている場合には、塩素原子がプラズマ形成用のアルゴンとともに妨害イオンを生成するため十分な注意が必要である。

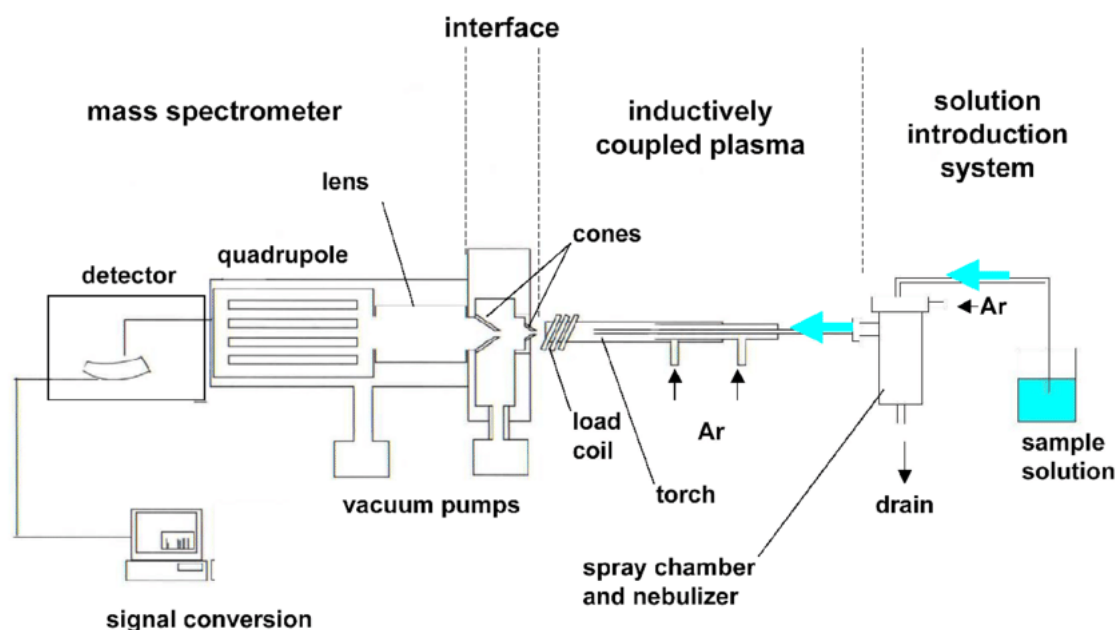


Fig. 2.6 Schematic of an ICP-MS (Gilstrap, 2009).

PM_{2.5}の成分分析では、ナトリウム (Na)、アルミニウム (Al)、カリウム (K)、カルシウム (Ca)、スカンジウム (Sc)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、亜鉛 (Zn)、ヒ素 (As)、アンチモン (Sb)、鉛 (Pb)、チタン (Ti)、マンガン (Mn)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、セレン (Se)、ルビジウム (Rb)、モリブデン (Mo)、セシウム (Cs)、バリウム (Ba)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、サマリウム (Sm)、ハフニウム (Hf)、タングステン (W)、タンタル (Ta)、トリウム (Th) 等を ICP-MS により分析する。このうち、例えば Al は土壌粒子、Fe は鉄鋼工業、V は重油燃焼を主な発生源とする無機元素 (指標元素) として知られており、指標元素の測定値を利用した発生源解析が行われている。

蛍光 X 線分析法は、X 線を試料に照射した際に放出される元素に固有の蛍光 X 線を測定し、構成元素を分析する手法である。酸分解などの前処理を必要としない非破壊分析法であるため、前処理に伴う測定誤差を低減できることや分析後の試料を別の分析に使用できるという利点がある。また、前処理に HF を使用する ICP-MS ではケイ素 (Si) の分析が出来ないが蛍光 X 線分析法では可能である。Si は土壌の主成分であるため発生源解析のよい指標となる。ただし、蛍光 X 線分析法は原子番号の大きい元素の定量性に課題があり、PM_{2.5}の分析に適した高感度分析装置の普及が進んでいないのが現状である。

無機元素成分は、発生源から放出される指標物質として、PM_{2.5}の発生源解析に用いられることが多いが、我が国の PM_{2.5}を対象とした発生源毎の成分測定データは少ないため、米

国環境保護庁が整備した SPECIATE データベース (U. S. EPA, 2019) で公開されている発生源毎の成分組成情報などを参考にして解析することが多い。

(4) 炭素成分

炭素成分は、一般大気では PM_{2.5} 質量濃度の 20~40% を占める PM_{2.5} の主要成分である。大気中の炭素成分は、OC、EC、炭酸塩炭素 (Carbonate Carbon; CC) の 3 種類に区別される。一般大気中では CC の含有率は非常に小さいので、ここでは OC と EC の分析方法について述べる。

OC は、有機物に含まれる炭素のことで、大気中粒子に含まれる有機物は数百種類あるといわれる (Turpin et al., 2000)。OC は、発生源から直接排出される一次粒子だけでなく、大気中で気体の VOCs が凝縮して粒子化して生じる二次粒子も存在する。大気中粒子に含まれる個々の有機物を分析する場合は、大気中粒子を有機溶媒等に抽出してガスクロマトグラフや高速液体クロマトグラフなどで分析する方法がとられるが、前述のとおり大気中粒子に含まれる有機物は数百種類といわれ、未把握の物質も多い。そのため個々の物質を同定し、定量分析することは非常に困難である。

EC は、炭化水素が高温で不完全燃焼する際などに生成され、人の目には黒く見えることから黒色炭素 (ブラック・カーボン) とも呼ばれる。EC は、ボイラーやエンジンなどでの化石燃料の燃焼で生成される。

大気中粒子の炭素分析では、OC と EC との揮発温度の差を利用して分析する熱分離法が広く用いられる。熱分離法では、まず分析炉で、ヘリウム (He) 雰囲気置かれたフィルター試料から有機炭素を低温度で揮発させる。次に、分析雰囲気に酸素を加え、さらに高温で加熱することで EC を燃焼させる。揮発又は燃焼して分離された炭素化合物は酸化炉へ送られ、二酸化マンガン (MnO₂) を酸化触媒として二酸化炭素 (CO₂) へ変換される。その後、CO₂ はメタン化炉へと送られ、硝酸ニッケル六水和物 (Ni(NO₃)₂ · 6H₂O) を還元触媒としてメタン (CH₄) へ還元される。CH₄ は水素炎イオン化検出器 (Flame ionization detector; FID) で検出される。

熱分離法では、有機物の加熱の過程で一部の有機物が炭化され EC へと変質し、EC が過大に (OC が過小に) 分析されることが知られている。この EC を補正するため、分析試料にレーザー光を照射し、その透過光又は反射光強度を連続的にモニタして、レーザー光強度の変化を使用して OC と EC の分割時間を補正する方法が、熱分離・光学補正法である (Fig. 2.7)。加熱分解中の OC が炭化して EC が生成され始めると、レーザー光の吸収量が増加し、反射光強度も透過光強度も減少する。その後、分析雰囲気に酸素が加えられ EC が燃焼

し始めると、フィルター上の EC 量は減少してレーザー光の吸収が減少し、反射光強度も透過光強度も増加する。このレーザー光強度が測定開始時の値（初期値）に戻る時点分割時間として、分割時間までに発生した EC を炭化された OC とみなして、EC から差し引いて OC に加えて補正する。

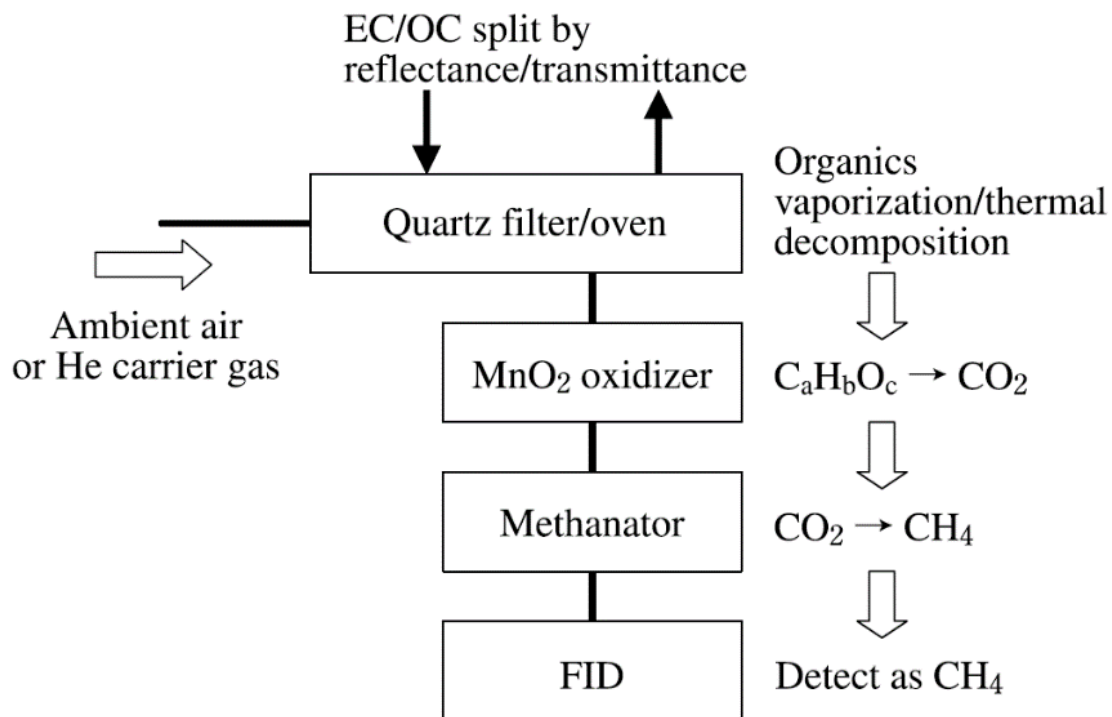


Fig. 2.7 Schematic diagram of a thermal-optical method for the measurements of EC and OC (Takegawa, 2008).

試料を加熱する条件として、米国で利用されてきた IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) プロトコルと IMPROVE_A プロトコルがある (Chow J. C. et al., 2007)。両プロトコルの条件を Table 2-1 に、IMPROVE_A プロトコルで得られるクロマトグラム例を **Fig. 2.8** に示す。これら 2 つのプロトコルによる分析結果は、OC と EC、全炭素 (Total Carbon; TC) ではほとんど違いがみられないが、昇温条件の各段階で発生するフラクション毎の結果には違いが認められているため、フラクションレベルで結果を比較する際には注意が必要である。

Table 2-1 Temperature plateaus for the IMPROVE and IMPROVE_A protocols.

Fraction	Atmosphere	Temp (°C)	
		IMPROVE	IMPROVE_A
OC1	He	120	140
OC2		250	280
OC3		450	480
OC4		550	580
EC1	98% He + 2% O ₂	550	580
EC2		700	740
EC2		800	840

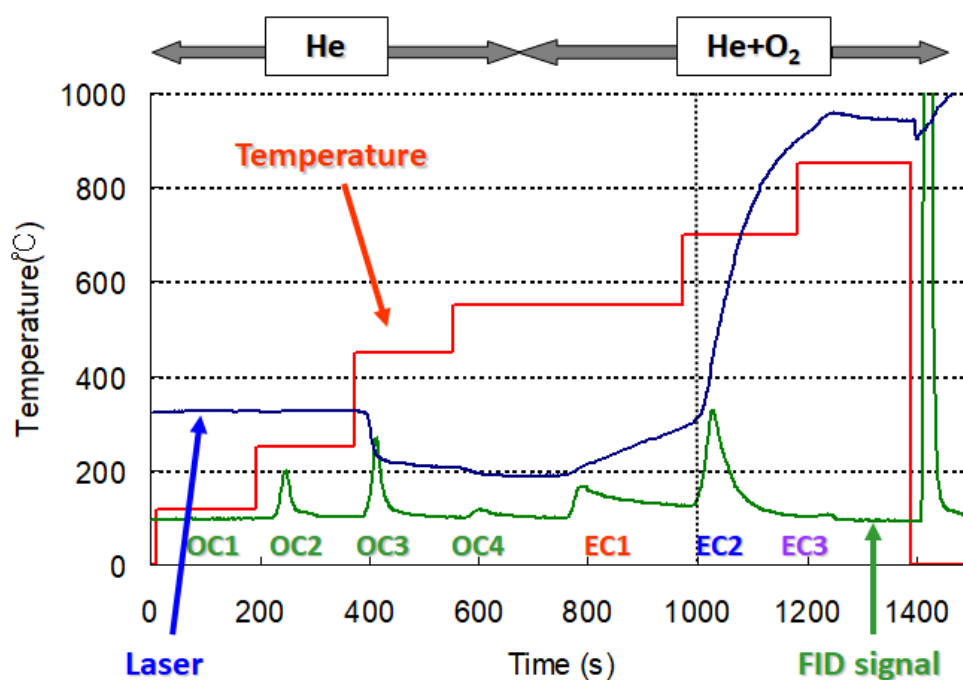


Fig. 2.8 Typical chromatogram obtained with IMPROVE_A protocol.

2.1.3 精度管理

PM_{2.5}の成分測定では、多種多様な成分を分析し、且つそれぞれの分析項目の濃度レベルが大きく異なっている。一定の精度を保つためには、PM_{2.5}の捕集から分析、定量までの各過程において精度管理を行う必要がある。ここでは、環境省（2019b）が示すPM_{2.5}成分測定に関する精度管理項目のうち、筆者が重要と考える項目を概説する。

(1) 標準作業手順書 (SOPs) の作成や操作等の記録

試料の捕集や分析に関する方法、精度管理についての標準作業手順書 (Standard Operating Procedures; SOPs) を作成するとともに、測定操作や精度管理に関する情報を記録する。SOPs の作成にあたっては、捕集フィルターの準備や取り扱い・保管方法、捕集装置の操作・校正方法、捕集試料の抽出効率の確認方法、分析装置の測定条件の設定・校正・操作方法などについて具体的に定め、分析担当者間での周知徹底が求められる。

測定操作の記録については、試料捕集条件 (採取地点や周囲の状況、日時、温度、風向風速等の詳細な情報) や分析前処理操作の実施状況、標準溶液等の調整状況、分析装置の校正等に関する情報などを記録する。精度管理の記録については、検出下限値や定量下限値の測定結果、分析装置の感度変動、操作ブランク試験、トラベルブランク試験、フィールドブランク試験の結果、二重測定の結果等を記録し、整理・保管しておく必要がある。

(2) 検出下限値及び定量下限値

① 装置検出下限、装置定量下限

条件設定等により最適化した分析装置において、十分に低い濃度まで測定できることを確認するために、装置検出下限、装置定量下限を求める。検量線作成時の最低濃度 (装置定量下限付近) の標準溶液について、所定の操作により測定を行い、得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算する。5 回以上測定して、その標準偏差を算出し、その 3 倍を装置検出下限、10 倍を装置定量下限とする。

② 方法検出下限、方法定量下限

フィルターや試薬に由来するブランクや前処理操作中の汚染等による分析操作上の工程に起因するものである。5 試料以上の操作ブランク試験用の溶液について所定の操作により測定を行い、得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算する。その標準偏差を算出し、その 3 倍を方法検出下限、10 倍を方法定量下限とする。

①および②で得られた下限値を比較し、大きい方を検出下限値、定量下限値とする。こうして求めた検出下限値が、分析項目毎の目標検出下限値以下になるよう一連の分析操作を管理する。この管理基準を超える場合は、測定方法や条件を再度調整して目標検出下限値以下となるようにする。Table 2-2 に、環境省 (2019b) が定める分析項目毎の目標検出下限値及び本研究 (4.1.2 参照) で得られた検出下限値を示す。本研究の検出下限値は、全ての分析項目において目標検出下限値を下回っている。

Table 2-2 Target detection lower limit, and the detection lower limit in this study.

Item	Target detection lower limit	Detection lower limit in this study*	
Ion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Cl^-	0.01	0.0026
	NO_3^-	0.05	0.0041
	SO_4^{2-}	0.05	0.0059
	Na^+	0.01	0.0033
	NH_4^+	0.05	0.0017
	K^+	0.01	0.0012
	Mg^{2+}	0.006	0.0010
	Ca^{2+}	0.02	0.0066
Carbon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	OC1	0.03	0.0090
	OC2	0.09	0.019
	OC3	0.07	0.038
	OC4	0.04	0.011
	EC1	0.1	0.014
	EC2	0.05	0.013
	EC3	0.03	0.0055
Element (ng/m^3)	Na	10	2.0
	Al	6	1.8
	K	10	2.5
	Ca	7	4.0
	Sc	0.04	0.0057
	Ti	0.7	0.15
	V	0.2	0.0078
	Cr	0.4	0.16
	Mn	0.5	0.029
	Fe	10	0.87
	Co	0.04	0.0021
	Ni	0.2	0.049
	Cu	0.4	0.069
	Zn	3	0.26
	As	0.09	0.0042
	Se	0.2	0.0092
	Rb	0.03	0.0044
	Mo	0.07	0.020
	Sb	0.09	0.0053
	Cs	0.02	0.00088
	Ba	0.3	0.037
	La	0.02	0.0011
	Ce	0.02	0.0017
Sm	0.03	0.00076	
Hf	0.03	0.0052	
W	0.05	0.012	
Ta	0.02	0.0067	
Th	0.02	0.0036	
Pb	0.6	0.019	

* Median of all lower detection limits.

(3) 分析装置の感度変動の確認

試料やブランクの 10 試料ごとに 1 回以上など、定期的に標準溶液等を分析し、検量線作成時と比べて感度変動が大きい場合に、感度補正や再分析を実施する。感度補正や再分析を実施する判定基準が分析方法ごとに示されており（環境省, 2019b）、判定基準以内であることを確認する。判定基準を満たさない場合、原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再測定を行う。

(4) 操作ブランク試験及びトラベルブランク試験、フィールドブランク試験の実施

操作ブランク試験は、フィルターの前処理操作、試験液の調製、分析機器への試料の導入操作等に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障のない測定環境を設定するために、試料の測定に先だって行うものである。一連の測定毎に、5 試料以上の操作ブランク用フィルターについて所定の操作により各測定対象成分の操作ブランク値を求める。

トラベルブランク試験は、試料採取準備時から試料分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、採取操作以外は試料と全く同様に扱い持ち運んだものを分析し、トラベルブランク値とする。調査地域や調査時期、輸送方法や輸送距離等が同等とみなされる一連の捕集において、測定数の 10%程度の頻度で実施する。3 試料以上のトラベルブランク用フィルターを、捕集操作以外は捕集用フィルターと全く同様に扱う。実験室等で準備したトラベルブランクフィルターを測定地点へ輸送し、捕集用フィルターの捕集装置への装着作業中に開封し、装着作業終了後に再び密閉して測定地点で保管する。測定終了時の捕集用フィルターの回収作業時に再度開封し、回収作業終了後に再度密閉して、捕集用フィルターとともに実験室へ輸送する。

フィールドブランク試験は、フィルターを自動的に交換できるような機能を備えた捕集装置の場合、捕集フィルターが一定期間捕集装置内に放置されることになるため、ガス状成分の吸着や捕集装置内の汚れ等による汚染を把握するために行う。これも調査地域や調査時期、輸送方法や輸送距離等が同等とみなされる一連の捕集において、測定数の 10%程度の頻度で実施する。3 試料以上のフィールドブランク用フィルターを、捕集操作以外は捕集用フィルターと全く同様に扱う。実験室等で準備したフィールドブランク用フィルターを測定地点へ輸送する。測定地点では、捕集用フィルターとともに自動フィルター交換装置にセットし、捕集用フィルターと同じ一定期間捕集装置内に放置した後に回収して密閉する。

(5) 認証標準物質による精度管理

一連の分析操作における信頼性を担保するためには、認証標準物質 (Certified Reference Material; CRM) を用いた精度確認が有効である。大気中粒子は組成が複雑であり、測定対象項目が多いため、測定対象の粒子 (ここでは PM_{2.5}) と類似の化学組成をもつ標準物質を用いて、前処理から分析までの一連の操作を行い、分析法の信頼性を検証する。よく用いられる大気粒子の標準物質としては、米国国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology; NIST) の認証標準物質 (Standard Reference Materials; SRM) である SRM1648a (Urban Particulate Matter) や SRM1649b (Urban dust)、SRM2783 (Air Particulate on Filter Media)、日本の国立環境研究所 (NIES) の環境標準物質である NIES CRM No.28 (都市大気粉塵) などがある。

(6) 測定結果の妥当性の評価

PM_{2.5} の成分測定値を用いて、測定結果の妥当性を評価する手法も有効である。前述のイオンバランス (2.1.2 (2)) に加えて、ケミカルマスキュレーション (Chemical Mass Closure; CMC) モデルも広く利用されている手法である。CMC モデルは、あらかじめ大気中粒子の主要成分濃度から質量濃度を統計的に求める関係式を求めておき、測定結果から質量濃度を推定して、測定された質量濃度の妥当性を検証する。成分測定結果に与える係数は、過去の分析結果の集積に基づく知見等により決定され、代表的なものには Harrison et al. (2003) のモデルと米国環境保護庁によるモデル (U.S.EPA., 1999) で示された係数がある。しかし、これらは国外の成分測定値から導出された係数であるため、わが国の PM_{2.5} 成分組成に適した係数とはいえない。環境省は、2013 年から 2015 年にかけて国内で実施された PM_{2.5} 成分測定結果から質量濃度の実測値と推定値の関係を統計的に解析し、各係数を求めて公表している (環境省, 2019b)。環境省が示す PM_{2.5} 質量濃度の推定値 (M) と各成分濃度の関係式を式 (2.1) に示す。

$$M = 1.586[\text{SO}_4^{2-}] + 1.372[\text{NO}_3^-] + 1.605[\text{nss-Cl}^-] \\ + 2.5[\text{Na}^+] + 1.634[\text{OC}] + [\text{EC}] + [\text{SOIL}] \quad (2.1)$$

ここで、 $[\text{nss-Cl}^-] = [\text{Cl}^-] - 18.98 [\text{Na}^+] / 10.56$

$[\text{SOIL}] = 1.89[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] + 2.14[\text{Si}] + 1.67[\text{Ti}]$ (Si 測定値がある場合)

$[\text{SOIL}] = 9.19[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] + 1.67[\text{Ti}]$ (Si 測定値がない場合)

質量濃度の実測値と式 (2.1) 式による推定値 (M) とを比較することにより、その試料が測定地点の大気中粒子の代表性を有しているかどうかの判定がある程度可能となる。ただ

し、PM_{2.5}の成分組成は地域や季節によって異なるため、代表性の判断に留意する必要がある。

2.2 成分濃度の連続自動測定

前項では、PM_{2.5}の標準的な手分析の方法（標準測定法）と精度管理について述べたが、標準測定法で時間分解能を高めるのは容易ではない。そのため、標準測定法で行われるPM_{2.5}の成分測定の時間単位は24時間が基本である。一方、近年、大気中粒子の捕集と質量濃度測定、主要成分濃度測定をすべて自動で行える分析装置（自動測定法）の開発が進み、我が国でも普及が進みつつある。環境省は、PM_{2.5}モニタリング監視体制の強化を目的に、毎時間のPM_{2.5}成分の自動測定装置を2017年から全国10箇所に設置し、1時間毎の連続測定を開始している（環境省, 2017）。本研究では、環境省が設置する自動測定装置と同じ機種を用いて、1時間毎のPM_{2.5}主要成分の連続観測を長期間実施した。本項では、用いた自動測定装置の測定原理と、筆者らが実施した標準測定法との比較結果について述べる。

2.2.1 測定原理

本研究で用いたPM_{2.5}成分の自動測定装置は、大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置（紀本電子工業, Continuous Dichotomous Aerosol Chemical Speciation Analyzer; ACSA-14）である（紀本ら, 2013）。

ACSA-14は、16.7 L/minの吸引流速でPM₁₀のインレットから大気を吸引し、バーチャルインパクタにより大気粒子をPM_f (<2.5 μm) とPM_c (2.5~10 μm) に分級してテープ状のフッ素樹脂フィルターにそれぞれ捕集する。捕集した粒子をベータ線吸収法により質量濃度を計測するとともに、試料湿度を測定することでPM_fからPM_{2.5}（ここでは温度21.5 ±1.5°C、湿度35 ±5%の標準測定法の条件で求めた質量濃度）を計算により求める。さらに、PM_fに近赤外線を照射して870 nm波長の反射率の減衰を計測することによりOBCを測定する。

質量濃度とOBCの測定後に、フッ素樹脂フィルター上のサンプリングスポットを抽出器に移動させ、50 μmol/Lの硫酸アンモニウム水溶液を添加してバイブレータで振動させ、粒子中の水溶性成分を抽出する。抽出した水溶液を測定セルに送液してレベラーセンサーで

1.0 mL にメスアップし、キセノンフラッシュランプを光源にマルチチャンネル検出器でスペクトルを測定する。あらかじめ測定しておいた抽出液のみのスペクトルとの変化から吸光度を求め、250 nm 付近の紫外線吸光度から水溶性有機炭素 (Water Soluble Organic Compounds; WSOC、マレイン酸換算濃度) を測定し、200 nm 付近の紫外線吸光度から硝酸イオン (NO_3^-) を測定する。次に、pH 指示薬 (ブロモフェノールブルー) を添加して 441 nm と 591 nm での吸光度を測り、ブランク水の測定値との差から H^+ 濃度の変化量 ΔH^+ を算出する (長田ら, 2016)。この後、懸濁安定化剤 (ポリビニルピロドリン) と塩化バリウム (BaCl_2) を加えて硫酸バリウム (BaSO_4) を生成させて、比濁法で硫酸イオン (SO_4^{2-}) を測定する。ACSA-14 では、はじめに PM_c の成分を測定し、次いで PM_f の成分を測定する。これら一連の分析操作を 1 時間毎に繰り返し、連続的に PM_f 及び PM_c の成分濃度を測定することが出来る。ACSA-14 の測定項目と測定原理を Table 2-3 に、計測部の構造を Fig. 2.9 に示す。

Table 2-3 Measurement items and measurement principle of ACSA-14.

