

PMF 法によるPM_{2.5}発生源寄与の解析

内藤季和 大橋英明^{*} 市川有二郎 堀本泰秀 石井克巳

(^{*}：千葉県環境生活部大気保全課)

1 はじめに

環境基準達成率の低いPM_{2.5}対策のため、千葉県では2014年度に環境調査の地点を2地点から5地点に拡大して成分分析調査を実施した。¹⁾この成分組成の結果について、国内の多くの自治体研究者^{2)~8)}が応用して報告しているPMF(Positive Matrix Factor Analysis)⁹⁾法による発生源解析を行って得られた結果について報告する。PMF法は多変量解析の一種で、統計解析により発生源解析を行う手法で、発生源プロファイルを必要とせずに二次粒子も含めた発生源解析が可能である。ソフトウェアは米国環境保護庁がホームページで公開しており、詳しいマニュアルも公開されている。

2 使用データ

調査は図1に示す千葉県内の5地点(野田のみ自排局)で実施した。調査期間は常時監視の成分分析の推奨期間である2014年度の春季、夏季、秋季、冬季の各2週間である。捕集時刻は午前10時から翌日午前10時までの24時間を原則とした。PM_{2.5}については、石英ろ紙及びテフロンろ紙を装着したFRM2025iもしくはFRM2025を用いて採取した。測定項目は炭素成分(EC, OC), 水溶性イオン成分(8種無機イオン), ガイドライン30種の無機元素, レボグルコサンである。

PMF法のソフトウェアは、2014年7月に更新されたEPA-PMF 5.0を用いた。PMF法は統計解析であるため、異常値や特殊なデータが含まれていると正しい結果が得られない。そのため、前準備としてデータの精査が必要である。初めに欠測項目の多い試料のデータを除外し、次に検出限界以下が20%以上の項目を除外した。検出限界以下の数値は、多くの報告にならない検出限界の値の半分とした。データ

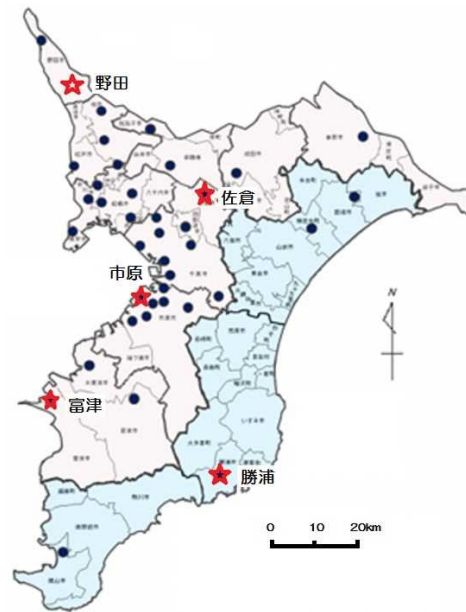


図1 調査地点

の不確かさ(uncertainty)については、MDL (Method Detection Limit) から計算する方法がマニュアル¹⁰⁾に示されているが、山神ら¹¹⁾が紹介しているIto¹²⁾らの方法にならない、次式で計算した。

$$U=0.2 \cdot C_{ij} + DL$$

ここで、 C_{ij} は各サンプルの各成分の濃度、DLは検出下限値を示す。

次にマスキロージャーモデルにより次式¹³⁾による計算を行ってMとPM_{2.5}濃度と比較して、適正範囲にないデータを除外した。ただし、Tiについては検出限界以下が20%以上あったため、除外したのでSOILの計算に含まれていない。

$$M = 1.375[SO_4^{2-}] + 1.29[NO_3^-] + 2.5[Na^+] + 1.4[OC] + [EC] + [SOIL]$$

$$[SOIL] = 9.19[Al] + 1.40[Ca] + 1.38[Fe] + 2.14[Si] + 1.67[Ti]$$

M：質量濃度

因子数の決定には中坪ら³⁾の方法にならない、因子

数 3～11 について 20 回の繰り返し計算を行い、Q 値の結果から因子数を決定した。

3 調査結果

3・1 データの精査

成分分析調査では石英ろ紙とテフロンろ紙の 2 台のサンプラーを平行運転するが、いずれかが不調の場合には延長して採取を行った。最終的に 2014 年度は 295 試料が採取されたが、項目別の欠測が多い

