

PMF 法による大阪市内における PM2.5 発生源因子の解析

船坂邦弘¹、酒井 護¹、加田平賢史¹、浅川大地¹、古市裕子¹、奥 勇一郎²

Source apportionment of PM2.5 at Osaka city by Positive Matrix Factorization (PMF) Method

Kunihiro FUNASAKA, Mamoru SAKAI, Kenshi KATAHIRA, Daichi ASAKAWA,
Yuko FURUICHI and Yuichiro OKU

Abstract

Atmospheric fine particulate samples (PM2.5) collected at Osaka city in 2013 were applied to a PMF model analysis for the source apportionment. According to the stability and Q value changes, 6 factors were selected and analyzed at general monitoring site and vehicle emission monitoring site. There are no differences of the contribution of Factor I (secondary sulfate), II (secondary nitrate) and IV (mainly biomass) between the two sites and the sum of contribution of these three factors was 50-57% of PM2.5. Although, Factor III is thought to be derived from heavy oil combustion, factor contribution at roadside area is higher than that of the residential area. Not only from the effect of long-range transportation, some of the local generation sources might affect the atmospheric particulate concentration.

Key words: PM2.5, Positive Matrix Factorization (PMF), Source Apportionment, Extra Modeling Uncertainty

I 目的

大気中微小粒子状物質 (PM2.5) の測定が全国で行われるようになり、都市部を中心に現行の環境基準 (年平均値 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、日平均値 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過していることが明らかになってきた。特に、西日本地域で PM2.5 濃度が高く、偏西風上流からの越境汚染の影響が大きい[1]。国や各自治体では PM2.5 の削減対策と住民への的確な情報提供のために、PM2.5 の成分分析結果等から発生源の解析等を行うことが当面の課題である。

PM2.5 の発生源解析には様々な手法シミュレーションモデルや、レセプターモデルが使用されている。今後充実する化学物質の環境測定データを生かし、未知発生源を推定するには、レセプターモデルによる解析が有効と考えられることから、昨年度は、Chemical Mass Balance (CMB, 化学質量収支) 法を改良した CMBK モデルの PM2.5 発生源解析への適用を試みた[2]。CMBK モデルでは、レボグルコサンを含む発生源を未知発生源として取り扱い、その推定結果はバイオマス燃焼の寄与割合に類似していることを示した[2]。

本稿では、市内二地点で実施された 2013 年度 PM2.5 成分分析結果を対象に、同じくレセプターモデルの一つである Positive Matrix Factorization (PMF, 正値行列因子分解) 法を用いた発生源解析を行ったので

報告する。

PMF 法は、多成分の変動要素からいくつかのパターン (因子) を抽出する統計モデルであり、抽出された因子の成分組成に着目することでその因子の由来を推定するものである[3]。PMF 法では CMB 法と異なり、あらかじめ発生源に関する化学成分データを必要としないことが特徴である。本報告では、市内の PM2.5 成分分析結果を PMF 法に適用するにあたり、“不確かさ”の設定値のひとつである Extra Modeling Uncertainty (以下、EMU と略す)[4]に着目し、Q 値 (因子分析における誤差の平方和) や寄与濃度にどのような影響を及ぼすかを検討した。また、解析結果から、一般環境と道路沿道の測定局間での違いを考察した。

II 方法

1) 解析対象データ

PM2.5 の成分濃度データは、2013 年度に大阪市内の一般環境大気測定局 (城東区聖賢小学校局) と自動車排出ガス測定局 (西淀川区出来島小学校局) で測定した 23 成分 (元素状炭素 (EC)、有機態炭素 (OC)、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、Al、Si、V、Mn、Fe、Ni、Zn、Pb、Sb、As、Cu、Se、レボグルコサン) の濃度を使用した。試料採取期

1) 大阪市立環境科学研究所

〒543-0026 大阪市天王寺区東上町 8-34

Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences, 8-34 Tojo-cho, Tennoji-ku, Osaka 543-0026, Japan

2) 兵庫県立大学 環境人間学部

〒670-0092 姫路市新在家本町 1-1-12

School of Human Science and Environment, University of Hyogo, 1-1-12 Shinzaike-Honcho, Himeji, Hyogo 670-0092, Japan

