

PM_{2.5}発生源寄与度推定における PMF や CMB モデル解析 の特性理解

—有機エアロゾル質量スペクトルを用いた合成データによる一次粒子と二次粒子の分離—

Reconsideration of PMF and CMB Model Analysis for Source Apportionment of PM_{2.5}

—Speciation of Primary and Secondary Organic Aerosol for Synthesized Data using Organic Aerosol Mass Spectra—

萩野 浩之 *1

Hiroyuki HAGINO

Abstract

Positive matrix factorization (PMF) and Chemical Mass Balance (CMB) were demonstrated for synthetic datasets that suppose ambient organic aerosol mass spectra from two sources. Two different organic aerosol mass spectra scenarios using different sources were considered. The scenario assumed that similar time variations occurred between diesel exhaust particles as a primary organic aerosol (POA) and m-xylene-derived secondary organic aerosol (SOA). In this case, it was found that PMF separate out factors corresponding to POA and SOA, and the two sources made relatively uniform contributions to the synthetic time trend data. CMB represented similar contributions corresponding to POA and SOA in the scenario.

1. はじめに

大気中の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) のうち、有機成分 (有機エアロゾル) は多岐にわたる成分から構成され、発生源から直接排出される一次有機エアロゾル (POA) やガス状成分から光化学反応を経て生成する二次有機エアロゾル (SOA) から成り立つ。これらの物質の大気中における時空間変動は大きいことが知られており、大気中での動態を解明するためには、分析技術や解析方法の進展が不可欠である。

近年、PM_{2.5}の化学的性状を分析するために、エアロゾル質量分析計 (AMS) を用いた観測が世界中で広く行われている¹⁾。AMSを用いた有機エアロゾルの発生源推定を行う場合、統計的手法であるPositive Matrix Factorization (PMF) 法が用いられることがある²⁾。この方法では、有機エアロゾルを観測データの時間変動に起因する共通

因子として導き、有機エアロゾルの発生源を推定するものである²⁾。しかし、PMF法による発生源推定では因子を十分に分離できないことが指摘されている³⁾。このため、PMF法で発生源を推定する場合、その性能と課題を十分に理解した上で使用する必要がある。

本研究では、発生源推定を行う手法であるレセプターモデルである、PMFやChemical Mass Balance (CMB) 法による解析⁴⁾の特性を理解するため、実験的に観測から得られた有機エアロゾルの質量スペクトルに対し、シナリオに基づいた合成データ (時系列データ) を作成し、想定した寄与度との整合性の確認を行った。

2. 実験方法

2.1 実験方法の概要

AMSで得られる有機エアロゾルの質量スペクトル (m/z 1~100) は、一次有機エアロゾル (POA)

*1 一般財団法人日本自動車研究所 エネルギー・環境研究部
博士 (学術)

にディーゼル排気粒子，二次有機エアロゾル (SOA) に *m*-Xylene を前駆体とした SOA をそれぞれ用いた⁵⁾。これら質量スペクトルデータを用いたシナリオ (寄与濃度と時系列データ) を合成した。

シナリオについて，POA と SOA の想定した寄与度に対する整合性を確認するため，レセプターモデルによる解析を試行した。レセプターモデル⁴⁾ は，PMF 法ならびに CMB 法である。PMF 法による解析には，PMF2 (ver 4.2) を用いた²⁾。CMB 法による解析は，花石らが開発した CMB8J (300 成分用) を基に⁶⁾，AMS データセットの解析をルーチン化できるように改良を行ったものを用いた。

2.2 レセプターモデル：PMF 法と CMB 法

PMF 法ならびに CMB 法は，次の基本式の質量バランスをとった解を得るものであり，その概念として，エアロゾル質量分析計による測定を想定したものを Fig.1 に示す。

$$C_i = \sum_{j=1}^m f_{ij} S_j + e_i \quad \text{式 (1)}$$

ここで， C_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) は環境大気中の成分 i (m/z_i) の濃度， f_{ij} は発生源 (因子) j に含まれる成分 i (m/z_i) の割合， S_j ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) は発生源 (因子) j の寄与度， e_i は測定誤差である。

PMF 法では，関数 Q を最小にする p を求めることで，因子得点 (発生源の寄与度) と因子プロフ

ファイル (質量スペクトル) を得る。

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

ここで， u_{ij} は成分 i (m/z_i) に関する因子 j の測定の不確かさ (測定誤差など)， n はサンプル数 (データ数)， m は成分 (m/z) の数である。

CMB 法では，次の関数 χ^2 を最小にする S_j を繰り返し計算によって求める。このとき，インプットデータに発生源プロファイル (質量スペクトル) を用いることで，起源の寄与度を求める。

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \left[\frac{\left(C_i - \sum_{j=1}^m f_{ij} S_j \right)^2}{\sigma_{C_i}^2 + \sum_{j=1}^m \sigma_{f_{ij}}^2 S_j^2} \right] \quad \text{式 (3)}$$

