

PMF 法による香川県における PM_{2.5} 発生源解析 (第2報)Source Characterization of PM_{2.5} at Kagawa Prefecture by the PMF Method (2)佐々木 一貴
Kazuki SASAKI藤田 麻梨子
Mariko HUIJITA勝間 孝
Takashi KATSUMA

要 旨

香川県では観音寺市役所、香川県農業試験場満濃試験地において微小粒子状物質(PM_{2.5})成分分析を実施している。今回、平成28年度から令和2年度までのイオン、炭素、無機元素の成分分析データを用いてPMF(Positive Matrix Factorization)モデルによる解析を行った。

PMF解析の結果、8つの発生源に分解することができた。観音寺市役所については、香川県農業試験場満濃試験地と比較して、硝酸系2次粒子の寄与が大きかった。また、両地点ともPM_{2.5}質量濃度は平成28年度、平成29年度頃から徐々に減少傾向がみられた。令和元年度の冬期以降ほとんど寄与が確認されなかった重油燃焼については、新型コロナウイルスの感染拡大に伴う経済活動の低下の影響と推測された。

Abstract

We have been conducting component analysis of fine ambient particulate matter (PM_{2.5}) in two locations in Kagawa prefecture: Kan-onji City Hall and the Kagawa Prefecture Agricultural Experiment Station Manno Experimental Field. We used component analysis data gathered between FY2016 and FY2020 on ions, carbon, and inorganic elements and analyzed it with a PMF (Positive Matrix Factorization) model.

The PMF modeling results identified 8 source substance. It was found that the contribution of secondary nitrate was larger in Kan-onji City Hall than in the Kagawa Prefecture Agricultural Experiment Station Manno Experimental Field. Furthermore, it was found that the concentration of PM_{2.5} has been decreasing since around the FY2016 and FY2017 in both locations. Starting from winter FY2019, minimal contribution was observed from heavy oil combustion. We believe this may be due to the decline in economic activity associated with the novel coronavirus pandemic.

キーワード：PM_{2.5} イオン 炭素 無機元素 PMF モデル 発生源解析

I はじめに

微小粒子状物質(以下、PM_{2.5})は粒形2.5 μm以下で非常に小さく、肺の奥深くまで入りやすく、呼吸器系への影響に加えて、循環器系への影響が懸念されていることから、環境基準「1年平均値が15 μg/m³以下であり、かつ、1日平均値が35 μg/m³以下であること。」が環境省により平成21年9月9日付で設定された¹⁾。これを受けて、香川県では現在県下13地点の測定局でPM_{2.5}質量濃度の常時監視を実施している。またPM_{2.5}成分分析調査についても、平成24年より観音寺市役所(以下、観音寺)、香川県農業試験場満濃試験地(以下、満濃)で実施している。

第1報では、平成26年度、平成27年度の成分分析データを用いてレセプターモデルの一種であるPMFモデル

による発生源解析を行ったところ、7つの因子が抽出でき、満濃と比較して観音寺では、冬の硝酸系2次粒子の寄与が大きいといった特徴がみられた²⁾。

今回、平成28年度から令和2年度までの観音寺と満濃の成分分析のデータを用いて、PMFモデルによる発生源解析を行った。解析結果から考察した発生源とその寄与濃度、経年変化について報告する。

