

3. レセプターモデル

3.1. はじめに

PM_{2.5}の主要な発生源を同定し、それらの寄与を定量的に導き出すことは、より効果的なPM_{2.5}の低減策を立案していくうえで極めて重要である。特に、PM_{2.5}の主要成分のひとつであるOA成分は、他の無機エアロゾル成分に比べて未解明な部分が多く、その発生源解明は国内外の大気エアロゾル研究において主要なテーマに位置付けられている。発生源寄与の推定を可能とする数理的アプローチは、フォワードモデルとレセプターモデルに大別される。前者については5章の詳説に委ね、本章ではレセプターモデルに焦点を絞り、OAの発生源解析を目的とした研究事例を概観しつつ、解析手法の理論、特徴、課題等を整理していく。

3.2. レセプターモデルの仕組みと特徴

レセプターモデルでは、ある観測点（レセプター）におけるPM_{2.5}の成分濃度データを基に、影響を及ぼしたであろう各種発生源の寄与を統計的に推定する。発生源に関する予見の要否から、レセプターモデルは更に2つのタイプに分類される。レセプターに影響を与える発生源の種別（セクター）および排出物の化学組成（発生源プロファイル）に関する予見が必要な手法としては、トレーサー法やCMB法が、発生源に関する予見が不要な手法としては、主成分分析（PCA）やPMF法などが代表例である。既報（環境省, 2013）と重複する内容を含むが、本節ではOAを対象とした発生源解析に特に適用事例の多いCMB法およびPMF法について、以下にモデルの仕組みと特徴を簡単にまとめておく。なお、OA成分の発生源解明を目的とする場合、個々の発生源の指標となる分子マーカー成分に注目するため、それぞれ分子マーカー化学質量収支（MM-CMB）法、分子マーカー正値行列因子分解（MM-PMF）法と表記されることもある。

3.2.1. CMB法

CMB法は、予め準備した発生源プロファイルと1組の観測データセットをモデルに投入し、両者の質量収支から発生源寄与を推定する手法である（Watson, 1979）。CMB法では、観測点と発生源の間の物質収支は(3.2.1.)式のような質量保存式により表現される。

$$x_j = \sum_{k=1}^p c'_{jk} s_k = \sum_{k=1}^p \alpha_{jk} c_{jk} s_k \quad (3.2.1.)$$

ここで、 x_j は観測点における成分 j ($j = 1, \dots, m$)の観測濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 c'_{jk} は発生源 k ($k = 1, \dots, p$)からの排出粒子が観測点に到達したときの成分 j の含有率 (%)、 s_k は発

3. レセプターモデル

源 k が観測点に及ぼす寄与濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) である。また、 c_{jk} は発生源 k からの排出粒子に含まれる成分 j の含有率 (%) (発生源プロファイル)、 α_{jk} は発生源 k と観測点の間における成分 j の変化率 (フラクシヨネーション係数) であり、 c'_{jk} は c_{jk} に α_{jk} を乗じて導出されるものである。ただし、個々のケースについて α_{jk} を求めるのは現実には困難であることが多く、発生源と観測点の間で変化しない ($\alpha_{jk} = 1, c'_{jk} = c_{jk}$) とみなせる成分 (例えば金属元素や元素状炭素など) について方程式を立てるのが一般的である。これに残差 e_j を考慮した (3.2.2.) 式が CMB 法の一般式である。

$$x_j = \sum_{k=1}^p c_{jk} s_k + e_j \quad (3.2.2.)$$

この方程式を解く方法としては、環境濃度と発生源プロファイルの双方の分析に付随する不確かさを考慮することができる有効分散最小自乗法 (Watson *et al.*, 1984) を採用するのが一般的である。

CMB 法は、予め与えた各発生源セクターのプロファイルについて、個々に寄与濃度を定量できるパワフルなツールである。ただし、解析結果の確からしきは、モデルに投入する発生源プロファイルの確からしさに強く依存するため、個々のレセプターを代表する発生源プロファイル (site-specific source profile) を構築できるかどうか解析の成否を決めると言える。一般に発生源プロファイルは既往の論文等から引用・編纂して構築されるが、その場合、地域や年代の不一致による不確かさが常に危惧される (Wang *et al.*, 2012)。また、有機成分を解析の対象とした場合、発生源と観測点の間で組成変化が起こらないとした (3.2.2.) 式の仮定が成立しない可能性にも留意する必要がある。反応性のある化学種 (大気中で消失したり生成したりする成分) を変数とした場合、個々の発生源寄与は過小評価され不明分が増大する結果となる。レセプターにおいて観測される化学種の組成は、発生源からの距離や大気中での滞留時間に応じてエイジングした状態にあり、フレッシュな状態の組成情報である発生源プロファイルと収支計算することの妥当性については議論の対象となることが多い。

3.2.2. PMF 法

PMF 法は、多数組の観測データセットをいくつかの因子に分解する手法で、因子寄与および因子プロファイルと呼ばれる統計情報を同時に導出することができる (Paatero and Tapper, 1994)。PMF 法では、(3.2.3.) 式のような質量保存式により、観測点の成分濃度は因子寄与と因子プロファイルに分解される。

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (3.2.3.)$$

ここで、 x_{ij} は観測点における試料 i ($i = 1, \dots, n$) 中の成分 j ($j = 1, \dots, m$) の観測濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 g_{ik} は試料 i に対する因子 k ($k = 1, \dots, p$) の相対寄与 (単位なし)、 f_{kj} は因子 k の

