PMF法を用いた微小粒子状物質(PM_{2.5})の 発生源寄与の推定

大内伸保 山内正信

Source Apportionment of Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) by Positive Matrix Factorization (PMF) Method

Nobuyasu OOUCHI, Masanobu YAMAUCHI

To provide a better understanding of the source apportionment of fine particulate matter ($PM_{2.5}$) in Ehime prefecture, the $PM_{2.5}$ samples collected at industrial site (Niihama city) and non-industrial site (Uwajima city) were applied to a positive matrix factorization (PMF) model analysis.

Seven sources to PM₂₅ were identified: Sulfate aerosol (coal combustion 1), Sulfate aerosol (coal combustion 2), Sulfate aerosol (oil combustion), Biomass burning/Traffic, Nitrate/Chloride aerosol, Soil/Industry, and Sea salt.

Sulfate aerosol (coal combustion 2), which was considered as long-range transport pollution, was the dominant contributor to PM_{2.5} mass at both sites. This factor contribution in Uwajima city located west of Ehime prefecture was higher than that in Niihama city located in east area.

In Niihama city, Sulfate aerosol (coal combustion 1) and Sulfate aerosol (oil combustion) from spring to summer, and Nitrate/Chloride aerosol in winter were also major contributors to PM_{2.5} mass, suggesting that PM_{2.5} mass in Niihama city was affected from not only long-range transport of pollutants but also some of the local emission sources.

Keywords : PM₂₅, 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2.5µm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, 平成21年9月に大気環 境基準が制定された.また, 平成22年3月に「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」が改正されたことを受け, 各地 方自治体においてPM_{2.5}の測定が行われるようになったが, 全国的に環境基準の達成率は低い状況にある¹⁾.

愛媛県では、現在、17の測定局において質量濃度の常時監視を行っているが、平成27年度における環境基準達成率は24%にとどまっている²⁾.

PM2.5は複数の成分からなる混合物であるため, 効率的

愛媛県立衛生環境研究所 松山市三番町8丁目234番地

な削減対策を講じるためには、成分分析により組成を明らかにし、質量濃度に寄与する要因(発生源)を把握することが重要であり³⁾、大気モデルは有効な手段の一つである.

発生源を推計するモデルのうち、Positive Matrix Factorization (PMF)モデルは発生源の情報を必要とせず、 成分の濃度データがあれば寄与率の計算ができるため、 報告事例が増えているが、解析に用いる成分が自由であ ることや、解析者に設定が委ねられたパラメータが多いた め、同じデータセットを用いても解析者によって結果が異 なることが懸念されることから、国立環境研究所と全国自 治体環境研究所等によるII型共同研究第5期(平成25-27 年度)において、確証の高い推計結果を得ることを目的と した統一スキームの作成が行われた⁴.

本研究では県内2地点のPM25成分濃度データを用いて

PMF解析を実施し,発生源寄与を推定した.

方法

1 PM25成分測定地点及び解析データ

本県では、重化学工業等が立地する東予地域(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)において年間4回各2週間の成分測定を実施している(図1). 試料採取及び分析方法の詳細については、既報⁵に示したとおりである.

本研究では、これら2地点における平成24年度春季から 平成27年度夏季までの4年間における合計395データを 解析に供した。



図1 PM25試料採取地点

2 ソフトウェア

ソフトウェアは、米国環境保護庁が公開しているEPA PMF5.0⁶を用いた.

PMFモデルは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 ($\mu g/m^3$)、 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($\mu g/m^3$)、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.

3 実行手順

実行手順はUser Guideを基本とし、User Guideに記載が ない部分についてはII型共同研究第5期サブグループ2 で統一した方法⁴⁾に従った.

(1) 使用成分

微小粒子状物質(PM₂₅)の成分分析ガイドライン⁷に示 された実施項目を基本とし、一部は推奨項目も使用した. これに解析結果の検証に必要と考えたTiとRbを追加した 以下の23項目を使用成分の候補とした.

Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sb, Pb, OC, EC

なお,解析結果の妥当性を判断するための参考として,

PM_{2.5}(質量濃度)も解析に加えた.

(2) 濃度データの作成

検出下限値未満のものは検出下限値の2分の1で置換 した.

(3) 不確実性データの作成

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5,10, 15,20%と変化させ、最適な誤差割合を選択した.なお、 Extra Modeling Uncertaintyは0%とした.