II 方法

1 調査地点及び調査期間

図1に示す観音寺、満濃の2地点で調査を実施した。試料採取期間は表1に示すとおり各季節連続2週間(年間56日)とした。

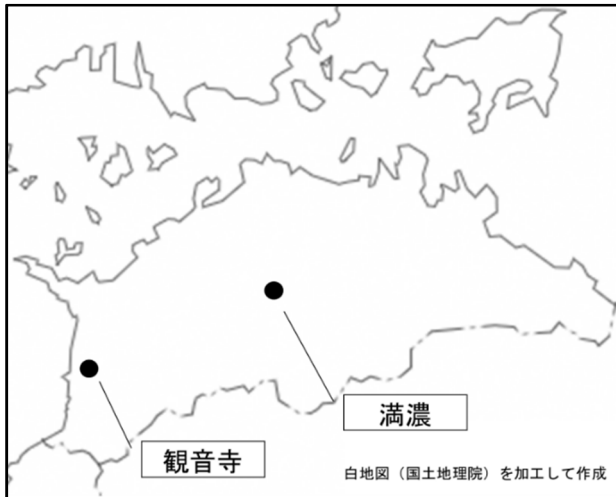


図1 調査地点

表1 調査期間

| 調査年度 | 季節 | 期間 |
|--------|----|---------------|
| 平成28年度 | 春 | 5月6日～5月19日 |
| | 夏 | 7月21日～8月3日 |
| | 秋 | 10月20日～11月2日 |
| | 冬 | 1月19日～2月1日 |
| 平成29年度 | 春 | 5月10日～5月23日 |
| | 夏 | 7月20日～8月2日 |
| | 秋 | 10月19日～11月1日 |
| | 冬 | 1月18日～1月31日 |
| 平成30年度 | 春 | 5月9日～5月22日 |
| | 夏 | 7月19日～8月1日 |
| | 秋 | 10月18日～10月31日 |
| | 冬 | 1月17日～1月30日 |
| 令和元年度 | 春 | 5月8日～5月21日 |
| | 夏 | 7月18日～7月31日 |
| | 秋 | 10月17日～10月30日 |
| | 冬 | 1月16日～1月29日 |
| 令和2年度 | 春 | 5月13日～5月26日 |
| | 夏 | 7月23日～8月5日 |
| | 秋 | 10月22日～11月4日 |
| | 冬 | 1月21日～2月3日 |

2 試料採取方法

試料採取は各地点にそれぞれ2台のサンプラーを設置し、Thermo Scientific 2025とThermo Scientific 2025iを使用した。吸引流速は16.7 L/minで、0時から24時間採取した。質量濃度、無機金属成分捕集にはPTFE製フィルタ(47 mm φ)を用い、イオン、炭素成分捕集用には石英製フィルタ(47 mm φ)を用いた。

3 分析方法

分析は環境省が定める方法に従い実施し、質量濃度はフィルタ捕集-質量法(標準測定法)、イオン成分はイオンクロマトグラフ法でDIONEX ICS-1000で測定、炭素成分はサーマルオプティカル・リフレクタンス法でDRI Model 2001aで測定、無機元素成分は酸分解/ICP-MS法でAgilent 7500cxで測定した³⁾。

4 発生源別寄与濃度の推定

PMFモデルによる発生源解析は米国環境保護庁が公開している解析ソフトEPA PMF 5.0を用いて行った。PMF解析は因子分析の一種であり、多数の観測データを基に、主要発生源(因子)とそれらの因子プロファイル及び寄与濃度を統計的に推定する手法である。

PMFモデルでは、ある観測点での実測濃度 x を因子寄与 g と因子プロファイル f に分解することができ、これらは式(1)で表される。

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

x_{ij} はある観測点における試料 $i(i=1, 2, \dots, n)$ 中の $j(j=1, 2, \dots, m)$ 番目の成分の実測濃度、 g_{ik} は試料 i に対する因子 k の相対寄与、 f_{kj} は因子 k のプロファイルにおける成分 j の濃度、 e_{ij} は試料 i 中の j 番目の成分の実測値とモデル化された計算値の残差である。

このとき、残差は実測値とPMFモデルによる計算値の差異を示す。この差異が小さくなるほど実測値と計算値が一致することを表し、反対に、大きくなるほどPMFモデルの再現性が悪いことを表す。

PMF解析では、任意の因子数 p を与えることで、式(2)で定義される Q が最小になるような解(g_{ik} 、 f_{kj})を繰り返し計算によって求める^{4) 5)}。

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

u_{ij} はある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。

本解析では、イオン成分と無機金属元素成分で重複する成分(Na, K, Ca)について、NaとCaはイオン成分のデータを、Kは無機金属元素成分のデータを採用した。

今回PMF解析に用いる成分分析データについて、成分

濃度が検出下限値未満の場合は検出下限値の1/2で置き換えた。また、検出下限値未満の割合が50%以上の成分については解析から除外し、検出下限値未満の割合が20%以上50%未満の成分については不確かさを3倍にして解析を行った。解析に用いた成分を表2に示す。