3.2 レセプターモデルの仕組みと特徴

プロファイルにおける成分 j の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 e_{ij} は試料 i 中の成分 j の観測値とモデル化された計算値の残差である。PMF モデルでは、 x_{ij} を再現できる g_{ik} 、 f_{kj} 、および因子数 p を見出すことを目的とする。解析者はモデルに p を与え、(3.2.4.) 式で定義される Q を最小にする解 (g_{ik} および f_{kj} マトリックス) を繰り返し計算によって求める。

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (3.2.4.)$$

ここで、 u_{ij} は観測点における試料 i 中の成分 j の測定に伴う不確かさである。また、 g_{ik} および f_{kj} は共に負の値にならないように制約を受ける。

発生源に関する予見を必要とせず、レセプターにおけるデータセットのみで解析を実行することができる点が CMB 法との決定的な違いであり、PMF 法の魅力である。ただし、堅牢なモデル解を得るには比較的大きな観測データセットを投入する必要がある (Chan *et al.*, 2011)、必然的に長期間または高時間分解での観測フレームが要求される。有機マーカー成分を含まない PMF 法では、一般に OC の起源を合理的に割り当てるのが困難なことが多いが、有機マーカーを含めることによって OC を複数の因子に分解することができ、その起源を推定することが可能になる。また、CMB 法と異なり、大気中における化学種の安定性に関して解析上の制約はなく、精度よく定量できる成分であれば全てを解析に用いることができる。PMF 法では、分解された因子プロファイルに含まれる指標成分の組成情報を手掛かりに各因子の起源を推定していく。この時、因子プロファイルはエイジングした状態の組成情報であることに注意する必要がある。また、各因子は観測データセットに内在する変動要素の類似性から統計的に分解された“グループ”であり、厳密には発生源を直接的に表すものではないことに留意しておく必要がある。例えば、無機エアロゾル成分では NO_3^- と Cl^- が同一の因子に割り当てられることが多いが (Iijima and Kumagai, 2012)、これらの成分が同一の発生源に由来することを示唆しているのではなく、半揮発性という共通の物性により大気中での変動が類似していることを意味しているにすぎない。このように、ひとつの因子に複数の発生源の寄与が混在することが多く、個々の発生源寄与を定量することが困難な場合が多い。結果として、曖昧な結論になりがちである。よりよい因子分解のためには、観測時間分解能の向上、個々の発生源に指標性の高いマーカー成分の分析、風況等のデータの活用など、工夫が必要である。

3.3. レセプターモデリングにおける OA の発生源セクターと分子マーカー

OA は $\text{PM}_{2.5}$ に含まれる多種の有機化合物の総称であり、発生源は極めて多岐にわたる。排出・生成形態の視点から、OA は大気中に直接粒子として排出される POA と、ガス状前駆物質の酸化等によって大気中で粒子化する SOA に大別される。また、起源の視点から、それぞれはさらに化石燃料起源 (人為起源一次有機エアロゾル (APOA)、人為起

3. レセプターモデル

源二次有機エアロゾル (ASOA)) と生物起源 (生物起源一次有機エアロゾル (BPOA) 、BSOA) に区別される。OA を構成する化学種は極めて多様で、個々の物質濃度を網羅的に定量することは困難である。そのため、現実には限定された化学種 (個々の発生源の指標となるマーカー成分) に注目した観測が行われる。本節では、CMB 法を用いた既往研究において構築されている発生源プロファイルを概観し、代表的な発生源セクターおよびマーカー成分について整理する。なお、この知見は PMF 法によって分解される因子の解釈にも参照されるものである。

分子マーカーに注目した CMB 法 (MM-CMB 法) において構築されている発生源プロファイルを参考に、代表的な発生源セクターの分類を表 3.3.1. にまとめた (Subramanian *et al.*, 2007; Yin *et al.*, 2010; Ham and Kleeman, 2011; Miller-Schulze *et al.*, 2011; Daher *et al.*, 2012; Guo *et al.*, 2012; Perrone *et al.*, 2012) 。

それぞれの発生源セクターの指標となる分子マーカーについては既報 (環境省, 2013) に詳説されている。以下、要点のみ抜粋する。

APOA の分子マーカーとしては、PAHs、ホパン類、ステラン類、*n*-アルカンなどがあげられる。自動車排ガスのマーカーとしては、ホパン類やステラン類、PAHs、EC が用いられる (Rogge *et al.* 1993; Schauer *et al.*, 2002a; Lough *et al.*, 2007 ほか) 。ホパン類は石炭燃焼からも排出される可能性があるが、自動車排ガスのマーカーとしては C30 (17 α (H), 21 β (H)-hopane)、石炭燃焼のマーカーとしては C29 (17 α (H), 21 β (H)-horhopane) により指標性があると報告されている (He *et al.*, 2006) 。PAHs は、APOA だけでなくバイオマス

表 3.3.1. MM-CMB 法における代表的な発生源セクター分類

OA の分類		発生源セクター		文献中での表記例
大分類	小分類	大分類	小分類	
POA	APOA	自動車排ガス	ディーゼル車	diesel engines
			ガソリン車	gasoline engines
			高排出車	smoke engines
			モーターオイル	motor oil
		化石燃料燃焼	石炭燃焼	coal combustion
			天然ガス燃焼	natural gas combustion
BPOA	バイオマス燃焼 調理 植物粒子		biomass combustion	
			Cooking	
			vegetative detritus	
SOA	ASOA	トルエン由来 SOA	toluene-derived SOA	
	BSOA	イソプレン由来 SOA	isoprene-derived SOA	
		モノテルペン由来 SOA	α -pinene-derived SOA	
		セスキテルペン由来 SOA	β -caryophyllene-derived SOA	

