

沖縄県における PM_{2.5} 発生源寄与解析について (2017 年度－2020 年度)

田崎盛也・城間朝彰・野波秀行・前田美奈子

Source Apportionment of PM_{2.5} in Okinawa (FY2017-FY2020)

Moriya TASAKI, Tomoaki SHIROMA, Hideyuki NOHA and Minako MAEDA

要旨： 2017 年度から 2020 年度において実施した沖縄県における PM_{2.5} (微小粒子状物質) の成分分析結果についてレセプターモデルの一種である PMF (Positive Matrix Factorization) を用いて発生源解析を行ったところ、6 つの発生源由来因子を抽出した。解析結果の統計的妥当性は Q 値による検証の他、BS (Bootstrap) 解析、DISP (Displacement) 解析、BS-DISP 解析によって確認している。6 つの因子は二次生成硫酸塩、土壌粒子、道路交通、海塩粒子、二次生成硝酸塩+塩化物、重油燃焼で、全ての期間や年度毎の平均寄与度は二次生成硫酸塩が最も高い。各年度の年平均では全ての年度で二次生成硫酸塩からの寄与が大きい、経年では寄与濃度は減少傾向にある。2020 年度は重油燃焼由来因子の寄与が大きく減少しており、船舶燃料中の SO_x 規制強化の影響による減少ではないかと推測した。

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 Apportionment)

I はじめに

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) は大気中に浮遊する粒径が 2.5 μm 以下の小さな粒子であり、その大きさから肺の奥深くまで入り込むことから健康への影響が懸念されている。沖縄県では PM_{2.5} の成分分析測定を 2017 年から本格的に開始し、2020 年度までで 4 年分の測定結果が蓄積されている。成分分析の結果を用いると質量濃度の測定のみでは難しい発生源の解析を行うことが可能となる。レセプターモデルの一種である Positive Matrix Factorization (PMF, 正値行列因子分解) により 2017-2020 年度の 4 年間のデータを用いて発生源の推定を行ったので、その結果を報告する。

II 方法

1. 調査地点及び調査期間

図 1 に PM_{2.5} 成分分析調査地点である沖縄県衛生環境研究所を示した。試料採取は本研究所の屋上で行っている。表 1 には調査期間を示した。対象期間は既報¹⁾の分も含んでいる。連続 14 日測定となっていない期間は台風等によりやむを得ず測定を中断したことによる。

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製) を用いた。フィルターは PTFE フィルター (2017 年度のみ Whatman 製、

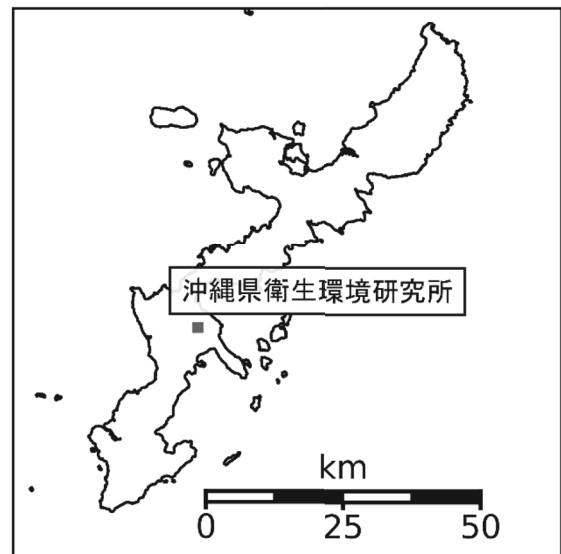


図 1. PM_{2.5} 成分分析調査地点.

表 1. PM_{2.5} 成分分析調査期間.