表2 PMF解析に用いた成分

| | 成分 |
|-----------------------|--|
| 検出下限値未満の割合が20%未満 | NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , OC, EC, Al, K, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Sb, Ba, La, Pb |
| 検出下限値未満の割合が20%以上50%未満 | Cl ⁻ , Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Cr, Co, Ni, Cs, Ce |
| 検出下限値未満の割合が50%以上 | Sc, Sm, Hf, Ta, W, Th |

III 結果と考察

1 成分分析データの妥当性評価

PMF解析に用いる成分分析データについて、測定結果の妥当性評価を行った。評価方法は、環境省が定めるイオンバランス、ケミカルマスキュレーションモデルを用いた³⁾。

まず、イオンバランスについて、イオン当量比が0.8~1.2の範囲のデータを適合とし、範囲外のデータは解析から除外した。次に、ケミカルマスキュレーションモデルについて、質量濃度の実測値と式(3)で表される推定質量濃度Mの比が0.8~1.2の範囲にあるデータを適合とし、範囲外のデータは解析から除外した。以上の結果、2地点合計375データを用いてPMFモデルによる発生源解析を行うこととした。

$$M = 1.586[\text{SO}_4^{2-}] + 1.372[\text{NO}_3^-] + 1.605[\text{nss_Cl}^-] + 2.5[\text{Na}^+] + 1.634[\text{OC}] + [\text{EC}] + 9.19[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] + 1.67[\text{Ti}] \dots (3)$$

※ [nss_Cl⁻]は非海塩性塩化物イオンのこと
負の値となった場合には、ゼロとして計算する。

$$[\text{nss_Cl}^-] = [\text{Cl}^-] - 18.98[\text{Na}^+]/10.56$$

2 因子数の決定

因子数を3~13の範囲で変化させ、各因子数でのQ値、式(4)で表されるQ値の理論値(Q_{theory})、Q値の相対標準偏差を求めた。その結果を図2に示す。

$$Q_{\text{theory}} = n \times m - p(n + m) \dots (4)$$

nは試料数、mは成分数、pは因子数である。

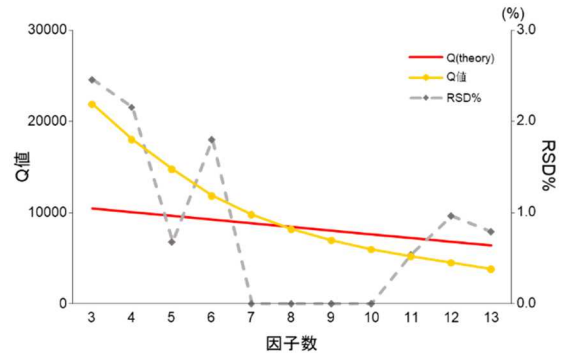


図2 因子数とQ値の関係

因子数の決定において、Q値とQの理論値(Q_{theory})が等しくなる因子数が統計学的に最適とされている。また、繰り返し計算によって、Q値を求めた際に、その相対標準偏差(RSD)が小さいほど解の堅牢性が高く、安定した解析モデルを構築できている。以上のことから、因子数8が最適であると判断し、以降の解析を行った。

3 因子プロファイルの推定

図3に因子プロファイル、図4に季節別PM_{2.5}質量濃度を、図5に観音寺と満濃の季節別発生源寄与濃度を示す。図3の因子プロファイルの相対比は、それぞれの成分において、各Factorにどの程度の割合で含まれているかを表す。成分ごとの相対比の総和を100として算出している。

図5において、観音寺の平成28年度冬期、平成29年度夏期、満濃の平成28年度秋期、平成29年度夏期・秋期については、採取装置の不具合あるいは妥当性評価の範囲外によるデータの除外によって欠測となった。