16 試料を除く 279 試料が有効となった。分析項目の中で、検出限界以下のデータが 20%以上ある 13 項目 (Cl-, Ca, Sc, Ti, Cr, Co, Cu, Se, Cs, Sm, Hf, W, Ta, Th) については除外した。次にマスキロージャーモデルの計算により、M/PM2.5 濃度が 0.75～1.25 の範囲にないデータを除外した。その結果、65 データが除外され、26 項目×214 データを解析対象とした。マスキロージャーモデルの適合前と適合後のデータの分布を図 2 に示す。

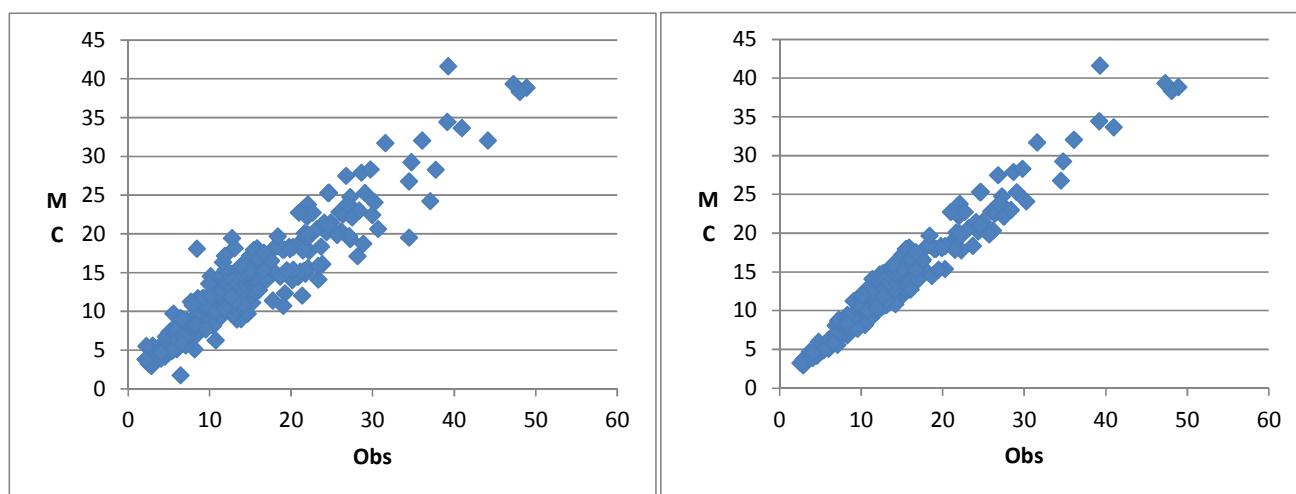


図2 マスキロージャーモデル適用前(左)と適用後(右)

3・2 因子数の決定

PMF解析では、レセプター（測定点）で観測された成分濃度は次式のように因子の寄与と因子の成分濃度に分解される。

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

ここで、 x は観測された成分濃度であり、 i は試料番号、 j は成分、 p は因子数、 g は因子寄与（無次元）、 f は因子 k の成分 j の濃度で、 e は観測値と計算値の残差である。PMF解析では、次式で計算されるQ値を最小化することを目的とする。

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

ここで、 n はデータ数、 m は成分数、 u は x の不確かさである。

PMFでは全データで計算される Q_{true} と外れ値を除外して計算される Q_{robust} の2種類が出力される。繰り返し計算により得られた2種のQの分散が小さく、且つ2種のQの値が次式で算出されるQの理論値 (Q_{theory}) に近くなる因子数が最適とされる。¹⁴⁾

$$Q_{theory} = nm - p(n + m)$$

ここで、 n は試料数、 m は成分数、 p は因子数である。

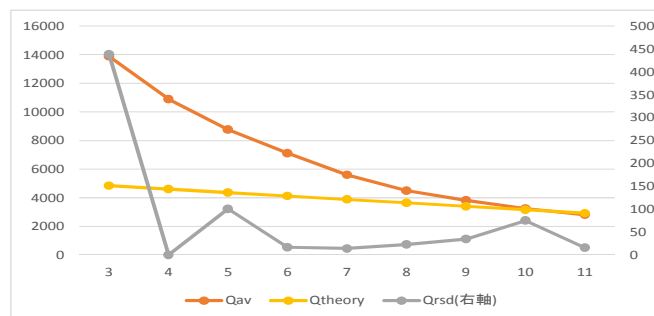


図3 Q_{robust} の平均と標準偏差及び Q_{theory} の値

因子数を 3 から 11 の間で変化させて PMF 解析を行

い、20回の繰り返し計算で得られた Q の平均値 (Q_{av}) 及び相対標準偏差 (Q_{rsd})、併せて各因子数の Q_{theory} を図3に示した。 Q_{rsd} は不規則に増加しているが、因子数10の Q_{av} が Q_{Theory} に最も近かった。そのため因子数10を最適と判断した。

