

# 大気浮遊粒子の発生源推定

唐澤正宜, 水田 均, 川合祐三, 伊藤 宏, 小木曾毅

## Source Apportionment of Suspended Particulate Matter

Masayoshi Karasawa, Hitoshi Mizuta, Yuzo Kawai, Hiroshi Ito, Takeshi Kogiso

### 要 旨

大気中の浮遊粒子状物質 (SPM) に対する発生源の寄与率を化学元素収支 (CEB) 法と因子分析 (FA) 法により推定した。

'90年11月～12月にかけて名古屋市を中心とする発生源の分布に特色のある4地点においてSPMを同時に捕集し, 17成分の元素・イオンを分析した。

6発生源 (土壌粒子, 海塩粒子, 重油燃焼, 鉄鋼業, 廃棄物焼却, ディーゼル車) と二次生成粒子の寄与率を, 発生源代表性の高い7元素 (Ca, Na, Al, K, Fe, V, Zn) を使いCEB法で推定した。ディーゼル車, 二次生成および土壌粒子の寄与が大きく, 未説明分は

25%になった。鉄鋼業, 重油燃焼および廃棄物焼却の寄与率はそれぞれ5%以下になった。

計16組のSPM組成分析データを因子分析したところ, 4因子を抽出・同定することができた。これら因子には発生源種類だけではなく, 気象条件および地域差の因子が混ざり込み, 単純に発生源と結び付けるにはかなりの危険性が伴うことが明示された。ただし因子分析法は発生源データが全くない地域の発生源寄与を推定するには有力である。CEB法は寄与率推定の精度が発生源データの信頼度に強く依存しているため, その蓄積が特に重要である。

### Abstract

A chemical element balance (CEB) method and a factor analysis (FA) method were used to estimate the contributions of particle sources to ambient suspended particulate matters (SPM).

The SPM samples were simultaneously collected at four sites around Nagoya City in November and December, 1990. Elements and ions were analyzed using an organic element analyzer, ICP-AES, AAS and ion chromatography.

The contributions of six major sources (soil, sea salt, heavy oil combustion, iron and steel industry, refuse incineration and diesel engine) and secondary particles were calculated by the CEB method using seven elements of elemental carbon, Na, Al, K, V, Fe and Zn. Nearly 75% of the SPM can be accounted for by primary and secondary aerosols. The contributions of

diesel engine, secondary particles and soil were considerably large. On the other hand, those of iron and steel industry, heavy oil combustion and refuse incineration were less than 5%.

On factor analysis of the data of 16 samples for 15 chemical components, four factors were identified. These factors were associated with not only source types but also weather conditions and regional features. Therefore, it is necessary to take this fact into consideration in estimating source contributions from the absolute factor score. However, the FA method is very useful in determining the source apportionment of the SPM in the area with no source profile data. Since precision of the source contributions calculated using the CEB method depends on the reliability of the data of source emission composition, it is extremely important to accumulate the source data.

### キーワード

浮遊粒子状物質 (SPM), 発生源, 粒状物汚染, 化学元素収支法, エアロゾル, 因子分析法, ICP-AES, イオンクロマト

## 1. はじめに

現在浮遊粒子状物質（粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子：SPM）の環境基準達成率は50%前後であり、 $\text{NO}_2$ よりも低い状況にある。大気環境を改善するためにSPMの濃度を制御するには、各排出源と観測点における濃度との関連（source-receptor relationships）を明らかにすることが重要である。

これまで $\text{SO}_2$ などのガス状成分については、source側の情報、すなわち主な排出源の空間配置、排出量プロフィールと気象データ（風向・風速、温度、日射量）から乱流モデルを加味した三次元の移流拡散シミュレーションを行い、receptorでの濃度レベル、挙動を求める方法（いわゆるsourceモデル）が主に使われてきた（Fig. 1）。

SPMを分類すると、再飛散した土ぼこり（土壌粒子、黄砂）や海塩粒子、火山噴出粒子等の自然発生源由来の粒子と、鉄鋼工場から漏れ出る粒子、自動車（主にディーゼル車）、ボイラーから排出される粒子等の人為発生源由来の粒子がある。また、大気中の $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、炭化水素が大気中で反応して粒子化したり、既存粒子表面での不均一反応により粒子に吸着する、いわゆる二次生成粒子がかなりの割合を占めている。土壌粒子の再飛散量の空間分布やその時間的変化および二次粒子の生成過程はまだ十分に把握できていない。このため $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ に比べてSPMに対するsourceモデルはまだ実用的段階に至っていない。

大気中のSPMには $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ などのガス状物質が持

っている濃度とその時間・空間的变化といった情報以外に、化学組成、形状、粒径分布などの内部情報が含まれている。これら測定点のSPMが持つ内部情報からsource-receptor relationshipsを推し量ろうとするのがreceptorモデルである。

SPMに対する各発生源の寄与を求める方法は主にこのreceptorモデルが適用されてきた。特に発生源種類ごとに排出微粒子の元素組成を求めておき、receptorで捕集したSPMに含まれる各元素のマスバランスから発生源寄与率を求める化学元素収支法（CEB法）<sup>1-3)</sup>と、receptorにおける多数の元素組成データを因子分析し、因子と各発生源種の対応を調べ、因子得点から寄与率を求める因子分析法<sup>4-6)</sup>が検討されてきた。

我々はSPMの発生源寄与と推定におけるCEB法と因子分析法の特性を比較検討するため、発生源の分布に特徴のある4箇所において、SPMの同時サンプリングと組成分析を行い、両方法により発生源の寄与率を求めたので報告する。

## 2. 調査方法

### 2.1 サンプルング

海岸線からの距離と測定地点周辺の発生源の特色が異なる地点を名古屋市を中心に4局選んだ（Fig. 2）。

Table 1に4ヶ所の測定点周辺の都市環境を比較するために年平均 $\text{NO}_x$ 濃度<sup>7)</sup>、人口密度（89年度）、単位面積当りの製造品出荷額<sup>8)</sup>を示す。三国山は、3行政区分の接点であるが、藤岡町で代表させた。名古屋測定局は人口密度の特に高い大都市に位置し、知多測定局は、単位面積当りの製造品出荷額が最も高く、工業地域に位置している。

海から最も離れた三国山測定点は標高701mの山頂で周囲は山地が続き清浄地域を代表する（Fig. 3）。春日井測定点は国道19号の道路端より27m離れ、自動車の影響を受けやすい所にある。国道19号の交通量は約3万台/日で大型車混入率は平均10%程度であった。名古屋測定点はオフィスビルが並び市街地の中心部で、地上42mのビルの屋上である。知多測定点は、海岸線から5km離れた知多半島の丘陵地帯に位置し、測定点の北西には重油燃焼に

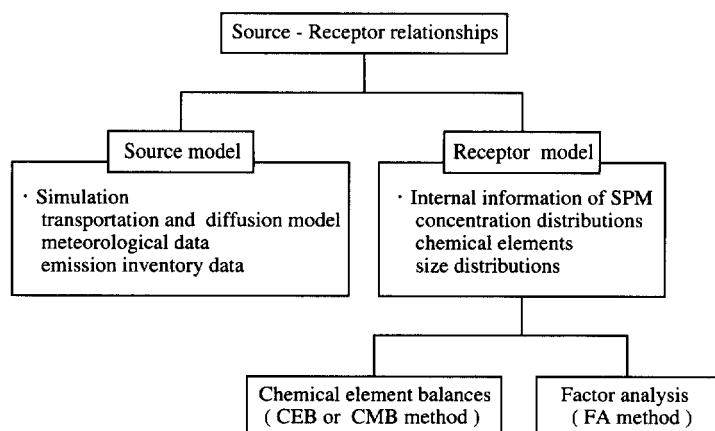


Fig. 1 Methods to analyze source-receptor relationship.

