

PMF 法による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 (2017 年度)

野波秀行・城間朝彰・岩崎綾・田崎盛也・前田美奈子

Source Characterization of PM_{2.5} in Okinawa by the PMF Method (FY2017)

Hideyuki NOHA, Tomoaki SHIROMA, Aya IWASAKI, Moriya TASAKI and Minako MAEDA

要旨： 2017 年度に実施した沖縄県における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析結果を用いて、代表的なレセプターモデルである Positive Matrix Factorization (PMF) 法により解析を行ったところ、4 つの発生源由来因子を抽出した。また、発生源寄与解析の結果、各因子はその成分相対比から、二次生成硫酸塩、土壌粒子 (他に二次生成硝酸塩及び塩化物等を含む)、海塩粒子、重油燃焼由来成分と推察した。二次生成硫酸塩因子は、年平均の寄与率が約 35% と高く、主要な汚染要因として位置づけられた。

Key words： 沖縄県, 微小粒子状物質(PM_{2.5}), レセプターモデル, Positive Matrix Factorization (PMF) 法, 発生源寄与解析(Source Characterization)

I はじめに

微小粒子状物質 (以下, PM_{2.5}) は、粒径が 2.5 μm 以下と小さいため、人の呼吸器内部まで入り込み、ぜんそくや気管支炎など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。本県は 2011 年度から PM_{2.5} の質量濃度の常時測定を開始している。調査地点を図 1 に示す。

また PM_{2.5} の発生源の解明や健康影響に資する知見の充実などを図るため、2017 年度から成分分析を開始している。イオン成分の分析は当所において、無機元素成分及び炭素成分の分析については、外部委託により実施した。

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 (以下, PMF) 法がある。今回は、2017 年度の成分分析測定結果を用いて、PMF 法による本県における PM_{2.5} の発生源寄与解析を行ったので報告する。

II 方法

1. 解析対象データ

解析を行う対象のデータは、2017 年度の成分分析測定結果 (n = 56) を用いた。

(1) 調査地点 (図 1)

沖縄県衛生環境研究所屋上 (沖縄県うるま市兼箇段)

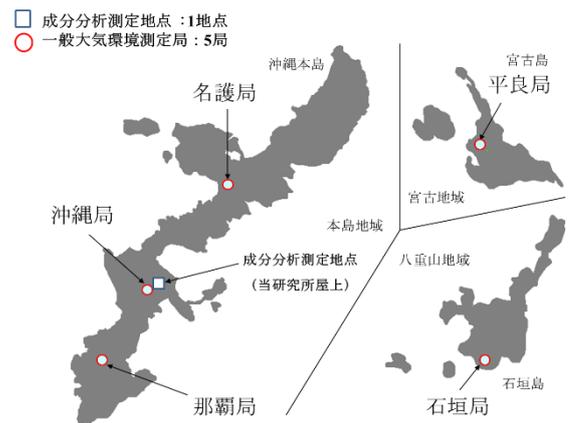


図 1. PM_{2.5} の成分分析測定地点及び常時監視測定局の配置。

(2) 調査期間

調査期間は「PM_{2.5} の成分分析ガイドライン」¹⁾ に準拠し、年 4 季、各季 14 日間で実施した。またサンプリング時間は、午前 11 時から翌日の午前 10 時までとした。以下に各季における調査期間を記した。

春季 (2017.5.10~5.23)

夏季 (2017.7.24~8.6)

秋季 (2017.10.23~26, 10.30~11.8)

冬季 (2018.1.18~1.31)

2. 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。フィルタは、PTFE フィルタ (Whatman 製) 及び石英フィルタ (PALLFLEX 製) を使用した。

3. 分析方法

分析方法等は、「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 時間以上静置した後, 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 を外部委託分析により測定した。

(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, OCpyro を外部委託分析により測定した。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。

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

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

4. 測定結果の妥当性の評価

はじめに, イオン成分のイオンバランスにより測定結果の妥当性を評価した。イオンバランスによる陽イオン及び陰イオン当量濃度の合計値の比較を示した (図 2)。一般的な環境大気試料の場合, イオンバランスを計算すると, 0.8~1.2 の範囲に収まるとされている²⁾。本調査では, 全て許容比率範囲内に収まっていた。