PMF解析の最初の実行時に、全項目が S/N が1以上であったため category を strong のままとし、PM2.5のみ Total Variables として weak で解析を行った。

因子数決定後、中坪ら¹⁵⁾の方法に倣い予測値と実測値の決定係数が0.5未満のZn(図4)については、category を weak に変更して不確かさを3倍にして再解析した。

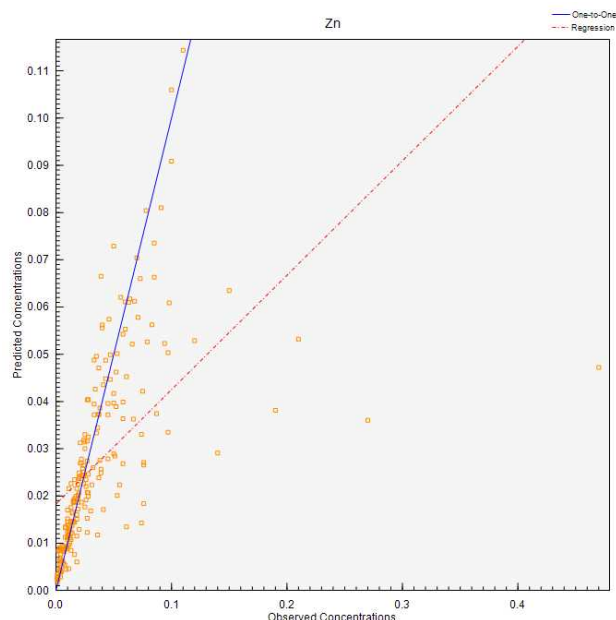


図4 Znの実測値と予測値の関係
(PMF 5.0 の画面のまま)

3・3 各因子の解釈

図5に因子数10の時の各因子の項目別の相対割合を示す。PMFのソフトでは Factor profiles と呼んでいる。図5において、因子1については、硝酸イオンが最大であり、アンモニウムイオンもある程度含まれているため、硝酸塩二次粒子と考えられる。因子2については、レボグルコサンが最大であり、KとOCも多いことから植物燃焼(バイオマス燃焼)と考えられる。因子3については、マグネシウムイオンとNaが多いことから海塩粒子が考えら

れる。因子4については、Fe, Mn, Zn, Pbが多いことから、リサイクルも含めた鉄鋼業の可能性はある。因子5については、カルシウムイオンとマグネシウムイオンが特徴であり、道路粉じんのようなものが考えられる。因子6については、特徴がBaだけで判定が難しいが、ブレーキ粉じんの可能性はある。因子7については、硫酸イオンとアンモニウムイオンが多いことから硫酸塩二次粒子と考えられる。因子8については、VとNiが最大であることから、船舶なども含めた重油燃焼が考えられる。因子9については、EC, Ce, Sbが最大であることからディーゼル車及び自動車交通関連と考えられる。因子10については、Al, Siが最大であることから、土壌粒子が考えられる。

10因子について各項目が占める割合を示したものが図6で、PMFのソフトでは fingerprint (指紋) と呼んでいる。図6には図5で想定した発生源名で示した。

図6を見るとレボグルコサンの87%は植物燃焼(バイオマス燃焼)由来であり、指標的な成分であることがわかる。同様にアルミニウムは土壌由来が78%を占めていて、ケイ素もまた74%が土壌由来であり、いずれも指標的な元素である。バナジウムの70%は石油燃焼由来である。カルシウムイオンは道路粉じん由来が70%を占めている。硝酸イオンは77%が硝酸塩二次粒子である。その他の項目では、60%を超えるような成分(元素)はなかった。

土壌と道路粉じんが別の発生源として分離が可能なのか、疑問があるが、今回の推定では、都市部と郊外と遠隔地のデータを一緒にして解析しているため、裸地(校庭を含む)からの飛散による土壌粒子と都市部での道路交通に伴って発生する道路粉じんの挙動が異なることにより、分離されたものと考えられる。