年度	春季	夏季	秋季	冬季
2017	5.10-5.24	7.24-8.7	10.23-10.27 10.30-11.9	1.18-2.1
2018	5.9-5.23	7.19-7.20 7.23-8.5	10.22-11.5	1.17-1.31
2019	5.10-5.24	7.19-7.23 7.26-8.5	10.17-10.31	1.16-1.30
2020	5.11-5.25	7.23-8.6	10.22-11.5	1.21-2.4

他の年度は PALL 製) 及び石英フィルター (PALL 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」に準拠した²⁾。

(1) 質量濃度

捕集前後の PTFE フィルターを恒温・恒湿で 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。測定対象は石英フィルターとした。

(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, OCpyro を測定した。有機物の炭化補正を行い、有機炭素 (OC) 及び元素炭素 (EC) は以下の式により算出した。

$$OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OCpyro \quad (1)$$

$$EC = EC1 + EC2 + EC3 - OCpyro \quad (2)$$

4. 成分分析結果の妥当性評価

解析に用いたデータセットについて、イオンバランスとマスクロージャーモデルによる評価を行った。なお、マスクロージャーモデルは次式で示すように 2018 年 (平成 30 年) 3 月改訂版を用いている²⁾。

$$M = 1.586[SO_4^{2-}] + 1.372[NO_3^-] + 2.5[nss-Cl^-] + 2.5[Na^+] + 1.643[OC] + [EC] + [SOIL] \quad (3)$$

$$[nss-Cl^-] = [Cl^-] - 18.98[Na^+]/10.56$$

※ただし、[nss-Cl⁻]が負の場合は 0 として計算

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

図 2 にイオンバランスによる陰イオンと陽イオンの当量濃度合計の比較を示した。224 試料中 21 試料が許容比率である 0.8-1.2 の範囲を外れた。図 3 に PM_{2.5} 観測質量濃度とマスクロージャーモデルによる推定質量濃度の比較を示した。224 試料中 14 試料が 0.8-1.2 の範囲を外れた。イオンバランスとマスクロージャーモデルによる検証により 34 試料を除外し、190 試料を解析対象とした。

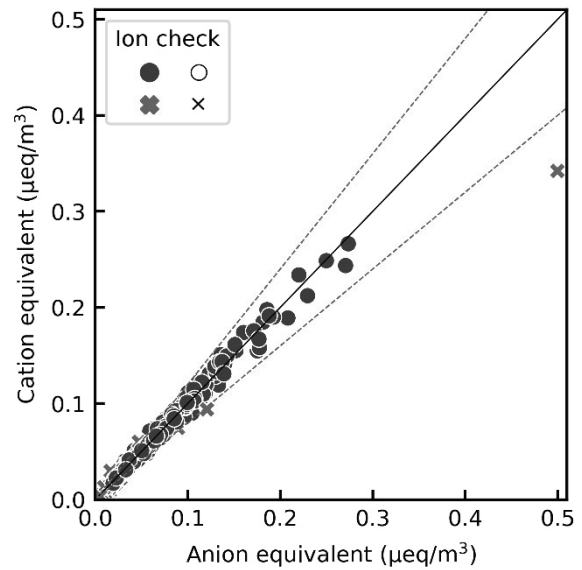


図 2. イオンバランスによる陰イオン及び陽イオン当量濃度合計値の比較。

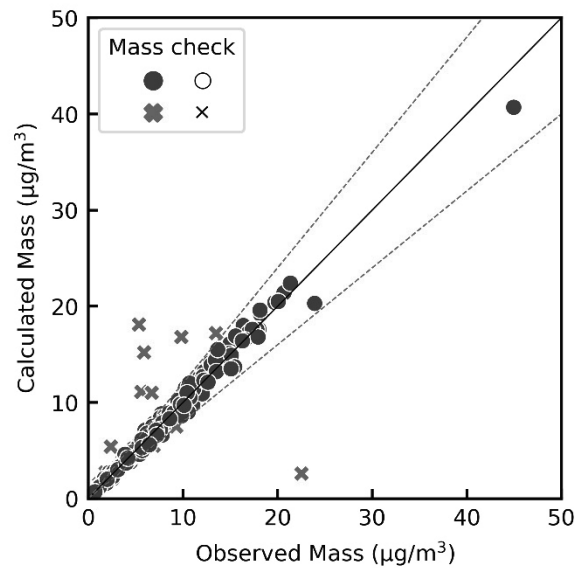


図 3. PM_{2.5} 観測質量濃度とマスクロージャーモデルによる推定質量濃度の比較。

5. Positive Matrix Factorization (PMF) 法

PMF 法は Paatero と Tapper によって提案された手法であり³⁾、測定結果から発生源の推定を統計的に行うレセプターモデルの一つである。PMF の解析には USEPA (米国環境保護庁) が公開している EPA PMF 5.0⁴⁾を使用した。

