

## 2.5. 発生源別寄与濃度の推定（レセプターモデル）

大気汚染物質制御の最適政策を展開するために汚染質の発生源寄与濃度の把握が必須であり、いろいろなモデルを用いて推定される。その代表的なアプローチは発生源あるいは拡散モデルと呼ばれるものとレセプターモデルである。両者の主な相違は解析の出発点である。シミュレーションモデルでは発生源インベントリから出発し、汚染質の輸送と変質をシミュレートして最終地点での大気質への影響を推定する。米国 EPA によるシミュレーションモデルによる計算コードに CMAQ (Community Multiscale Air-Quality) があり (ByunとChing (1999))、大気の反応性、輸送、汚染質の沈着などのシミュレーションに広く利用されている。他方、レセプターモデルの出発点は環境大気の測定であり、そこから逆に辿って発生源寄与濃度が推定される。

環境庁の浮遊粒子状物質検討会の報告書において、浮遊粒子状物質(SPM)に関する調査研究のために、環境での測定結果から観測地点（レセプター）での発生源寄与を同定する手法として CMB (Chemical Mass Balance) 法が提示された (財団法人日本環境衛生センター (1987))。また、米国では EPA が行ったレセプターモデルに関する広範な検討結果が報告され (StevensとPace (1984)、Henryら (1984)、Currieら (1984a)、Johnsonら (1984)、Dzubayら (1984)、Gordonら (1984))、また、ロサンゼルス地域の大气粒子制御の方策が示され、レセプターモデルに基づくものがコスト面でも優位性があるとされた (Harleyら (1989))。更に、PM<sub>2.5</sub> の新環境基準達成に向け Watsonら (Watson (1979)、Watsonら (1984)) によって開発されたソフトウェア CMB7 (U.S. EPA Office of Air Quality Planning and Standards (1990))、それに続く CMB8 (U.S. EPA Office of Air Quality Planning and Standards (2001)) とその使用手引が提供され、広く発生源寄与の定量評価に利用されている。 (ChowとWatson (2002))。

レセプターモデルは CMB モデルと多変量モデルに大別される。CMB モデルでは、発生源プロファイルと呼ばれる発生源粒子の化学成分データが必要である。この発生源プロファイルを利用することによって 1 組の環境測定データによっても簡便に発生源寄与を推定できる。しかし、対象地域での主要な発生源とその代表的な発生源プロファイルを必要とすることは、CMB 法の大きな短所である。これに対して、多変量モデルでは、多数個の環境測定データを統計的に解析処理して、主要発生源数とそれら発生源プロファイル及び寄与濃度を同時に導出しようとするものである。近年、PaateroとTapper (1994) によって開発されたモデル PMF/PMF2 (Positive Matrix Factorization)、ME (Multilinear Engine) 及び PMF3 (3-dimensional PMF) が、Henryら (1994) の開発した Unmix とともに、EPA の支援を得て発生源寄与解析ツールとして急速に普及している。以下では、これらレセプターモデルによる PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の推定法に関する知見を整理する。

### 2.5.1. レセプターモデルの原理

大気粒子の発生源同定のためのレセプターモデルの基本概念は簡単な質量保存の考えで

ある。すなわち、 $p$  個の発生源が存在し、それらから排出された一次粒子で質量の除去や生成を引き起こす相互作用がないとすると、観測地点での大気粒子濃度  $C$  はそれぞれの発生源からの寄与濃度  $S_j$  の線形和からなる。

$$C = \sum_{j=1}^p S_j \quad (1)$$

同様に、大気粒子の成分  $i$  の質量濃度  $C_i$  は次のようになる。

$$C_i = \sum_{j=1}^p \alpha_{ij} a_{ij} S_j \quad (2)$$

ここで、 $a_{ij}$  は発生源  $j$  からの排出粒子に含まれる成分  $i$  の含有濃度、項  $\alpha_{ij}$  はフラクシオネーション係数と呼ばれるもので、成分  $i$  の発生源  $j$  と観測地点間での変化率である。大部分の化学成分について、フラクシオネーション係数の値は 1 とされるが、揮発性に富み一部が気相にあつたり、大気中で化学反応を起こすようなものでは 1 でなくなる。解析では 1 と見なせる成分を選ぶことが一般的であるが、大気中での反応に伴う係数値を把握し二次生成硝酸塩の寄与を推定する試みもある (Sattler と Liljestrand (2005))。

