

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 and Ching, 1999)、大気反応性、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 法が提示された ((財)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 and Pace, 1984 ; Henry et al., 1984 ; Currie et al., 1984 ; Johnson et al., 1984 ; Dzubay et al., 1984 ; Gordon et al., 1984)、また、ロスアンジェルス地域の大気エアロゾル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 et al., 1984)。更に、PM_{2.5} の新環境基準達成に向けて John Watson ら (Watson, 1979 ; Watson et al., 1984) によって開発されたソフトウェア CMB7 (US-EPA, 1990)、それに続く CMB8 (US-EPA, 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 and 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 Pentti Paatero (Paatero and 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、また Ronald Henry ら (Henry et al., 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。

2.5.1. レセプターモデルの原理

大気エアロゾル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、観測地点での大気エアロゾル粒子濃度 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。

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

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

同様に、大気エアロゾル粒子の成分 i の質量濃度 C_i は次のようになる。

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

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

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} はフラクショナル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、フラクショナル係数の値は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 & 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 (Chemical Mass Balance) 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。

大気エアロゾル粒子の化学成分は、炭素成分、水可溶性イオン、これら以外の主成分元素では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。

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 and 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エアロゾル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エアロゾル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エアロゾル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)。環境大気エアロゾル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 χ^2 を最小にする S_j を繰り返し計算によって求める。

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

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

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

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

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

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 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)海洋エアロゾル、6)二次生成エアロゾル、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、ミート料理、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

二次生成エアロゾル：硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、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 et al., 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 California 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 et al., 1999 ; Schauer et al., 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。Los Angeles 市街地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 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 et al., 1996)。同様に California 州 San Joaquin Valley 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 et al., 2000)。また、Atlanta 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 et al., 2007)。一次発生源と二次生成イオンを含めると、夏季では PM_{2.5} 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 Pittsburgh における自動車排気の OC や 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 法では大気エアロゾル粒子の移流・拡散仮定でのフラクシオ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_{2.5} の主要成分であり、二次生成粒子を取り扱う必要がある。Liljestrand ら (Sattler and 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、フラクシオネーションが扱える CMB 法を開発し、Los Angeles 地域での交通に伴う発生源の同定に適用した。フラクシオ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 Colorado 州 Mt. Zirkel Wildness Area での調査研究 (Watson et al., 1996) 及び NFRAQS (Northern Front Range Air Quality Study) で得られたデータについて発生源寄与濃度が推定されている (Watson et al., 1998)。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 Montana 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 et al., 2005)。隣国カナダでも Lowenthal ら (Lowenthal et al., 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 10µg/m³ 前後の低濃度地域を対象としたものである。

これら米国内以外にもオーストラリア (Chan et al., 1999)、カナダ (Brook et al., 2000)、メキシコ (Vega et al., 1997)、チェコ (Pinto et al., 1998)、南アフリカ (Engelbrecht et al., 2002)、韓国 (Park et al., 2001)、台湾 (Chen et al., 1997 ; Chen et al., 2001)、中国 (Zheng et al., 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} 以外の大気エアロゾル粒子、揮発性有機物発生源などへの応用例も多数報告されている。(Chow and Watson, 2002 ; Watson et al., 2001)。

2.5.3. 多変量モデル

因子分析

CMB の場合と違って、因子分析 FA (Factor analysis) 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 and Spengler, 1985; Sweet and Vermette, 1992; Daisey et al., 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エアロゾル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硫黄 S が 1000km 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) は大気エアロゾル粒子発生源の解析に PCA を利用している。

多重線形回帰

多重線形回帰 MLR は、因子分析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 と Kleinman (1974)、Kleinman ら (1980) 及び Dzubay ら (1985) によって応用され、良好な結果が得られた。例えば、Dzubay らは自動車排気粒子の鉛 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、水や炭素成分の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 and Kneip, 1981; Morandi et al., 1987; Hooper and Peters, 1989; Okamoto et al., 1990)。