間は、春季;平成25年5月8日~平成25年5月22日、夏季;平成25年7月24日~平成25年8月7日、秋季;平成25年10月23日~平成25年11月6日、冬季;平成26年1月22日~平成26年2月5日であり、採取日の午前10時から翌日の午前9時まで16.7 L/minの流量で大気を採取した。イオン成分と無機成分、炭素成分およびレボグルコサンの測定方法は、既報に示した[2]。1地点あたり56日分の観測データを解析対象とした。

2) PMF解析ソフト

米国環境保護庁(US-EPA)がWeb上で公開しているEPA PMF5.0 [5]を用いた。PMF法では、解析対象となる成分濃度時系列データのマトリックスを x とし、これを因子負荷 f と因子得点 g に分け、それぞれに非負(最小二乗法での「拘束」条件)制約のもとで因子分析が行われる[6]。EPA PMF5.0 User Guideによると、これらの関係は式(1)で示される。

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

ここで、 x は測定された成分濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)であり、 i は日時、 j は成分、 p は任意に決定する因子数、 e は残差を表している。解析者はモデルに p を与えることで、式(2)に定義されるobjective function(目的関数)である Q 値を最小にする解(g_{ik} および f_{kj} マトリックス)を繰り返し計算によって求めることができる[7]

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

観測データマトリックス(x_{ij})の作成では、得られたPM2.5成分分析データセットのうち、成分濃度が検出下

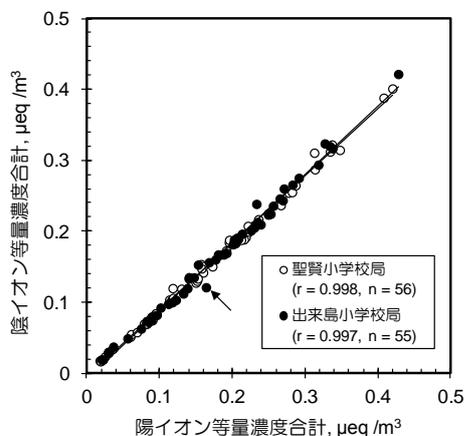


図1 イオンバランスによる陽イオンおよび陰イオン等量濃度合計の比較
矢印は、許容比率範囲外の値のため、解析から除外した

限値未満の場合は検出下限値の1/2で置き換えた[8]。また、検出下限値未満の割合が全データ数の2~20%であった10成分(CI、Al、Si、V、Ni、Zn、Sb、As、Cu、Se)については、PMF5.0 User Guideに従い、モデルの頑健性を保持するためS/N比を3倍に設定した[5]。

不確かさデータマトリックス(u_{ij})の作成にあたっては、測定成分の手法検出下限値(MDL)、誤差フラクション(error fraction)および成分濃度(concentration)を用いて、式(3)および(4)によって不確かさ(Unc , u_{ij} に相当する)を算出した。誤差フラクションは便宜上、各成分分析における相対標準偏差を用い[7]、測定値 $x_{ij} \leq MDL$ の場合は式(3)の値を、 $x_{ij} > MDL$ の場合は式(4)の値をそれぞれ用いた。

$$Unc = \frac{5}{6} MDL \quad \text{式(3)}$$

$$Unc = \sqrt{(\text{error fraction} \times \text{concentration})^2 + (0.5 \times MDL)^2} \quad \text{式(4)}$$

繰り返し計算回数は20回とし、因子数 p は3~10まで変化させた。また、上述の不確かさデータマトリックスとは別に、計算ソフト上に組み込まれているEMUを変化させて、 Q 値や計算結果の安定性を基に最適因子数を検討した。

III 結果と考察

1) 成分分析結果の妥当性

PMF法を適用するにあたり、環境省[9]が示すイオンバランス法およびマスクロージャーモデルにより、成分分析結果の妥当性を評価した。図1にイオンバランスによる陽イオンおよび陰イオン等量濃度の合計の比較を示す。ほとんどの測定点が陽イオンに対する陰イオンの許容比率0.8~1.2の範囲にあったが、出来島小

