

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の発生源寄与率の推定

山神真紀子, 久恒邦裕, 池盛文数

Source Apportionment of PM_{2.5}

Makiko Yamagami, Kunihiro Hisatsune, Fumikazu Ikemori

平成 23 年度に市内 2 地点で行った微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析結果を用いて, CMB (Chemical Mass Balance) 法と PMF (Positive Matrix Factorization) 法により発生源寄与率の推定を行った. その結果, PMF 法よりも CMB 法を用いた値の方が各発生源の寄与濃度は高くなった. CMB 法による推定結果では, 自排局である元塩公園は, 自動車排出ガスの寄与濃度が $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (寄与率 23%) となり, 一般環境局である八幡中学校の $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (寄与率 11%) よりも高い結果となった. また, 一次粒子として割り当てられていない有機粒子が八幡中学校では $3.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (寄与率 23%), 元塩公園では $3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (寄与率 17%) と両地点とも高く, 把握していない発生源の影響が無視できないと考えられた.

はじめに

平成 21 年 9 月に微小粒子状物質の環境基準が設定されたことを受け, 平成 22 年 3 月 31 日に改正した「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の処理基準について (平成 13 年 5 月 21 日環管大第 177 号, 環管自第 75 号)」では, 微小粒子状物質の成分分析を, 国が別途定めるガイドラインに基づいて実施することとしている. これを受けて, 環境省では, 平成 23 年 7 月, 「微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析ガイドライン¹⁾」(以下「ガイドライン」という.) を策定し, その中で, 「地方自治体は, 環境基準の達成状況を把握するために質量濃度の測定を行うとともに, 特定の発生源への対策等, 地域独自の対策の検討を行うために成分分析を実施する。」とされている.

このガイドラインに基づいて, 名古屋市では平成 23 年度に調査を実施した. その結果を用いて, 発生源寄与率の推定を行ったので報告する.

方法

1. 調査内容

調査は, 環境省が作成したガイドラインに基づいて行った.

2. 調査期間

本調査は, 平成 23 年度の春季, 夏季, 秋季, 冬季の四季ごとに 14 日間の測定を基本とした.

春季: 平成 23 年 5 月 31 日 (火) ~ 6 月 14 日 (火)

夏季: 平成 23 年 8 月 23 日 (火) ~ 9 月 7 日 (水)

秋季: 平成 23 年 11 月 15 日 (火) ~ 11 月 29 日 (火)

冬季: 平成 24 年 2 月 14 日 (火) ~ 2 月 28 日 (火)

3. 調査地点

調査は, 常時監視測定局の一般環境大気測定局である八幡中学校と, 自動車排出ガス測定局の元塩公園で行った. 調査地点を Fig.1 に示す.



Fig. 1 調査地点

4. 採取装置及び分析条件

PM_{2.5}採取装置は, 八幡中学校がサーモ・エレクトロン製 FRM-2000, 元塩公園が柴田科学製 LV-250 を使用した. 1 地点に採取装置を 2 台設置し, 1 台は PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) ろ紙をセットし, 質量濃度測定・イオン・金属分析用に, もう 1 台は石英繊維ろ紙をセットし, 炭素分析用とした. 流速はすべて $16.7\text{L}/\text{min}$ で採取した.

4.1. 質量濃度

質量濃度測定には PTFE フィルターを用いた。コンディショニングおよび秤量操作は、温度 $21.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $35 \pm 5\%$ で行った。秤量は、感度 $1 \mu\text{g}$ の天秤 (Sartorius ME5-F) を用いた。