TTFA

TTFA は FA モデルの一種であり、大気エアロゾル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 et al., 1980; Alpert and Hopke, 1980; Hopke, 1981) や、彼らとは独立に Henry (1977a; 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 et al., 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 (Chang et al., 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 (Mizohata et al., 1995) は自動車トンネル内で測定した大気エアロゾル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、道路粉塵及びブレーキ摩耗塵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 et al., 2006)。

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 and 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。

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

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 $\text{PM}_{2.5}$ の観測データは、長期間観測が続けられている IMPROVE 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 et al., 2000 ; Polissar et al., 2001 ; Song et al., 2001 ; Kim et al., 2003a)。

$\text{PM}_{2.5}$ 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されなかった (Polissar et al., 2001 ; Song et al., 2001 ; Kim et al., 2003a ; Kim et al., 2003b)。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 et al., 1994 ; Lowenthal et al., 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。このことに着目して、Kim ら (Maykut et al., 2003; Kim and 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 ではエアロゾル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 et al., 2003)。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 and 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 and Hopke, 2004 ; Hwang and 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 (Polissar et al., 2001) は東部海岸の Vermont 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エアロゾル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、遠方の発生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、New York 州南西部の Stockton や北部の Potsdam (Liu et al., 2003)、最近の Underhill での再解析 (Gao et al., 2006) に利用されている。また、同様に Toronto 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されている (Lee et al., 2003)。

EPA では PM_{2.5} の規制導入に伴って STN を整備し、都市域での大気エアロゾル粒子の性状把握に努めている。この STN サイトである California 州 San Jose 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 and Hopke, 2006)。San Jose 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、道路粉塵、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 et al., 1999a ; Lee et al., 1999 ; Chueinta et al., 2000 ; Song et al., 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 et al., 2003 ; Poirot et al., 2001 ; Xie and Berkowit, 2006 ; Liang and Fairley, 2006 ; Song et al., 2006 ; Paatero et al., 2005 ; Henry, 2005 ; Henry, 2003 ; Henry et al., 1994 ; Mukerjee et al., 2004 ; Larsen and Baker, 2003 ; Lianga et al., 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 et al., 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 et al., 2007)。

Lewis ら (Lewis et al., 2003) は Unmix レセプターモデルを Phoenix で得られた 3 年間の PM_{2.5} データの解析に適用して、都市大気エアロゾル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 et al., 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かった。また、Pittsburgh での発生源同定 (Anderson et al., 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 et al., 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 et al., 1999; Kim and Henry, 1999; Kim and 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_{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 法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、大気エアロゾル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、及び土壌性粒子の 3 主要成分類によって説明されている。特に IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) ネットワークでは、1988 年から IMPROVE フィルタサンブラを用いて 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 ら (Lowenthal et al., 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^{2-} 及び微量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 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度のかなりの部分を占めていることが窺えた。IMPROVE の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の再構築計算式に Na, Cl, NO^{2-} 及び微量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。これは有機炭素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 が小さすぎること (Turpin & 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、大気エアロゾル粒子の化学成分、秤量質量及び光学測定の間接関係を確かめることも研究目的の 1 つであった。Andrews ら (Andrews et al., 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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。 $\text{PM}_{2.5}$ 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 から有機物濃度を推定する係数の過小評価、(3) 有機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 Pittsburgh で 2001 年夏から 2002 年冬までの 7 ヶ月間、毎日の大気エアロゾル試料捕集が FRM 法で、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 法による $\text{PM}_{2.5}$ 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 et al., 2004)。この結果、FRM 法による $\text{PM}_{2.5}$ 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、有機エアロゾルが支配的な時期、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エアロゾルの水分と揮散損失によると結論された。

$\text{PM}_{2.5}$ 及び $\text{PM}_{10-2.5}$ 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 法による $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度が解析された (Edgerton et al., 2005)。FRM 法は硝酸塩、アンモニウム及び OC の揮散損失によって、 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度を 3~7% 過小評価しており、大気エアロゾル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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 (Sillanpaa et al., 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 (Duisburg/Germany, Prague/Czech Republic, Amsterdam/Netherlands, Helsinki/Finland, Barcelona/Spain, Athens/Greece) 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、元素状炭素及び有機炭素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 (硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム)、炭素成分 (元素状炭素及び有機物)、主要金属元素による土壌性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。