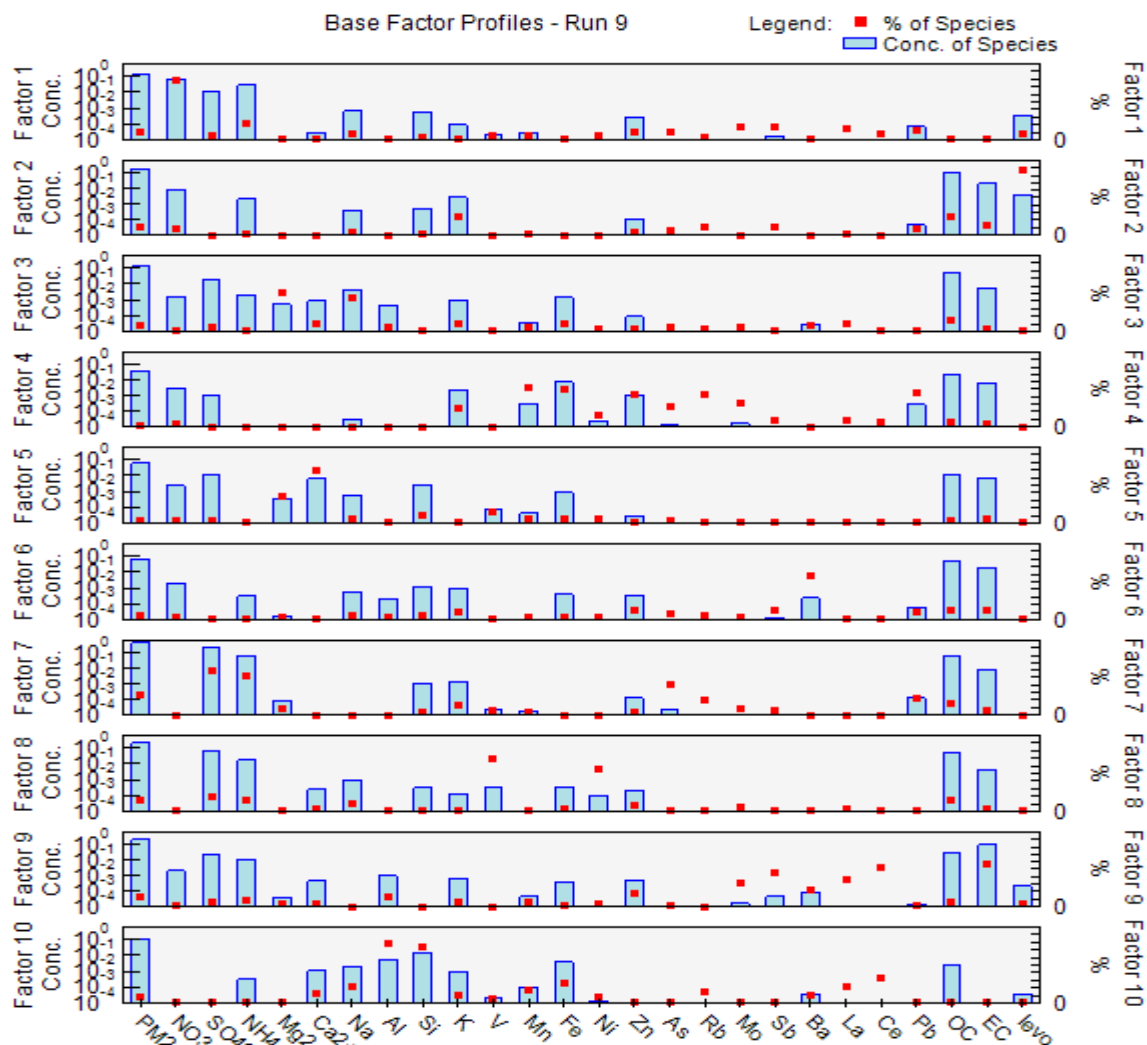


図5 各因子のプロファイル(PMF 5.0 の画面のまま)