(4) 各成分の重み付け

Signal/Noise (S/N) 比が0以上0.5未満の場合はBad (解 析から除外)に, 0.5以上1未満の場合はWeak (不確実性 を3倍)に, 1以上の場合はStrong (不確実性の変更なし) に設定した. また, 検出下限値未満のデータが50%以上 あるものはBadとした. なお, PM₂₅ (質量濃度)はWeakに 設定した.

(5) 解析の実行

ア 予備計算

誤差割合を5,10,15,20%に変化させ,かつ,因子数を 3~12まで変化させて計算を実行した(計算回数:20回, Seed:1に固定).

得られたQの計算値(Q(true)及びQ(robust))が理論値 (Q(theory))に近似しているかを確認するとともに、各因子 数におけるQ(true)とQ(robust)の相対標準偏差(RSD)を求 め,ばらつきを確認した.

イ 再計算

アの予備計算の結果,各成分の計算値(推計値)と実測 値との決定係数(R²)が0.5未満の場合は,その成分の重 み付けをWeakにして再計算を行い,アと同様にQ値及び RSDを確認するとともに,それぞれの結果について,各因 子プロファイルが発生源を適切に説明できるかを検討し, 最終解の候補を絞り込んだ.

ウ 最終解を目指した再計算

イで得た最終解の候補について、それぞれ100回再計 算を行った後、ソフトウェアに装備されているBootstrap run, Fpeak run等のエラー評価ツールにより解の統計的な安定 性を確認し、安定した解が得られるまで、データのクリー ニングを行い、繰り返し計算を行った。

エ 最終解の決定

ウで安定性を確認した解について、各因子プロファイル を確認し、負荷が高い指標成分から発生源を推定した. また、因子解釈の妥当性について、各因子と指標成分の 関係性や寄与割合、立地条件、季節性等を検証して最終 解を決定した.

結果と考察

1 予備計算及び再計算

3(1)で候補に挙げた使用成分の重み付けを検討した結 果, S/N比が0.5未満であったTi及び検出下限値未満の データが50%以上であったMg²⁺をBadとした. また, S/N比 が0.5以上1未満であったCuをWeakに設定し, 3(5)アの条 件で解析を実行した.

図2に誤差割合を5%に設定して解析した場合の各成分の推計値と実測値との決定係数(\mathbf{R}^2)を示した. \mathbf{Ca}^{2+} , Sb等,幾つかの成分において \mathbf{R}^2 が0.5未満であったため,これらの重み付けをWeakに変更して再解析を実施した.



図2 各因子数における推計値と実測値とのR²値



図3に再解析の結果のうち,各誤差割合におけるQ値及 びRSDを示した.これらの中から,ばらつきが小さく,かつ Q(robust)とQ(true)の差が比較的小さいものについて,各 因子プロファイルが適切に発生源を説明できるかを検討 した.

その結果,因子数が少な過ぎるものは指標成分の重複 が認められ,因子数が多過ぎる場合は単一成分のみから 成る因子が出現したことから,因子数3及び12は以降の解 析から除外した.さらにQ値及びRSDを検討し,以下の解 析条件に絞り込んだ.

誤差割合10%(因子数:7,10,11) 誤差割合15%(因子数:4,8,10) 誤差割合20%(因子数:4,9,10,11) 次に,これらの条件で計算を行い,Bootstrap runを実行 して,最も安定した結果が得られた「誤差割合10%・因子 数7」の条件を最終解の候補とした(実行回数:20回).

2 最終解の決定(解の安定性)

「誤差割合10%・因子数7」の条件で100回計算を行い, さらにBootstrap runを実行した結果,一部の因子の安定 性に問題が認められたため,データのクリーニングを検討 した.

PMFモデルでは突発的な外れ値は再現できないことが 多いとされていることから⁸⁾,高濃度日のデータ(日平均濃 度が40µg/m³以上の6データ)を削除して再計算を行い, Bootstrap runを実行した. Bootstrap法は最適と考えた条件下で実行した解(Base runの解)の安定性と不確かさを評価するもので,PMF解 析に用いた濃度データセットから重複しないデータブロッ クをランダムに選び,新しいデータセットを構築してPMF モデルを実行し,分離された因子(Bootstrap因子)とBase 因子(Base runで分離した因子)の一致を考察するもので ある⁸⁾.