レセプターモデルは観測データから寄与濃度  $S_j$  を推定することであり、前述の通り 1 組の観測データを取り扱う CMB モデルと、多数組の観測データを取り扱う多変量モデルとがある。また、CMB モデルでは発生源に関して十分な知見があることを前提としている。即ち、発生源数  $p$  とそれぞれの発生源粒子の成分含有濃度 (発生源プロファイル) が既知であることが求められる。他方、多変量モデルでは多数組の観測データを解析対象とし発生源の寄与濃度を推定する。発生源に関する十分な知見なしで、適切な発生源数を決定し、それぞれの発生源に対して物理的に意味のある発生源プロファイルとその寄与濃度の導出を試みる。これは極めて魅力的であるが、その算法はまだ確立されておらず、観測データに応じた試行錯誤が必要である。

一般に観測データには様々な誤差を伴い、この誤差を考慮して式(2)を行列表示すると次式のようになる。

$$C_i = A_{ij} S_j + E_i \quad (3)$$

ここで、 $C_i$  は化学成分測定値ベクトル、 $A_{ij}$  は発生源プロファイル行列、 $S_j$  は発生源寄与濃度ベクトル、 $E_i$  は測定に伴う誤差ベクトルである。

レセプターモデルでは式(3)から発生源寄与濃度を導出するが、測定に伴う誤差をどのように評価して取り扱うかが最大の課題である。また、解析に利用できる観測データに関する発生源情報の多少によって、CMB、MLR (Multiple Linear Regression)、PCA (Principal

Component Analysis)、TTFA (Target Transformation Factor Analysis)、PMF、Unmix など、様々な解析法が発生源寄与濃度推定に応用されている。

大気粒子の化学成分は、炭素成分、水可溶性イオン、これら以外の主成分元素でほぼ大略が説明できる。現実にはフィルタ秤量で測定される PM<sub>2.5</sub> の質量濃度が分析された主要な化学成分濃度で説明できるか否かを確認することは、秤量及び成分分析の精度管理上も必要である。

## 2.5.2. CMB モデル

レセプターモデルの中で最も広く用いられているのは CMB である (Cooperと Watson (1980))。これは歴史的には CEB (Chemical Element Balance) と呼ばれたものである (Friedlander (1973)) が、化学成分濃度を大気粒子の質量濃度寄与同定に利用するという意味から、一般的に CMB と呼ばれるようになった。

CMB の基本概念は、観測地点で採取した大気粒子試料を分析して得られる化学成分測定データを利用して、主要発生源の寄与濃度を推定するもので、主要発生源粒子の化学成分濃度パターン (発生源プロファイル) が特徴的であることに着目したものである。主要な発生源の排出粒子について、多数の化学成分濃度を正確に把握できると、環境中で観測される大気粒子の化学成分濃度は、式 (2) で表されるように、これらの発生源粒子の化学成分濃度パターンを重率  $S_j$  で重ね合わせたものになる。

重率  $S_j$  はある発生源  $j$  からの排出粒子の寄与濃度である。測定された化学成分種の数  $n$  が発生源数と同数以上であると、原理的には式 (2) の連立方程式を解いてそれぞれの発生源の質量寄与濃度を求めることができる。歴史的にはこれらの解析には、指標元素法 (Tracer element method)、線形計画法 (Linear programming method)、最小自乗法 (Ordinary linear least-squares method)、有効分散最小自乗法 (Effective variance least-squares method) などが利用されてきた (Hopke (1985))。環境大気粒子の成分濃度測定値のみならず発生源プロファイル・データにも誤差を伴うので、計算に際してはこれら両方の誤差を考慮する必要があり、近年では有効分散最小自乗法が主に用いられる。