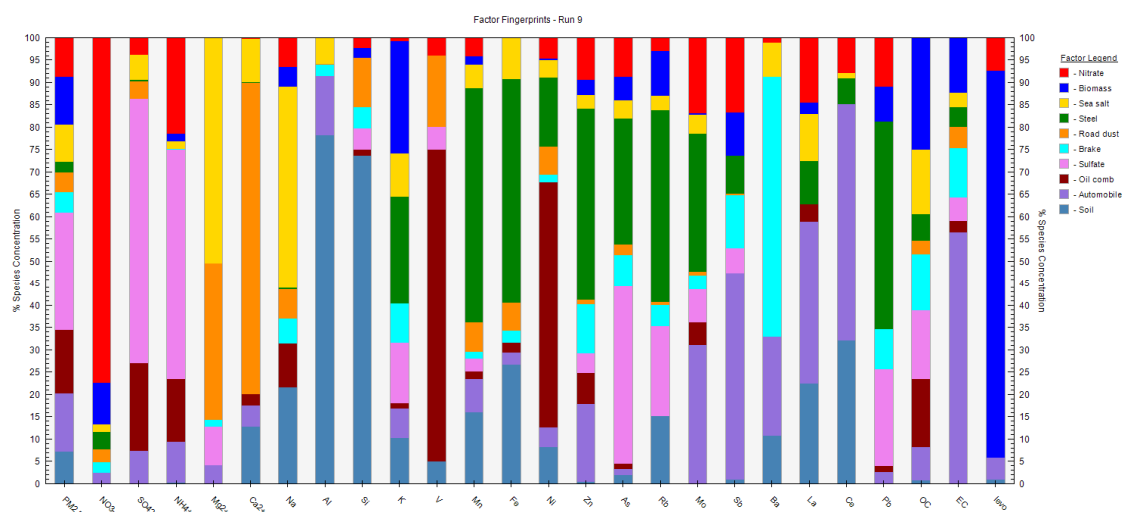


図6 各因子の指紋(PMF 5.0 の画面のまま)

3・4 発生源の寄与

全地点における全期間平均の各発生源の寄与を図7に示す。硫酸塩と硝酸塩二次粒子の合計は35.4%を占めていた。重油燃焼が14%を占め、海塩粒子が8.2%と予想以上に大きな結果となった。バイオマス（植物）燃焼は10.7%で、自動車の13%に近い結

果となった。ただし、道路粉じんとブレーキダストを加えた自動車合計では、22%となって、植物燃焼の2倍以上にある。

この解析により得られたPM_{2.5}の予測値と実測値との比較を図8に示す。いずれのグラフもかなりよい一致が見られている。

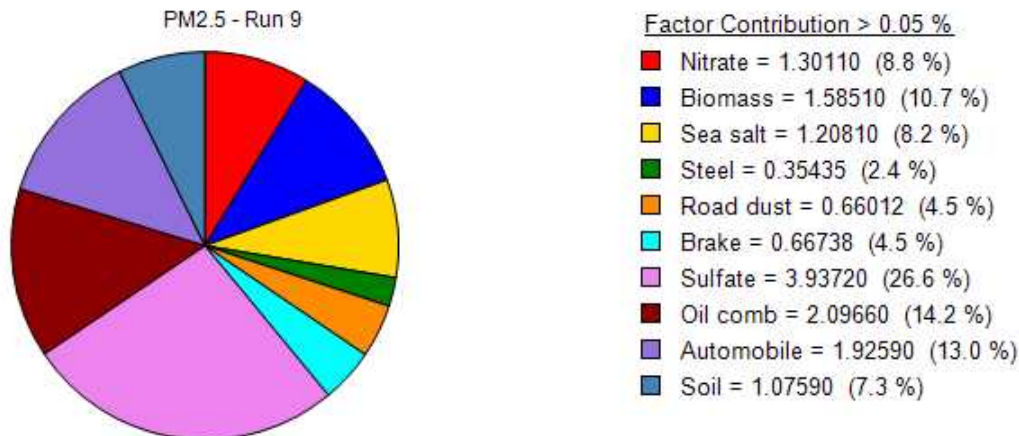


図7 全地点全期間平均の発生源寄与割合(PMF 5.0の画面のまま)