ここでは実行回数を100回とし、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.

その結果,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).

Base Bootstrap	因子1	因子2	因子3	因子4	因子5	因子6	因子7	Unmapped
因子1	100	0	0	0	0	0	0	0
因子2	0	100	0	0	0	0	0	0
因子3	0	0	100	0	0	0	0	0
因子4	0	2	0	98	0	0	0	0
因子5	0	0	0	0	100	0	0	0
因子6	0	6	1	0	1	92	0	0
因子7	0	0	0	0	0	0	100	0

表1 Bootstrap 因子の Base 因子に対する適合状況

*Number of Bootstrap runs:100, Bootstrap randam seed:59, Min. Correlation R-Value:0.6

	-			-	•	-	-
成分	因子1	因子2	因子3	因子4	因子5	因子6	因子7
PM _{2.5}	Yes						
Cl	Yes						
NO ₃ -	Yes	Yes	Yes	No	Yes	Yes	Yes
SO4 ²⁻	Yes						
Na ⁺	Yes	Yes	No	Yes	Yes	Yes	Yes
NH4 ⁺	Yes						
K ⁺	Yes						
Ca^{2+}	Yes						
Al	Yes						
V	Yes						
Cr	Yes						
Mn	Yes						
Fe	No	Yes	Yes	Yes	Yes	No	Yes
Ni	No	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
Cu	Yes						
Zn	Yes						
As	Yes	Yes	Yes	No	Yes	Yes	Yes
Rb	Yes						
Sb	Yes						
Pb	Yes						
OC	Yes						
EC	Yes						

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

※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太字・網掛けで示した.

データ数		389				
使用成分		Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sb, Pb, OC, EC, PM _{2.5}				
濃度データ		検出下限値未満のデータは検出下限値の2分の1で置換				
不確実性データ		検出下限値:複数ある場合は最大値を使用 誤差割合:10%				
Extra Modeling Uncertainty		0%				
因子数		7				
重み付け	Strong	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, As, Rb, Pb, OC, EC				
	Weak	PM _{2.5} , Cl ⁻ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Cu, Sb				
	Bad	Ti, Mg ²⁺				
計算回数		100回				
Seed		Random				

表3 最終解の解析条件

また,Bootstrapを実行すると,各Bootstrap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できるが,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ることが望ましいとされている⁸. 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3に最終解の解析条件を示した.

なお, Fpeak run等においても概ね良好な結果を得た (結果は省略).

3 最終解の決定(因子解釈の妥当性)

表4に各因子の指標成分と推定される発生源を,図4に 各因子の成分相対比を示した.また,図5及び表5に寄与 濃度及び寄与率の推定結果を示した.

(1) 因子1

NO₃⁻, Cl⁻及びNH₄⁺が分配されており, 気温の低い時期 に寄与濃度が高くなっていることから⁹⁾, 二次生成に由来 すると考えられ, 「塩化物・硝酸系エアロゾル」と解釈した. (2) 因子2

Al, Fe, Ca²⁺及びRbといった土壌由来と考えられる成 分¹⁰⁻¹³⁾に加えて, Mn, Pb及びZn等の無機元素が分配され

-		
因子	指標成分	推定される発生源
1	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	塩化物・硝酸系エアロゾル
2	Al, Fe, Rb, Ca ²⁺ , Mn, Pb, Zn	土壌・工業粉じん
3	V, Ni, SO4 ²⁻ , NH4 ⁺ , EC	重油燃焼・硫酸系エアロゾル
4	Na⁺, Ca ²⁺ , CΓ	海塩
5	SO4 ²⁻ , NH4 ⁺ , As, Pb	石炭燃焼・硫酸系エアロゾル1
6	K ⁺ , OC, EC, As, Rb, Sb	バイオマス燃焼・道路交通
7	SO4 ²⁻ , NH4 ⁺ , As, Pb	石炭燃焼・硫酸系エアロゾル2

表4 各因子の指標成分と推定される発生源

ており、工業系粒子¹⁴⁾の関連も想定されたことから、土壌と 工業粉じんの複合因子(「土壌・工業粉じん」)と解釈した.



(各成分について,因子1~7の合計が100%である)

また,道路粉じん由来と考えられるOCやECの負荷^{13,15)} は低いため,道路からの巻き上げ粉じんの影響は少ない と推察された.