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

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は同位体分離が起こり、大気中の存在比よりも多い ¹²C 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 ¹⁴C 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 ¹⁴C 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 ¹⁴C が含まれ、¹⁴C 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 ¹⁴C 濃度を比較して、化石燃料由来の燃焼粒子とバイオマスなどの発生源粒子とを区別することができる (Currie et al., 1984, 1989; Alessio et al., 2002; Takahashi et al., 2007)。

次のように定義される炭素同位体比 (¹³C/¹²C) の変化 δ¹³C (‰) も発生源同定に利用される。

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

ここで、Rsa 及び Rst 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、エアロゾル粒子中の $\delta^{13}\text{C}$ 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 et al., 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 $\delta^{13}\text{C}$ 値がダスト発生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 et al., 2005)。また、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の比較測定からエアロゾル粒子中にサトウキビのような C4 植物からの影響を同定した例もある (Martinellia et al., 2002)。

炭素以外に元素の安定同位体比を発生源寄与推定などに鉛 (Mukai et al., 2001;) や硫黄 (Jenkins and Bao, 2006) ストロンチウムなど (Kanayama et al., 2002) が利用される。

2.5.6. まとめ

IMPROVE ネットワークの運用で蓄積された PM 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、PM_{2.5} 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を評価するために、エアロゾル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。

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、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 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 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エアロゾルの発生源情報を 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、大気エアロゾル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。大気エアロゾル粒子を個別に成分分析する AMS (Aerosol mass spectrometer) の実用化、それから得られるデータ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。

参考文献

1. Alessio, M. ; S. Anselmi, L. Conforto, S. Improta, F. Manes, L. Manfra (2002) Radiocarbon as a biomarker of urban pollution in leaves of evergreen species sampled in Rome and in rural areas (Lazio Central Italy); Atmospheric Environment 36, 5405-5416.
2. Alpert, D.J.; Hopke, P.K. (1980) A quantitative determination of the sources in the Boston urban aerosols, Atmos. Environ., 14, 1137-1146 .
3. Anderson, R.R.; Donald V. Martello, Leonard J. Lucas, Cliff I. Davidson, William K. Modey and Delbert J. Eatough (2006) "Apportionment of Ambient Primary and Secondary Pollutants during a 2001 Summer Study in Pittsburgh Using U.S. Environmental Protection Agency UNMIX", J. Air & Waste Manage. Assoc., 56, 1301-1319
4. Andrews, E.; Saxena, P.; Musarra, S.; Hildemann, L.M.; Koutrakis, P.; McMurry, P.H.; Olmez, I.; White, W.H. (2000) Concentration and Composition of Atmospheric Aerosols from the 1995 SEAVS Experiment and a Review of the Closure between Chemical and Gravimetric Measurements, J. Air & Waste Manage. Assoc. , 50, 648-664.
5. Brook, J. R.; Woodhouse, S. A.; Blanchard, P.; Dann, T.; Dabek-Zlotorzynska, E.; Goldthorp, S.; Wiebe, A.; Li, S. M.; Guise-Bagley, L.; Hoff, R.; Mamedov, A.; Hanson-Smith, L.; Nejedly, Z.; Campbell, J. L.; Chow, J. C. (2000) Chemical mass balance analyses of Toronto area PM_{2.5}; Report No. AES/AQRB-PERD-04. Prepared by Environment Canada: Toronto, ON, Canada,
6. Brown, S.G.; Anna Frankel, Sean M. Raffuse, Paul T. Roberts, and Hilary R. Hafner and Darcy J. Anderson (2007) "Source Apportionment of Fine Particulate Matter in Phoenix, AZ, Using Positive Matrix Factorization", 57, 741-752.
7. Byun, D.W., Ching, J.K.S., (1999). In: O.o.R.a. Development (Ed.). Science Algorithms of the EPA-Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) Modeling System.
8. Chan, Y.C.; R.W. Simpson, G.H. Mctainsh, P.D. Vowles, D.D. Cohen, G.M. Bailey (1999) "Source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane (Australia) by receptor modelling", Atmospheric Environment 33, 3251-3268.
9. Chang, S.N.; Hopke, P.K.; Gordon, G.E.; Rheingrover, S.W. (1988) Target-transformation factor analysis of airborne particulate samples selected by wind-trajectory analysis, Aerosol Sci. Technol., 8, 63-80.
10. Chen, K. S.; Lin, C. F.; Chou, Y. M. (2001) "Determination of Source Contributions to Ambient PM_{2.5} in Kaohsiung, Taiwan, Using a Receptor Model", JAWMA, 51 (4), 489-498.
11. Chen, W. C.; Wang, C. S.; Wei, C. C. (1997) "An Assessment of Source Contributions to Ambient Aerosols in Central Taiwan", JAWMA, 47 (4), 501-509.
12. Cheng, M.D.; Hopke, P.K. (1989), Identification of markers for chemical mass balance