有効分散最小自乗法は、それぞれの化学成分に発生源プロファイル・データおよび環境濃度測定データの精度に比例した有効分散を重率にとる重み付き最小自乗法である。すなわち、次の関数  $\chi^2$  を最小にする  $S_j$  を繰り返し計算によって求める。

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\left( C_i - \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j \right)^2}{V_i} \quad (4)$$

ここで、有効分散  $V_i$  は次式で定義され、 $\sigma_{ci}$  は成分  $i$  の測定に伴う誤差、 $\sigma_{ajl}$  は  $a_{ij}$  の測定に伴う誤差である。

$$V_i = \sigma_{C_i}^2 + \sum_{j=1}^p \sigma_{a_{ij}}^2 S_j^2 \quad (5)$$

CMB法では、観測データから対象地域の主要発生源と解析計算に利用する指標成分を選定する必要があり、この選択が結果を決定づける。主要発生源は地域に特徴的なものが選ばれるのは当然である。それらの指標成分としては、選ばれた発生源に特徴的であり相対的に多く含まれるものが選ばれる。客観的な指標成分選定の指標となる統計量が示されている (ChengとHopke (1989))。特に主要発生源の選択によっては、選ばれた発生源からの寄与濃度は観測された質量濃度を100%説明することができなくなる。

推定される発生源寄与濃度は少なくとも負であっては物理的に意味をなさない。現実には、データの測定誤差や発生源プロファイルの類似性のために、しばしば負の値が得られることがある。このために、解が負にならないようにする拘束条件下で発生源寄与濃度が解析される。米国EPAがCMB法による解析ツールとして提供しているソフトウェアCMB7、CMB8では、この拘束条件下で有効分散最小自乗法を算法として発生源寄与濃度が推定される。最小自乗適合の良否は、計算結果のF値、 $\chi^2$ 値、 $R^2$ などの指標とそれぞれの目標値によって判定される。特に選ばれた主要発生源の寄与濃度の合計が観測濃度の80~120%を説明することが目標値とされている。

EPAでは発生源プロファイルは、1)固定発生源、2)移動発生源、3)植物燃焼、4)地殻物質、5)海洋粒子、6)二次生成粒子、7)その他(不明分)に大別され、それぞれは具体的に次のような発生源である。

- 固定発生源：天然ガス、石炭、石油等の化石燃料燃焼ボイラ、廃棄物焼却炉、鉄・非鉄金属精錬所、焼結炉、セメント焼成炉など
- 移動発生源：ディーゼル車やガソリン車の排気、タイヤ摩耗塵
- 植物燃焼：薪木材燃焼、肉料理、野火・森林火災、農業廃棄物燃焼など
- 地殻物質：土壌、石灰、道路粉塵、建設粉塵など
- 二次生成粒子： $(NH_4)_2SO_4$ 、 $NH_4NO_3$ 、有機物など

最小自乗適合に用いられる指標成分は、元素 (Al~U)、イオン ( $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $NH_4^+$ 、 $Cl^-$ 、 $K^+$ 、 $Na^+$ )、炭素 (OC、EC) とともに有機化合物 (Schauerら (1996)) も選ばれる。

EPAの解析ソフトウェアを利用して、CMB法による $PM_{2.5}$ の発生源寄与濃度の推定は多くの地域で行われている。

IMS95 (Integrated Monitoring Study 95) では $PM_{2.5}$ が高濃度であるカリフォルニア州中央部の San Joaquin Valley に配された多数地点での観測データが解析され、主要な発生源寄与濃度が明らかにされた (Maglianoら (1999)、SchauerとCass (2000))。