3.3 レセプターモデリングにおける OA の発生源セクターと分子マーカー

燃焼によっても発生するため燃焼系全般のマーカーと言える。ただし、燃焼のタイプによって生成する異性体が異なるため、比に注目することにより、発生源を区別することができる (Vicente *et al.*, 2012)。*n*-アルカンは、APOA の他に植物ワックスのマーカーでもある。ただし、植物ワックスは、C27 以上の奇数炭素数の存在割合が高いのに対し、化石燃料起源は C23 や C24 などの植物ワックスよりも低級分子が主成分になることから、両者の区別は可能である。

BPOA のうち、バイオマス燃焼の分子マーカーとしてはセルロースの熱分解によって生成するレボグルコサンがもっとも多く採用されている (Simoneit *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2008; Bhat *et al.*, 2007; Wagener *et al.*, 2012 ほか)。他に、マンノサンやガラクトサンも分子マーカーとして知られている (Kourtchev *et al.*, 2011)。調理の分子マーカーとしては、肉調理から排出されるコレステロールが多く採用されている (Kleeman, 2008)。他に、オレイン酸 (C18:1)、リノール酸 (C18:2) なども報告されている (Schauer *et al.*, 1999; Schauer *et al.*, 2002b; He *et al.*, 2006)。植物粒子のうち、菌類胞子の分子マーカーとしてはマンニトールやアラビトール (Bauer *et al.*, 2008; Kourtchev *et al.*, 2005, 2008 ほか)、花粉や微生物のマーカーとしてはグルコースやフルクトースが測定されている (Graham *et al.*, 2003; Medeiros *et al.*, 2006; Kourtchev *et al.*, 2008; Wagener *et al.*, 2012 ほか)。植物性ワックスのマーカーとしては *n*-アルカンがあげられる。前述のように、*n*-アルカンは化石燃料燃焼からも排出されるが、炭素数に着目することで区別することが可能である。

SOA の分子マーカーは、いずれもスモッグチャンバー実験によってそれぞれの前駆体炭化水素から二次生成する成分を用いている (Kleindienst *et al.*, 2007)。レセプターモデルを用いた今日の研究では、ASOA の起源としてはトルエンやキシレンなどトルエンに類似の芳香族炭化水素由来であり、分子マーカーとしては一般に 2,3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸が用いられている。BSOA の起源としてはイソプレン由来、モノテルペン由来、セスキテルペン由来 SOA の 3 セクターが想定されている。イソプレン由来 SOA の分子マーカーとしては 2-メチルトリートールや 2-メチルエリトリートールなどが測定される。モノテルペン由来 SOA については、 α -ピネンを前駆体とする分子マーカーとして 3-イソプロピルグルタル酸、3-アセチルペンタン二酸、3-ヒドロキシグルタル酸、ピニン酸、ピノン酸などが用いられる。セスキテルペン由来 SOA については、 β -カリオフィレンを前駆体とする分子マーカーとして一般に β -カリオフィレン酸が測定される。

3.4. OA の発生源寄与解析の事例

3.4.1. MM-CMB 法による OA の発生源寄与解析

分子マーカーの指標性を利用した MM-CMB 法による OA の発生源寄与解析の事例は既報 (環境省, 2013) でレビューしているが、本項では最近の研究事例をいくつか加え、SOA (炭素分に対する寄与として SOC と表記する場合もある) の寄与評価の方法別に整理して概観する。

3. レセプターモデル

(a) 一次発生源に割り当てられなかった OC を二次生成と解釈する方法

Ham and Kleeman (2011) の研究では、カリフォルニア州における $PM_{0.1}$ および $PM_{1.8}$ 観測に MM-CMB 法を適用し、7 種の一次発生源 (wood burning, meat cooking, road dust, vegetative detritus, gasoline exhaust, diesel exhaust, motor oil) の寄与を推定している。 $OC_{measured}$ に対しては、Meat cooking および Diesel exhaust の寄与が比較的大きかったが、想定した 7 種の一次発生源で割り当てられた $[POC]_{CMB}$ は $OC_{measured}$ の 30% 程度であった。この結果から、割り当てられなかった $OC_{measured}$ (不明分: 70%) を SOC であろうと考察している。

Subramanian *et al.* (2007) の研究では、ペンシルバニア州での $PM_{2.5}$ 観測に MM-CMB 法を適用し、8 種の一次発生源 (diesel vehicles, gasoline vehicles, road dust, biomass combustion, cooking emissions, coke production, vegetative detritus, cigarette smoke) の寄与を推定している。夏季および冬季における $OC_{measured}$ に対する 8 種の一次発生源の寄与率は、それぞれ $27 \pm 8\%$ および $50 \pm 14\%$ と推定された。また、割り当てられなかった $OC_{measured}$ (不明分) と EC トレーサー法 (Turpin and Huntzicker, 1991a, 1991b, 1995; Strader *et al.*, 1999; Castro *et al.*, 1999; Lim and Turpin, 2002) によって推定された SOC が良い相関を示すことから、SOC は全ての季節において OC の主要な成分であると考察している。

上記の研究例では、いずれも一次発生源に割り当てられなかった $OC_{measured}$ を間接的に SOC と読み替えている。CMB 法ではモデルに投入した発生源プロファイルに対して寄与を求め、想定しなかった発生源からの寄与は全て不明分として出力される。そのため、割り当てられなかった $OC_{measured}$ には発生源プロファイルに含めなかった一次発生源の寄与が含まれている可能性がある。この場合、SOC の寄与濃度を過大評価する危険がある (Robinson *et al.* (2006))。