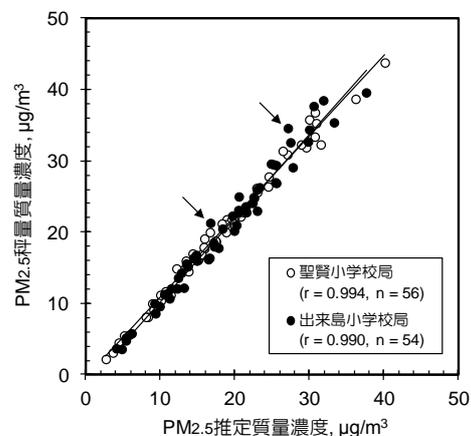


図2 マスクロージャーモデルによるPM2.5推定値と秤量値の比較
矢印は、許容比率範囲外の値のため、解析から除外した

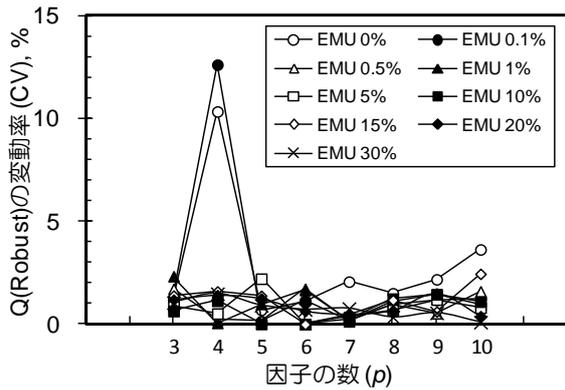


図 3 PM_{2.5} 成分分析結果から得られた Q(Robust) 値の変動率 (%)

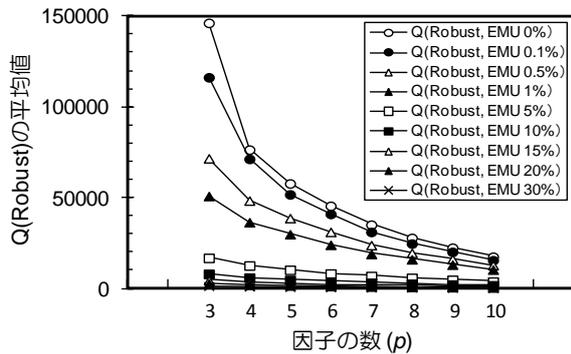


図 4 因子の数と Q(Robust) 値の変化

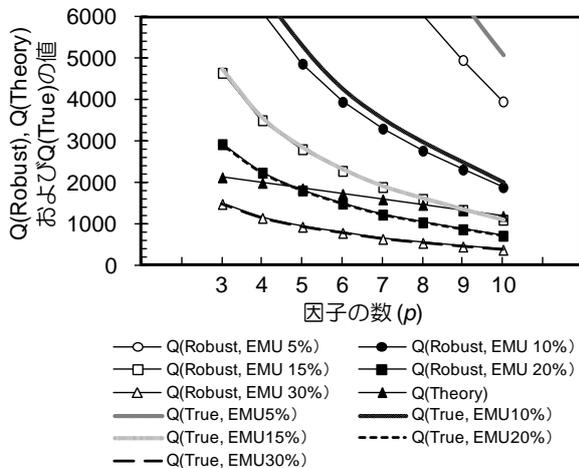


図 5 因子の数と Q(Robust) 値の平均、Q(True) および Q(Theory) 値の変化

学校局における 2013 年 11 月 5 日における比率は 0.74 とやや低かった(図中に矢印で示した)。一方、図 2 は PM_{2.5} 秤量濃度と式(5)を用いたマスキロージャーモデルによる推定濃度(C_m) [9]との比較を示している。

$$C_m = 1.375[SO_4^{2-}] + 1.29[NO_3^-] + 2.5[Na^+] + 1.4[OC] + [EC] + 1.89[Al] + 1.40[Ca] + 1.38[Fe] + 2.14[Si] + 1.67[Ti] \quad \text{式(5)}$$

矢印で示した二点(出来島小学校局の 2013 年 11 月 5 日[比率 1.3]および 2014 年 1 月 30 日[比率 1.3])は許容比 0.8~1.2 の範囲外にあった。これらの結果から、出来島小学校局における上記二点を除外して以降の解析を行った。