各成分の検出下限値以下の値については検出下限値の 1/2 で置き換え、不確かさについては比嘉ら⁵⁾や Ito⁶⁾が用いた次式で算出した。

$$Unc = concentration \times 0.05 + MDL \quad (4)$$

ここで、Unc は不確かさであり、concentration が測定値、MDL が検出下限値である。不確かさの補正について、S/N 比と試料数に占める検出下限値以下の割合から補正の有無と除外対象を決定した。S/N 比は次式で定義される。

$$\left(\frac{S}{N}\right)_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_{ij} \quad (5)$$

$$\begin{cases} d_{ij} = \frac{(x_{ij} - s_{ij})}{s_{ij}} & \text{if } x_{ij} > s_{ij} \\ d_{ij} = 0 & \text{if } x_{ij} \leq s_{ij} \end{cases}$$

ここで x_{ij} は濃度、 s_{ij} は不確かさ、 $i(i = 1, \dots, n)$ はサンプル、 $j(j = 1, \dots, m)$ は成分を表す。S/N 比が 1 以上かつ検出下限値以下の割合が 10%未満の 19 成分 (OC, EC, SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na, Al, K, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sb, Ba, Pb) は補正無し、S/N 比が 0.5 以上 1 未満または検出下限値以下の割合が 10%以上 50%未満の 14 成分 (Cl^- , NO_3^- , Mg^{2+} , Si, Ca, Cr, Co, Ni, Mo, Cs, La, Ce, W, Th) は不確かさを 3 倍に補正した。S/N 比が 0.5 未満または検出下限値以下の割合が 50%以上の 4 成分 (Sc, Sm, Hf, Ta) は解析から除外した。不確かさの補正無し 19 成分と不確かさを 3 倍に補正した 14 成分に $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度を加えた 34 成分を解析の対象とした。

III 結果および考察

1. 因子数の決定

因子数は Q 値による評価で決定した。Q 値は PMF モデルが入力データにどの程度適合しているか評価する指標であり、次式で定義される。

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (6)$$

PMF モデルで出力された Q 値の分散が小さく、3 つの Q 値 (Q(Ture), Q(Robust), Q(Theory)) が近い値を示すことが統計的に最適な因子数の条件とされている⁷⁾。ここで、

Q(Ture) = (6)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 $i \times$ 成分 j - 因子数 $p(i+j)$

である。

因子数の決定のために予備解析として不確かさの指標のひとつである Extra Modeling Uncertainty (EMU) と因子数を変化させ、Q 値による評価で最適な条件を探索した。条件としては EMU を 0%, 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%とし、因子数を 3-10 まで変化させた。前述の条件で変化させたときの Q(Robust)の相対標準偏差を図 4

に示す。因子数 4 と 6 で他の因子数に比べて相対標準偏差が小さい値であり安定している解であると考えられる。

同様の条件で変化させたときの Q(Robust)の値を図 5、Q(True)及び Q(Theory)も含めて比較した結果を図 6 に示す。3 つの Q 値が近い値を示しているのは、EMU が 15% で因子数が 6 の条件と EMU が 10%で因子数が 10 の条件となっている。これらの結果から因子数 6 の条件を採用した。