Measuring objects	$\text{PM}_{2.5}$ and $\text{PM}_{10-2.5}$	
Measuring items	for $\text{PM}_{2.5}$ [WET], $\text{PM}_{2.5}$ [DRY], $\text{PM}_{10-2.5}$ [WET], PM_{10} [DRY]	
	Mass concentration	
	for $\text{PM}_{2.5}$ [WET], $\text{PM}_{10-2.5}$ [WET]	
	Acidity (hydrogen ion concentration)	
	Sulfate ion concentration	
	Nitrate ion concentration	
	WSOC (Water Soluble Organic Compounds)	
	for $\text{PM}_{2.5}$ [WET]	
	OBC (Optically measured Black Carbon)	
Measuring principle		
PM concentration		Beta-ray attenuation method
Acidity		Absorptiometry by pH indicator
Sulfate ion		Turbidimetry
Nitrate ion		UV spectrophotometric method
WSOC		UV spectrophotometric method
OBC		NIR light scattering method

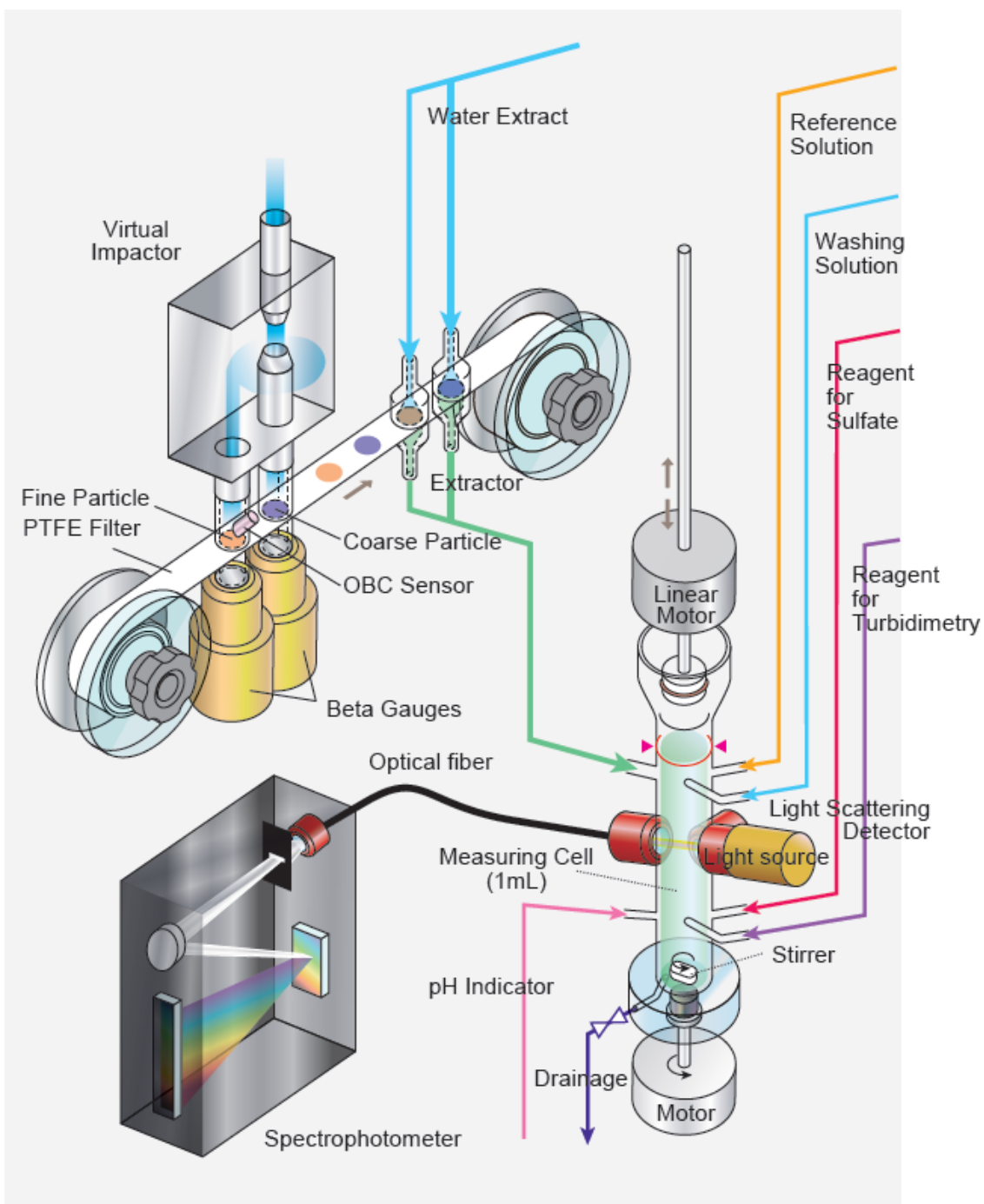


Fig. 2.9 Measurement unit structure of ACSA-14 (KIMOTO ELECTRIC CO.,LTD.)

2.2.2 自動測定法と標準測定法との比較

長田ら (2016) は、ACSA-12 (ACSA-14 の先行機種) とデニューダー・フィルター法との比較検討の結果、 SO_4^{2-} と NO_3^- 、 H^+ 、それぞれで良好な対応関係がみられたと報告しているが、ACSA の性能を評価した報告は限られている。そのため、本研究においても標準測定法 (フィルター法) による観測結果との比較を行った。比較観測用の $\text{PM}_{2.5}$ 試料は、 $\text{PM}_{2.5}$ ローボリウムエアサンプラー (Thermo 社 Partisol Plus 2025) 2 台を ACSA-14 に隣接させ、16.7 L/min で PTFE フィルター (Whatman 社 7592-104, 46.2 mm ϕ) 及び石英繊維フィルター (Pall 社 2500QAT-UP, 47 mm ϕ) に捕集した。石英繊維フィルターは、使用前に 350 °C で 1 時間加熱した。PTFE フィルターにより $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度及び WSOC、pH を測定し、石英繊維フィルターにより水溶性イオン成分及び元素状炭素 (EC) を測定した。 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度及び WSOC、水溶性イオン成分、EC の測定は、環境省の $\text{PM}_{2.5}$ 成分測定マニュアルに従った (環境省, 2019b)。pH は、PTFE フィルターの半量を 15 mL 遠沈管に入れ、超純水 2 ml または 3 ml を加えて 10 分間超音波抽出し、抽出溶液をディスパーザブルフィルター (ADVANTEC 社 DISMIC-13HP, 孔径 0.2 μm) でろ過した後、pH メーター (堀場社 F-52) とガラス電極 (堀場社マイクロ ToupH 電極, 9618S-10D) で測定した。試料採取は、2014 年度の秋季と冬季、2015 年度と 2016 年度の各季節に、10 時~翌 10 時までの 24 時間単位で約 2 週間ずつ行った。採取試料のうち、 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度と水溶性イオン成分、EC は全期間を対象に、WSOC と pH は 2016 年度を対象に測定した。

Fig. 2.10 に、ACSA-14 とフィルター法で得られた観測結果の散布図を示した。ACSA-14 のデータは、フィルター法による試料採取時間に合わせて 24 時間分を平均した。データ数 (n) 及び回帰式、決定係数 (R^2) を図中に示している。全項目において、両者の対応関係は概ね良好であったが、 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度、OBC、 NO_3^- 、WSOC、 SO_4^{2-} ではフィルター法に比べて ACSA-14 が低値を示す (回帰式の傾きが 1 より小さい) 傾向があり、 H^+ は ACSA-14 が高値を示す傾向があった。ACSA-14 とフィルター法とでは、サンプリング間隔や $\text{PM}_{2.5}$ の分級方法、各項目の測定方法等が異なっている。ACSA-14 の NO_3^- については、長田ら (2016) が指摘するようにサンプリング中の揮発や WSOC の干渉も考えられる。また、WSOC はマレイン酸相当の炭素量として出力されており、通常の WSOC 測定法での値付けとは異なる。そのため、フィルター法との比較には注意が必要と考えられるが、両者は良好な対応関係を示したことから、濃度変動の傾向は十分把握出来ると考えられる。

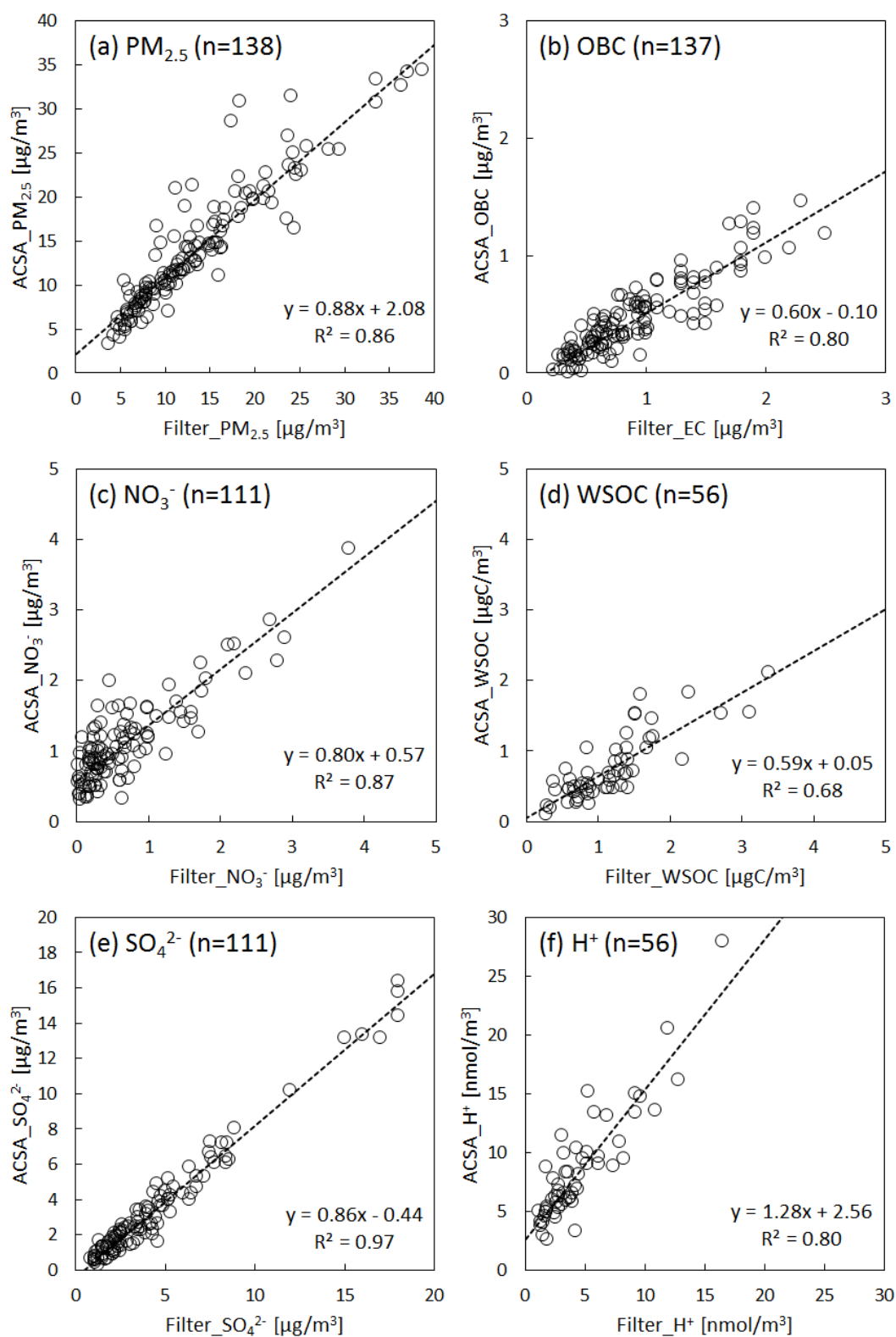


Fig. 2.10 Scatter plots between data from ACSA-14 and standard filter method for (a) mass concentration, (b) OBC (vs. EC), (c) NO_3^- , (d) WSOC, (e) SO_4^{2-} , and (f) H^+ in $PM_{2.5}$.

2.3 レセプターモデルによる発生源解析

レセプターモデルとは、観測点で得られた大気中粒子の成分濃度に対し、化学的な特徴を基にして、種々の発生源からの寄与や影響を推定する方法のことである。前述 (1.3) のとおり、レセプターモデルで一般的に広く用いられているのは、CMB法とPMF法である。CMB法は対象地域の発生源プロファイルから（発生源から排出される粒子の化学成分組成データ）を利用して1組の大気観測データから発生源の起源解析を行うことが可能である。一方、PMF法は多数の大気観測データを統計的に処理することで、主要な発生源（因子）の数とその発生源プロファイル、寄与濃度を推算することが出来る。CMB法では観測地域に応じた発生源情報が不可欠であるが、PMF法では発生源因子に関する情報が得られていない場合でも、多数の大気観測データセットがあれば解析が可能である。PM_{2.5}は二次粒子の割合が高く、発生源に関する情報には不明な点が多いため、CMB法よりもPMF法が適していると考えられる。従って、本研究ではPMF法を適用してPM_{2.5}の発生源解析を行う。なお、PMFモデルには、米国環境保護庁が公開するEPA-PMF5.0 (Norris et al., 2014) を用いる。

2.3.1 PMFモデルの概要

PMF法は、式 (2.2) に基づき、サンプルデータセットを因子寄与と因子プロファイルの2つのマトリックスに分解する多変量解析の一種である (Paatero and Tapper, 1994)。

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (2.2)$$

ここで、 x_{ij} は観測点における試料 i ($i = 1, \dots, n$)中の成分 j ($j = 1, \dots, m$)の観測濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 g_{ik} は試料 i に対する因子 k ($k = 1, \dots, p$)の相対寄与 (単位なし)、 f_{kj} は因子 k のプロファイルにおける成分 j の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 e_{ij} は試料 i 中の成分 j の観測値とモデル化された計算値の残差を表す。

PMFモデルでは、因子の数 p 及び発生源種の因子プロファイル f_{kj} 、各サンプルに対する発生源の因子寄与 g_{ik} を同定することを目的とする。解析者はモデルに p を与え、式 (2.3) で導出される Q を最小化させる因子寄与 g_{ik} と因子プロファイル f_{kj} を導出する。

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (2.3)$$

ここで、 u_{ij} は観測点における試料*i*中の成分*j*の測定に伴う不確かさ、 e_{ij}/u_{ij} はスケール化残差を表す。スケール化残差はモデル解の適合度の確認等に利用される。

結果は負の発生源寄与が出ないように制約されている。また、PMFモデルでは、成分ごとに重みづけされたデータを使うことが出来る（詳細は後述する）。これは、測定値の信頼度に応じでデータの影響を調整できることを意味している。例えば、検出下限値の低いデータは、検出下限値のより大きなデータよりも解への影響が少なくなるように不確かさを調整してモデルでの影響を抑えることが出来る。

2.3.2 モデルへ投入するデータセットの作成

PMFモデルには、2種類のデータセットを用いる。一つは、観測地点において長期間または多地点で実施された成分濃度データセット（ x_{ij} マトリックス）、もう一つは、成分濃度個々の誤差を定めた不確かさデータセット（ u_{ij} マトリックス）又はそれを計算するためのパラメータである。

(1) 成分濃度データセット

通常、観測したデータセット（ x_{ij} マトリックス）には、欠測値、検出下限値以下の分析値、突発的な外れ値等が含まれるため、PMF解析に用いる前にこれらを適切に処理する必要がある（飯島, 2011）。

欠測値については3通りの処理が考えられる。1つ目は、欠測となった成分が存在するサンプルを除外する方法で、同一試料で複数の成分が欠測となった場合によく採用される。2つ目は、欠測値が存在する成分を除外する方法で、特に欠測率が高い成分はモデルの適合度を低下させるため除外する。3つ目は、欠測値を各成分濃度の中央値等の統計値で置換する方法で、前述の方法によらない場合に採用する。ただし、中央値等へ置換したデータがモデル解に大きな影響を与えないよう、重みを低減する必要がある（Polissar et al., 1998; Song et al., 2001）。

検出下限値以下の分析値は、下限値の $1/2$ 値で置換する方法がよく採用されている（Polissar et al., 1998）。この場合も置換したデータの重みを低減する必要がある。

突発的な外れ値は、PMFでは再現できない場合が多いため、外れ値を含む成分が物理的

に意味をなさない因子として分離される恐れがある。各成分の濃度分布を確認し、通常の濃度範囲を大きく逸脱しているようなデータは解析から除外するなど取り扱いを検討する必要がある。異常値の検出には前述の CMC モデルも有用である (Harrison et al., 2003)。一般的に、コンタミネーションが疑われるサンプルや花火等の非日常的な発生源の影響がみられるサンプルは除外の対象となるが、黄砂や煙霧、野焼きなど、大気粒子の質量濃度に大きく寄与する現象は解析の対象にすべきである (飯島, 2011)。

この他に、異なる分析法で得られた重複する測定値 (Na^+ と Na 、 Ca^{2+} と Ca など) は、二重評価を避けるため、例えば精度の低い分析法で得たデータを除外する方法がとられる (Maykut et al., 2003; Kim et al., 2004)。

(2) 不確かさデータセット

PMF モデルでは、モデルに投入する個々の観測値に対して不確かさを定めたデータセット (u_{ij} マトリックス) が必要である。個々の観測値に対して不確かさが評価されていない場合は、適当な方法で u_{ij} を見積もる必要がある。EPA-PMF5.0 では、各成分の手法検出下限値 (MDL_j) と誤差フラクション (*Error Frac._j*) から観測濃度 x_{ij} に応じて式(2.4)または式(2.5)により u_{ij} を見積もることが出来る (Polissar et al., 1998)。観測値が下限値と同じかそれ以下の場合は式 (2.4)、観測値が下限値よりも大きければ式 (2.5) を用いる。

$$u_{ij} = \frac{5}{6} \times MDL_j \quad (2.4)$$

$$u_{ij} = \sqrt{(\text{Error Frac.}_j \times x_{ij})^2 + MDL_j^2} \quad (2.5)$$

ここで、*Error Frac._j* は分析値に対する不確かさの割合で、各成分分析における相対標準偏差を用いることが多い。

2.3.3 観測値の重みの調整

前述のとおり、欠測値を中央値で置き換えた場合や、検出下限値以下の分析値を下限値の $1/2$ 値で置き換えたような場合には、これらのデータの不確かさが大きくなる場合があることから、観測値の重みを調整し、モデル解への影響を小さくする必要がある。EPA-PMF5.0 では、これらの観測値の不確かさが 4 倍になるように調整される。また、EPA-PMF5.0 では、成分ごとに重みを調整するために、“Strong”、“Weak”、“Bad”の 3 つの分類

に分けて重み付けすることが出来る。Strong は重みを付与せず、Weak は不確かさを 3 倍にし、Bad は解析から除外される。これらの分類は、欠測値や検出下限値以下の分析値の割合、サンプリングや分析法における問題点、成分の反応性や揮発性等を考慮して決定される。この点については Reff et al. (2007) により詳細に議論されている。データセットに関する情報があまりない場合には、signal-to-noise (S/N) 比が利用されることが多い (Paatero et al., 2003)。EPA-PMF5.0 では、S/N 比を式 (2.6) 及び (2.7)、(2.8) により算出する。

$$d_{ij} = \left(\frac{x_{ij} - u_{ij}}{u_{ij}} \right) (x_{ij} > u_{ij}) \quad (2.6)$$

$$d_{ij} = 0 \quad (x_{ij} \leq u_{ij}) \quad (2.7)$$

$$\left(\frac{S}{N} \right)_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_{ij} \quad (2.8)$$

ここで、 x_{ij} は試料*i*中成分*j*の観測値、 u_{ij} は観測値 x_{ij} の不確かさを表す。

Norris et al. (2014) は、S/N 比から各成分の観測値の重み付けをする方法として、S/N 比が 0.5 以下であれば Bad (解析から除外)、0.5 から 1 であれば Weak (不確かさを 3 倍に調整)、1 を超えていれば Strong (不確かさの変更はなし) を提案している。

なお、EPA-PMF5.0 では、サンプリングや試料の前処理等に伴う不確かさは、モデル全体に係る不確かさ (Extra Modeling Uncertainty) として別途付与できるが、モデルに必要な以上の不確かさを与えると解の信頼性を損ねる可能性があるため、慎重に判断する必要がある。

2.3.4 因子 (発生源) 数の決定

観測値に寄与する因子数 (発生源数) p の決定は、解析者の主観が介入する余地が大きいことから、慎重に検討する必要がある。はじめに、適当な p を与えて PMF モデルの予備的な計算を行う。任意の計算開始位置 (Seed Number) から複数回 (EPA-PMF5.0 では 20 回程度を推奨) の繰り返し計算を行う。計算が収束する因子数 p を探索することが第一となるが、収束しても、出力された Q の繰り返し毎の値が大きく分散するような場合は、不安定な (堅牢でない) モデル解であるため、入力データや不確実性データ等の再検証が必要である。

式 (2.3) で算出される Q は、PMF モデルに投入した全観測値により計算される値で $Q_{(true)}$ と呼ばれる。EPA-PMF5.0 では、式(2.3)で算出されるスケール化残差 (e_{ij}/u_{ij}) が 4 以上の試料を除外して算出される $Q_{(robust)}$ も同時に算出される。 $Q_{(robust)}$ と $Q_{(true)}$ とを比較し、大きく

乖離している場合は、スケール化残差の大きいデータの影響を強く受けていることを意味し、設定した因子数 p では外れ値が再現できていないと考えられる。この場合、因子数 p を変更するか、外れ値（異常値）の取り扱いを見直す必要がある。 Q の分散が小さく、且つ $Q_{(robust)} \doteq Q_{(true)}$ となる因子数 p を決定する必要がある。これらの予備計算を踏まえ、因子数にある程度のあたりをつける。

2.3.5 解の適合度と妥当性評価

次に、出力されるパラメータを確認し、解の適合度と妥当性を評価する。

(1) 適合度の評価

EPA-PMF5.0 では、解の適合度を評価するためのツールとして、残差分析、実測値と予測値の散布図、実測値と予測値の時系列図等を視覚的に確認することが出来る。

残差分析は、モデル解が各成分に対してどの程度合致しているか判断するために有用である。式(2.3)で算出される各成分のスケール化残差 (e_{ij}/u_{ij}) のヒストグラム及びKolmogorov-Smirnoff 検定の統計量から、分布の正規性を確認する。正規分布していない場合はモデル解が適合していない可能性が高いので、観測値の重み付けを再調整する必要がある。正規分布している場合は、 e_{ij}/u_{ij} の99%が ± 3 の範囲に分布することが期待されるので、 ± 3 を超過して分布している成分は、不確かさが過大に設定されている可能性がある。この場合は、不確かさデータセット及び重み付けの妥当性を確認する (Kim et al., 2003)。

実測値（入力データ）と予測値（モデル解の計算結果）との比較は、モデルが各成分に適合しているかを判断するのに有効である。実測値と予測値が乖離しているような成分は、重み付けを下げる（不確実性を付与する）か、データをモデルから除外するべきである。EPA-PMF5.0 では、実測値と予測値の散布図と、統計的パラメータ（決定係数(R^2)、切片、切片標準誤差、傾き、傾き標準誤差、標準誤差)、時系列図を確認できる。再現性の低い成分は、観測値の重み付けを調整する、もしくは観測値マトリックスに異常値が残っていないか確認し、モデルで再現できない成分や試料を除外する等の検討を踏まえたうえで再解析する必要がある。

また、各成分及び各試料の $Q/Q_{(expected)}$ も残差の理解に有用である。 $Q_{(expected)}$ は式(2.9)で算出される Q の期待値である。

$$Q_{(expected)} = nm - p(n + m) \quad (2.9)$$

ここで、 n は試料数を、 m は成分数を表す。

各成分での $Q/Q_{(expected)}$ は、各成分での残差の二乗の合計を、strong成分で割られた全ての $Q_{(expected)}$ で除された値で、各試料での $Q/Q_{(expected)}$ は、全成分での残差の二乗の合計を成分数で除された値で、どの試料や成分がモデル適合していないか(2以上の値)を見ることが出来る。

(2) 妥当性の評価

EPA-PMF5.0では、最適と考えられる因子数 p で得られたモデル解(Base run)の妥当性を評価するために、3つの誤差評価ツールが組み込まれている(Pattero et al., 2014; Brown et al., 2015)。

① Bootstrap (BS)

BS法は、主に観測データセットの適合度(特定の観測値がモデル解に過度の影響を与えていないかどうか)を評価することが出来る。EPA-PMF5.0では、観測値マトリックスから重複しないデータブロックをランダムに選択して観測値データセットと同じ大きさのデータセットを構築し、このデータセットを用いて因子数 p でPMFモデルを実行(Bootstrap run)する。次に、Bootstrap runで得られた因子(BS因子)とBase runで得られた元の因子との相関を確認し、両者の関連度合いを評価する(相関係数0.6以上で関連ありと判定)。全てのBS因子が対応する元の因子と関連付けられることが望ましいが、100回のBootstrap runで、各BS因子の80%(80回)以上が元の因子と関連付けられていた場合、因子数 p は適切であると解釈できる(Norris et al., 2014)。

② Displacement (DISP)

DISP法は、PMFでの回転の曖昧さ(因子交換の有無)を評価することが出来る。元の因子の成分濃度を変化させ、 Q 値が最小と(Q_{mod_min})となるモデル解を導出する。ただし、新たなモデル解はBase runでの Q 値(Q_{base})と Q_{mod_min} との差 dQ ($Q_{base} - Q_{mod_min}$)が dQ_{max} よりも小さい必要がある。EPA-PMF5.0では dQ_{max} は4、8、15、25に指定され、各 dQ_{max} 値で実行されたDISPの結果から、因子交換の有無を確認する。最小の dQ_{max} 値で因子交換が見られた場合は、因子数 p や観測値マトリックスを再検証する。

③ Bootstrap with Displacement (BS-DISP)

BS-DISP法は、BS法で得られた各解に対してDISP法を適用し、両者の誤差を総合的に評価する。

ここまで示した計算の実行から解の適合度評価、妥当性評価を含め、PMFの解析フロ

一を Fig. 2.11 に示す。PMF では、これらの解析フローを探索的に繰り返し実行することで、統計的に最適な因子数 p を決定するが、ここで決定された因子数 p は「統計的に最適な p 」に過ぎない。分離された因子のプロファイル (f_{kj} マトリックス)を確認し、それぞれの因子が物理的に意味をなすものか検証する必要がある。

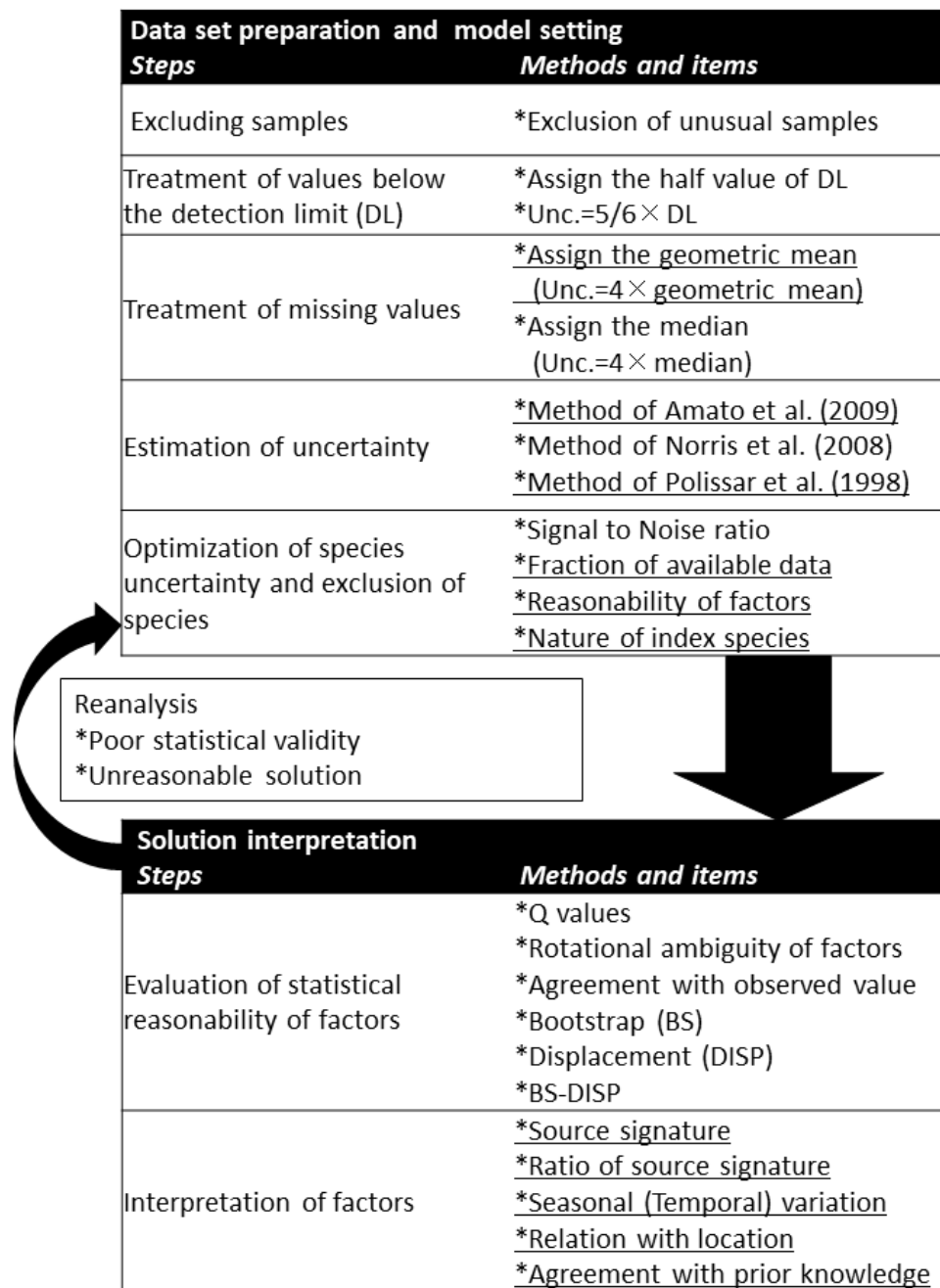


Fig. 2.11 Commonly used steps and work flow for PMF analysis of ambient PM species data according to the literatures. The underlined parts are those not mentioned as major methods or items in the EPA-PMF manual (豊永ら, 2019) .

