

有機マーカ―を含めたレセプターモデルによる発生源寄与解析の検討

2019年3月22日

日本エヌ・ユー・エス株式会社

1 有機マーカ―の成分測定データも用いた PMF 解析の試行結果

本検討会の PM2.5 無機元素成分調査において、東京都環境科学研究所屋上で捕集された PM2.5 ろ紙を対象とした成分分析の結果について報告したところである。PM2.5 の有機粒子の中には、発生源情報に対応した有機成分（有機マーカ―）があり、有機マーカ―の測定により発生源情報について測定結果からより詳細に考察することが可能になると考えられている。

本資料では、今まで分析した成分に加えて分析を行った有機マーカ―を用いたレセプターモデル（PMF）による発生源寄与解析の試行結果を示し、レセプターモデルにおける有機マーカ―の有用性を考察する。考察に当たっては、解析に使用した同一のデータから有機マーカ―を解析に使用する場合と使用しない場合の 2 通りのレセプターモデルによる計算を実施し、有機マーカ―の有無が与える発生源寄与解析の影響について考察する。

1.1 有機マーカ―データを用いたレセプターモデルによる発生源寄与解析の実施（PMF 解析）

(1) 有機マーカ―データについて

東京都環境科学研究所において 2015 年度に捕集した PM2.5 に対する成分測定データのうち、新たに分析した有機マーカ―データを表 1-1 及び表 1-2 に示す。このうち、欠測または不検出が多かったリノール酸、オレイン酸、 β -シトステロール及びパルミチン酸の 4 成分については PMF の解析から除外した。また、データ数も十分ではないことから発生源の指標性の低い成分を除外し、特に発生源に係る指標性の高い成分であるピノン酸・フタル酸・レボグルコサン・シュウ酸を用いて、PMF 解析を実施した。

(2) 成分測定データに対する前処理

成分測定データの前処理（成分選定、スクリーニング、検出限界未満値の処理、不確かさの計算）は、平成 30 年度第 2 回検討会で報告した手法に準じて行った。

最終的に、平成 30 年度第 2 回検討会で報告した 22 成分（EC は char-EC と soot-EC とに分割せずを使用）に、有機マーカ―4 成分を加えた 26 成分・95 レコードのデータを PMF 解析に使用した。

(3)PMF 解析の実施

前処理済みのデータに対して、因子数を 7 から 11 まで 1 ずつ変えながら、PMF 解析を実施した。ソフトウェアは、EPA PMF 5.0 を使用した。追加誤差は、5% に設定した。

各因子数について、Base Model Run を 20 回ずつ繰り返し、統計的に最適な因子数を決定した。

全ての因子数において、20 回の Base Model Run は全て収束した。モデルの観測値へのあてはまりのよさを表す Q_{true} を理論値 Q_{exp} で規格化した値は、因子数の増加とともに単調減少し、また、モデルの頑健性を表す Q_{true} の相対標準偏差は、因子数によって多少上下するものの、2%以下に保たれていた。

この結果から、 Q_{true}/Q_{exp} が 1 程度以下となる 8~10 因子について検討を行い、最終的には発生源因子の大気環境学的な解釈が容易であった、モデル（有機マーカー有：9 因子、有機マーカー無：7 因子）を採用し、可視化を実行した。

表 1-1 分析対象物質（誘導体化/GCMS 法）

分析項目	name	発生源指標 ¹
ピノン酸	Pinonic acid	BSOA (α ピネン)
フタル酸	Phthalic acid	光化学反応、ASOA
リノール酸	Linoleic acid	調理
オレイン酸	Oleic acid	調理
β -シトステロール	β -sitosterol	バイオマス燃焼 (or 調理)
レボグルコサン	Levogluconan	バイオマス燃焼

表 1-2 分析対象物質（イオンクロマトグラフ法）

分析項目	name	発生源指標
ギ酸	Formic acid	
酢酸	Acetic acid	
メタンスルホン酸	Methanesulfonic acid	
コハク酸	Succinic acid	光化学反応、SOA
マロン酸	Malonic acid	光化学反応、SOA
シュウ酸	Oxalic acid	

¹ 環境省研究総合推進費「5-1403」「有機マーカーに着目した PM2.5 の動態把握と正値行列因子分解モデルによる発生源寄与評価（平成 26 年度から平成 28 年度）研究代表者：熊谷貴美代（群馬県衛生環境研究所）」において作成されたマニュアル「誘導体化-GC/MS 法による PM2.5 中の有機マーカー多成分測定方法」の有機マーカー対象成分より発生源指標を整理した（表 1-2 も同様）。