ここで， σ_{C_i} は大気中の成分 i (m/z_i) の測定濃度 C_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) の不確かさ (測定誤差など)， $\sigma_{f_{ij}}$ は発生源 j に関するプロファイルの成分 i (m/z_i) の測定濃度の不確かさ (測定誤差など) である。

2.3 合成データのシナリオ

合成データのシナリオは，POA と SOA が異なる寄与度で，時系列の濃度変動が同じとなる場合を想定した (Fig. 2)。

3. 結果と考察

PMF 法により解析した結果，因子得点 (Score)

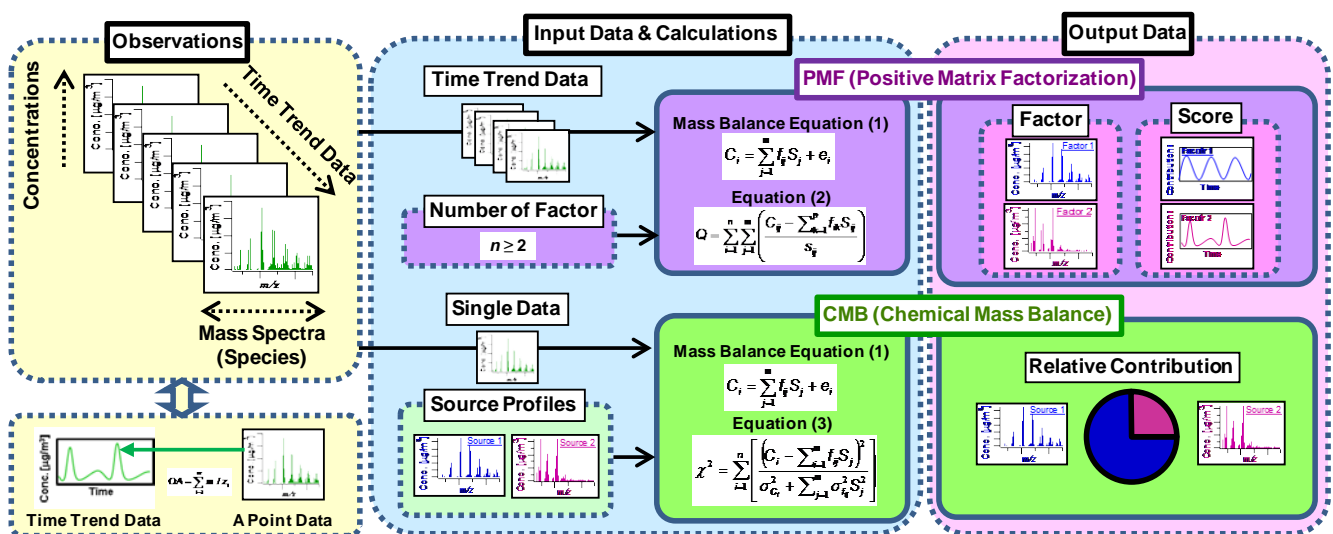


Fig. 1 Concept of PMF and CMB model for Analysis of Aerosol Mass Spectra

である濃度変動はよく一致して説明しているものの、寄与濃度は同じ値で説明していた (Fig. 3)。因子プロファイル (Profile) をみると、得られた2因子それぞれ同じ質量スペクトルのパターンを説明していた。PMF法では、分離する因子数を事前に決定し、時間変動が共通する因子を抽出し、それらの相対寄与度を定める。このため、大気環境においても、発生源の異なる有機エアロゾルが同じ濃度変動を示す場合、発生源の分離が難しい (同じ発生源として分離される) 可能性がある。

次に、CMB法による起源推定を試行した結果

(Fig. 3) では、POAとSOAの濃度変動と寄与濃度のいずれもシナリオを反映する解を説明していた。有機エアロゾルの起源寄与度を明確にするためには、CMB法は有力な方法であるが、PM_{2.5}の発生源を解明するために有効な発生源プロファイルの整備が充分に行われている必要がある。特に、SOAについては、ガスから生成するSOA、POAが大気中でエージングすることによる成分の変質など様々であり、化学成分による区別が困難である。

