

3.2.5. 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))、大気反応性、輸送、汚染質の沈着等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気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_{2.5}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))とその使用マニュアルが提供され、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_{2.5} 質量濃度の推定法に関する知見を整理する。

3.2.5.1. 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 α_{ij} はフラクシヨ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、フラクシヨ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ったり、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、前述のとおり 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が伴い、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、多重線形回帰 (MLR、Multiple Linear Regression)、PCA (Principal Component Analysis)、TTFA (Target Transformation Factor Analysis)、PMF、Unmix 等、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 $PM_{2.5}$ 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。

3.2.5.2. 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)等が利用されてきた (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・データ及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 χ^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、 σ_{ci} は成分 i の測定に伴う誤差、 σ_{aj} 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 t 値、 χ^2 値、 R^2 等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)海塩粒子、6)二次粒子、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、セメント焼成炉等

移動発生源：ディーゼル車やガソリン車の排気、タイヤ摩耗じん

植物燃焼：薪木材燃焼、肉料理、野火・森林火災、農業廃棄物燃焼等

地殻物質：土壌、石灰、道路粉塵、建設粉塵等

二次粒子： $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、有機化合物等

最小自乗適合に用いられる指標成分は、元素 (Al~ウラン(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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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。ロサンゼルス等の南カリフォルニア地域での観測データに対して、指標成分として多環芳香族炭化水素 (PAH) 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化合物の約 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 種の有機化合物を同定し、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 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度の $86\pm 13\%$ 、また冬季では $112\pm 15\%$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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、硝酸塩等の二次粒子は PM_{2.5} の主要成分であり、二次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_{2.5} 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_{2.5} の質量濃度が 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 発生源等への応用例も多数報告されている (Chow と Watson (2002)、Watson ら (2001))。

3.2.5.3. 多変量モデル

3.2.5.3.1. 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。

3.2.5.3.2. 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))。

3.2.5.3.3. 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等を評価して、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用い、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))。

3.2.5.3.4. 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 $Q(E)$ 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。

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

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 $PM_{2.5}$ 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、熱分離温度ごとに 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等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いる (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反応生成硫酸塩、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 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_{2.5} 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 年の中頃に 1 km 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)、Chueinta 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_{2.5}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(DEP)を除く 4 発生源 (ガソリン車、二次生成硫酸塩、土壌粒子、植物燃焼) について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かった。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))。

3. 2. 5. 4. マス(バランス)クロージャーモデル

米国 EPA は PM_{2.5}質量濃度の標準測定法 (FRM) 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_{2.5}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_{2.5} 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_{2.5}成分はイオン、OC 及び EC、及び土壌粒子の 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_{2.5}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_{2.5}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_{2.5}に相当する土壌粒子濃度(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、NO²⁻ 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 へと 30% 増加した地点もあり、海岸に近い地点では海塩粒子が PM_{2.5} 濃度のかなりの部分を占めていることが窺えた。IMPROVE の PM_{2.5} 濃度の再構築計算式に Na、Cl、NO²⁻ 及び微量金属元素は含まれていないことが過小評価の一因とされる。夏季と冬季の RM 比を比較すると、59 地点中 51 地点で冬季の方が夏季よりも大きな値となった。これは OC の測定に伴うアーティファクト(石英繊維フィルタによる VOC 吸着の補正)及び OC 濃度から有機物濃度への変換係数 1.4 が小さすぎる事 (Turpin と Lim (2001)) が要因であり、主要成分である硫酸塩や硝酸塩の水分吸収は関係しないとされた。

1995 年に Great Smoky Mountains 国立公園で実施された SEAVS (Southeastern Aerosol and Visibility Study) では、大気粒子の化学成分、秤量質量及び光学測定の間係を確かめることも研究目的の 1 つであった。Andrews ら (2000) は、種々の測定結果を解析して、測定された化学成分濃度によっては説明できない不明分は PM_{2.5} 質量濃度の 28~42% に達し、この濃度差は無機成分に含まれる水分の推定や測定誤差では説明できないとした。また、この SEAVS での測定結果及び 16 報の文献から抽出した同様な研究結果を併せた 68 地点の観測結果を解析し、OC 濃度と不明分との間に関連があることを示した。PM_{2.5} 質量濃度と化学成分による再構築濃度との差異は、(1) OC の捕集と分析による誤差、(2) OC から有機化合物濃度を推定する係数の過小評価、(3) 有機化合物の水分吸収の寄与によって説明できると結論した。

PAQS (Pittsburgh Air Quality Study) の一部として、米国ピッツバーグで 2001 年夏から 2002 年冬までの 7 ヶ月間、毎日の大気粒子試料捕集が FRM で、またその化学成分分析は種々のフィルタ捕集による測定とともに連続測定機で行われ、FRM による PM_{2.5} 質量濃度と化学成分濃度とのマスバランスが検討された (Rees ら (2004))。この結果、FRM による PM_{2.5} 質量濃度の全期間平均は、化学成分濃度の合計よりも 11% 過大であり、この差は季節によって変動し、夏季には 17% 大きく、試料によっては 30% にも達したが、冬季では FRM 濃度は若干低くなる場合もあったがほとんど一致した。季節によってマスバランスの不一致の程度が変化することは、測定の誤差では説明できず、フィルタの水分保持と成分の揮散損失が検討された。水分の寄与は、夏季には FRM 濃度の 16%、冬季には 8% となり、水分の保持は酸性度が高い時に最も大きくなった。また、揮散損失は夏季に 5%、冬季に 9% と推定され、有機粒子が支配的な時期、あるいは冬季で硝酸塩が相対的に高濃度の場合に起こることが明らかになった。これは秤量条件の調整された FRM フィルタに保持される粒子の水分と揮散損失によると結論された。

PM_{2.5} 及び PM_{10-2.5} の発生源、化学成分、これらの長期傾向を明らかにするために、米国の南東部地域で SEARCH (Southeastern Aerosol Research and Characterization Study) が 1998 年から 1999 年に実施され、FRM による PM_{2.5} 質量濃度が解析された (Edgerton ら (2005))。FRM は硝酸塩、アンモニウム及び OC の揮散損失によって、PM_{2.5} 質量濃度を 3~7% 過小評価しており、大気粒子の性状解明を行うためには、これら成分の揮散損失を明らかにする必要があるとされた。

