

愛媛県における微小粒子状物質(PM_{2.5})の挙動 及び発生源寄与に関する研究

山内正信 芝 和代 兵藤大輔 篠崎由紀 和田修二

Investigation of Ambient Behavior and Contribution of Emission Sources for Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) in Ehime Prefecture

Masanobu YAMAUCHI, Kazuyo SHIBA, Daisuke HYOUDOU,
Yuki SHINOZAKI, Shuji WADA

Particulate matters (PM) are tiny pieces of solid or liquid matter associated with the Earth's atmosphere and can be composed of many types of materials and chemicals. Of particular concern is a class of particles known as fine particulate matter (PM_{2.5}) that gets deep into the lung. Continuous mass measurement of PM_{2.5} and analysis of chemical components in PM_{2.5} are important to characterize the regional pollution. In Ehime Prefecture, PM_{2.5} mass concentrations have been continuously measured at 7 monitoring sites since October 2011, and it has been revealed that the annual averages at the 7 sites (16.7~21.2 µg/m³) all exceeded the long-term standard value (15 µg/m³), and that the daily 98th percentile values (37.7~49.8 µg/m³) also exceeded the short-term standard value (35 µg/m³). Based on the Positive Matrix Factorization (PMF) method, we estimated that the major contributions to PM_{2.5} mass concentrations in the region of Niihama city (industrial area) were secondary sulfate (23% of total), incineration/vehicle exhaust (17%), and secondary nitrate (13%). It is of note that significant seasonal variations were observed for secondary nitrate, the highest in winter (28% of total) and the lowest in summer (1.0%). In contrast, in the region of Uwajima city (non-industrial area), the major contributions to PM_{2.5} mass were secondary sulfate (36%) and incineration/vehicle exhaust (20%) while the contribution of secondary nitrate was not significant (1.1%). These results suggest that a variety of chemical components derived from emission sources differentially contribute to PM_{2.5} mass.

Keywords : PM_{2.5}, Chemical speciation data, Source apportionment, Positive Matrix Factorization

はじめに

大気中の微小粒子状物質(PM_{2.5})は、粒径が 2.5 µm 以下の極めて微小な粒子であり、呼吸器系や循環器系等への健康影響が懸念されることから^{1,2)}、平成 21 年 9 月に大気環境基準が制定された。

平成 22 年 3 月には「大気汚染防止法第 22 条の規定

に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務処理の基準」³⁾が改正され、PM_{2.5} 質量濃度の常時監視測定局の整備、及び成分分析の実施が規定された。

PM_{2.5} は単独の物質ではなく、複数の成分が混合したもので、生成機構からみると発生源から直接排出される一次粒子と、大気中での光化学反応や中和反応等によって生じる二次生成粒子とに分けられる。さらに、発生源も人

間活動と自然環境の両方に由来している。このため、効果的な削減対策を講じるためには、その組成を明らかにし、発生機構の把握や発生源の究明及びその寄与割合の検証等を行うことが重要である⁴⁾。

愛媛県では平成 23 年度に県下 7 測定局に PM_{2.5} 自動測定機を配備するとともに、成分分析に係る機器整備等を進めてきた。

本研究では、平成24年度に実施したPM_{2.5}常時監視及び成分分析の結果から、地域差や季節変動を考察するとともに、Positive Matrix Factorization (PMF) 法を用いた発生源寄与率の推定を試みたので報告する。

方法

1 常時監視測定局の配置

県内の地域性を考慮して、重化学工業等の第二次産業が盛んな東予地域に 5 局(四国中央市:川之江局, 伊予三島局, 新居浜市:金子局, 中村局, 西条市:東予局), 第二次及び第三次産業のウエイトが高い中予地域に 1 局(松前町:松前局), 第一次産業が中心である南予地域に 1 局(大洲市:大屋局)の合計 7 局に自動測定機(株式会社 DKK 製 FPM-377)を整備した。

2 成分分析

(1) 実施地点及び時期

高濃度が予想される東予地域(新居浜市, 金子測定局)と、バックグラウンドとして南予地域(宇和島市, 愛媛県南予地方局)の 2 地点を選定し、年間 4 回(春夏秋冬)

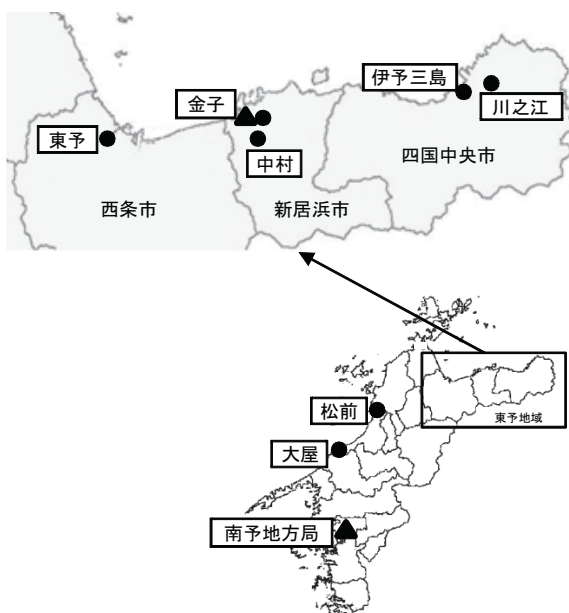


図1 PM_{2.5} 常時監視局及び成分分析実施地点

(●:常時監視局, ▲:成分分析実施地点)

14 日間(0~24 時の 24 時間毎)の採取を行った。

試料採取は、春季は H24.5.17~5.31, 夏季は新居浜市: H24.7.31~8.16(宇和島市: H24.8.1~8.14), 秋季は H24.10.23~11.5, 冬季は新居浜市: H25.1.30~2.12(宇和島市: H25.1.31~2.14)に実施した。

(2) 採取方法

PM_{2.5} 粒子は 1 地点当たり 2 台のシーケンシャルサンプラー(Thermo Fisher Scientific 社製 FRM-2025)を設置し、流量 16.7 L/min で 24 時間捕集した。

1 台目のサンプラーには PTFE 製フィルター(PALLFLEX 社製 Teflo)をセットし、質量濃度及び無機元素成分の分析用とし、他方には石英繊維製フィルター(PALLFLEX 社製 2500QAT-UP)をセットし、イオン成分及び炭素成分の分析用とした。

石英繊維製フィルターは炭素成分のブランクを低減するため、事前に 350°C で 1 時間の加熱処理を行った。

(3) 質量濃度測定

環境大気常時監視マニュアル第 6 版⁵⁾に従って、捕集前後の PTFE 製フィルターは温度 21.5±1.5°C, 相対湿度 35±5%に制御した恒温恒湿室(株日本医科器械製作所製 LP-1.5PH-S)で 24 時間以上コンディショニングし、ウルトラマイクロ天秤(Sartorius mechatronics 社製 ME5-F)を用いて秤量した。