PM_{2.5}の発生源寄与度解析において、各レセプ

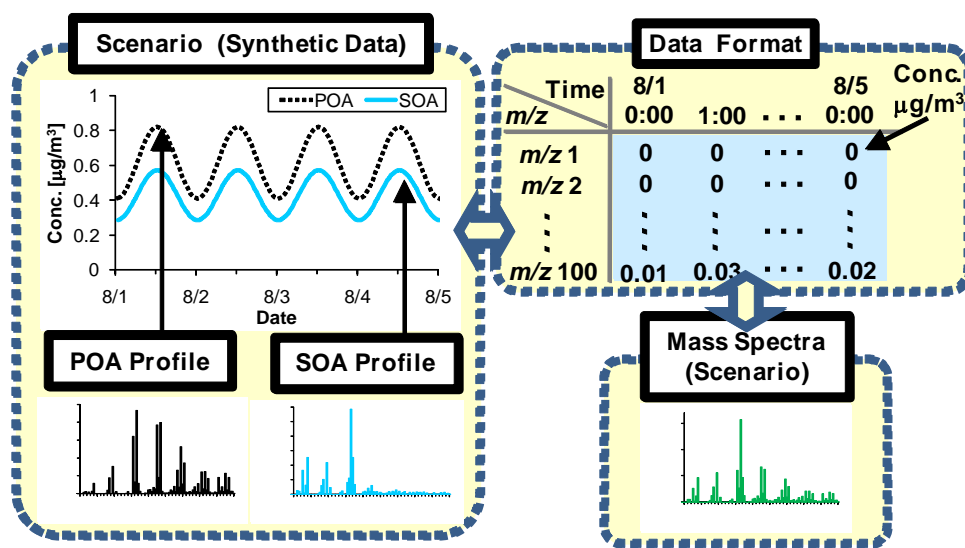


Fig. 2 Scenario of the Synthetic Data for PMF and CMB Model Analysis

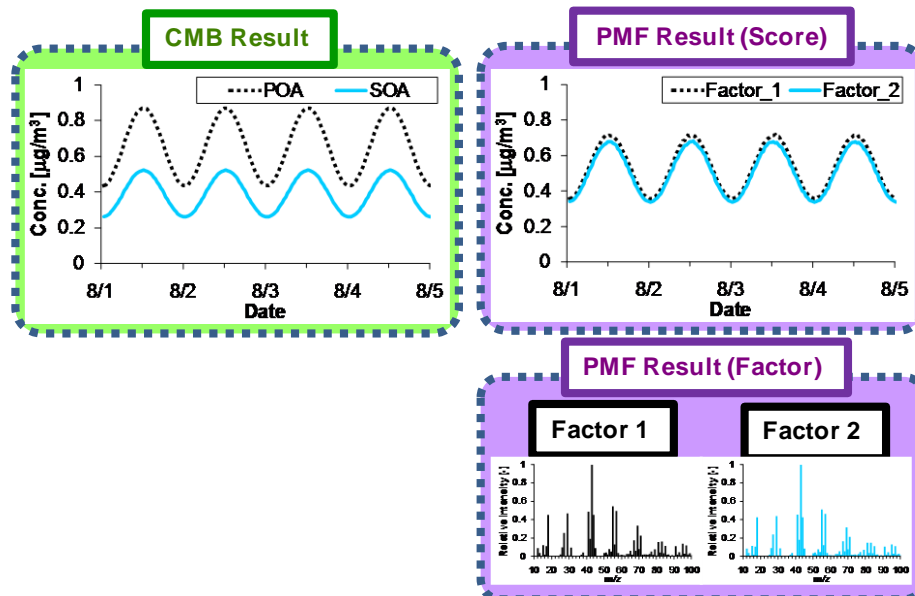


Fig. 3 Results of PMF and CMB Model Analysis for POA and SOA Speciation

ターモデルの不確かさは残るものの、排出源そのもの、排出源から大気中で生成するSOAについて、成分情報も含めて理解を進めることが、今後の対策議論を建設的に行う上で重要である。

4. まとめ

本研究では、PM_{2.5}の発生源寄与度の推定に用いるPMF法とCMB法の特性を理解するため、AMSで計測された質量スペクトルに基づいた合成データを作成し、解析を行った。PMF法により発生源を分離することは可能であったが、2つの発生源が同じ濃度変動を示す場合には、想定した寄与濃度を説明することが困難であった。一方、CMB法では、発生源が同じ濃度変動を示す場合であっても、想定した寄与濃度を説明していた。大気中のPM_{2.5}に対し、信頼性の高い発生源推定を行うためには、今までに得られている知見だけではなく、未知の発生源や大気中での二次生成に対し、成分情報も含めて理解を深めることが重要である。

謝辞

本研究の一部は、(独)環境再生保全機構の環境研究総合推進費(5-1605)により実施された。300成分用CMBプログラムの作成は、青森県環境保健センターの花石竜治氏にご協力頂いた。心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Canagaratna *et al.*, Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer, *Mass Spectrom Rev.*, **26**, 185–222 (2007)
- 2) Hagino *et al.*, Case analysis of organic aerosol mass spectra by positive matrix factorization, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, **43**, 161–172 (2008) (in Japanese)
- 3) Brinkman *et al.*, Use of synthetic data to evaluate positive matrix factorization as a source apportionment tool for PM_{2.5} exposure data, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1892–1901 (2006)
- 4) 飯島, 大気モデル:第5稿 レセプターモデル, *大気環境学会誌*, **46**, A53-A60 (2011)
- 5) Ulbrich, I.M., Jimenez, L.J. AMS Spectral Database, <http://cires.colorado.edu/jimenez-group/AMSSd/>. (Version 3.1)
- 6) Hayakari and Hanaishi, Introduction of Spreadsheet Application Macros for Environmental Data Analysis and Analytical Examples (II) : Macro for CMB Analysis, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, **36**, 39–45 (2001) (in Japanese)
<http://www.jomon.ne.jp/~hayakari/cmb8j.htm>