米国だけでなく、欧州でも PM_{2.5} 質量濃度と化学成分とのマスバランスが検討されている (Sillanpää ら (2006))。2002 年秋季から 2003 年夏季までに、欧州 6 都市のバックグラウンド (デュースブルグ(Duisburg)/ドイツ、プラハ/チェコ共和国、アムステルダム/オランダ、ヘルシンキ/フィンランド、バルセロナ/スペイン、アテネ/ギリシャ) で順次、PM_{2.5} 質量濃度と化学成分との関係を調査研究するために、PM_{2.5} 及び PM_{10-2.5} 質量濃度とともに、これらの化学成分として無機イオン、全元素及び水可溶性元素、EC 及び OC の濃度が測定された。PM_{2.5} 質量濃度は 8.3 ~ 30 µg/m³ で、主要成分は炭素成分と無機イオン及び海塩粒子であった。積算された質量濃度は、PM_{2.5} 質量濃度の主要及び微量成分で秤量された PM_{2.5} 質量濃度の 79~106% を占めることが明らかにされた。

基本的には、秤量による PM_{2.5} 質量濃度は、主要無機塩 ((NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃、NH₄Cl)、炭素成分 (EC 及び有機物)、主要金属元素による土壌粒子及び海塩粒子で説明できる。しかし、秤量と成分分析に用いるフィルタが異なること、捕集される粒子の物理的・化学的特性 (吸湿性、潮解性、揮発性等) の差異、あるいは測定時の気象条件に起因して、秤量による質量濃度と成分濃度から再構築された質量濃度との差が顕著になることがある。評価に際して、フィルタ秤量及び化学成分分析に関する次のことに注意が肝要であると言えよう。

- ・ 秤量の基準となる PTFE フィルタを使用前後に適正に秤量すること
- ・ 石英繊維フィルタによる OC 測定用試料採取による有機化合物の吸着・揮散と分析に伴う誤差
- ・ OC 濃度から有機物濃度を推定する係数の適用
- ・ 秤量用 PTFE フィルタからの硝酸塩、アンモニウム塩及び OC の揮散損失

3.2.5.5. 同位体利用法

人為発生源からの一次粒子の主たるものは化石燃料やバイオマス燃料の燃焼に伴う粒子である。燃料燃焼は主として炭素と酸素との酸化反応であり、その主役は炭素である。この炭素には安定同位体の ¹²C (存在度 98.90%) と ¹³C (同 1.10%) と放射性同位体の ¹⁴C があり、物質の生成由来によってこれら炭素同位体の含まれる割合が異なる。これら同位体の化学的な挙動に差はないが、一般に質量差によって気-液固相間の相変化で同位体分離が起こるとされる。植物では炭酸同化作用で同位体分離が起こり、大気中の存在比よりも多い ¹⁴C が植物体に取り込まれる。¹⁴C は大気中 ¹⁴N と宇宙線中性子との核反応によって生成され、その半減期は 5,730 年である。植物の生命活動が停止すると ¹⁴C の取り込みも停止され、植物体中の ¹⁴C は半減期に伴って壊変し減少する。生

成から長時間経過した化石燃料中の炭素には ^{14}C が含まれないので、燃焼に伴って排出される粒子や排気には ^{14}C は含まれない。他方、木材や最近まで生きていた物質の燃焼によって放出される炭素には ^{14}C が含まれ、 ^{14}C と全炭素の比は大気中炭酸ガスの値とほぼ平衡している。従って、試料に含まれる炭素中の ^{14}C 濃度を比較して、化石燃料由来の燃焼粒子とバイオマス等の発生源粒子とを区別することができる (Currie ら (1984b)、Currie ら (1989)、Alessio ら (2002)、Takahashi ら (2007))。

次のように定義される炭素同位体比 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) の変化 $\delta^{13}\text{C}$ (‰) も発生源同定に利用される。

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = (R_{sa}/R_{st}-1) \times 1000 \quad (\text{‰}) \quad (10)$$

ここで、 R_{sa} 及び R_{st} は、それぞれ試料及び標準物質 V-PDB (Vienna-PeeDEE Belemnite) での比の値 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) である。

燃焼前の炭素同位体比に差が顕著に生じなくても、燃焼過程によって差が顕著に生じ、粒子中の $\delta^{13}\text{C}$ 値を正確に測定することによって、ディーゼル排気や燃料油燃焼とガソリン車、石炭或いは天然ガスといった別の燃焼発生源とを区別できる (Widory ら (2004))。北部中国の乾燥地域や半乾燥地域での土壌では、炭酸塩濃度は西から東にかけて減少する傾向にあるが、この炭酸塩炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値も同様に東にかけて減少するという。乾燥地域の土壌は地域によって明瞭な差異があり、炭酸塩炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値がダスト発源地域を識別する指標として利用価値が高いとされた (Wang ら (2005))。また、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の比較測定から粒子中にサトウキビのような C_4 植物からの影響を同定した例もある (Martinelli ら (2002))。

炭素以外に、元素の安定同位体比による発生源寄与推定等に Pb (Mukai ら (2001)) や S (Jenkins と Bao (2006))、Sr 等 (Kanayama ら (2002)) が利用される。

3.2.5.6. まとめ

IMPROVE ネットワークの運用で蓄積された粒子状物質の測定技術と十分に精度管理された観測データの蓄積が、 $\text{PM}_{2.5}$ 規制導入後に発生源寄与同定をはじめとした性状特性の把握に活用されている。IMPROVE ネットワークの本来の目的である視程評価のために、粒子の化学成分濃度が必要であり、当然、十分な精度管理が必要である。この精度管理法として、主要成分の分析値から再構築した質量濃度がフィルタ秤量法で測定された微小粒子濃度と決められた範囲で一致することが求められた。このマスバランスクロージャーによる精度管理が精度の良い環境データを提供し、CMB 法や PMF 解析による発生源寄与濃度の推定に大いに貢献している。

$\text{PM}_{2.5}$ の規制開始に前後して、CMB 法による発生源寄与濃度の推定が普及していった。この背景には発生源寄与濃度推定のために、EPA によって CMB 関連ソフトが解析ツールとして提供されたことが挙げられる。CMB 法の普及とともに必要とされる主要発生源プロファイルの充実、さらに指標成分を有機物まで広げることによって、 $\text{PM}_{2.5}$ の主成分である炭素成分発生源の同定が著しく改善された。

さらに $\text{PM}_{2.5}$ の規制後に運用が始まった STN や Supersite での調査研究によって、大

量の精度管理された環境データが提供されるようになった。これらの環境情報を解析するツールとして、EPAはPMFとUnmixを採用し、CMB法の場合と同様に解析ソフトウェアを提供した結果、環境データのみから発生源寄与濃度と発生源プロファイルを推定できるようになった。これら多変量モデルによる解析では先験的な発生源情報は必要としないが、予想もつかない発生源因子が抽出されることがある。HopkeらはPMF解析によって得られた粒子の発生源情報をPSCF解析によって観測地点近傍のみでなく遠方地域による発生源と関係づけることに成功した。