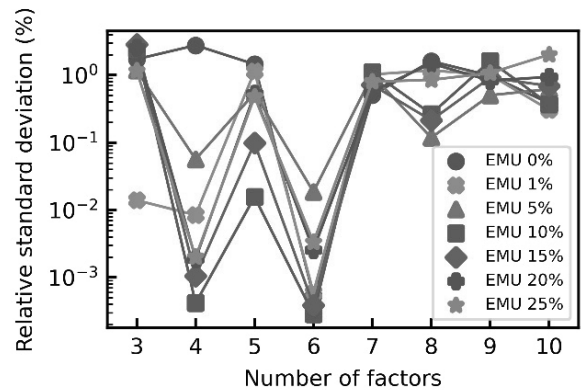


図 4. EMU と因子数を変化させたときの Q(Robust) の相対標準偏差。

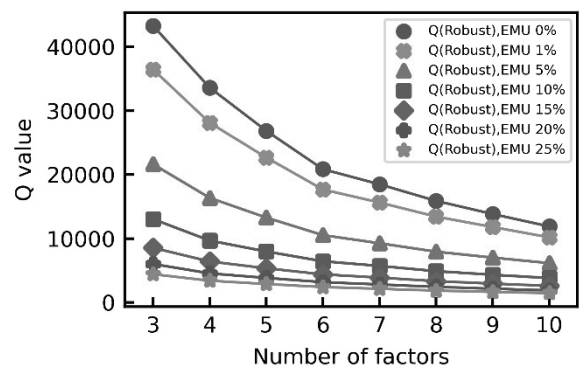


図 5. EMU と因子数を変化させたときの Q(Robust)の値の変化。

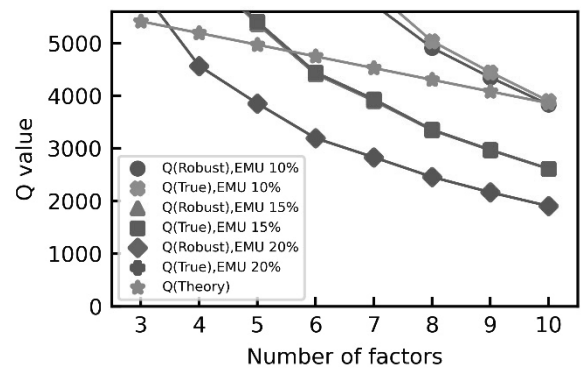


図 6. EMU と因子数を変化させたときの Q(Robust)、Q(True)及び Q(Theory)の値の変化。

2. 因子の統計的妥当性の評価

EPA-PMF 5.0 では解の統計的妥当性評価として BS 解析, DISP 解析, BS-DISP 解析の3種類が標準的な検証法として追加されている。それぞれの解析の評価については PMF 5.0 Fundamentals and User Guide を参考に評価を行った⁸⁾。

BS (Bootstrap, ブートストラップ) 解析では、得られた解から無作為にリサンプリングを繰り返して得られた解を新たな解として評価を行う。BS 解析ではランダムな誤差が主な評価対象であり、解の安定性を検証できる。表2に BS 解析の結果を示す。BS 解析を100回実行した結果、Unmapped (割り当てなし) が存在せず、因子の割り当ての一致率が90%以上であるため、BS 解析で得られた解は妥当な解とみなした。

DISP (Displacement) 解析では、得られた解の回転の曖昧さが評価対象であり、因子の交換が発生するかを確認することができる。もし因子の交換が起きて Q 値の減少が大きい場合は条件を変更して解析をやり直す必要がある。その際には因子数を減らすことや、重要でない成分を除外することを検討する必要がある。表3に DISP 解析の結果を示す。因子の交換がないため、DISP 解析で得られた解は妥当な解とみなした。

BS-DISP 解析は、BS 解析と DISP 解析の組み合わせであり、得られた解のランダムな誤差と回転の曖昧さが評価対象である。表4に BS-DISP 解析の結果を示す。いくつかの因子の交換がみられるが、Q 値の減少は1%未満(0.082%)であるため BS-DISP 解析で得られた解は妥当な解とみなした。以上 BS, DISP, BS-DISP 解析全ての解析で妥当な解とみなされたため、得られた解は統計的に安定で堅牢な解と判断した。

表2. BS 解析結果の概要.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Unmapped
Boot Factor 1	96	1	1	0	0	2	0
Boot Factor 2	0	100	0	0	0	0	0
Boot Factor 3	0	0	100	0	0	0	0
Boot Factor 4	0	0	0	100	0	0	0
Boot Factor 5	0	1	1	1	97	0	0
Boot Factor 6	0	0	0	0	0	100	0

表3. DISP 解析結果の概要.

Error Code:	0
Largest Decrease in Q:	0
%dQ:	0

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0	0

表4. BS-DISP 解析結果の概要.