2.3.6 因子の解釈と発生源寄与率の推計

最終的に得られた g_{ij} 及び f_{kj} マトリックスから、発生源の解釈と寄与推計を行うが、この過程は解析者の主観が介入しやすいため、発生源解釈の根拠を明確にすることが望ましい (Reff et al., 2007)。

まず、 f_{kj} マトリックスを確認して、指標成分となる成分から発生源を推定する。発生源の成分組成に関する情報は、米国環境保護庁が整備した SPECIATE データベース (U.S. EPA, 2019) 等の公開されている情報や、PMF モデルを用いた先行研究で得られた f_{kj} マトリックスを参考に、類似性を確認する (Nakatsubo et al., 2014)。また、 f_{kj} マトリックスの成分比を発生源毎の成分比と比較する方法も有効である (豊永ら, 2019)。

次に、 g_{ij} マトリックスから因子ごとの相対寄与の変化を確認する。季節変化や日変化が、推定される発生源の変化に合致している (例えば農作業に伴うバイオマス燃焼であれば秋・冬に寄与が高くなる、道路交通であれば週末よりも平日に高くなる) かどうかを確認し、妥当性を検証する。さらに、気象観測データや、大気常時監視局での観測データとの関係性を調べる方法も有用である。これらの観点から、モデル解で得られた因子と発生源の関係が合理的に説明できない場合は、因子数 p を見直す作業が必要となる。

各因子が発生源を合理的に説明できるようになれば、式 (2.10) により試料 i に対する因子 k の寄与濃度 a_{ik} を求めることが出来る。

$$a_{ik} = \sum_{j=1}^m g_{ik} f_{kj} \quad (2.10)$$

なお、得られたモデル解において、ひとつの因子に複数の発生源が混在している場合もある (Iijima et al., 2008; Nakatsubo et al., 2014)。これは、異なる発生源に由来する成分であっても、観測された濃度変動パターンが両者で類似していると、PMF モデルではそれらを統計的に区別できないことに起因する。因子の混在を解決するためには、多地点での観測を行う、観測時間の分解能を上げる (Dall'Osto et al., 2013)、指標成分となる物質の測定を行う (環境省, 2017b) 等の工夫が必要である。

2.4 気象解析による発生源位置の推定

大気汚染物質の発生源位置に関する情報は、具体的な削減対策に有効だけでなく、PMF解析で得られた因子の解釈にも有効に活用できる。発生源から放出されたPM_{2.5}等の大気汚染物質は、物理・化学的動態変化を伴いながら空気塊とともに輸送・拡散され観測点へ到達する。従って、観測地点における風向又は到達した空気塊の輸送経路と発生源（因子）寄与の関係を解析することで、大気汚染物質の発生源位置に関する手掛かりが得られることが期待される

本項では、大気汚染物質の発生源位置を調べるために広く活用され、本研究でも用いた気象解析手法について概説する。

2.4.1 CPF 及び CBPF 解析

発生源位置の推定に一般的に使用される手法として、風向と汚染物質（又は因子寄与）濃度を用いた条件付き確率関数である Conditional Probability Function (CPF) が広く利用されている。CPF は、主要な発生源に関する方向の情報を調べるための非常にシンプルな手法である (Ashbaugh et al., 1985; Kim and Hopke, 2004; Vedantham et al., 2013)。CPF では、式 (2.11) により、特定の風向で発生源因子の寄与濃度が指定した閾値よりも高くなる確率 $CPF_{\Delta\theta}$ を求める。

$$CPF_{\Delta\theta} = \frac{m_{\Delta\theta|c>x}}{n_{\Delta\theta}} \quad (2.11)$$

ここで、 $m_{\Delta\theta}$ は因子寄与濃度 C が指定した閾値 x を超えた時の風向 θ の数を、 $n_{\Delta\theta}$ は風向 θ の総数を表す。閾値には、例えば 75 パーセンタイル値や 90 パーセンタイル値等が使用されることが多い。

CPF による解析結果の報告例は多い。例えば Bae et al. (2011) は、ニューヨークで観測された PM_{2.5}、OC、EC、O₃ 等の大気汚染物質濃度に CPF を適用して発生源位置を推定し、O₃ の CPF プロットは明確な方向性を示さなかったのに対して、PM_{2.5}、OC、EC 等は特定の風向の影響を受けたと報告した。また、山神ら (2013) は、名古屋市内の多地点で得られた PM_{2.5} 成分測定結果に PMF を適用して因子寄与濃度を求めた後、因子寄与濃度に CPF を適用して発生源位置の推定を行い、地域的な発生源の CPF プロットは、観測地点周辺の

発生源位置を矛盾なく説明できたと報告している。

一方、Conditional Bivariate Probability Function (CBPF) は、CPF に風速を第 3 の変数として与える条件付き二変量確率関数である (Uria-Tellaetxe and Carslaw, 2014)。観測された大気汚染物質濃度や因子寄与濃度を、風向だけでなく風向と風速とで定義される範囲に割り当てる方法で、特定の風向と風速の範囲で発生源因子の寄与濃度が指定した閾値よりも高くなる確率 $CBPF_{\Delta\theta,\Delta u}$ を式 (2.12) で求める。

$$CBPF_{\Delta\theta,\Delta u} = \frac{m_{\Delta\theta,\Delta u|c>x}}{n_{\Delta\theta,\Delta u}} \quad (2.12)$$

ここで、 $m_{\Delta\theta,\Delta u}$ は因子寄与濃度 C が指定した閾値 x を超えた時の風向 θ 、風速 u の数を、 $n_{\Delta\theta,\Delta u}$ は風向 θ 、風速 u の総数を表す。

CBPF プロットは、二変量の極座標プロットで作成される (Uria-Tellaetxe and Carslaw, 2014)。風速を第 3 の変量にすることで、例えば空港由来発生源やストリートキャニオンでの拡散の影響を明らかにした事例が報告されている (Carslaw et al., 2006; Tomlin et al., 2009; Carslaw and Ropkins, 2012)。なお、本研究で行った CPF 及び CBPF 解析は、オープンソースソフトウェア「R」のパッケージ”openair” (Carslaw et al., 2012, 2013) により実施した。

2.4.2 流跡線解析とその応用

(1) 流跡線解析の概要と流跡線の作成

流跡線解析とは、観測地点を任意の時刻に通過する空気塊が移動する経路を、風速や気温などの気象データをもとに時間軸に沿って算出する手法である。時間軸を遡って計算することを後方流跡線解析、時間を進めて計算することを前方流跡線解析という。

流跡線モデルとして広く利用されているモデルは、米国海洋大気庁 (National Oceanic and Atmospheric Administration; NOAA) が開発した Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) モデルである (Draxler et al., 1998; Stein et al., 2015)。HYSPLIT モデルの流跡線作成原理は、空気塊位置の時間に関する積分に基づいている。HYSPLIT モデルの流跡線作成には、風の三次元速度ベクトルを用いる。大気中の空気塊の輸送は、初期位置 $P(t)$ 及び最初の推測位置 $P'(t+\Delta t)$ での三次元速度ベクトルの平均から計算される。速度ベクトルは、空間と時間の両方で線形補間され、最初の推測位置は式 (2.13) で求められる。

$$P'_{(t+\Delta t)} = P_{(t)} + V_{(P_t)}\Delta t \quad (2.13)$$

二番目の推測位置は式 (2.14) で求められる。

$$P_{(t)} + V_{(P',t+\Delta t)}\Delta t \quad (2.14)$$

最終的な位置は式 (2.15) で求めることができる。

$$P_{(t+\Delta t)} = P_{(t)} + 0.5 [V_{(P_t)} + V_{(P',t+\Delta t)}]\Delta t \quad (2.15)$$

HYSPLIT モデルによる空気塊位置の推定方法の模式図を **Fig. 2.12** に示す。このようにして得られた空気塊の軌跡を統合することで流跡線を作成する。

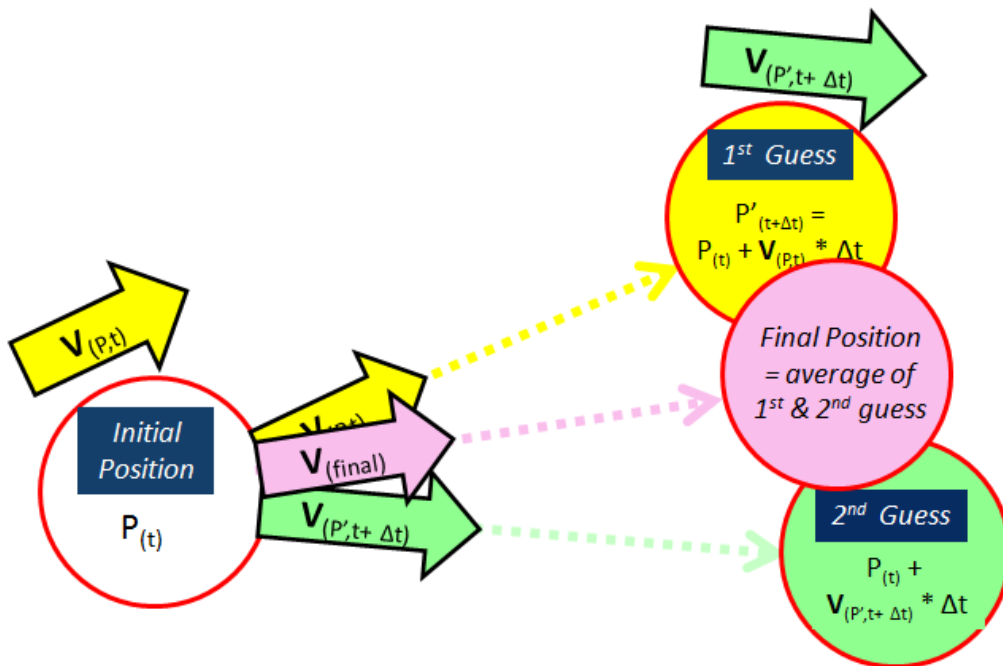


Fig. 2.12 Principle of air mass position estimation by HYSPLIT model (Cohen and Crawford, 2018).

(2) 流跡線モデル

流跡線を作成するためのモデル（鉛直運動）は、①等温位面法（isentropic）、②等圧面法（isobaric）、③三次元法（Model vertical velocity）の3種がよく用いられる。①等温位面法は、大気が同じ温位を保って移動すると仮定して算出する方法、②等圧面法は、大気と同じ気圧面の上を移動すると仮定して空気塊の移動を算出する方法、③三次元法は、

空気塊が周囲の風のみによって移動すると仮定し、モデルで計算された緯度・経度方向の風速の水平成分と垂直成分を用いて空気塊を移動させる方法である。近年は気象データの精度や分解能が向上したため、三次元法がより正確な流跡線を得られるとされている

(Stohl and Seibert, 1998)。前述のとおり、HYSPLIT モデルでは三次元法が主要な流跡線モデルとして採用されているが、等温位面法と等圧面法の選択も可能である。

(3) 気象データ

流跡線計算には再解析データや客観解析データなどの気象格子点データを使用する。これらは、不規則且つまばらに分布した観測データから、規則的な格子点上での大気の状態を与えるものである(村尾, 2011)。気象観測地点の分布は陸上に偏っているため、地上や高層での観測結果、衛星観測結果とモデルによる予報値を組み合わせることで再解析データが作成される。各国の気象機関が作成している再解析データが公開されており、HYSPLIT モデルでは、米国国立予測センター(National Centers for Environmental Prediction; NCEP)が開発する Global Data Assimilation System (GDAS) データや NCEP/NCAR (National Center for Atmospheric Research) 再解析データなどが利用可能である。NCEP/GDAS データは、6 時間間隔の解析値に気象モデルによる 3 時間予報値を加えた 3 時間間隔の水平解像度 1° 又は 0.5° の全球データであるのに対し、NCEP/NCAR データは 6 時間間隔の水平解像度 2.5° の全球データである。用いる気象データにより流跡線解析結果が大きく異なることが知られており(Pickering et al., 1994; Murao et al., 1997)、時間・空間分解能が高いほど、より確からしい流跡線が得られると考えられている(Stohl et al., 1995)。

(4) 流跡線の計算条件設定

流跡線作成にあたっては、いくつかの計算条件設定が必要となるが、特に、流跡線の出発高度と計算時間の設定が重要である。

地上での観測結果に対して流跡線を作成する場合に、出発高度を観測地点の地上付近に設定すると、作成された流跡線の信頼性が大きく損なわれる。大気境界層内では、大気の機械的な乱れ(地表面の粗度に起因)や熱的な乱れ(日射による対流に起因)の影響を受けてよく混合され、気塊の概念が成り立たない(村尾, 2011)。そのため、出発高度は境界層の上端である 850hPa (1300m 程度)以上に設定する必要がある。

また、現実的な大気では理想的な空気塊は一定時間しか維持されない。実際には、移動の中でゆがめられ、乱流や対流、降水の影響を受けて気塊の形を失う。そのため流跡線は

限られた期間についてのみ移動経路を正しく表示できると考えられる。Stohl et al.

(2001) は、流跡線 1 本あたりの誤差は、気象観測が密に行われている北半球でも移動距離のおよそ 20% の平均誤差があると報告しており、通常 3 日～5 日が計算時間の限界と言われている。また、対象とする汚染物質の気中での寿命も考慮する必要があり、それを超える計算時間は相応しくない (村尾, 2011)。

(5) 流跡線解析の応用

流跡線解析は、空気塊の移動経路を推定することで汚染物質の発生源位置に関する情報を得る手段として有用であるが、前述のとおり流跡線 1 本あたりの誤差が大きい。近年、計算機の性能が著しく向上し、流跡線の計算に要する時間も大幅に短縮されたことから、大量の流跡線を作成してそれらを統計的に解析する方法が提案されている。

① クラスター解析

多変量解析の一種であるクラスター解析は、流跡線のグルーピングにも適用可能である (Wang et al., 2009)。クラスタリング手法には、角度距離とユークリッド距離の 2 つの方法がある。ユークリッド距離は、緯度と経度の位置を 2 本の流跡線の距離の変数として定義するが、2 本の流跡線が同じ経路で速度が異なる場合、それらは異なるグループに分類されてしまう。そのため流跡線のクラスター解析には、余弦定理を使用した角度距離法が適用される (Sirois and Bottenheim, 1995)。角度距離は、式 (2.16) ～式 (2.19) で求められる。

$$d_{12} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{\infty n} \cos^{-1} \left(0.5 \frac{(A_i + B_i + C_i)}{\sqrt{A_i B_i}} \right) \quad (2.16)$$

$$A_i = (X_1(i) - X_0)^2 + (Y_1(i) - Y_0)^2 \quad (2.17)$$

$$B_i = (X_2(i) - X_0)^2 + (Y_2(i) - Y_0)^2 \quad (2.18)$$

$$C_i = (X_2(i) - X_1(i))^2 + (Y_2(i) - Y_1(i))^2 \quad (2.19)$$

ここで、 d_{12} は 2 本の後方流跡線における遡及 i 時間の座標と観測点の座標の 3 点で形成される角度を余弦定理により求めて平均した角度であり、0 から π までの値をとる。観測点の座標は (X_0, Y_0) で表される。流跡線 1 と 2 の i 時間前の座標は、それぞれ $(X_1(-i), Y_1(-i))$ 、 $(X_2(-i), Y_2(-i))$ で表される。クラスターの数は、クラスター間の空間分散の合計

(Total spatial variation ; TSV) の変化率を参考に決定する。TSV が大きく増加する直前のクラスター数が適当とされる。

② Potential Source Contribution Function (PSCF)

流跡線の計算領域を適当なグリッドに分割し、多数の後方流跡線の ΔT (通常は 1 時間) ごとの位置 (エンドポイント) をグリッド別に集計することで、式 (2.20) により潜在的発生源寄与関数 (Potential Source Contribution Function ; PSCF) を求めることが出来る (Zeng and Hopke, 1989)。

$$PSCF_{ij} = m_{ij}/n_{ij} \quad (2.20)$$

ここで、 n_{ij} 任意のグリッド範囲 (i, j) に存在する測定期間全ての後方流跡線のエンドポイント数、 m_{ij} は任意のグリッド範囲 (i, j) に存在する汚染物質濃度が閾値を超えて観測地点へ到達した後方流跡線のエンドポイント数である。PSCF の概要図を Fig. 2.13 に示す。PSCF では、グリッドセル内のエンドポイント数が少なく n_{ij} が小さい場合、不確実性が高くなる。この影響を抑えるため、Zeng and Hopke (1989) は、グリッドあたりのエンドポイント数が全グリッドの平均値の 3 倍値を下回る場合に重みづけする補正方法を提案している。

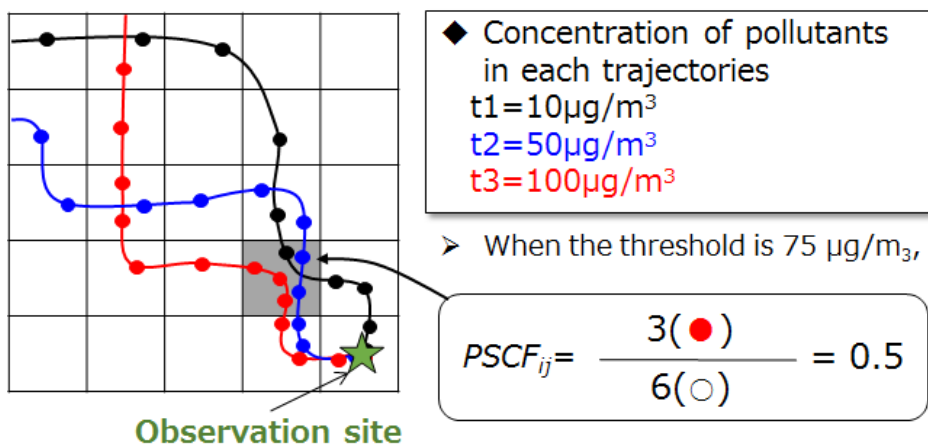


Fig. 2.13 Overview of PSCF analysis.

③ Concentration Weighted Trajectory (CWT)

PSCF では、閾値以上の後方流跡線はすべて同じ汚染の程度として扱われるため (閾値を大幅に超えたときと閾値を少しだけ超えたときの後方流跡線が同じように扱われるた

め)、高濃度の影響を反映できていない可能性がある。そこで、後方流跡線のエンドポイントに対して濃度データを与え、各グリッドで平均化する Concentration Weighed Trajectory (CWT) が考案された (Seibert et al., 1994)。各グリッドの平均濃度 C_{ij} は式 (2.21) で求められる。

$$C_{ij} = \frac{\sum_{l=1}^m C_l \tau_{ijl}}{\sum_{l=1}^m \tau_{ijl}} \quad (2.21)$$

ここで、 C_{ij} はグリッド範囲 (i, j) を通過した後方流跡線の観測地点における汚染物質濃度をエンドポイントの数に応じて加重平均した濃度、 C_l は後方流跡線 l の到達時の観測濃度、 τ_{ij} は流跡線 l がグリッド範囲 (i, j) に存在した時間である。CWT の概要図を Fig.2.14 に示す。CWT でも、グリッドあたりのエンドポイント数が少ないと不確実性が大きくなるため、PSCF 同様に補正方法が提案されている (Polissar et al., 2001)。

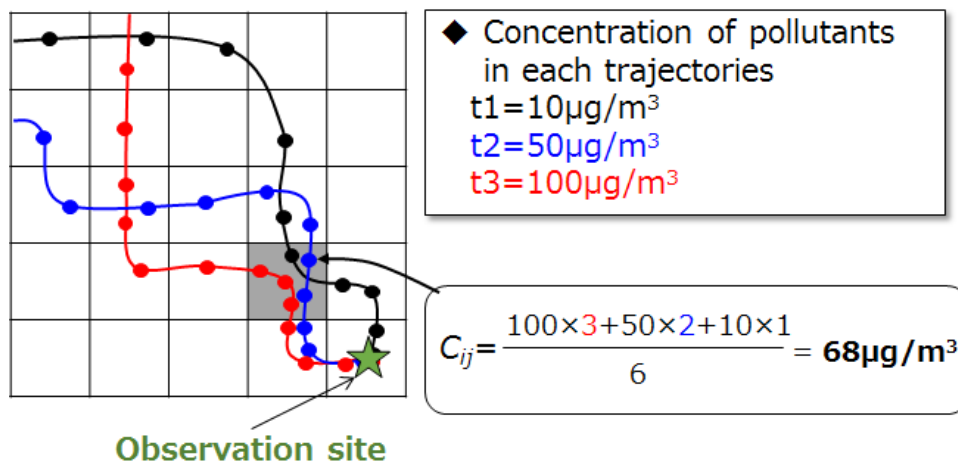


Fig. 2.14 Overview of CWT analysis.

第 3 章 瀬戸内海沿岸部において 1 時間毎に観測した PM_{2.5} 化学成分の解析

前述のとおり、PM_{2.5}は、空気動力学的特性により分級捕集された粒子群であることから、単一ではなく様々な成分で構成されており、低減対策を考える上では成分組成の把握が重要である。日本では、大気汚染防止法による大気の常時監視項目に PM_{2.5}の成分濃度が 2010 年に追加され、質量濃度だけでなく成分濃度の測定も地方自治体により実施されるようになった。しかし、地方自治体による成分測定は、日単位で、且つ各季節に 14 日間程度の測定が基本であり、日内の時間変化や季節変化が大きい PM_{2.5}の動態解明には、時間分解能や観測日数が十分ではない可能性がある (Fig. 3.1)。

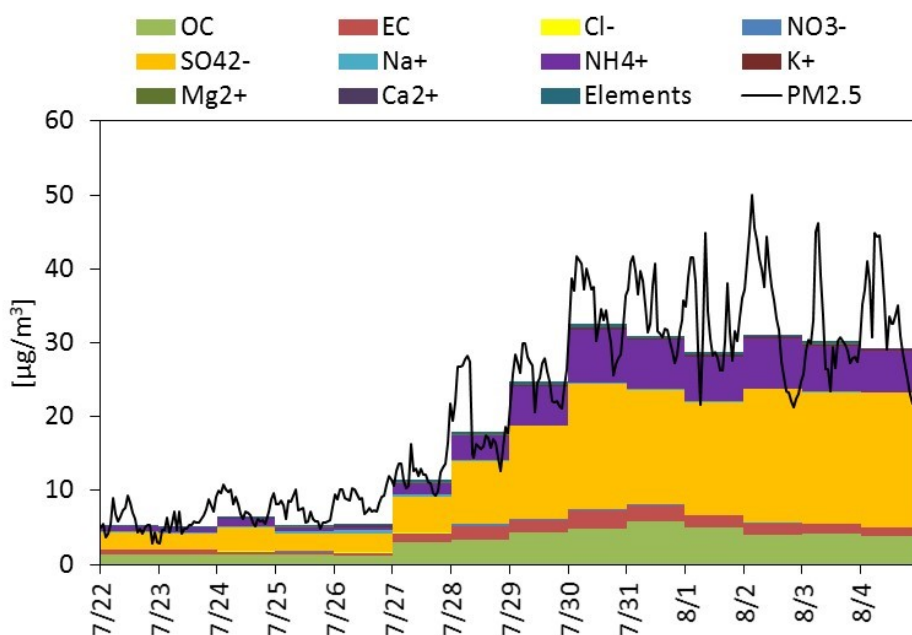


Fig. 3.1 Example of time variation of PM_{2.5} mass concentration and daily variation of component composition.