以上のように、大気粒子の発生源寄与推定に限っても著しい進展があるが、この背景には性能向上の著しいコンピュータや計測・分析機器の存在が窺える。大気粒子を個別に成分分析するAMSの実用化、それから得られるデータの解析によって有機粒子の発生源解析も可能になっている。今後、この分野の著しい発展が予測される。

3.2.6. シミュレーションモデル

3.2.6.1. モデルの概要

粒子の発生源別寄与濃度や対策効果の評価、将来予測等を行うシミュレーションモデル（化学物質輸送モデル、拡散モデル）についてレビューする。前項 2.5 のレセプターモデルが測定地点（レセプター）での測定結果から発生源寄与を推計するモデルであるのに対し、シミュレーションモデルは、発生源からの汚染物質の輸送と変質をシミュレートしてレセプターでの汚染濃度を推計するモデルである。

各種発生源から排出されたガスや粒子は、風下方向に移流しながら風の乱れによって水平及び鉛直方向に拡散する。多くのガスや粒子は大気中において物理的・化学的に変質し、新たな粒子を生成したり他の粒子に変化したりする。最終的に粒子は、雲や降水に取り込まれたり（湿性沈着）、風の乱れ等によって地表面に運ばれたり（乾性沈着）、重力沈降によって大気中から除去される。このように、粒子のライフサイクルは、発生（排出）、移流・拡散、生成・変質、除去の四つのプロセスからなり、粒子のモデリングにおいてはこれらの各プロセスをモデル化することになる。粒子の時空間変化は、発生項、移流・拡散項、生成・変質項、除去項からなる微分方程式で表現され、このモデル式を解くことによって大気中の粒子濃度を計算することができる。

3.2.6.1.1. 解析モデルと数値モデル

シミュレーションモデルは大きく 2 種類に分類できる。その一つは様々な仮定を設定して解析解が得られるところまで簡略化する解析モデルである。もう一つは、計算機を使って微分方程式を数値的に計算することによって大気汚染濃度を計算するもので数値モデルと呼ばれる。

解析モデルは定常モデルであり、その簡略性のため主として行政目的に使用される頻度が高く、代表例としてはプルームモデルやパフモデルがある。解析モデルは現象を単純化する様々な仮定のもとで成立するモデルで、複雑な現象（複雑な気流場での現象、非定常現象、複雑な反応・沈着過程を伴う現象等）に対しては基本的に適用できない。また、解析モデルでは、粒子の粒径分布を考慮せずに単一粒径として取り扱い、また、粒子の生成・成長過程等を見捨てるのが一般的である。

一方、数値モデルは非定常モデルで、地表面に固定された座標系に基づくオイラー型モデルと大気の流れと共に動く座標系に基づくラグランジュ型モデルに大別される。オイラー型モデルにはボックスモデル(0次元モデルや1次元モデル)やグリッドモデル(1~3次元モデル)、ラグランジュ型モデルにはトラジェクトリモデル(流跡線上の濃度変化を計算するモデル)等が含まれる。実大気において発生源別寄与率を計算する場合には3次元オイラー型モデル(グリッドモデル)が使用されることが多い。3次元オイラー型モデルは計算領域を多数のグリッド(格子)によって分割し、地表面に固定した座標系に基づく基礎方程式を数値的に積分計算するもので、汚染濃度分布の時空間変化を計算するのに適している。一般的に、3次元オイラー型モデルは計算量が多くなるために高濃度事例のような短期間のシミュレーションに使用されることが多かった

が、最近では計算機性能や計算アルゴリズムの進歩によって年間シミュレーションのような長期間計算も行われている。3次元オイラー型モデルは、多くの発生源から排出された多成分の汚染物質が化学反応により相互影響し合う場合や気流構造が複雑な場合にも適用できる。また、一般的に、粒子については、その粒径分布や生成・成長過程が考慮される。

3.2.6.1.2. エアロゾルモデル

エアロゾルモデルは、核形成や粒子の凝縮／蒸発、凝集等の諸過程を計算するモデルであり、一般的に、粒径の取り扱いにより modal model と sectional model に区分される。modal model は、対数正規分布等の粒径分布を仮定し、核形成モード、蓄積モード、粗大粒子モードのように区分して、各モードごとの濃度を計算するモデルである。このモデルを使って PM_{2.5} を計算する場合には、蓄積モードが最も重要になる。一方、sectional model は、粒径を複数の粒径幅に分割して各粒径幅の濃度を計算するモデルであり、核形成や粒子の成長・収縮を計算する場合に有効であるが、計算量は modal model よりも増加する。欧米で開発された主なエアロゾルモデルを表 3.2.9 に示す (Holmes と Morawska (2006))。

無機粒子の気相と粒子相の分配を記述する熱力学モデルには平衡モデルと非平衡モデルがあるが、一般的に 3次元オイラー型モデルで使用する場合には、計算負荷の小さい熱力学平衡モデル (例えば、ISSOROPIA (Nenes ら (1998)) が使用され、NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺ のような無機粒子濃度が計算される。NO₃⁻ の場合、HNO₃ ガスが海塩粒子と反応して NaNO₃ 粒子を生成することにより粗大粒子の割合が増加し、地表面に沈着しやすくなるが、このプロセスを無視しているモデルが多い。

表 3.2.9 エアロゾルモデルの例 (Holmes と Morawska (2006))

開発者名称	拡散モデル	核形成 ^a	凝集	凝縮 / 蒸発	沈着 ^b	粒径手法	粒子組成
UHMA Univeresity of Helsinki		B+T	Y	Y	D:Y W:X	ハイブリッド法 / 移動中心法 / 修正移動中心法 0.7nm-2µm	H ₂ SO ₄ , 無機物, 有機物
MONO32	OSPM に組み 込み	B+T	Y	Y	D:Y W:X	4 粒径モード 単分散 7-450nm	なし
AERO	UAM-IV に組 む込み	Y		Y	D:Y W:X	0.01-10µm	無機物・有機 物・元素状炭素。 内部混合
GATOR	オイラー型	B	Y	Y	D:Y W:X	粒径移動または 粒径固定	なし
MADRID	CMAQ に組み 込み	SOA,B		Y	D:Y W:X	複数区間分割	
AEROFOR	ボックス型	B,T	Y	Y	D:Y W:Y	200 群	内部混合または 外部混合 (各粒 径群内で変化)
URM	オイラー型	B	X	Y	D:Y W:Y	4 群<10µm	内部混合
RPM	RADMIII に組 み込み	B	Y	Y	D:Y W:Y	0.01-0.07µm	硫酸アンモニウ ム、硝酸アンモ ニウム
CIT Californian Institute of Technology		B	X	Y	D:Y W:X	0.5-10µm	有機物、無機物