4.2. イオン成分

イオン分析には PTFE フィルターを用いた。イオンクロマトグラフィー (DIONEX ICS-1000) により以下の成分を分析した。

陰イオン: SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

陽イオン: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}

4.3. 炭素成分

炭素分析には石英フィルターを用いた。なお、ろ紙の加熱前処理は行わなかった。熱分離光学補正法による炭素分析計 (Sunset Lab model4L) により以下の成分を分析した。炭素成分は分析の測定条件によりいくつかの温度フラクションに分けられる。有機炭素 (OC) はヘリウム雰囲気中 120°C (OC1), 250°C (OC2), 450°C (OC3), 550°C (OC4), および光学補正值 (pyOC) を加えたものである。元素状炭素 (EC) は 98%ヘリウム+2%酸素雰囲気中 550°C (EC1), 700°C (EC2), 800°C (EC3) および pyOC を引いたものである。

有機炭素 (OC=OC1+OC2+OC3+OC4+pyOC)

元素状炭素 (EC=EC1+EC2+EC3-pyOC)

4.4. 無機元素成分

無機元素分析には PTFE フィルターを用いた。圧力容器分解装置により酸分解し、ICP-MS (Agilent7700) により、以下の 29 元素を分析した。なお、*印は実施推奨項目を表す。

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*, Pb

結果及び考察

1. $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度と成分濃度

$\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度と成分濃度の平均値を Fig.2 に示す。八幡中学校では、平成 23 年度は年間 53 日間 (OC, EC は 52 日間) の測定で、 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度は $4.8 \sim 46.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲で平均値 $16.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。平均値は環境基準である $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過していた。

元塩公園では、平成 23 年度は年間 56 日間の測定で、 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度は $6.4 \sim 48.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲で平均値 18.9

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。平均値は環境基準である $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過していた。

$\text{PM}_{2.5}$ 中の成分では、両地点とも最も濃度が高い物質は OC であった。次いで SO_4^{2-} が高く、両地点で平均濃度に差がない。元塩公園では EC が高く、ディーゼル車の影響が示唆される。 NH_4^+ は SO_4^{2-} , NO_3^- のペアであることから両地点とも高い濃度になったと推定される。

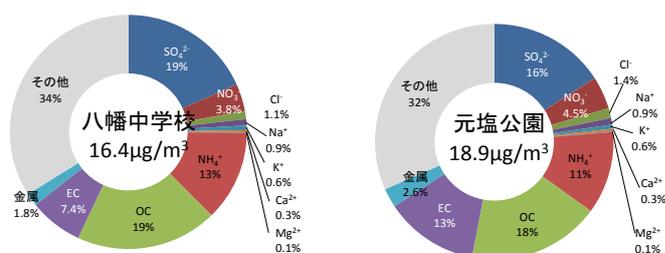


Fig. 2 $\text{PM}_{2.5}$ 成分組成年平均値

季節別の成分分析結果を Fig.3 に示す。 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度は両地点とも春季, 秋季, 冬季, 夏季の順に高い。 SO_4^{2-} は光化学反応が活発な春季・夏季に高濃度となっている。また、春季には越境汚染の可能性も考えられる。秋に OC, EC が高濃度となり、燃焼由来の影響が示唆される。 NO_3^- , Cl^- は秋季に最も高濃度となり、気温の低下によって粒子化しやすいことが高濃度の要因となっている。夏季にはこれらのイオンが低濃度となるため、質量濃度が低い要因となっている。

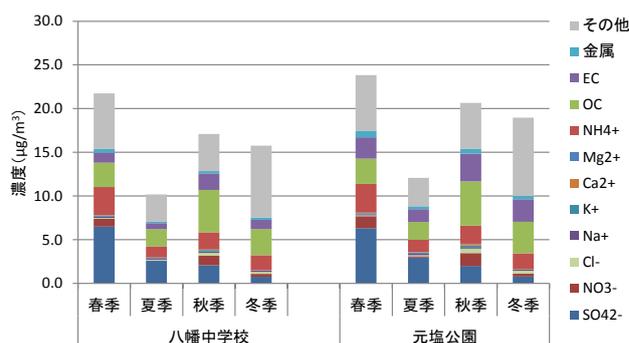


Fig. 3 季節別成分濃度

2. 発生源寄与率の推定

発生源の推定方法には、環境濃度から発生源を推定するリセプターモデルが使用される。今回は CMB (Chemical Mass Balance) 法と PMF (Positive Matrix Factorization) 法を用いた。まず、マスクロージャーモデルを用いて、対象とする測定データの確認を行った。