PM_{2.5}高濃度化の原因や発生源を理解する上では、季節変化や日内変動の解析が有効である。Kaneyasu et al. (2011) は、九州の離島と大都市とで、PM_{2.5}濃度の時間推移や季節変化がよく一致したことから、中国大陸からの長距離輸送に伴う広域汚染がこの地域の PM_{2.5}

の支配要因になっていると指摘した。我が国、特に西日本の $PM_{2.5}$ を考えるうえで中国大陸からの長距離輸送の影響は無視出来ないが、長距離輸送による大気汚染は数日で濃度変動するケースが多いと考えられる (Kaneyasu et al., 2011)。一方、ローカルな大気汚染は光化学反応や局地風等の影響により短周期で濃度変動すると推測されるため、日内変動や気象要素の解析により、発生源に関する手掛かりが得られることが期待される。また、 $PM_{2.5}$ の成分濃度データについても、前駆ガス状物質濃度や気象要素と同じ時間間隔で観測することで、ローカルな $PM_{2.5}$ 高濃度化の原因解明に資する情報を得られる可能性がある。

筆者らは、2014 年から兵庫県神戸市に ACSA-14 を設置し、粒子中の主要成分濃度を 1 時間単位で 2 年以上連続測定してきた。本章では、これらの 1 時間単位且つ長期間の連続的な $PM_{2.5}$ 成分測定データを用いて、前駆ガス状物質濃度や気象要素との比較検討を行った結果を示す。

3.1 観測地点と期間

(1) ACSA-14 による観測

ACSA-14 による観測は、2014 年 10 月から兵庫県環境研究センター7階屋上 (神戸須磨区行平町 3-1-18、北緯 34.65 度、東経 135.13 度、高度約 30 m) で実施した。神戸市は政令指定都市であり、瀬戸内海沿岸部に位置している。また、神戸市は自動車 $NO_x \cdot PM$ 法の対策地域に指定されており、自動車排ガスの影響を受けやすく、観測地点の約 60 m 西側直近には阪神高速道路が北西方向から南東方向へ通過し、約 250 m 南側には国道 2 号が南西方向から南東方向へ通過している。また、観測地点は海岸線から北へ約 0.8 km に位置している。観測地点周辺図を Fig. 3.2 に示した。本研究では、2015 年 4 月 1 日～2017 年 3 月 31 日までの観測結果を解析に用いた。

(2) ガス状物質及び風向・風速の観測

$PM_{2.5}$ 中成分の前駆物質に関連する情報を得るため、ガス状物質及び風向・風速の測定結果を解析に用いた。解析には、観測地点に近い一般環境大気測定局 (須磨局) の窒素酸化物 (NO_x) 及び光化学オキシダント (Ox)、風向・風速の 1 時間値を用いた。須磨局では二酸化硫黄 (SO_2) を測定していないため、観測地点の約 6.6 km 西に位置する垂水局と約 3.7 km 東に位置する兵庫南部局における SO_2 の 1 時間値の平均値を用いた。

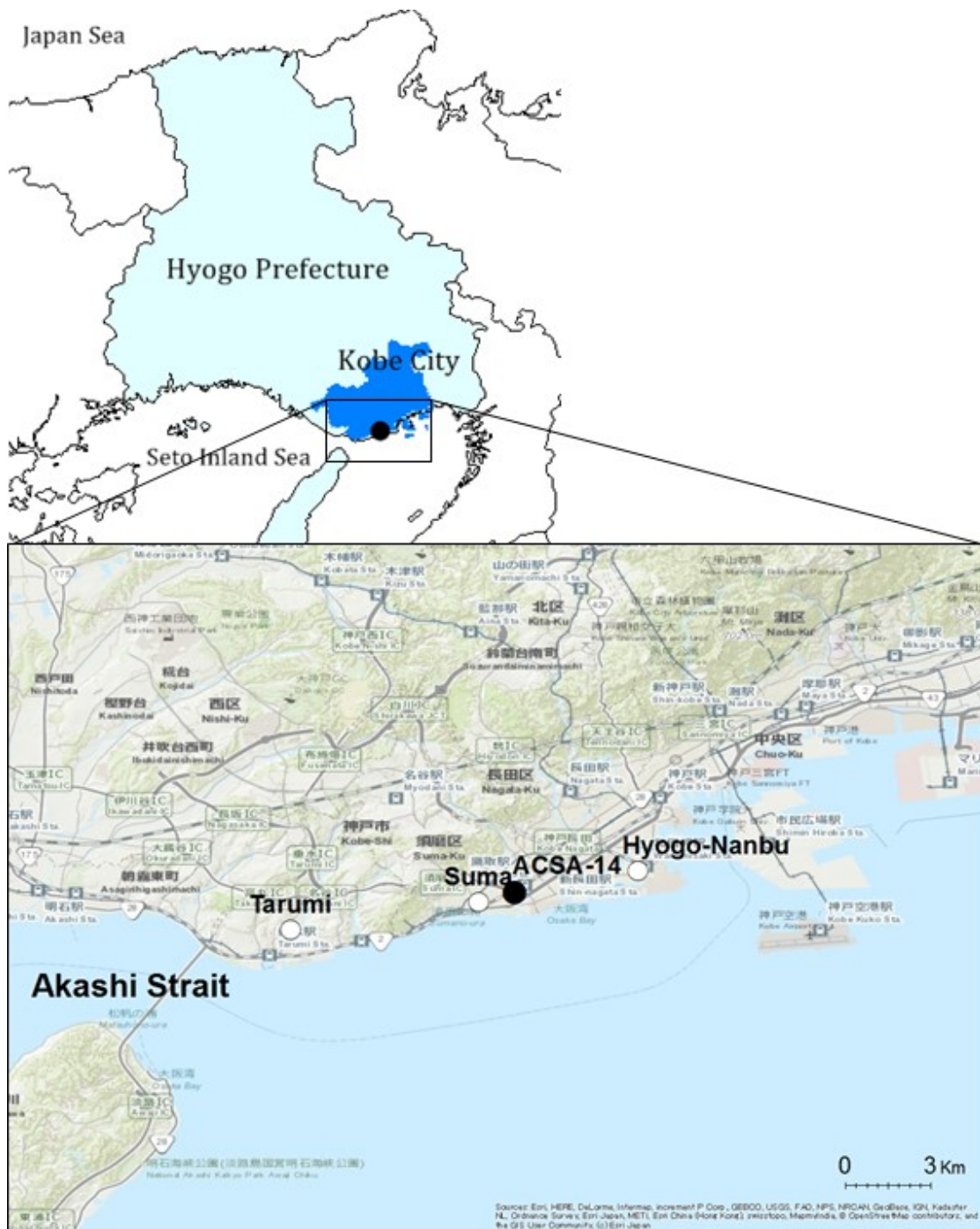


Fig. 3.2 Observation site map. The filled circle (●) represents the observation site of ACSA-14; open circles (○) represent monitoring sites for gaseous species such as NO_x, O_x and SO₂.

3.2 日内変動の解析

PM_{2.5}及び成分濃度の日内変動の解析は、夏季（6-8月）と冬季（12-2月）について実施した。**Fig. 3.3**に、PM_{2.5}質量濃度及び成分濃度の、夏季及び冬季における時刻別平均濃度を示した。また、**Fig. 3.4**には、同様にガス状物質の時刻別平均濃度を示した。

3.2.1 質量濃度

Fig. 3.3 (a)に、本観測地点でのPM_{2.5}質量濃度の日内変動を示す。夏季には日中の午後（14-16時頃）に濃度が高くなる一山型を示したが、冬季には午前（9-10時頃）と夕刻（17-19時頃）に高くなる二山型を示した。板野ら（2013）は、国内の常時監視局におけるPM_{2.5}濃度の日内変動を解析した。その結果、幹線道路沿いや都市部の観測地点では日中に高濃度となる一山型を示し、非都市部では午前と夕刻に高濃度となる二山型となることを報告した。本観測地点は幹線道路に近く、自動車の影響を受けやすいと考えられるので、夏季には板野ら（2013）の一山型の日内変動と類似していた。しかし、冬季には傾向が異なっており、自動車からの排出以外の要因が日内変動に寄与していることを示唆する。

3.2.2 OBCとNO_x

本観測でのOBCの日内変動（**Fig. 3.3 (b)**）は、夏季、冬季ともに午前中に高濃度となったが、夏季には7時と10-11時にピークのある二山型を、冬季には9時にピークのある一山型を示し、季節により異なっていた。また、冬季は18-23時頃にもやや濃度が高くなる傾向があった。前駆ガス状物質の解析では、NO_xの日内変動（**Fig. 3.4 (a)**）がOBCと類似の傾向を示したことから、自動車排ガスの影響が示唆される。観測地点近傍の阪神高速道路における時間帯別交通量（国土交通省, 2015）を調べたところ、大型自動車交通量の日内変動が7時と10-11時にピークのある二山型を示し、OBC及びNO_xの夏季における日内変動と一致していた（**Fig. 3.5**）。山神ら（2008）も名古屋市で同様の解析を行い、大型自動車がOBCの主要排出源であることを示した。一方、夏季と冬季とではピークの形状に差が見られたことから、気象的な影響が示唆される。OBCが高くなる時間帯（7-11時）の夏季と冬季における風向頻度（**Fig. 3.6**）は、夏季には南西～南南西の風が多く、観測地点周辺の幹線道路である阪神高速道路及び国道2号の影響を受けやすいのに対し、冬季には西北西の

風が多く、直近の道路の影響が緩和された可能性がある。

NO_3^- (Fig. 3.3 (c)) は、気温が低い冬季には OBC と同様に午前中に高濃度となったが、ピークトップが OBC よりも 1 時間程度遅れていた。 NO_3^- は、一次粒子の OBC とは異なり、日中は NO_2 と OH の反応により二次的に生じた HNO_3 に起因するため (例えば福山, 1983)、この時間差の要因になっている可能性がある。また、2015 年度の冬季には夜間 (22-3 時頃) にも高濃度となった。Fig. 3.7 に、例として 2016 年 2 月 3 日~6 日における NO_3^- と $\text{PM}_{2.5}$ の 1 時間値の変化を示した。この期間は、 $\text{PM}_{2.5}$ と NO_3^- が夜間に増加する傾向があり、 NO_3^- 濃度は、2 月 5 日 3 時には $8.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、6 日 2 時には $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に達していた。2016 年度に比べ、2015 年度の冬季は同様の現象が多く観測されたため、 NO_3^- が夜間にも高濃度となる日内変動を示したと推測できる。

Fig. 3.8 に、OBC と NO_x 、 NO_3^- の季節別の CPF プロット (それぞれ Fig.3.8 (a)、(b)、(c)、CPF の閾値：上位 25%) を示した。OBC と NO_x 、 NO_3^- は、概ね風速が低いほど CPF 値が高くなる傾向があり、大気の静穏な状況下で近傍の発生源の影響により高濃度になりやすかった。一方、 NO_3^- は春季には南方向からのやや弱い風況下でも高濃度となる傾向があり、OBC や NO_x とは異なる発生源の影響を受けている可能性がある。

以上から、OBC と NO_3^- は直近の道路を走行する大型自動車の影響を受けているが、気象条件により夏季と冬季の日内変動の傾向が変化し、 NO_3^- については NO_x からの二次生成や大型自動車以外の発生源の影響を受けていると考えられる。

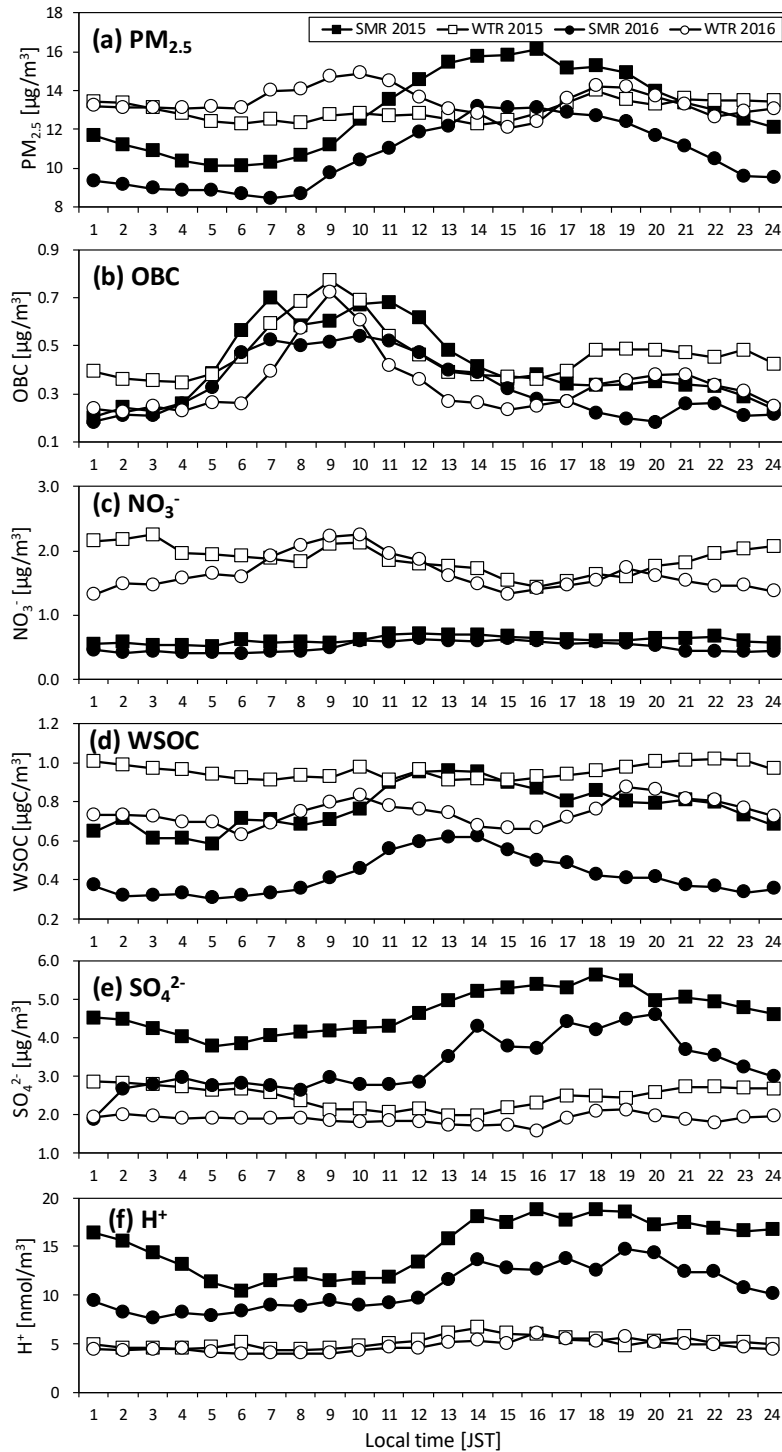


Fig. 3.3 Averaged diurnal variations of (a) mass concentration, (b) OBC, (c) NO_3^- , (d) WSOC, (e) SO_4^{2-} , and (f) H^+ in $\text{PM}_{2.5}$. Filled circles and filled squares represent data for summer (Jun.-Aug.), and open circles and open squares represent data for winter (Dec.-Feb.).

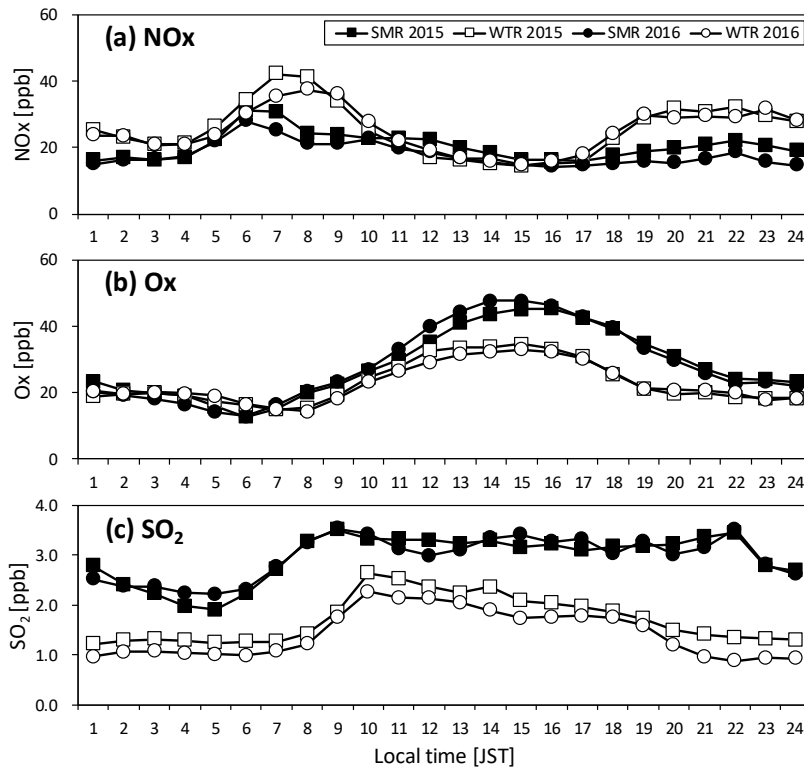


Fig. 3.4 Averaged diurnal variations of (a) NO_x, (b) Ox, and (c) SO₂. Filled circles and filled squares represent data for summer (Jun.-Aug.), and open circles and open squares represent data for winter (Dec.-Feb.).

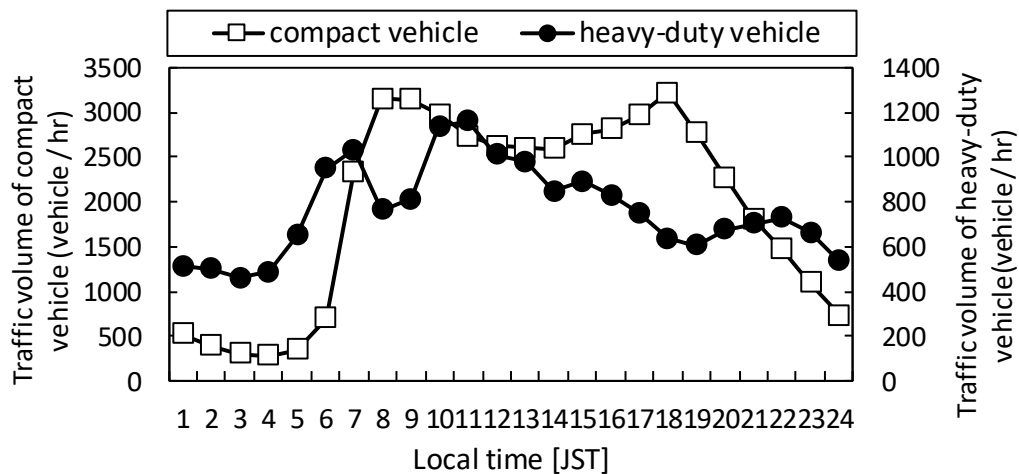


Fig. 3.5 Diurnal variations of the traffic volume of compact and heavy-duty vehicles on the Hanshin Expressway (Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism, 2015). Open squares and filled circles represent compact and heavy-duty vehicles, respectively.

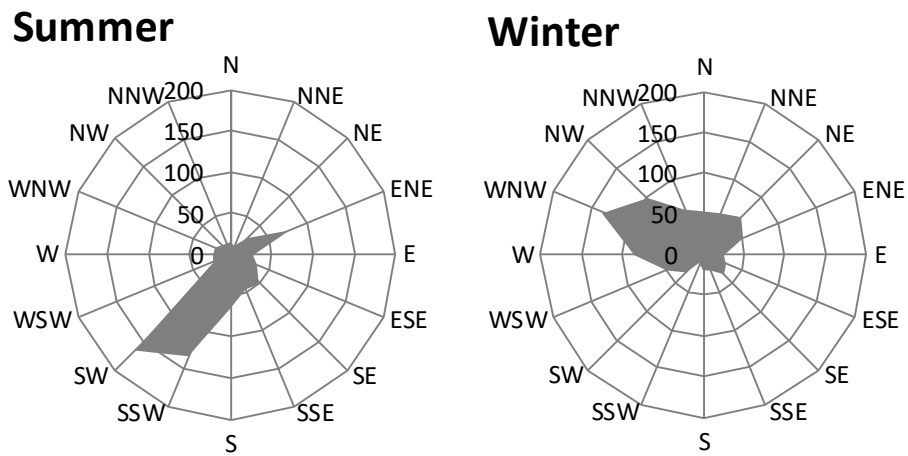


Fig. 3.6 Frequency of the wind direction observed from 7 a.m. to 11 a.m. at the Suma air monitoring station in summer (Jun.-Aug.) and winter (Dec.-Feb.)

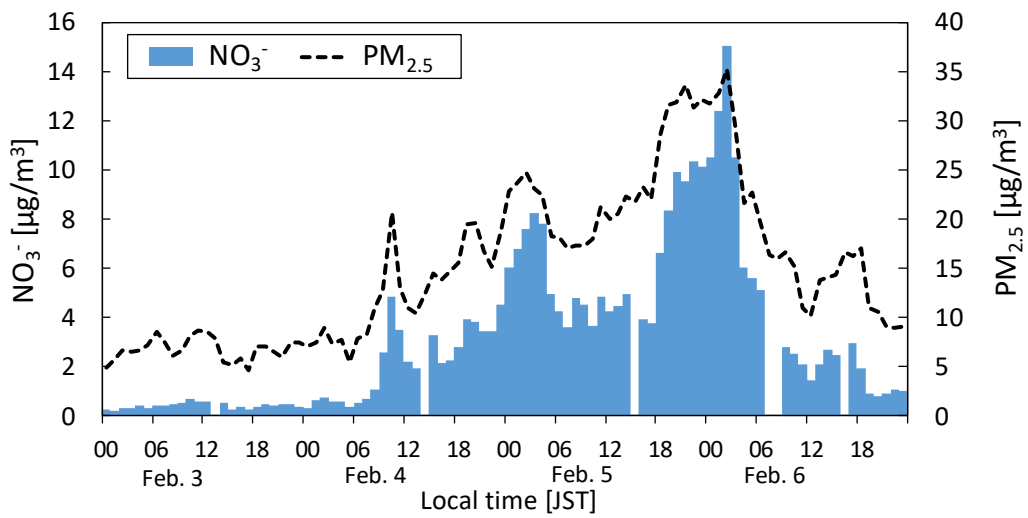


Fig. 3.7 Concentrations of NO_3^- and $\text{PM}_{2.5}$ measured by the ACSA-14 from February 3-6, 2016.

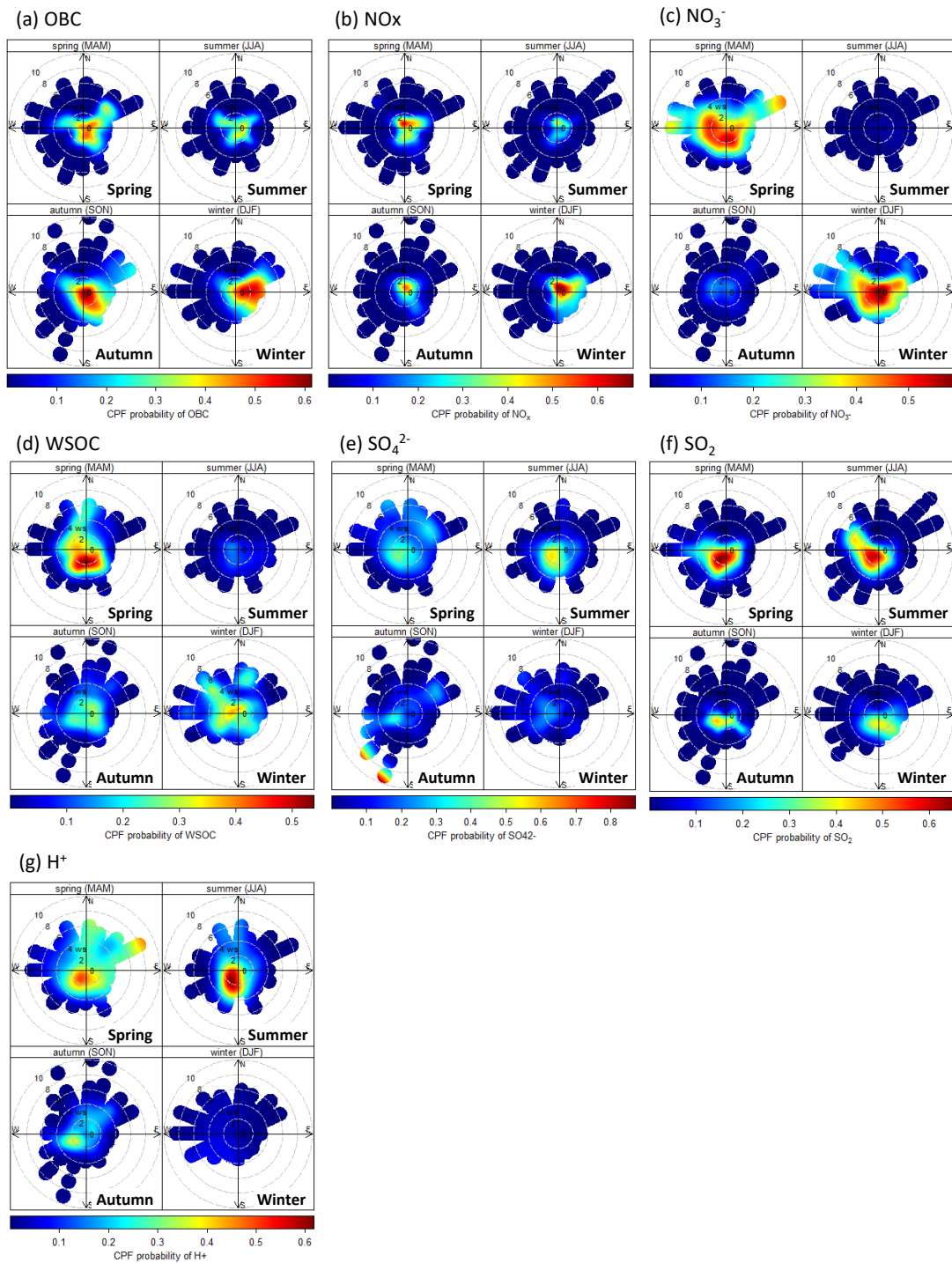


Fig. 3.8 CPF bivariate polar plots for (a) OBC, (b) NO_x, (c) NO₃⁻, (d) WSOC, (e) SO₄²⁻, (f) SO₂, and (g) H⁺. The color scale represents the CPF probability. The radial scale represents the wind speed, which increases from the center of the circle to its outer edge.

3.2.3 WSOC

本観測での WSOC 濃度の日内変動 (Fig. 3.3 (d)) は、夏季には日中から夕刻に高濃度となる一山型を示したが、冬季は不明瞭であった。Ox (Fig. 3.4 (b)) は、WSOC と同様に昼間に濃度上昇するため、夏季の WSOC は光化学二次生成の影響を受けていると考えられる。ただし、WSOC は 12-14 時にピークが、Ox は 14-16 時にピークがあり、2 時間程度のずれがあった。Fig. 3.9 に、2015 年 7 月 31 日～8 月 6 日における WSOC と Ox 及び PM_{2.5} の 1 時間値の変化を示した。この期間は、PM_{2.5} の 1 時間値が 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を度々超過し、WSOC と Ox の濃度変化が、昼間に高く夜間に低くなる周期性を示したことから、光化学二次生成が活発な状況下にあったと推測される。一方、7 月 31 日や 8 月 1 日、4 日、6 日には、WSOC の 2 時間程度後に Ox が高濃度となった。濃度変動に一定の周期性は見られるものの、この時間差の要因は不明である。一方、冬季の WSOC は夜間にも日中と同程度の濃度レベルを示した。一般的に、冬季の夜間は接地逆転層が発達しやすいため (長谷川ら, 2014)、WSOC など汚染物質の蓄積が進んだと考えられる。WSOC の CPF プロット (Fig. 3.8 (d)) は、NO₃ と同様に春季は南方向のやや弱い風況下で高濃度となる傾向があり、冬季には風速が低く静穏な条件下で高濃度となる傾向があった。Zhang et al. (2012) は、アメリカ南東部において夏季の 1 ヶ月間に PM_{2.5} 中の WSOC を時間単位で測定した結果、WSOC の日内変動は、都市部では光化学二次生成による日中の濃度上昇と、混合層高度の低下等に起因する大気安定化による夜間の濃度上昇が混在していることを報告しており、本研究の観測結果と類似している。

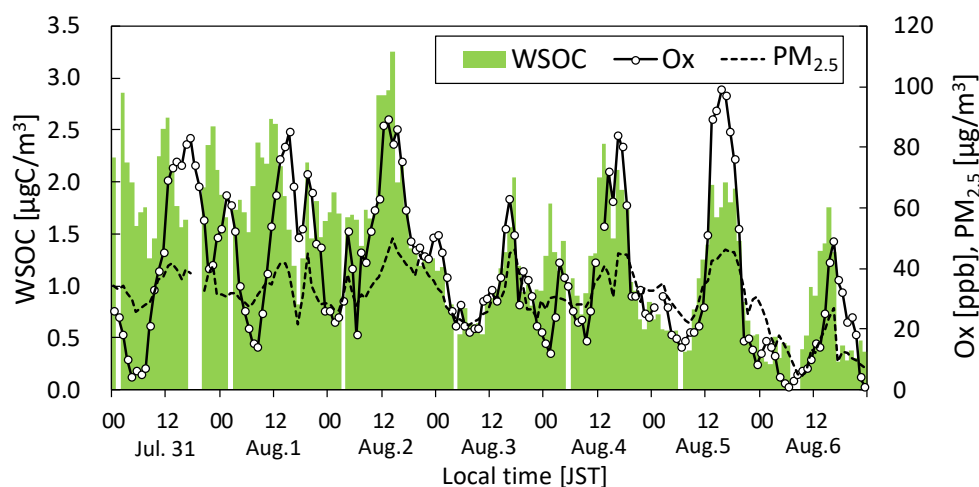


Fig. 3.9 Concentrations of WSOC and PM_{2.5} as measured by the ACSA-14, and Ox at the Suma air monitoring station from July 31-August 6, 2015.

