

[ノート]

兵庫県姫路市における大気中粒子状物質及びガス状物質の並行測定（２） —PM_{2.5}の発生源解析—

中坪 良平¹ 常友 大資¹ 平木 隆年¹
島 正之² 余田 佳子² 齊藤 勝美^{2,3}

¹ 兵庫県環境研究センター 大気環境科（〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27）

² 兵庫医科大学 公衆衛生学（〒663-8501 西宮市武庫川町 1-1）

³ 環境計測株式会社（〒612-8419 京都市伏見区竹田北三ツ杭町 84）

Parallel measurement of atmospheric particulate and gases in Himeji, Hyogo (2) - Source characterization of PM_{2.5} -

Ryouhei NAKATSUBO¹, Daisuke TSUNETOMO¹, Takatoshi HIRAKI¹
Masayuki SHIMA², Yoshiko YODA² and Katsumi SAITOH^{2,3}

¹ Atmospheric Environmental Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,
3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

² Department of Public Health, Hyogo College of Medicine
1-1, Mukogawa-cho, Nishinomiya, Hyogo 663-8501, Japan

³ Eco Analysis Corporation
84, Takeda-kita Mitsugui-cho, Fushimi-ku, Kyoto, Kyoto 612-8419, Japan

PM_{2.5}の発生源に関する情報を得ることを目的として、兵庫県姫路市において粒子状物質（PM₁₀, PM_{10-2.5}, PM_{2.5}）及びガス状物質（HCl, HNO₃, SO₂, NH₃, HONO）の24時間捕集を各季節に20日間ずつ実施した。本報告では、PM_{2.5}の主要成分（イオン成分、炭素成分、無機元素成分）の測定結果にPositive Matrix Factorization（PMF）解析を適用し、PM_{2.5}の発生源とその寄与割合を推定した。PMF解析の結果、製鋼業+交通、重油燃焼、海塩、硝酸・塩酸系二次粒子、土壌及び硫酸系二次粒子の寄与を表す6つの因子が抽出された。PM_{2.5}質量濃度に及ぼす各因子の寄与率は季節によって異なっていたが、全期間の平均は、硫酸系二次粒子が29%、土壌が10%、硝酸・塩酸系二次粒子が9%、重油燃焼が8%、製鋼業+交通が6%、海塩が4%であった。

I はじめに

空気動力学径が2.5 μm以下の微小粒子状物質（PM_{2.5}）の健康影響については、国内外において死亡率¹⁾や喘息発作²⁾との関連が指摘され、我が国では平成21年9月に大気環境基準が告示された。先

行研究によれば我が国のPM_{2.5}濃度は多くの地点で大気環境基準を超過すると予測されており³⁾、PM_{2.5}濃度の低減に向けた的確な発生源対策が求められる。

レセプターモデルは、ある地点で観測された成分濃度から、影響を及ぼす発生源とその寄与割合

を統計的に推定する手法であり、これまでにSPM等様々な大気汚染物質の発生源解析に活用されてきた。本報告では、我々が環境研究総合推進費の助成を受けて兵庫県姫路市で実施している「大気中粒子状物質の成分組成及びオゾンが気管支喘息発作に及ぼす影響に関する疫学研究」により得られたPM_{2.5}の成分濃度データにレセプターモデルを適用し、発生源解析を行った結果について報告する。

II 方法

1. 大気中粒子状物質及びガス状物質の捕集

大気中粒子状物質は、開放型NILUフィルタフォルダに分級流速が10.0L/minに設計されたマルチノズルカスケードインパクト(東京ダイレック製)を装着し、PM_{10<}, PM_{10-2.5}, PM_{2.5}の3段に分級捕集した。粒子の捕集にはPTFEフィルタ(PALL製サポートリング付きTeflo及びドーナツ型Zefluor, 直径47mm及び47×20mm, 各々ポアサイズ2μm)及び石英繊維フィルタ(PALL製2500QAT-UP, 直径47mm及び47×20mm)を用いた。ガス状物質は、PTFEフィルタを装填したフィルタフォルダの下流に5種のガス状成分(HCl, HNO₃, SO₂, NH₃, HONO)が捕集できるフィルタパックを連結して捕集した。

捕集期間は、2010年7月30日～8月19日(夏季), 2010年10月21日～11月10日(秋季), 2011年1月11日～1月31日(冬季), 2011年5月10日～29日(春季)の4期間で、夏季のみ午前9時30分を、その他の季節は午前10時を開始時刻とする24時間周期の捕集を20日間連続して行った。