2.1. マスクロージャーモデル

測定データについて、質量濃度推定手法（マスクロージャーモデル）（Chemical mass closure model）を適用した。このモデルは、粒子状物質の質量濃度と幾つかの主要成分との関係を統計的に求めておき、以後の測定において成分測定データから質量濃度を推定し測定質量濃度の妥当性が評価できるというものである。環境省より日本に適したモデル案が提案されている³⁾。用いた質量濃度推定式を以下に示す。

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

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

M：質量濃度

マスクロージャーモデルを用いた推定値と PM_{2.5} 質量濃度との比較を Fig.4 に示す。両地点ともほぼ直線関係が得られたが、推定値が低くなる傾向を示した。また、直線から大きく外れたのは両地点とも平成 24 年 2 月 22 日と 24 日であった。これらの測定データは、この後用いる CMB 法、PMF 法の対象から除外した。

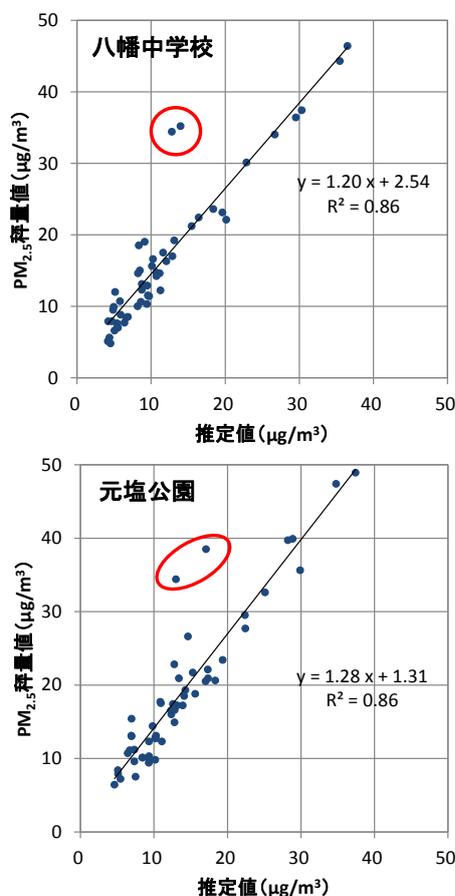


Fig. 4 マスクロージャーモデルによる推定値と秤量値の比較

2.2. CMB 法による発生源寄与率の推定

2.2.1. 発生源プロファイル

測定した成分のうち、イオン分析と無機元素分析で両方に測定値があるものはイオン分析の値を採用した。発生源プロファイルは東京都微小粒子状物質検討会報告書⁴⁾で使用されたものを用いた。ただし、臭素 (Br) は測定していないため、発生源プロファイルから除いた。用いた発生源プロファイルを Table1 に示す。この発生源プロファイルは、環境省の調査などで使用されている 7 発生源（土壌・道路粉じん、海塩粒子、鉄鋼工業、重油燃焼、廃棄物焼却、自動車排出ガス、プレーキ粉じん）に、東京都が行った平成 20~21 年度の発生源調査結果から求めた植物質燃焼類を加えた 8 発生源である。OC, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺ は発生源プロファイルに含まれるが、二次生成由来のものが多く含まれると推定されるため、計算の際のフィッティングの対象としなかった。以上のことから、対象としたのは EC, Na, K, Ca, Al, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Zn, As, Se, Sb, La の 15 成分とした。計算には EPA CMB8.2 を用いた。

