

沖縄県における微小粒子状物質(PM_{2.5})の発生源寄与解析 (2014年度)

比嘉良作・友寄喜貴・城間朝彰・岩崎綾・田崎盛也

Source apportionment of PM_{2.5} in Okinawa (FY2014)

Ryosaku HIGA, Nobutaka TOMOYOSE, Tomoaki SHIROMA, Aya IWASAKI, Moriya TASAKI

要旨: 2014年度に実施したPM_{2.5}の成分分析結果を用いて、レセプターモデルであるPositive Matrix Factorization (PMF)法及びChemical Mass Balance (CMB)法により発生源寄与解析を行った。因子数を6に設定してPMF解析を行った結果、各因子はその成分組成から、二次生成硫酸塩、自動車排出ガス+廃棄物燃焼、土壌粒子、海塩粒子、二次生成塩化物+二次生成硝酸塩、重油燃焼由来成分と推察した。CMB解析の結果、全季節において二次生成粒子であるSO₄²⁻、NH₄⁺、*v*-OCの3成分で組成の70%超を占めていた。二次生成粒子の影響が少ない重油燃焼由来成分は、両解析結果において寄与割合に大きな違いは無かった。一方、二次生成粒子の寄与が大きい発生源は、寄与割合に大きな差がみられた。

Key words: 沖縄県, 微小粒子状物質, PM_{2.5}, 発生源寄与, レセプターモデル, Positive Matrix Factorization (PMF)法, Chemical Mass Balance (CMB)法, 二次生成粒子

I はじめに

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) は、その大きさからヒトの呼吸器内部まで入り込み、健康に影響を及ぼす恐れがあるとされ、2009年に環境基準が定められた。沖縄県においては2011年度から質量濃度の常時監視を行っている。

さらに、PM_{2.5}の発生源や前駆物質の解明、健康影響に資する知見の充実などを図るため、沖縄県においてもPM_{2.5}の成分分析を2014年度に実施し、成分の特徴についてまとめた¹⁾。

PM_{2.5}の発生源について、測定した成分濃度から各種発生源の寄与濃度を統計的に推定するレセプターモデルを用いた解析が近年行われている。代表的なレセプターモデルとして、発生源の情報を一切必要とせず、発生源の数(因子)を設定すれば、それに応じてそれぞれの成分組成を求めてくれるPositive Matrix Factorization (PMF)法と、発生源の種類と成分組成を予め設定して寄与濃度を求めるChemical Mass Balance (CMB)法とがある。今回は、PMF法及びCMB法を用いて発生源寄与解析を行ったので報告する。

II 方法

PM_{2.5}のサンプリング及び分析は、外部委託により実施した。

1. 調査地点

調査は沖縄県沖縄市にサンプラーを設置して実施した。同地点は大気常時監視測定局(沖縄局)で、周囲には公園や住宅地があり、幹線道路が数百メートル先にある一般環境地域である。

2. 調査期間

ガイドラインに準拠し、季節ごとにそれぞれ14日間、約24時間連続で捕集を行った。以下に各季節における調査期間を記した。

春季 (2014.5.8—5.22)

夏季 (2014.7.23—8.6)

秋季 (2014.10.22—11.5)

冬季 (2015.1.21—2.4)

3. 試料採取方法

PM_{2.5}の捕集は、スリットジェットエアサンプラ(MCAS-SJ, ムラタ計測器サービス社製)を用いて行った。フィルターはPTFEフィルター(Whatman製)及び石英フィルター(PALLFLEX製)を使用した。

4. 分析方法

分析方法等は、すべて環境省が発行した「大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル」²⁾に準拠した。

(1) 質量濃度

温度 21.5±1.5°C, 相対湿度 35±5%の条件下で、PM_{2.5}捕集前後のPTFEフィルターを24時間以上静置して秤量を行った。

(2) イオン成分

イオンクロマトグラフ法により、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺を測定した。

(3) 無機元素成分

エネルギー分散型蛍光X線分析法によりSiを、酸分解/ICP-MS法により、Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Hf, Ta, W, Pb, Thを測定した。