Y=含まれているプロセス, X=含まれていないプロセス

a 核形成:B=2 成分系, T=3 成分系, SOA=二次有機エアロゾル形成(secondary organic aerosol formation)

b 沈着:D=乾性沈着, W=湿性沈着

二次有機エアロゾル(SOA; Secondary Organic Aerosol)の生成モデルは、empirical model (経験的モデル) と mechanistic model (詳細反応過程モデル) に大別される。ここで empirical model とは、室内実験の結果を用いて、SOA の前駆気体である VOC の酸化反応で直接的に粒子の生成量を経験的に計算するモデルである(例えば、Odum ら (1996)、Schell ら (2001))。従って、このモデルは大気中で生成される中間生成物(半揮発性有機化合物 (SVOC) 等)を考慮せず、酸化する VOC と最終生成物としての仮想的な SOA のみが考慮される。従って、SOA の生成量は基本的に VOC とラジカルの量によって決まるが、その生成効率は温度や粒子量によって変化する。一方、mechanistic model は、室内実験で得られた生成効率そのものは使わずに、VOC の酸化生成物に続いて起こる化学反応をできるだけ正確に再現し、粒子を生成しうる蒸気圧の低い酸化物の生成量を算出するモデルである。Mechanistic model は empirical model とは異なり、反応で生成される SVOC を考慮し、大気中に実際に存在する成分に対応する形で粒子濃度が計算される。但し、実際に 3 次元オイラー型モデルで使う場合には、類似の反応性や反応過程を持つ物質をグルーピングすることによって簡略化したモデルが使用される (例えば、Griffin ら (2002)、Zhang ら (2004))。

3.2.6.1.3. 気象・反応・沈着モデル

気象モデルは、モデルに必要な各種の気象データを計算するモデルである。移流・拡散計算用の風速と拡散係数、乾性沈着計算用の接地気層パラメータ、湿性沈着計算用の降水・雲データ、化学反応計算用の気圧と気温等が気象モデルによって算出される。気象モデルには、①風速・風向・降水量等の気象観測データや客観解析データ（不規則に分布している観測データを規則正しい格子点に内挿したデータ）を使用するモデル、②気象の物理過程を数値的に計算する地域気象モデルがある。②は①に比べて多くの計算量を要するが、大気汚染物質のシミュレーションに必要な各種の気象要素を3次元高密度データとして計算することができるため、3次元オイラー型モデル用の気象モデルとして利用される。

化学反応モデルは化学反応過程をモデル化し、化学変化による物質濃度の時間変化を計算する。化学反応としては気相反応と液相反応が考慮される。化学反応モデルには、①擬1次反応を仮定し一定の変換率を設定する簡略型モデル、②反応系を複数の反応式でモデル化し、物質濃度の時間変化を表す連立常微分方程式系を数値積分する詳細型モデルがある。①の代表例には、簡略的なモデルで使われる $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4$ 反応（変換速度定数1%/h程度）がある。②に関しても多数の反応モデルが提案されており、精緻な3次元オイラー型モデルに使われる気相反応モデルは、反応式50～150本、反応種30～60成分程度で構成される。

沈着モデルは、ガスと粒子の乾性沈着・湿性沈着による大気中からの除去量を計算するモデルである。ガスと粒子は地表面への乾性沈着により大気から除去される。この乾性沈着フラックスは沈着速度と標準高さの物質濃度の積によって表され、沈着速度は、大気と地表面との間の輸送抵抗を設定し、この抵抗値をモデル式から計算することによって与えられる。また、粒子の乾性沈着には重力沈降が考慮される。一方、降水がある場合には大気中の物質は雲粒や雨滴に取り込まれ、液相で反応して、雨や雪と共に地表に落下（湿性沈着）する。湿性沈着モデルには、①沈着効果を物質濃度の時間減衰式として表現する簡略モデル（減衰係数は洗浄係数と呼ばれ、降水強度やガスの性質、粒径等によって変化する）と、②物質が液相に取り込まれ、雲水や雨水と一緒に輸送される過程で化学変化し、最終的には地上に落下する一連の物理・化学過程をモデル化した詳細モデルに大別される。

3.2.6.1.4. 排出モデル

排出インベントリ（2.2. 参照）における排出量データをモデルで使用するためには、時間・空間・組成分解する必要がある。時間分解する場合には、季節変動、週内変動、日内変動を考慮する。また、インベントリデータを空間分解して、モデルメッシュ（水平・鉛直）に割り付ける必要がある。更に、粒子状物質とVOCはモデル成分に組成分解する必要がある。我が国の代表的な排出インベントリEAGrid2000(Kannariら(2007))では、季節・週内・日内の時間変動が考慮され、水平メッシュも3次メッシュ（約1kmメッシュ）と精緻であるため、モデルの入力データとして使いやすい。また、

環境省の大気汚染物質質量排出総合調査データを使うことにより、大規模発生源の鉛直分解も可能である。しかし、粒子状物質の粒径別化学成分と VOC 成分については、自動車以外の発生源データに関するデータが少ないため、組成分解を如何に行うかが課題となっている。

3.2.6.2. モデルの事例

3.2.6.2.1. 国内の事例

国内で粒子を対象としたシミュレーションモデルは、行政調査用には解析モデルが、研究用には数値モデルが使用されることが多い。このうち、PM_{2.5}を対象とした調査・研究事例は、特に解析モデルにおいて少ないため、ここでは SPM を対象とした事例も含めて取り上げる。

解析モデルは、環境省や東京都等の地方自治体における調査において頻繁に使用されてきた。とりわけ、浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル（環境庁大気保全局大気規制課監修（1997））は、数値モデルについても触れてはいるが、解析モデルを推奨する形で多くのスペースを使って紹介している。最近の環境省調査においても、このマニュアルに準拠する形で解析モデルを使用して、関東地域や関西地域における SPM 年平均濃度を計算し、発生源別寄与濃度の推計や将来予測を行なっている（株式会社数理計画（2003）、株式会社数理計画（2006））。また、東京都においても類似の解析モデルを使用して、都内を対象とした同様な解析を実施している（財団法人計量計画研究所（2002））。なお、財団法人計量計画研究所（2002）の解析モデルでは、二次粒子生成モデルの再構築と成分濃度に対する実測データによる再現性の検証がなされ、解析モデルが改良されている。