(3) 因子3

V, Ni, SO₄²⁻及びNH₄⁺の負荷があり^{10,15}, 燃焼の指標と なるECも含まれるため,「重油燃焼・硫酸系エアロゾル」と 解釈した.

また, ECに加えてOCの負荷も認められた. OC/EC比 が高い場合は二次生成が進行していると考えられてい るが^{9,10)}, OC/EC比は3.4であったこと, また, 寄与濃度が 光化学反応の起こりやすい春から夏にかけて高くなって いることからも^{9,11,12)}, 二次生成が推察された. (4) 因子4

Na⁺, Ca²⁺及びCIの負荷¹⁵⁾があることから「海塩」由来と 解釈した.

海塩については、CI/Na⁺比が海水中の組成(1.17)より 低い場合で、SO₄²/Na⁺比が0.060より高い場合は酸性物 質による塩素の離脱(クロリンロス)が生じている¹⁰⁾と報告さ れているが、本因子のCI/Na⁺比は0.10であり、SO₄²/Na⁺ 比は2.4であったことから、クロリンロスが推察された.

(5) 因子5及び因子7

As, Pb, SO₄²及びNH₄⁺の負荷¹⁰が認められたことから, 因子5を「石炭燃焼・硫酸系エアロゾル1」,因子7を「同2」 とした.





図 5 発生源寄与濃度の推定結果 (新:新居浜市,宇:宇和島市)

	新居	浜市	宇和島市				
発生源	寄与濃度 (μg/m ³)	寄与率 (%)	寄与濃度 (μg/m ³)	寄与率 (%)			
土壌・工業粉じん	0.18	0.94	0.085	0.61			
海塩	0.65	3.4	0.46	3.3			
バイオマス燃焼・道路交通	2.5	13	2.7	20			
塩化物・硝酸系エアロゾル	1.5	7.7	0.16	1.1			
重油燃焼・硫酸系エアロゾル	1.9	9.9	0.71	5.1			
石炭燃焼・硫酸系エアロゾル1	1.9	10	0.14	1.0			
石炭燃焼・硫酸系エアロゾル2	4.9	26	6.5	47			
(硫酸系エアロゾル合計)	(8.7)	(46)	(7.3)	(53)			
不明	5.3	28	3.1	23			
合計	18.9	100	13.9	100			

表5発生源寄与濃度及び寄与率の推定結果(全平均)

2つの因子ともにOC/EC比が高く(因子5は1.9,因子7は 2.3),春から夏にかけて寄与濃度が比較的高くなっている ことから,二次生成の進行によることが考えられた^{11,12,15)}.

イオンバランスを確認した結果,因子5は1.11,因子7は 1.02であった.因子5のバランスは比較的悪いことから,中 和しきれておらず,より近くの発生源の影響を受けている ことが,反対に因子7は中和されており,長距離輸送され てきたことが示唆された.また,Pb/Zn比は長距離輸送の 指標とされており,総浮遊粒子状物質(TSP)の場合, Pb/Zn比が0.2-0.3程度の場合は国内由来,0.5-0.6程度の 場合は越境汚染と推定されている¹⁷⁾.因子5は0.77,因子 7は0.91であり,相対的な比の高低で判断すると,因子5は より近隣の影響によることが,因子7は越境汚染に由来す ることが推察された.

(6) 因子6

OC, EC及びK⁺の負荷^{9,11)}が大きいことから,バイオマス 燃焼に由来する因子と解釈した.また,K⁺に加えてAsと Rbの負荷^{13,15}があることから野焼きの影響も推察された.

加えて、本因子には高いOC、ECの負荷とともにSbも含まれており^{9,10,11,13},道路交通の影響も受けていると考えられることから「バイオマス燃焼・道路交通」とした.

4 因子寄与の特徴

2地点ともにPM_{2.5}の質量濃度に対して,硫酸系エアロゾル(石炭燃焼1,石炭燃焼2及び重油燃焼の合計)の占める割合が最も大きく,新居浜市では46%,宇和島市では53%であった.また,春季及び夏季といった気温の高い時期に高くなる傾向があり,二次生成の進行が推察された.