2.2.2. 発生源寄与割合の推定

各地点の年平均値について発生源寄与割合を推定した。有機粒子は成分測定結果の OC 濃度から一次粒子として割り当てられた OC 濃度を差し引いて有機粒子の換算係数 1.4 を掛けた。SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ は一次粒子として割り当てられた各濃度を差し引いた値を用いた。なお、発生源プロファイルにはバイオマス燃焼の値があったが、計算した結果発生源因子として残らなかった。結果を Fig.5 に示す。

自排局である元塩公園は、自動車排出ガスの寄与濃度は 4.1 μg/m³（寄与率 23%）となり、一般環境局である八幡中学校の 1.8 μg/m³（寄与率 11%）よりも高い結果となった。また、一次粒子として割り当てられていない有機粒子が八幡中学校 3.7 μg/m³（寄与率 23%）、元塩公園 3.2 μg/m³（寄与率 17%）と両地点とも高く、把握していない発生源の影響が無視できないと考えられる。しかし、モデルの当てはまりを示す計算値と実測値の決定係数は、八幡中学校は 0.81、元塩公園は 0.84 であり、モデルは妥当であるといえる。

Table1 発生源プロフィール（東京都微小粒子状物質検討会報告書⁴⁾；ただし Br は除いた）

単位：g/g										
SID	SO4	SO4U	NO3	NO3U	Cl	ClU	Na	NaU	K	KU
road	5.68E-04	4.49E-04	1.93E-04	1.18E-04	3.35E-04	1.53E-04	1.25E-02	2.66E-03	1.27E-02	3.39E-03
sea	7.80E-02	1.60E-02	0.00E+00	0.00E+00	5.51E-01	2.75E-02	3.04E-01	1.52E-02	1.10E-02	1.10E-03
iron	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.41E-02	6.82E-03	1.36E-02	2.72E-03	1.32E-02	2.64E-03
fuel	3.18E-01	1.60E-01	0.00E+00	0.00E+00	9.20E-04	9.20E-04	1.00E-02	5.00E-03	8.50E-04	8.50E-04
refuse	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.70E-01	2.70E-02	1.20E-01	1.20E-02	2.00E-01	2.00E-02
car	2.16E-02	2.16E-03	0.00E+00	0.00E+00	2.00E-04	2.00E-05	7.64E-05	7.64E-06	1.97E-04	1.97E-05
brake	4.90E-03	1.52E-03	0.00E+00	0.00E+00	1.25E-02	2.50E-03	7.60E-03	2.50E-03	3.50E-03	7.00E-04
biomass	1.61E-02	3.22E-03	2.03E-03	4.06E-04	2.59E-02	5.18E-03	6.55E-03	1.31E-03	6.32E-02	1.26E-02

SID	Ca	CaU	NH4	NH4U	OC	OCU	EC	ECU	Al	AlU
road	5.52E-02	2.64E-02	6.05E-03	9.68E-04	6.90E-02	2.83E-02	1.28E-02	4.10E-03	6.11E-02	7.66E-03
sea	1.17E-02	5.85E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.80E-08	2.80E-08	2.90E-07	2.90E-08
iron	4.51E-02	9.02E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.00E-03	5.00E-03	9.99E-03	2.00E-03
fuel	8.50E-04	4.30E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.00E-01	1.25E-01	2.10E-03	1.10E-03
refuse	1.10E-02	2.20E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.00E-02	5.00E-02	4.20E-03	8.40E-04
car	1.46E-03	1.46E-04	0.00E+00	0.00E+00	2.47E-01	2.47E-02	4.94E-01	4.94E-02	1.57E-03	1.57E-04
brake	3.18E-02	6.36E-03	0.00E+00	0.00E+00	7.98E-02	3.07E-02	1.53E-01	7.60E-02	1.94E-02	3.88E-03
biomass	4.15E-04	8.30E-05	1.27E-02	2.54E-03	4.15E-01	8.29E-02	9.71E-02	1.94E-02	3.70E-04	7.40E-05