(4) 炭素成分

サーマルオプテカル・リフレクタンス法により, OC1, OC2, OC3, OC4, EC1, EC2, EC3, OCPrYo を測定した. 有機物の炭化補正を行い, 有機炭素 (OC) 及び元素状炭素 (EC) は以下の式により算出した.

$$OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OCPrYo$$

$$EC = EC1 + EC2 + EC3 - OCPrYo$$

5. 発生源寄与解析

測定した成分濃度を基に, その濃度に影響を及ぼしたであろう各種発生源の寄与濃度を統計的に推定するレセプターモデルを用いて解析を行った. 発生源の種類と成分組成を予め仮定して寄与濃度を求める Chemical Mass Balance (CMB) 法と, 発生源の情報を一切必要とせず, 発生源の数 (因子) を設定することにより, それに対応した成分組成を算出する Positive Matrix Factorization (PMF) 法を用いた.

III 結果と考察

1. Positive Matrix Factorization (PMF) 法

Paatero et al.³⁾が開発した PMF 法によると, PM_{2.5} 中成分濃度の場合, ある地点, 期間における濃度は, 次式で示される因子ごとの寄与率とその組成に分解することができる.

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

ここで, x は成分濃度, i は地点や期間, j は成分, p は任意に設定することができる因子数, g は因子の寄与率, f は発生源の組成, e は測定値と計算値の残差である. さらに, 任意の p を与え, 次式で定義される Q 値を最小にする解を次式により求める.

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

測定した PM_{2.5} 中成分濃度を用いた因子ごとの寄与率及びその組成の算出を, USEPA (米国環境保護庁) がウェブ上で公開しているソフトウェア EPA PMF5.0⁴⁾を用いて解析した.

(1) 解析条件

2014 年度の PM_{2.5} 中成分濃度測定結果すべて (n = 56) を対象とした. PMF 解析には, 成分の測定結果及びその不確かさが必要となる. 測定結果について, 検出下限値未満の場合は検出下限値の 2 分の 1 で置き換えた. 不確かさについては, Ito et al.⁵⁾を参考にして(3)式により求めた値を採用した.

$$\text{不確かさ} = \text{測定値} \times 0.05 + \text{検出下限値} \quad (3)$$

また, 解析を行う前に測定結果の妥当性を求めた. イオンバランス (PM_{2.5} 中の陽イオン (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) と陰イオン (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) の比) について, 全て許容範囲である 0.8—1.2 に収まっていた (図 1).

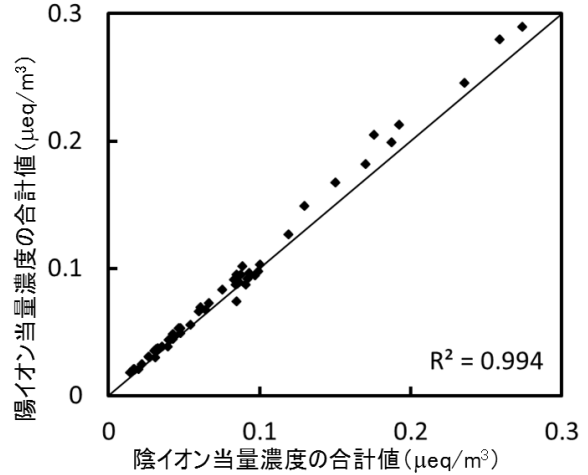


図 1. イオンバランスによる陽イオンおよび陰イオン当質量濃度合計値の比較

次に, PM_{2.5} 中の主要成分と質量濃度との関係を統計的に求めた, マスクロージャーモデル (4式) による推定質量濃度と実測質量濃度の比を確認した結果 (図 2), 7 点 (2014 年 5 月 10 日, 7 月 26, 28, 30, 31 日, 8 月 4 日, 2015 年 1 月 27 日) が許容範囲である 0.8~1.2 から外れたため, 解析から除外した.

$$\begin{aligned} \text{推定質量濃度} &= 1.375[\text{SO}_4^{2-}] + 1.29[\text{NO}_3^-] + 2.5[\text{Na}^+] + \\ &1.4[\text{OC}] + [\text{EC}] + [\text{SOIL}] \quad (4) \\ [\text{SOIL}] &= 1.89[\text{Al}] + 1.4[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] \\ &+ 2.14[\text{Si}] + 1.67[\text{Ti}] \end{aligned}$$