次に, マスクロージャーモデルにより測定結果の妥当性を評価した。このモデルは, 粒子状物質の質量濃度と幾つかの主要成分との関係を統計的に求めておき, 以後の測定において成分測定データから質量濃度を推定し測定質量濃度の妥当性が評価できるというものである。環境省より日本に適したモデル案が提案されている。

マスクロージャーモデル ((1)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 3), 14 点

(2017.5.16, 10.24, 10.26, 10.31, 11.1, 11.4, 11.6, 2018.1.18 ~1.23, 1.31) が許容比率範囲である 0.8~1.2 から外れたため, 解析から除外した。

$$\text{推定質量濃度} = 1.375[\text{SO}_4^{2-}] + 1.29[\text{NO}_3^-] + 2.5[\text{Na}^+] + 1.4[\text{OC}] + [\text{EC}] + [\text{SOIL}] \quad (1)$$

$$[\text{SOIL}] = 1.89[\text{Al}] + 1.4[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] + 2.14[\text{Si}] + 1.67[\text{Ti}]$$

イオンバランス及びマスクロージャーモデルを適用して, データスクリーニングを行った後, PMF 法による解析対象の測定データ (n = 42) を決定した。

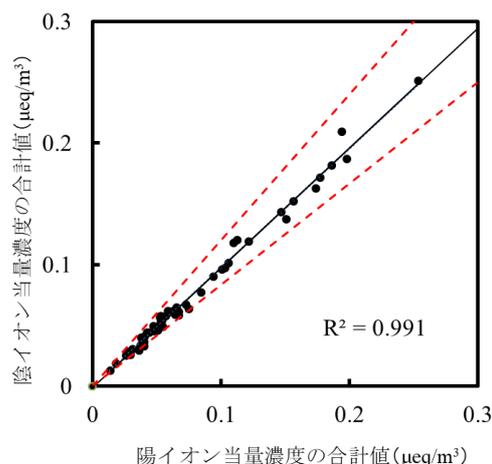


図 2. イオンバランスによる陽イオンおよび陰イオン当量濃度合計値の比較。

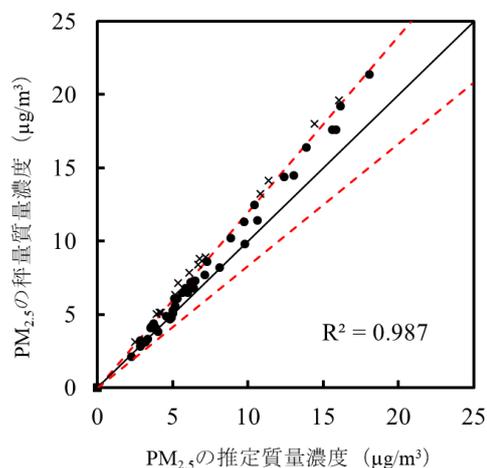


図 3. マスクロージャーモデルによる PM_{2.5} の秤量質量濃度と推定質量濃度の比較。図中の×印は, 許容比率範囲外の値のため解析から除外した。

5. PMF 法による解析条件の設定

PMF 法による解析には, 成分の測定結果 (Concentration Data File) 及びその不確実性のデータ (Uncertainty Data File) 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。不確実性データの計算方法は、各成分の検出下限値と誤差割合から求める方法とし、検出下限値が複数ある場合は最大値を採用した。また誤差割合については10, 15, 20%と変化させ、最適な誤差割合を選択した。

なお解析ソフト中で不確かさを追加で設定することができる Extra Modeling Uncertainty は0%とした。

代表的なレセプターモデルであるPMF法によるPM_{2.5}の発生源寄与と解析の実施にあたって、US-EPA(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 PMF5.0」³⁾を用い、基本的な設定は「EPA PMF 5.0 User Guide」に準拠した。

Paatero et al.⁴⁾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。

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (2)$$

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。

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (3)$$

また「EPA PMF5.0」では各成分の重み(モデルに与える影響の大きさ)をStrong(不確実性を調整しない)、Weak(不確実性を3倍に調整)、Bad(モデルから除外)の3段階に調整することができる⁵⁾。

ここではS/N比、有効サンプル割合、データの再現性を考慮して、重みの調整を行った。全サンプル数に占める検出下限値未満の割合が2%未満の成分はStrong、2~20%未満はWeak、20%以上はBadとした。解析に用いた測定結果(n=42)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、有効サンプル割合の高い成分の測定値を用いた。