3.2.4 SO₄²⁻と H⁺

本観測での SO₄²⁻の日内変動 (Fig. 3.3 (e)) は、夏季には午後から夜間にかけて高くなる傾向を示した。一方、2015 年度の冬季には夜間～早朝にかけてやや濃度が高くなる傾向であったが、夏季に比べ冬季の日内変動は WSOC と同様に不明瞭であった。Ma et al. (2015) は、福岡において PM_{2.5} 中の SO₄²⁻を 1 時間単位で観測し、有意な日内変動がないことを報告しており、本研究の冬季での観測結果と類似している。一方で、夏季には午後から夜間にかけて高くなる傾向を示しており、本観測地点に特徴的な現象であると考えられる。また、SO₂の日内変動 (Fig. 3.4 (c)) は、夏季には 8 時頃から 22 時頃まで高く、冬季は 10 時頃から 19 時頃まで高かった。Fig. 3.10 に、須磨局における海風と陸風の時間帯別の割合を示した。ここでの海風と陸風は、瀧本 (2014) の報告を参考に、15 時と 3 時の最多風向 (夏季はそれぞれ南西と北北西、冬季はそれぞれ南西と北西) ±1 方位の風向を、それぞれ海風、陸風と定義した。夏季には 6 時から 24 時まで海風の割合が陸風の割合を上回ったのに対し、冬季は 12 時から 15 時の間だけ上回っており、夏季と冬季とで明確な差がみられた。夏季、冬季ともに海風の割合が多い時間帯は、SO₂ が高くなる傾向があった。一方、SO₄²⁻は SO₂ よりも数時間遅れて濃度が上昇する日内変動を示した。SO₂ から SO₄²⁻への変換速度は遅いことが知られており (笠原, 1988)、時間差の要因になっている可能性がある。SO₄²⁻と SO₂の CPF プロット (Fig. 3.8 (e)、(f)) は、ともに春季と夏季には南西方向のやや弱い風況時に高くなる傾向があった。EAGrid2010-Japan (福井ら, 2014) をもとに作成した観測地点周辺の SO₂ 排出量マップ (Fig. 3.11) では、観測地点の南西方向直近の陸上には目立った SO₂ 発生源はないが、船舶航路上の SO₂ 排出量が多い。また、南西方向に位置する明石海峡は、1 日あたりの船舶交通量が 800 隻を超え、国内の輻輳海域の中で最も船舶交通量の多い海域である (高ら, 2013)。船舶燃料油は C 重油が一般的であり、国内海域を航行する船舶燃料油中の硫黄分は、現行の規制値では 3.5% と高い。そのため、夏季に南西からの風向で SO₂ と SO₄²⁻濃度が高いのは、海風時に船舶からの排気ガスの影響を受けているためと考えられる。また、Aikawa et al. (2016) は、本観測地点及び南南西約 0.6 km の 2 地点で実施した一週間単位のフィルターパック法による SO₂ 及び SO₄²⁻の並行観測結果から、観測地点周辺の総硫黄濃度に、船舶から排出される SO₄²⁻粒子の寄与が大きい可能性を指摘しており、本解析結果と矛盾しない。

H⁺ (Fig. 3.3 (f)) は、SO₄²⁻と同様に、夏季には午後から夜間にかけて高くなる日内変動を示したが、冬季は不明瞭であった。また、H⁺の CPF プロット (Fig. 3.8 (g)) も SO₄²⁻や SO₂ と近いプロットを示した。H⁺は PM_{2.5} の酸性度を表しており、夏季には、午後から夜

間にかけて $PM_{2.5}$ の酸性度が高まる傾向があった。上述のとおり本観測地点は海に近く、また、近傍の明石海峡の船舶交通量は非常に多い。船舶から排出される硫黄化合物は、主に硫酸ミストの状態で排出されることが知られており（海洋政策研究財団, 2007）、酸性度の高い状態であると推測できる。そのため本観測地点における $PM_{2.5}$ の酸性度は、船舶排気ガスの影響を強く受けていると考えられる。

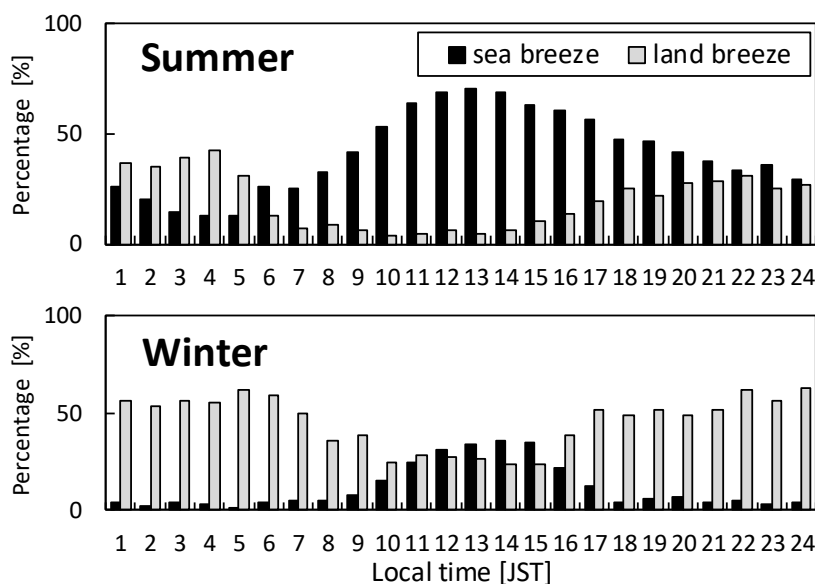


Fig. 3.10 Frequency of a sea and a land breeze at the Suma air monitoring station in summer (Jun.-Aug.) and winter (Dec.-Feb.).

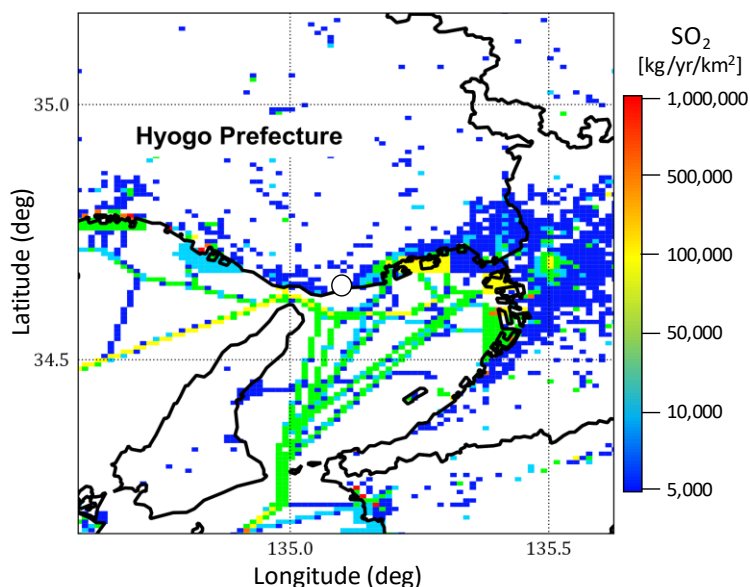


Fig. 3.11 Emission map for SO_2 around the observation area (Fukui et al., 2014)

3.3 まとめ

瀬戸内海周辺の $PM_{2.5}$ 高濃度化の原因解明に資する情報を得るため、兵庫県神戸市において ACSA-14 により 1 時間単位で $PM_{2.5}$ 成分濃度を測定し、前駆ガス状物質濃度や気象要素との比較検討を行った。本研究では、1 時間単位の成分測定データを得たことにより、日内変動や CPF プロットによる解析が可能となり、海陸風の影響など気象条件との関係を解析できるようになった。

各成分濃度の解析から、OBC は、 NO_x と類似の日内変動を示し、大気の静穏な状況下に高濃度となりやすいことから、直近の幹線道路を走行する大型自動車の影響を強く受けていると考えられた。 NO_3 については、冬季の夜間に高濃度化がみられた。WSOC は、夏季には O_x と類似の日内変動を示したことから光化学二次生成の影響を受け、冬季には大気安定化によっても濃度上昇したと考えられる。また、 SO_2 排出量マップと CPF 解析から、 SO_4^{2-} と H^+ 濃度が高くなるのは、海風時に船舶からの排気ガスの影響を受けているためと考えられる。

わが国の $PM_{2.5}$ を考えるうえで中国大陸からの長距離輸送の影響は無視できないが、本研究の結果から、日内変動の支配要因としてはローカルな大気汚染や局地的な気象現象の影響が強いと考えられる。また、鶴野ら (2017) が指摘するように、近年の中国における大気汚染対策の効果により、長距離輸送の影響はここ数年以内に急速に低下すると考えられる。そのため、今後顕在化するローカルな $PM_{2.5}$ 汚染の影響を正しく評価するためには、本調査のような 1 時間単位の成分測定データによる解析が有効と考えられる。

第4章 瀬戸内海沿岸部のPM_{2.5}に及ぼす船舶排 ガスの影響評価

国内の沿岸部を対象に、数値シミュレーションによりPM_{2.5}中の船舶排出の影響を推定した研究によれば、船舶排出の寄与は自動車と同程度かそれ以上であったと報告されているが(嶋寺, 2018)、観測データを用いて船舶排出の影響を評価した研究は、我が国では非常に少ない。観測データから船舶排出の影響を評価するためには、PM_{2.5}中に含まれる重油燃焼由来のバナジウム(V)とニッケル(Ni)を指標とした発生源解析が有効である(Pandolfi et al., 2011; Tao et al., 2017; Mamoudou et al., 2018)。しかし、PM_{2.5}中のVとNiは、船舶だけでなく火力発電所や大規模工場等での重油の燃焼によっても生じる。また、船舶燃料として、V含有率の高い重質燃料油(Heavy Fuel Oil; HFO)だけではなく、V含有率の低いディーゼルオイル(Diesel Oil; DO)も一般的に用いられている(Wu et al., 2018)。さらに、港湾と工業地帯は併存する場合が多く、このような場所で捕集したPM_{2.5}による解析では、船舶とその他の重油燃焼発生源との切り分けが困難であることが指摘されている(Amato et al., 2009; Xu et al., 2018)。一方、周辺に工場等がない港湾では、VとNiが船舶排出の有効な指標になったとの報告があるため(Minguillón et al., 2008)、周辺に工場等がなく、船舶排出の影響が顕著な地点で捕集されたPM_{2.5}中のVとNiを解析することで、船舶排出の影響を正確に評価できる可能性がある。

本章では、瀬戸内海沿岸部のPM_{2.5}に及ぼす船舶排出の影響を評価するため、船舶交通量が多い明石海峡周辺を対象に発生源解析を実施する。明石海峡周辺には、火力発電所や大規模な工場がない。また、明石海峡は、約3.6 kmの海峡を一日あたり約800隻の船舶が往来する国内で最も船舶交通量の多い輻輳海域である(高ら, 2013)。そのため、明石海峡周辺で捕集されたPM_{2.5}の成分測定データにレセプターモデルを適用し、船舶排出の寄与を定量的に求める。

4.1 観測と解析方法

4.1.1 観測方法

PM_{2.5}の捕集は、兵庫県神戸市の沿岸部に位置する兵庫県環境研究センター7階屋上（神戸須磨区行平町3-1-18、北緯34.65度、東経135.13度、高度約30m、以下「須磨」）で実施した（Fig. 4.1）。須磨（SU）は、海岸線から約0.7km北側に、明石海峡の中心から約10km東北東に位置している。観測は、2016年1月から2017年11月までの各季節に14日間ずつ実施した（合計112日）。観測期間をTable 4-1に示す。捕集には、ローボリウムエアサンプラー（Thermo社 Partisol Plus 2025）を2台使用し、10時から翌10時まで、流速16.7 L/minで24時間単位の捕集を行った。捕集用フィルターには、PTFEフィルター（Whatman社 7592-104, 46.2 mm φ）と石英繊維フィルター（Pall社 2500QATUP, 47 mm φ）を用いた。石英繊維フィルターは使用前に350℃で1時間加熱した。なお、2016年冬季のみ、PTFEフィルターでの捕集にマルチノズルカスケードインパクトを取り付けたNILU（Norwegian Institute for Air Research）フォルダーを使用し、流速10.0 L/minで捕集した。マルチノズルインパクトの分粒性能はThermo社のPartisol Plus 2025と同等である（井上ら, 2002）。

4.1.2 PM_{2.5}の化学成分の測定

捕集前後のPTFEフィルターを、温度 $21.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $35 \pm 5\%$ の条件下で、ウルトラマイクロ天秤（Sartorius社 SE 2-F, 読み取り限度：0.1 μg）を使用して秤量し、質量濃度を測定した。石英繊維フィルターは、捕集前に電気炉により350℃で1時間加熱処理してか用いた。水溶性イオン成分の測定には石英繊維フィルターを用いた。石英繊維フィルターの半分を2 mL又は3 mLの超純水で抽出し、イオンクロマトグラフィー（Termo社 ICS-2100）により水溶性イオン成分（Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺）を分析した。無機元素成分の測定にはPTFEフィルターを用いた。PTFEフィルターの半分からサポートリングを取り除き、耐圧テフロン容器に入れ、HNO₃を3 mL、HFを1 mL、H₂O₂を1 mLを加えてマイクロ波分解システム（Anton-Paar社 Multiwave PRO）により約30分加圧 - 酸分解処理を施した。冷却後、試料溶液を約0.5 mLに濃縮し、2%硝酸溶液で5 mLに希釈し、ICP-MS（Thermo社 X series II）を使用して元素成分（Al、Ti、V、

Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Sb、Ba、Pb) を分析した。炭素成分の測定には石英繊維フィルターを用いた。専用のポンチで石英フィルターから 1cm² 紙片をくり抜き、カーボン分析計 (Sunset 社 Lab Model) を用いた熱分離・光学補正法で OC および EC を分析した (Chow et al., 2001)。昇温条件は IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments)、光学補正にはレーザー光の反射率を用いた。ブランクフィルターを 6 回分析して標準偏差を算出し、その 3 倍を各成分分析の検出下限値とした。なお、Table 2-2 に示したとおり、本研究による検出下限値は、環境省が定める目標検出下限値 (環境省, 2019b) を全て下回っていた。

4.1.3 解析対象地点

須磨に加えて、明石海峡周辺の 2 地点 (林崎と垂水) の観測データを解析の対象とした。林崎 (HA) は、海岸線から約 0.5 km 北側に、明石海峡の中心から約 5.6 km 北西に位置している。垂水 (TA) は、海岸線から約 0.2 km 北側に、明石海峡の中心から約 4.2 km 北に位置している (Fig. 4.1)。林崎及び垂水、須磨の観測地点周辺には、周辺の道路を走行する自動車以外には目立った発生源はない。なお、林崎と垂水の観測データは、明石市と神戸市とが実施したものである。観測方法は、環境省の PM_{2.5} 成分測定マニュアルに基づいており、筆者らの観測と、期間、方法ともに同等である。

また、観測データと前駆ガス状物質との関係を解析するため、解析対象地点周辺の一般大気観測局の SO₂ の 1 時間測定データを用いた。SO₂ の観測地点は Fig.4.1 に示した。

Table 4-1 Sampling period for each collection

Year	Season	Start date	End date
2016	Winter	20-Jan	3-Feb
	Spring	6-May	20-May
	Summer	21-Jul	4-Aug
	Autumn	20-Oct	3-Nov
2017	Winter	19-Jan	2-Feb
	Spring	10-May	24-May
	Summer	20-Jul	3-Aug
	Autumn	19-Oct	2-Nov

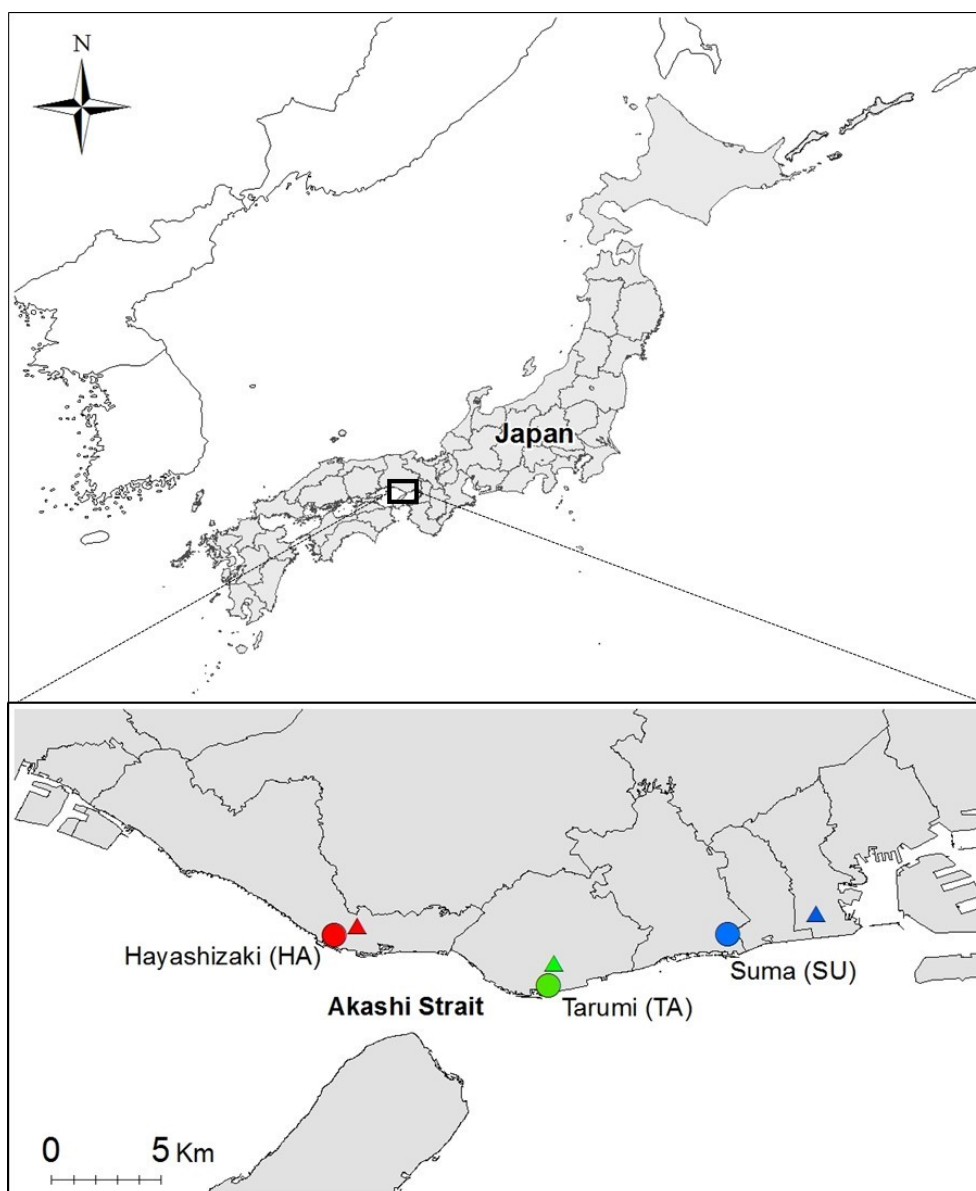


Fig. 4.1 Distribution of the PM_{2.5} sampling and the meteorological or precursor gas observation sites. Circles show PM_{2.5} sampling and meteorological observation sites. Triangles show precursor gas observation sites near the PM_{2.5} sampling sites (red triangle is Oji, green triangle is Tarumi, blue triangle is Hyogo-Nanbu). Since meteorological observation was not performed at a PM_{2.5} sampling site in Suma, meteorological observation data of the observation site of precursor gas (Hyogo-Nanbu) was used.

4.1.4 発生源解析及び気象解析

発生源解析には、EPA-PMF5.0 (Norris et al., 2014) による PMF 法を適用した。解析には、林崎及び垂水、須磨の 3 地点における合計 335 サンプルを、ひとつのデータセットとして解析に投じた。解析対象の 3 地点は、林崎から須磨までの直線距離が 15 km という狭い範囲にあり、ほぼ同じ発生源の影響を受けていると考えられるため、3 地点のデータをひとつのデータセットとして解析に投じて問題はないと考えられる (Pandolfi et al., 2011)。不確実性データには方法検出下限値を用い、不確実性の変動率は 15%とした。最適な解を得るために、因子数を 3 から 12 の範囲で、 F_{peak} 値を 1.0 から -1.0 の範囲で変化させ、結果を検証した。また、PMF による推計値と観測値との相関係数が 0.5 未満の成分は、解析時の重み付けを weak に調整し直して、再度解析を繰り返した。その結果、最適な因子数は 7、 F_{peak} 値は -0.1 となった。EPA-PMF5.0 に組み込まれている誤差評価ツールである DISP と BS により最終解を評価したところ、DISP では因子交換はなく、BS では全ての因子が 99% 以上で各因子にマッピングされたため、最終解は安定且つ堅牢な解であるといえる。

発生源因子の寄与濃度に対する気象条件の影響を解析するため、観測地点周辺の 16 方位風向・風速データ (風速 1 m/s 未満の CALM 値は除く) を用いて CBPF 解析 (Uria-Tellaetxe and Carslaw, 2014) を行った。風向・風速の観測地点は Fig.4.1 に示した。

観測地点への空気塊の流入経路の影響を調べるため、季節ごとに後方流跡線によるクラスター解析を行った。後方流跡線は、HYSPLIT モデルにより、NCEP/GDAS の $1^{\circ} \times 1^{\circ}$ 解像度の気象データを用いて作成した。三次元法により、須磨の観測地点上空 1,500m を起点として 1 時間ごとに 72 時間遡及した。後方流跡線のクラスター解析は、オープンソースソフトウェアの TrajStat (Wang et al., 2009) により行った。

4.2 輻輳海域周辺の PM_{2.5} の成分濃度

Table 4-2 に、季節別の PM_{2.5} 濃度及び化学成分濃度の概要を示す。林崎及び垂水、須磨の全期間の平均 PM_{2.5} 濃度は、それぞれ 13.6 µg/m³、12.5 µg/m³、11.0 µg/m³であった。これらは、日本の PM_{2.5} の年平均値に対する環境基準である 15 µg/m³ よりも低かった。また、2016 年度及び 2017 年度における全国の年平均濃度は、一般局でそれぞれ 11.9 µg/m³、11.6 µg/m³、自排局で 12.6 µg/m³、12.5 µg/m³ であり（環境省, 2018, 2019a）、解析対象の 3 地点の PM_{2.5} 濃度は、それらと同程度か僅かに高い濃度レベルであった。季節別の PM_{2.5} 濃度は、すべての地点で春 > 冬 > 夏 > 秋の順で高かった。日本では、春に偏西風が卓越するため、中国を含むアジアの陸域からの大気汚染物質の移流が増加し、PM_{2.5} 濃度が高くなる傾向がある（Wang and Ogawa, 2015）。また、PM_{2.5} 濃度の日平均値の各地点間の相関係数は 0.95（林崎 vs 垂水）、0.96（林崎 vs 須磨）、及び 0.97（垂水 vs 須磨）であり、全地点間で強い正の相関関係（全て p < 0.01）を示したため、本解析対象地点における PM_{2.5} 濃度が同一の要因により濃度変動していると考えられる。

化学成分については、全地点で SO₄²⁻濃度が最も高く、次いで OC 濃度が高かった。さらに、NH₄⁺濃度も高く、SO₄²⁻濃度との強い正の相関関係がみられたことから（林崎：r² = 0.77、垂水：r² = 0.77、須磨：r² = 0.86）、(NH₄)₂SO₄ または (NH₄)HSO₄ が、解析対象地点における PM_{2.5} の主要成分であると考えられる。Table 4-2 に、SO₄²⁻/NH₄⁺の当量比を示す。SO₄²⁻/NH₄⁺の当量比は、夏に最も高く、冬に最も低かった。特に、夏の SO₄²⁻/NH₄⁺の当量比は 1.0 よりも高く、NH₄⁺に対して SO₄²⁻が過剰であった。そのため、NH₄⁺は SO₄²⁻を完全に中和して (NH₄)₂SO₄ を形成させるのに十分ではなく、夏には (NH₄)HSO₄ が形成されていた可能性がある。なお、測定された SO₄²⁻の一部は、二次粒子ではなく硫酸塩水和物などの船舶排出物によって一次粒子として直接排出されることを考慮する必要がある（Agrawal et al., 2008a）。対照的に、夏を除くすべての季節で、SO₄²⁻に対して NH₄⁺が過剰であった。特に冬にその傾向が強かったため、気温の低下により、NH₄NO₃ の形成が促進されたと考えられる。

Fig. 4.2 に、須磨上空 1,500 m を起点とする後方流跡線のクラスター解析結果を示す。本解析では、大気汚染物質の長距離輸送の影響を評価するため、大気境界層の上層を起点とする後方流跡線を使用した。後方流跡線は、冬には 3 つ、春には 4 つ、夏には 3 つ、秋に 5 つのクラスターに分割された。クラスター解析の結果、冬と秋には中国を起源とする後方流跡線の割合が高かったが、春には太平洋側を起源とする後方流跡線の割合が増加し、夏には、

中国を起源とする後方流跡線の割合がさらに低くなった。日本周辺の大気は偏西風の影響を受けやすいため、中国を含むアジア大陸からの大気汚染物質の長距離輸送が頻繁に観測される (Wang and Ogawa, 2015)。特に、偏西風帯域が南寄りになる秋から春にかけてその傾向が強まる。対照的に、夏は太平洋高気圧の発達により、偏西風帯域が北寄りに押し上げられ、アジア大陸からの大気汚染物質の長距離輸送の影響は小さくなる。仮に $PM_{2.5}$ 濃度の変動がアジア大陸からの長距離輸送によってのみ支配される場合、 $PM_{2.5}$ 濃度は冬に最も高くなると推測されるが、本解析では春に最も高かった (Table 4-2)。そのため、解析対象地点における $PM_{2.5}$ 濃度は、大陸規模な長距離輸送だけでなく、観測地点周辺の発生源等のローカルな影響によって濃度が増加している可能性がある。