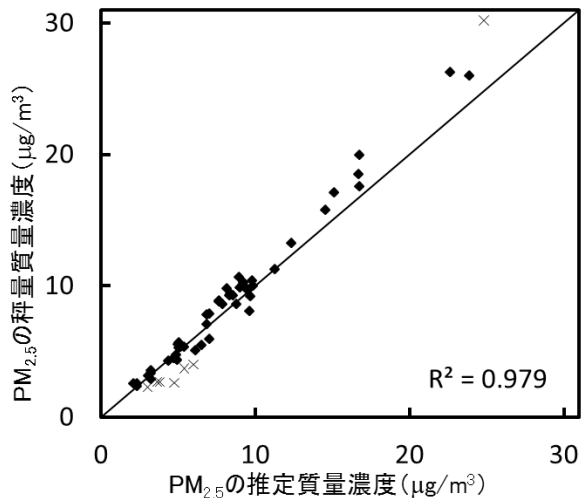


図 2. マスクロージャーモデルによる PM_{2.5} の秤量質量濃度と推定質量濃度の比較
× : 外れ値

解析に用いた測定結果 (n = 49) のうち、イオン成分と無機元素成分の両方に測定値がある場合は、イオン成分の測定値を用いた。PMF モデルの安定性を考慮し、Norris et al.⁶⁾に従い、各成分中の検出下限値の割合に応じて不確かさの補正及び除外を行った。検出下限値未満が2%未満であった15成分(OC, EC, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al, Si, V, Mn, As, Pb)は、不確かさ補正なしとした。検出下限値未満が2~20%であった9成分(Cl⁻, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sb, Ba, Ti)及びPM_{2.5}測定質量濃度は不確かさを3倍に補正した。検出下限値未満が20%以上であった13成分(Sc, Cr, Co, Se, Mo, Cs, La, Ce, Sm, Hf, W, Ta, Tl)はモデル計算から除外した。

(2) 因子数の決定

PMF法では、因子数pを任意に設定することができるが、設定した値が統計的に適当かつ実環境を再現しているかどうか判断しなければならない⁷⁾。したがって、任意の因子数を入力して繰り返し計算を行い、得られたQ値が収束しているか確認する必要がある。統計的に最適なpは、分散が少なく Q(True) ≒ Q(Robust) ≒ Q(Theory)を満たす値である。ここで、

$$Q(\text{True}) = (2) \text{式により計算した } Q \text{ 値}$$

$$Q(\text{Robust}) = \text{外れ値を除外して計算した } Q \text{ 値}$$

$$Q(\text{Theory}) = \text{試料数} \times \text{成分} j - p(i+j)$$

である。さらに、船坂ら⁸⁾を参考にして、Q値に影響を及ぼす不確かさの設定値のひとつである Extra Modeling Uncertainty (EMU) を任意に設定し、最適なpを求めた。EMUを0%, 1%, 5%, 10%, 15%, 20%とし、pを3~10まで変化させたときのQ(Robust)の変動率を図3-に示した。

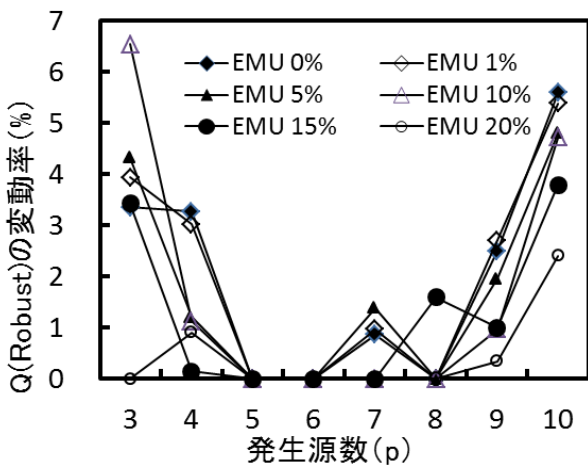


図3. EMU を 0~20%に設定した際の各発生源数における Q(Robust)の変動率 (%)

また、EMUを0%, 1%, 5%, 10%, 15%, 20%とし、pを3~10まで変化させたときのQ値のそれぞれ(True, Robust, Theory)を図4に示した。3種類のQ値が近い値を示し、かつ変動率が少ない条件は、p=6かつEMU5%であった。