PMFモデルの計算結果として得られる解の統計的妥当性の検証として、Bootstrap法により評価した。この方法は、シミュレーションや数値計算を乱数を用いて行うモンテカルロ法の一種であり、母集団の推定量の性質を、近似分布に従ってサンプリングした時の性質を計算することで推定する手法である。

以上の検討に基づき、解析対象の成分(m=22)を決定した。

III 結果と考察

1. 因子数の決定

PMF法による解析では、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⁶⁾。

よ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。

統計的に最適な因子数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(True) = (3)式により計算したQ値

Q(Robust) = 外れ値を除外して計算したQ値

Q(Theory) = 試料数i × 成分j - p(i+j)

である。

予備計算として誤差割合を10, 15, 20%に変化させ、かつ統計的に最適な因子数を検討するため、因子数を3~10まで変化させてPMF法による解析を行い、繰り返し計算を20回行った時のQ(Robust)の変動率を図4に示した。

因子数3では誤差割合10%の時、また、因子数6から8において、Q(Robust)の変動率が高く、計算結果が不安定であることを示した。因子数4,5及び9,10では、全ての誤差割合設定値で変動率が1.5%未満であった。

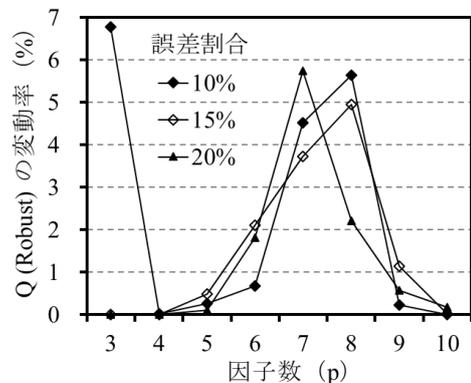


図4. 誤差割合を10~20%に設定した際の各因子数におけるQ値(Robust)の変動率(%)。

次に誤差割合を10, 15, 20%に変化させ、かつ、因子数を3~10まで変化させた時のQ値(True, Robust, Theory)の平均値を示した(図5)。

一般的にQ値は小さいほどよいとされる。因子数pを増やすとQ値は減少していくが、誤差割合が大きくなるとQ値も明確に減少した。Q値(True)とQ値(Robust)との乖離は、誤差割合が大きくなるほど小さくなる傾向がみられた。

誤差割合が 10%以下では、Q 値(True)と Q 値(Theory)は交差していないため適切ではないと判断した。誤差割合が 15%の時、因子数 7~9 付近において Q 値(True) と Q 値(Robust)が Q 値(Theory)と近い値を示した。また、誤差割合が 20%の時、因子数 4~6 付近において同様な結果が得られ、Q 値(True) と Q 値(Robust)は、ほぼ同じ値を示しグラフの重なりがみられた。

Q 値(Robust)の変動率及び誤差割合による Q 値を検討した結果、最終解を求める際、解析条件として、誤差割合 15% (因子数 9) 及び 20% (因子数 4, 5, 6) を用いることとした。

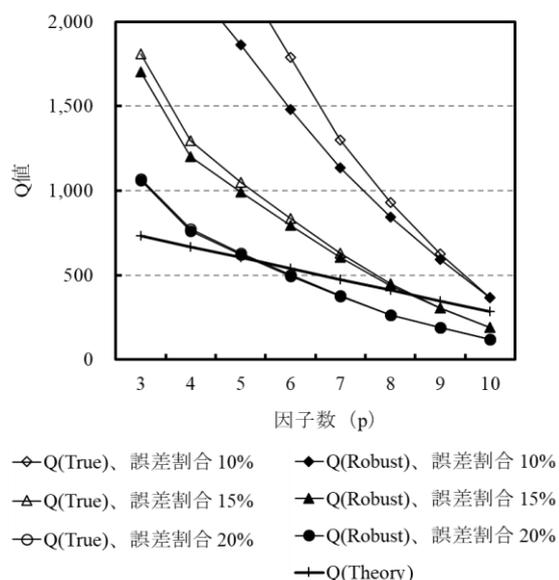


図 5. 誤差割合を 10~20%に設定した際の各因子数における Q 値(True, Robust, Theory)の平均値。

2. 解の系統的妥当性の評価

最終解の候補について、ソフトウェアに装備されている Bootstrap 法により、解の系統的妥当性を評価した。

この手法は、PMF モデルの計算結果として得られる観測データから重複しないデータブロックをランダムに選び、新しい観測データセットを構築し、これを基に Base Run と同一の因子数 p を与えて PMF モデルを実行することが出来る。Bootstrap の計算回数を 100 回、Bootstrap 因子の寄与と Base 因子の寄与との適合性を評価するためのピアソンの相関係数の閾値は 0.6 に設定した。