よる火力発電所 (Fig. 2のH) が、北北西には、鉄鋼業の工場 (Fig. 2のF) がある。

インパクト式の粒径 $10\mu\text{m}$ 以上カット装置付ハイボリウム・エア・サンプラー (HVS-1000, 柴田科学製) を各測定点に2台設置した (Fig. 3)。

空气中600 に3時間加熱処理した石英繊維ろ紙 (QR-100,  $8\text{in} \times 10\text{in}$ , ADVANTEC製) にSPMを捕集した。

サンプリング期間は、年間を通じてSPMが高濃度になりやすい11月下旬から12月上旬にかけて延べ4回の48時間サンプリングを行った。4ヶ所のサンプラーは、ウィークリータイムスイッチを使い午前0:00に捕集を開始させ、翌日の24:00に停止させた。

測定期間中の風向、風速、気温、湿度のデータは、名古屋気象台 (Fig. 2) の1時間値を用いた。

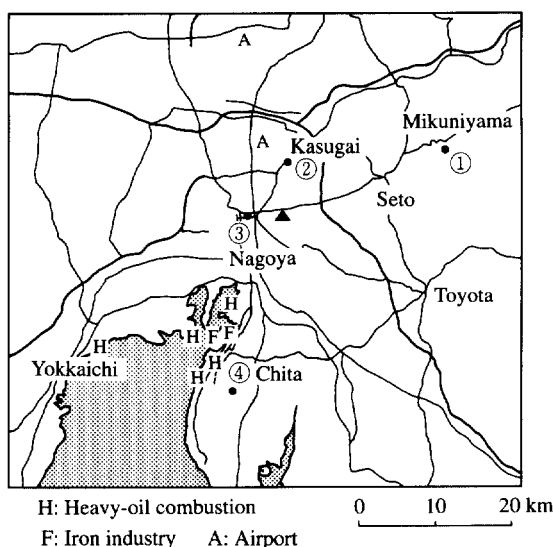


Fig. 2 Sampling points and location of major sources.  
▲: Nagoya meteorological observatory

Table 1 Some features of four sites.

| Sites      | Mean value<br>of $\text{NO}_x$ | Population<br>density  | Manufacture<br>production | Distance<br>from a coast |
|------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Mikuniyama | —                              | 159                    | 1.4                       | 33                       |
| Kasugai    | 47                             | 2864                   | 8.2                       | 20                       |
| Nagoya     | 48                             | 6586                   | 16.6                      | 9.5                      |
| Chita      | 32                             | 1671                   | $24.5 \times 10^9$        | 5                        |
|            | ppb                            | $\text{n}/\text{km}^2$ | $\text{yen}/\text{km}^2$  | km                       |

## 2.2 分析方法

SPM捕集前後に、ろ紙を恒温恒湿 ( $23 \pm 3$ ,  $55 \pm 5\%$ ) の部屋に24時間保管し、微量天秤で秤量した。

1ヶ所で捕集した2枚のろ紙の内、1枚は保存用とし、もう1枚をFig. 4のように3分割して、有機元素 (C, H, N), 金属元素およびイオンを分析した。

有機元素分析はCHN分析計 (240C, パーキンエルマー製) を用いた。ろ紙に付着したSPMは分離できないため、細断したろ紙とともに白金ボートにのせて分析した。Fig. 4の の部分を2分割して、SPM重量を測定後、片方はそのまま分析して全炭素 (Ct), 窒素、水素を分析した。残りの試片を $\text{N}_2$ 中、450 で5分間加熱処理した後に、炭素量を定量し、それを元素状炭素 (Cae) とした。揮発性炭素 (Cao) は、CtからCaeを差し引いて求めた。

Fig. 4の の部分を白金皿に入れ、硝酸、フッ化水

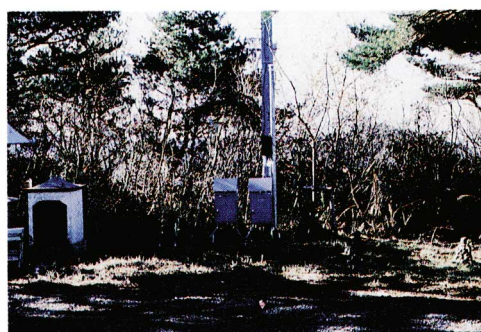


Fig. 3 Photograph of Mikuniyama site.

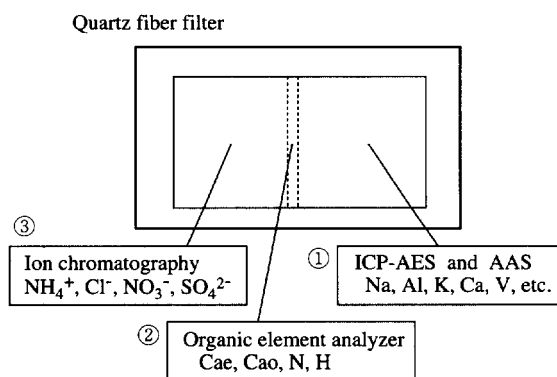


Fig. 4 Partition of the quartz filter and chemical analysis methods.

素酸、過塩素酸を加えて加熱分解白煙処理をした。蒸留水で一定容積にし、誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICPS-2000, 島津製) により, Mg, Al, Ca, Ti, V, Ni, Zn, Pb を定量し, 原子吸光分析装置 (SAS7500, セイコー電子製) により Na, K を定量した。これら金属元素 (特に, Na, K, Ca, Al, Mg) は, 石英ろ紙自身にも含まれているため, ブランクのろ紙をあらかじめ同じ方法で分析し, 補正した。

Fig. 4の の部分を共栓付三角フラスコに入れ, 高純度水100mlを加え振とう器に30分かけた。静置後, 上澄み液を孔径0.45 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過し, イオンクロマトグラフ (4020i, DIONEX製) で,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  を定量した。石英ろ紙には, 不純物として  $\text{SO}_4^{2-}$  がかなり含まれているため金属元素と同様に, ブランク量を求めて補正した。

### 3 発生源の寄与率推定方法

#### 3.1 化学元素収支法 (CEB法)

CEB法による寄与率の推定方法について述べる。寄与率 ( $100 \times F_j$ ) は, 重み付最小二乗近似法 (式(1)) で

求めた。

$$\chi^2 = \sum_i (C_i - \sum_j A_{ij} F_j)^2 / C_i^2 \rightarrow \text{最小} \quad (1)$$

$C_i$ ; 環境SPM中の*i*元素の含有率 (%)

$A_{ij}$ ; *j*発生源排出微粒子の*i*元素含有率 (%)

今回捕集したSPMの主な発生源としては, 土壌粒子, 海塩粒子, 重油燃焼, 鉄鋼業, 廃棄物焼却およびディーゼル車と考えた。ディーゼル排出SPMと同じくCaeを多く含むSPMの発生源には重油燃焼, 廃棄物焼却炉の他に植物燃焼や家庭用の小型燃焼器が考えられる。しかし, 後2者については, 発生源データが収集できなかった所以对象外とした。このためCaeを指標元素とするディーゼル車の発生源寄与率には, これら燃焼起源のSPMが加算される可能性がある。

6発生源の元素含有率をTable 2に示す。土壌粒子のデータは, 測定点に近いグランドから採取した土壌を1週間恒温・恒湿の部屋に保管し, 500メッシュのふるいを通過した粒径25 $\mu$ m以下の粒子を分析した結果である。