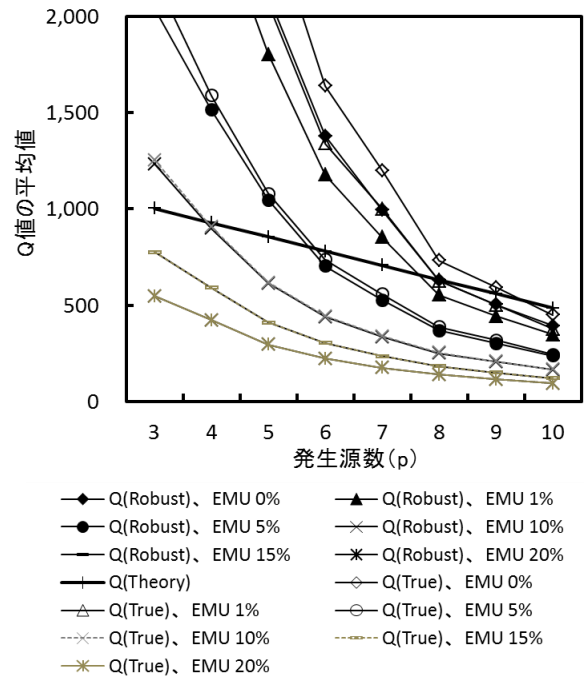


図4. EMU を 0~20%に設定した際の各発生源数における Q 値(True, Robust, Theory)の平均値(%)