(4) 成分分析方法

環境省の定めたマニュアル⁶⁾に従って、イオン成分、炭素成分及び無機元素成分を分析した。

イオン成分は石英繊維製フィルターを超音波処理して超純水に抽出し、フィルター(MILLIPORE 社製 IC Millex-LG)でろ過してイオンクロマトグラフ(DIONEX 社製 ICS-2000, ICS-3000)により SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺及び NH₄⁺の 8 項目を測定した。

炭素成分は、Carbon Analyzer(Sunset Laboratory 社製)を用いて IMPROVE プロトコルにより元素状炭素(以下, EC)及び有機性炭素(以下, OC)を測定した。

無機元素成分は、PTFE製フィルターを圧力容器分解装置(Parkin Elmer社製 Multiwave3000)で酸分解し、ICP-MS(Agilent Technologies社製 7700e)を用いて、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, W, Ta, Th及びPbの29項目を測定した。

3 Positive Matrix Factorization (PMF) 法を用いた発生源寄与率の推定

PM_{2.5} に対する発生源の寄与を推定するため、PMF

法⁷⁾による解析を行った。

PMF モデルは、複数の観測データセットに内在している変動要素を統計的にグループ化して幾つかの因子に分解するもので、観測濃度は次式のように因子プロファイル、因子寄与及び残差で表わされる。

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

ここで、 x_{ij} は試料 i 中の成分 j の観測濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 g_{ik} は試料 i に対する因子 k 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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 p は因子数、 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である。

PMF モデルでは、観測値 (x_{ij}) を再現できる g_{ik} 、 f_{kj} 及び因子数 p を見出すことが重要であり、モデルに任意の p を与えて、次式で定義される Q を最小にする p 、 g_{ik} 及び f_{kj} を求める。

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

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である。

PMF 解析ソフトは、米国環境保護庁が公開している EPA-PMF3.0⁸⁾を用い、観測データセットは 2 地点×4 季×14 日の 112 日分とし、各測定項目について検出下限値未満のものは検出下限値の 2 分の 1 で置換し、イオン成分と無機元素成分で重複するものは検出率の高い方を選択した。

検出下限値未満が 20%以上の項目については原則として解析に含めないこととしたが、指標性が高いと判断した Cr、Cu、Cl⁻及び Ca²⁺はデータの不確かさを 3 倍に調

整して解析に含めた。また、モデルに対する適合性が悪いと判断された項目については適宜、不確かさを調整した。なお、不確かさデータセットの誤差フラクションは先行事例⁹⁾を参考に 15%とした。

最終的に解析に使用した項目は Al、K、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sb、Pb、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、OC 及び EC の 22 成分である。

以上の条件で解析を実行して得られた因子の成分プロファイルから、その因子が該当すると考えられる発生源を解釈し、因子寄与率を用いてその因子 (= 発生源) の寄与濃度及び寄与率の推定を行った。

結果及び考察

1 平成 24 年度常時監視

全局において長期的評価及び短期的評価ともに環境基準非達成であった (表 1)。

地域別にみると、第二次産業が盛んな東予地域 3 市 (四国中央市、新居浜市及び西条市) の濃度 (地域の年平均 20.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) は、第一次産業が中心である南予地域 (大洲市、16.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) や第二次及び第三次産業のウエイトが高い中予地域 (松前町、17.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) より高く、産業構造の違いによる濃度差が認められた。

月別の濃度は全局で同様に推移しており、春季 (4~6 月) に最も高い濃度を観測した。また、2 月から 3 月にかけても濃度が上昇し、これら期間の高濃度が年平均値を押し上げており、長期環境基準 (年平均値: 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下) 非達成の要因になっていた (図 2)。

環境省が平成 13~18 年度に調査した結果⁸⁾と比較すると、春季の濃度上昇は同様の傾向であり、活発な光化学反応による二次粒子の生成や、黄砂飛来の影響を受け

表 1 平成 24 年度 PM_{2.5} 常時監視結果の概要

| 測定局名 | 所在地 | 有効測定日数 | 1年平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 1日平均値の最高値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 1日平均値の年間98%値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 1日平均値が 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた日数 |
|------|-------|--------|------------------------------------|--|---|---|
| 川之江 | 四国中央市 | 363 | 20.4 | 86.7 | 49.8 | 39 |
| 伊予三島 | 四国中央市 | 364 | 20.8 | 89.7 | 47.4 | 38 |
| 金子 | 新居浜市 | 357 | 19.2 | 77.7 | 45.4 | 27 |
| 中村 | 新居浜市 | 365 | 20.4 | 84.0 | 48.3 | 40 |
| 東予 | 西条市 | 364 | 21.2 | 89.5 | 49.5 | 41 |
| 松前 | 松前町 | 360 | 17.8 | 80.8 | 41.2 | 22 |
| 大屋 | 大洲市 | 364 | 16.7 | 75.5 | 37.7 | 18 |

注) 環境基準: 1年平均値が15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であり、かつ、1日平均値が35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であること。

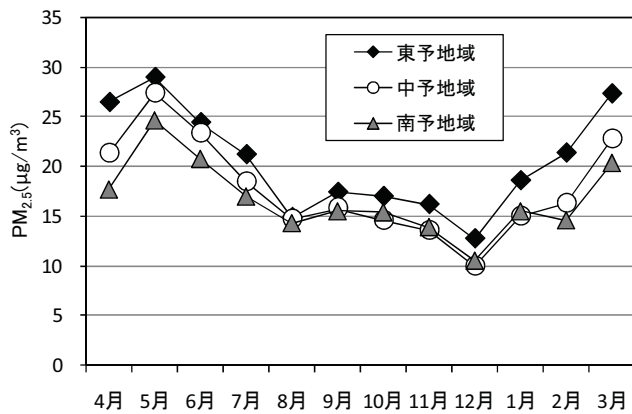


図2 平成 24 年度 PM_{2.5} 月平均値の推移

ていると考えられる。

一方で、同環境省調査では、晩秋から初冬(11 月頃)に高濃度を観測し、12 月～2 月頃に低くなる傾向が明らかにされているが、今回の観測においては秋季に明確な濃度の上昇は認められなかった。

これについては、今回は単年度データのみであるため、本県特有の傾向なのか、あるいは平成 24 年度のみなのかは不明である。また、PM_{2.5} の季節変動は年により異なることが報告されており¹¹⁾、今後も継続したモニタリングによる実態把握が必要である。

2 成分分析

新居浜市の質量濃度(平均:19.8 µg/m³)は、宇和島市(13.5 µg/m³)より高い結果であった。成分組成は 2 地点ともにイオン成分が 40～60%で最も高く、次いで炭素成分が 18～20%、無機元素は 2～3%であった(表 2)。