Factor 1はバイオマス燃焼によって放出されるKの割合が非常に高くなっており、バイオマス燃焼に由来すると推定された⁶⁾。Factor 2は、燃料由来のAs, Seの割合が高い。また、As, Seは燃料の中でも石炭の指標であり、石炭燃焼由来と推定された⁷⁾。重油や石油には重金属類が含まれているが、その中でもVは高い割合で存在している。Factor 3において因子プロファイルにおけるV/Ni比が高く、これは重油等燃焼に由来すると推

定された^{8) 9)}。Factor 4は、NO₃が非常に高く、図5から夏期に比べて冬期の寄与が高くなっていることから、硝酸系2次粒子と推定された⁶⁾。Factor 5は、AlとTiが特徴的であり、土壌由来の発生源と推定された⁹⁾。Factor 6は、SO₄²⁻、NH₄⁺が高く、図5から夏期に高い寄与を示している。また、硫酸系2次粒子と関連するOCも高いことから、硫酸系2次粒子であると推定された¹⁰⁾。Factor 7は、燃料に由来するAs、Seのほか、廃棄物焼却に由来するK、Znの割合がわずかに高くなっている。また、道路交通に由来すると考えられる金属成分も多く含まれていた。よって、道路交通・廃棄物焼却に由来すると推測された³⁾。Factor 8は、Mn、Fe、Znに代表する金属成分を多く含んでおり、工業系粉じんと推定された¹¹⁾。

4 発生源寄与と濃度の推移

図6に発生源寄与と濃度の推移を示す。今回のPMF解析では8つの因子に、前回のPMF解析では7つの因子に分解された。分解因子数は異なるが、推定された発生源のうち、寄与が大きい因子については前回と同様であり、発生源寄与は大きく変化していないと考えられた。

観音寺、満濃のどちらの地点も平成26年度、平成27年度の解析と同様に硫酸系2次粒子の寄与が大きかった。また、観音寺と満濃を比較すると、観音寺において硝酸系2次粒子の寄与が大きかった。硝酸系2次粒子の寄与について、平成26年度、平成27年度と平成28年度以降を比較すると、寄与の程度はあまり変化していなかった。したがって、新たな発生源が出現したとは考えにくく、これは前回と同様に地形的・気象的要因による硝酸エアロゾルの流入が主な発生源と推測された。

Factor 3の重油等燃焼について、観音寺、満濃両地点において、令和元年度の冬期以降、ほとんど寄与が観測されなかった。この原因として、同時期に流行し始めた新型コロナウイルス感染症の影響が考えられる。新型コロナウイルス感染症が中国で最初に確認されて以来、世界的に人・物の動きや産業活動が制限され、経済状況は急速に悪化した¹²⁾。加えて、新型コロナウイルス感染症の感染拡大以降、石油需要が大幅に減少している¹³⁾。これらのことから、重油等を燃料とした船舶の減便、工場等の操業抑制等によって燃料の使用量が低下したことが、寄与が観測されなくなった要因の一つではないかと考えられる。