(3) 因子の解釈

(2)で決定した条件のもと、100回繰り返し計算を行い、得られた因子ごとの成分濃度及び成分組成を図5に示した。

因子1について、SO₄²⁻, NH₄⁺の成分組成が比較的高く、(NH₄)₂SO₄を主とした二次生成硫酸塩と考えられた。

因子2について、Mn, Cu, Zn, Sbの成分組成が高く、K⁺, As, Pbも多いことから、自動車排出ガス+廃棄物燃焼由来の粒子と考えられた。

因子3について、Al, Si, Ti, Feの成分組成が高いため、土壌粒子と考えられた。

因子4について、Cl, Na⁺, Mg²⁺の成分組成が高いため、海塩粒子と推定した。

因子5について、Cl⁻, NO₃⁻の成分組成が顕著に高く、二次生成塩化物及び二次生成硝酸塩が示唆された。

因子6について、VとNiの成分組成が顕著に高いため、重油燃焼由来と考えられた。

OC, ECやSO₄²⁻, NH₄⁺などは、複数の因子に含まれており、完全に分離することができなかった。

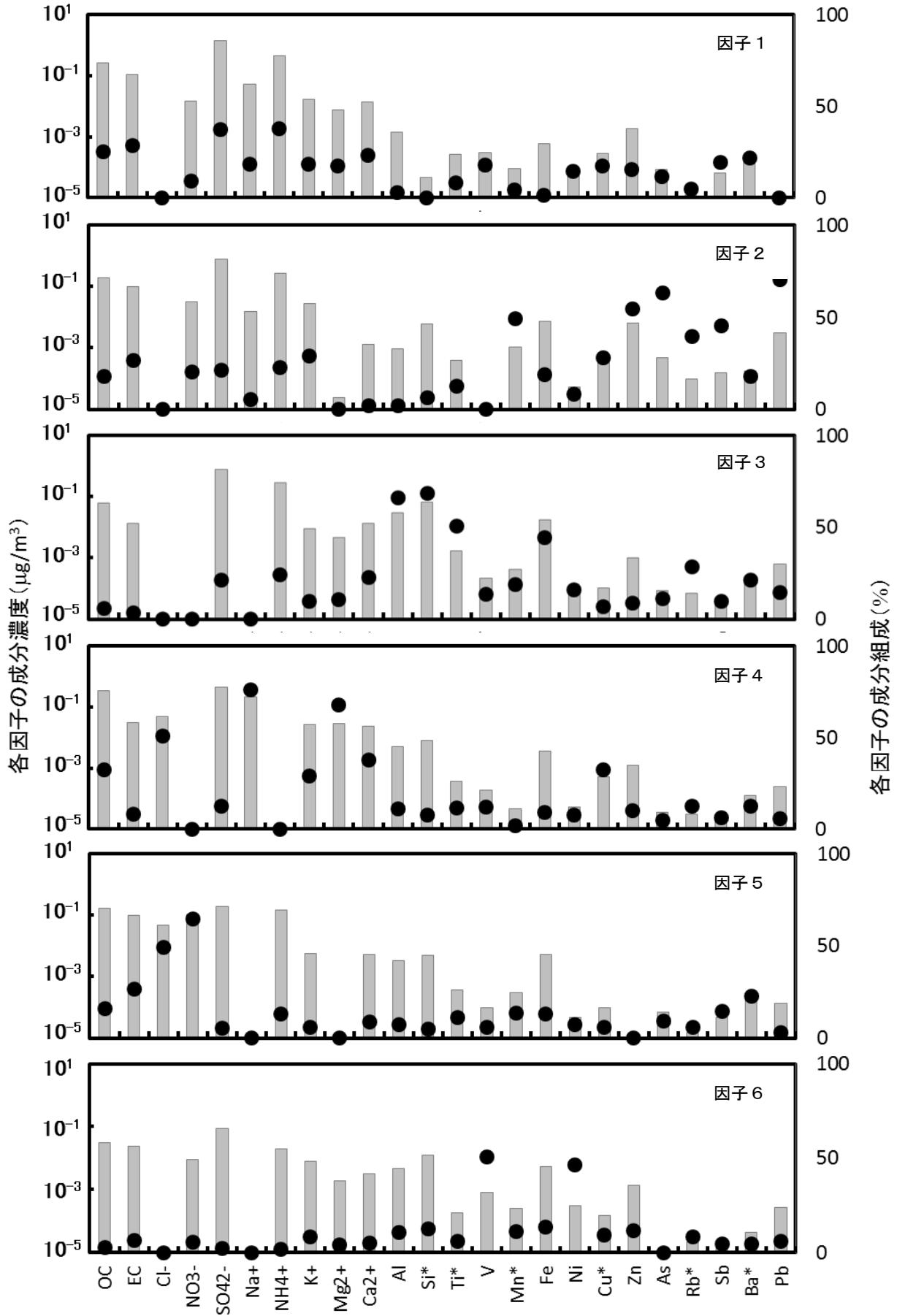


図5. PMF法解析により求めた各因子の成分濃度及び成分組成

■ 成分濃度 ● 成分組成

*: 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析ガイドラインに示された実施推奨項目

(4) 発生源寄与濃度の推定

推定した発生源の寄与濃度及び組成を図6に示した。

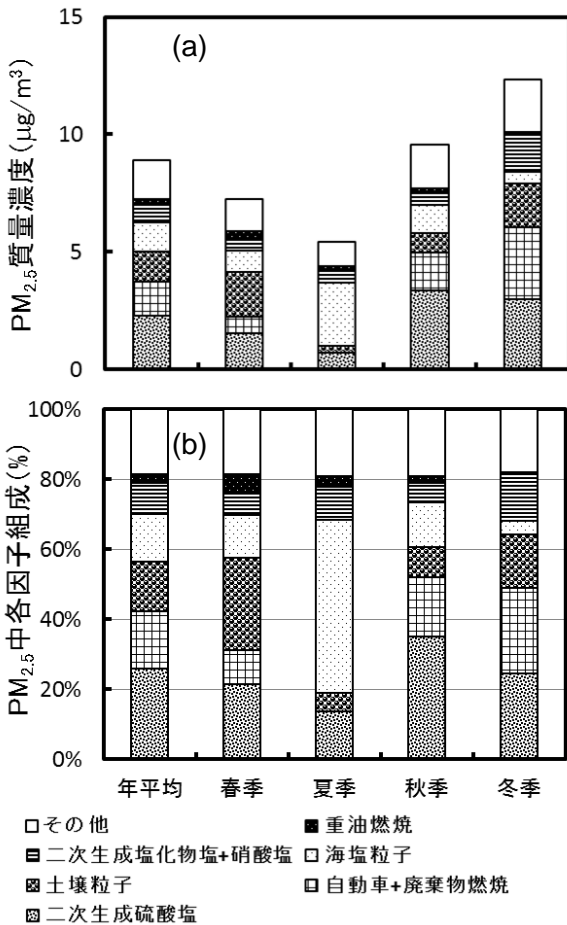


図6. PMF法により推定した各発生源の寄与濃度(a)及び組成(b)