捕集地点は、兵庫県姫路市の姫路市飾磨市民センター屋上(北緯34.80度, 東経134.68度, 地上高約30m)である。捕集地点周辺の主な発生源としては、約1km北側に国道2号が、約600m南側に国道250号が走っている。また、国道250号より南側は播磨臨海工業地帯であり、製鋼所や化学工場等が複数存在している(Fig. 1)。

2. 質量濃度及び成分濃度の測定

捕集前後のPTFEフィルタは、相対湿度約35%に調整したデシケーターに24時間程度静置した後、温度21.5±1.5℃, 相対湿度35±5%に調整した秤量室内で、ウルトラマイクロ天秤(Sartorius社, SE2-F)を用いて秤量した。炭素成分(有機炭素OC, 元素炭素EC)は、熱分離光学補正法(IMPROVE法)によりSunset Laboratory社製カーボンアナライザ

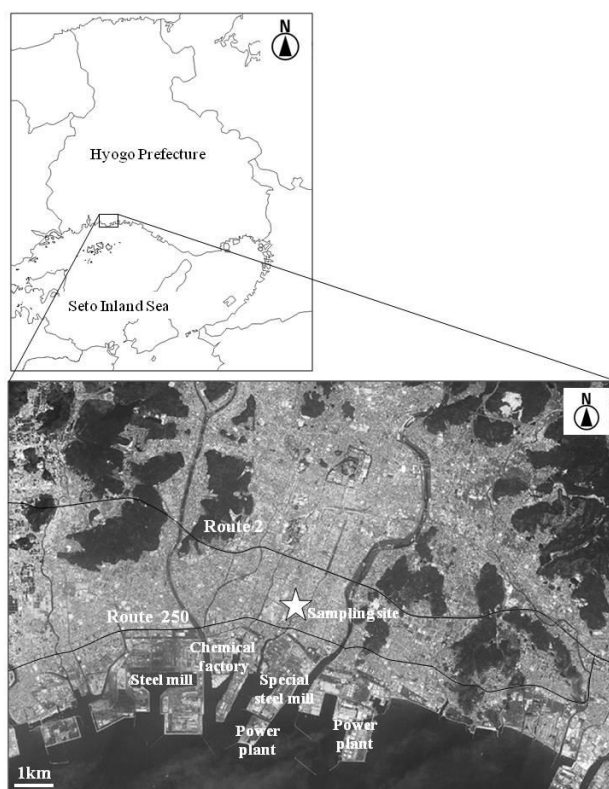


Fig.1. Location and characteristics of the sampling site

ーを用いて分析した。イオン成分(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)は、イオンクロマトグラフ法によりDIONEX社製ICS-2100を用いて分析した。無機元素成分(Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Sb, Pb)は、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS法)によりThermo社製Xシリーズ2を用いて分析した。

3. 発生源解析

発生源解析は、米国環境保護庁のホームページ⁴⁾で公開されているEPA-PMF3.0を用い、Positive Matrix Factorization (PMF)解析を行った。PMF解析は多変量解析の一種で、成分濃度の時系列データセットをいくつかの因子に分解し、因子のプロファイル及び寄与を求める手法である。PMFモデルは以下の[1]式で表される。ここで、 x_{ij} は試料*i*中の成分*j*の濃度、 g_{ik} は試料*i*に対する因子*k*の相対寄与、 f_{kj} は因子*k*における成分*j*の濃度、 e_{ij} は試料*i*中の成分*j*の観測値と計算値の残差である。PMFモデルでは任意の因子数*p*を与えて計算を実行し、[2]式で表される*Q*を最小にする g_{ij} , f_{kj} 及び*p*を求める。なお、 u_{ij} は試料*i*中の成分*j*の不確かさである。

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

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \quad \dots [2]$$

本報告では、全期間の成分濃度データ (n=80) を解析対象としたが、全期間を通して分析を行っていない成分 (Na, Sc, Mo) はモデルから除外した。イオン成分と無機元素成分で重複する成分 (K⁺ 及び K, Ca²⁺ 及び Ca) についてはイオン成分を解析対象とし、無機元素成分は除外した。成分濃度が検出下限値未満の場合は検出下限値の1/2値で置き換えた⁵⁾。また検出下限値未満の割合が20%以上の成分 (Al, Sr) はモデルから除外し、2~20%の成分 (OC, EC, Cl⁻, K⁺, Mg²⁺, Ti, Ni, Sb) は不確かさを3倍に調整して解析に用いた。誤差データは各成分分析における方法検出下限値及び相対標準偏差を用いた。以上の条件でPMF解析を行い、導出された因子プロファイルから指標となる成分を参考に各因子を解釈した。