SID	Sc	ScU	V	VU	Cr	CrU	Mn	MnU	Fe	FeU
road	1.33E-05	3.52E-06	1.08E-04	3.45E-05	2.79E-04	1.55E-04	1.06E-03	3.86E-04	5.31E-02	6.42E-03
sea	1.20E-09	6.00E-10	5.80E-08	1.74E-08	1.50E-09	4.50E-10	5.80E-08	1.74E-08	2.90E-07	8.70E-08
iron	1.32E-06	2.64E-07	1.25E-04	2.50E-05	3.16E-03	6.32E-04	2.20E-02	2.20E-03	1.57E-01	1.57E-02
fuel	9.00E-08	4.50E-08	6.38E-03	3.19E-03	2.10E-04	1.05E-04	1.20E-04	4.00E-05	4.60E-03	2.30E-03
refuse	4.60E-07	9.20E-08	2.70E-05	1.35E-05	8.50E-04	8.50E-04	3.30E-04	3.30E-04	6.10E-03	6.10E-03
car	1.19E-07	1.19E-08	7.25E-06	7.25E-07	1.16E-05	1.16E-06	1.93E-05	1.93E-06	9.89E-04	9.89E-05
brake	4.00E-06	8.00E-07	5.90E-05	1.18E-05	4.21E-04	8.42E-05	7.20E-04	1.44E-04	9.12E-02	1.82E-02
biomass	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.00E-05	2.00E-06	1.00E-04	2.00E-05

SID	Zn	ZnU	As	AsU	Se	SeU	Sb	SbU	La	LaU
road	1.31E-03	7.96E-04	1.13E-05	4.19E-06	1.43E-06	5.50E-07	1.30E-05	7.42E-06	3.13E-05	1.05E-05
sea	2.90E-08	8.70E-09	2.90E-08	8.70E-09	1.20E-07	3.60E-08	1.40E-08	4.20E-09	9.00E-09	2.70E-09
iron	5.15E-02	1.03E-02	1.03E-04	1.03E-04	5.11E-05	5.11E-05	9.00E-05	9.00E-05	9.75E-06	9.75E-06
fuel	4.00E-04	2.00E-04	2.30E-05	1.20E-05	4.80E-05	4.80E-05	6.90E-06	3.50E-06	4.00E-05	4.00E-05
refuse	2.60E-02	1.30E-02	1.50E-04	1.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	9.52E-04	4.80E-04	7.70E-06	7.70E-06
car	6.24E-04	6.24E-05	3.69E-06	3.69E-07	1.67E-06	1.67E-07	1.96E-05	1.96E-06	3.41E-07	3.41E-08
brake	3.26E-03	6.52E-04	2.20E-05	4.40E-06	3.50E-06	1.75E-06	2.13E-03	4.26E-04	7.00E-06	1.40E-06
biomass	1.00E-04	2.00E-05	0.00E+00							