夏季を除き二次生成硫酸塩が高く、最も高い秋季は3.4 µg/m³(35%)であった。自動車排出ガス+廃棄物焼却は冬季が最も高く(3.0µg/m³)、次いで秋季が高かった。土壌粒子は春季が最も高いことから黄砂由来と示唆された。海塩粒子は夏季のみ顕著に高く、50%を占めた。南シナ海及び東シナ海では、海塩粒子の主成分であるNaClのうち、Clが低比率になるクロリンロスが確認されている^{1,9)}。これは、大陸の経済活動により生じる酸(硫酸や硝酸など)と海塩粒子が反応し、二次生成ナトリウム塩としてPM_{2.5}中に存在していることが示唆されている⁹⁾。今回、最大で88%ものCl減少率が観測されたことから¹⁾、主成分は海塩由来の二次生成ナトリウム塩と考えられる。二次生成塩化物塩+硝酸塩は冬季のみ高く、重油は全季節において6%未満であった。

2. Chemical Mass Balance (CMB) 法

同法は、予め設定した発生源の成分組成が、観測されるまで化学相互作用をしない仮定のもと解析する方法で

ある。すなわち一次生成粒子のみが解析対象となる。測定したPM_{2.5}中成分濃度を用い、設定した発生源ごとの寄与率の算出を、USEPAがウェブ上で公開しているソフトウェアEPA CMB8.2¹⁰⁾を用いて解析した。

(1) 解析条件

検出下限値、不確かさ、イオンバランスおよびマスキロージャーモデルによる妥当性評価は、1.(2)に準じた。また、検出下限値が測定値の20%を超える成分は除外した。解析には、15成分(OC, EC, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Al, V, Mn, Fe, Zn, As, Sb)を使用した。発生源の成分組成は、三好らを参考にした¹¹⁾。発生源として、土壌・道路粉じん、海塩粒子、鉄鋼、重油燃焼、廃棄物燃焼、自動車、ブレーキ粉じん、植物燃焼(野焼き)を一次生成粒子として推計した。OC, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺は二次生成粒子としても存在するため、CMB解析は行わず、測定値から上記発生源である一次生成粒子の寄与分を差し引いた値を用いた。OCについては、二次生成有機物(v-OC)とみなし、換算係数である1.4を乗じた値を用いた。

(2) 発生源寄与濃度の推定

推定した発生源の寄与濃度及び組成を図7に示した。各季とも、二次生成粒子であるSO₄²⁻, NH₄⁺, v-OCの3成分が70%超を占めていた。一次生成粒子の特徴として、夏季に海塩粒子及び植物燃焼(野焼き)が高比率になっていた。自動車排出ガス、廃棄物焼却及び鉄鋼は、冬季に最も高く、次いで秋季であった。その他の成分は低比率であり、季節による顕著な差は見られなかった。

IV まとめ

- PMF解析の結果、夏季を除き二次生成硫酸塩の寄与が最も大きかった。海塩粒子は夏季に顕著に高い割合であった。
- CMB解析の結果、各季とも、二次生成粒子であるSO₄²⁻, NH₄⁺, v-OCの3成分が70%超を占めていた。夏季に海塩粒子が高い割合であった。
- PMF解析及びCMB解析において、重油燃焼、自動車排出ガス、廃棄物焼却については、寄与割合に大きな差はみられなかった。一方、二次生成硫酸塩や海塩粒子等、二次生成粒子の影響が大きい発生源では、寄与割合に大きな差がみられた。
- 異なるレセプターモデル解析の結果、両モデルの発生源寄与割合の差は二次生成粒子の寄与割合の差を表していることが示唆された。