2) 因子数の決定

PMF 法では、式(2)により Q 値が得られるが、これにはモデルに投入した全ての観測データから計算される値である Q(True)と、不確実性スケール化残差(i, j)における残差 e_{ij}を不確実性スケール U_{ij}で除した統計量が 4 以上の場合を除いた Q(Robust)がある。また、理論的に別途求められる Q(Theory)は、n を試料数、m を成分数とした場合、式(6)で定義される。

$$Q(\text{Theory}) = nm - p(n + m) \quad \text{式(6)}$$

最適因子数の決定にあたっては、Q(True) ≃ Q(Robust) ≃ Q(Theory)となる「統計学的に最適な p」が望ましいが、p を多少変動させても、各因子のイオンバランス等も含め、実環境を十分に説明できる「物理的に最適な p」を求めることも重要である[7]。本報告では、まず、先に述べた EMU を 0%, 0.1%, 0.5%, 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 30%と変化させることで、Q 値の平均値や変動がどの程度影響を受けるのかを検討した。図 3 は、Q(Robust)の変動率(CV%)を表している。EMU が 0%および 0.1%の場合、因子数 4 では変動率が高く、計算結果が不安定であることを示しているが、因子数 5~9 では、全ての EMU 設定値で CV 値が 3%未満となっていた。

次に、因子数に対する Q(Robust)の平均値の変化を図 4 に示す。因子数 p を増やすと Q(Robust)は減少していくが、EMU が大きくなると Q(Robust)も明確に減少した。今回の計算例では、EMU が 5%以上になると、Q(Robust)は 20,000 未満の値で推移していた。

図 5 は図 4 の縦軸を拡大したものであり、Q(Theory)と Q(True)も併記した。Q(Robust)と Q(True)との乖離は、EMU が大きくなるほど小さくなる傾向がみられた。因子数が 6 の場合を例にとると、Q(Robust)に対する Q(True)の比は、EMU が 15%以上では 1.0 となっていた。Q(Theory)は、因子数 3~10 の範囲では 2,100 から 1,200 の間で推移しており、因子数の増加とともに減少した。

また、PM_{2.5} 秤量濃度に占める、計算によって得られる各因子の因子得点総量(μg/m³)の割合(すなわち PMF 法により推計される各発生源寄与率の合計)が高いほうが望ましいともされている[6]。図 6 は因子数と推計による寄与率の合計を表したものであるが、p=3 では寄与率が相対的に低いものの、p が 5 以上かつ

EMU0.5%以上になると寄与率が 0.85 以上で安定していた。

以上から本データ解析において、因子数 5~9、EMU 15~30%の場合に妥当な結果を与えると考えられるが、

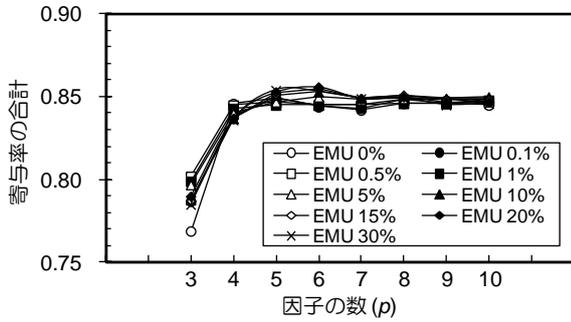


図 6 因子の数と寄与率の合計

さらに各因子におけるイオンバランスと因子寄与濃度の安定性および計算ソフトに付随する Bootstrap run の再現性を考慮し、最適因子数を 6 (EMU 15%, Factor I~VI)とした場合の解析結果例を用いて考察を行った。

3) 発生源由来因子

東京都の報告例[3]を参考に全データの解析結果から、Factor I から VI までの各成分の推定寄与濃度を図 7(a)に、各成分の相対比を図 7(b)にそれぞれ示した。また、図 8 には、季節ごとの因子寄与濃度推移を積み重ね表示した。なお、図 8 の計算に当たっては、PM2.5 秤量濃度と成分測定を実施した項目の濃度合計値との差を「その他」として取り扱った[10]。また、年間の各因子の寄与濃度と寄与率については、表 1 にまとめており、これらの結果をもとに、発生源由来因子を考