U: 誤差

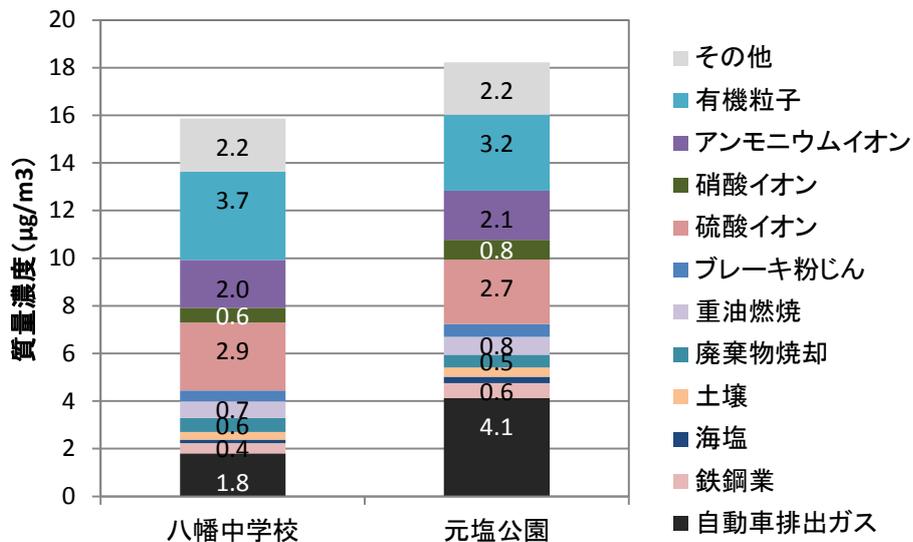


Fig. 5 CMB 法による発生源寄与濃度

2.3. PMF 法による発生源寄与率の推定

CMB 法と同様に、イオン分析と無機元素分析で両方に測定値があるものはイオン分析の値を採用した。最終的に採用した成分は、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、OC、EC、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Zn、As、Sb、Pb 以上 21 成分とした。なお、計算には EPA PMF3.0 を使用した。

2.3.1. 因子 (Factor) 数の決定

PMF 法は、重み付けされた最小二乗法によってリセプターモデルを解くため、誤差を示す Q 値が小さい方がモデルの精度が良いとされる。一般的に因子数が増えると Q 値は減少する傾向にある。一方、因子数が増えると発生源として特定できない因子が出現する。そこで、各因子数につき 10 回計算を行い、Q 値の平均値 (Qav) および Q 値の相対標準偏差 (Q RSD) を求めた (Fig.6)。その結果、因子数を 8 とした。

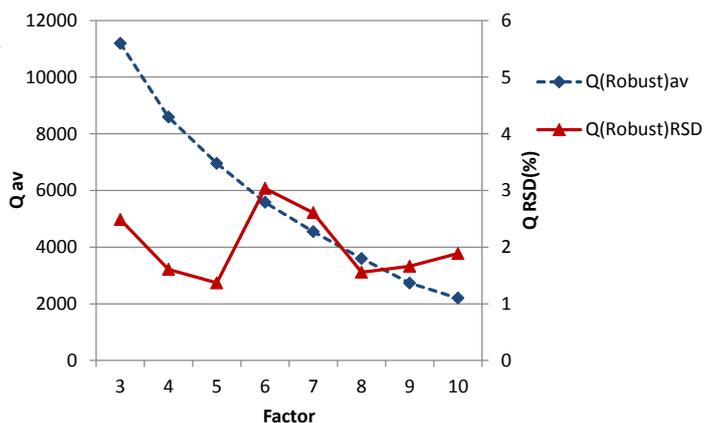


Fig. 6 因子数の決定

2.3.2. 発生源因子の推定

各因子における成分の質量濃度および各成分における因子の相対比を Fig.7 に示す。

因子の由来については以下のように推定した。

因子 1 : NO_3^- の相対比が 74% と高いことから二次生成硝酸塩に由来するとした。

因子 2 : Al が 61%、Ti が 42%、 Ca^{2+} が 27% と高いことから土壌に由来するとした。

因子 3 : EC が 54%、OC が 30%、Zn が 41%、Sb 26% と高いことから自動車排出ガスに由来するとした。

因子 4 : Na^+ が 58%、 Mg^{2+} が 44% と高いことから海塩に由来するとした。

因子 5 : SO_4^{2-} が 50%、V が 76%、Ni が 32% と高いことから二次生成硫酸塩 + 重油燃焼由来 (二次生成硫酸塩 I) とした。

因子 6 : Cr が 74%、Ni が 58% と高いことから鉄鋼業に由来するとした。

因子 7 : K^+ が 64%、 SO_4^{2-} が 32%、Pb 26%、As が 21% と高いことから二次生成硫酸塩 (二次生成硫酸塩 II) とした。なお、この因子は As が高いことから石炭燃焼由来も加わっている可能性がある。