ディーゼル車の排出微粒子の元素組成は車種と走行モードにより大きく変動する。車種について平均した

Table 2 Source profile data used in CEB method (unit: %)

|                    | Soil<br>$A_{ij}$ | $\eta$ | Sea salt<br>$A_{ij}$ | $\eta$ | Heavy oil <sup>g</sup><br>$A_{ij}$ | $\eta$ | Iron <sup>e</sup><br>$A_{ij}$ | $\eta$ | Refuse <sup>d</sup><br>$A_{ij}$ | $\eta$ | Diesel <sup>a</sup><br>$A_{ij}$ | $\eta$ |
|--------------------|------------------|--------|----------------------|--------|------------------------------------|--------|-------------------------------|--------|---------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
| Cae                | 1.11             | 0.8    | 0                    | 0.0    | 59.1 <sup>b</sup>                  | 45.1   | 0                             | 0.0    | 2.8 <sup>c</sup>                | 2.1    | 68                              | 51.9   |
| Cao                | 0.0537           | 0.3    | 0                    | 0.0    | 7.8 <sup>b</sup>                   | 40.9   | 0                             | 0.0    | 1.2 <sup>c</sup>                | 6.7    | 10                              | 56.0   |
| Na                 | 1.9              | 4.1    | 30.4                 | 65.6   | 1                                  | 2.2    | 1                             | 2.2    | 12                              | 25.9   | 0.015                           | 0.0    |
| Mg                 | 0.43             |        | nr                   |        | nr                                 |        | nr                            |        | nr                              |        | nr                              |        |
| Al                 | 6.06             | 78.2   | 0.00003              | 0.0    | 0.21                               | 2.7    | 1                             | 12.9   | 0.42                            | 5.4    | 0.061                           | 0.8    |
| $\text{Cl}^-$      | 0.031            | 0.0    | 55.1                 | 64.3   | 0.092                              | 0.1    | 3.4                           | 4.0    | 27                              | 31.5   | 0.066                           | 0.1    |
| K                  | 2.6              | 10.3   | 1.1                  | 4.4    | 0.085                              | 0.3    | 1.3                           | 5.2    | 20                              | 79.6   | 0.037                           | 0.1    |
| Ca                 | 3.85             | 35.7   | 1.2                  | 11.1   | 0.085                              | 0.8    | 4.5                           | 41.7   | 1.1                             | 10.2   | 0.061                           | 0.6    |
| Ti                 | 0.3              | 52.2   | <0.00001             | 0.0    | 0.074                              | 12.9   | 0.1                           | 17.4   | 0.09                            | 15.7   | 0.011                           | 1.9    |
| V                  | 0.006            | 0.6    | <0.00001             | 0.0    | 0.92                               | 97.6   | 0.013                         | 1.4    | 0.0027                          | 0.3    | 0.00075                         | 0.1    |
| Fe                 | 2.27             | 11.7   | 0.00003              | 0.0    | 0.46                               | 2.4    | 16                            | 82.6   | 0.61                            | 3.1    | 0.036                           | 0.2    |
| Ni                 | 0.0099           | 1.2    | <0.00001             | 0.0    | 0.49                               | 60.5   | 0.29                          | 35.8   | 0.014                           | 1.7    | 0.0018                          | 0.2    |
| Zn                 | 0.02             | 0.3    | <0.00001             | 0.0    | 0.04                               | 0.5    | 5.2                           | 65.7   | 2.6                             | 32.8   | 0.056                           | 0.7    |
| Pb                 | 0.0058           | 0.2    | <0.00001             | 0.0    | 0.033                              | 1.0    | 1.4                           | 41.4   | 1.7                             | 50.3   | 0.049                           | 1.4    |
| $\text{NO}_3^-$    | 0.006            |        | 0                    |        | 0.65                               |        | nr                            |        | 0.2 <sup>c</sup>                |        | 0.085 <sup>b</sup>              |        |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 0.039            | 0.1    | 7.8 <sup>f</sup>     | 11.9   | 28.8 <sup>f</sup>                  | 43.9   | 14.4 <sup>f</sup>             | 21.9   | 12.6 <sup>c</sup>               | 19.2   | 2 <sup>b</sup>                  | 3.0    |

nr: no report, a: ref 9), b: ref. 13), c: ref. 14), d: ref. 11), e: ref. 12), f: ref. 15), g: ref. 10)

発生源データを示していると考えられる溝畑<sup>9)</sup>のトンネル内での測定結果を推定に使用した。

重油燃焼の発生源データはVの含有率が大きく異なるインドネシア産以外のA, B, C重油を燃焼した時に発生する微粒子を分析した真室ら<sup>10)</sup>の測定値を用いた。

廃棄物焼却炉の発生源データは公共の廃棄物焼却炉から排出された微粒子を分析した真室ら<sup>11)</sup>のデータを使用した。鉄鋼業の発生源データは電気炉から発生する微粒子を分析した真室ら<sup>12)</sup>の測定値を用いた。

重油燃焼と廃棄物焼却のCaeとCao, およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の発生源データは飯豊<sup>13, 15)</sup>と柴田ら<sup>14)</sup>の測定値を使用した。

各元素, イオンがどの発生源を代表するかを示す $\eta$ 値は式(2)で求めてTable 2に並記した。

$$\eta_{ij} = 100 \times A_{ij} / \sum_j A_{ij} \quad (2)$$

各発生源ごとに $\eta$ 値の高い元素の中からCEB法に使う元素を選んだ。土壌粒子ではAl, 海塩粒子ではNa, 重油燃焼ではV, 鉄鋼業ではFeとZn, 廃棄物焼却ではK, ディーゼル車ではCaeの計7元素を選んだ。ディーゼル車ではCaoの $\eta$ 値も高いが, 二次生成の主成分の一つであるので用いなかった。

二次生成粒子の主成分は, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とで形成されるアンモニウム塩および, ガス状で排出された炭化水素が化学反応後に高分子化して凝縮したCaoと考えられている。

測定したNO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とCaoの重量濃度([ ]<sub>R</sub>)から各発生源のそれぞれの一次排出分寄与濃度([ ]<sub>P</sub>)を差し引き, 二次生成分寄与濃度([ ]<sub>S</sub>)を式(3)から見積った。

$$\begin{aligned} [\text{SPM}]_S = & 132/96 \{ [\text{SO}_4^{2-}]_R - [\text{SO}_4^{2-}]_P \} \\ & + 80/62 \{ [\text{NO}_3^-]_R - [\text{NO}_3^-]_P \} \\ & + [\text{Cao}]_R - [\text{Cao}]_P \end{aligned} \quad (3)$$

132, 80; アンモニウム塩の分子量

ここで*i*成分の一次排出分寄与濃度はCEB法により求めた寄与率から次式で求めた。

$$[C]_{iP} = M_0 \sum_j A_{ij} F_j \quad (4)$$

$M_0$ ; 測定したSPMの重量濃度

### 3. 2 因子分析法

SPMの各成分濃度から抽出した潜在因子が発生源の

寄与を表していると考え, 以下の方法により寄与率を推定した。

SPMに含まれる*i*成分の濃度を変量とし, *n*個のデータセット{  $X_{\alpha i}$ ;  $\alpha = 1 \dots n, i = 1 \dots p$  }が得られたとする。各変量ごとの標本平均( $\bar{X}_i$ )と標準偏差( $\sigma_i$ )を使い規格化する。

$$Z_{\alpha i} = (X_{\alpha i} - \bar{X}_i) / \sigma_i \quad (5)$$

残差行列(*E*)を小さくする条件で潜在因子を求め,  $Z_{\alpha i}$ を次式のようにその因子の1次結合で表わすことができたとする。

$$Z = f a^t + E \quad (6)$$

*a*; 因子負荷行列

*f*; 因子得点行列

因子を抽出するための方法には, 最尤推定法,  $\alpha$ 因子分析法, Minres法, 主成分分析法等いくつか考えられているが<sup>16)</sup>, データ数の少ない場合でも因子抽出が可能な主成分分析法を用いた。