これらの解析モデルは、以下のような特徴がある。

- ① SPM 年平均濃度の再現性が高い。
- ② 数値型のモデルと比較して単純なモデルのため、少ない情報により環境濃度を推計でき、計算も容易であるが、粒子の変質や粒径分布を考慮していない、領域外からの流入はバックグラウンドとして成分別の一定値を与える、単純な拡散場・輸送場を仮定している、等の課題もある。
- ③ 二次粒子生成モデルでは、前駆物質質量と粒子生成量の間には比例関係（擬一次反応）を仮定した解析モデルもしくは統計モデルを使用しており、硝酸・硝酸塩や SOA の生成反応等、複雑で非線形な過程を考慮していない。

一方、数値モデルを使用したシミュレーションとしては、兼保ら（2002）、Ohara ら（2003）、財団法人石油産業活性化センター JCAP 推進部（2005）、大原と望月（2006）、速水（2007）等が挙げられ、いずれも 3 次元オイラー型モデルが使用されている。兼保ら（2002）は、光化学反応モデルをベースに粒子化過程を加えた、3 次元オイラー型モデルを開発し、関東地域・冬季の短期高濃度期間を対象としたシミュレーション計算を行った。この研究は、我が国において 3 次元オイラー型モデルを使用して粒子の動態を解析した先駆的研究である。Ohara ら（2003）、大原と望月（2006）、速水（2007）はいずれ

も、米国環境保護庁(US EPA)で開発された 3 次元オイラー型モデル CMAQ (Community Multiscale Air Quality modeling system; Byun と Ching (1999)) を利用し、関東地域を対象にシミュレーション解析を行っている。このうち、Ohara ら (2003)が JCAP による観測が実施された 1999 年 12 月の短期高濃度を対象としているのに対し、大原と望月(2006)、速水(2007)では、1 年間を対象とした長期間シミュレーションを実施し年間解析している。また、大原と望月(2006)、速水(2007)では、東アジアスケールのシミュレーションを同時に実施し、その結果を関東スケールモデルの境界濃度として与えることにより、越境汚染を含む関東地域外からの流入を考慮している。一方、財団法人石油産業活性化センターJCAP 推進部 (2005)ではモデルの特性を考慮して、東アジアスケールから関東スケールを CMAQ で計算し、その計算結果を境界条件として、関東地域内部を高解像度の URM (Urban Regional Model ; 米国の Georgia Institute of Technology が開発した 3 次元オイラー型モデル。モデルメッシュを可変にできる、粒径分布に Sectional model を採用しているといった特徴を持つ) を使って計算する手法を採用した。

環境省が実施した調査では、VOC と SPM 及び光化学オキシダント生成との関係を把握するために、数値モデルを使用したシミュレーションも実施されている(財団法人日本気象協会 (2003)、エヌエス環境株式会社 (2007))。このうち、平成 14 年度の調査(財団法人日本気象協会 (2003)) では独自に開発した 3 次元オイラー型モデル(兼保ら(2002)と同様)を使い、関東地域(2000~2002 年の夏・冬 4 期間)、関西地域(2002 年の夏・冬 2 期間)を対象としたシミュレーションを実施した。その報告書によると、SPM のモデル再現性に関して、「日平均濃度レベルで、SPM 濃度を適切に再現しうるものであり、本モデルを用いて SPM 日平均濃度予測シミュレーションを行った場合、その得られる結果の妥当性は十分に確保されるものである」と評価している。更に、この調査では、固定発生源排出削減シミュレーションや代表日 16 日におけるシミュレーションの重ね合わせによる年平均濃度の算出も行われている。一方、平成 18 年度調査(エヌエス環境株式会社 (2007)) では CMAQ(Ver.4.6)を使い、2001 年 3 期間の関東地域を対象としたシミュレーションを実施している。その結果によると、夏季の光化学オキシダントの再現性は高いが、SPM については引き続き検討が必要である。

3.2.6.2.2. 欧米の事例

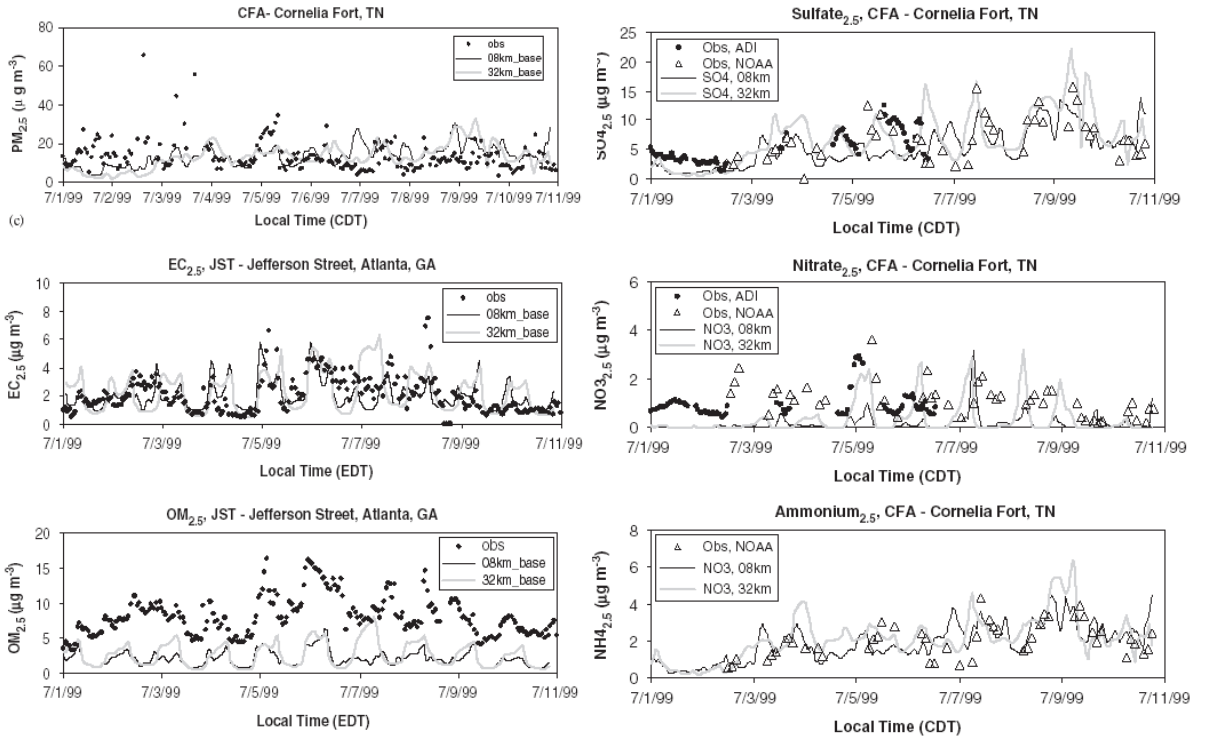
Holmes と Morawska (2006)は、粒子のシミュレーションモデルについてレビューしている。そこでは、エアロゾルモデルを含まない拡散モデルとして、ボックスモデル 3 種類、ガウス型モデル 9 種類、ラグランジュ/オイラー型モデル 3 種類、流体力学モデル 3 種類、エアロゾルモデルを含むシミュレーションモデルとして 11 種類のモデルを取り上げている。このうち、詳細なエアロゾルモデルを含む領域モデルとして以下のようなモデルについて概説している。