(1) 質量濃度の地域代表性の検討

測定値の地域代表性について、環境省が示している「イオンバランス」及び「マスクロージャーモデル」を用いて、評価を行った¹⁰⁾。

イオンバランスは、測定した陽イオンと陰イオンの等量濃度のバランスを検証するもので、マスクロージャーモデルは、次式により求めた推定質量濃度と実測値を比較し、問題となるデータがないかを確認するものである。

$$M(\text{質量濃度}) = 1.37[\text{SO}_4^{2-}] + 1.29[\text{NO}_3^-] + 2.5[\text{Na}^+] + 1.4[\text{OC}] + [\text{EC}] + [\text{SOIL}]$$

$$[\text{SOIL}] = 9.19[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] + 1.67[\text{Ti}]$$

図 3A 及び 3B に示したとおり、特段の外れ値はなく、採取から分析までの一連の操作が適切であったことを確認した。

また、新居浜市におけるフィルター採取法による質量濃度と同地点(金子測定局)の自動測定機の濃度比較を

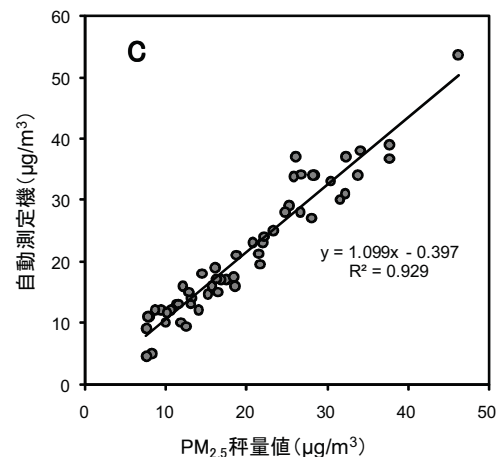
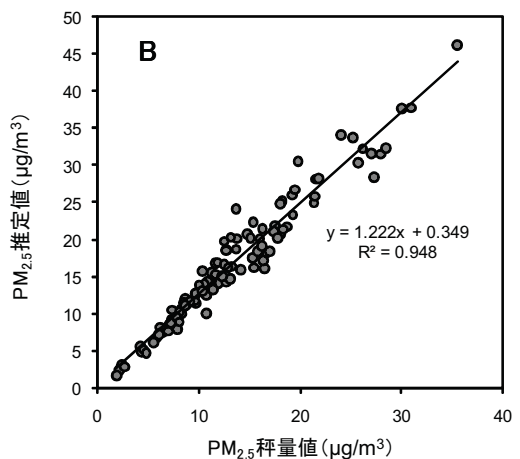
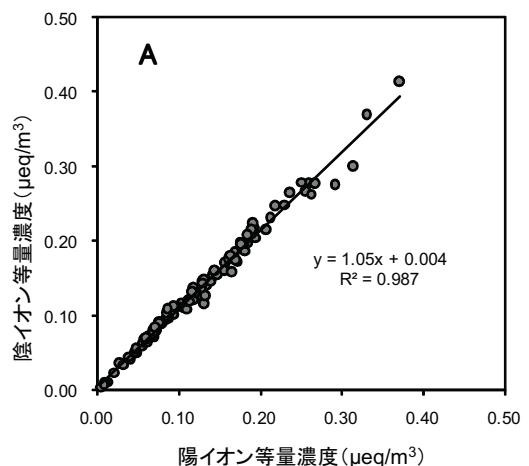


図3 成分分析結果の検証

- A: イオンバランス(n=112)
- B: マスクロージャーモデル(n=112)
- C: 自動測定機との比較(n=56)

行ったところ、良好な直線関係にあり(図 3C)、年平均値もほぼ同じ値(フィルター採取法:19.2 µg/m³, 自動測定機:19.8 µg/m³)であった。また、連続測定で観測した季節変動も概ね再現できていることから、本試料採取により地点を代表する試料が得られたものと考えた。