III 結果および考察

1. 因子数の決定

PMF解析では、繰り返し計算により得られたQの分散が小さく、且つQの値が[3]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である。ここで、nは試料数、mは成分数である。

$$Q_{Theory} = nm - p(n + m) \quad \dots [3]$$

因子数を3から10の間で変化させPMF解析を行い、20回の繰り返し計算で得られたQの平均値及び相対標準偏差、併せて各因子数のQ_{Theory}をFig. 2に示した。Qの相対標準偏差は因子数が7以上で増加する傾向がみられ、因子数6のQがQ_{Theory}に最も近かった。そのため因子数6が最適と判断した。因子数決定後、計算値と実測値の決定係数が0.5以下の成分 (Cr, Pb) は、不確かさを3倍に調整して再度計算した。

2. 因子プロファイルの解釈

Fig. 3には、因子数6で計算した場合に導出された各因子のプロファイルを、因子間の相対比で示した。因子1は、Cr, Fe, Ni, Zn等の金属元素の負

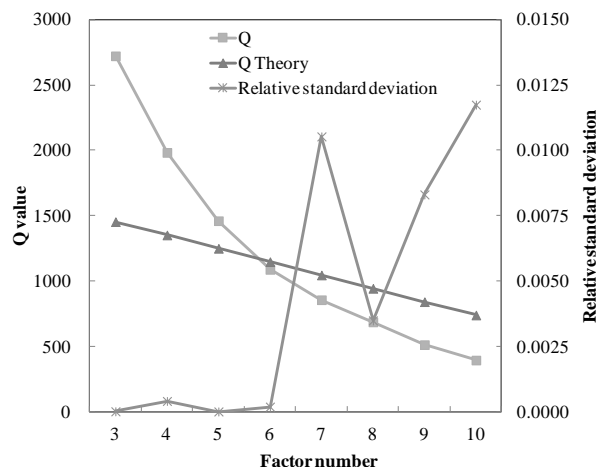


Fig.2. Q average, Q_{Theory} and relative standard deviation of the each factor number

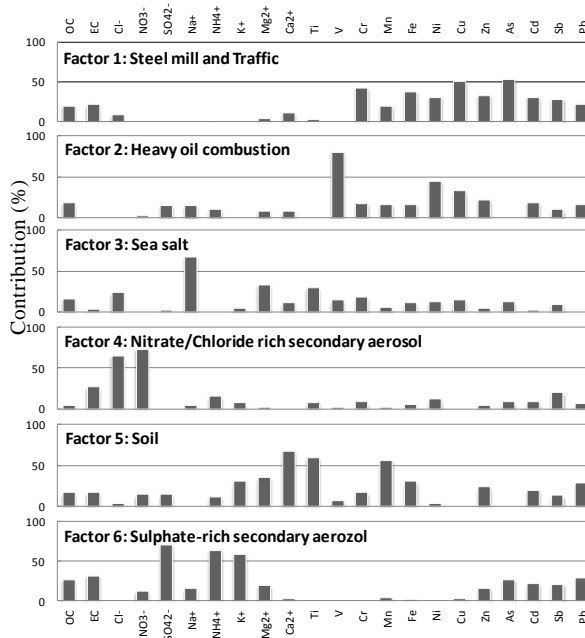


Fig.3. The calculated source profile of the each factor for PM_{2.5}

荷が大きく、石炭燃焼に由来するとされるAsの負荷も大きいことから⁶⁾、石炭を主燃料とする製鋼業等の寄与を表す因子と解釈されたが、燃焼系のOC, EC, ブレーキパッド由来とされるCu, Sbの寄与も大きいことから⁷⁾、自動車等交通関係の発生源の混在が示唆された(製鋼業+交通)。因子2は、重油中の含有率の高いVやNiの負荷が大きいことから⁸⁾、重油を燃料とする船舶や火力発電所等の寄与を表す因子と解釈された(重油燃焼)。因子3は、Na⁺, Mg²⁺及びCl⁻の負荷が大きいことから、海洋由来の粒子の寄与を表す因子と解釈された(海塩)。因子4は、NO₃⁻, Cl⁻の負荷が大きく、NH₄⁺の