# of Cases Accepted:	97
% of Cases Accepted:	97%
Largest Decrease in Q:	-3.6
%dQ:	-0.082
# of Decreases in Q:	0
# of Swaps in Best Fit:	0
# of Swaps in DISP:	3

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
Swaps by Factor:	1	0	0	0	0	1

3. 因子の解釈

因子の解釈は過去の PMF 解析の結果^{1,5)}に加えて、豊永ら⁹⁾のとりまとめた因子解釈の指標成分を参考にした。PMF 解析の結果得られた因子の成分相対比を図 7 に示す。因子 1 はSO₄²⁻とNH₄⁺の寄与割合が高いことから二次生成硫酸塩と推測した。因子 2 は Al, Si 及び Ti の寄与割合が高いことから土壌粒子と推測した。因子 3 は Cr, Cu, Zn, Sb, Pb の寄与割合が高いことから道路交通由来と推測した。因子 4 はCl⁻, Mg²⁺, Na の寄与割合が高いことから海塩粒子と推測した。因子 5 はCl⁻とNO₃⁻の寄与割合が高く、単一の発生源由来ではないと考えられ、二次生成硝酸塩+塩化物と推測した。因子 6 は V と Ni の寄与割合が高いことから重油燃焼由来と推測した。

これらの結果は既報の比嘉ら⁵⁾の結果とほぼ同一の因

子であり、分解できない因子があったために因子数が 4 (二次生成硫酸塩, 土壌粒子+道路交通+二次生成硝酸塩+塩化物, 海塩粒子, 重油燃焼) と少ない野波ら¹⁾の結果とも整合性の取れる結果となっている。

4. 因子の寄与濃度の経年変化と季節変化

年度による汚染状況の変化を確認するため、因子の寄与濃度経年変化を図 8 に示し、季節別の因子の寄与濃度及び相対比の経年変化を図 9 に示す。どの年度でも主要な因子は二次生成硫酸塩であるが、寄与濃度は減少傾向となっている。重油燃焼は、2020 年度に寄与濃度が大きく減少したが、これは 2020 年 1 月からの船舶燃料の SOx 規制強化¹⁰⁾を反映していると考えられ、2019 年度冬季から減少していることも規制の開始時期と一致している。