CIT (California/Carnegie-Mellon Institute of Technology)

URM-1ATM (Urban-Regional Model)

UAM IV (Urban Airshed Model with Aerosols Version 4)
CALGRID (California Photochemical Grid Model)
UNI-AERO (EMEP Aerosol Dynamics Model)
RADMII + RPM (Regional Acid Deposition Mechanism + Regional Particulate Model)
AEROFOR2 (Model for Aerosol Formation and Dynamics)
CMAQ-MADRID (Community Multiscale Air Quality model - Model for Aerosol Dynamics, Reaction, Ionization and Dissolution)

上記には含まれていないが、米国では CMAQ を使用した多数のモデルシミュレーションが実施されており、その例を紹介する。CMAQ(ver.4.4)による PM_{2.5} の再現性を示す事例を図 3.2.1 と表 3.2.10 に示す。図 3.2.1 は、米国南東域で実施された観測キャンペーン SOS(Southern Oxidants Study)中の 1999 年夏季 10 日間における PM_{2.5} 濃度のモデル再現性を示す(Zhang ら (2006))。ここでは、モデル領域が異なる 2 種類 (水平メッシュ 32km で全米をカバーしたケースと水平メッシュ 8km で米国南東域を計算領域としたケース) のモデル結果が示されている。図 3.2.1 から、モデル再現性は比較的高いが、OM (有機粒子) を過小評価していることがわかる。一方、表 3.2.10 は 2001 年 1 年間の計算結果を米国の 3 種類の粒子状物質モニタリングネットワーク (IMPROVE, CASTNet, STN, AQS) の観測結果と比較した結果を整理したものである(Eder と Yu (2006))。この表から、米国におけるモデル再現性の現況について、おおよそ把握できる。例えば、PM_{2.5} の平均バイアス ($=[(\text{モデル値}-\text{観測値})\text{の平均}]/\text{観測平均値}$) は-3%と非常に小さいが、平均エラー ($=[(\text{モデル値}-\text{観測値})\text{の絶対値の平均}]/\text{観測平均値}$) は 45%程度と大きい。



※横軸は現地時間

(CDT: Central Daylight Time 米国中央夏時間, EDT: Eastern Daylight Time 米国東部夏時間)

図 3.2.1 PM_{2.5}成分の観測濃度とモデル濃度の比較結果 (Zhang ら (2006))

表 3.2.10 米国モニタリングネットワーク観測濃度とモデル濃度の比較
(Eder と Yu (2006))

種類	測定		IMPROVE		CASTNET		STN	
PM _{2.5}	数		13,217			6419		
	モデル平均		5.64			12.55		
	観察平均		5.81			12.89		
	r		0.70			0.51		
	MB(μgm^{-3})	NMB(%)	-0.17	-3.0		-0.34	-3.0	
	RMSE(μgm^{-3})	NME(%)	4.11	45.0		8.83	46.0	
SO ₄	数		13,447		3736	6970		
	モデル平均		1.60		2.88	3.33		
	観察平均		1.69		3.21	3.40		
	r		0.85		0.92	0.77		
	MB(μgm^{-3})	NMB(%)	-0.09	-5.0	-0.32	-10.0	-0.07	-2.0
	RMSE(μgm^{-3})	NME(%)	1.28	39.0	1.15	25.0	2.25	42.0
NH ₄	数				3736	6970		
	モデル平均				1.12	1.44		
	観察平均				1.16	1.26		
	r				0.79	0.51		
	MB(μgm^{-3})	NMB(%)			-0.04	-4.0	0.17	14.0
	RMSE(μgm^{-3})	NME(%)			0.58	35.0	1.27	63.0
NO ₃	数		13,398		3735	6130		
	モデル平均		0.50		1.04	1.48		
	観察平均		0.48		0.99	1.77		
	r		0.52		0.67	0.37		
	MB(μgm^{-3})	NMB(%)	0.02	4.0	0.05	5.0	-0.29	-16.0
	RMSE(μgm^{-3})	NME(%)	0.99	94.0	1.11	71.0	2.94	80.0
EC	数		13,441					
	モデル平均		0.22					
	観察平均		0.24					
	r		0.47					
	MB(μgm^{-3})	NMB(%)	-0.02	-6.0				
	RMSE(μgm^{-3})	NME(%)	0.27	58.0				
OC	数		13,427					
	モデル平均		1.26					
	観察平均		1.12					
	r		0.35					
	MB(μgm^{-3})	NMB(%)	0.14	12.0				
	RMSE(μgm^{-3})	NME(%)	1.59	68.0				

RMSE: 二乗平均平方根誤差(Root Mean Square Error)

MB : 平均バイアス(Mean Bias)

NME: 正規化平均誤差(Normalized Mean Error)

NMB: 正規化平均バイアス(Normalized Mean Bias)

3.2.6.3. シミュレーションモデル

3.2.6.3.1. 国内の事例

これまで、国内においてシミュレーションモデルを用いて SPM や PM_{2.5} の発生源別寄与濃度を計算した事例は少なく、解析モデルを用いて簡略推計した行政的調査結果がほとんどである。

最近の環境省調査結果において、関東地域や関西地域における SPM の発生源別寄与濃度が推計されている(株式会社数理計画 (2003)、株式会社数理計画 (2006))。ここで使用したモデルの概要は 2.6.2.1. に示したとおりである。平成 12 年度の関東地域における推計結果によると、寄与率は自然起源 31%、工場・事業場 29%、自動車 28%と

なっており、一次粒子と二次粒子の割合は 43%と 57%である。また、発生源別の一次粒子と二次粒子の割合は、工場・事業場では 1:8 と二次粒子の割合が高く、自動車ではおおよそ 7:5 と逆に一次粒子の割合が高い。また、平成 17 年度対象の関東 4 都県平均（一般局）の結果は表 3.2.11 のとおりである。この結果によると、関東地域では自然起源 37%、工場・事業場 38%、自動車 11%で、平成 12 年度の結果に比べると SPM 濃度レベルが約 2/3 となったことにより、自然起源の寄与率が増加したのに対し、自動車対策効果による排出減のため自動車寄与率が急減した結果となっている。一次粒子と二次粒子の割合は 37%と 63%であり、二次粒子の割合が平成 12 年度よりも増加している。