因子 8 : Cl^- が 83%、OC が 23%、EC が 16% と高いことから廃棄物焼却に由来するとした。

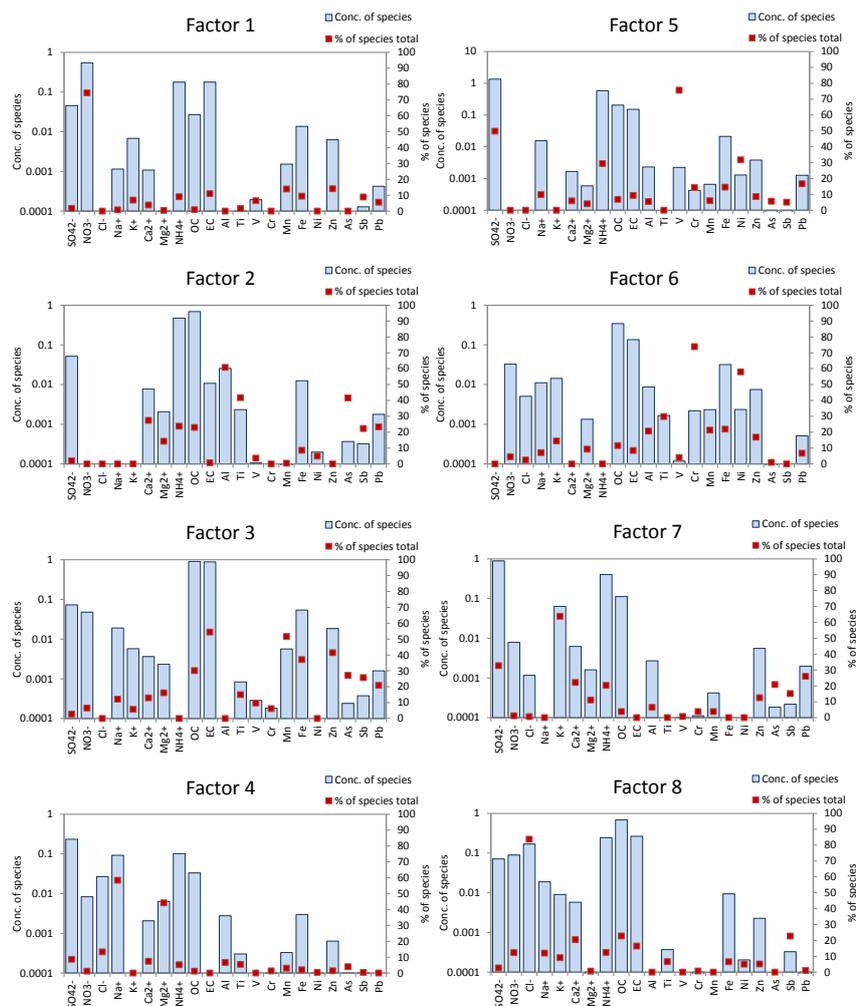


Fig. 7 各因子における質量濃度および相対比

2.3.3.発生源の寄与割合

各発生源の寄与割合を Fig.8 に示す。なお、寄与割合の算出には成分分析結果のその他の成分は含まれない。有機炭素については、自動車排出ガス以外の因子に対して有機粒子の換算係数 1.4 を掛け、有機粒子としての濃度を算出し、その値を用いて寄与率を求めたため、有機粒子に換算した分はその他に含まれる。

成分分析結果のその他の部分が OC 以外は含まれないため、全体的に CMB 法よりも低い値となった。また、複数の発生源が同じ因子に含まれて、分離ができていない発生源がいくつかあった。

2.4.他都市との比較

CMB 法で推定した寄与濃度結果を、東京都で同じく CMB 法により推定した平成 20 年度の PM_{2.5} の発生源寄与濃度⁴⁾ と比較した (Fig.9)。