表2 平成 24 年度 PM_{2.5}成分分析結果の概要

| 地 点 | 新居浜市 | | | | | 宇和島市 | | | | | |
|------------------------------------|-------------------------------|---------------|-----------------|----------------|---------------|---------------|-----------------|------------------|------------------|----------------|----------------|
| | 春季 | 夏季 | 秋季 | 冬季 | 四季平均 | 春季 | 夏季 | 秋季 | 冬季 | 四季平均 | |
| 質量濃度(μg/m ³) | 27.1 | 14.7 | 15.8 | 21.7 | 19.8 | 18.2 | 9.4 | 12.0 | 14.4 | 13.5 | |
| イオン成分 (μg/m ³) | Cl ⁻ | 0.17 | 0.065 | 0.024 | 0.19 | 0.11 | 0.10 | 0.040 | 0.010 | 0.032 | 0.046 |
| | NO ₃ ⁻ | 2.2 (8.1%) | 0.12 (0.82%) | 0.35 (2.2%) | 2.5 (12%) | 1.3 (6.6%) | 0.10 (0.55%) | 0.014 (0.15%) | 0.088 (0.73%) | 0.33 (2.3%) | 0.13 (1.0%) |
| | SO ₄ ²⁻ | 8.2 (30%) | 4.6 (31%) | 4.1 (26%) | 6.6 (30%) | 5.9 (30%) | 5.5 (30%) | 3.3 (35%) | 4.1 (34%) | 5.2 (36%) | 4.5 (33%) |
| | Na ⁺ | 0.076 | 0.11 | 0.063 | 0.15 | 0.099 | 0.037 | 0.091 | 0.058 | 0.12 | 0.076 |
| | NH ₄ ⁺ | 3.8 (14%) | 1.8 (12%) | 1.8 (11%) | 3.5 (16%) | 2.7 (14%) | 2.2 (12%) | 1.2 (13%) | 1.6 (13%) | 2.1 (15%) | 1.8 (13%) |
| | K ⁺ | 0.14 | 0.050 | 0.061 | 0.15 | 0.10 | 0.061 | 0.024 | 0.050 | 0.17 | 0.077 |
| | Mg ²⁺ | 0.013 | 0.011 | 0.0031 | 0.032 | 0.015 | 0.0082 | - | 0.0028 | 0.014 | 0.0087 |
| | Ca ²⁺ | 0.066 | 0.022 | 0.017 | 0.014 | 0.030 | 0.028 | 0.0092 | 0.0091 | 0.092 | 0.035 |
| イオン 合計 | 15 (54%) | 6.8 (46%) | 6.4 (41%) | 13 (61%) | 10 (52%) | 8.0 (44%) | 4.7 (50%) | 5.9 (49%) | 8.1 (56%) | 6.7 (49%) | |
| 炭素成分 (μg/m ³) | OC | 4.2 (15%) | 2.4 (16%) | 2.8 (18%) | 2.5 (12%) | 3.0 (15%) | 2.9 (16%) | 1.7 (18%) | 2.1 (18%) | 2.1 (15%) | 2.2 (16%) |
| | EC | 1.6 (5.9%) | 0.90 (6.1%) | 1.1 (7.0%) | 1.3 (6.0%) | 1.2 (6.1%) | 0.85 (4.7%) | 0.40 (4.3%) | 0.91 (7.6%) | 0.85 (5.9%) | 0.75 (5.6%) |
| | TC (OC+EC) | 5.8 (21%) | 3.3 (22%) | 3.9 (25%) | 3.8 (18%) | 4.2 (21%) | 3.8 (21%) | 2.1 (22%) | 3.0 (25%) | 3.0 (20%) | 3.0 (22%) |
| 無機元素 成分 (ng/m ³) | Na | 87 | 72 | 74 | 110 | 85 | 47 | 81 | 45 | 75 | 62 |
| | Al | 63 | 20 | 41 | 45 | 42 | 41 | 7.1 | 19 | 29 | 24 |
| | K | 160 | 78 | 110 | 170 | 130 | 75 | 32 | 75 | 150 | 83 |
| | Ca | 45 | 34 | 32 | 45 | 39 | 29 | 12 | 16 | 45 | 26 |
| | Sc | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Ti | 4.6 | 2.1 | 3.2 | 4.3 | 3.5 | 1.7 | 0.76 | 1.1 | 2.2 | 1.5 |
| | V | 8.7 | 5.3 | 2.1 | 3.8 | 5.0 | 3.5 | 1.6 | 1.3 | 1.9 | 2.1 |
| | Cr | 1.5 | 0.53 | 1.1 | 1.3 | 1.1 | 0.58 | 0.31 | 0.51 | 0.76 | 0.54 |
| | Mn | 14 | 3.8 | 6.9 | 12 | 9.2 | 4.0 | 0.59 | 2.0 | 4.5 | 2.8 |
| | Fe | 170 | 46 | 94 | 140 | 110 | 70 | 14 | 29 | 51 | 41 |
| | Co | 0.033 | 0.040 | 0.073 | 0.086 | 0.058 | - | - | 0.023 | 0.039 | 0.029 |
| | Ni | 4.9 | 1.8 | 2.0 | 2.2 | 2.7 | 1.4 | 0.40 | 0.68 | 0.81 | 0.82 |
| | Cu | 13 | 3.3 | 4.5 | 5.9 | 6.7 | 0.62 | 0.40 | 0.71 | 1.6 | 0.84 |
| | Zn | 49 | 15 | 25 | 42 | 33 | 16 | 4.6 | 13 | 18 | 13 |
| | As | 12 | 5.1 | 4.9 | 4.9 | 6.7 | 1.1 | 0.51 | 0.87 | 1.5 | 0.98 |
| | Se | 1.9 | 0.71 | 1.1 | 1.2 | 1.2 | 0.45 | 0.14 | 0.29 | 0.52 | 0.35 |
| | Rb | 0.51 | 0.13 | 0.35 | 0.66 | 0.41 | 0.35 | 0.058 | 0.21 | 0.47 | 0.27 |
| | Mo | 1.1 | 0.90 | 0.72 | 1.1 | 0.95 | 0.29 | 0.086 | 0.17 | 0.26 | 0.20 |
| | Sb | 1.7 | 0.39 | 0.67 | 1.1 | 0.95 | 0.64 | 0.23 | 0.51 | 0.54 | 0.48 |
| | Cs | 0.12 | 0.048 | 0.10 | 0.14 | 0.10 | 0.052 | - | 0.030 | 0.063 | 0.042 |
| | Ba | 3.8 | 3.2 | 4.6 | 4.5 | 4.0 | 1.8 | 1.3 | 3.0 | 5.4 | 2.9 |
| | La | 0.14 | 0.026 | 0.066 | 0.070 | 0.075 | 0.058 | - | 0.020 | 0.037 | 0.035 |
| | Ce | 0.30 | 0.040 | 0.11 | 0.13 | 0.14 | 0.076 | - | - | 0.050 | 0.041 |
| Sm | - | - | - | - | - | 0.029 | - | - | - | 0.023 | |
| Hf | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| W | 0.52 | 0.33 | 0.22 | 0.21 | 0.32 | 0.049 | - | 0.066 | 0.088 | 0.057 | |
| Ta | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| Th | 0.014 | - | - | - | 0.014 | 0.016 | - | - | - | 0.015 | |
| Pb | 17 | 4.9 | 9.1 | 17 | 12 | 6.5 | 0.92 | 4.1 | 9.8 | 5.3 | |
| 無機元素 合計 | 660 (2.4%) | 300 (2.0%) | 420 (2.6%) | 610 (2.8%) | 490 (2.5%) | 300 (1.7%) | 160 (1.7%) | 210 (1.8%) | 400 (2.8%) | 270 (2.0%) | |

注) 本表には、各地点の季節平均値及び四季平均値を示す。

NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, OC, EC及び各成分の合計欄中の下括弧内には質量濃度に占める割合を示している。

平均値の算出において、測定値が検出下限値未満の場合は、検出下限値の2分の1の値を用いた。

「-」は該当期間のデータが全て検出下限値未満であったことを示す。

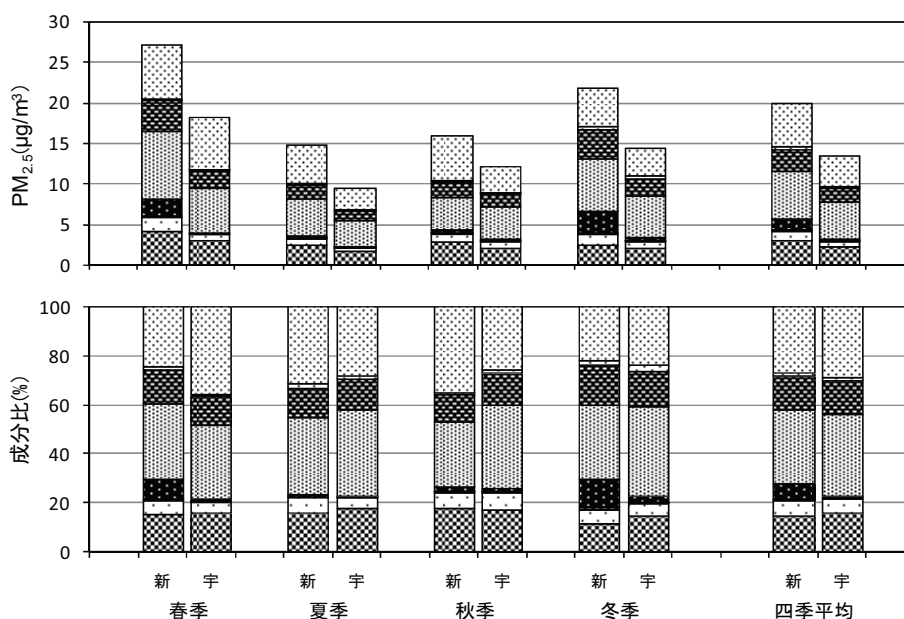


図4 PM_{2.5}成分の組成

上図:各成分濃度の積み上げ, 下図:各成分割合
無機元素はその他に含む. 新:新居浜市, 宇:宇和島市

(2)イオン成分

PM_{2.5}中の全イオン成分の割合は、新居浜市で41(秋季)~61%(冬季)、宇和島市で44(春季)~56%(冬季)であり、年間を通してPM_{2.5}に対する寄与が最も大きく、濃度はSO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺の順に高く、これらで全イオンの約97%を占めていた。