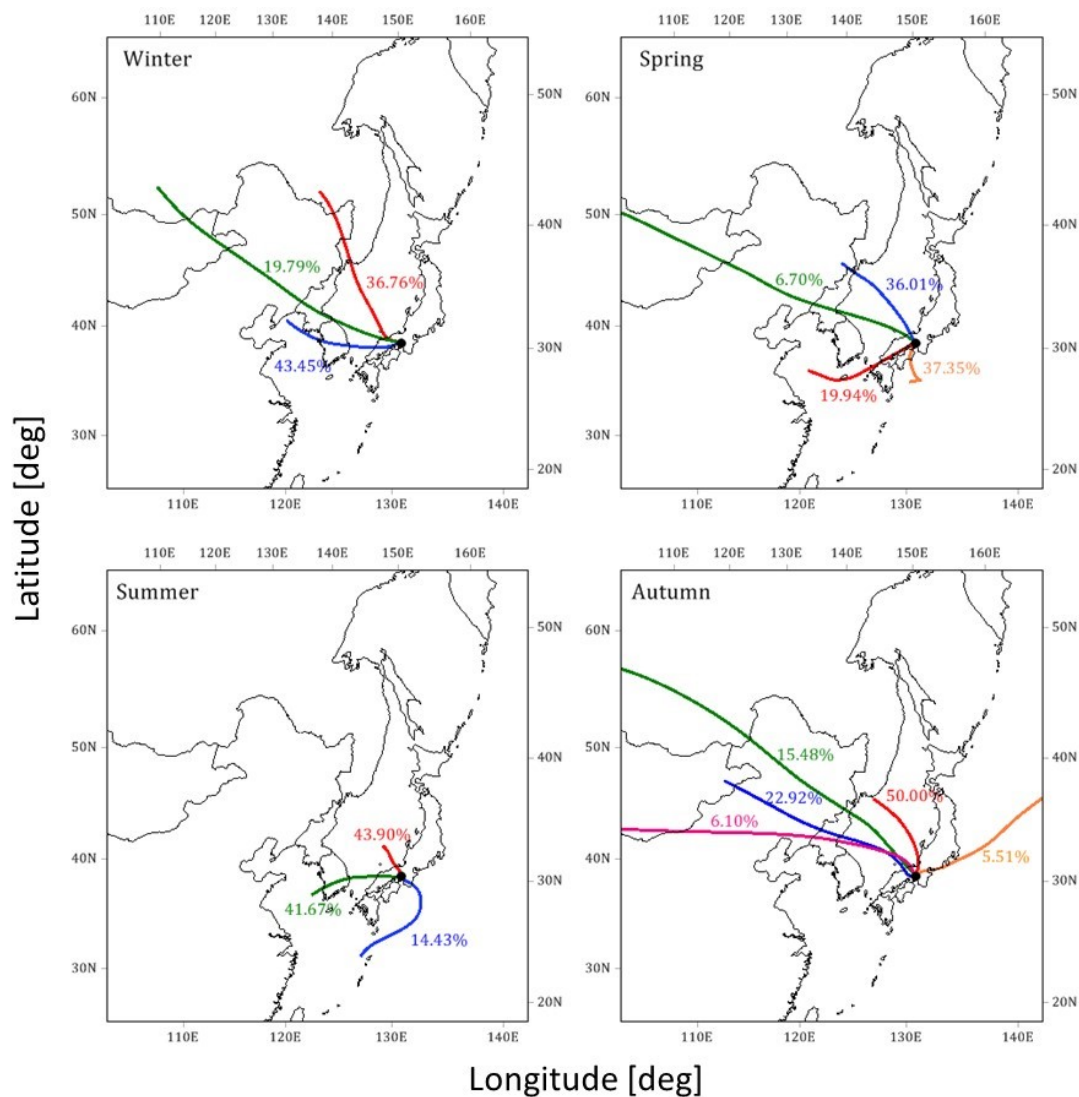


Fig. 4.2 Cluster mean trajectories during the sampling period at Suma

Table 4-2 Summary statistics for concentrations of PM_{2.5} and its main chemical components

Species	Hayashizaki (HA)					Tarumi (TA)					Suma (SU)				
	Winter	Spring	Summer	Autumn	entire period	Winter	Spring	Summer	Autumn	entire period	Winter	Spring	Summer	Autumn	entire period
PM _{2.5} (µg m ⁻³)	14.8	16.1	12.1	11.3	13.6	14.4	14.8	10.8	10.2	12.5	11.8	13.1	10.3	8.9	11.0
Cl ⁻	0.32	0.06	0.02	0.13	0.14	0.19	0.03	0.02	0.09	0.08	0.16	0.03	0.05	0.06	0.08
NO ₃ ⁻	2.22	1.01	0.10	0.87	1.07	2.20	0.34	0.09	0.51	0.78	1.77	0.49	0.08	0.41	0.69
SO ₄ ²⁻	3.78	4.98	5.06	1.82	3.89	3.74	4.61	4.50	1.75	3.65	3.72	4.42	4.39	1.82	3.58
Water soluble ions (µg m ⁻³)	0.15	0.14	0.14	0.18	0.15	0.15	0.16	0.15	0.18	0.16	0.11	0.10	0.13	0.13	0.12
Na ⁺	2.24	2.15	1.66	0.82	1.72	2.10	1.71	1.48	0.69	1.49	1.79	1.68	1.45	0.67	1.39
NH ₄ ⁺	0.13	0.08	0.07	0.14	0.11	0.11	0.07	0.06	0.12	0.09	0.10	0.08	0.05	0.12	0.09
K ⁺	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
Mg ²⁺	0.06	0.06	0.04	0.05	0.05	0.05	0.08	0.04	0.04	0.05	0.03	0.05	0.05	0.03	0.04
Ca ²⁺	28.5	96.7	10.6	24.1	40.5	30.3	98.6	14.1	24.9	42.0	18.8	80.7	13.1	14.4	31.7
Al	2.87	6.35	1.17	3.80	3.59	4.00	6.89	1.86	3.65	4.10	2.08	5.20	1.33	1.94	2.64
Ti	2.75	15.2	15.9	2.46	8.96	4.16	16.4	17.2	2.98	10.2	3.29	12.6	14.6	2.85	8.34
V	1.23	1.45	0.73	1.10	1.13	1.34	0.82	0.63	1.04	0.96	0.96	0.89	0.67	0.87	0.85
Cr	7.83	6.54	2.10	6.45	5.80	7.55	6.49	2.51	5.41	5.49	5.06	6.34	2.30	4.82	4.63
Mn	108	135	35.3	88.3	92.5	181	200	74.6	167	156	78.4	127	44.0	71.5	80.2
Fe	1.76	4.85	4.49	1.49	3.12	2.05	4.88	5.17	1.28	3.35	1.50	4.00	4.15	1.13	2.70
Inorganic elements (ng m ⁻³)	3.38	2.41	1.33	3.46	2.67	6.88	4.55	3.00	5.88	5.08	2.80	2.45	1.53	1.85	2.16
Cu	33.4	27.6	12.3	26.8	25.3	31.0	24.1	15.9	18.9	22.5	19.0	17.2	9.7	11.4	14.3
Zn	1.35	1.38	0.56	0.81	1.03	1.39	1.13	0.52	0.77	0.95	0.86	0.90	0.40	0.51	0.67
As	0.85	0.69	0.36	0.73	0.66	1.06	0.79	0.54	0.85	0.81	0.55	0.56	0.38	0.45	0.49
Sb	2.58	2.88	1.52	2.13	2.29	5.87	4.98	3.77	5.31	4.98	1.77	2.31	2.16	1.65	1.97
Ba	10.1	7.80	2.51	7.18	6.98	8.82	6.64	2.76	7.61	6.46	5.91	6.01	2.85	4.33	4.77
Pb	3.01	3.06	2.48	3.20	2.95	2.94	3.27	3.25	3.03	3.12	2.45	3.40	3.42	2.94	3.05
OC	1.17	0.80	0.64	0.74	0.84	1.27	1.01	0.66	0.94	0.97	0.73	0.77	0.56	0.64	0.67
EC	1.5	3.3	4.0	1.4	2.5	2.0	3.4	3.8	1.9	2.8	2.0	3.4	3.7	3.0	3.0
V/Ni ratio	0.64	0.87	1.14	0.83	0.87	0.67	1.02	1.14	0.95	0.95	0.78	0.99	1.14	1.02	0.98
SO ₄ ²⁻ /NH ₄ ⁺ equivalent ratio															

4.3 船舶から排出される指標元素の特徴

解析対象地点は、輻輳海域（明石海峡）に近いので、船舶排出の影響を受けやすいと考えられる。林崎及び垂水、須磨の全期間における V 濃度の平均値は、それぞれ 8.96 ng/m³、10.2 ng/m³、8.34 ng/m³であった。また、同様に Ni 濃度の平均値は、それぞれ 3.12 ng/m³、3.35 ng/m³、2.70 ng/m³であった。日本の工業地域周辺において 2010 年から 2012 年にかけて観測された PM_{2.5} 中の V 濃度及び Ni 濃度の平均値は、それぞれ 3.2 ng/m³ および 3.7 ng/m³ であったと報告されている (Nakatsubo et al., 2014)。また、日本の都市部（名古屋、大阪、神戸）を含む西日本において 2013 年に観測された PM_{2.5} 中の V 濃度及び Ni 濃度の平均値は、それぞれ 4.50 ng/m³ および 3.59 ng/m³ であった (Uranishi et al., 2017)。本研究の Ni 濃度はこれらの報告値に類似していたが、V 濃度は 2 倍以上の高い値を示した。Tao et al. (2017) は、中国広東省の珠江デルタ地域周辺において 2014 年に観測された PM_{2.5} 中の V 濃度が、沿岸部で 12 ng/m³、内陸部で 9 ng/m³ であったと報告しており、本研究の V 濃度に近かった。珠江デルタ地域には全世界の港湾取扱貨物量上位 10 港のうち 3 港が存在しているため (2010 年時点)、周辺の大気環境に対する船舶の排出の影響は大きいと予想される (Tao et al., 2017)。本研究の V 濃度は、中国の大規模な港湾周辺の観測結果に近かったため、日本の沿岸地域でも船舶排出の影響が強いと考えられる。前述のように、解析対象地点周辺に大規模な港湾はないが、明石海峡では狭小な海域を多くの船舶が往来しているため (800 隻/日、高ら, 2013)、V 濃度が非常に高かったと考えられる。Pandolfi et al. (2011) は、2003 年から 2007 年にかけてジブラルタル海峡のアルヘシラス湾で観測された PM_{2.5} 中の V 濃度が 16-21 ng/m³ であり、非常に高かったと報告している (Pandolfi et al., 2011)。したがって、PM_{2.5} に及ぼす船舶排出の影響は、港域地域だけでなく輻輳海域周辺でも重要であると考えられる。

Table 4-2 に、V と Ni の濃度比 (V/Ni 比) を示す。先行研究によれば、V/Ni 比が 2.5 から 5 の範囲にある場合、その地点の V および Ni は船舶排出の典型的な指標として使用される (Mueller et al., 2011; Moldanová et al., 2013; Zhao et al., 2013; Viana et al., 2009; Ivošević et al., 2016)。また、V/Ni 比は、異なる燃料種及び使用条件により船舶から直接排出される排気ガスを検査したところ、2.3 から 4.5 の範囲であったと報告されている (Nigam et al., 2006; Agrawal et al., 2008a,b)。本研究では、全期間における V/Ni 比の平均値は、林崎で 2.5、垂水で 2.8、須磨で 3.0 であった。また、春と夏の V/Ni 比は船舶から放出される V/Ni 比の範囲にあり、秋と冬の V/Ni 比は須磨を除いてその範囲よりも低かった。Fig.

4.3 に、V 濃度と Ni 濃度の散布図を示す。全地点で V 濃度と Ni 濃度との間に強い正の相関関係がみられたため（林崎： $r^2=0.82$ 、垂水： $r^2=0.87$ 、須磨： $r^2=0.82$ ）、解析対象地点では V と Ni が同様の発生源から排出されていると考えられる。なお、Ivošević et al. (2016) は、船舶排ガス中の V 濃度と Ni 濃度との間に非常に強い相関関係がみられたと報告している（Ivošević et al., 2016）。さらに、V/Ni 比は、北風では低く、南風では高かった（Fig. 4.4）。林崎、垂水、須磨の南風（ $112.5^\circ \sim 247.5^\circ$ ）の V/Ni 比の平均値は、それぞれ 3.2、3.3、3.2、北風（ $270^\circ \sim 90^\circ$ ）の V/Ni 比の平均値は、それぞれ 2.2、2.4、2.7 であった。解析対象地点の南側は海であり、前述のとおり明石海峡は狭小な海域に船舶の交通が集中する輻輳海域である。また、解析対象地点と海の間には、重油を燃料として使用する固定発生源ない。従って、解析対象地点における PM_{2.5} 中の V と Ni は、船舶排出のよい指標であると考えられる。

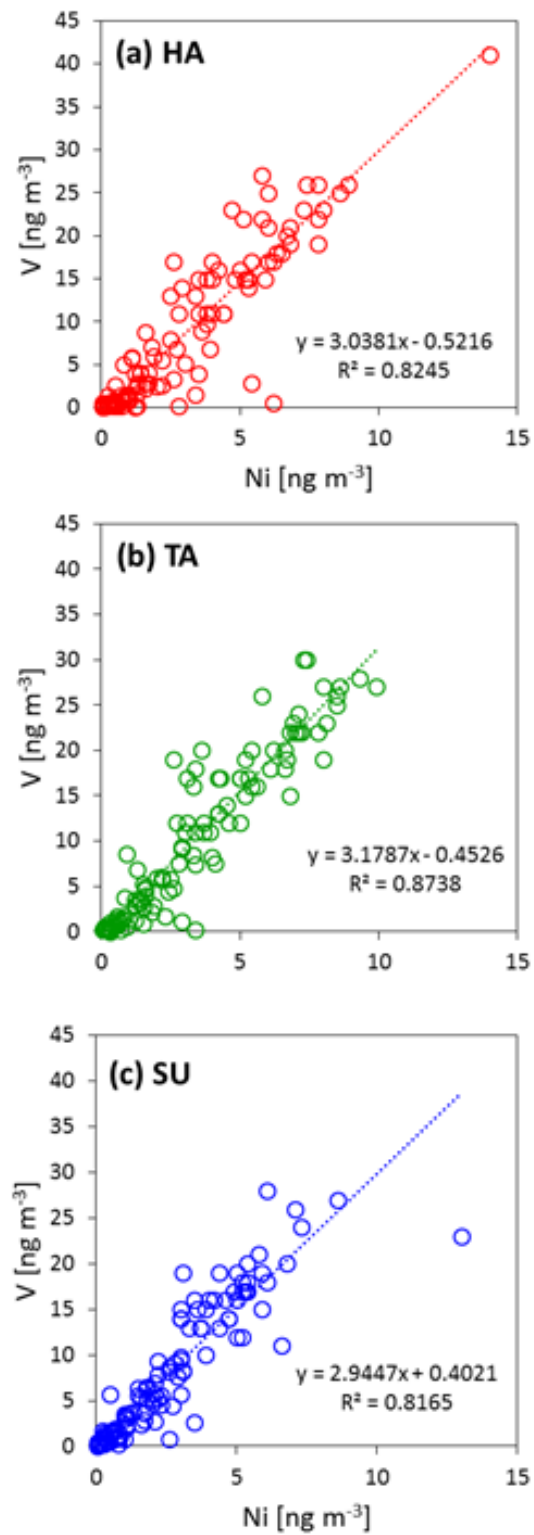


Fig. 4.3 Scatter plots of vanadium (V) and nickel (Ni) in Hayashizaki (HA), Tarumi (TA), and Suma (SU)

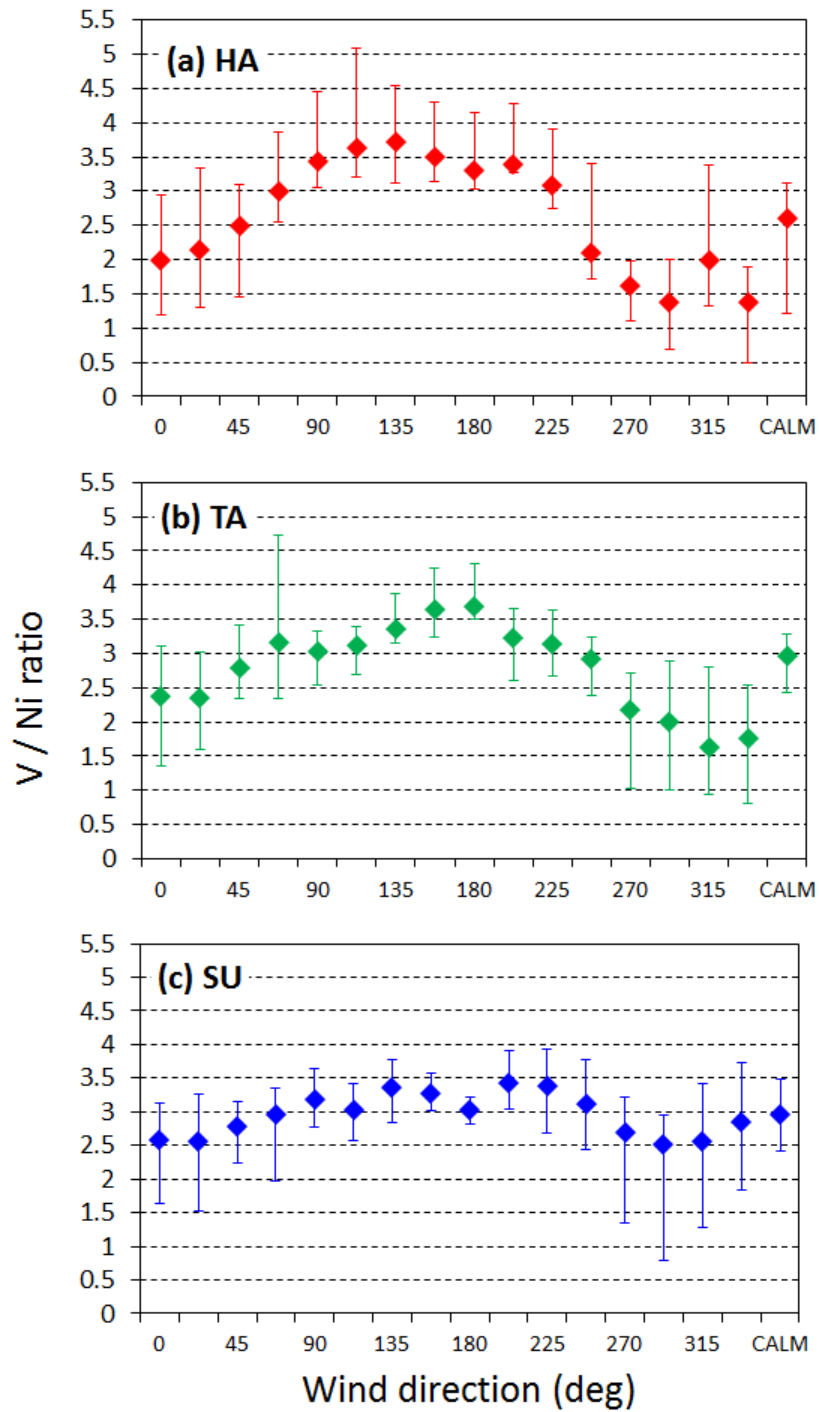


Fig. 4.4 Relationship between the V/Ni ratio and wind direction at Hayashizaki (HA), Tarumi (TA), and Suma (SU). Diamonds represent the average values, and whiskers represent the interquartile ranges.

4.4 PMF モデルによる発生源寄与率の推定

PMF 解析では、(1) 土壌、(2) 船舶排出、(3) 工業系粉じん、(4) 道路交通、(5) 海塩、(6) 石炭燃焼由来硫酸塩、(7) 半揮発性粒子を表すと考えられる 7 つの因子が抽出された。これらの発生源プロファイルを図 4.5 に、季節別の平均因子寄与濃度を図 4.6 に示す。

第 1 因子は Al と Ti の負荷が高かった (Fig.4.5)。一般的に Al と Ti は、土壌性ダストの典型的な化学成分である (Zhang et al., 2014)。さらに、この因子は 2016 年 5 月 7~8 日に高濃度になった。この期間、日本の広い地域で黄砂が観測されており (気象庁, 2016)、第 1 因子は黄砂などの土壌由来であることが説明できる。土壌の季節的寄与は、全ての地点で春に最も高かった。林崎、垂水、須磨における土壌の平均因子寄与濃度は、それぞれ $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\text{PM}_{2.5}$ の 3.8%)、 $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (4.7%)、 $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (3.7%) であった。

第 2 因子は V と Ni の負荷が高く (Fig.4.5)、それらの比率 (V/Ni 比 : 3.9) は、船舶排出の指標として使用される範囲にあった。そのため、4.3 で述べたように、この因子は船舶排出を表すと考えられる。4.1 で述べたように、船舶の燃料として V 含有率の低いディーゼルオイル (DO) が使用される場合もある (Wu et al., 2018)。それにも関わらず、V の負荷量の大部分が第 2 因子に割り当てられたことは、第 2 因子が HFO 等の V 含有率の高い燃料を使用する船舶排出の影響を表していることを強く支持している。また、この因子では、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、および OC が $\text{PM}_{2.5}$ 濃度に寄与する重要な成分となっている (Fig.4.5)。これは、船舶に使用される燃料の硫黄含有量がまだ高いため、船舶から排出される粒子において SO_4^{2-} が有意であることを示唆している。船舶排出の季節的寄与は、全ての地点で夏に最も高く、次いで春に高かった。この傾向は V 濃度の季節性と一致している。林崎、垂水、須磨における船舶排出の平均因子寄与濃度は、それぞれ $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\text{PM}_{2.5}$ の 17.3%)、 $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (21.4%)、 $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (20.5%) であった。

第 3 因子は、Cr、Mn、Zn、Pb などの重金属成分の負荷が高いため (Fig.4.5)、工業系粉じんを表す因子として解釈された。工業系粉じんの季節的寄与は、全ての地点で夏に最も低かったが、他の季節の傾向は地点によって異なっていた。林崎、垂水、須磨における工業系粉じんの平均因子寄与濃度は、それぞれ $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\text{PM}_{2.5}$ の 9.6%)、 $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (8.5%)、 $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (8.3%) であった。

第 4 因子は、Ba、Cu、Sb 等のブレーキパッドの摩耗で生じる金属成分の大部分 (Iijima et al., 2007) と、中程度の EC および OC が含まれていたため (Fig.4.5)、道路交通を表す因子として解釈された。この因子の寄与濃度を平日 (月曜日~金曜日) と休日 (土曜日、日

曜日)とで比較すると、全ての地点で休日よりも平日で高く、第4因子が道路交通を表す因子であることを強く支持している。林崎、垂水、須磨における道路交通の平均因子寄与濃度は、それぞれ $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM_{2.5}の2.5%)、 $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (11.4%)、 $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (3.2%)であった。垂水の観測地点は、交通量の多い幹線道路(国道2号)の南側約4mに位置しているため、道路交通の因子寄与濃度が林崎や須磨よりも高くなったと考えられる。ただし、日本の都市部を対象としたPMF法による先行研究では、PM_{2.5}への道路交通の寄与率は約10~40%と報告されており(Nakatsubo et al., 2014, 齊藤ら, 2015, 豊永ら, 2017, Uranishi et al., 2017)、それらと比較して本研究における林崎と須磨の道路交通の寄与率は低い。本研究におけるPMF解析では、OCの観測値と推計値との相関関係が弱く($r < 0.5$)、OCの不確かさが3倍に設定されている。その原因は不明であるが、道路交通に対するOCの負荷が過小評価された可能性は否定できない。

第5因子は、Cl⁻、Na⁺、Mg²⁺の負荷が高かった(Fig.4.5)。Mg²⁺/Na⁺の当量比は0.20であり、海水の当量比(0.23~0.24)に近い(Keene et al., 1986)。そのため、第5因子は海塩を表す因子として解釈された。一方でCl⁻/Na⁺当量比は0.19であり、海水中の当量比(1.16-1.17)よりも低いので、NH₄NO₃等による海塩の塩素損失の影響が示唆される(Perrone et al., 2013)。また、第5因子にはOCとECの負荷がみられたことから、燃焼系を表す因子の混在がみられ、さらに第5因子の季節的寄与は全ての地点で冬と秋に高かった。一般的に、バイオマス燃焼を表す因子は、寒冷期に寄与濃度が高くなると報告されており(Sahu et al., 2011)、第5因子へのバイオマス燃焼の混在が示唆される。林崎、垂水、須磨における海塩の平均因子寄与濃度は、それぞれ $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM_{2.5}の15.0%)、 $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (15.9%)、 $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (14.0%)であった。

第6因子は、SO₄²⁻とNH₄⁺の負荷が高く(Fig.4.5)、さらに、この因子のイオンバランス(AnionとCationとの当量比)は0.95であったため、第6因子は(NH₄)₂SO₄の寄与を表す因子として解釈された。(NH₄)₂SO₄は大気中で長時間安定しているため長距離輸送される。また、この因子には、As、Pb、OC、およびECの負荷がみられた。大気中の粒子に含まれるAsは主に石炭燃焼に由来するため(Mastalerz et al., 2004)、第6因子は石炭燃焼に由来し、且つ長距離輸送される(NH₄)₂SO₄(石炭燃焼由来硫酸塩)を表す因子であると解釈された。第6因子の季節的寄与は、全地点で冬に最も高かった。中国では、石炭燃焼が原因で生じる大気汚染は、特に冬に深刻である(Ma et al., 2017)。また、Fig. 4.2に示すように、冬には中国からの空気塊の流入が多い。したがって、この因子は中国からの長距離輸送を表すと考えられる。林崎、垂水、須磨における石炭燃焼由来硫酸塩の平均因子寄与濃度は、それぞれ $4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM_{2.5}の36.2%)、 $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (32.5%)、 $4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (36.0%)であった。

第7因子は、 NO_3^- と Cl^- の負荷が支配的で (Fig.4.5)、さらに、この因子のイオンバランスは0.92であった。そのためこの因子は、 HN_4Cl と HN_4NO_3 の寄与を表すと考えられる。また、この因子は、気温が低い季節（秋と冬）に高くなる傾向を示したため、半揮発性粒子を表す因子であると解釈された。林崎、垂水、須磨における半揮発性粒子の平均因子寄与濃度は、それぞれ $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\text{PM}_{2.5}$ の10.2%)、 $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (6.6%)、 $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (7.1%)であった。