因子負荷量を分散化させて, 因子の特徴をつかみやすくするために因子負荷行列をバリマックス回転する。バリマックス回転後の因子負荷行列を*b*, 因子得点行列を*f'*とすると, 式(6)は次式に書き改められる。

$$Z = f' b^t + E \quad (7)$$

因子得点は潜在因子の寄与を相対的に表すもので, 平均値が0, 標準偏差が1になるように規格化された数値である。求めようとしているのは寄与濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )である。そこでThurstonとIto<sup>17)</sup>が提案した方法により, 得られた因子得点を寄与濃度に変換した。

回転後の因子得点は*Z*と因子得点係数行列( $\beta$ )から以下のように書き直せる。

$$f'_{\alpha j} = \beta_{1j} Z_{\alpha 1} + \beta_{2j} Z_{\alpha 2} + \dots + \beta_{pj} Z_{\alpha n} \quad (8)$$

ここで各測定点における成分濃度が0のとき, 因子得点が0になるように補正する。つまり,

$$Z^0_i = (0 - \bar{X}_i) / \sigma_i \quad (9)$$

で求めた $Z^0_i$ を式(8)に代入し, 'denormalization constants',  $f^0_j$ を求める。

$$f^0_j = \beta_{1j} Z^0_1 + \beta_{2j} Z^0_2 + \dots + \beta_{pj} Z^0_p \quad (10)$$

絶対因子得点 $f^+_{\alpha j}$ は次式によって求めた。

$$f^+_{\alpha j} = f'_{\alpha j} - f^0_j \quad (11)$$

絶対因子得点は0を原点とする寄与濃度に比例した値であるので, 実測したSPMの重量濃度( $M_\alpha$ )を説明変数とし,  $f^+_{\alpha j}$ を独立変数と考え重回帰分析を行い, 各因子に共通の'mass scaling factors',  $q_j$ を求める。

$$M_{\alpha} = q_0 + q_1 f_{\alpha 1}^+ + q_2 f_{\alpha 2}^+ + \dots + q_m f_{\alpha m}^+ \quad (12)$$

$\alpha$ 番目の測定データに対する $j$ 因子の寄与濃度は $q_j f_{\alpha j}^+$ になる。

#### 4. 結果と考察

##### 4.1 組成分析結果と地域特性

4回の同時サンプリングの平均スカラー風速、平均気温、平均湿度を気象台のデータから求めた (Table 3)。RUN 1と3は土日に、RUN 2と4は火～水曜日に測定した。

2台のサンプラーの重量濃度の平均値をFig. 5に示す。

RUN 1は春日井と名古屋で $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の高濃度になり、RUN 3では春日井、名古屋及び知多ともに三国山とそれほど変わらない低濃度を示した。11月30日に台風28号が日本に上陸し、12月1日から2日にかけて低気圧になって日本海からオホーツク海へ移動したため (Fig. 6), RUN 3の期間中西または北西の風が強く吹き、スカラー風速はRUN 1の1.8倍になった。三国山以外の3箇所の濃度がRUN 3で極端に低下したのは、風速が速くな

Table 3 Sampling period and weather conditions.

| NO    | Period              | W (m/s) | RH (%) |
|-------|---------------------|---------|--------|
| RUN 1 | '90.11.24-25 (Sun.) | 1.7     | 66     |
| RUN 2 | '90.11.27-28 (Wed.) | 1.6     | 82     |
| RUN 3 | '90.12.1-2 (Sun.)   | 3.0     | 58     |
| RUN 4 | '90.12.4-5 (Wed.)   | 2.6     | 65     |

W: Wind speed, RH: Relative humidity.

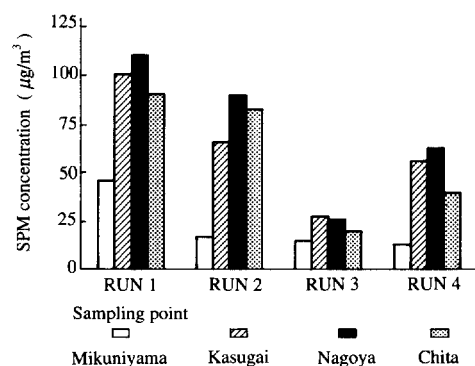


Fig. 5 Distribution of SPM concentration.

りバックグラウンドの低濃度空気と混合が進んだためと考える。この時の3箇所の濃度は三国山における最低濃度 ( $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) に近く、この値がこの地域のバックグラウンド濃度に近いと思われる。

測定局別に平均して比較すると名古屋、春日井、知多、三国山の順に高い濃度を示した。三国山が平均的に低濃度であるのは、標高700mの山頂が混合層の上部にあたるためと考えた。

また移動性高気圧に覆われたRUN 1では大気が安定

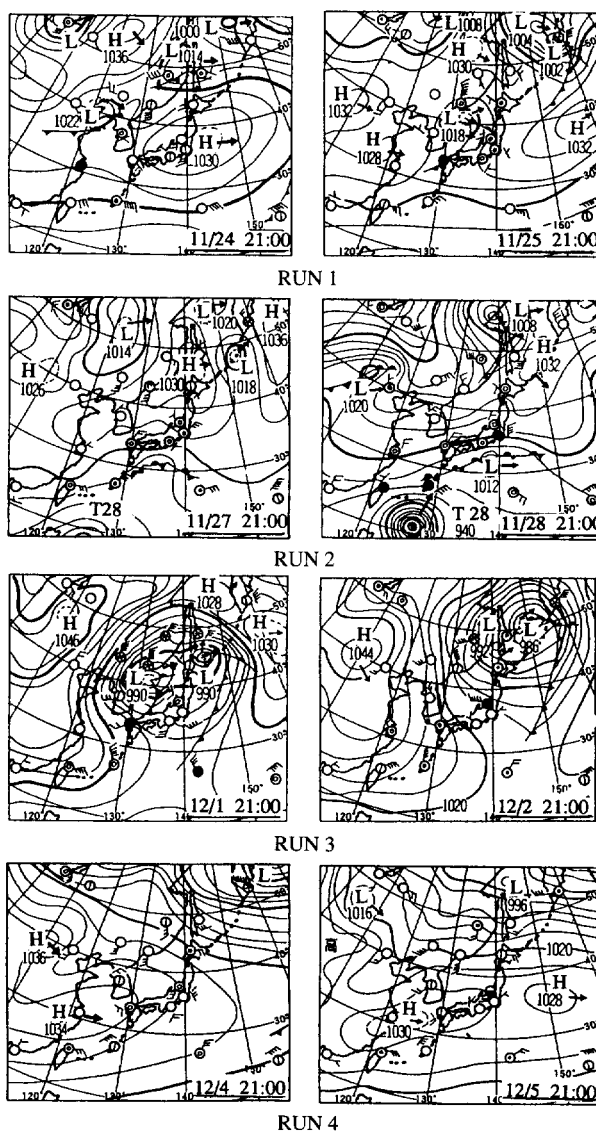


Fig. 6 Weather charts of each sampling days.