SO₄²⁻は新居浜市で4.1(秋季)~8.2 µg/m³(春季)、宇和島市で3.3(夏季)~5.5 µg/m³(春季)であり、比較的季節変動及び地点間差が小さかった。NO₃は新居浜市で0.12(夏季)~2.5 µg/m³(冬季)、宇和島市で0.014(夏季)~0.33 µg/m³(冬季)であり、冬季に高く夏季に低い季節変動が認められるとともに、地点間の濃度差が大きく、四季平均で新居浜市は宇和島市の10倍であった。NH₄⁺は新居浜市:1.8(夏季・秋季)~3.8 µg/m³(春季)、宇和島市:1.2(夏季)~2.2 µg/m³(春季)であった。

SO₄²⁻、NO₃⁻及びNH₄⁺は二次生成粒子を構成する成分¹²⁾であり、SO₄²⁻、NO₃⁻ともに、ペアとなる陽イオンの中ではNH₄⁺と最も高い相関関係を示した(表3)。

また、これら3種のみでのイオンバランスは、図5に示したとおり、ほぼ1:1の対応であったことから、粒子としては(NH₄)₂SO₄及びNH₄NO₃として存在していると考えた。そこで、これら3種のイオン濃度を2種の粒子濃度に換算し、PM_{2.5}に占める割合を求めた(表4)。

NH₄NO₃は明らかな季節変動が認められたが、これは同粒子の揮発性が高いことによるもので、気温の上昇とともに次式の平衡状態が左に傾くため¹³⁾と考えられる。

表3 陰イオン濃度と陽イオン濃度との相関係数

| | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ |
|-------------------------------|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| SO ₄ ²⁻ | 0.02 | 0.92** | 0.57** | 0.46** | 0.27** |
| NO ₃ ⁻ | 0.10 | 0.68** | 0.45** | 0.33** | -0.01 |

**p<0.01, n=112

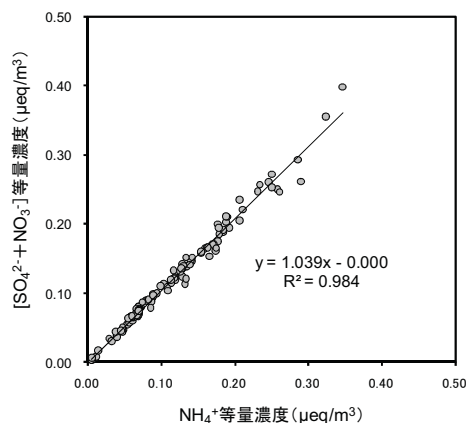
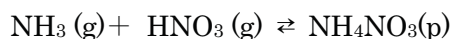


図5 NH₄⁺とSO₄²⁻、NO₃⁻のイオンバランス



NH₄NO₃は新居浜市における低温期のPM_{2.5}濃度上昇の一因といえるが、NO₃とその原因物質であるNO_x(金子測定局常時監視データ)との関係を調べた結果、表5に示したとおり、秋季及び冬季において危険率1%で両者に有意な正の相関関係が認められたことから、NH₄NO₃の生成はローカルな発生源の影響を受けてい

表4 硝酸塩粒子及び硫酸塩粒子の季節変動

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

| | 春季 | | 夏季 | | 秋季 | | 冬季 | |
|------------------------------|--------------|----------------|----------------|------------------|----------------|-----------------|--------------|----------------|
| | 新居浜 | 宇和島 | 新居浜 | 宇和島 | 新居浜 | 宇和島 | 新居浜 | 宇和島 |
| NH_4NO_3 | 2.9 (11%) | 0.13 (0.7%) | 0.16 (1.1%) | 0.018 (0.19%) | 0.47 (2.9%) | 0.11 (0.95%) | 3.3 (15%) | 0.42 (2.9%) |
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 11 (42%) | 7.6 (42%) | 6.4 (43%) | 4.4 (47%) | 5.7 (36%) | 5.7 (47%) | 9.3 (43%) | 7.2 (50%) |
| 気温($^{\circ}\text{C}$) | 20 | 21 | 29 | 29 | 16 | 16 | 6.8 | 5.6 |

注) NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} イオン濃度を各粒子濃度に換算したもの。
括弧内はPM2.5濃度に占める割合

表5 陰イオンと原因物質との相関係数(新居浜市)

| | 春季 | 夏季 | 秋季 | 冬季 |
|-------------------------------------|------|------|--------|--------|
| SO_4^{2-} vs SO_2 | 0.49 | 0.13 | 0.54* | 0.42 |
| NO_3^- vs NO_x | 0.51 | 0.45 | 0.69** | 0.66** |

* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, $n = 14$

ることが示唆される。ただし、春季においては両者に有意な関係は認められなかったため、引き続き調査・解析を行う必要がある。

一方で、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は季節変化が比較的小さく、これは同粒子の揮発性が低いことから¹³⁾、大気中で安定的に存在しているためと考えられる。また、新居浜市と宇和島市の濃度差も比較的小さく、 SO_4^{2-} の原因物質である SO_2 (金子局データ)との関係性も年間を通して低いことから(表5)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 濃度はローカルな汚染よりも広域的な影響をより強く受けていることが示唆された。

(3) 炭素成分

炭素成分がPM_{2.5}中に占める割合は、ECは新居浜市で6.1%、宇和島市で5.6%、OCはそれぞれ15%、16%であり、イオン成分に次いで主要な成分である。

ECは物の不完全燃焼により生成するものであるが、新居浜市で0.90(夏季)~1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (春季)、宇和島市で0.40(夏季)~0.91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (秋季)であり、新居浜市は宇和島市より高い傾向がみられた。

ECの発生源の一つはディーゼル自動車であるが、国土交通省の調査¹⁴⁾によると、各測定地点に最も近い国道の交通量及び大型車混入率は、新居浜市(国道11号、約25,000台/日、16%(昼間))、宇和島市(国道56号、約18,000台、4%)である。また、OC/EC比が低いほど、ディーゼル排ガスの影響を受けているといえるが、四季平均で新居浜市は2.5、宇和島市は2.9であったことから、