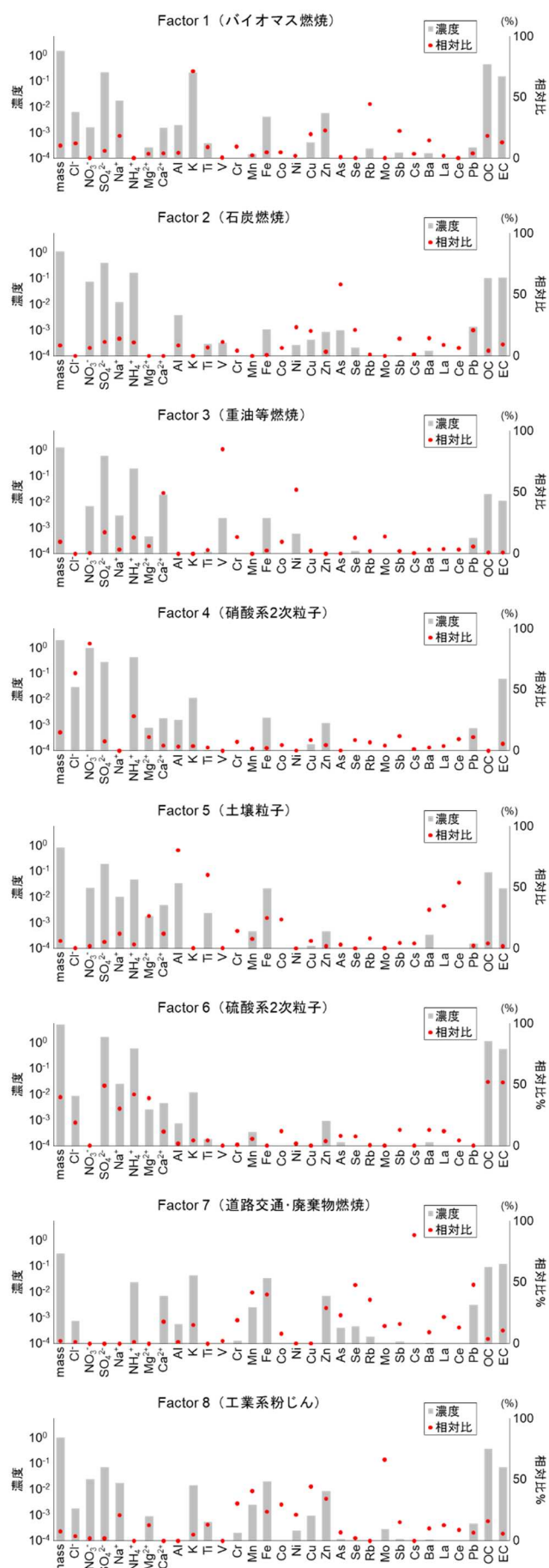
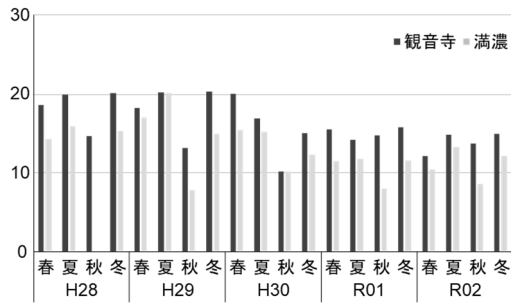


図3 因子プロフィール

IV まとめ

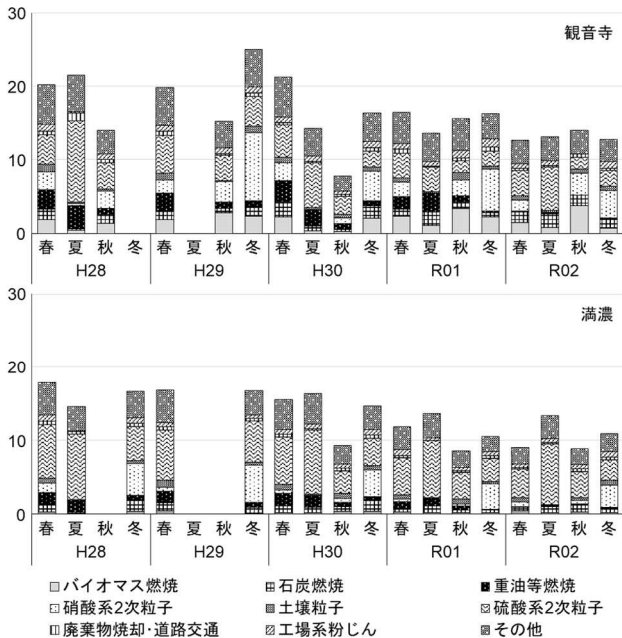
PMFモデルによる解析を行った結果、バイオマス燃焼、石炭燃焼、重油等燃焼、硝酸系2次粒子、土壌粒子、硫酸系2次粒子、廃棄物焼却・道路交通、工業系粉じんの8つの因子に分解された。満濃と比較して、観音寺では硝酸系2次粒子の寄与が大きいという特徴がみられた。また、観音寺、満濃の両地点において、平成28年度、平成29年度頃から徐々にPM_{2.5}質量濃度の減少がみられた。