硫酸系エアロゾルのうち,越境汚染の影響と解釈された 「石炭燃焼・硫酸系エアロゾル2」は両地点ともに全ての因 子の中で最も寄与濃度が大きかった(新居浜市:4.9µg/m³, 宇和島市:6.5µg/m³).また,県の西部に位置する宇和島 市は東部の新居浜市と比較して寄与が大きく(新居浜市 における寄与率:26%,宇和島市:47%),全国的な傾向と 同様に県内においても西側の地域は越境汚染の影響を より強く受けていると考えられた.

一方,ローカルな影響と解釈された「石炭燃焼・硫酸系 エアロゾル1」は、地点間差が大きく、工業地域である新居 浜市における寄与が大きかった(新居浜市:1.9µg/m³,宇 和島市:0.14µg/m³).「重油燃焼・硫酸系エアロゾル」につ いても、新居浜市で濃度が高く、近隣の発生源の影響を 受けていることが示唆された(新居浜市:1.9µg/m³,宇和 島市:0.71µg/m³).

「バイオマス燃焼・道路交通」は2地点ともに硫酸系エア

ロゾル(3因子合計)に次いで寄与が大きかった(新居浜市:2.5µg/m³, 宇和島市:2.7µg/m³).地点間差は比較的小さいが,季節変動をみると秋季における寄与が大きいことが特徴であり,野焼きなどの影響が示唆された.

「塩化物・硝酸系エアロゾル」は、2地点間の差が大きく、 宇和島市0.16µg/m³に対し、新居浜市では1.5µg/m³であっ た.また、気温の低い時期の寄与が大きく、新居浜市にお ける冬季や春季における高濃度の一因になっていること が推察された.

その他、「土壌・工業粉じん」と「海塩」を因子分けすることができたが、2地点ともに寄与は小さかった.

まとめ

県内2か所で実施した PM₂₅成分分析の濃度データ を用いて PMF 解析を行い,解の統計的安定性や解釈 の妥当性について検証し,発生源寄与に係る次の知見 を得た.

1 県下2地点ともに、越境汚染由来と解釈された「石 炭燃焼・硫酸系エアロゾル 2」の寄与率が最も大きく、 宇和島市では質量濃度の約 50%を、新居浜市では約 25%を占めていた。

2 「石炭燃焼・硫酸系エアロゾル 1」及び「重油燃 焼・硫酸系エアロゾル」は新居浜市で寄与が大きく, 近隣の発生源の影響が示唆された.

3 「バイオマス燃焼・道路交通」は2地点ともに硫酸 系エアロゾルに次いで寄与が大きく,秋季における影 響が大きかった.

4 「塩化物・硝酸系エアロゾル」は、新居浜市におい て気温の低い時期に寄与濃度が高く、冬季や春季にお ける高濃度の一因になっている.

なお、本研究の一部はⅡ型共同研究第5期(平成25-27年度)により行われたものである.

参考文献

- 環境省:平成28年度版環境白書・循環型社会白 書・生物多様性白書
- 2) 愛媛県:平成28年度版愛媛県環境白書
- 3) 若松伸司:大気環境学会誌,46,2,77-83(2011)
- 4) PM_{2.5}の短期的/長期的環境基準超過をもたらす汚
 染機構の解明,Ⅱ型共同研究第5期(平成25-27年度)
 報告書, 195-244
- 5) 山内正信ほか:愛媛衛環研年報, 15, 23-33(2012)
- 6) United States Environmental Protection Agency : https://www.epa.gov/air-research/positive-matrix-

factorization-model-environmental-data-analyses

- 7) 環境省通知:平成23年7月29日付環水大大発第 110729001号
- 8) 飯島明宏: 大気環境学会誌, 46, 4, A53-A60(2011)
- 9) Wang et al. : Atmos. Pollut. Res., 4, 398-404(2013)
- 10) Bressi et al. : Atmos. Chem. Phys., 14, 8813-8839(2014)
- 11) Sahu et al. : Sci. Total Environ., 409, 2642-2651(2011)

- 12) Mantas et al. : Atmos. Environ., 94, 154-163(2014)
- 13) Cheng et al. : Particuology, 18, 96-104(2015)
- 14) Dall'Osto et al. : Atmos. Chem. Phys., 13, 4375-4392(2013)
- 15) Waked et al. : Atmos. Chem. Phys., 14, 3325-3346(2014)
- 16) 鈴木亮太ほか: 大気環境学会誌, 49, 1, 15-25(2014)
- 17) 日置正ほか: 大気環境学会誌, 44, 2, 91-101(2009)