新居浜市は、よりディーゼル排ガスの影響を受けていることが推察された。

OCは有機物中の炭素であり、発生源から直接排出される一次粒子と大気中での光化学反応等により生成する二次粒子である。濃度は新居浜市で2.4(夏季)~4.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (春季)、宇和島市で1.7(夏季)~2.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (春季)であり、新居浜市は宇和島市より高い傾向であった。

OCの原因物質の一つである揮発性有機化合物(VOCs)はこれまでの調査¹⁵⁾から、新居浜市は宇和島市より高く、工場群からの影響が考えられる。一方で自然由来のテルペン類等からの二次生成も相当量あるとされており¹⁶⁾、発生源を把握するためには更なる調査が必要である。

(4) 無機元素成分

無機元素成分は全体の数%程度であるが、発生源の情報を知らうで重要な手掛かりとなる。

両地点ともに、土壌粒子や海塩粒子等の自然界に多く存在する元素(Na, K, Al, Ca及びFe)が高濃度であった。

土壌以外の人為的影響をみるため、次式に示した元素濃縮係数(EF, Enrichment Factor)¹⁷⁾を用いた解析を行った。

$$EF = [C_X / C_R]_{PM_{2.5}} \div [C_X / C_R]_{地殻}$$

ここで、分子はPM_{2.5}中の元素(X)と基準元素(R)との濃度比、分母は土壌中の元素の濃度比である。EFが1の場合はRの濃度を基準に濃縮は起こっておらず、土壌起源、1を超えると人為的発生源の影響を受けていると考えるものである。

本研究では基準元素にAlを用い、地殻中のデータは理科年表¹⁸⁾を用いた。また、評価対象の元素については、検出下限値未満のものは検出下限値の2分の1で置換し、検出下限値未満のデータが25%を超える元素は解析

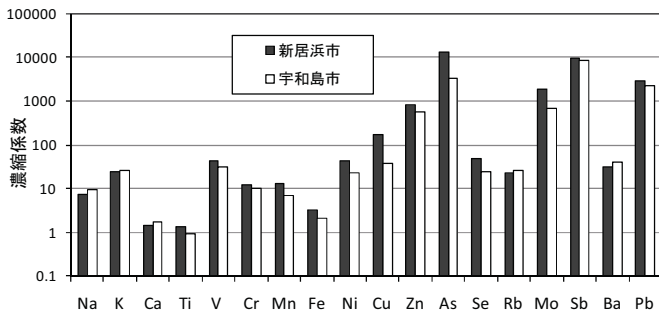


図6 PM_{2.5} 中無機元素の濃縮係数

から除いた。

Na, Ca, Ti 及び Fe 等, 地殻中の主要な元素の EF 値は 1 に近いが, As や Pb, Zn 等の EF 値は 100 を超えており, また, 新居浜市は宇和島市より高い傾向であった(図 6)。

既報¹⁹⁾において, 新居浜市の大気粉じん中の As や Pb 等は高い EF 値を示すことを明らかにしているが, PM_{2.5} も同じ傾向であった。また, 越智ら^{20,21)}は石炭ボイラーのばいじんが, これら元素を高濃度に含有しており, 大気粉じんに影響する可能性を指摘しているが, PM_{2.5} に対しても同様の影響が推察される。

また, V や Ni は石油燃焼の指標として, As や Se は石炭燃焼, Sb や Cu は自動車のブレーキパッドの摩耗, K, Zn 及び Pb 等は廃棄物焼却の指標とされており^{17,22)}, EF 値による解析から, PM_{2.5} に対する様々な人為的影響が示唆された。

3 PMF 法による発生源の推定

(1) 解析用データセットの妥当性の確認

2(1)で述べたとおり, 特段の外れ値はなかったため, 112 日分(4 季×14 日×2 地点)全てのデータを用いた。

(2) 因子数(p)の決定

PMF モデルでは, 入力した全てのデータから計算される Q_{True} と計算上外れ値とみなしたデータを除外して計算される Q_{Robust} が出力されるが, 理論値($Q_{Theory} = nm - p(n + m)$, n : 試料数, m : 成分数)に近いほど, かつ, 複数回の計算により出力された Q の分散が小さいほど, モデルの堅牢性が高いとされている⁷⁾。

本研究では因子数を 3~10 の間で変化させ, それぞれ 20 回の繰り返し計算を行った結果, 図 7 のとおり, $Q_{True} \doteq Q_{Robust} \doteq Q_{Theory}$ であり, かつ分散が最小であった因子数 7 が最も適していると判断した。