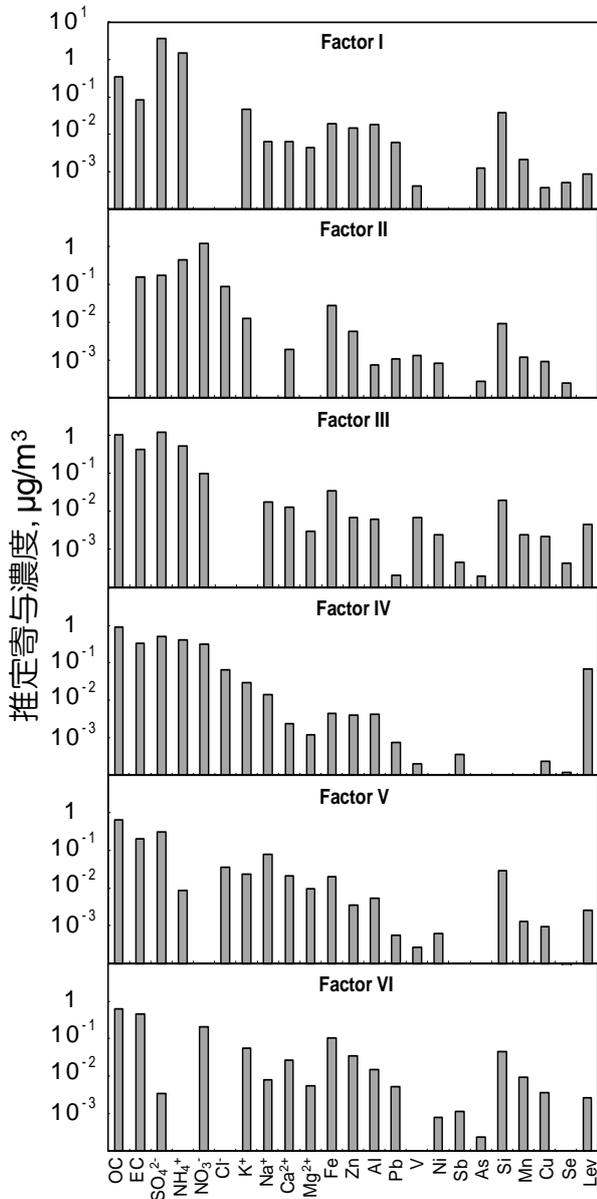


図 7(a) PMF 法による各成分の推定寄与濃度

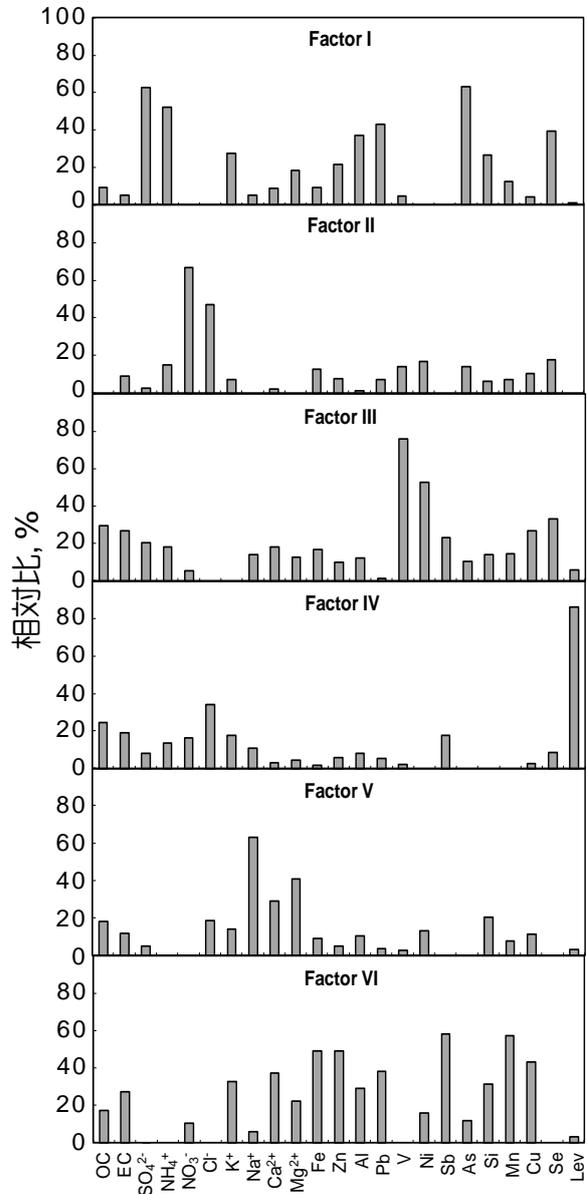


図 7(b) PMF 法による各成分の相対比

(各成分について、Factor I から V までの合計が 100%になるように表している。)