(b) MM-CMB 法と SOA トレーサー法を組み合わせた解析

Daher *et al.* (2012) の研究では、イタリア・ミラノにおける $PM_{2.5}$ および $PM_{2.5-10}$ 観測に MM-CMB 法を適用し、7 種の一次発生源 (wood-smoke, vegetative detritus, coal soot, natural gas, urban soil, diesel emission, gasoline vehicles) の寄与を推定している。これと並行して、SOA トレーサー法 (Kleindienst *et al.*, 2007 and 2010; Hu *et al.*, 2008; Ding *et al.*, 2012) によって 4 種の SOA (toluene-derived SOA, isoprene-derived SOA, α -pinene-derived SOA, β -caryophyllene-derived SOA) の寄与を推定している。想定した 7 種の一次発生源で $OC_{measured}$ の 20-34% が説明された。発生源別に見ると、gasoline vehicles および wood-smoke の寄与が主であることを報告している。一方、SOA トレーサー法によって推定された SOA の寄与率には顕著な季節変動が見られている。 $OC_{measured}$ に対して冬では 1% 程度、夏では 30% 程度の寄与に相当するとしている。この研究では、比較的大きな不明分が残されていることについて、割り当てられた POA の寄与から十分に説明することができない非水溶性炭素成分 (WISOC) の存在や、GC/MS のクロマトグラムに見られる無視できないハンプの存在から、化石燃料燃焼に伴う POA の寄与を過小評価している可能性を指摘している。その原因として、用いた発生源プロファイルの地点代表性の問題に言及し

ている。

Guo *et al.* (2012) の研究では、北京における PM 観測に MM-CMB 法を適用し、5 種の一次発生源 (vegetative detritus, biomass burning, coal burning, noncatalyzed gasoline engines, diesel engines) の寄与を推定している。これと並行して、SOA トレーサー法によって 4 種の SOA (toluene-derived SOA, isoprene-derived SOA, α -pinene-derived SOA, β -caryophyllene-derived SOA) の寄与を推定している。OC_{measured} に対する一次発生源の寄与率は urban site で $39.3 \pm 10.5\%$ 、rural site で $41.2 \pm 11.1\%$ であった。発生源別に見ると、両地点とも diesel engines および noncatalyzed gasoline engines の寄与が重要で、それぞれ OC_{measured} に対して約 15%、約 10%の寄与を示したことを報告している。一方、SOA の寄与は urban site において $34.5 \pm 13.9\%$ 、rural site で $38.4 \pm 14.4\%$ と推定された。また、両地点において最大の寄与を示した SOA は toluene-derived SOA であり、続いて isoprene-derived SOA、 α -pinene-derived SOA、 β -caryophyllene-derived SOA の順であったことも報告している。OC 濃度に顕著な日内変動 (昼に高く夜に低い) が見られることと、同地点における過去の研究成果を踏まえて、20%強の不明分については SOA の寄与であろうと考察しているが、同時に北京における OC の発生源に関する知見不足も指摘している。

SOA トレーサー法では、前駆体となる各種炭化水素から生成する SOA 成分を分子マーカーとしている。予めスモッグチャンバー実験によって、それぞれの前駆体炭化水素から生成する SOA (または SOC) の質量濃度に対する各分子マーカー濃度の割合を求め、これをファクターとしてフィールド観測で得られた分子マーカー成分濃度から SOA (または SOC) 寄与濃度を推定する手法である。ただし、上記の研究で考察されている 4 種類の SOA 前駆体炭化水素の他にも SOA の生成に関与する前駆体は多数あり、それらを考慮していない点に留意しなければならない (Hu *et al.*, 2010)。また、単一の前駆体炭化水素を用いて極めて単純化された実験条件で得られたファクターを、多成分混合系での複雑な化学反応が想定される実大気環境にそのまま適用するため、かなりの不確実性を有することも事実である (Kleindienst *et al.*, 2007)。

(c) SOA の組成情報を発生源プロファイルに含める MM-CMB 法

先に記したように、CMB 法は発生源と観測点の間で変化しないとみなせる成分について物質収支に係る方程式を立てるのが一般的であるが、スモッグチャンバー実験等で得られた SOA の組成情報 (例えば Kleindienst *et al.*, 2007; Lewandowski *et al.*, 2008) を発生源プロファイルとみなして直接的に SOA の寄与濃度を導く事例も多く報告されている。

Miller-Schulze *et al.* (2011) の研究では、キルギスにおける PM_{2.5} 観測に MM-CMB 法を適用し、5 種の一次発生源 (natural gas combustion, gasoline exhaust, diesel exhaust, coal combustion, biomass burning) と 2 種の BSOA (α -pinene-derived SOA, isoprene-derived SOA) を含む発生源プロファイルを構築して解析を行っている。その結果、OC_{measured} に対する 2 種の BSOA の寄与率の和は最大で約 40%と推定され、夏に高くなる季節変動を示したと報告している。また、2 種の BSOA を考慮してもなお、OC_{measured} の約半分が不明分と

3. レセプターモデル

なったことから、他の POA および SOA 発生源の寄与を考慮する必要性を指摘している。

Stone *et al.* (2009) の研究では、アメリカ中西部における PM_{2.5} 観測に MM-CMB 法を適用し、5 種の一次発生源 (diesel engines, gasoline motor vehicles, noncatalyzed engines, biomass burning, vegetative detritus) と 4 種の SOA (toluene-derived SOA, isoprene-derived SOA, α -pinene-derived SOA, β -caryophyllene-derived SOA) を含む発生源プロファイルを構築して解析を行っている。その結果、OC_{measured} に対する 5 種の一次発生源の寄与率の和は 37 ± 2%、3 種の BSOA の寄与率の和は 16 ± 2%、toluene-derived SOA の寄与率は 30 ± 4% と推定されたことを報告している。不明分は 17 ± 4% に相当し、未知の POA および SOA 発生源の存在を指摘している。