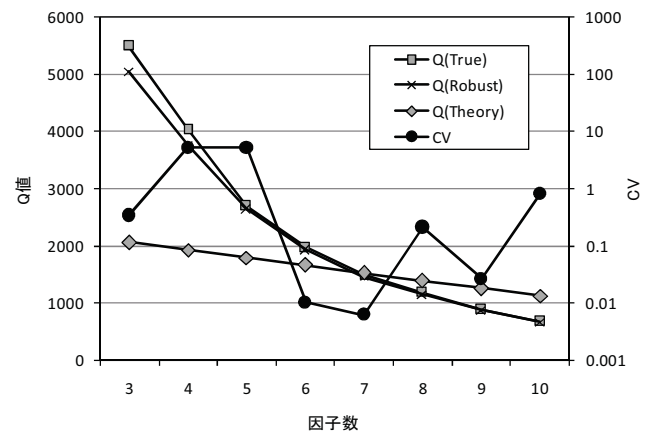


図7 各因子数における Q 値及び CV(Q_{Robust}) の変化

(3) 発生源因子の解釈

因子数 7 を用いた解析により出力された各因子の成分相対比(図 8)を基に, 次のとおり各因子の解釈を行った。

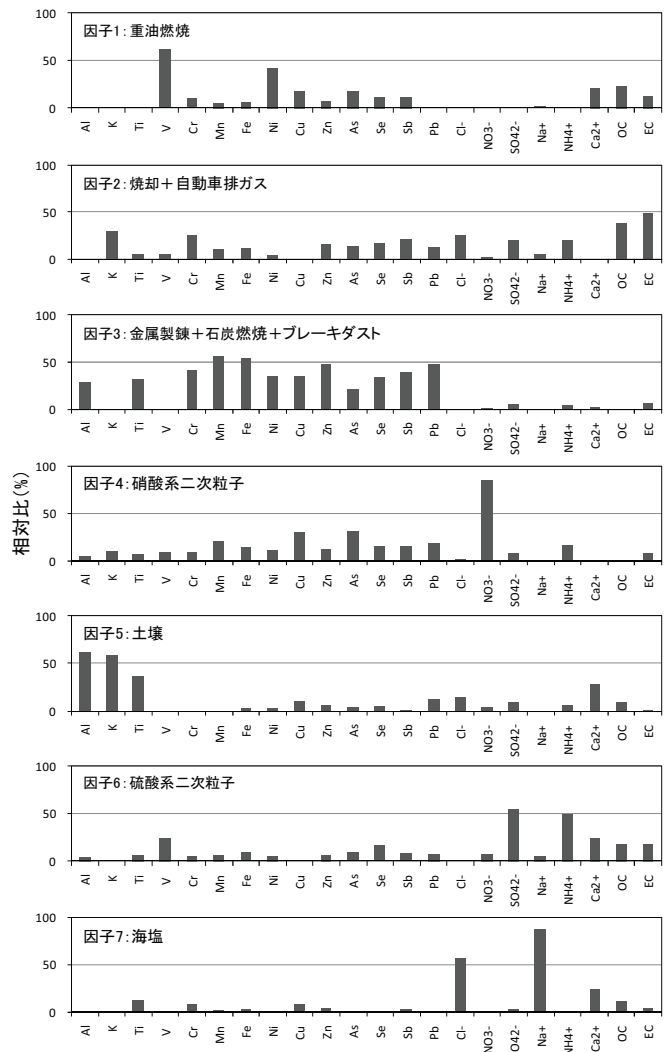


図8 成分相対比

(各成分について, 因子 1~7 の合計が 100%である)

・因子 1

V(61%)や Ni(42%)の振り分けが大きいことから、重油燃焼由来と推察した。

・因子 2

炭素成分の振り分けが大きく、K が 30%, Clが 25%となっていることから、廃棄物焼却や植物燃焼、また、EC (49%)により自動車排ガスの影響もあると考えられ、焼却+自動車排ガス由来とした。

・因子 3

Mn, Fe, Cu, Ni, Pb 等の金属元素の振り分けが大きいことから、金属製錬業に由来することが推察された。また、As(22%)や Se(34%)も高いため、石炭燃焼も想定される。さらに Cu(35%), Sb(40%)も高いことから、ブレーキダストの要素も加わっていると考えられ、金属製錬+石炭燃焼+ブレーキダストとした。

・因子 4

NO₃が 86%振り分けられており、硝酸系二次粒子に由来するとした。

・因子 5

Al, K, Ti, Ca²⁺の振り分けが大きいことから、土壌由来とした。

・因子 6

SO₄²⁻が 56%と高いことから、硫酸系二次粒子に由来するとした。

・因子 7

Na⁺が 88%, Clが 57%と高いため、海塩由来とした。

(4) 発生源寄与の推定

PMF 解析から得られた発生源寄与率及び寄与濃度を地点及び季節別に示した(図 9, 10)。

全期間を平均すると、新居浜市における寄与率は硫酸系二次粒子が 23%, 焼却+自動車が 17%, 硝酸系二次粒子が 13%, 重油燃焼が 5.5%, 金属精錬+石炭燃焼+ブレーキダストが 4.0%, 土壌、海塩がそれぞれ、5.5%, 3.7%であった。宇和島市では硫酸系二次粒子が 36%, 焼却+自動車が 20%, 硝酸系二次粒子が 1.1%, 重油燃焼が 2.4%, 金属精錬+石炭燃焼+ブレーキダストが 1.6%, 土壌、海塩がそれぞれ、5.2%, 4.5%であった。

季節別にみると、硫酸系二次粒子は両地点ともに、夏季に最も高く(新居浜市:35%, 宇和島市:45%), 次いで春季、冬季の順であった。

硝酸系二次粒子は、地域差・季節差が大きく、宇和島市では年間を通して寄与は少ないが(夏季:0~冬季:3.7%), 新居浜市では冬季(28%)及び春季(19%)に寄与が大きく、夏季と冬季の寄与は少なかった。

焼却+自動車も両地点で同じ傾向を示しており、秋季が最も高く(新居浜市:27%, 宇和島市:34%), 次いで冬季の寄与が高かった。

重油燃焼は春季と夏季が高く、新居浜(それぞれ 7.8%, 9.3%), 宇和島(それぞれ 3.7%, 2.9%)であった。

金属精錬+石炭燃焼+ブレーキダストについては、新居浜市が宇和島市に比べて寄与が高く、それぞれ 2.0(夏季)~5.3%(秋季), 0.3(夏季)~2.5%(冬季)であった。

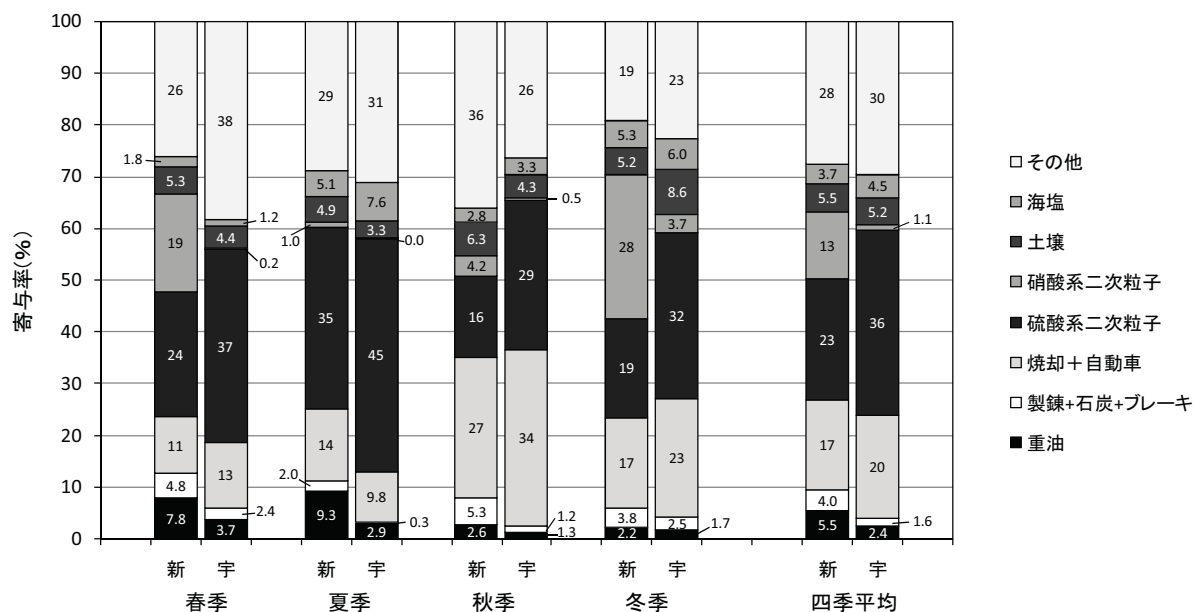


図9 PMF 法による発生源寄与率の推定結果

(新:新居浜市, 宇:宇和島市)