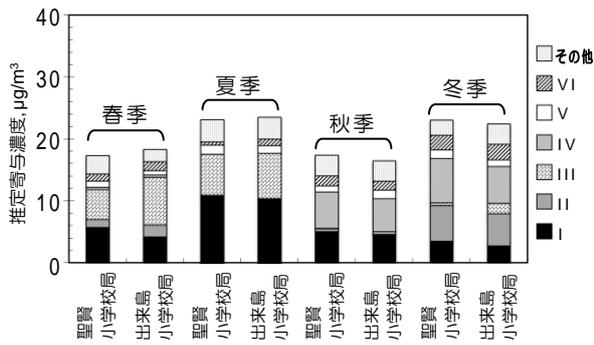


図 8 PMF 法により推定した季節別の各因子からの寄与濃度

察した。

Factor I は、 SO_4^{2-} と NH_4^+ の相対比が顕著に高く、春季から夏季にかけて寄与濃度が増加していることから、二次生成硫酸エアロゾルに由来すると考えられる。この因子には、As, Al, Si, Pb, Se などの相対比も高いことから、グローバル土壌など長距離輸送される粒子も含まれている可能性がある。

Factor II は、 NO_3^- や Cl^- の相対比が高く、冬季に顕著であったことから、二次生成硝酸エアロゾルに由来すると思われる。ただし NH_4^+ の相対比はそれほど顕著ではないため、必ずしも NH_4NO_3 や NH_4Cl といった単純な化学形態ではないことも窺われた。

Factor III は、V, Ni の相対比が高く、春季と夏季に寄与が高かった。図 8 では春季・夏季および冬季にこの因子の寄与がみられるが、いずれも出来島小学校局の方が高い寄与を与える傾向がみられた。測定局周辺の排出源を検証する必要があるが、近隣の船舶を含む重油燃焼等による影響因子と考えられる他、金属加工等を含む群小発生源の存在も想定される。

Factor IV は、レボグルコサンの比率が顕著に高いことに加え、 Cl^- や K^+ の、OC の相対比も比較的高いもの

であった。また、野焼きの行われる秋季以降に寄与割合が高かった[3]。ただし、既報[2]によると冬季のバイオマス平均寄与は 11.4%であったが、今回の解析結果では年平均で 14~17%とこれを上回っていたことから、PMF 解析結果は野焼きを含むバイオマスとその他何らかの燃焼由来の合成因子と考えられる。

Factor V は、 Na^+ 、 Mg^{2+} の相対比が高く、次いで Ca^{2+} の比率が高い他は、目立った成分はなく、年間を通じて Factor V の寄与割合は低い。特定の発生源との関連付けは困難であるが、海塩粒子や巻き上げ土壌も含む、地域的な自然発生源由来粒子と考えられる。

Factor VI は、Fe, Zn, Mn, Cu, Sb, EC の相対比が高かった。夏季には測定局間で因子寄与に若干の差異が認められるが、年間を通じてその差は大きくない。測定局周辺の発生源も想定されるが、長距離輸送も含む工業系由来の粒子、自動車排ガス、道路堆積粉じんおよび焼却に関連していると思われる。

表 1 による聖賢小学校局と出来島小学校局における年間の因子寄与率は、Factor I の寄与がそれぞれ 31%、27%と他の因子に対して高かったが、全体的にはほぼ類似の傾向がみられた。Factor VI の寄与率は、自動車排ガス由来の影響も想定されたが、前者で 7.0%、後者で 7.9%と差は小さい。近年の傾向として、自動車排出ガス測定局と一般環境大気測定局における PM2.5 を含むエアロゾルの濃度差が小さくなってきていることを裏付けるものと思われる。

なお、既報[2]における CMBK 法と今回の PMF 法との比較も検討したところ、夏季に主要な硫酸塩エアロゾルと冬季に主要な硝酸塩エアロゾルの挙動はいずれの解析結果にも特徴的であったが、PM2.5 秤量濃度と各成分分析濃度の合計との差(本稿では「その他」に相当する濃度)をどのように扱うかによって推定される発生源寄与率は大きく変化しており、今後の課題として残った。