Glen Cassのグループは指標成分に有機化合物を用いて詳細な発生源同定を試みている。

ロサンゼルスなどの南カリフォルニア地域での観測データに対して、指標成分として PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) をはじめとして微小粒子に含まれる多数の有機化合物を用いた。この結果、ディーゼルとガソリン車排気を区別し、更に年平均値では有機物の約 85% が一次粒子発生源に由来すると推定された (Schauerら (1996))。同様にカリフォルニア州 SanJoaquinValley での観測データについては、ディーゼルとガソリン車排気の区別とともに、肉料理、木材燃焼の硬軟材の区別等、詳細に燃焼起源を区別した寄与濃度が推定された (Schauer と Cass (2000))。また、アトランタの Supersite で観測された 56 日間の 24 時間採取試料について、31 種の有機物を同定し、これらと EC、Al 及び Si を指標成分として解析した結果、OC の主要な発生源は、夏季の平均で肉料理 (36%)、ガソリン車排気 (21%)、ディーゼル排気 (20%)、また、冬季では木材燃焼 (50%)、ガソリン車排気 (33%)、肉料理 (5%)、ディーゼル排気 (4%) と推定された (Zhengら (2007))。一次発生源と二次生成イオンを含めると、夏季では PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の 86±13%、また冬季では 112±15% が説明されたことになる。

Subramanianら (2006) はピッツバーグにおける自動車排気の OC や PM<sub>2.5</sub> 質量への寄与濃度を環境大気中の分子マーカーデータに CMB 法を適用して推定した。ガソリン車とディーゼルの発生源プロファイルを慎重に選んで解析した結果、冬季では自動車由来の OC はガソリン車が、他方夏季ではディーゼルが支配的となったが、夏季の結果は環境測定の結果と矛盾した。この要因は指標成分として選ばれたマーカーの濃度が季節によって変動するか、夏季に光化学反応に伴って減少するためとされた。

伝統的に CMB 法では大気粒子の移流・拡散仮定でのフラクシヨネーションの扱いを避けてきたが、硝酸塩等の二次生成粒子は PM<sub>2.5</sub> の主要成分であり、二次生成粒子を取り扱う必要がある。Sattler と Liljestrand (2005) は定常状態での移流拡散解に基づいて計算された枯渇因子 (depletion factors) を導入し、フラクシヨネーションが扱える CMB 法を開発し、ロサンゼルス地域での交通に伴う発生源の同定に適用した。フラクシヨネーションを考慮した発生源プロファイルを用いることによって、二次生成硝酸塩及びアンモニアの同定率が 10 数倍と劇的に改善された。

視程研究に関する PM<sub>2.5</sub> 質量と成分観測データの解析では、Watson らがコロラド州 Mt.Zirkel Wilderness Area での調査研究 (Watsonら (1996)) 及び NFRAQS (Northern Front Range Air Quality Study) で得られたデータ (Watsonら (1998)) について、発生源寄与濃度を推定している。特に後者では指標成分に多数の有機物を採用して、ガソリン車の運転状況に対応した寄与濃度の相違を示し、その有効性を実証している。また最近では森林火災との関係でモンタナ州 Missoula Valley での調査で主要発生源寄与濃度の季節変化が明らかにされている (Ward と Smith (2005))。隣国カナダでも Lowenthalら (1997) が視程との関係を明らかにするために発生源寄与濃度の推定を行っている。いずれも PM<sub>2.5</sub> の質量濃度が 10µg/m<sup>3</sup> 前後の低濃度地域を対象としたものである。

米国内以外にもオーストラリア (Chanら (1999))、カナダ (Brookら (2000))、メキシコ

(Vegaら (1997))、チェコ (Pintoら (1998))、南アフリカ (Engelbrechtら (2002))、韓国 (Parkら (2001a)、Parkら (2001b))、台湾 (Chenら (1997)、Chenら (2001))、中国 (Zhengら (2005))と多くの地域での調査研究に応用されている。