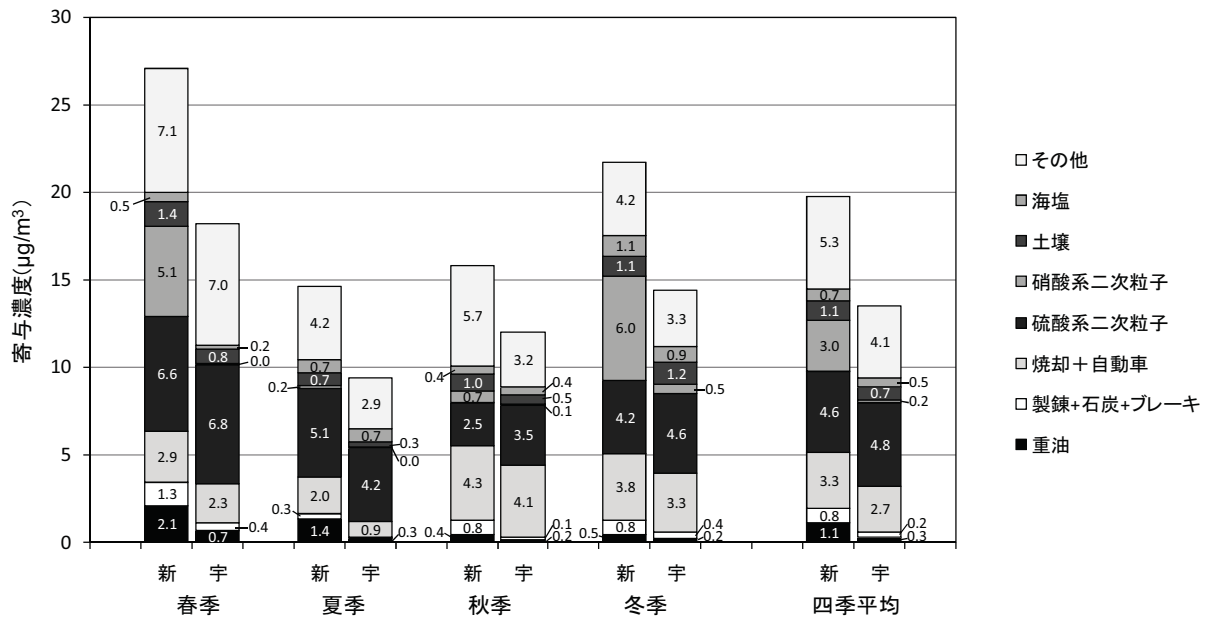


図 10 PMF 法による発生源寄与濃度の推定結果
(新:新居浜市, 宇:宇和島市)

寄与濃度については、硫酸系二次粒子は地域性が異なる 2 地点でほとんど差がないことから(新居浜市:年間平均 4.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 宇和島市:4.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 広域的な影響が大きいといえる。

一方で、硝酸系二次粒子は、新居浜市(年平均:3.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)と宇和島市(0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)との地域差が大きい。また、重油燃焼や焼却等についても新居浜市の寄与濃度が宇和島市より高いことから、これらは地域の発生源の違いを反映しているといえる。

これらのことから県内の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度には、広域汚染と地域汚染が複合的に関与していることが推察された。

ただし、PMF には環境動態が類似している因子の分離は困難である等の限界もある⁷⁾。本研究では一次粒子をより細かく因子分けできなかった。また、各因子を過大に、もしくは過少に見積もっている可能性もあるため、今後も引き続きデータを蓄積するとともに、他の数理モデルを併用する等して、精度の向上を図る必要がある。

まとめ

愛媛県では平成 23 年度から $\text{PM}_{2.5}$ 自動測定機の配備を進めてきたが、平成 24 年度に本県としては初めての通年の観測データを得た。

その結果、全ての測定局において、長期的評価及び短期的評価ともに環境基準を超過していることが明らかになり、特に春季や冬季に濃度が上昇する状況が認められた。また、東予地域は中予地域や南予地域よりも高濃度であ

り、地域の産業構造の違いによる濃度差がみられた。

新居浜市及び宇和島市で実施した成分分析から、 $\text{PM}_{2.5}$ 中の最も主要な成分はイオン成分で、全体の 40~60%であった。そのうち SO_4^{2-} , NO_3^- 及び NH_4^+ が全イオンの 97%を占めており、大気中では二次生成粒子である $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及び NH_4NO_3 として存在していると考えられた。

また、これらの挙動は異なっており、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は地点間差・季節間差が比較的小さく、一方、 NH_4NO_3 は新居浜市の気温の低い時期に濃度が高いことが分かった。

PMF 解析の結果から、県内の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度には、広域的分布が示唆される硫酸系二次粒子が一定量寄与していることが分かった。また、これに加えて地域の発生源に由来すると考えられる硝酸系二次粒子や燃焼系の因子等も影響しており、広域汚染と地域汚染が複合的に関与していることが示唆された。

今回は単年度のみでのデータ解析であるため、今後もモニタリングを継続して県内の実態を把握するとともに、さらに精度のよい発生源解析を進める必要がある。

文献

- 1) Dockery et al: The New England Journal of Medicine, 329, 24, 1753-1759, (1993)
- 2) 環境省:微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書, (2008)
- 3) 環境省通知:平成 13 年 5 月 21 日付け環管大第

- 177号, 環管自第75号
- 4) 若松伸司:大気環境学会誌, 46, 2, 77-83, (2011)
 - 5) 環境省水・大気環境局:環境大気常時監視マニュアル第6版, (2010)
 - 6) 環境省通知:平成24年4月19日付環水大発第120419002号, 環水大自発第120419001号
 - 7) 飯島明宏:大気環境学会誌, 46, 4, A53-A60, (2011)
 - 8) <http://www.epa.gov/heads/research/pmf.html>
 - 9) 鴨志田元喜ほか:第52回大気環境学会年会, (2011)
 - 10) 環境省:微小粒子状物質曝露影響調査報告書, (2007)
 - 11) 山神真紀子ほか:大気環境学会誌, 46, 3, 139-147, (2011)
 - 12) 坂本和彦:大気環境学会誌, 46, 2, 61-69, (2011)
 - 13) 大喜多敏一:エアロゾル研究, 1, 2, 90-98, (1986)
 - 14) 国土交通省:平成22年度道路交通センサス, (2011)
 - 15) 宇野克之ほか:愛媛衛環研年報, 8, 37-42, (2005)
 - 16) 畠山史郎:エアロゾル研究, 6, 2, 106-112, (1991)
 - 17) 溝畑朗ほか:大気汚染学会誌, 21, 2, 83-103, (1986)
 - 18) 国立天文台編:理科年表, 722, 丸善株式会社, (1999)
 - 19) 藤田慎二郎ほか:愛媛衛環研年報, 5, 33-38, (2002)
 - 20) 越智久尚ほか:環境化学, 13, 3, 643-651, (2003)
 - 21) 越智久尚ほか:環境化学, 13, 3, 753-764, (2003)
 - 22) 環境庁大気保全局大気規制課監修:浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル, 東洋館出版社, (1997)