して高濃度になった。秋から初冬にかけて移動性高気圧の後面に位置するところでSPMが高濃度になることは一般的に言われており、RUN 1はこのタイプの高濃度現象といえる。三国山の山頂でこの期間中視程の低下が観測された。三国山のRUN 1の重量濃度は他の3回の測定より約3倍高く、標高700mよりもさらに上空に逆転層が存在していたと考えられる。

主な成分の重量濃度の変動をFig. 7に示す。Naは台風通過後のRUN 3において海岸線からの距離が短いほど高い濃度を示した。しかし、その他の測定では内陸部の方が海岸近くよりも高い濃度を示した。Naは都市の廃棄物焼却炉からも排出されており（Table 2）、その排出量がかかなり影響していると思われる<sup>18)</sup>。

土壌粒子の指標元素であるAlは、RUN 2を除いて春日井が他の地点より高濃度となった。これは自動車の走行に伴う道路粉塵の巻き上げの影響がかかなり強いと思われる。RUN 2のAl濃度が低いのは、この期間中降雨（4mm）が記録されており、このために再飛散が抑えられたためと思われる。

FeとVは知多の濃度が他の地点より高い。知多の近くに火力発電所、鉄鋼業の工場があり、そこから排出された粒子の影響が、SPMの成分に明白な相違をもたらしていることが確認できた。

二次粒子生成に関連している $\text{NH}_4^+$ と $\text{NO}_3^-$ の濃度変動パターンは似ているが、三国山の $\text{Cl}^-$ は他の地点より極端に低い特徴が見られた。 $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ の重量濃度を比較すると各地点ごとの濃度変動は $\text{SO}_4^{2-}$ の方が小さく、特に三国山ではほとんど一定であった。これは $\text{SO}_4^{2-}$ の生成消滅速度が $\text{NO}_3^-$ より小さいためと考える。

#### 4.2 CEB法による推定結果

代表性の高い7元素（Ca, Na, Al, K, Fe, V, Zn）を使いCEB法により、土壌粒子、海塩粒子、重油燃焼、廃棄物焼却、ディーゼル車の6発生源と二次生成成分の寄与率を計算した。

マスバランスの計算結果の一例をTable 4に示す。各元素成分ごとに寄与濃度を和し実測値と比較してL/S比（Large/Small）を求め

た。推定に使った7元素のL/S比は1.1以内で良く一致している。 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、Mgは実測値と計算結果の差が大きい。粒子状 $\text{Cl}^-$ の主な発生源は海塩粒子と廃棄物焼却とされているが、廃棄物焼却にともない発生するガス状HClが大気中で粒子化している割合がかかなり高いことを示唆している。焼却炉の粒子状物質中の $\text{Cl}^-$ データ（Table 2）は、煙道から高温のガスをサンプリングして測定した値であり、煙突から排出後希釈され、周辺の大気温度に冷やされた状態の値よりかなり過小に評価していると思われる。このためCaoのように、一次寄与濃度と実測値の差を二次生成成分に加えなかった。 $\text{NH}_4^+$ も同様に大気温での発生源データをとることができれば、L/S比がより改善されと考える。

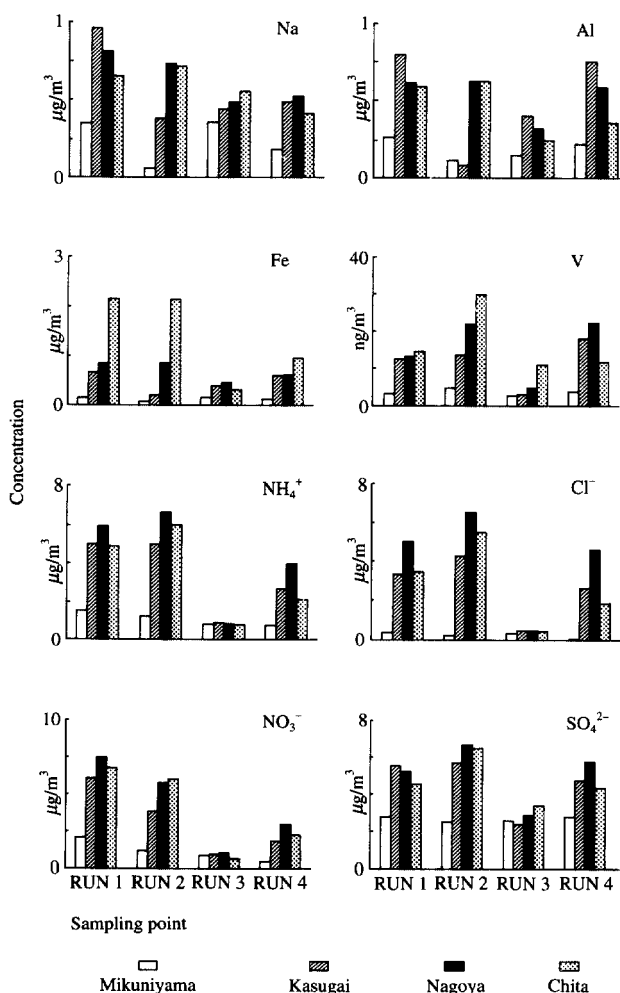


Fig. 7 Concentration of main components.

Table 4 Chemical element balance of Nagoya aerosol on RUN 2.

| Element                       | Chemical element balances of SPM    |     |      |      |      | Sample No: 901127-28 Nagoya       |       |       |       |     |
|-------------------------------|-------------------------------------|-----|------|------|------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-----|
|                               | Contributions [ ng/m <sup>3</sup> ] |     |      |      |      | Total conc. [ ng/m <sup>3</sup> ] |       |       |       |     |
| PM                            | 9700                                | 900 | 2300 | 3100 | 1700 | 32700                             | 22100 | 72500 | 89800 | 1.2 |
| Tracer                        |                                     |     |      |      |      |                                   |       |       |       |     |
| Cae                           | 107                                 | 0   | 1400 | 0    | 48   | 22200                             |       | 23800 | 23900 | 1.0 |
| Na                            | 185                                 | 263 | 23   | 44   | 208  | 5                                 |       | 726   | 725   | 1.0 |
| Al                            | 589                                 | 0   | 5    | 31   | 7    | 20                                |       | 652   | 624   | 1.0 |
| K                             | 253                                 | 10  | 2    | 41   | 346  | 12                                |       | 663   | 688   | 1.0 |
| V                             | 1                                   | 0   | 21   | 0    | 0    | 0                                 |       | 22    | 22    | 1.0 |
| Fe                            | 220                                 | 0   | 11   | 499  | 11   | 12                                |       | 753   | 851   | 1.1 |
| Zn                            | 2                                   | 0   | 1    | 162  | 45   | 18                                |       | 228   | 210   | 1.1 |
| Other                         |                                     |     |      |      |      |                                   |       |       |       |     |
| Cao                           | 5                                   | 0   | 180  | 0    | 21   | 3270                              | 8390  | 11870 | 11870 | 1.0 |
| Mg                            | 42                                  | 0   | 0    | 0    | 0    | 0                                 |       | 42    | 179   | 4.3 |
| Ca                            | 374                                 | 10  | 2    | 140  | 19   | 20                                |       | 566   | 664   | 1.2 |
| Ti                            | 29                                  | 0   | 2    | 3    | 2    | 4                                 |       | 39    | 79    | 2.0 |
| Ni                            | 1                                   | 0   | 11   | 9    | 0    | 1                                 |       | 22    | 14    | 1.6 |
| Pb                            | 1                                   | 0   | 1    | 44   | 29   | 16                                |       | 90    | 109   | 1.2 |
| Cl <sup>-</sup>               | 3                                   | 475 | 2    | 106  | 467  | 22                                |       | 1080  | 6640  | 6.1 |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 1                                   | 0   | 15   | 0    | 3    | 28                                | 5700  | 5750  | 5750  | 1.0 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 4                                   | 67  | 663  | 449  | 218  | 653                               | 4640  | 6700  | 6700  | 1.0 |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  |                                     |     |      |      |      |                                   | 3400  | 3400  | 6700  | 2.0 |