CMB 法は  $PM_{2.5}$  以外の大気粒子、VOC 発生源などへの応用例も多数報告されている (ChowとWatson (2002)、Watsonら (2001))。

### 2.5.3. 多変量モデル

#### 2.5.3.1. 因子分析 (FA、Factor analysis)

CMB の場合と違って、FA は、解析に先立って発生源数やその成分組成に関する知見を必要としない。多数組のデータセットから因子と呼ばれる化学成分のグループを求め、データの示す変動の大部分を説明できる最小の因子数を見つけ出すことができる。多くの研究で PCA が汚染発生源プロファイルの同定と推定に応用されてきた (ThurstonとSpengler (1985)、SweetとVermette (1992)、Daiseyら (1994))。PCA で得られた因子から発生源プロファイルと寄与濃度を定量化する APCS (Absolute Principal Component Scores) 法は、ThurstonとSpengler (1985)によって最初にボストンの大気粒子の発生源同定に応用され、南西の風によってこの地域にもたらされる S が 1,000km も離れた米国中西部の石炭燃焼に起因することが明らかにされた。また、最近でも Jeonら (2001)は大気粒子発生源の解析に PCA を利用している。

#### 2.5.3.2. 多重線形回帰 (MLR)

MLR は、FA ほど複雑ではない多変量解析法の一つである。CMB と同様、MLR は最小自乗適合を基礎にしている。この方法では指標として発生源あるいは発生源グループを決定づける成分を必要とし、試料中の指標存在量がレセプターでの発生源強度に比例すると仮定する。MLR は Kneipら (1974)、Kleinmanら (1980)及び Dzubayら (1988)によって応用され、良好な結果が得られた。例えば、Dzubayら (1988)は自動車排気粒子の Pb と広域硫酸塩粒子の S を指標に選んで解析し、自動車排気粒子中の Pb 濃度がガソリン無鉛化の進捗の結果、大幅に減少していることを示した。また、広域に移流拡散する硫酸塩粒子中の S 含有濃度は、化学等量的に予測される値より少し小さく、広域硫酸塩粒子には、水や炭素成分が含まれることを示唆した。MLR は PCA とともに用いられて、発生源同定に活用されることが多い (DaiseyとKneip (1981)、Morandiら (1987)、HooperとPeters (1989)、Okamotoら (1990))。

#### 2.5.3.3. TTFA

TTFA は FA モデルの一種であり、大気粒子の発生源同定に応用できる優れた方法である。TTFA の目的は、化学成分濃度観測データとともに、若干の先験的情報を併用して、発生源数とそれらの化学成分に関して、可能な限り多くの情報を抽出することであり、その応

用は Hopke ら (Hopke ら (1980)、Alpert と Hopke (1980)、Hopke (1981)) や、彼らとは独立に Henry (Henry (1977a)、Henry (1977b)) によって行われた。

TTFA と通常の FA の相違は、用いられる相関行列が通常の FA の場合は平均値についてであるのに対して、TTFA では絶対値について計算され、所謂 R モードと呼ばれる相関行列を用いることである (Hwang ら (1984))。この相関行列の固有値などを評価して、データに最も適切な因子数を決定すると、数学的には発生源プロファイルに相当する因子行列とその発生源寄与濃度に相当するベクトルが導出できる。得られた因子行列とベクトルから推測された標的となる発生源プロファイルを出発点として、座標回転と最小自乗法によって、物理的に意味のある発生源プロファイルと寄与濃度が算出される。

Chang ら (1988) は、TTFA をセントルイスにおける発生源プロファイルを抽出するのに使い、MLR では無視された新たな発生源因子を抽出することができた。Mizohata ら (1995) は自動車トンネル内で測定した大気粒子の粒径範囲別観測データを TTFA で解析し、自動車排気粒子、道路粉じん及びブレーキ摩耗じんの発生源プロファイルを導出した。また、TTFA の概念が自動車トンネルでの調査で発生源プロファイルの導出に応用されている (Schauer ら (2006))。