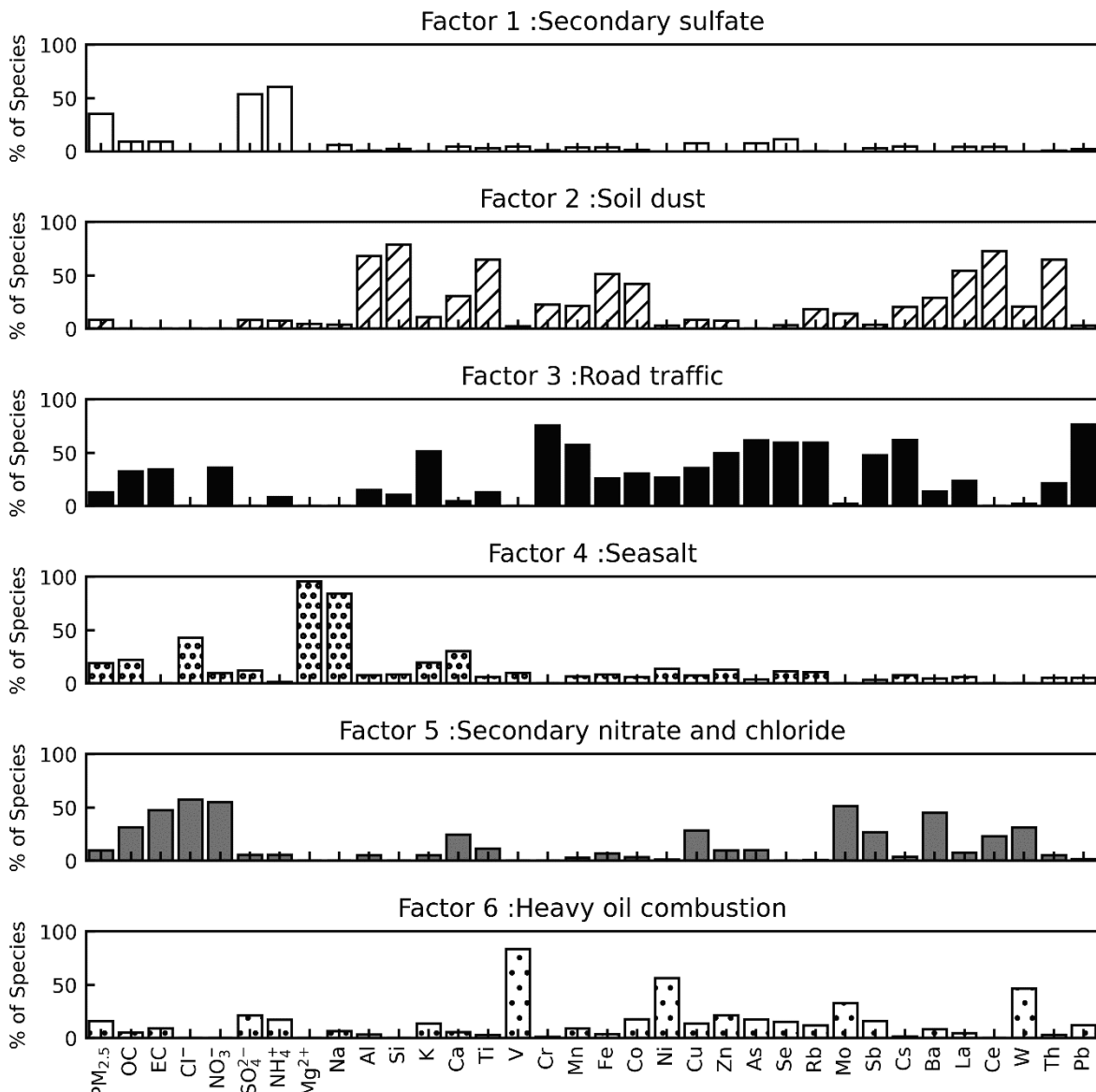


図 7. PMF 解析により推定した因子の成分相対比。

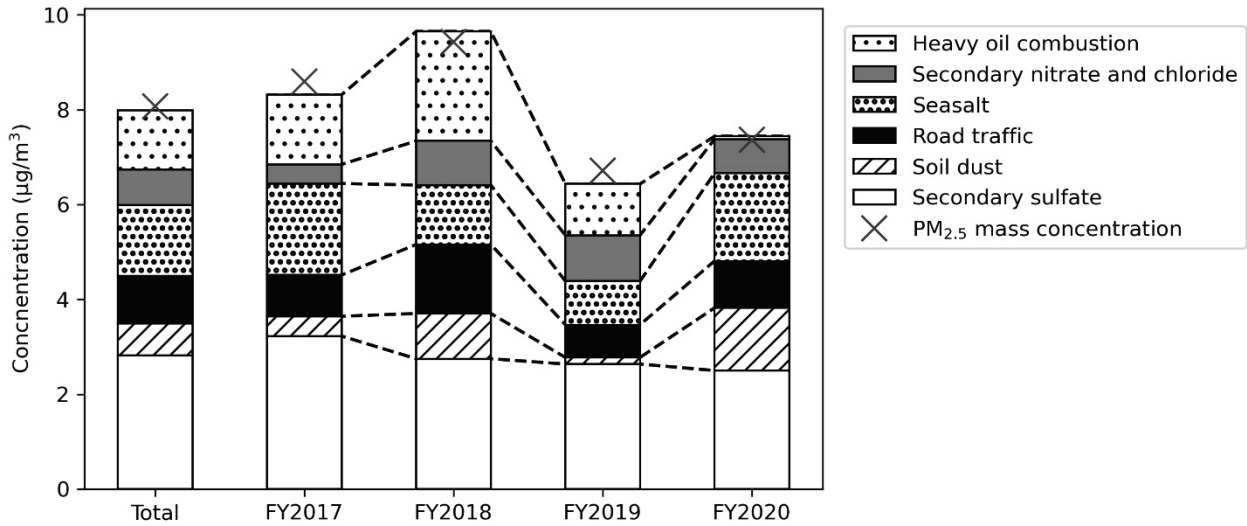


図8. PMF解析により推定した各年度の推定寄与濃度の経年変化。

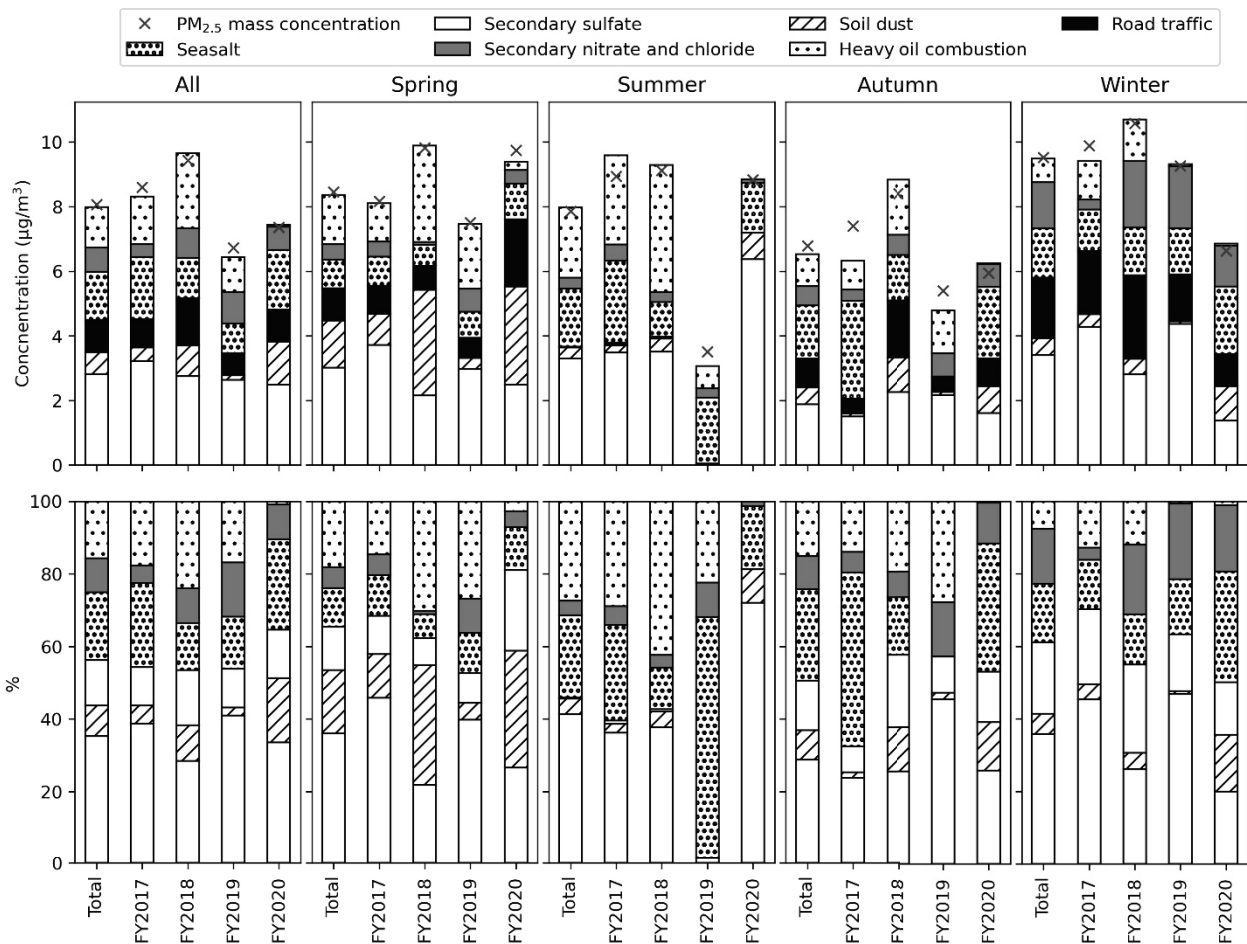


図9. PMF解析により推定した季節毎の推定寄与濃度と相対比の経年変化。

夏季の寄与濃度について、2019年度は質量濃度が低くかつ海塩粒子の寄与割合が高い2014年度の結果⁹⁾と類似していたが、それ以外の年度では他の季節と同程度の質量濃度であり、海塩粒子より二次生成硫酸塩や重油燃

焼の寄与割合も高い結果となった。その主要因として気象条件による汚染物質移流の影響があったと考えられる。2017年度は台風5号の影響¹¹⁾、2020年度は西之島噴火による影響¹²⁾、そして2018年度は天気図(図10)およ