表 3.2.11 平成 17 年度の発生源種類別 SPM 寄与濃度（関東:一般局平均）
（株式会社数理計画（2006））

発生源	ばいじん(PM)		粉じん・ダスト		硫酸塩		硝酸塩		塩化物塩		HC由来		土壌・海塩		合計		実測値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(%)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(%)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(%)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(%)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(%)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(%)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(%)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(%)	
工場・事業場	0.48	2.1	0.57	2.5	2.50	10.7	1.37	5.9	1.17	5.0	2.84	12.2			8.93	38.4	
自動車	0.83	3.6	0.47	2.0	0.01	0.0	1.11	4.8	0.00	0.0	0.14	0.6			2.56	11.0	
船舶	0.10	0.4	0.00	0.0	0.57	2.4	0.12	0.5	0.00	0.0	0.00	0.0			0.79	3.4	
民生	0.27	1.1	0.00	0.0	0.15	0.6	0.21	0.9	0.03	0.1	0.04	0.2			0.70	3.0	
航空機	0.21	0.9	0.01	0.0	0.14	0.6	0.19	0.8	0.00	0.0	0.01	0.0			0.56	2.3	
屋外燃焼	0.25	1.1	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0			0.25	1.1	
建設機械類	0.30	1.3	0.00	0.0	0.01	0.0	0.57	2.4	0.00	0.0	0.04	0.2			0.92	4.0	
自然界起源					3.53	15.2							5.02	21.6	8.54	36.7	
合計	2.44	10.5	1.05	4.5	6.90	29.6	3.57	15.4	1.21	5.2	3.08	13.2	5.02	21.6	23.26	100.0	29.88

一方、平成 12 年度の東京都区部の一般局を対象とした SPM の発生源別寄与濃度の推計結果（財団法人計量計画研究所（2002））によると、自動車 35%、自然起源等のバックグラウンド(BG)33%、工場・事業場（都外の民生を含む） 20%であり、平成 12 年度対象の環境省調査結果に比較的近い結果となっている。更に、東京都調査では PM_{2.5} 濃度も推計されている。PM_{2.5} の発生源別寄与率は、自動車 38%、自然起源等の BG24%、工場・事業場（都外の民生を含む） 25%であり、自然起源等の BG 以外は SPM の場合と近い。

数値モデルを使用した計算結果は、速水(2007)の他には見当たらない。速水(2007)は関東地域における人為起源排出量の削減による二次生成無機粒子（NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺）の変化に着目し、次のような結論を得ている。

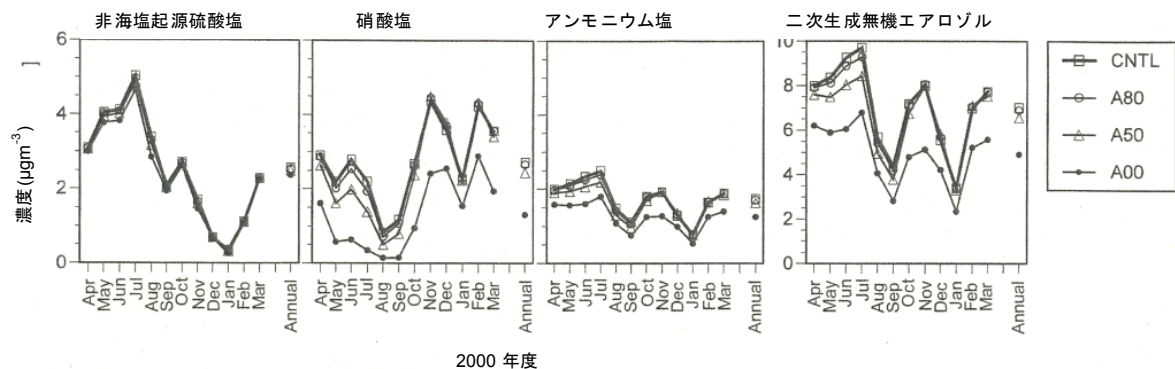


図 3.2.2 人為起源排出量を抑制した場合の二次生成無機粒子(SIA)濃度の変化（関東地域；年平均濃度の地域平均）。A80、A50、A00 は各々、人為起源排出量を 80%、50%、0%にしたケースを示す（速水(2007)）。

- ・二次生成無機粒子(SIA: Secondary Inorganic Aerosol)合計の年平均値は排出量抑制に伴って減少するが、人為排出量を全くなくした場合でも、その減少量は 30%にすぎない。また、濃度の減少は夏季に大きい、冬季には排出量が極端に減少しない限り濃度は減少せず、逆に上昇する場合もある。こうした SIA 濃度の変化は、主に NO_3^- の変化に支配されている。一方、 SO_4^{2-} と NH_4^+ は関東地域外からの流入の影響が大きいため、関東地域内の排出量抑制効果は小さい。(図 3.2.2)
- ・ NO_3^- と原因物質である NO_x 排出量の関係が非線形なため、SIA 濃度に対する発生源寄与を、対象発生源を除外する方法(いわゆる、ゼロエミッション法)で推計することは問題がある。排出量を徐々に変えたシミュレーション計算を繰り返して、排出量と濃度の関係を求める方法が有用であると考えられる。

道路沿道においても、一般環境と同様に、行政目的では解析モデルが、また、研究目的には CFD (Computer Fluid Dynamics) モデルのような数値モデル(例えば、財団法人石油産業活性化センター JCAP 推進部(2005))が使用されることが多い。SPM の発生源別寄与濃度を推計した平成 18 年度の環境省調査(株式会社数理計画(2006))では、既述したような一般局における推計結果とともに、自動車排出ガス測定局(自排局)を対象とした計算結果も解析モデルを用いて算出している。平成 17 年度対象の関東 4 都県平均(自排局)の結果によると、自然起源 29%、工場・事業場 34%、自動車 24% であり、自動車寄与率が一般局平均の約 2 倍になっている。

3.2.6.3.2. 国外の事例

Kleeman と Cass (1998)、Kleeman と Cass (2001)は、ラグランジュ型モデルもしくは 3 次元オイラー型モデル CIT をベースに、10 種類の発生源から排出される一次粒子の動態を発生源種類ごとに計算することにより、レセプターにおける発生源別寄与濃度を推計している。このモデルでは、最大 10 種類の粒子成分数、最大 15 の粒径セクション数で計算している。図 3.2.3、図 3.2.4 は米国ロサンゼルス周辺地域を対象に計算した時の結果を示す。ここで、図 3.2.3 は、大気中で気相から粒子相に変化し、一次粒子に凝縮した二次粒子も、その一次粒子の発生源寄与分として計上されている。一方、図 3.2.4 では、一次粒子と二次粒子を区分して評価した場合である。この図で示されるように、一次粒子について、粒径別、成分別に発生源別寄与濃度を計算することが可能である。