表 1 PMF 法による各因子の PM2.5 推定寄与濃度と寄与率

因子	指標成分	発生源	聖賢小学校局		出来島小学校局	
			寄与濃度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	寄与率 %	寄与濃度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	寄与率 %
Factor I	SO_4^{2-} , NH_4^+	大気中での二次生成	6.3	31	5.5	27
Factor II	NO_3^-	大気中での二次生成	1.8	9.1	1.8	9.2
Factor III	V, Ni 等	船舶・重油燃焼系	3.0	15	4.2	21
Factor IV	レボグルコサン等	バイオマス燃焼等	3.3	17	2.9	14
Factor V	Na^+ 等	海塩粒子・土壌巻き上げ等	1.2	6.0	1.1	5.4
Factor VI	Fe, Zn 等	工業系由来・自動車排ガス他	1.4	7.0	1.6	7.9
不明			3.1	15	3.1	15
合計			20.2	100	20.1	100

IV 結論

PMF 法による大阪市内の PM_{2.5} 成分分析結果の解析を行い、6 つの発生源由来因子を抽出した。Factor I は大気中での二次生成硫酸エアロゾル、Factor II は二次生成硝酸エアロゾルが主たる発生源と考えられた。Factor IV はバイオマスを含む燃焼由来と考えられる。これらの因子は長距離輸送される可能性が高く、寄与率の合計は 50~57%となっていた。

昨年度に報告した CMBK 法と同様に、PMF はレボグルコサンが PM_{2.5} の有効な発生源になることを裏付けることができた。その一方で、自動車排ガスの影響が抽出されにくくなっていることが、近年の特徴と考えられた。また、Factor III の寄与は、季節によっては自動車排出ガス測定局でやや高かったことから、広域的な要因以外にもある程度局地的な発生源が存在すると考えられる。

本文で述べたように、成分分析だけでは説明できない「その他」に相当する部分の寄与率をどのように扱うかは 実際の PMF モデルを運用する上で興味深い課題として残った。今後は、データ数の蓄積および発生源プロファイルや気象データとの詳細な関連付けも行うとともに、近隣府県市のデータも併せて広域的に解析していくことが重要と考える。

謝辞 本研究は環境局依頼調査「PM_{2.5} の成分分析」および当研究所指定研究「大阪市内における PM_{2.5} を含む大気エアロゾルの動態解析」として実施した。関係各位に謝意を表す。

参考文献

- 1) 独立行政法人国立環境研究所, 日本国内での最近の PM_{2.5} 高濃度現象について, <http://www.nies.go.jp/whatsnew/2013/20130221/20130221.html> (2015/7/31)
- 2) 浅川大地, 古市裕子, 柏木宣久, 山本敦史, 橋本俊次, 船坂邦弘. 有機指標成分の測定と CMBK モデルの適用による大阪市の PM_{2.5} 発生源寄与率推定. 大阪市立環境科学研究所報告 2014; 76: 47-52.
- 3) 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 2010; 144-147.
- 4) Paatero P, Eberly S, Brown SG, Norris GA. Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions. Atmospheric Measurement Techniques 2014; 7: 781-797.
- 5) United States Environmental Protection Agency. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) Model. <http://www.epa.gov/heasd/research/pmf.html> (2015/7/31)
- 6) 齊藤勝美, 伏見暁洋, 田邊 潔, 佐藤 圭, 藤谷雄二, 高見昭憲. 2013 年夏季関東における微小粒子の広域観測—PMF による発生源寄与推定のアプローチ—. エアロゾル研究 2015; 30: 42-52.
- 7) 飯島明宏. 大気モデル 第 5 講 レセプターモデル. 大気環境学会誌 2011; 46: A53-A60.
- 8) 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. 兵庫県の 2 地点における PM_{2.5} の発生源解析. 公益財団法人ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター紀要 2012; 26-32.
- 9) 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定版; 2007
- 10) 山神真紀子, 久垣邦裕, 池盛文数. 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の発生源寄与率の推定. 名古屋市環境科学調査センター年報 2012; 20-25.