Fig. 8にCEB法で推計した各RUNごとの発生源寄与濃度を示す。ディーゼル車、二次生成および土壌粒子の寄与濃度が高く、鉄鋼業、重油燃焼、廃棄物焼却の寄与はそれほど大きくないことが確認できた。

一次排出源寄与濃度と二次生成成分の残りを未説明分と呼ぶことにする。RUN 1とRUN 2の高濃度時には未説明分は高くなり、台風通過後のRUN 3では極端に減少した。これは台風による大雨（11月30日に70.5 mm/日）と強風により長時間滞留していた粒子が払拭され、排出された粒子が短時間で測定点に運ばれ、二次的な変質が押さえられたためと考える。

重油燃焼と鉄鋼業の寄与濃度は測定点別に平均すると知多の濃度が他の地点より高くなる。RUN 3の鉄鋼業の寄与濃度の分布を見ると、春日井が最も高く、名古屋、知多の順になっている。一般風が比較的強いときは中部圏における風向には大きな差がないと考え、名古屋気象台の風向風速の変化を調べると（Fig. 9），RUN 3においては西からの風が強かったことが解る。

知多周辺の鉄鋼業工場は知多測定点の北北西に位置するので、西風では知多測定点に移流拡散しにくかったと考えられる。このことはCEB法で推定した鉄鋼業の寄与濃度が、少なくとも定性的には妥当であることを示している。

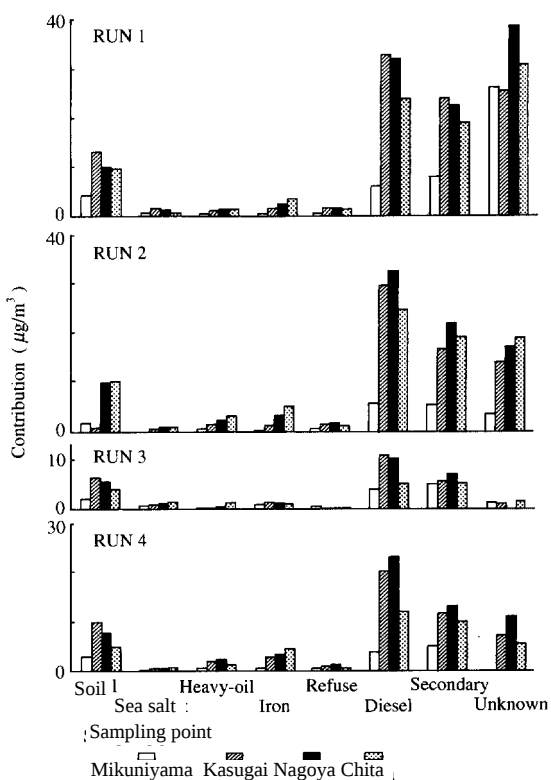


Fig. 8 Source contributions of each samplings by the CEB method.

4回の測定の平均寄与濃度と寄与率をFig. 10に示す。  
未説明の割合は沿道地域の春日井で低く、清浄地域で高くなる傾向が見られた。ディーゼル車の寄与濃度は名古屋の方が春日井より高いが、寄与率は逆に春日井の方が高くなった。三国山のディーゼル車寄与濃度

は約 $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、名古屋の1/5に低下した。都市部で混合した空気塊が単に希釈されながら移動したとすれば、寄与率は変わらないはずである。三国山におけるディーゼル車の寄与濃度は20%程度と名古屋の34%より低下したのは、移流される途中二次粒子が生成され、相対的に寄与率が低下したものと考えられる。

二次生成の寄与濃度は約25%，鉄鋼業の寄与は知多で高く6%を示したが、他の地点では5%以下であった。重油燃焼、廃棄物焼却および海塩粒子の寄与率は3%以内であった。

#### 4.3 因子分析法による推定結果

定量分析した17成分のうち含有量が少なく、ろ紙中のコンタミネーションのバラツキによる誤差が大きいNiとTiを除く15成分を解析に用いた。SPMと特に相関が高いのはCae, Cao, K,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ である。Kは他の金属元素との相関が低く、炭素および上記イオンとの相関が高いことが注目される。

主成分分析法により抽出した因子のなかで固有値の大きい順にその因子負荷量をTable 5(a)に示す。F1因子はすべての成分に対して因子負荷量が高い。F2～F4因子はほとんどの成分の因子負荷量の絶対値が小さく、因子の同定が難しい。パ

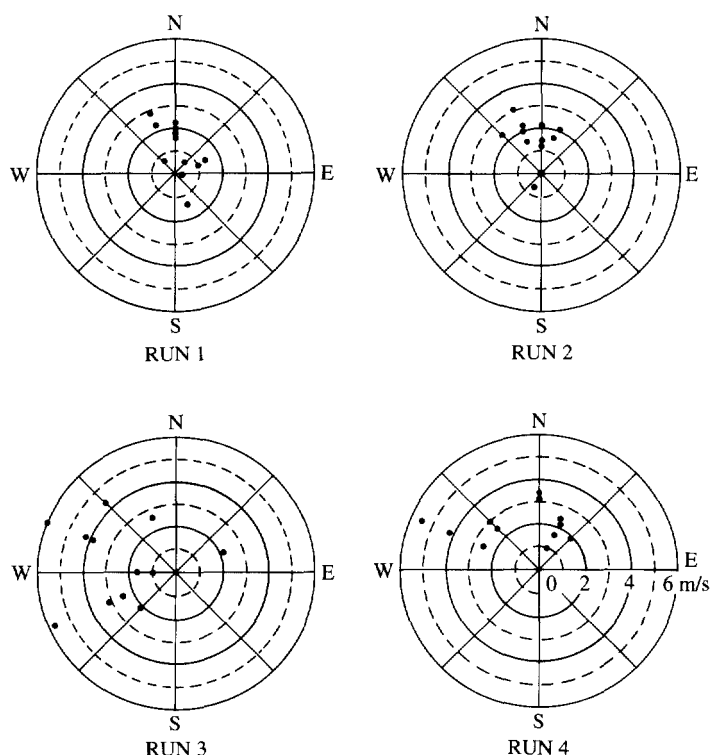


Fig. 9 Four hour periodic changes of wind direction and speed at Nagoya meteorological observatory.

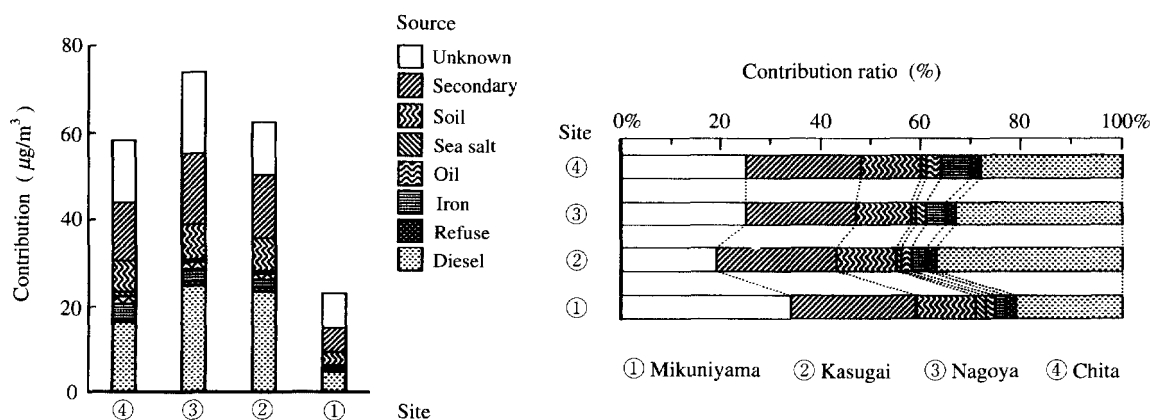


Fig. 10 Average contributions for each emission source type by the CEB method.