近年、我が国で行われたPMF法による $\text{PM}_{2.5}$ 発生源解析結果では (Nakatsubo et al., 2014, 齊藤ら, 2015, 豊永ら, 2017, Uranishi et al., 2017)、報告によって大きく異なるが、土壌の寄与率は3.5~12.7%、重油燃焼（船舶排出を含む）の寄与率は3.8~18.4%、工業系粉じんの寄与率は5.7~7.8%、道路交通の寄与率は12.1~39.9%、海塩の寄与率は3.8~17.3%、硫酸塩（二次生成）の寄与率は19.8~45.5%、半揮発性粒子（ NO_3^- と Cl^- ）の寄与率は2.9~15.1%であり、本研究で得られた発生源因子の平均寄与率は、船舶排出と道路交通を除きこれらの範囲内であった。

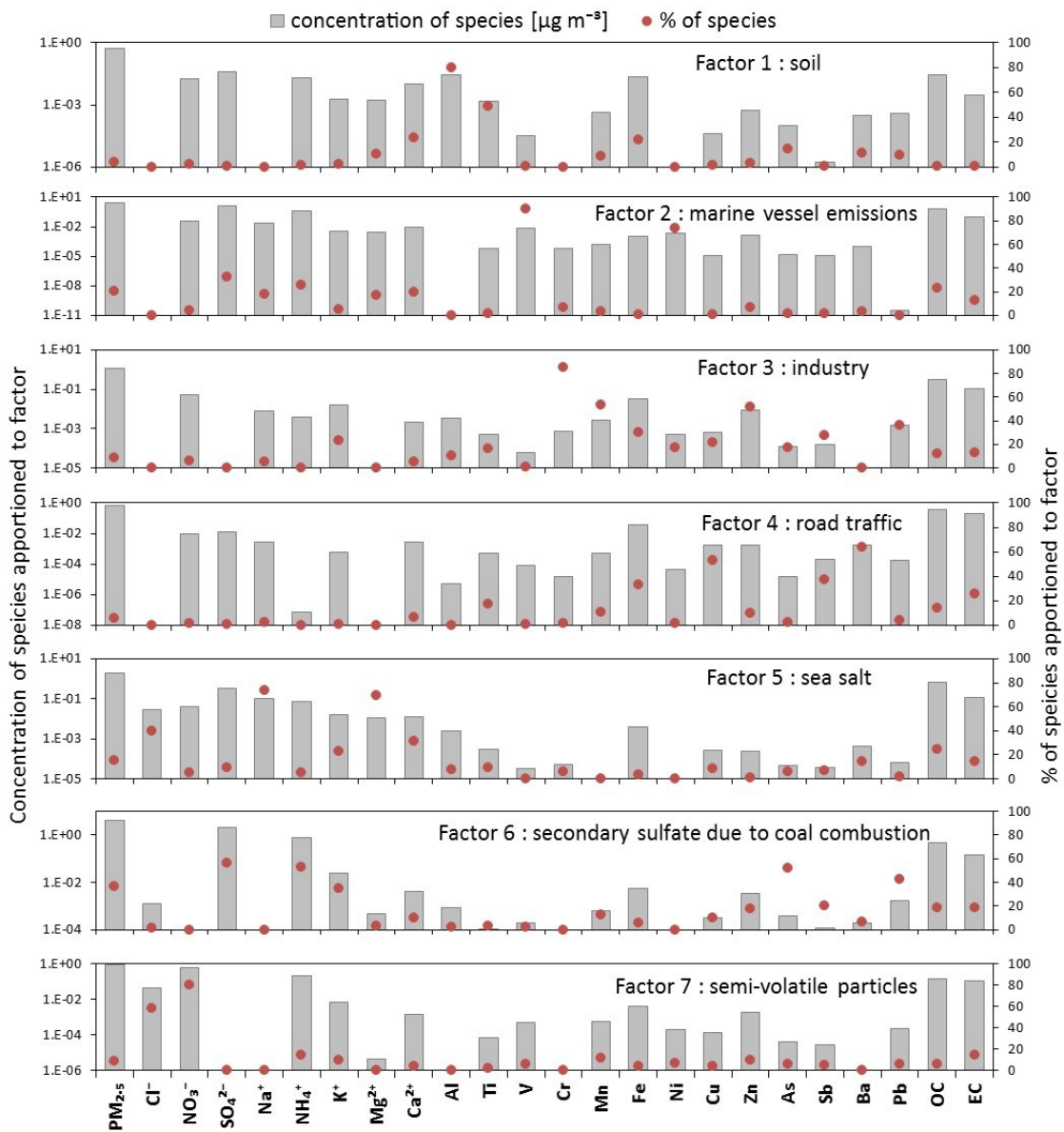


Fig. 4.5 PMF-resolved source profiles. The bars represent the concentrations of species, and the dots represent the contribution apportioned to factors.

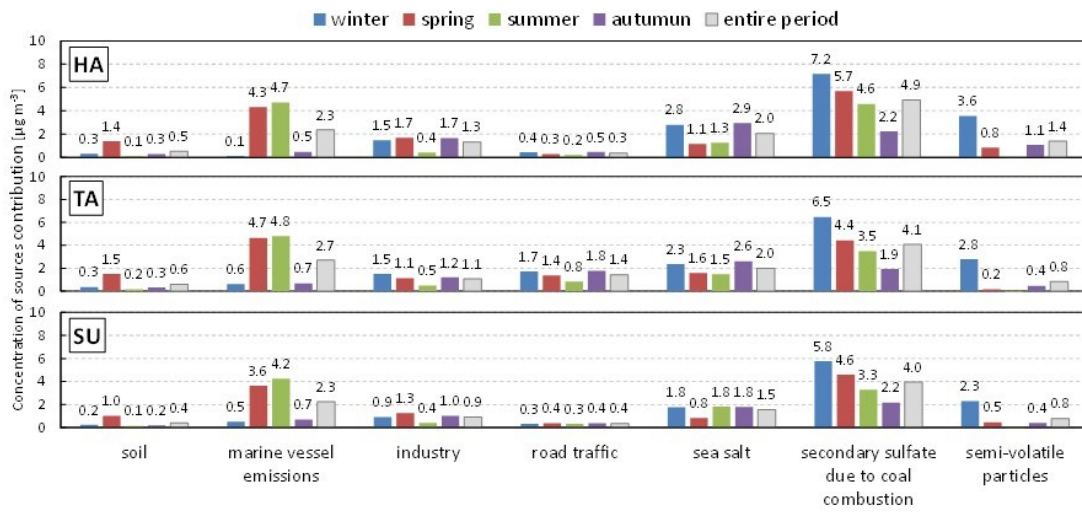


Fig. 4.6 Concentration of source contributions at Hayashizaki (HA), Tarumi (TA), and Suma (SU)

4.5 船舶排出寄与率の評価

全ての観測地点で、石炭燃焼由来硫酸塩の寄与濃度が最も高く、次いで船舶排出の寄与濃度が高かった。これらの因子の発生源プロファイルでは SO_4^{2-} の負荷が高いため (Fig. 4.5)、これらの発生源に由来する $\text{PM}_{2.5}$ の主要成分は SO_4^{2-} である。Fig. 4.7 に、石炭燃焼由来硫酸塩及び船舶排出の寄与濃度、 SO_2 濃度の、林崎、垂水、須磨における CBPF プロットを示す。一般的に、大気中の SO_4^{2-} 等の二次生成粒子は、 SO_2 等のガス状の前駆物質の変換に起因する (Huang et al., 2017)。船舶排出と SO_2 の CBPF プロットは、全ての観測地点でほぼ同様の CBPF プロットを示した。船舶排出と SO_2 の CBPF 値は、南東から南西の風向で高かったのに対し、石炭燃焼由来硫酸塩の CBPF 値は、南西から西の風向で高かった。従って、船舶排出と SO_2 は同一の発生源の影響を受けているが、石炭燃焼由来硫酸塩はこれらとは異なる発生源の影響を受けていると考えられる。前述 (4.4) のとおり、船舶排出は明石海峡を航行する船舶排出の影響を受け、石炭燃焼由来硫酸塩は、中国からの長距離輸送の影響を受けていると考えられる。これらの因子の CBPF プロットの差異は、観測地点とこれらの発生源との距離の差を表していると考えられる。さらに、 SO_2 と船舶排出が同様の CBPF プロットを示したことは、船舶排出に寄与する SO_4^{2-} が一次粒子であることを示唆しており、船舶から排出される硫酸水和物である可能性を強く支持している。

各発生源の平均因子寄与率を Table 4-3 にまとめる。先行研究では、ヨーロッパの沿岸地域の $\text{PM}_{2.5}$ に対する船舶排出の寄与率は 7~14% と報告されている (Viana et al., 2014)。また、近年の中国珠江デルタ周辺地域の $\text{PM}_{2.5}$ に対する船舶排出の寄与率は 17% 以上と報告されている (Tao et al., 2017)。これらの報告と比較して、本研究の $\text{PM}_{2.5}$ に対する船舶排出の寄与濃度は低いものの寄与率としては高い。日本の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度は、固定発生源や自動車からの大気汚染物質の排出削減が進むにつれて減少しており、また、中国からの大気汚染物質の長距離輸送も減少しているため (鶴野ら, 2017)、大気汚染物質の削減対策が遅れている船舶排出の寄与率が相対的に増加している可能性がある。特に、船舶の交通が集中する輻輳海域周辺では、船舶排出が $\text{PM}_{2.5}$ の主要な発生源になっていると考えられる。

2020 年 1 月から、海洋汚染防止条約 (MARPOL 73/78) に基づき、船用燃料油中の硫黄含有量の上限値が規制強化され、一般海域においても現行の 3.5% から 0.5% へと強化される (IMO, 2016)。そのため、2020 年以降は船舶からの大気汚染物質の排出量の減少が見込まれている。実際に、サンフランシスコ湾での船用燃料油中硫黄含有量の削減 (2.4% から 1.5% 以下へ強化) の効果を調べた研究では、規制強化後には沿岸地域の SO_2 及び $\text{PM}_{2.5}$ 濃

度、PM_{2.5}中のV濃度が大きく低下したと報告されている (Tao et al., 2013)。2020年1月に開始される船用燃料油中硫黄含有量の削減はさらに大きいため、日本の沿岸地域における大気汚染物質のさらなる低下が期待される。

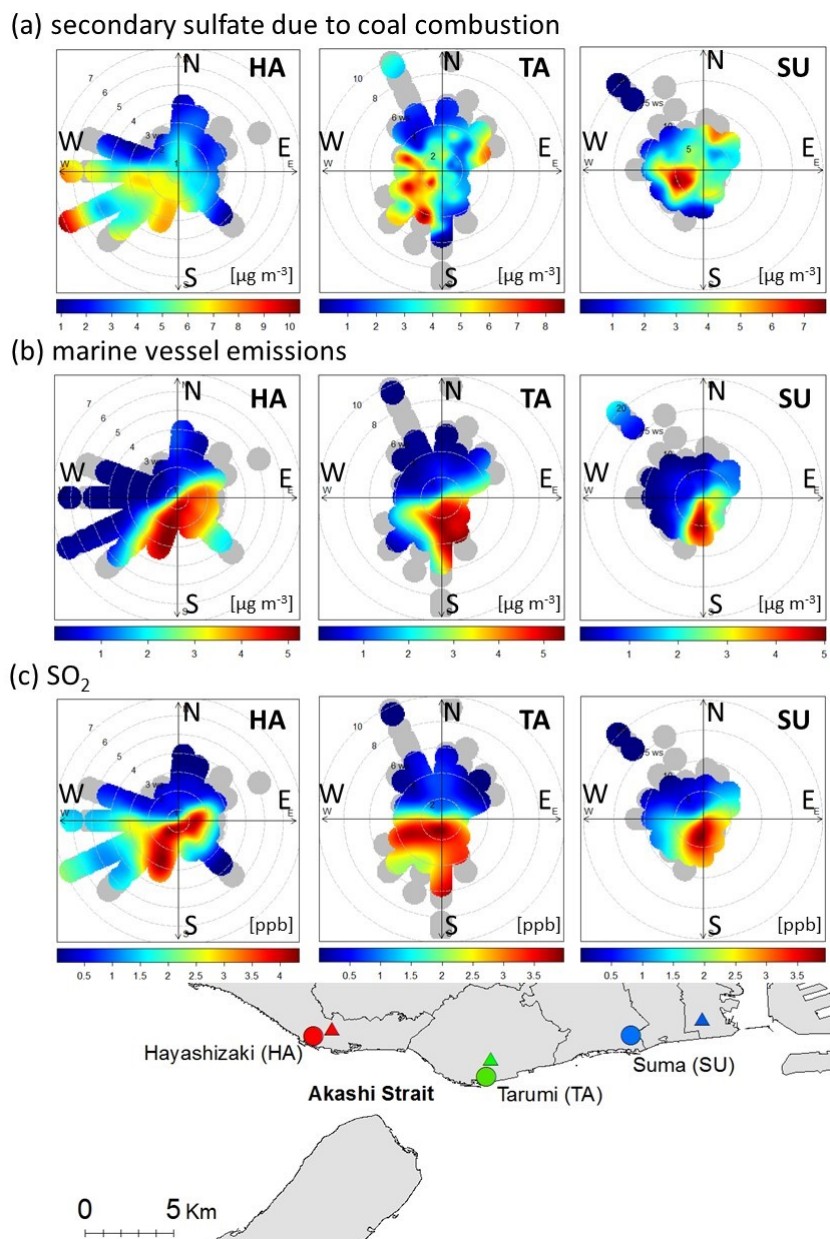


Fig. 4.7 Conditional bivariate probability function (CBPF) plots at Hayashizaki (HA), Tarumi (TA), and Suma (SU) of the source contribution of the secondary sulfate due to coal combustion (a), marine vessel emissions (b), and SO₂ concentrations (c). Gray points indicate wind direction-speed frequencies of less than two occurrences and are excluded from this analysis.

Table 4-3 Average contribution of sources to the PM_{2.5} mass at Hayashizaki (HA), Tarumi (TA), and Suma (SU)

Factor	Source	Contribution (%)		
		HA	TA	SU
1	Soil	3.8	4.7	3.7
2	Marine vessel emissions	17.3	21.4	20.5
3	Industry	9.6	8.5	8.3
4	Road traffic	2.5	11.4	3.2
5	Sea salt	15.0	15.9	14.0
6	Secondary sulfate due to coal combustion	36.2	32.5	36.0
7	Semi-volatile particles	10.2	6.6	7.1

4.6 まとめ

本章では、幅鞆海域（明石海峡）周辺の3地点で観測されたPM_{2.5}の成分測定結果を解析し、船舶排出の指標元素（V及びNi）の特徴を評価するとともに、PMF法による発生源解析により船舶排出の寄与率を定量的に求めた。後方流跡線のクラスター解析により、中国からの大規模な長距離輸送だけでなく、観測地点周辺の国内発生源の影響によってもPM_{2.5}濃度が高濃度になることが分かった。3地点のV濃度は、日本の工業地帯周辺や都市部のV濃度よりも高く、中国の大規模港湾周辺のV濃度に近かった。また、3地点のV/Ni比は、船舶排出の指標とみなされる範囲内にあり、海風時に高くなったため、明石海峡周辺を航行する船舶の影響を強く受けていると考えられた。PMF法により推計したPM_{2.5}に対する船舶排出の寄与濃度は2.5～2.7 µg/m³（17.3～21.4%）であり、中国からの長距離輸送の影響を表す石炭燃焼起源硫酸塩に次いで高かった。

船舶から排出される大気汚染物質を削減するため、2020年1月から船用燃料油中の硫黄含有量の上限値が現行の3.5%から0.5%へと強化される。従って、2020年以降は船舶からの大気汚染物質の排出量の減少が見込まれることから、今後の瀬戸内海沿岸部における大気環境の変化に注視する必要がある。

第5章 結論

人への健康影響が指摘され、我が国では2009年に環境基準が設定された大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）については、観測網の整備が進むに従って、その時間・空間分布の特性が明らかになってきた。2013年度から2016年度までの長期的な濃度推移の特性としては、一貫して西高東低の傾向を保ちつつ、全体的な濃度レベルは年々低下していく傾向がみられている（国立環境研究所, 2019）。特に、冬季（1～3月）は他の季節よりも低下幅が大きいことから、中国大陸からの長距離輸送の影響が低下したと考えられている（鶴野ら, 2017; Li et al., 2018）。

一方、環境省（2019a）によれば、2017年度のPM_{2.5}の年平均値の上位10測定局のうち8局を瀬戸内海沿岸部の測定局が占めており、長距離輸送の影響が低下するに伴い、瀬戸内海沿岸部でPM_{2.5}が高濃度になりやすい傾向が明らかになった。瀬戸内海沿岸部では、中国からの長距離輸送だけでなく、瀬戸内海特有の気象条件に加え、周辺工業地帯、船舶等ローカルな汚染要因が関係していると考えられ、その科学的解明が待たれている状況である。

そこで本研究では、瀬戸内海沿岸部におけるPM_{2.5}の高濃度現象を解明することを目的に、観測データを基本とした各種解析により、瀬戸内海沿岸部でPM_{2.5}が高濃度になる原因を考察するとともに、PM_{2.5}に及ぼす発生源、特に船舶排出に主眼をおいて、その影響を定量的に評価した。

第1章では、本研究の背景として、日本の大気汚染の状況やPM_{2.5}等大気中粒子状物質の物理・化学的特性や時間・空間分布の特性をまとめるとともに、本研究に関連する既往研究の状況を紹介した上で、本研究の目的及び方法、本論文の構成について述べた。

第2章では、本研究で用いた手法として、PM_{2.5}の成分測定手法及び精度管理手法を概説して注意点をまとめた。また、近年導入の進んでいる大気中粒子状物質の化学成分連続自動分析装置の測定原理を紹介し、筆者らが実施した標準測定法との比較結果を示した。加えて、成分測定データを活用して発生源を推定するレセプターモデルの一種であるPMFモデルについて、数学的取り扱いやモデルへ投じるデータセットの作成、因子（発生源）数の決定方法と解析結果の妥当性評価方法をまとめた。さらに、発生源の位置を推定するためのCPFやCBPF、後方流跡線解析等の気象解析手法の概要をまとめた。

第3章では、瀬戸内海沿岸部に位置する兵庫県神戸市において大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置（ACSA-14）により1時間単位でPM_{2.5}成分濃度を2年間連続測定し、前駆ガス状物質濃度や気象要素との比較検討を行った結果を示した。各成分濃度の解析か

ら、光学的ブラックカーボン (OBC) は、NO_x 及び直近の幹線道路を走行する大型自動車交通量と類似の日内変動を示し、大気の静穏な状況下に高濃度となりやすいことから、直近の幹線道路を走行する大型自動車の影響を強く受けていると考えられた。NO₃⁻については、大型自動車の影響が示唆されるとともに、特異的な夜間の高濃度化が冬季にみられた。水溶性有機化合物 (WSOC) は、夏季には O_x と類似の日内変動を示したことから光化学二次生成の影響を受け、冬季には大気安定化によっても濃度上昇したと考えられた。また、PM_{2.5} 質量濃度に占める割合が最も高い SO₄²⁻濃度は、SO₂ 排出量マップと風向風速データを用いた CPF 解析から、海風時に船舶からの排気ガスの影響を受けて高濃度になると考えられた。本研究から、日本の PM_{2.5} を考えるうえで中国大陸からの長距離輸送の影響は無視できないが、瀬戸内海沿岸部における PM_{2.5} 濃度の日内変動の支配要因としては、ローカルな大気汚染や局地的な気象現象の影響が強いと考えられた。鶴野ら (2017) が指摘するように、近年の中国における大気汚染対策の効果により、長距離輸送の影響はここ数年以内に急速に低下すると考えられるため、今後、より顕在化するローカルな PM_{2.5} 汚染の影響を正しく評価するためには、本研究のような 1 時間単位の成分測定データによる解析が有効である。

第 4 章では、兵庫県南部の輻輳海域 (明石海峡) 周辺の 3 地点で観測された PM_{2.5} の成分測定結果を解析し、船舶排出の指標元素 (V 及び Ni) の特徴を評価するとともに、PMF 法による発生源解析により船舶排出等の発生源寄与率を定量的に求めた。観測期間における後方流跡線のクラスター解析により、3 地点では中国からの大規模な長距離輸送だけでなく、観測地点周辺の国内発生源の影響によっても PM_{2.5} 濃度が高濃度になることが分かった。船舶排出の指標元素とされる V と Ni の濃度について、国内や海外の観測結果と比較したところ、3 地点の V 濃度は日本の工業地帯周辺や都市部の V 濃度よりも高く、中国の大規模港湾周辺の V 濃度に近かった。また、3 地点の V/Ni 比は、船舶排出の指標とみなされる範囲内にあり、加えて海風時に高くなったため、明石海峡周辺を航行する船舶の影響を強く受けていると考えられた。さらに、PMF 法により推計した PM_{2.5} に対する船舶排出の寄与濃度は 2.5~2.7 µg/m³ (寄与割合では 17.3~21.4%) であり、中国からの長距離輸送の影響を表す因子である石炭燃焼起源硫酸塩に次いで高かった。そのため、瀬戸内海沿岸部では、船舶の排気ガスが PM_{2.5} の主要な発生源であると考えられた。

本研究では、1 時間単位で長期間連続的に観測した PM_{2.5} の化学成分データの詳細な解析により、瀬戸内海沿岸部で PM_{2.5} が高濃度になる原因を考察するとともに、主要な発生源として船舶排出の寄与が重要であることを明らかにした。一方で、船舶から排出される大気汚染物質を削減するため、2020 年 1 月から船用燃料油中の硫黄含有量の上限值が現行の 3.5%

から 0.5%へと強化される。そのため、2020 年以降は船舶からの大気汚染物質の排出量の減少が見込まれ、瀬戸内海沿岸部においても PM_{2.5} 濃度の低下が期待される。今後は、船舶燃料油規制の効果を確認するため、また、瀬戸内海沿岸部における大気環境の変化を明らかにするために、引き続き PM_{2.5} 及び化学成分の観測を行い、瀬戸内海沿岸部の大気環境をより深く理解するための研究に取り組む必要がある。

参考文献

- Aikawa, M., Morino, Y., Kajino, M., Hiraki, T., Horie, Y., Nakatsubo, R., Matsumura, C., Mukai, H.: Candidates to Provide a Specific Concentration Difference for Ambient Sulfur and Nitrogen Compounds Near the Coastal and Roadside Sites of Japan, *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(9), 1-12 (2016).
- Agrawal, H., Welch, W.A., Miller, J.W., Cocker, D.R.: Emission measurements from a crude oil tanker at sea. *Environmental Science & Technology*, 42 (19), 7098-7103 (2008a).
- Agrawal, H., Malloy, Q.G.J., Welch, W.A., Miller, J.W., Cocker, D.R.: In-use gaseous and particulate matter emissions from a modern ocean going container vessel. *Atmospheric Environment*, 42 (21), 5504-5510 (2008b).
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., Hopke, P.K.: Quantifying road dust resuspension in urban environment by multilinear engine: a comparison with PMF2. *Atmospheric Environment*, 43 (17), 2770-2780 (2009).
- Ashbaugh, L.L., Malm, W.C., Sadeh, W.Z., 1985. A residence time probability analysis of sulfur concentrations at grand Canyon National Park. *Atmospheric Environment*, 19 (8), 1263-1270 (1967).
- Bae, M.-S., Schwab, J.J., Chen, W.-N., Lin, C.-Y., Rattigan, O.V., Demerjian, K.L.: Identifying pollutant source directions using multiple analysis methods at a rural location in New York. *Atmospheric Environment*, 45 (15), 2531-2540 (2011).
- Brown, S.G., Eberly, S., Paatero P., Norris G.A: Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results, *Science and Total Environment*, 518-519, 626-635 (2015).
- Carslaw, D.C., Beevers, S.D., Ropkins, K., Bell, M.C., Detecting and quantifying aircraft and other on-airport contributions to ambient nitrogen oxides in the vicinity of a large international airport. *Atmospheric Environment* 40 (28), 5424-5434 (2006).
- Carslaw, C. D., Ropkins, K.: openair - An R package for air quality data analysis, *Environmental Modelling & Software*, 27-28, 52-61 (2012).