1.2 PMFによる発生源寄与解析（因子プロファイルの可視化）

(1) 有機マーカ成分を用いた場合

有機マーカ成分のうち特に指標性の高い、ピノン酸・フタル酸・レボグルコサン・シュウ酸のみを用いたPMF解析を実施した。

指標元素の% of species sumに基づき、各因子と各発生源との対応付けを試みた結果、最も自然に解釈することができた9因子モデルの各因子プロファイルを、図 1-1 に示す。各因子の解釈は、次の通りである。

- 第1因子：バイオマス燃焼 (K^+ 、OC、レボグルコサン)
- 第2因子：自動車排出ガス・ブレーキ・タイヤ (Cu、Zn、Sb、OC、EC)
- 第3因子：塩素 (Cl^-)
- 第4因子：重油燃焼 (V、Ni)、エイジング (シュウ酸)
- 第5因子：海塩 (Na^+ 、 Mg^{2+})
- 第6因子：地殻 (Ca^{2+} 、Al、Ti)
- 第7因子： α ピネン由来BSOA (ピノン酸)
- 第8因子：硫酸アンモニウム (SO_4^{2-} 、 NH_4^+)、石炭燃焼 (As、Pb)、エイジング (シュウ酸)
- 第9因子：硝酸アンモニウム (NO_3^- 、 NH_4^+)

(2) 有機マーカ成分を除いた場合

指標元素の% of species sumに基づき、各因子と各発生源との対応付けを試みた結果、最も自然に解釈することができた7因子モデルの各因子プロファイルを、図 1-2 に示す。各因子の解釈は、次の通りである。

- 第1因子：重油燃焼 (V、Ni)
- 第2因子：海塩 (Na^+ 、 Mg^{2+})
- 第3因子：塩素 (Cl^-)
- 第4因子：硝酸アンモニウム (NO_3^- 、 NH_4^+)
- 第5因子：地殻 (Ca^{2+} 、Al、Ti)
- 第6因子：自動車排出ガス・ブレーキ・タイヤ (Cu、Zn、Sb、OC、EC)
- 第7因子：硫酸アンモニウム (SO_4^{2-} 、 NH_4^+)、石炭燃焼 (As、Pb)



図 1-1 PMF による発生源寄与解析による因子プロファイル（有機マーカーを用いた場合）

※ 上から第一因子（Factor1）から第9因子を示す。

第1因子（Factor1）：バイオマス燃焼（ K^+ 、OC、レボグルコサン）、第2因子（Factor2）：自動車排出ガス・ブレーキ・タイヤ（Cu、Zn、Sb、OC、EC）、第3因子（Factor3）：塩素（ Cl^- ）、第4因子（Factor4）：重油燃焼（V、Ni）、エイジング（シュウ酸）、第5因子（Factor5）：海塩（ Na^+ 、 Mg^{2+} ）、第6因子（Factor6）：地殻（ Ca^{2+} 、Al、Ti）、第7因子（Factor7）： α ピネン由来BSOA（ピノン酸）、第8因子（Factor8）：硫酸アンモニウム（ SO_4^{2-} 、 NH_4^+ ）、石炭燃焼（As、Pb）、エイジング（シュウ酸）、第9因子（Factor9）：硝酸アンモニウム（ NO_3^- 、 NH_4^+ ）

Factor Profiles (% of species sum)