最終解として誤差割合 20% (因子数 4) とした解析結果が、統計的に安定かつ堅牢な解であると判断した。

適合状況を確認したところ、各 Bootstrap 因子は対応する Base 因子に概ね適切に割り当てられており、割り当てのない因子 Unmapped は無かった (表 1)。

また Bootstrap を実行すると、各因子のプロファイルについて各成分の濃度分布を調べることが出来るが、その 25%値と 75%値の四分位範囲に Base 因子のプロファイルが含まれていることが望ましいとされている⁹⁾。

Bootstrap を実行した結果、発生源の指標となる成分は全て四分位範囲に入っていたことから、解は安定していると判断した (表 2)。

表 1. Bootstrap 因子の Base 因子に対する適合状況。

Base	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Unmapped
Boot Factor 1	100	0	0	0	0
Boot Factor 2	0	100	0	0	0
Boot Factor 3	0	0	100	0	0
Boot Factor 4	1	2	3	94	0

※Number of Bootstrap runs:100, Bootstrap random seed:18, Min Correlation R-Value:0.6

表 2. Base 因子プロファイルにおける各成分の Bootstrap 四分位範囲への当てはまり。

成分	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
PM _{2.5}	Yes	Yes	Yes	Yes
OC	Yes	Yes	Yes	Yes
EC	Yes	Yes	Yes	Yes
Cl ⁻	Yes	Yes	Yes	Yes
NO ₃ ⁻	Yes	Yes	Yes	Yes
SO ₄ ²⁻	Yes	Yes	Yes	No
Na ⁺	Yes	Yes	Yes	Yes
NH ₄ ⁺	Yes	Yes	Yes	Yes
Mg ²⁺	Yes	Yes	Yes	Yes
Al	Yes	Yes	Yes	Yes
K	Yes	Yes	Yes	No
Ca	Yes	Yes	Yes	Yes
Ti	Yes	Yes	Yes	Yes
V	Yes	Yes	No	Yes
Mn	Yes	Yes	Yes	Yes
Fe	Yes	Yes	Yes	Yes
Ni	Yes	Yes	No	Yes
Cu	Yes	Yes	No	No
Zn	Yes	Yes	Yes	Yes
As	Yes	Yes	Yes	Yes
Sb	Yes	Yes	Yes	Yes
Pb	Yes	Yes	Yes	Yes

※Base 因子の各成分が Bootstrap 因子プロファイルの成分濃度分布の四分位範囲に入っているものは Yes、入っていないものは No で示した。

※発生源推定の指標となる成分は大文字・網掛けで示した。

3. 因子の解釈

因子の指標成分と推定される発生源について、各因子に分配された成分の割合(%) (以下、「対比」という)

を示す (図 6) .

因子の解釈に必要な指標成分等の情報は、「EPA PMF5.0」のマニュアルには記載されていないため、PMF 法では、因子プロファイルの成分組成の特徴から、その因子の種類を解析者自身が決定する必要がある。

Factor 1 は、 SO_4^{2-} と NH_4^+ の相対比が顕著に高いため、硫酸アンモニウムを主とした「二次生成硫酸塩」由来と推定された。

Factor 2 は、発生源種として複数源が混在しており、これらは解析プロセス上で分離することが出来なかった。Al, Ti 及び Fe の相対比が高いため、「土壌粒子」由来と推定された。また、道路粉塵やブレーキダストに由来する Pb, Sb 及び Zn 等の無機元素成分や、自動車などでの化石燃料の燃焼によって排出される元素状炭素 (EC) の炭素成分による「道路交通」の影響も想定される。さらに NO_3^- と Cl の相対比が高く、「二次生成硝酸塩及び塩化物」由来の複合因子と示唆された。