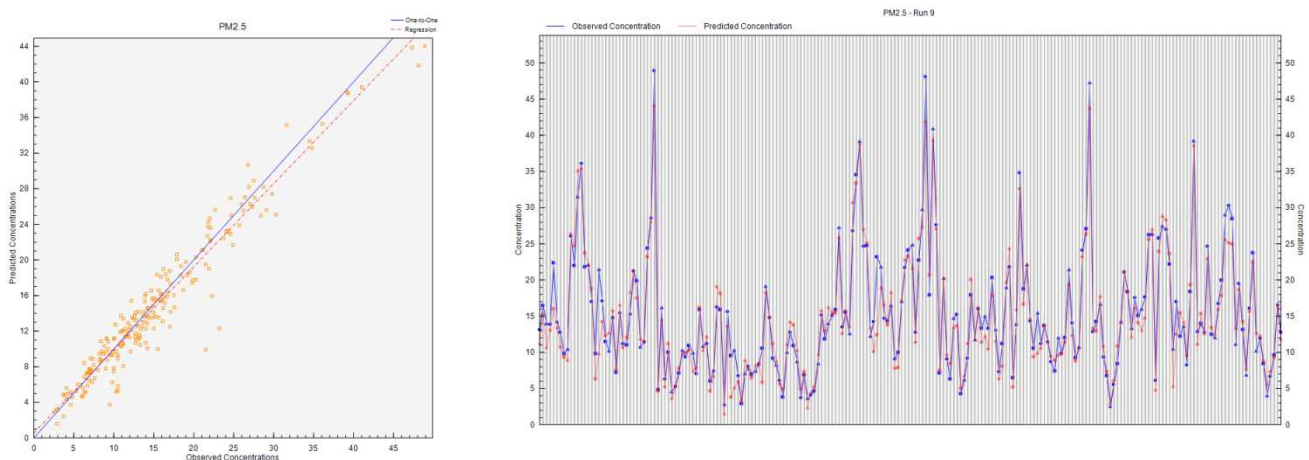


図8 PM_{2.5}濃度の観測値と予測値のグラフ(PMF 5.0の画面のまま)

全期間平均の発生源寄与を地点別に集計したものを図9に示す。Unk（不明部分）は実測のPM_{2.5}濃度からPMF法で推定された各発生源からのPM_{2.5}濃度を差し引いた残りである。

5地点でPM_{2.5}濃度が最大となった野田は唯一自動車排ガス測定局であることから、自動車が占める割合が高く、ブレーキダストも割合が大きいことが示された。二番目に高い富津は道路粉じんと土壌が

目立ち、重油燃焼と硫酸塩二次粒子も多い結果となっている。三番目に高い市原も同様に重油燃焼と硫酸塩二次粒子も多い結果となり、海塩粒子が5地点中で最も多い結果であった。続く佐倉は植物燃焼が最も多い割合になっていた。最も低濃度の勝浦は半分以上を硫酸塩二次粒子が占めており、不明分がほとんどない結果となった。