リマックス回転後の因子負荷量をTable 5(b)に示す。F1因子はCae, Cao,  $\text{Cl}^-$ , K,  $\text{NO}_3^-$ および $\text{NH}_4^+$ の因子負荷量が高く、燃焼関連と二次生成の寄与を示す因子と考えた。F2因子はFe, Pb, Mg, およびCaの因子負荷量が高く、鉄鋼業を中心とした因子と思われる。F3因子はVとZnの因子負荷量が大きく、重油燃焼に関連した因子と考える。F4因子はAlとNaの因子負荷量が大きく土壌粒子と海塩粒子の影響を示す因子と考えられる。

回転後の因子負荷行列 (b) を使い因子得点を求め、式(12)より各因子の寄与濃度 ( $q_j f_{ij}^+$ ) を求めた。この方法で求めた不明分の寄与濃度は $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と少ない。これは因子の抽出方法が主成分分析法であるためと考える。F1の寄与濃度はRUN 1とRUN 2で高い値になり、高濃度時の長期滞留成分を代表するような因子とも考えられる。F2は知多において濃度が高く、F4はRUN 2を除いて春日井で濃度が高く、それぞれ鉄鋼業および土壌粒子に関連した因子であるという同定を裏づけている。F3はRUN 2とRUN 3では知多以外において高い寄与濃度を示し、重油燃焼の寄与だけとは考えにくい。

Okamotoら<sup>19)</sup>は、東京都心部においてサンプリングした42個の全浮遊粒子の分析結果を因子分析し、5

因子を抽出同定した。彼らの同定した第3因子はPb, C, Sb, Zn, BrおよびAsの因子負荷量が高く廃棄物焼却と同定し、二次生成と同定した第3因子と区別している。我々の因子分析結果は、二次生成、ディーゼル車および廃棄物焼却が混在して区別できなかった半面、重油燃焼を示す因子 (F3) が抽出できた。

#### 4.4 両法の比較

因子分析法で抽出したF1因子は複数の発生源の混在した因子であり、CEB法で求めた寄与率と単純に比較することはできない。F2因子は鉄鋼業の寄与を示す因子と考えられるので、CEB法で求めた鉄鋼業の寄与濃度と比較した (Fig. 11)。知多の寄与濃度がRUN 1, 2およびRUN 4で高くなる特徴は両方法ともに見られるが、F2の寄与濃度は7~8倍と極端に高くなった。これはF2因子が単に鉄鋼業の寄与を表すだけでなく、知多測定点を特徴付ける因子とも考えられる。

F3因子はVの因子負荷が大きいため重油燃焼と同定したが、CEB法で求めた重油燃焼の寄与濃度と比較するとかなり高い値を示した。F3因子の $\text{SO}_4^{2-}$ の因子負荷量はF1因子と同じくらいあり、F3因子のなかに $\text{SO}_4^{2-}$ が関与する二次生成粒子の影響も含まれていると考えられる。

Table 5

(a) Factor loading and eigenvalues.

|                    | F1    | F2     | F3     | F4     |
|--------------------|-------|--------|--------|--------|
| Cae                | 0.924 | -0.352 | -0.030 | -0.016 |
| Cao                | 0.899 | -0.354 | -0.196 | -0.012 |
| Na                 | 0.830 | -0.045 | -0.454 | 0.124  |
| Mg                 | 0.845 | 0.469  | -0.167 | 0.063  |
| Al                 | 0.811 | 0.096  | -0.286 | 0.451  |
| K                  | 0.965 | -0.124 | -0.192 | 0.028  |
| Ca                 | 0.911 | 0.375  | -0.054 | 0.029  |
| V                  | 0.861 | 0.051  | 0.411  | 0.164  |
| Fe                 | 0.778 | 0.579  | 0.035  | -0.223 |
| Zn                 | 0.801 | 0.086  | 0.455  | 0.281  |
| Pb                 | 0.890 | 0.284  | 0.131  | -0.290 |
| $\text{NH}_4^+$    | 0.935 | -0.269 | 0.067  | -0.200 |
| $\text{Cl}^-$      | 0.928 | -0.246 | 0.221  | -0.048 |
| $\text{NO}_3^-$    | 0.906 | -0.123 | -0.198 | -0.322 |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 0.916 | -0.262 | 0.258  | 0.042  |
| Eigenvalues        | 11.66 | 1.28   | 0.95   | 0.61   |

(b) Varimax rotated factor loading.

|                    | F1      | F2      | F3      | F4      |
|--------------------|---------|---------|---------|---------|
| Cae                | ○ 0.818 | 0.192   | 0.400   | 0.334   |
| Cao                | ○ 0.830 | 0.180   | 0.262   | 0.427   |
| Na                 | 0.577   | 0.332   | 0.077   | 0.681   |
| Mg                 | 0.239   | ○ 0.754 | 0.262   | 0.522   |
| Al                 | 0.312   | 0.293   | 0.336   | ○ 0.810 |
| K                  | ○ 0.709 | 0.373   | 0.303   | 0.501   |
| Ca                 | 0.336   | ○ 0.726 | 0.368   | 0.447   |
| V                  | 0.376   | 0.389   | ○ 0.778 | 0.205   |
| Fe                 | 0.212   | ○ 0.918 | 0.259   | 0.189   |
| Zn                 | 0.259   | 0.337   | ○ 0.834 | 0.239   |
| Pb                 | 0.482   | ○ 0.773 | 0.366   | 0.099   |
| $\text{NH}_4^+$    | ○ 0.833 | 0.335   | 0.398   | 0.161   |
| $\text{Cl}^-$      | ○ 0.725 | 0.284   | 0.580   | 0.172   |
| $\text{NO}_3^-$    | ○ 0.817 | 0.487   | 0.119   | 0.242   |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 0.685   | 0.229   | 0.643   | 0.205   |

○:  $f \geq 0.7$ , :  $0.7 > f \geq 0.6$ ,  $f$  = factor loading

両方法で求めた延べ16回の全平均寄与濃度をTable 6に示す。CEB法による未説明分に較べると、因子分析のそれは極端に少ない。F2～F4の寄与濃度が対応するCEB法で求めた発生源寄与率よりかなり多いのは、本来未説明となるべき成分が重回帰分析により寄与濃度を推定する段階でこれら因子に振り分けられたためと考える。

このように因子分析法による因子同定には発生源以外の因子、例えば今回の解析のように地域差や気象条件等の因子が混ざり込み、単純に発生源と結び付けるにはかなりの危険性が伴う。CEB法は発生源データから寄与率を推定しているため、発生源との対応は明白であるが、逆に発生源データの質に寄与濃度の精度が

強く依存している。因子分析法は全く発生源データが取れないような地区での寄与推定には有効である。

## 5. むすび

名古屋市を中心とする発生源の分布に特徴のある4地点においてSPMを同時に捕集し、元素イオン17成分を分析した。CEB法と因子分析法を使い、発生源の寄与率を求め、以下のことを明らかにした。

(1) 台風通過後のSPM重量濃度はそれ以外の日の約30%に低下し、標高700mの混合層の上部濃度に近い値を示した。移動性高気圧に覆われたときに高濃度となり、標高700mで通常時の2.5倍の濃度になり、視程の低下が観測された。

(2) FeとVの重量濃度は火力発電と鉄鋼業の工場に近い知多測定点が他の地点より高く、SPMの元素組成に明白な違いを認めた。

(3) 6発生源（土壌粒子、海塩粒子、重油燃焼、鉄鋼業、廃棄物焼却、ディーゼル車）と二次生成の寄与率を、各発生源の代表性が高い7元素（Ca, Na, Al, K, Fe, V, Zn）を使いCEB法で推定した。ディーゼル車、二次生成および土壌粒子の寄与が大きく、未説明分は約25%になった。名古屋市中心部のディーゼル車寄与率は34%になった。鉄鋼業、重油燃焼、廃棄物焼却の寄与率はそれぞれ5%以下であった。