Factor 3 は、 Na^+ , Mg^{2+} 及び Cl の相対比が顕著に高いため、「海塩粒子」由来と推定された。

Factor 4 は、V と Ni の相対比が比較的高いため、「重油燃焼」由来と推定された。

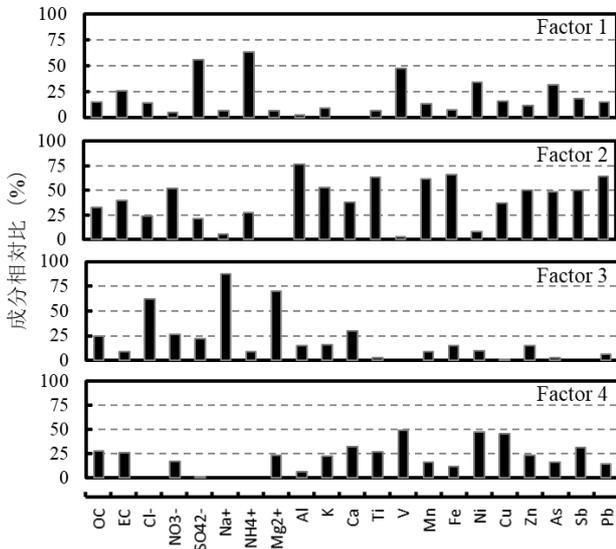


図 6. PMF 法解析による各成分の相対比 (%) .

4. 発生源寄与濃度の推定

PMF 法解析により算出された各発生源の年平均の寄与割合を示した (図 7) . 二次生成硫酸塩因子は年平均の発生源寄与率が約 35% と比較的高く、主要な因子として位置づけられる。次いで土壌粒子因子 (他に二次生成硝酸塩及び塩化物等を含む) , 海塩粒子因子, 重油燃焼

因子の順となった。

また PMF 法解析により推定した各発生源の寄与濃度及び寄与率を示した (図 8) .

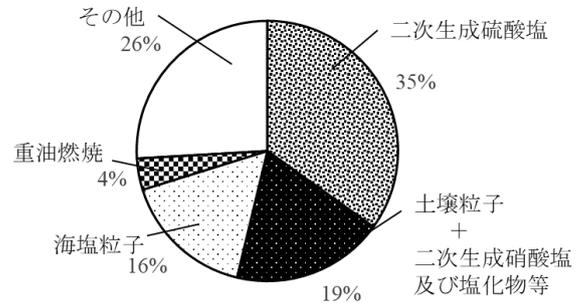


図 7. PMF 法解析による発生源寄与率 (%) .

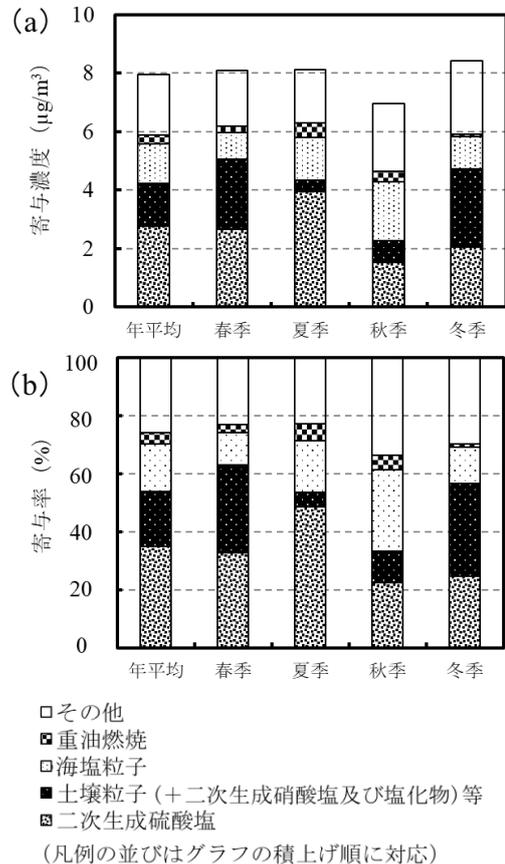


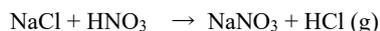
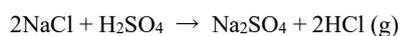
図 8. PMF 法解析により推定した各発生源の寄与濃度 (a) 及び寄与率 (b) .