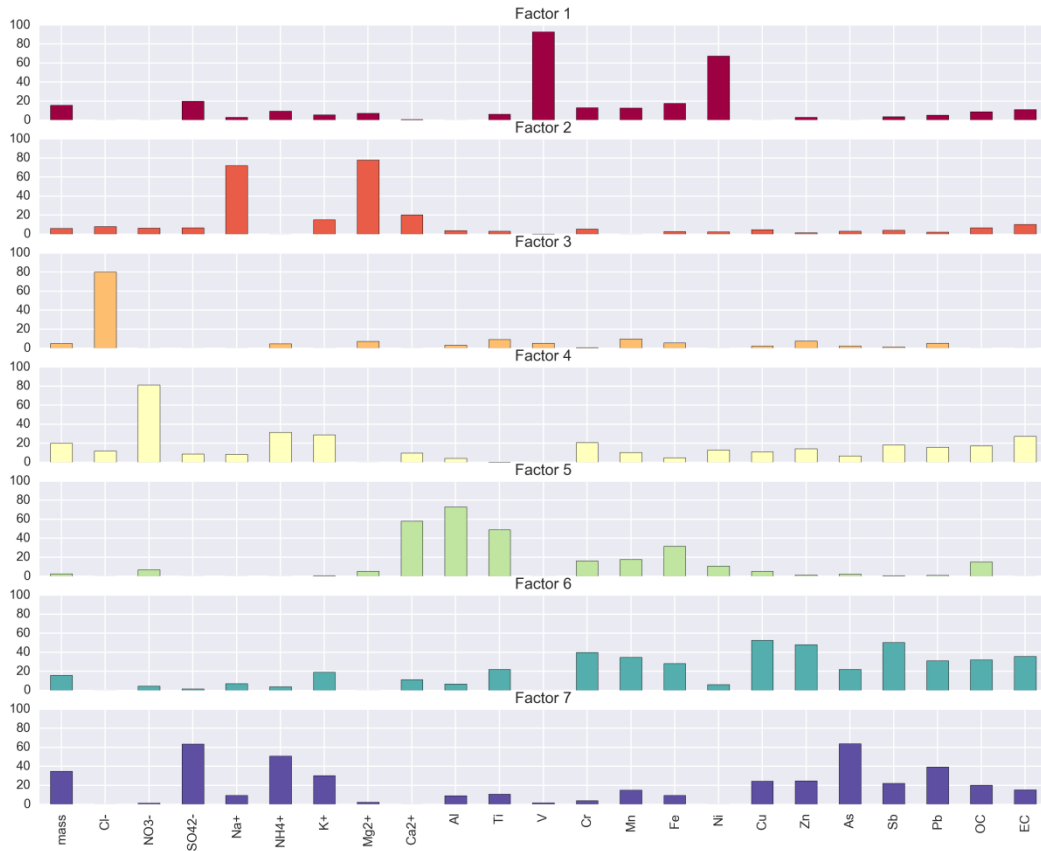


図 1-2 PMF による発生源寄与解析による因子プロファイル (有機マーカーを用いない場合)

※ 上から第一因子 (Factor1) から第 9 因子を示す。

第 1 因子 : 重油燃焼 (V、Ni)、第 2 因子 : 海塩 (Na^+ 、 Mg^{2+})、第 3 因子 : 塩素 (Cl^-)、第 4 因子 : 硝酸アンモニウム (NO_3^- 、 NH_4^+)、第 5 因子 : 地殻 (Ca^{2+} 、Al、Ti)、第 6 因子 : 自動車排出ガス・ブレーキ・タイヤ (Cu、Zn、Sb、OC、EC)、第 7 因子 : 硫酸アンモニウム (SO_4^{2-} 、 NH_4^+)、石炭燃焼 (As、Pb)

1.3 PMFによる発生源寄与解析結果

PMFの解析結果を図1-3（有機マーカー有）と図1-4（有機マーカー無）に示す。どちらの解析結果も夏季に硫酸アンモニウム、冬季に硝酸アンモニウムのような二次生成物質が卓越するなど、基本的な季節変動は捉えられたと考えられる有機マーカー有の解析結果では、 α ピネン由来BSOAやバイオマス燃焼といった発生源が有機マーカー無と比較して細分化された。

細分化された発生源ではバイオマス燃焼が秋季や冬季で寄与が大きい、 α ピネン由来BSOAが春季に寄与が大きくなるなど季節的な特徴も捉えられた。一方、自動車排出ガス・ブレーキ・タイヤのような発生源寄与は、既存の解析と比較すると小さく推定されるなど異なる点もあった。これは、有機マーカーを用いた解析ではOCの3割程度は、バイオマス燃焼や α ピネン由来BSOAに配分されている一方、有機マーカーを用いていない解析では、それらのOCの寄与は自動車や硫酸アンモニウム・石炭燃焼に配分されており、それらの因子の寄与率が過大評価となっていた可能性もある。有機マーカーを用いることで、OCの各発生源因子への配分が改善されたと考えられる。

本解析の結果は1地点の測定結果のみで解析された結果であることに留意する必要があるが、新たなPM_{2.5}発生源の特定や既存の知見の更新など、有機マーカーを用いたレセプターモデルによる発生源寄与解析を実施することで、新たな知見が得られる可能性が示唆されたと考えられる。

現在は有機マーカーを含めたPM_{2.5}成分測定データは少ない状況だと考えられ、今後も発生源指標として有用となる有機マーカーの継続した有機マーカーの測定、分析が集積されることで、PM_{2.5}生成に係る有機粒子の知見が蓄積していくことが望ましいと考えられる。