#### 2.5.3.4. PMF 及び Unmix

先端的なレセプターモデルの 1 つが PMF である (Paatero と Tapper (1994))。次式 (6) で  $x_{ij}$  は観測データに含まれる  $i$  番目の試料を測定して得られた  $j$  番目の成分の濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、 $g_{ik}$  は  $k$  番目の発生源から  $i$  番目の試料への寄与濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、 $f_{kj}$  は  $k$  番目の発生源の  $j$  番目の成分含有率 ( $\mu\text{g}/\mu\text{g}$ ) を表す。CMB モデルでは、既知の  $x_{ij}$  及び  $f_{kj}$  から有効分散を重率として最小自乗法で寄与濃度  $g_{ik}$  が求められるが、PMF では先験的な  $f_{kj}$  に関する知見を利用しないで、無数にある式 (6) の解から 1 対の行列  $g$  と  $f$  の組み合わせを選び出す。

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} \quad (6)$$

即ち、次式 (7) の  $Q(\mathbf{E})$  を最小にする  $f$  及び  $g$  を導出する。この時、各要素は少なくとも負の値にならない束縛条件下で解が求められる。

$$Q(\mathbf{E}) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left( \frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2, \quad e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} \quad (7)$$

ここで、 $u_{ij}$  は  $i$  番目の試料の  $j$  番目の成分濃度に対して見積もられた誤差である。

測定された  $\text{PM}_{2.5}$  濃度と得られた  $g$  とから、回帰解析によってスケーリング係数  $S_k$  が求

められる。得られた  $S_k$  を使って式 (6) は次のように書き換えられる。

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p (s_k g_{ik}) (f_{kj} / s_k) \quad (8)$$

統計的な解析に適した  $PM_{2.5}$  の観測データは、長期間観測が続けられている IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) ネットワーク、新しく始められた STN (Speciation Trend Network)、また特徴的な地域で行われた Supersite での観測によって得られ、PMF を適用した解析が Hopke らのグループによって行われている (Ramadanら (2000)、Polissarら (2001)、Songら (2001)、Kimら (2003a))。

$PM_{2.5}$  の発生源同定に PMF を適用する場合には、特に自動車排気に関係した炭素成分の発生源及びそれらの発生源寄与濃度を明確に導出することが求められる。より詳細な情報を解析データに加えることは、特に類似した発生源プロファイルの発生源を区別するためには有効である。炭素成分を単に全炭素と黒色炭素あるいは OC と EC として PMF 解析に供した場合、必ずしも炭素成分の発生源を十分に区別しなかった (Polissarら (2001)、Songら (2001)、Kimら (2003a)、Kimら (2003c))。自動車排気粒子の主成分は炭素成分であるが、ディーゼルとガソリン車では熱分離された炭素成分フラクションの存在比が異なっている (Watsonら (1994)、Lowenthalら (1994))。炭素成分分析は IMPROVE 法と呼ばれる分析手順で行われ、熱分離温度毎に OC は 4 区分と炭化区分、EC は 3 区分の計 8 フラクションの濃度が分析される (Chow ら (1993)、Chow ら (2001))。このことに着目して、Kim ら (Maykutら (2003)、Kim と Hopke (2004)) は IMPROVE 法で熱分離分析された炭素成分濃度を解析データに加えて PMF で解析し、自動車排気粒子をディーゼルとガソリン車とに明確に区別して同定できることを示した。