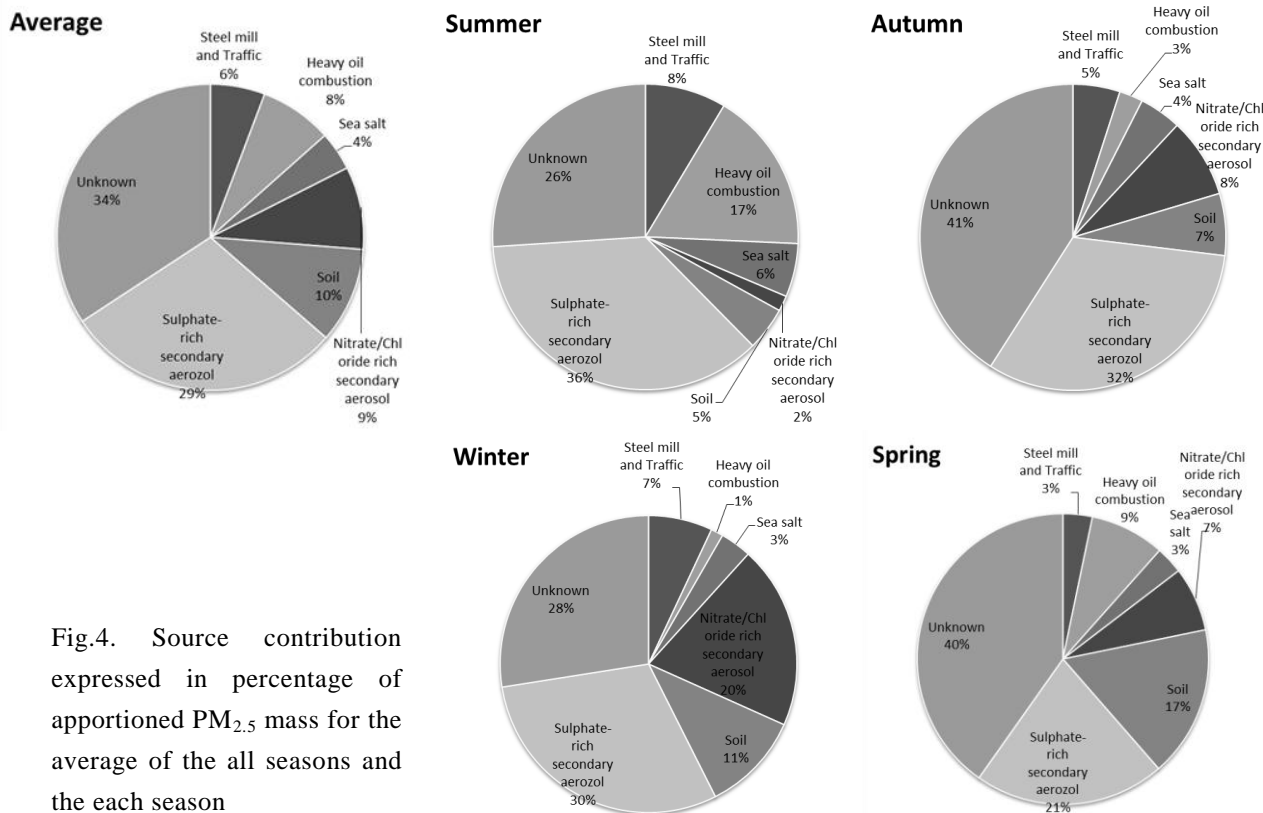


Fig.4. Source contribution expressed in percentage of apportioned PM_{2.5} mass for the average of the all seasons and the each season

負荷もみられることから半揮発性の塩化アンモニウムと硝酸アンモニウムの寄与を表す因子と解釈されたが、ECの負荷もみられることから燃焼系発生源の混在が示唆された(硝酸・塩酸系二次粒子)。因子5は、Ca²⁺、Ti、Mn、Feの負荷が大きいことから土壌由来の粒子の寄与を表す因子と解釈された。また、土壌には植物等を由来とする有機性堆積物も含まれるため⁹⁾、OCの負荷がみられたと推測された(土壌)。因子6は、SO₄²⁻、NH₄⁺の負荷が大きく、OC、ECの寄与もみられることから、燃焼起源のSO₂の酸化により二次的に生成した硫酸アンモニウム、または長距離輸送された硫酸アンモニウムの寄与を表す因子と解釈された(硫酸系二次粒子)。

3. 発生源寄与率の推定

Fig. 4には、各因子がPM_{2.5}質量濃度に及ぼす寄与率の全期間平均及び季節別平均を円グラフで示した。全期間の平均は、硫酸系二次粒子が29%、土壌が10%、硝酸・塩酸系二次粒子が9%、重油燃焼が8%、製鋼業+交通が6%、海塩が4%であった。季節別では、夏季は重油燃焼の寄与が大きかった。捕集地点の姫路市は、通年で北寄りの風が多いものの、夏季は南寄りの風向頻度が高くなることが分かっ