上記の研究例では、いずれも直接的に SOA の寄与率を推定しているが、大気中における SOA トレーサー成分の安定性に関しては、現時点において十分に検証されているとは言い難い。また、単一の前駆体炭化水素を用いたチャンバー実験で得られた SOA の組成情報を、多成分混合系での複雑な化学反応が想定される実大気環境にそのまま適応することは困難かもしれない。以上のような不確かさの存在に留意し、推定結果を取り扱う必要がある。

以上の研究を概観すると、OA に対する POA の寄与率は 30~50% 程度、SOA の寄与率は 30~40% 程度に相当するとの報告が多く、両者の寄与はコンパラブルであるという理解が妥当と言える。また、都市部では POA の中では自動車排ガス (APOA) が、SOA の中ではトルエンを前駆体とする ASOA が相対的に大きい寄与率を占めているとする報告が多い。これらのことから、人為発生源への対策の重要性は多くの研究に共通する見解といえよう。ただし、地域や季節によっては、BPOA や BSOA の寄与が増大するケースもあり、OA の環境動態を理解するためには生物起源の影響も正確に捉えていくことが不可欠であろう。また、MM-CMB 法を用いた多くの研究で、無視できない不明分の存在が指摘されている。この問題を改善するためには、地点を代表する発生源プロファイルの構築が必須である。

3.4.2. PMF 法による OA の発生源寄与解析

PMF 法は発生源に関する予見を必要とせず、レセプターにおける多数組の観測データセットのみで解析を実行することができる。分子マーカーの指標性を利用した MM-PMF 法による OA の発生源寄与解析の事例も既報 (環境省, 2013) でレビューしているが、本項では最近の研究事例をいくつか加えつつ、分解される因子の特徴に注目して整理していく。

Wang *et al.* (2012) の研究では、ニューヨーク州での PM_{2.5} 観測において得られたデータセットに MM-PMF 法を適用し、8 因子 (isoprene SOA, airborne soil, other SOA, diesel emissions, secondary sulfate, wood combustion, gasoline vehicles, secondary nitrate) を分解している。SOA に関連する因子としては isoprene SOA および other SOA が分解され、PM_{2.5} 質量濃度 (OC_{measured} ではない) に対する両者の平均的な寄与率はそれぞれ 6.9% および

7.8%と推定されたことを報告している。

Wagener *et al.* (2012) の研究では、ベルリンでの PM_{10} および PM_1 観測において得られたデータセットから、6 因子 (isoprene-derived SOA, α -pinene-derived SOA, bio primary, bio/urban primary, biomass burning, combustion fossil) を分解した。SOA に関連する isoprene-derived SOA および α -pinene-derived SOA の寄与率は、 PM_1 中の OC に対して最大で 60%程度に及ぶことを報告している。

Zhang *et al.* (2009) の研究では、アメリカ中西部における $PM_{2.5}$ 観測において得られたデータセットから、6 因子 (urban primary sources, mobile sources, other combustion sources, isoprene-derived SOA, α -pinene-derived SOA, β -caryophyllene-derived SOA) を分解している。また、3 つの BSOA 因子の寄与の和は $OC_{measured}$ の 43%を説明することを報告している。

上記の研究例では、いずれも SOA の寄与を示す独立した因子を見出しているが、PMF 法では一般に分解された因子を単独の発生源の影響と判定することは困難なことが多い。現実にはひとつの因子に複数の起源の寄与が混在し、それらを完全に分解することができないケースが多い。

Shrivastava *et al.* (2007) の研究では、ペンシルベニア州での $PM_{2.5}$ 観測において得られたデータセットに MM-PMF 法を適用し、7 因子 (polycyclic aromatic hydrocarbons, hopanes, cholesterol and alkenoic acids, hardwood markers, open burn and primary biogenic markers, unknown, biogenic secondary oxidation products) を分解している。この研究では、各因子を無理に発生源セクターと関連付けることなく、指標成分のプロファイルの特徴から上記のような分類をしている。SOA に関連する因子は biogenic secondary oxidation products であるが、前駆体に応じた分解はされていない。この因子の寄与は夏季には $OC_{measured}$ の 50%以上に及ぶことを報告している。また、この研究は 4.4.1.(a)にて概説した Subramanian *et al.* (2007) と同じデータセットを利用しており、MM-CMB と MM-PMF の結果の比較を行っている。個々の PMF 因子は CMB 法における個々の発生源セクターと相関がみられたが、系統的なバイアスがあったことを指摘している。

Hu *et al.* (2010) の研究では、香港での $PM_{2.5}$ 観測において得られたデータセットから 7 因子 (automobile, SOA/secondary inorganic aerosols/biomass burning, cigarette smoke, dust, sea salt, biomass burning, SOA/biomass burning/vegetative detritus) を分解した。SOA の寄与を示唆する因子は2つ見出されたが、そのひとつの因子には sulfate、nitrate、および biomass burning の寄与が混在し、もうひとつの因子には biomass burning および vegetative detritus の寄与が混在しているように判断された。

Bullock *et al.* (2008) は、ピッツバーグでの $PM_{2.5}$ 観測において得られたデータセットから 7 因子 (biomass, wood, coke oven, gasoline, diesel, SOA/cooking, leaf) を分解した。その結果、SOA の寄与を示唆する因子には cooking の寄与が混在し、分解する因子数を変化させても両者は分離されることはなかった。

上記の例に見られるように、PMF 法では個々の発生源の寄与を完全に分離して定量することが困難なことが多く、ひとつの因子に複数の起源の寄与が混在するケースが多い。また、SOA の寄与を示す因子についても、必ずしも前駆体炭化水素の種別に分解して評