一般に FA では観測データの時間分解能が向上すると抽出される因子数は多くなる。多数組の観測データを扱っても同様の事が言え、より寄与の小さい発生源因子まで抽出可能となる。しかし PMF で抽出される発生源因子がすべて観測地点近傍の発生源で理解できるとは限らず、硫酸塩のように遠方の発生源からの影響を示唆するものもある。また、少なくとも PMF では発生源位置を同定する情報は得られない。FA では粒子の化学成分データとともに気象因子データも同時に解析データとして利用でき、よりよい解を導くために風向などの気象情報を加えて解析することは極めて有用である (Kimら (2003b))。Hopke らは観測地点近傍の発生源位置に関する情報を得るために CPF (Conditional Probability Function) 解析 (Kim と Hopke (2004)) を導入し、抽出された発生源因子をそれらの発生源位置と関係づけて推定結果の妥当性を検討している。CPF 解析では、それぞれの発生源因子の寄与濃度が上位 10% の場合の風向の頻度分布が得られ、発生源の位置情報として (Kim と Hopke (2004)、Hwang と Hopke (2006))。

より遠方を対象として PSCF (Potential Source Contribution Function) 解析が導入され、



PMFとPSCFとの組み合わせで、遠方の発生源の位置と関係づけて推定される。

Polissarら(2001)は東部海岸のバーモント州 Underhill で1988~1995年のIMPROVE観測で得られたPMデータをPMFで解析し11因子を抽出した。これらの6因子については、木材燃焼、石炭燃焼、石油燃焼、石炭燃焼排出物と光化学生成硫酸塩、金属製造と廃棄物焼却、自動車排気と明確に発生源が同定された。残る5因子に対する発生源を同定するために粒子データと気塊の後方軌跡とを関係づけるPSCF(Potential Source Contribution Function)解析が行われ、遠方の発源地域が同定された。PMFにPSCFを組み合わせることによって、発生源とそれらの位置を同定できることが示され、ニューヨーク州南西部のStocktonや北部のPotsdam(Liuら(2003))、最近のUnderhillでの再解析(Gaoら(2006))に利用されている。また、同様にトロントでの観測データのPMF解析で得られた発生源因子を後方軌跡解析の結果と関係づけて説明している(Leeら(2003))。

EPAではPM<sub>2.5</sub>の規制導入に伴ってSTNを整備し、都市域での大気粒子の性状把握に努めている。このSTNサイトであるカリフォルニア州SanJoseの4th Street及びJackson Streetの2地点で2000年2月から2005年2月までに得られた試料の分析結果がPMFで解析され、発生源とそれらの寄与濃度が推定された(HwangとHopke(2006))。SanJoseサイトは最初4th Streetでスタートしたが2002年の中旬に1kmほど離れたJackson Streetに移設された。この例では、木材燃焼、二次生成硝酸塩、二次生成硫酸塩、新鮮な海塩粒子と古い海塩粒子、ガソリン車、道路粉じん、ディーゼル及びNiに関係した工場の9発生源粒子のプロファイルと寄与濃度が導出された。CPF解析によって、寄与濃度と風向との関係も明らかにされた。両地点間の寄与濃度を比較した結果、このような近距離の移設では同定された発生源の種類にはほとんど影響がなかったが、PMFで得られた寄与濃度には若干の差異が見られた。

米国以外の地域でも発生源寄与推定に応用されている(Xieら(1999)、Leeら(1999)、Chueintaraら(2000)、Songら(2006))。また、PMFとCMB等との比較がされ、PMF解析の信頼性や有用性が検討されている(Maykutら(2003)、Poirotら(2001)、XieとBerkowitz(2006)、LiangとFairley(2006)、Songら(2006)、Paateroら(2005)、Henry(2005)、Henry(2003)、Henryら(1994)、Mukerjeeら(2004)、LarsenとBaker(2003)、Liangら(2006))。AMS(Aerosol mass spectrometer)で得られたデータの解析にも応用され、有機粒子の発生源同定も可能であることが示された(Zhangら(2005))。最近ではHopkeのグループ以外の研究者による報告もみられる(Brownら(2007))。