今回のPMF解析で観測された重油燃焼の寄与の低下は、新型コロナウイルスの感染拡大に伴う経済活動の低下が影響しているのではないかと推測された。今後も継続的に発生源解析を実施し、今回の結果からどのように推移していくか追跡していきたい。



※PMF解析において妥当性評価の範囲外のデータも含めて作成
そのためPMF解析による寄与濃度とは一部異なる。

図4 季節別PM_{2.5}質量濃度



※H28冬期観音寺、H28秋期満濃については、装置不具合により全て欠測。
H29夏期観音寺、H29秋期満濃については、一部装置不具合により欠測、一部妥当性評価の範囲外により全て解析から除外。
H29夏期満濃については、妥当性評価の範囲外により全て解析から除外。

図5 季節別発生源寄与濃度

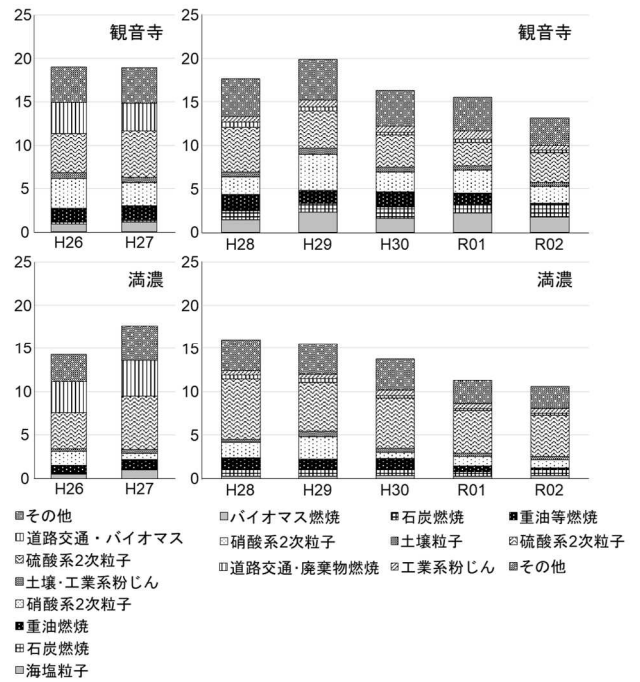


図6 発生源寄与濃度の推移

文献

- 1) 環境省：微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書（平成20年4月），（2008）
- 2) 池田光弘：PMF法による香川県におけるPM_{2.5}発生源解析，香川県環境保健研究センター所報，16，35-39，（2017）
- 3) 環境省：大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアル（2019年5月），（2019）
- 4) 日本環境衛生センター：平成25年度環境省請負業務結果報告書 - 平成25年度微小粒子状物質（PM_{2.5}）二次生成粒子の挙動解明に関する文献調査（平成26年3月），（2014）
- 5) Adam Reff et al. : Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization: Review of Existing Methods, *Journal of Air & Waste Management Association*, 57, 146-154, (2007)
- 6) Kim et al. : Source Identification of Atlanta Aerosol by Positive Matrix Factorization, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 53, 731-739, (2003)
- 7) Ho, W.-Y. et al. : Application of Positive Matrix Factorization in the Identification of the Sources of PM_{2.5} in Taipei City, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 15, 1305;

- doi: 10.3390/ijerph15071305, (2018)
- 8) Y Song et al. ; Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing by positive matrix factorization, *Atmos Environ*, 40, 1526-1537, (2006)
- 9) M. Bressi et al. : Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France), *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 8813-8839, (2014)
- 10) E. Lee et al. : Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong, *Atmos Environ*, 33, 3201-3212, (1999)
- 11) B. Gugamsetty et al. : Source Characterization and Apportionment of PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{0.1} by Using Positive Matrix Factorization, *Aerosol Air Qual Res.* 12, 476-491, (2012)
- 12) 経済産業省 : 令和2年版 通商白書 (令和2年7月) , (2020)
- 13) 経済産業省 資源エネルギー庁 : 令和2年度エネルギーに関する年次報告 (エネルギー白書 2021) , (2021)