二次生成硫酸塩因子は、二酸化硫黄の酸化により二次的に生成した硫酸アンモニウムが寄与していると推定された。季節変化としては、比嘉らが報告した 2014 年度の分析結果とは異なり、夏季において寄与率が高い傾向

を示した。これは、成分分析調査中に発生した台風5号の影響⁸⁾により、一時的に高濃度になったと考えられる。

土壌粒子等の複合因子の寄与率は、春季と冬季に高い傾向がみられ、春季は黄砂由来の影響と考えられる。東アジア地域では、黄砂イベント時や春季に寄与の増加が見られることが指摘されている⁹⁾。冬季に寄与濃度が高い理由として、二次生成硝酸塩等の複合因子によるものと推定された。これらの因子は、気温が低い時期に高い傾向を示す季節変化が報告されている¹⁰⁾。粒子状である硝酸アンモニウムは気温が上昇するとHNO₃とNH₃のガス状となり、ガスと粒子の間で可逆的に変化することが知られており¹¹⁾、冬季は気温が低く粒子化に平衡が傾くことが影響していると考えられる。

海塩粒子因子の寄与率は、秋季及び夏季に高い傾向がみられ、Cl⁻/Na⁺当量比は0.5以下であり、海水中の組成(1.17)より大幅に下回っていた。次式で示すように、大気中の酸性ガス成分による海塩粒子からの塩素の脱離(クロリンロス)により、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^{12,13)}。



よって、海塩粒子のクロリンロスにより、Cl⁻の減少が認められたと推測される。

重油燃焼因子の寄与率は、全季節において6%未満であった。重油を燃料とする内燃機関由来と推定された。

IV まとめ

2017年度に実施したPM_{2.5}の成分分析結果を用いて、代表的なレセプターモデルであるPMF法により解析を行ったところ、4つの発生源由来因子を抽出した。その中には複数の発生源が混在しており、解析プロセス上で分離することが出来ない因子もあったが、発生源の指標となる成分は、Bootstrap法により解析結果が統計的に安定かつ堅牢な解であると判断した。

さらに発生源寄与解析の結果、各因子はその成分相対比から、二次生成硫酸塩、土壌粒子(他に二次生成硝酸塩及び塩化物等を含む)、海塩粒子、重油燃焼由来成分と推察した。二次生成硫酸塩因子は、年平均の寄与率が約35%と高く、主要な汚染要因として位置づけられた。

今後は引き続きPM_{2.5}の成分分析を実施し、データ数の蓄積を行い、PMF法による解析の精度向上を図ると共に、複数年度の分析結果を用いて発生源寄与率の経年変化をみていく必要がある。また高い寄与率を示した因子の発生源について、地域由来や越境由来の影響を考慮し

て解析していくことが重要と考える。

V 参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局(2011) 微小粒子状物質(PM_{2.5})の成分分析ガイドライン。
- 2) 環境省水・大気環境局(2012) 大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル。
- 3) United States Environmental Protection Agency. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) Model. <<http://www.epa.gov/heads/research/pmf.html>>. 2020年5月アクセス。
- 4) Paatero, P. and Tapper, U. Positive Matrix Factorization (1994) A non-negative factor model with optical utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5, 111-126.
- 5) Norris, G. and Duvall, R. (2014) EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide.
- 6) 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.
- 7) 比嘉良作・城間朝彰・友寄喜貴・岩崎綾・田崎盛也(2016) 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). 沖縄県衛生環境研究所報, 50 : 46-51.
- 8) 気象庁(2017) 過去の気象データ検索. <<http://www.data.jma.go.jp/odb/stats/etn/index.php>>. 2020年9月アクセス。
- 9) 鈴木亮太・吉野彩子・兼保直樹・高見昭憲・林政彦・原圭一郎・渡邊泉・畠山史郎(2014) 長崎県福江島・福岡県福岡市におけるエアロゾル金属成分の特徴と発生源推定. 大気環境学会誌, 49 : 15-25.
- 10) Song, y., Zhang, Y., Xie, S., Zeng, L., Zheng, M., Salmon, L.G., Shao, M., Slanina, S. (2006) Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing by positive matrix factorization, *Atmos. Environ.*, 40, 1526-1537.
- 11) 米持真一・梅沢夏実・松本利恵(2007) 埼玉県北部のPM_{2.5}濃度と化学組成の5年間の観測結果. 大気環境学会誌, 42 : 129-142.
- 12) 田中茂・小田切幸成・加藤利明・橋本芳一(1982) 海洋大気中での汚染物質による海塩粒子からの塩素の脱離. 日本化学会誌, 12 : 1946-1952.
- 13) 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(2014年度). 沖縄県衛生環境研究所報, 49 : 65-68.