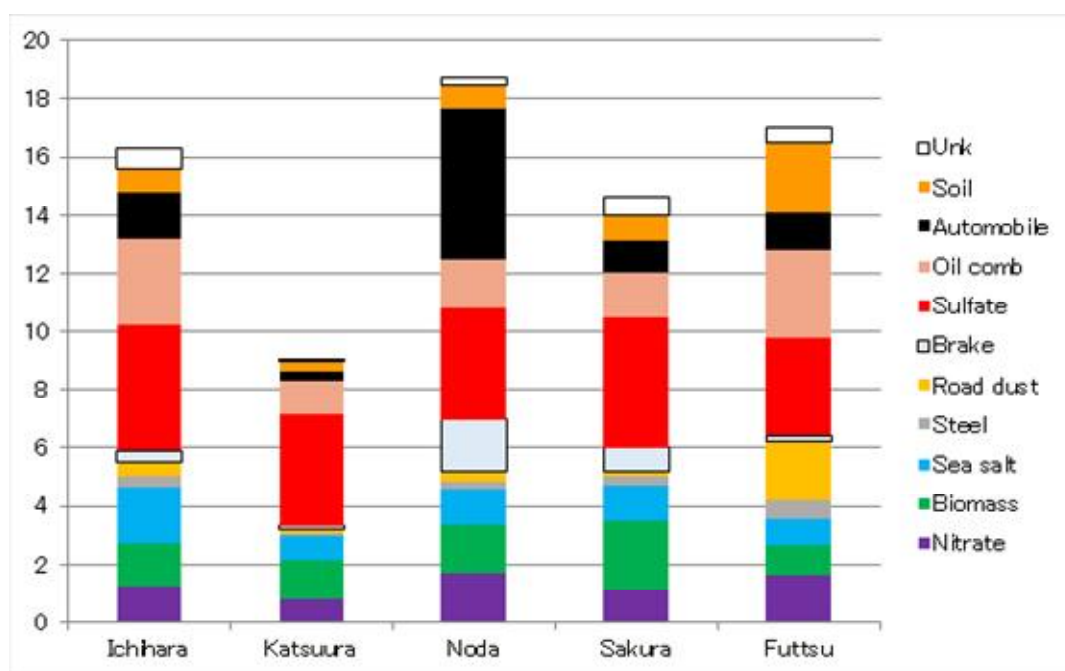


図9 地点別の全期間平均の発生源寄与 (単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

4 結語

いわゆる因子分析では因子数の決定や因子の解釈に一意性がないように思われがちであるが、PMF法はここで示したような方法を用いることで、ほぼ一意的に因子数の決定が可能である。各因子の解釈についても、国内の研究者の報告例が多く、似たような解釈になりつつある。ただし、重要な項目が、検出下限値が多くて除外してしまうと決め手を欠いてしまい判断が難しくなる場合もある。また、外れ値を除外しているため、特異的な高濃度事例についての解析は難しくなることも考えられる。しかし、CMB法と異なり、発生源プロファイルが不要という長所があり、多数のデータを説明できる利点があるため、年平均レベルでの発生源解析には有用と考えられる。

5 参考文献

- 1) 内藤季和, 大橋英明, 市川有二郎, 堀本泰秀, 石井克巳: 第56回大気環境学会年会講演要旨集 p.488 (2015).
- 2) 三好猛雄, 秋山 薫, 上野広行, 横田久司, 石井康一郎, 伊藤雄一, 樋口幸弘: 東京都環境科学研究所

年報. p.144 (2010) .

- 3) 中坪良平, 常友大資, 平木隆年, 島 正之, 余田佳子, 齊藤勝美: 兵庫県環境研究センター紀要. 第3号 p.21 (2011) .
- 4) 山神真紀子, 久恒邦裕, 池盛文数: 名古屋市環境調査センター年報第1号 p.20 (2012).
- 5) 山内正信, 芝 和代, 兵藤大輔, 篠崎由紀, 和田修二: 平成24年度愛媛県衛生環境研究所年報第15号 p.23 (2012).
- 6) 肥後隼人, 山下彩矢香, 木下 誠: 福岡市保健環境研究所研究報告 38号 p.71 (2012).
- 7) 平山 学, 鈴木義浩, 三澤隆弘: 川崎市環境総合研究所年報 第2号 p.93 (2014).
- 8) 船坂邦弘, 酒井 護, 加田平賢史, 浅川大地, 古市裕子, 奥勇一郎: 大阪市立環境科学研究所報告. 平成26年度 第77集 p.65 (2015).
- 9) 米国環境保護庁: Positive Matrix Factorization Model for environmental data analyses .
<https://www.epa.gov/air-research/positive-matrix-factorization-model-environmental-data-analyses>
(2016年10月1日時点).
- 10) 米国環境保護庁: EPA Positive Matrix 5.0

Fundamentals and User Guide.

<https://www.epa.gov/air-research/epa-positive-matrix-factorization-50-fundamentals-and-user-guide> (2016年10月1日時点).

11) 山神真紀子, 久恒邦裕, 池盛文数: 名古屋市環境調査センター年報第2号p.13 (2013).

12) Ito K., Xue N., Thurston G.: Atmos. Environ. Vol.38 p.5269(2004).

13) 環境省: 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 測定方

法 暫定マニュアル 改訂版 (2007) .

14) 飯島明宏: 大気環境学会誌. 第46巻 4, A53 (2011) .

15) 中坪良平, 常友大資, 藤原 亘, 平木隆年, 齊藤勝美, 余田佳子, 島 正之: 兵庫県環境研究センター紀要. 第4号 p.26 (2013).

Source Apportionment of PM_{2.5} by PMF Method

Suekazu Naito, Hideaki Ohashi, Yujiro Ichikawa, Yasuhide Horimoto, Katsumi Ishii

2014年度に実施した千葉県内5地点におけるPM_{2.5}成分分析結果を用いてPMF (Positive Matrix Factorization) 法により発生源解析を実施した。その結果, 10種の発生源の寄与が推定され, 最大寄与は二次粒子で, PM_{2.5}の3分の1以上を占め, 次いで重油燃焼, 自動車, バイオマス燃焼の順であった。

キーワード: PM_{2.5}, 発生源寄与, PMF