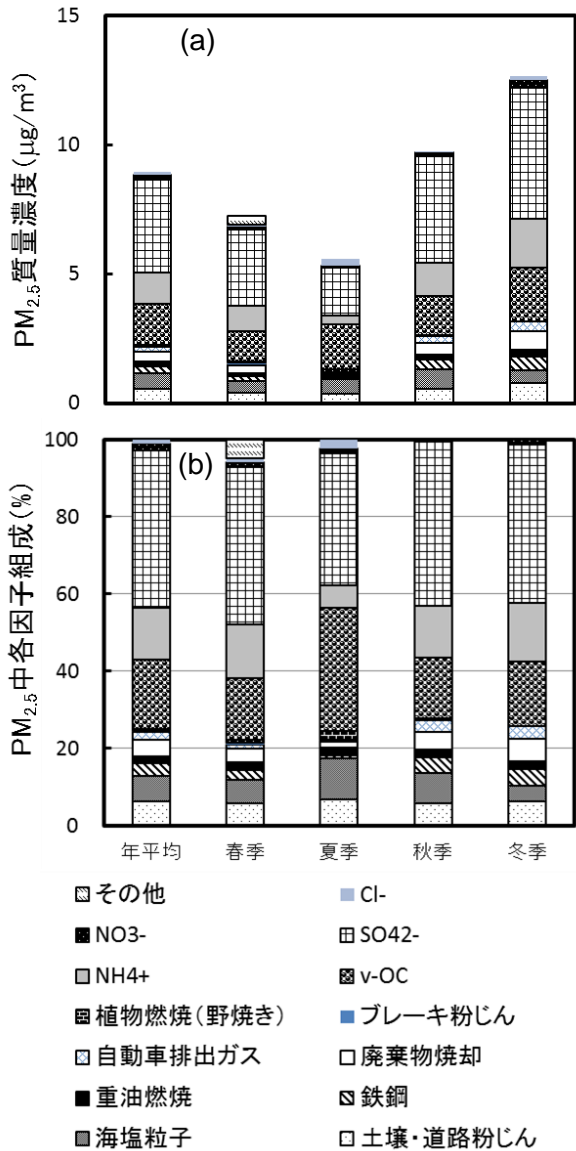


図7. CMB法により推定した各発生源の寄与濃度 (a) 及び寄与率(b)

V 参考文献

1) 比嘉良作・城間朝彰・友寄喜貴・岩崎綾・田崎盛也 (2015) 沖縄県における微小粒子状物質(PM_{2.5})成分分析測定結果 (2014 年度). 沖縄県衛生環境研究所報, 49 : 65-68.

2) 環境省 (2012) 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル.

3) Paatero, P. and Tapper, U (1994) Positive Matrix Factorization: A non-negative factor model with optical utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5, 111-126.

4) United States Environmental Protection Agency. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) Model. <<http://www.epa.gov/head/research/pmf.html>>. 2016 年アクセス

5) Ito, K. Xue, N. Thurston, G (2004) Spatial variation of PM_{2.5} chemical species and source-apportioned mass concentrations in New York City, *Atmospheric Environment*, 38, 5269-5282

6) Norris, G. and Duvall, R. (2014) EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide, U.S. Environmental Protection Agency.

7) 飯島明宏 (2011) 大気モデル 第5講 レセプターモデル, *大気環境学会誌*, 46, A53-A60

8) 船坂邦弘・酒井護・加田平賢史・浅川大地・古市裕子・奥勇一郎 (2015) PMF 法による大阪市内における PM_{2.5} 発生源因子の解析. *大阪市立環境科学研究所報告*, 77 : 65-70

9) Hsu, S. -C., S. C. Liu, S. -J. Kao, W. -L. Jeng, Y. -T. Huang, C. -M. Tseng, F. Tsai, J. -Y. Tu, Y. Yang (2007) Water soluble species in the marine aerosol from the northern south China Sea: High chloride depletion related to air pollution, *J. Geophys Res.*, 112, D19304.

10) United States Environmental Protection Agency. EPA Chemical Mass Balance (CMB) Model. <https://www3.epa.gov/ttn/scram/receptor_cmb.htm>. 2016 年アクセス

11) 三好猛雄・秋山薫・上野広行・横田久司・石井康一郎・内田悠太・樋口幸弘・伊藤雄一 (2011) CMB 法による PM_{2.5} 発生源寄与割合の推定. *東京都環境科学研究所年報*, 2011 : 16-2