3. レセプターモデル

価できるとは限らない。そのため、SOA 寄与率の推定結果は SOA トレーサー法や MM-CMB 法に比べて曖昧になりやすい。因子の分離を改善するためには、時間分解能を高める、多地点での観測を行う、異なる粒径フラクションを分析する、MM の種類を増やすことなどが有効とされている。

3.5. レセプターモデルの課題

OA の発生源寄与解析を目的としたレセプターモデルによる研究を概観すると、モデルへの分子マーカーの投入により従来法よりも明確な発生源の割り当てが可能になったとする報告が多い。特に、SOA の発生源寄与について知見が得られるようになったことは、OA の動態解明に貢献する重要な成果と言えよう。BSOA については多数の分子マーカー成分の発見により、異なる前駆体ガスへの寄与の割り当てが可能になってきているが、その一方で ASOA の発生源割り当てに関しては今のところトルエン由来の分子マーカーに限定されており、個々の発生源対策に結びつく知見が得られているとは言い難い。VOCs を前駆体とする ASOA の生成メカニズム、および前駆体 VOCs の発生源に関して更なる知見の集積が必要である。

レセプターモデルは VOCs の発生源寄与解析においても広く活用されている (Kim *et al.*, 2005; Xie and Berkowitz, 2006; Buzcu and Fraser, 2006; Niedojadlo *et al.*, 2007; Song *et al.*, 2008; Leuchner and Rappengluck, 2010)。しかし、それらのほとんどが対流圏オゾンへの寄与を評価することを主目的としたものであり、議論の多くはオゾン生成能の高い VOCs の発生源割り当てに割かれている。SOA 生成への影響に関してはそれぞれの研究の動機づけのひとつとして触れられている程度であり、SOA の起源の視点から考察している研究は少ない。PM_{2.5} の組成情報に加え、その前駆体となる VOCs の組成情報も考慮した解析が期待される。

レセプターモデルを用いた解析において、PM_{2.5} と VOCs の組成情報を統合したデータセットを用いることのメリットについては明確に検証されているとは言い難いが、多変量解析の本質に立ち返れば多様なデータセットを統合して解析することは発生源情報を抽出するのに有効に機能するはずである。アメリカ合衆国環境保護庁から公開されている CMB 法および PMF 法の解析ソフトウェアのユーザーマニュアルにおいても、PM_{2.5} と大気動力学的に似た特徴をもつガス状物質のデータを統合することによって、PM_{2.5} の発生源の割り当てが容易になる可能性に触れている (U.S. Environmental Protection Agency, 2004, 2008)。Wu *et al.* (2007) の研究では、PMF 法による PM_{2.5} の発生源解析において、PM_{2.5} の組成情報に VOCs の組成情報を加えることの効果について検討している。VOCs の組成情報の有無によらず主要因子の分解は一貫していたこと、および燃焼系発生源の因子の分解が改善したことを報告している。Chan *et al.* (2011) の研究では、PMF 法による PM_{2.5} の発生源解析において、PM_{2.5} の組成情報に VOCs、O₃、NO、NO₂、SO₂、風向別頻度等のデータを統合し、発生源割り当てに与える影響を考察している。統合データセットを用いることで、PMF モデルの適合度を評価するひとつの診断指標である Q

(3.2.4.式を参照) 値に改善が見られることが報告されており、統計的には明らかなメリットがあると言える。

本章では、OA の発生源寄与解析のための手法として CMB 法および PMF 法を用いた既存研究を中心にレビューしてきた。レセプターモデルは多岐にわたる OA の発生源を同定し、寄与を定量できるパワフルなツールであるが、個別の推定結果については用いる解析手法の特徴や限界を理解したうえで取り扱うことが重要である。フォワードモデルも含めた複数の解析手法による結果を相互に比較し、信頼性を保証していくことが必要である。

3.6. 引用文献

- Bauera, H., Claeysb, M., Vermeylenb, R., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A., Puxbaum H.: Arabinol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores, *Atmos. Environ.*, **42**, 588-593 (2008).
- Bhat, S., Fraser, M. P.: Primary source attribution and analysis of α -pinene photooxidation products in Duck Forest, North Carolina, *Atmos. Environ.*, **41**, 2958-2966 (2007).
- Bullock, K.R., Duvall, R.M., Norris, G.A., McDow, S.R., Hays, M.D.: Evaluation of the CMB and PMF models using organic molecular markers in fine particulate matter collected during the Pittsburgh Air Quality Study, *Atmos. Environ.*, **42**, 6897-6904 (2008).
- Buzcu, B. and Fraser M.P.: Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX, *Atmos. Environ.*, **40**, 2385-2400 (2006).
- Castro, L.M., Pio, C.A., Harrison, R.M., Smith, D.J.T.: Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmos. Environ.*, **33**, 2771-2781 (1999).
- Chan, Y., Hawas, O., Hawker, D., Vowles, P., Cohen, D.D., Stelcer, E., Simpson, R., Golding, G., Christensen, E.: Using multiple type composition data and wind data in PMF analysis to apportion and locate sources of air pollutants, *Atmos. Environ.*, **45**, 439-449 (2011).
- Daher, N., Ruprecht, A., Invernizzi, G., Marco, C.D., Miller-Schulze, J., Heo, J.B., Shafer, M.M., Shelton, B.R., Schauer, J.J., Sioutas, C.: Characterization, source and redox activity of fine and coarse particulate matter in Milan, Italy, *Atmos. Environ.*, **49**, 130-141 (2012).
- Ding, X., Wang, X.M., Gao, B., Fu, X.X., He, Q.F., Zhao, X.Y., Yu, J.Z., Zheng, M.: Tracer-based estimation of secondary organic carbon in the Pearl River Delta, south China, *J. Geophys. Res.*, **117**, D05313 (2012).
- Graham, B., Guyon, P., Taylor, P. E., Artaxo, P., Maenhaut, W., Glovsky, M. M., Flagan, R. C., Andreae, M. O.: Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: characterization by gas chromatography– mass spectrometry, *J. Geophys. Res.*, **108**, 4766 doi:10.1029/2003JD00399 (2003).
- Guo, S., Hu, M., Guo, Q., Zhang, X., Zheng, M., Zheng, J., Chang, C.C., Schauer, J.J., Zhang, R., Zhang, R.: Primary sources and secondary formation of organic aerosols in Beijing, China,