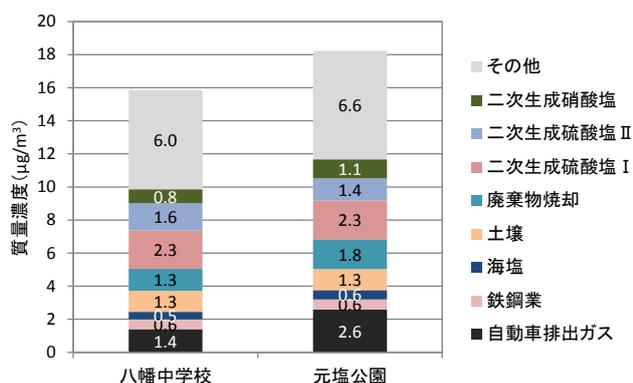


Fig. 8 PMF 法による発生源寄与濃度

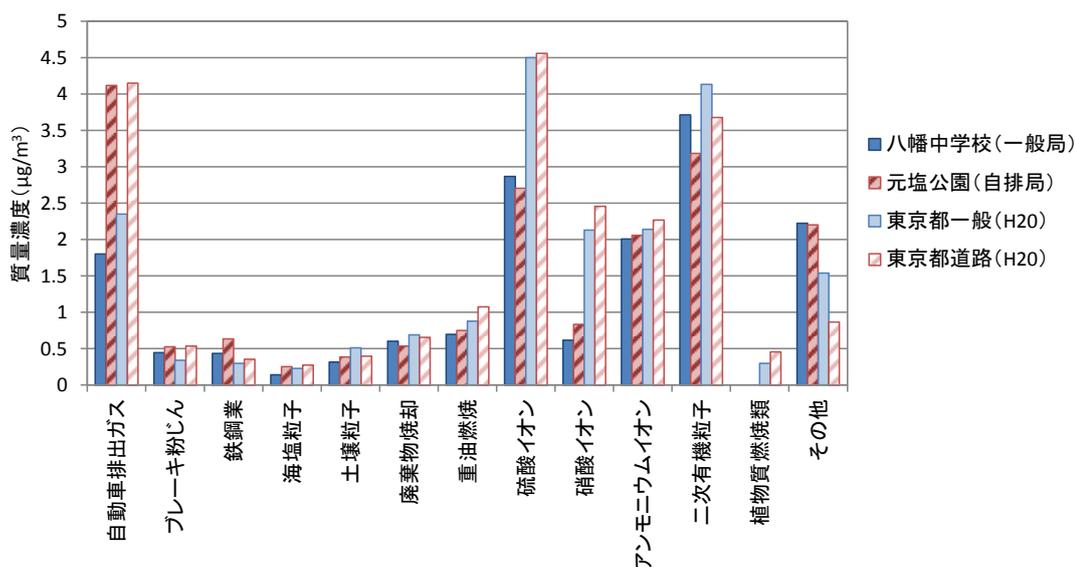


Fig. 9 名古屋市（平成 23 年度結果）と東京都（平成 20 年度結果）における発生源寄与濃度の比較

自動車排出ガスの寄与濃度は、八幡中学校は東京都の一般環境 9 地点の平均よりも若干低く、元塩公園は東京都の道路沿道 8 地点の平均とほぼ同等の値であった。SO₄²⁻、NO₃⁻濃度は東京都よりもかなり低く、名古屋市内における二次生成による影響は、東京都よりも小さいといえる。有機粒子濃度はわずかに低い。そのほかの発生源は、ほぼ同程度の寄与であった。

文献

- 1) 環境省：微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析ガイドライン http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/110729/no_110729001b.pdf (2011)
- 2) Paatero, P., Tapper, U.: Positive matrix factorization-A nonnegative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, **5**, 111-126 (1994)
- 3) 環境省：微小粒子状物質曝露影響調査報告書 (2007)
- 4) 東京都微小粒子状物質検討会：東京都微小粒子状物質検討会報告書 (2011)