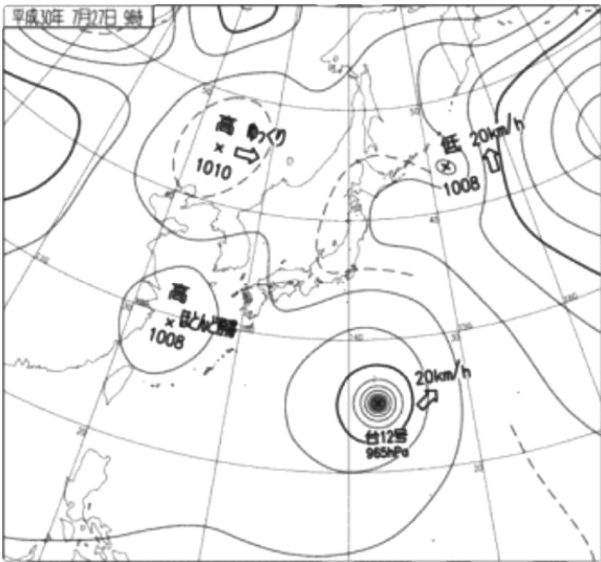


図 10. 2018 年 7 月 27 日 9 時の天気図¹³⁾

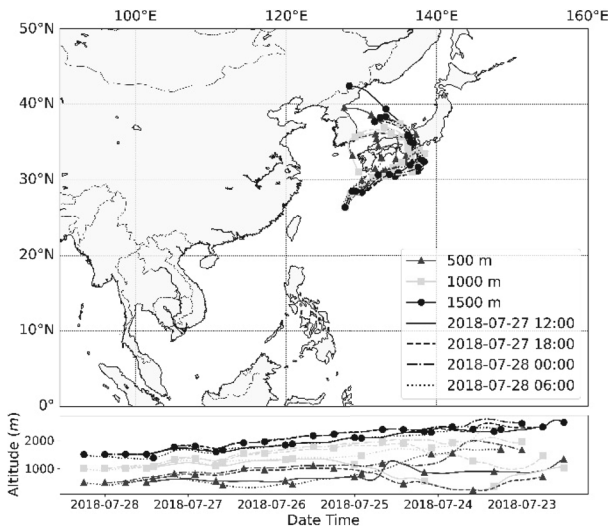


図 11. 2018 年 7 月 27 日 12 時～28 日 6 時の流跡線.

び後方流跡線解析の結果 (図 11) から、日本付近の汚染物質が台風により沖縄まで輸送されたことによるものと思われる。

IV まとめ

2017 年度から 2020 年度までの成分分析結果を用いて PMF 解析を行った結果、6 つの発生源由来因子を抽出することができた。解析結果の統計的妥当性は Q 値による検証と、BS 解析、DISP 解析、BS-DISP 解析によって統計的に安定で堅牢な解と判断した。経年変化は二次生成硫酸塩の減少傾向と重油燃焼の大幅な減少が見られたが、今後も継続して観測を続けていく必要がある。

V 参考文献

1) 野波秀行・城間朝彰・岩崎綾・田崎盛也・前田美奈子

(2020) PMF 法による微小粒子状物質(PM_{2.5})の発生源寄与解析 (2017 年度) . 沖縄県衛生環境研究所報, 54 : 77-82.

2) 環境省水・大気環境局 (2019) 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 Positive Matrix Factorization (1994) 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/heads/research/pmf.html>. 2022 年 6 月アクセス.

5) 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.

6) 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.

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) Norris, G., Duvall, R., Brown, S., Bai, S. (2014) EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide (2014).

9) 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 (2019) 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 : 139-160.

10) 国土交通省 (2021) 2020 年 SO_x 規制適合船舶用燃料油使用手引書 (第 3 版) .

11) 野波秀行・城間朝彰・岩崎綾・田崎盛也・前田美奈子 (2020) 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 (2017 年度) . 沖縄県衛生環境研究所報, 54 : 71-76.

12) 前田美奈子・城間朝彰・野波秀行・岩崎綾・田崎盛也・友寄喜貴 (2021) 沖縄県うるま市における 4 段階およびインパクト付 5 段階フィルタバック法の比較. 沖縄県衛生環境研究所報, 55 : 31-35.

13) 沖縄气象台 (2018) 沖縄地方の天候 2018 年 (平成 30 年) 7 月. <<https://www.jma-net.go.jp/okinawa/data/tenko/tenko.html>>. 2022 年 8 月アクセス.