Lewisら(2003)はUnmixレセプターモデルをフェニックスで得られた3年間のPM<sub>2.5</sub>データの解析に適用して、都市大気粒子の分野での有用性を初めて示した。ほぼ同じデータの解析によって得られたPMFでの結果(Ramadanら(2000))と比較して、ディーゼル排気粒子を除く4発生源(ガソリン車、二次生成硫酸塩、土壌性粒子、植物焼却)についてはほぼ一致する結果を得たが、SEM(Scanning Electron Microscopy)によって存在が示唆された寄与の小さい発生源(海塩粒子、銅精錬、鉄鋳物、フライアッシュ)については定量できな

った。また、ピッツバーグでの発生源同定 (Andersonら (2006)) にも利用されているが PMF ほどは多くない。

Unmix ではいろいろなアルゴリズムを駆使して発生源と寄与濃度が推定される。例えば幾何学的な表現を利用した自己モデル曲線分析アルゴリズム (Henry (1997)) によって、PMF とは別の解が求められるが、選ばれた成分に依存するとされる。また、PCA を利用したアルゴリズム NUMFACT では因子数が推定できる (Henry ら (1999))。これらで得られる知見は PMF の応用に利用できる。Henry はこの分野の算法の開発に取り組んでいる (Henry (2005)、Henry (2003)、Henry (2002)、Henry ら (1999)、Kim と Henry (1999)、Kim と Henry (2000))。

#### 2.5.4. マス(バランス)クロージャーモデル

米国 EPA は PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の標準測定法 (FRM ; Federal Reference Method) を規定している (40 C.F.R. Part 51 and the EPA Quality Assurance Manual )。この FRM にしたがって測定される PM<sub>2.5</sub> 質量濃度に対して、米国環境大気質基準 (NAAQS) が決められている。しかし、大気粒子の特性を理解するためには、その質量濃度だけでは十分でない。マス(バランス)クロージャーモデルは、秤量による質量濃度をその主要化学成分濃度から再構築された濃度によって秤量質量濃度を説明しようとするものである。

PM<sub>2.5</sub> は数百の成分が混ざり合っていて、それぞれを測定することは困難である。そのため、ここ 20 年以上の間、PM<sub>2.5</sub> 成分はイオン、OC 及び EC、及び土壌性粒子の 3 主要成分類によって説明されている。特に IMPROVE ネットワークでは、1988 年から IMPROVE フィルタサンプラを用いて PM<sub>2.5</sub> の 24 時間連続捕集が週 2 回のペースで続けられていて、得られた試料の化学分析データから PM<sub>2.5</sub> の再構築濃度は次のように計算される。

$$\text{PM}_{2.5} \text{ Mass} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 1.4 \text{ OC} + \text{EC} + \text{Soil} \quad (9)$$

ここで、PM<sub>2.5</sub> に相当する土壌性粒子濃度(Soil)は、地殻の主要元素の酸化物の和として計算されるが、含水の寄与も考慮された次の係数を用いた次式で計算される。

$$\text{Soil} = 2.2 \text{ Al} + 2.49 \text{ Si} + 1.63 \text{ Ca} + 2.42 \text{ Fe} + 1.94 \text{ Ti} \quad (10)$$

LowenthalとKumar (2003)は IMPROVE ネットワークで観測された 1988 年から 1999 年のデータを解析し、観測時間が 50 月以下の地点を除く 59 地点について、月平均の再構築質量濃度と秤量による質量濃度の比である RM 比を比較した結果、すべての観測データで RM 比は 1 以下であった。RM 比の範囲は 0.61 から 0.98 であり、全平均で 0.88 と 12% の過小評価であった。IMPROVE の再構築質量濃度には Na、Cl、NO<sup>2-</sup> 及び微量金属元素が含まれないので、これらを加えて計算すると、RM 比は平均 3% 増加した。また、0.62 から 0.92