ている¹⁰⁾。捕集地点は播磨灘の沿岸から直線距離で約5kmの位置にあり、特定重要港湾に指定されている姫路港も近い。また、播磨臨海工業地帯にある火力発電所は天然ガスを燃料としていることから¹¹⁾、夏季は重油を燃料とする船舶の影響を大きく受けたと推測された。また、夏季は気温の上昇により半揮発性の硝酸・塩酸系二次粒子の寄与が小さかったと推測された。一方、冬季は気温が低下することにより半揮発性の硝酸・塩酸系二次粒子の寄与が大きかったと推測された。春季は、5月13日を中心に全国的に観測された黄砂の影響により¹²⁾土壌の寄与が大きくなったと推測された。

IV 結論

兵庫県姫路市において24時間単位で捕集したPM_{2.5}の成分分析結果を用いてPMF解析を行い、以下の結論を得た。

- ① 因子数は、*Q*の値及びその相対標準偏差から判断し、6が最適と判断された。
- ② 各因子は、製鋼業+交通、重油燃焼、海塩、硝酸・塩酸系二次粒子、土壌及び硫酸系二次粒子の寄与を表す因子と推定された。
- ③ PM_{2.5}質量濃度に及ぼす各因子の寄与率は季節に

よって異なっていたが、全期間の平均は、硫酸系二次粒子が29%、土壌が10%、硝酸・塩酸系二次粒子が9%、重油燃焼が8%、製鋼業+交通が6%、海塩が4%であった。

謝 辞

本研究は環境省・環境研究総合推進費（課題番号：C-1005）の支援を受けて実施した。

文 献

- 1) Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X. P., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, E. G. (1993) An association between air-pollution and mortality in 6 United-States cities, *New England Journal of Medicine*, **329**, 1753-1759.
- 2) 島 正之, 余田佳子, 黒坂文武, 中谷裕司, 寺田忠之, 呉本良雄, 岡勝巳, 高橋宏暢, 西川実徳, 藤原克彦, 水守康之, 最上朗, 山田琢 (2011) 大気汚染が気管支喘息発作に与える影響：兵庫県姫路市における調査, 第21回日本疫学会学術総会発表.
- 3) 微小粒子状物質健康影響評価検討会 (2008) 微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書.
- 4) EPA: EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Model, <http://www.epa.gov/heads/products/pmf/pmf.html> (参照2011.12.18)
- 5) Polissar, A. V., Hopke, P. K., Pattero, P., Malm, W. C. and Sisler, J. F. (1998) Atmospheric aerosol over Alaska 2. Elemental composition and source, *J. Geophys. Res.*, **103**, 19045-19057.
- 6) Marcazzan, G. M., Vaccaro, S., Valli, G., Vecchi, R. (2001) Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy), *Atmos. Environ.* **35** (27), 4639-4650.
- 7) Sternbeck, J., Sjödin, A., Andréasson, K. (2002) Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension e results from two tunnel studies, *Atmos. Environ.* **36** (30), 4735-4744.
- 8) Olmez, I., Sheffield, A. E., Gordon, G. E., Houck, J. E., Pritchett, L. C., Cooper, J. A., et al. (1988) Compositions of particles from selected sources in Philadelphia for receptor

modeling Applications, *JAPCA*, **38** (11), 1392-1402.

9) Lewis, C. W., Norris, G. A., Conner, T. L., Henry, R. C. (2003) Source apportionment of Phoenix PM2.5 aerosol with the unmix receptor model, *J. Air Waste Manage. Assoc.* **53**, 325-339.

10) 河野仁, 西塚幸子 (2006) 播磨平野の海陸風の統計的解析—海面水温との関係, *天気*, **53**, 9, 701-706

11) 関西電力(株): <http://www1.kepco.co.jp/energy/fpac/community/plant/10.html> (参照2011.12.18)

12) 気象庁: 2011年黄砂観測日および観測地点の表 (速報値) (2011), http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa_table_2011.html (参照2011.12.18)

Abstract

We carried out the positive matrix factorization (PMF) analysis of the PM_{2.5} at the Himeji city, Hyogo prefecture. As a result of a PMF analysis, steel mill and traffic, heavy oil combustion, sea salt, nitrate / chloride rich secondary aerosol, soil, sulphate rich secondary aerosol were adopted as a source factor of the PM_{2.5}. The average of contribution rate of the each source factors, the sulphate rich secondary aerosol was 29%, the soil was 10%, the nitrate / chloride rich secondary aerosol was 9%, the heavy oil combustion was 8%, the steel mill and traffic was 6%, the sea salt was 4%, respectively.