3. レセプターモデル

- Environ. Sci. Technol.*, **46**, 9846-9853 (2012).
- Ham, W.A., Kleeman, M.J.: Size-resolved source apportionment of carbonaceous particulate matter in urban and rural sites in central California, *Atmos. Environ.*, **45**, 3988-3995 (2011).
- He, L. Y., Hu, M., Huang, X. F., Zhang, Y. H., Tang, X. Y.: Seasonal pollution characteristics of organic compounds in atmospheric fine particles in Beijing, *Sci. Total Environ.*, **259**, 167-176 (2006).
- Hu, D., Bian, Q., Li, T.W.Y., Lau, A.K.H., Yu, J.Z.: Contributions of isoprene, monoterpenes, β -caryophyllene, and toluene to secondary organic aerosols in Hong Kong during the summer of 2006, *J. Geophys. Res.*, **113**, D22206 (2008).
- Hu, D., Bian, Q., Lau, A.K.H., Yu, J.Z.: Source apportioning of primary and secondary organic carbon in summer PM_{2.5} in Hong Kong using positive matrix factorization of secondary and primary organic tracer data, *J. Geophys. Res.*, **115**, D16204 (2010).
- Iijima, A., Kumagai, K.: Changes in fine PM pollution levels with tightening of regulations on vehicle emissions, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, **72**, 1200-1203 (2012).
- Kim, E., Brown, S.G., Hafner, H.R., Hopke, P.K.: Characterization of non-methane volatile organic compounds sources in Houston during 2001 using positive matrix factorization, *Atmos. Environ.*, **39**, 5934-5946 (2005).
- Kleeman, M. J., Robert, M. A., Riddle, S. G., Fine, P. M., Hays, M. D., Schauer, J. J., Hannigan, M. P.: Size distribution of trace organic species emitted from biomass combustion and meat charbroiling, *Atmos. Environ.*, **42**, 3059-3075 (2008).
- Kleindienst, T.E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Lewis, C.W., Bhave, P.V., Edney, E.O.: Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location, *Atmos. Environ.*, **41**, 8288-8300 (2007).
- Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Edney, E.O., Jaoui, M., Zheng, M., Ding, X., Edgerton, E.S.: Contribution of primary and secondary sources to organic aerosol and PM_{2.5} at SEARCH network sites, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **60**, 1388-1399 (2010).
- Kourtchev, I., Ruuskanen, T., Maenhaut, W., Kulmala, M., Claeys, M.: Observation of 2-methyltetrols and related photo-oxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2761-2770 (2005).
- Kourtchev, I., Claeys, M., Warnke, J., Hoffmann, T., Maenhaut, W.: Polar organic marker compounds in PM_{2.5} aerosol from a mixed forest site in western Germany, *Chemosphere*, **73**, 1308-1314 (2008).
- Kourtchev, I., Hellebust, S., Bell, J. M., O'Connor, I. P., Healy, R. M., Allanic, A., Healy, D., Wenger, J. C., Sodeau, J. R.: The use of polar organic compounds to estimate the contribution of domestic solid fuel combustion and biogenic sources to ambient levels of organic carbon and PM_{2.5} in Cork Harbour, Ireland, *Sci. Total Environ.*, **409**, 2143-2155 (2011).
- Lee, J.J., Engling, G., Lung, S.C., Lee, K.: Particle size characteristics of levoglucosan in ambient aerosols from rice straw burning, *Atmos. Environ.*, **42**, 8300-8308 (2008).

- Leuchner, M, Rappengluck, B.: VOC source-receptor relationships in Houston during TexAQS-II, *Atmos. Environ.*, **44**, 4056-4067 (2010).
- Lewandowski, M., Offenber, J. H., Kleindienst, T. E., Edney, E. O., Jaoui, M., Sheesley, R. J., Schauer, J. J.: Primary and secondary contributions to ambient PM in the midwestern United States, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 3303-3309 (2008).
- Lim, H.J. and Turpin, B.J.: Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta: results of time-resolved measurements during the Atlanta Supersite experiment, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4489-4496 (2002).
- Lough, G.G., Christensen, C.G., Schauer, J.J., Tortorelli, J., Mani, E., Lawson, D.R., Clark, N.N., Gabele, P.A.: Development of molecular marker source profiles for emissions from on-road gasoline and diesel vehicle fleets, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **57**, 1190-1199 (2007).
- Medeiros, P. M., Conte, M. H., Weber, J. C., Simoneit, B. R. T.: Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine, *Atmos. Environ.*, **40**, 1694-1705 (2006).
- Miller-Schulze, J.P., Shafer, M.M., Schauer, J.J., Solomon, P.A., Lantz, J., Artamonova, M., Chen, B., Imashev, S., Sverdlik, L., Carmichael, G.R., Deminter, J.T.: Characteristics of fine particle carbonaceous aerosol at two remote sites in Central Asia, *Atmos. Environ.*, **45**, 6955-6964 (2011).
- Niedojadlo, A., Becker, K.H., Kurtenbach, R., Wiesen, P.: The contribution of traffic and solvent use to the total NMVOC emission in a German city derived from measurements and CMB modeling, *Atmos. Environ.*, **41**, 7108-7126 (2007).
- 環境省: 平成 24 年度揮発性有機化合物 (VOC) 由来の二次生成有機粒子分析方法の調査業務報告書 (2013).
- Paatero, P. and Tapper, U.: Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, **5**, 111-126 (1994).
- Perrone, M.G., Larsen B.R., Ferrero L., Sangiorgi G., De Gennaro G., Udisti R., Zangrando R., Gambaro A., Bolzacchini E.: Sources of high PM_{2.5} concentrations in Milan, Northern Italy: Molecular marker data and CMB modelling, *Sci. Tot. Environ.*, **414**, 343-355 (2012).
- Robinson, A.L., Donahue, N.M., Rogge, W.F.: Photochemical oxidation and changes in molecular composition of organic aerosol in the regional context, *J. Geophys. Res.*, **111**, D03302 (2006).
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol: 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavyduty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 636-651 (1993).
- Schauer, J.J., Kleemann, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T.: Measurement of emissions from air pollution sources: 1. C1 through C29 organic compounds from meat charbroiling, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1566-1577 (1999).
- Schauer J.J., Kleeman M.J., Cass, G.R., Simoneit B.R.T.: Measurement of emissions from air pollution sources: 5. C1-C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles,