(4) 15成分の重量濃度を因子分析したところ、4因子を抽出・同定することができた。F1因子はディーゼル車、二次生成および廃棄物焼却と高濃度現象を、F2

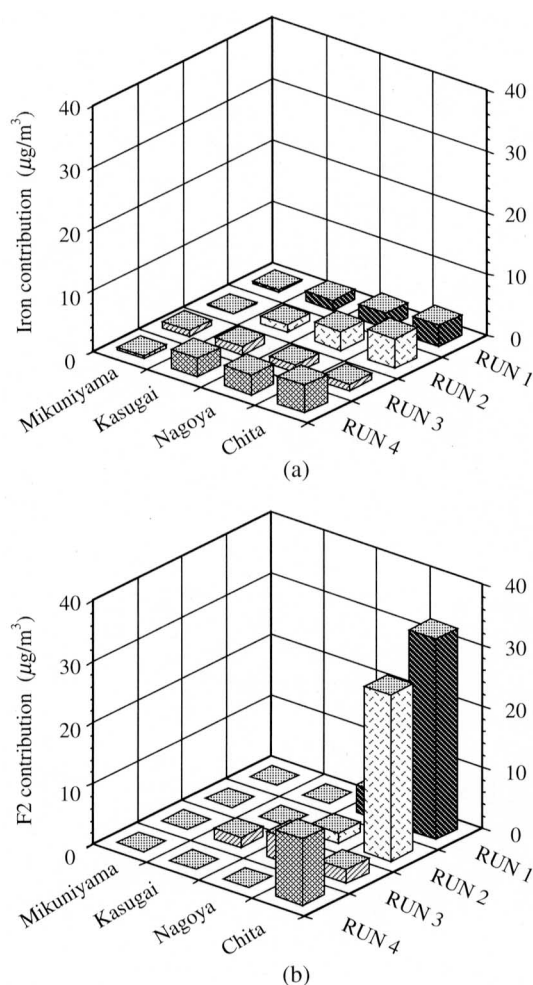


Fig. 11 Change of "iron" contribution calculated (a) by CEB method, and (b) by factor analysis.

Table 6 Average contributions for each emission source type by factor analysis (FA) and CEB method.

| Source    | CEB  | (unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) |      |
|-----------|------|-----------------------------------|------|
|           |      | Factor                            | FA   |
| Diesel    | 17.4 | F1                                | 21.2 |
| Refuse    | 0.9  |                                   |      |
| Secondary | 12.6 |                                   |      |
| Iron      | 2.1  | F2                                | 3.9  |
| Heavy oil | 1.3  | F3                                | 8.6  |
| Soil      | 6.5  | F4                                | 20.6 |
| Sea salt  | 0.8  |                                   |      |
| Unknown   | 12.8 |                                   |      |

は鉄鋼業および知多の地域性を, F3は重油燃焼と $\text{SO}_4^{2-}$ 関与の二次生成粒子を, F4は土壌粒子と海塩粒子を表していると考える。

(5) 因子分析法は発生源データの収集ができない地域の発生源の特徴を把握するには適しているが, 寄与濃度を定量的に議論するには因子の同定に不確定さが残るため慎重を要する。CEB法は発生源データの質に寄与濃度の精度が強く依存している。主な発生源種類別に排出粒子の分析データの蓄積が重要と考える。

## 参 考 文 献

- 1) Friedlander, S. K. : "Chemical Element Balances and Identification of Air Pollution Sources", Environ. Sci. Tech., 7-3(1973), 235
- 2) 溝畑朗, 真室哲雄 : "堺における大気浮遊粒子状物質中の諸元素の発生源の同定(I)", 大気汚染学会誌, 15-5(1980), 198
- 3) Watson, J. G., et al. : "The Effect Variance Weighting for Least Squares Calculations Applied to the Mass Balance Receptor Model", Atmos. Environ., 18-7(1984), 1347
- 4) Hopke, P. K., et al. : "The Use of Multivariate Analysis to Identify Sources of Selected Elements in the Boston Urban Aerosol", ibid, 10(1976), 1015
- 5) Gatz, D. F. : "Identification of Aerosol Sources in the St. Louis Area Using Factor Analysis", J. Appl. Meteorol., 17(1978), 600
- 6) Liou, P. J., et al. : "The Effect of Sampling Duration on the Ability to Resolve Source Types Using Factor Analysis", Atmos. Environ., 23-11(1989), 239
- 7) 日本の大気汚染状況, 環境庁大気保全局大気規制課監修, (1992), 228, ぎょうせい
- 8) 愛知県統計年鑑, (1990), 11, 愛知県統計協会
- 9) 溝畑朗 : "粒子状物質汚染における自動車の寄与", 26回大気汚染学会講演要旨集, 26(1985), 133
- 10) 真室哲雄, 他2名 : "ボイラより放出される浮遊粒子の元素組成", 大気汚染学会誌, 14(1979), 296
- 11) 真室哲雄, 他2名 : "都市廃棄物焼却炉より放出される浮遊粒子の元素組成", 大気汚染学会誌, 14(1979), 190
- 12) 真室哲雄, 他2名 : "鉄鋼業より放出される浮遊粒子の元素組成", 大気汚染学会誌, 15(1979), 69
- 13) 飯豊修司 : "固定発生源から排出されるダスト中の粒子状炭素", 25回大気汚染学会講演要旨集, 25(1984), 600
- 14) 柴田幸雄, 他6名 : "固定発生源から排出されるばいじんの成分組成について", 川崎市公害研究所年報, 11(1984), 59
- 15) 飯豊修司 : "発生源別炭素成分分析とそのCMB法への応用", 28回大気汚染学会講演要旨集, 28(1987), 146

- 16) 奥野忠一 : 多変量解析, (1972), 334, 日科技連
- 17) Thurston, G. D. and Ito, K. : "The Relationship between the Chemical Mass Balance (CMB) and Absolute Principal Component Score (APCS) Receptor Model", 84th Annual Meeting & Exhibition, Vancouver, British Columbia, (1991), Paper 91-82.8
- 18) 海塩粒子とNaに関する解析はKarasawa, M. and Kogiso, T. : "Characterization of SPM Samples Collected before and after Typhoon Passage", Proc. Int. Symp. of Univ. of Osaka Prefect. on Global Amenity, (1992), 172
- 19) Okamoto, S., et al. : "A Factor Analysis -Multiple Regression Model for Source Apportionment of Suspended Particulate Matter", Atmos. Environ., 24A-8(1990), 2089

## 著 者 紹 介



唐澤正宜 Masayoshi Karasawa

生年 : 1958年。

所属 : 反応解析研究室。

分野 : 大気エアロゾルに関する研究。

学会等 : 日本エアロゾル学会, 大気汚染研究協会会員。



水田 均 Hitoshi Mizuta

生年 : 1940年。

所属 : 化学分析研究室。

分野 : 化学分析法による無機元素の定量分析。

学会等 : 分析化学会会員。



川合祐三 Yuzo Kawai

生年 : 1946年。

所属 : 化学分析研究室。

分野 : 各種材料中の無機元素の分析。



伊藤 宏 Hiroshi Ito

生年 : 1953年。

所属 : 化学分析研究室。

分野 : 化学分析。

学会等 : 日本分析化学会会員。



小木曾毅 Takeshi Kogiso

生年 : 1940年。

所属 : 反応解析研究室。

分野 : 大気科学。

学会等 : 日本化学会, 大気汚染研究協会会員。