- Carslaw, C. D., Beevers, S. D.: Characterising and understanding emission sources using bivariate polar plots and k-means clustering, *Environmental Modelling & Software*, 40, 325-329 (2013).
- Cohen, A., Brauer, M., Burnett, R., Anderson, H. R., Frostad, J., Estep, K., Balakrishnan, K., Brunekreef, B., Dandona, L., Dandona, R., Feigin, V., Freedman, G., Hubbell, B., Jobling, A., Kan, H., Knibbs, L., Liu, Y., Martin, R., Morawska, L., Pope, C. A., Shin, H., Straif, K., Shaddick, G., Thomas, M., van Dingenen, R., van Donkelaar, A., Vos, T., Murray, C.J.L., Forouzanfar, M.H.: Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015. *Lancet*. May 13; 389 (10082) 1907-1918 (2017).
- Cohen, M. and Crawford, A.: Modeling the transport and dispersion of atmospheric tracers-2018, <https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php> (2018).
- Chow, J.C., Watson, J.G., Crow, D., Lowenthal, D.H., Merrifield, T.: Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Science & Technology*, 34 (1), 23-34 (2001).
- Chow, J.C., Watson, J.G., Chen, L.W., Chang, M.C., Robinson, N.F. Trimble, D., Kohl, S.: The IMPROVE_A temperature protocol for thermal/optical carbon analysis: maintaining consistency with a long-term database, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57 (9), 1014-1023 (2007).
- Dall'Osto, M., Querol, X., Amato, F., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Chiari, M.: Hourly elemental concentrations in PM_{2.5} aerosols sampled simultaneously at urban background and road site during SAPUSS – diurnal variations and PMF receptor modelling, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 4375-4392 (2013).
- Dockery, D.W., Pope, C.A., Xiping, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris Jr., B.G., Speizer, F.E.: An association between air pollution and mortality in six US cities. *The New England Journal of Medicine*, 329, 1753-1759 (1993).
- Draxier, R.R. and Hess, G.D.: An overview of the HYSPLIT_4 modeling system of trajectories, dispersion, and deposition, *Australian meteorological magazine* 47 (4), 295-308 (1998).
- 福井哲央, 國領和夫, 馬場剛, 神成陽容: 大気汚染物質排出インベントリ－EAGrid2000-

- Japan の年次更新, 大気環境学会誌, 49 (2), 117-125 (2014).
- 福山力: 大気中での SO₂ 及び NO_x の酸化過程, 環境技術, 12 (12), 28-34 (1983).
- Galloway, J. N., Carlson, R. J., Andreae, M. O., Rodhe, H., Marston, M. S.; The Biogeochemical Cycling of Sulfur and Nitrogen in the Remote Atmosphere (Nato ASI Series), D.Reidel Publishing Co. (1985).
- Girstrap, R. A. Jr.: A colloidal nanoparticle form of indium tin oxide: system development and characterization, <https://pdfs.semanticscholar.org/5903/436787dab41ddceede1c7b138d3a56f7bf1e.pdf>. (2009).
- 高欣佳, 塩谷茂明: AIS を用いた大阪湾の船舶航行実態解析に関する研究, 土木学会トン文集 B3, (海洋開発), 69 (2), I_616-I_621 (2013).
- Harrison, R.M., Jones, A.M., Lawrence, R.G.: A pragmatic mass closure model for airborne particulate matter at urban background and roadside sites, *Atmospheric Environment*, 37 (35), 4927-4933 (2003).
- 長谷川就一, 米持真一, 山田大介, 鈴木義浩, 石井克巳, 齊藤伸治, 鴨志田元喜, 熊谷貴美代, 城裕樹, 2011年11月に関東で観測されたPM_{2.5}高濃度の解析, 49 (6), 242-251 (2014).
- Huang, X.J., Liu, Z.R., Liu, J.Y., Hu, B., Wen, T.X., Tang, G.Q., Zhang, J.K., Wu, F.K., Ji, D.S., Wang, L.L., Wang, Y.S.: Chemical characterization and source identification of PM_{2.5} at multiple sites in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 12941–12962 (2017).
- International Maritime Organization (IMO), Resolution MEPC.280 (70), <http://www.imo.org/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/Marine-Environment-Protection/> (2016).
- 飯島明宏: 入門講座 大気モデル –第5講 レセプターモデル–, 大気環境学会誌, 46 (4), A53-A60 (2011).
- Ijima, A., Tago, H., Kumagai, K., Kato, M., Kozawa, K., Sato, K., Furuta, N.: Regional and seasonal characteristics of emission sources of fine airborne particulate matter collected in the center and suburbs of Tokyo, Japan as determined by multielement analysis and source receptor models, *Journal of Environmental Monitoring*, 10 (9), 1025-1032 (2008).
- Ijima, A., Sato, K., Yano, K., Tago, H., Kato, M., Kimura, H., Furuta, N.: Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter, *Atmospheric*

- Environment, 41 (23), 4908-4919 (2007).
- Ikemori, F., Honjyo, K., Yamagami, M., Nakamura, T.: Influence of contemporary carbon originating from the 2003 Siberian forest fire on organic carbon in PM_{2.5} in Nagoya, Japan, Science of the Total Environment, 530–531, 403–410 (2015).
- 井上浩三, 曹 仁秋, 本間克典: マルチノズルカスケードインパクト(MCI)による PM_{2.5} の測定評価, 環境と測定技術, 29, 42-47 (2002).
- 板野泰之, 大原利眞, 山神真紀子, 大野隆史, 長田健太郎, 武直子, 菅田誠治: 2011 年度の連続測定結果に基づく全国的な PM_{2.5} 汚染の状況解析, 大気環境学会誌, 48 (3), 154-160 (2013).
- Ivošević, T., Orlić, I., Čargonja, M.: Fine particulate matter from ship emissions in the Port of Rijeka, Croatia. Pomorski zbornik 1, 201–212 (2016).
- 兼保直樹, 高見昭憲, 佐藤圭, 畠山史郎, 林政彦, 原圭一郎, 河本和明, 山本重一: 九州北部の離島および大都市部における PM_{2.5} 濃度の通年での挙動, 大気環境学会誌, 46 (2), 111-118 (2011).
- Kaneyasu, N., Yamamoto, S. Sato, K., Takami, A., Hayashi, M., Hara, K., Kawamoto, K Okuda, T., Hatakeyama, S.: Impact of long-range transport of aerosols on the PM_{2.5} composition at a major metropolitan area in the northern Kyushu area of Japan, Atmospheric Environment, 97, 416-425 (2014).
- 笠原三紀夫: 大気中におけるエアロゾル粒子生成, エアロゾル研究, 3 (1), 23-28 (1988).
- 環境省: 微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書, <https://www.env.go.jp/air/report/h20-01/index.html>, (2007).
- 環境省: 微小粒子状物質の国内における排出抑制策の在り方について中間とりまとめ, <http://www.env.go.jp/council/toshin/t09-h2605.pdf> (2015).
- 環境省: PM_{2.5} モニタリング体制の強化について, <https://www.env.go.jp/press/103378.html> (2017a).
- 環境省: 環境省環境研究総合推進費終了研究等成果報告書, 有機マーカーに着目した PM_{2.5} の動態把握と正値行列因子分解モデルによる発生源寄与評価 (5-1403) (2017b).
- 環境省: 平成 28 年度 大気汚染状況について, <https://www.env.go.jp/press/105288.html>, (2018).
- 環境省: 平成 29 年度 大気汚染状況について, <https://www.env.go.jp/press/106609.html>, (2019a).

- 環境省: 微小粒子状物質の成分分析 | 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル, <https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html> (2019b).
- Keene, W. C., Pszenny, A. A. P., Galloway, J. N., Hawley, M. E.: Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation, *Journal of Geophysical Research*, 91, 6647-6658 (1986).
- 気象研究所: 気象研究所技術報告第 11 号, 局地風と大気汚染物質の輸送に関する研究, https://www.mri-jma.go.jp/Publish/Technical/DATA/VOL_11/11.html (1984).
- 国土交通省: 平成 27 年度 全国道路・街路交通情勢調査, <http://www.mlit.go.jp/road/census/h27/> (2015).
- 国立環境研究所: 国環研と地環研等との第Ⅱ型共同研究「PM_{2.5}の環境基準超過をもたらす地域的/広域的汚染機構の解明」(平成 28-30 年度) 研究概要 <https://www.nies.go.jp/kenkyu/chikanken/H28-H30.pdf> (2019).
- Kim, E, Hopke, P.K., Paatero, P. and Edgerton, E.S. Incorporation of parametric factors into multilinear receptor model studies of Atlanta aerosol. *Atmospheric Environment*, 37, 5009-5021 (2003).
- Kim, E. and Hopke, P.K.: Source apportionment of fine particles in Washington D.C., utilizing temperature-resolved carbon fractions, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 54, 773-785 (2004).
- 気象庁: 2016 年黄砂観測日および観測地点の表, https://www.data.jma.go.jp/gmd/env/kosahp/kosa_table_2016.html (2016).
- 紀本英志, 植田明子, 辻本賢太, 三谷洋一, 戸矢崎保雄, 紀本岳志: 大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置の開発, *クリーンテクノロジー*, 23, 49-52 (2013).
- Li, M., Liu, H., Geng, G., Hong, C., Liu, F., Song, Y., Tong, D., Zheng, B., Cui, H., Man, H., Zhang, Q., He, K., *National Science Review*, 4 (6), 834-866 (2018).
- Ma, C., Kang, G. and Kim, K.: High Time-resolution Characterization of PM_{2.5} Sulfate Measured in a Japanese Urban Site, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 9 (4), 280-287 (2015).
- Mamoudou, I., Zhang, F., Chen, Q., Wang, P., Chen, Y.: Characteristics of PM_{2.5} from ship emissions and their impacts on the ambient air: A case study in Yangshan Harbor, Shanghai. *Science of the Total Environment*, 640-641, 207-216 (2018).
- Maykut, N.N., Lewtas, J., Kim, E. and Larson, T.V.: Source apportionment of PM_{2.5} at an urban IMPROVE site in Seattle, Washington. *Environmental Science &*

- Technology, 37 (22), 5135-5142 (2003).
- Ma, Q., Cai S., Wang, S., Zhao, B., Martin, V. R., Brauer, M., Cohen, A., Jiang, J., Zhou, W., Hao, J., Frostad, J., Forouzanfar, H. M., Burnett, T.R.: Impacts of coal burning on ambient PM_{2.5} pollution in China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 4477–4491 (2017).
- Mastalerza, M., Hower, C.J., Drbniak, A., Mardon, M.S., Lis, G.: From in-situ coal to fly ash: a study of coal mines and power plants from Indiana. *International Journal of Coal Geology*, 59(3-4), 171-192 (2004).
- Minguillón, M.C., Arhami, M., Schauer, J.J., Sioutas, C.: Seasonal and spatial variations of sources of fine and quasi-ultrafine particulate matter in neighborhoods near the Los Angeles- Long Beach harbor. *Atmospheric Environment*, 42 (32), 7317-7328 (2008).
- Moldanová, J., Fridell, E., Winnes, H., Holmin-Fridell, S., Boman, J., Jedynska, A., Blatt, H.: Physical and chemical characterisation of PM emissions from two ships operating in European Emission Control Areas. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6 (12), 3577–3596 (2013).
- Mueller, D., Uibel, S., Takemura, M., Klingelhofer, D., Groneberg, D.A.: Ships, ports and particulate air pollution-an analysis of recent studies. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 6 (1), 31 (2011).
- Murao, N., Kaneyasu, N., Utiyama, M., Sasaki, H., Ohta, S., Yamagata, S., Kondo, H. and Satoh, H.: Accuracy of Trajectory Calculations for Large-Scale Air Pollution in East Asia, *Journal of Global Environmental Engineering*, 3, 9-21 (1997).
- 村尾直人: 入門講座 大気モデル -第 6 講 流跡線解析-, 大気環境学会誌, 46(5), A61-A67 (2011).
- Nakatsubo, R., Tsunetomo, D., Horie, Y., Hiraki, T., Saitoh, K., Yoda, Y., Shima, M., Estimate of regional and broadbased sources for PM_{2.5} collected in an industrial area of Japan, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 8 (3), 126–139 (2014).
- Nigam, A., Welch, W., Wayne Miller, J., Cocher III, D.R.: Effect of fuel Sulphur content and control technology on PM emission from ship's auxiliary engine. In: *Proc. Int. Aerosol Conf.*, St. Paul, USA pp. 1531-1532 (2006).
- 日本エアロゾル学会: エアロゾル用語集, 京都大学学術出版会 (2004).
- Norris, G., Duvall, S., Brown, S., Bai, S.: PA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0

- Fundamentals and User Guide. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-14/108 (NTIS PB2015-105147) (2014).
- Norris, G., Vedantham, R., Wade, K., Brown, S., Prouty, J. and Foley, C.: EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals and User Guide. U.S. Environmental Protection Agency, (2008).
- 海洋政策研究財団: 平成 18 年度 船舶起源の粒子状物質 (PM) の環境影響に関する調査研究報告書, https://www.spf.org/opri-j/publication/pdf/200703_ISBN978_4_88404_191_5.pdf (2007).
- 大原利眞: PM_{2.5}問題の3年間を振り返る, 大気環境学会誌, 51 (3), AA47-A50 (2016).
- 長田和雄, 上口友輔, 山本重一, 桑原昇平, Pan Xiaole, 原由香里, 鶴野伊津志, 大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置 (ACSA-12) とデニューダー・フィルター法による大気エアロゾル粒子の粒径別イオン成分濃度の比較, エアロゾル研究, 31 (3), 203-209 (2016).
- 長田和雄, 山神真紀子, 久恒邦裕, 池盛文数, 茶谷聡, 名古屋の湾岸部における光学的黒色炭素の起源—海風時の解析—, 大気環境学会誌, 54 (2), 55-61 (2019).
- Osada, K., Saito, S., Tsurumaru, H., Hoshi, J.: Vehicular exhaust contributions to high NH₃ and PM_{2.5} concentrations during winter in Tokyo, Japan, Atmospheric Environment, 206, 218–224 (2019).
- Paatero, P. and Tapper, U.: Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. Environmetrics, 5, 111-126 (1994).
- Paatero, P. and Hopke, P.H.: Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models, Analytica Chimica Acta, 490, 277-289 (2003).
- Paatero, P., Eberly, S., Brown, S.G., Norris, G.: Methods for estimating uncertainty in factor analytic models, Atmospheric Measurement Techniques, 7, 781-797 (2014).
- Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., Rosa, J.d.l., Mantilla, E., Campa, A.S.d.l., Querol, X., Pey, J., Amato, F., Moreno, T.: Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. Environmental Science and Pollution Research, 18 (2), 260-269 (2011).
- Perrone, M. R., Becagli, S., Garcia Orza, J. A., Vecchi, R., Dinoi, A., Udisti, R., Cabello, M.: The impact of long-range-transport on PM₁ and PM_{2.5} at a Central Mediterranean site, Atmospheric Environment, 71, 176–186 (2013).

- Pickering, K.E., Thompson, A. M., McNamara, D.P., Schoeberl, M. R.: An Intercomparison of Isentropic Trajectories over the South Atlantic, 122 (5) 864-879 (1994).
- Pollissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., malm, W.C. and Sisker, J.F.: Atmospheric aerosol over Alaska 2. Elemental composition and source. *Journal of Geophysical Research*, 103 (E15), 19045-19057 (1998).
- Polissar, A. V., Hopke, P. K., Harris, J. M.: Source regions for atmospheric aerosol measured at Barrow, Alaska, *Environmental Science & Technology*, 35 (21), 4214-4226 (2001).
- Reff, A., Eberly S.I. and Bhawe, P.V.: Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: review of existing methods. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57 (2), 146-154 (2007).
- 齊藤勝美, 伏見暁洋, 田邊潔, 佐藤圭, 藤谷雄二, 高見昭憲: 2013 年夏季関東における微小粒子の広域観測 —PMF による発生源寄与推定のアプローチ—, *エアロゾル研究*, 30 (1), 42-52 (2015).
- Sahu, M., Hu, S., Ryan, P. H., Le Masters, G., Grinshpun, S. A, Chow, J. C., Biswas, P.: Chemical compositions and source identification of PM_{2.5} aerosols for estimation of a diesel source surrogate, *Science of the Total Environment*, 409 (13), 2642-2651 (2011).
- Seibert, P., Kromp-Kolb, H., Baltensperger, U., Jost, D.T., Schwikowski, M., Kasper, A. and Puxbaum, H., Trajectory analysis of aerosol measurements at high alpine sites. In: B.P. M., B. P., C. T. and S.W. (Editors), *Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere*. Academic Publishing, Den Haag, 689-693 (1994).
- 嶋寺光, 松尾智仁, 近藤明: 大気質モデルを用いた日本の大気汚染に対する船舶排出寄与の推計, *マリンエンジニアリング*, 53 (2), 177-182 (2018).
- Song, X.H., Faber, N.M., Hopke, P.K., Seuss, D.T., Prather, K.A., Schauer, J.J. and Gass, G.R.: Source apportionment of gasoline and diesel by multivariate calibration based on single particle mass spectral data, *Analytica Chimica Acta*, 446, 1-2, 327-341 (2001).
- Stein, A.F., Draxler, R.R, Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., and Ngan, F.: NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96, 2059-2077 (2015).

- Stohl, A., Wotawa, G., Seibert, P., Kromp-Kolb, H.: Interpolation Errors in Wind Fields as a Function of Spatial and Temporal Resolution and Their Impact on Different Types of Kinematic Trajectories, *Journal of Applied Meteorology*, 34, 2149-2165 (1995).
- Stohl, A., Haimberger, L., Scheele, M. P., Wernli, H.: An intercomparison of results from three trajectory models, *Meteorological Applications*, 8 (2), 127-135 (2001).
- Stohl, A. and Seibert, P., Accuracy of trajectories as determined from the conservation of meteorological tracers, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 124, 549, 1465-1484 (2006).
- 竹川暢之: 有機エアロゾル総量の分析法, *エアロゾル研究*, 23 (3), 157-162 (2008).
- 瀧本家康: 兵庫県神戸市における海陸風の統計的解析, *天気*, 61 (6), 71-77 (2014).
- Tao, L., Fairley, D., Kleeman, J. M., Harley, A. R.: Effects of switching to lower sulfur marine fuel oil on air quality in the San Francisco Bay area, *Environmental Science & Technology*, 47 (18), 10171-10178 (2013).
- Tao, J., Zhang L., Cao, J., Zhong, L., Chene, D., Yang, Y., Chen, D., Chen, L., Zhang, Z., Wu, Y., Xia Y., Ye, S., Zhang, R.: Source apportionment of PM_{2.5} at urban and suburban areas of the Pearl River Delta region, south China -With emphasis on ship emissions. *Science of the Total Environment*, 574, 1559-1570 (2017).
- Tomlin, A.S., Smalley, R.J., Tate, J.E., Barlow, J.F., Belcher, S.E., Arnold, S.J., Dobre, A., Robins, A: A field study of factors influencing the concentrations of a traffic-related pollutant in the vicinity of a complex urban junction. *Atmospheric Environment*, 43 (32), 5027-5037 (2009).
- 戸矢崎保雄: PM_{2.5} の測定法について, 日本機械学会環境工学部門 第 19 回 NEE 研究会講演資料, <http://www.see.eng.osaka-u.ac.jp/seeea/seeea/NEE/NEE19-2.pdf>, (2014).
- 豊永悟史, 出納由美子, 北岡宏道, 村岡俊彦: レセプターモデルを用いた熊本県における PM_{2.5} 発生源寄与の推定 —離島との比較による越境/地域汚染の影響の解析—, *大気環境学会誌*, 52 (5), 150-165, (2017).
- 豊永悟史, 中坪良平, 池盛文数, 山神真紀子, 武田麻由子, 土肥正敬, 鈴木晃功, 菅田誠治: Positive Matrix Factorization モデルを用いた PM_{2.5} の発生源解析—文献調査による解析手法と東アジア地域の現状の整理—, *大気環境学会誌*, 54 (4), 139-160 (2019).
- Turpin, B.J., Saxena, P., Andrew, E.: Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmospheric Environment*, 34 (18),

2983–3013 (2000).

上田佳代, 新田裕史: PM_{2.5} の健康影響と環境基準, *ファルマシア*, 47 (3), 253-258 (2011).

鵜野伊津志, 王哲, 弓本桂也, 板橋秀一, 長田和雄, 入江仁士, 山本重一, 早崎将光, 菅田誠
治: PM_{2.5} 越境問題は終焉に向かっているのか?, *大気環境学会誌*, 52 (6), 177-184
(2017).

Uranishi, K., Ikemori, F., Nakatsubo, R., Shimadera, H., Kondo, A., Kikutani, Y., Asano, K., Sugata, S.: Identification of biased sectors in emission data using a combination of chemical transport model and receptor model. *Atmospheric Environment*, 166, 166-181 (2017).

Uranishi, K., Ikemori, F., Shimadera, H., Kondo, A. Sugata, S.: Impact of field biomass burning on local pollution and long-range transport of PM_{2.5} in Northeast Asia, *Environmental Pollution*, 244, 414-422 (2019).

Uria-Tellaetxe, and Carslaw, C.D.: Conditional bivariate probability function for source identification. *Environmental Modelling & Software*, 59, 1-9 (2014).

U.S.EPA: VISIBILITY MONITORING GUIDANCE EPA-454/R-99-003 (1999).

U.S.EPA: Evaluation of PM_{2.5} Chemical Speciation Samplers for Use in the EPA National PM_{2.5} Chemical Speciation Network. EPA report no. EPA-454/R-01-005, (2000).

U.S.EPA: Air Quality Criteria for Particulate Matter, <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=87903>, (2004).

U.S.EPA: SPECIATE 5.0 Database Development Documentation, Final Report, EPA/600/R-19/098, https://www.epa.gov/sites/production/files/2019-07/documents/speciate_5.0.pdf. (2019).

Vedantham, R., Norris, G., Duvall, R.: Receptor and Hybrid Modeling Tools. *Encyclopedia of Environmetrics*. Wiley (2013).

Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., Dos Santos, S.G., Fernández-Patier, R.: Chemical tracers of particulate emissions from commercial shipping. *Environmental Science & Technology*, 43 (19), 7472–7477 (2009).

Viana, M., Hammingh, P, Colette, A., Querol, X., Degraeuwe, B., Vlieger, D.I., Aardenne, V.J.: Impact of maritime transport emissions on coastal air quality in Europe. *Atmospheric Environment*. 90, 96-105 (2014).

Wang, J., Ogawa, S.: Effects of Meteorological Conditions on PM_{2.5} Concentrations in Nagasaki, Japan. *International Journal of Environmental Research and Public*

- Health, 12(8), 9089-9101 (2015).
- Wang, Y.Q., Zhang, X.Y., Draxler, R.: TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data. *Environmental Modelling & Software*, 24, 938-939 (2009).
- Wu, D., Li, Q., Ding, X., Sun, J., Li, D., Fu, H., Teich, M., Ye, X., Chen, J.: Primary particulate matter emitted from heavy fuel and diesel oil combustion in a typical container ship: characteristics and toxicity, *Environmental Science & Technology*, 52 (21), 12943–12951 (2018).
- Xu, L., Jiao, L., Hong, Z., Zhang, Y., Dua, W., Wu, X., Chen, Y., Deng, J., Honga, Y., Chen, J.: Source identification of PM_{2.5} at a port and an adjacent urban site in a coastal city of China: Impact of ship emissions and port activities, *Science and the Total Environment*, 634, 1205–1213 (2018).
- 山神真紀子, 久恒邦裕, 池盛文数: CPF 法を用いた PM_{2.5} の発生源位置の推定, 名古屋市環境科学調査センター年報, 2, 13-17 (2013).
- Yamagami, M., Ikemori, F., Nakashima, H., Hisatsune, K., Osada, K.: Decreasing trend of elemental carbon concentration with changes in major sources at Mega city Nagoya, Central Japan, *Atmospheric Environment*, 199, 155-163 (2019).
- 山神真紀子, 鈴木秀男, 長谷川就一, 中島寛則, 平生進吾, 若松伸司: PM_{2.5} 中元素状炭素の自動車排出係数の推計と一般環境における大気中濃度の変動, *大気環境学会誌*, 43 (5), 273-283 (2008).
- Zeng, Y, Hopke, P.K.: A study of the sources of acid precipitation in Ontario, Canada, *Atmospheric Environment*, 23 (7), 1499-1509 (1989).
- Zhang, R., Cao, J., Tang, Y., Arimoto, R., Shen, Z., Wu, F., Han, Y., Wang, G., Zhang, J., Li, G.: Elemental profiles and signatures of fugitive dusts from Chinese deserts. *Science of the Total Environment*, 472, 1121–1129 (2014).
- Zhang, X., Liu, Z., Hecobian, A., Zheng, M., Frank, N. H., Edgerton, E. S. and Weber R. J.: Spatial and Seasonal Variations of Fine Particle Water-Soluble Organic Carbon (WSOC) over the Southeastern United States: Implications for Secondary Organic Aerosol Formation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 6593–6607 (2012).
- Zhao, M., Zhang, Y., Ma, W., Fu, Q., Yang, X., Li, C., Chen, L.: Characteristics and ship

traffic source identification of air pollutants in China's largest port. *Atmospheric Environment*. 64, 277–286 (2013).

謝辞

本論文は、私が兵庫県に就職し、県庁大気課、県立健康環境科学研究センター、ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センターにおける約15年の一連の業務を通じて、学び知り得た知見を博士論文としてまとめたものである。本論文に関する研究は、県の公害技師（環境科学）職として働く機会に恵まれたこと、そして一貫して大気分野を担当させてもらったことで実施できたものであり、博士論文を書き上げた今、これまでの道のりを振り返り、本研究のもつ社会的責任の大きさを実感している。

ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センターの平木隆年先生、神戸大学海事科学部の段智久先生、山地一代先生には、本論文をまとめるにあたり、主査・副査として多大なご助言をいただいた。先生方のご助言のおかげで本論文を完成させることができ、それと同時に今後の研究の方向性を見つけることができた。改めて深く感謝申し上げたい。

指導教官である平木隆年先生は、私が研究センターへ配属になった時から常に温かくご指導いただき、公私ともに大変お世話になった。研究者としての経験を積むために多くのチャンスを与えてくださり、また、私が長く研究を続けられるよう多大なご尽力をいただいた。研究についての議論では、私の意見を聞いたうえで的確なアドバイスをいただき、解析の方向性を示してくださった。また、観測研究において最も重要な装置の原理や仕組みを熟知することの大切さを教えていただいた。平木先生の丁寧で温かいご指導のおかげで、本研究を成し遂げることができた。

北九州市立大学国際環境工学部の藍川昌秀先生には、先生が兵庫県に在籍されていた当時から、研究の進め方や論文執筆に関する多くのアドバイスをいただいた。私が研究センターへ配属されて間もなく、関係機関の研究者の方々に私を紹介していただき、多くの方々と知り合えたことは、本研究を進めるうえで非常に大きな糧となった。

本研究は、観測データに基づいた解析が主であり、観測データの信頼性が極めて重要である。観測データの収集にあたっては、ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センターの天下佳恵氏に多大なご尽力をいただいた。天下氏のご尽力のおかげで精度の高い分析データが得られ、その後の解析を円滑に進めることができた。

淡路県民局県民交流室環境課の堀江洋祐氏には、氏の研究センター在籍当時には苦楽をともにし、研究に関する議論を交わす中で多くのことを学ばせていただいた。堀江氏が取り組まれていたシミュレーションモデルに関する知見は、本研究に対して重要な示唆を与え

てくれた。

本研究を進める中で、関係機関の方々にも大変お世話になった。特に兵庫医科大学公衆衛生学教室の島正之先生と余田佳子先生には、環境省環境研究総合推進費や文部科学省科学研究費の共同研究に長くかかわらせていただき、本研究の礎となるような多くの貴重な経験を積ませていただいた。名古屋市環境科学調査センターの池盛文数氏、奈良県景観・環境総合センターの浦西克維氏、熊本県阿蘇保健所の豊永悟史氏には、共に地方環境研究所に所属し、同時期に社会人博士課程に在籍された先輩として多くの助言をいただき、心強く感じることができた。神戸大学内海域環境教育研究センターの岡村秀雄先生は、折に触れては研究の進捗を尋ねてくださり、励ましの言葉をいただいた。神戸大学海事科学部の戸倉美奈子氏には学内事務をサポートしていただいた。紀本英志氏をはじめとする紀本電子工業株式会社の方々には、ACSA-14の運用にあたり多大なサポートをいただいた。

冒頭でも触れたが、本研究は県職員としての業務の一環で実施したものであり、研究センターの方々の多大な協力とサポートがあったおかげで成し遂げることができた。神田泰宏センター長、正賀充元センター長、高石豊科長、松村千里主席研究員兼研究主幹は、博士課程への進学に理解を示してくださり、存分に研究に取り組める環境を整えてくださった。また、久保智子氏、瀧本充輝氏、前川鈴世氏には、多くの業務を分担してもらったおかげで、研究に時間を割くことができた。中野武先生には、連携講座の担当教員の視点から貴重なアドバイスをいただいた。鈴木元治氏、羽賀雄紀氏には、博士課程を修了された先輩として相談にのっていただいた。庶務担当の重村悦子氏、道前康子氏、日野祥子氏、藤井恵子氏、岡本典子氏、西野伸夫氏、志藤友彦氏にも多くの業務を手伝っていただいた。

これらの方々のご理解とご協力なくしては本論文を完成させることはできなかった。これまでお世話になった全ての方々に改めて謝意を表したい。

最後に、家族へも感謝を伝えたい。妻の雅子は社会人博士課程への進学を応援し、支えてくれた。進学をあきらめかけていた私の背中を押してくれ、子育てだけでも大変な中、私が研究や仕事で悩んでいるときには励まし、力づけ、喜びと悲しみを分かち合ってくれた。妻がいてくれたおかげで安心して研究を続けることができたと思う。長女の心結希、長男の作穂、次男の敬人にも感謝したい。3人の存在がどれほど励みになったことか、改めて実感している。そして、親不孝ばかりかけていた私をいつも心配し支えてくれた両親と、両親を支えてくれた姉と妹にも、感謝を込めて本論文を捧げたい。

2020年1月 中坪 良平