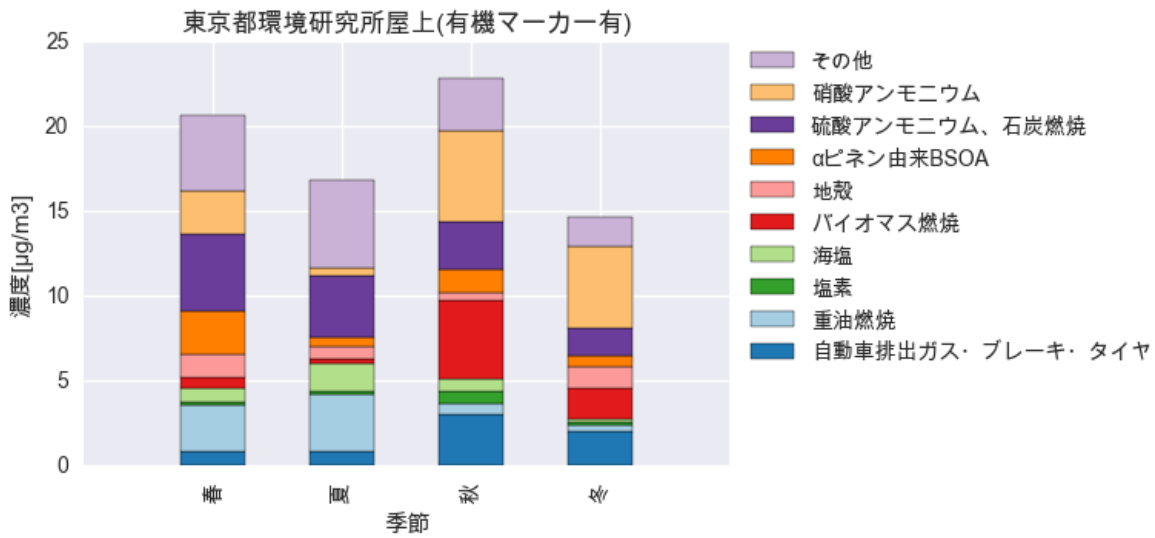


図 1-3 有機マーカーを用いた場合の PMF 解析結果 (2015 年度、東京都環境科学研究所)

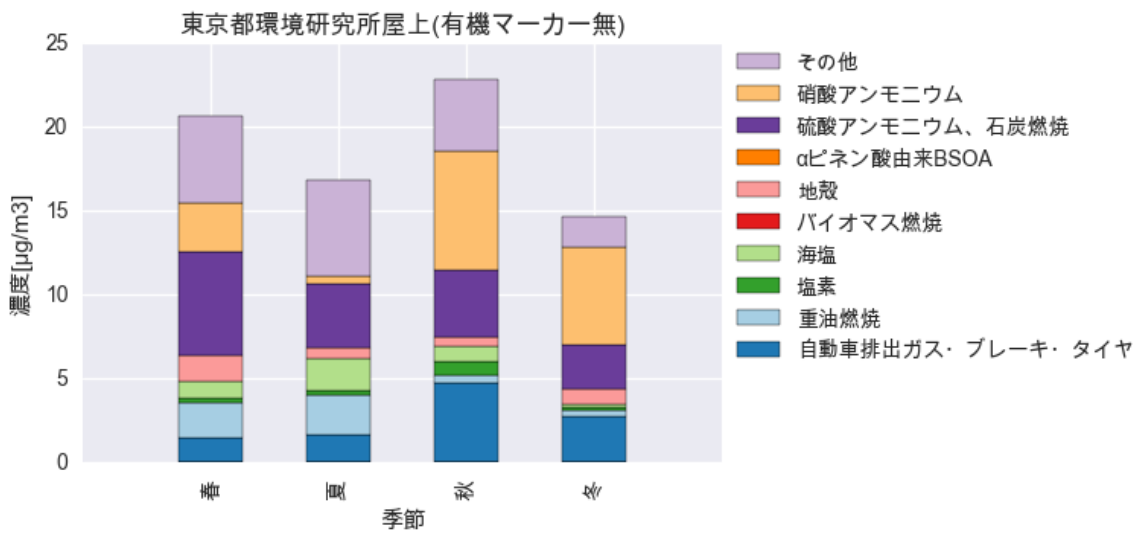


図 1-4 有機マーカーを用いない場合の PMF 解析結果 (2015 年度、東京都環境科学研究所)