3. レセプターモデル

- Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1169-1180 (2002a).
- Schauer J. J., Kleeman M. J., Cass, G. R., Simoneit B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources: 4. C1–C27 organic compounds from cooking with seed oils, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 567-575 (2002b).
- Shrivastava, M.K., Subramanian, R., Rogge, W.F., Robinson, A.L.: Sources of organic aerosol: Positive matrix factorization of molecular marker data and comparison of results from different source apportionment model, *Atmos. Environ.*, **41**, 9353-9369 (2007).
- Simoneit, B. R. T., Schauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W. F., Cass, G. R.: Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmos. Environ.*, **33**, 173-182 (1999).
- Song, Y., Dai, W., Shao, M., Liu, Y., Lu, S., Kuster, W., Goldan, P.: Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China, *Environ. Pollut.*, **156**, 174-183 (2008).
- Stone, E.A., Zhou, J., Snyder, D.C., Rutter, A.P., Mieritx, M., Schauer, J.J.: A comparison of summertime secondary organic aerosol source contributions at contrasting urban locations, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 3448-3454 (2009).
- Strader, R., Lurmann, F., Pndis S.N.: Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmos. Environ.*, **33**, 4849-4863 (1999).
- Subramanian, R., Donahue, N.M., Bernardo-Bricker, A., Rogge, W.F., Robinson, A.L.: Insights into the primary-secondary and regional-local contributions to organic aerosol and PM_{2.5} mass in Pittsburgh, Pennsylvania, *Atmos. Environ.*, **41**, 7414-7433 (2007).
- Turpin, B.J. and Huntziker, J.J.: Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations, *Atmos. Environ.*, **25A**, 207-215 (1991a).
- Turpin, B.J. and Huntziker, J.J.: Los Angeles summer midday particulate carbon: primary and secondary aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1788-1793 (1991b).
- Turpin, B.J. and Huntziker, J.J.: Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS, *Atmos. Environ.*, **29**, 3527-3544 (1995).
- U.S. Environmental Protection Agency : EPA CMB 8.2 Users Manual, USEPA Office of Air Quality Planning and Standards (2004).
- U.S. Environmental Protection Agency : EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals and User Guide, USEPA Office of Research and Development (2008).
- Vicente, A., Alves, C., Monteiro, T., Mirante, F., Cerqueira, M., Calvo, A., Pio, C.: Organic speciation of aerosols from wildfires in central Portugal during summer 2009, *Atmos. Environ.*, **57**, 186-196 (2012).
- Wagener, S., Langner, M., Hansen, U., Moriske, H.J., Endlicher, W.R.: Source apportionment of organic compounds in Berlin using positive matrix factorization—Assessing the impact of biogenic aerosol and biomass burning on urban particulate matter, *Sci. Tot. Environ.*, 435-436,

392-401 (2012).

Wang, Y., Hopke, P.K., Xia, X., Rattigan, O.V., Chalupa, D.C., Utell, M.J.: Source apportionment of ambient particulate matter using inorganic and organic species as tracers, *Atmos. Environ.*, **55**, 525-532 (2012).

Watson, J.G.: Chemical element balance receptor model methodology for assessing the source of fine and total particulate matter in Portland, Oregon, Ph.D. dissertation, Oregon Graduate Center, Beaverton, OR (1979).

Watson, J.G., Cooper, J., Huntzicker, J.: The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model, *Atmos. Environ.*, **18**, 1347-1355 (1984).

Wu, Chang-fu, Larson, T.V., Wu, S., Williamson, J., Westberg, H.H., Liu, L.J.S.: Source apportionment of PM_{2.5} and selected hazardous air pollutants in Seattle, *Sci. Tot. Environ.*, **386**, 42-52 (2007).

Xie, Y. and Berkowitz, C.M.: The use of positive matrix factorization with conditional probability functions in air quality studies: An application to hydrocarbon emissions in Houston, Texas, *Atmos. Environ.*, **40**, 3070-3091 (2006).

Yin, J., Harrison, R.M., Chen, Q., Rutter, A., Schauer, J.J.: Source apportionment of fine particles at urban background and rural sites in the UK atmosphere, *Atmos. Environ.*, **44**, 841-851 (2010).

Zhang, Y.X., Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Lewandowski, M., Jaoui, M., Offenberg, J.H., Kleindienst, T.E., Edney, E.O.: Source apportionment of primary and secondary organic aerosols using positive matrix factorization (PMF) of molecular markers, *Atmos. Environ.*, **43**, 5567-5574 (2009).