Lane ら(2007)は、3 次元オイラー型モデル PMCAMx を用いて、米国東部地域の 17 日間における EC と一次 OC(POC)の発生源別寄与濃度を計算し、この結果をレセプターモデル CMB と比較した。その結果によると、PMCAMx によって計算された POC 濃度は、実測の全濃度及び CMB による寄与濃度に比べて全体的に過大である。また、発生源寄与率についても CMB と PMCAMx の違いは大きい。EC についても同様な傾向を示す。このような違いが生じる最大の原因は排出インベントリにあると考えられ、

特に、天然ガス、薪燃焼、バイオマス燃焼の不確かさが大きいと指摘されている。

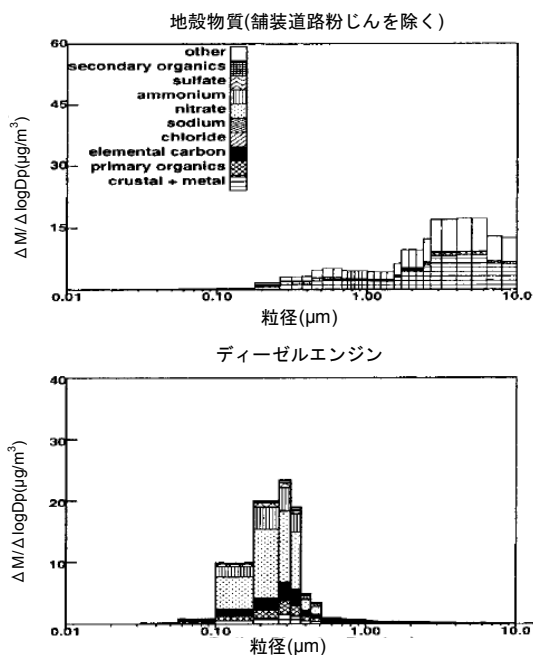


図 3.2.3 発生源種類別粒径別成分別 PM 濃度の例(Kleeman と Cass (2001))
(一次粒子に凝縮した二次粒子も発生源寄与分として計上した場合)

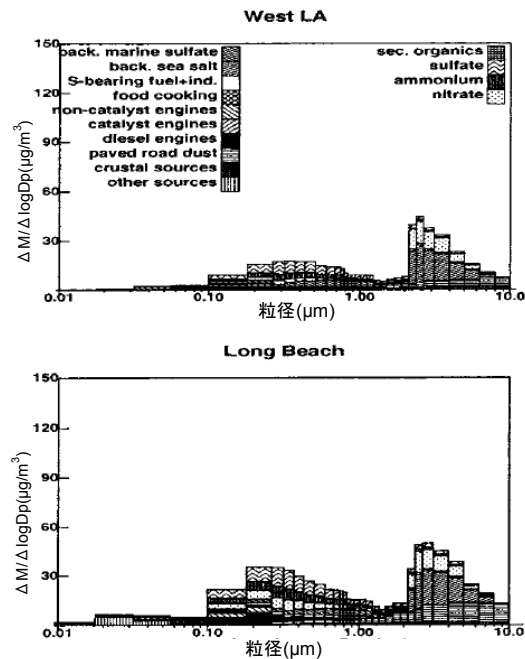


図 3.2.4 発生源種類別粒径別成分別 PM 濃度の例(Kleeman と Cass (2001))
(二次粒子を区分して評価した場合)

3.2.6.4. まとめ

本節では、粒子の発生源別寄与濃度や対策効果の評価、将来予測等を行なうシミュレーションモデルの概要を紹介した。

粒子の発生源別寄与濃度を推計する場合には、一般的に、前項 2.5. のレセプターモデルが使用される(U.S.EPA (2004))。一方、シミュレーションモデルで発生源別寄与濃度を算出するためには、発生源から排出される一次粒子ならびに二次粒子の前駆ガスが大気中で輸送・変質・沈着する複雑な物理化学過程をシミュレートする必要があり、不確か性は大きい。しかし、シミュレーションモデルは、発生源別寄与濃度の時空間分布を計算できること、発生源地域や個々の発生源からの寄与濃度を推計できること、対策効果の評価や将来予測に使用できること、といったレセプターモデルにはないメリットがある。

国内で粒子を対象としたシミュレーションモデルは、行政調査用には解析モデルが、研究用には数値モデルが使用されることが多い。一般的に、解析モデルは SPM 年平均濃度の再現性が高く、少ない情報で環境濃度を推計でき、計算も容易である。しかし、粒子の変質や粒径分布を考慮していない、前駆物質と粒子生成量に比例関係を仮定した簡略な二次粒子生成モデルを使用している、領域外からの流入はバックグラウンドとして成分別の一定値を与える、単純な拡散場・輸送場を仮定している、等の課題が

ある。また、国内で使用されている解析モデルは、国際的に充分、認知されていないと考えられる。

一方、数値モデルは解析モデルでは扱わない（もしくは、非常に簡略化して扱う）粒子の変質や粒径分布、二次粒子生成、領域外からの流入、複雑な拡散場・輸送場での物質輸送等を詳細にモデル化でき、排出データや気象データが正確であれば、より確かな結果が得られる。特に、発生源対策により一次粒子が低減し、相対的に二次粒子の割合が増加している現状を考慮すると、数値モデルの必要性・重要性が増していると考えられる。しかし、数値モデルは、解析モデルに比べて計算負荷が大きく、例えば、年平均値のような長期評価や多数ケースの感度解析を行う場合に問題となることがある。また、粒子濃度の現況再現性が不十分な場合があり、その一つとして、有機粒子、特に SOA を過少評価することが挙げられる。例えば、近藤ら(2006)は、東京・駒場で夏季に観測された SOA に対し、mechanistic model を用いても 1/3～1/6 程度しか説明できないと指摘している。この原因としては、SOA モデルとともに SOA 前駆物質の排出インベントリの問題も考えられる。一方、Takahashi ら (2007)による ^{14}C を使った解析結果によると、東京都心で初冬季に観測された $\text{PM}_{2.1}$ 中の炭素粒子のうち、生物起源が約 50%を占めており、これらの知見から生物起源の影響があることも指摘されている。

なお、国内において一次粒子の発生源別寄与率をシミュレーションモデルで評価した場合、レセプターモデルによる結果と大きな乖離が生じる可能性がある。国内では、このような比較資料が皆無であるため、第一に両者の比較研究を実施することが重要であり、その結果も踏まえて、排出インベントリの改良を進める必要がある。