- receptor model, *Atmos. Environ.*, 23, 1373-1384.
13. Chow, J.C., and Watson, J.G. (2002). "Review of PM_{2.5} and PM₁₀ apportionment for fossil fuel combustion and other sources by the chemical mass balance receptor model." *Energy & Fuels*, 16, 222-260.
 14. Chow, J.C.; Watson, J.G.; Crow, D.; Lowenthal, D.H.; (2001) Merrifield, T. Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements; *Aerosol Sci. Technol.*, 34, 23-34.
 15. Chow, J.C.; Watson, J.G.; Pritchett, L.C.; Pierson, W.R.; Frazier, C.A.; Purcell, R.G. (1993) The DRI Thermal/Optical Reflectance Carbon Analysis System: Description, Evaluation and Applications in U.S. Air Quality Studies; *Atmos. Environ.* , 27A (8), 1185-1201.
 16. Chueinta, W.; Hopke, P.K., Paatero, P. (2000) Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization. *Atmospheric Environment* 34, 3319-3329.
 17. Cooper, J.A.; Watson, J.G. (1980) Receptor oriented methods of air particulate source apportionment, *J. Air Pollution Control Assoc.*, 30, 1116-1125.
 18. Currie, L.A.; Flecher, R.A.; Klouda, G.A. (1989) Source apportionment of individual carbonaceous particles using ¹⁴C and laser microprobe mass spectrometry, *Aerosol Sci. Technol.*, 10, 370-378 .
 19. Currie, L.A.; Gerlach, R.W.; Lewis, C.W.; Balfour, W.D.; Cooper, J.A.; Dattner, S.L.; De Cesar, R.T.; Gordon, G.E.; Heisler, S.L.; Hopke, P.K.; Shah, J.J.; Thurston, A.C.; Williamson, H.J. (1984). Interlaboratory comparison of source apportionment procedures: results for simulated data sets, *Atmos. Environ.*, 18, 1517-1537.
 20. Currie, L.A.; Klouda, G.A. (1984) Atmospheric carbon: The importance of acceleration mass spectrometry, *Nucl. Instru. Methods Phys. Res.*, B5, 371-379 .
 21. Daisey, J.M.; Kneip, T.J. (1981) Atmospheric particulate organic matter; Multivariate models for identifying sources and estimating their contributions to the ambient aerosol, In *atmospheric aerosol: Source/Air Quality Relationships*, ed. Macias, E.S.; Hopke, P.K., ACS Symp. Series 167, American Chemical Society, Washington, D.C., 197-221.
 22. Daisey, J.M., Mahanama, K.R.R., Hodgson, A.T. (1994) Toxic volatile organic compounds in environmental tobacco smoke: emissions factors for modeling exposures of California populations. California Air Resources Board, Report No. A133-186.
 23. Dzubay, T.G.; Stevens, R.K.; Balfour, W.D.; Williamson, H.J.; Cooper, J.A.; Core, J.E.; De Cesar, R.T.; Crutcher, E.R.; Dattner, S.L.; Davis, B.L.; Heisler, S.L.; Shah, J.J.; Hopke, P.K.; Johnson, D.L. (1984). Interlaboratory comparison of receptor model results for Houston aerosol, *Atmos. Environ.*, 18, 1555-1566.

24. Dzubay, T.G.; Stevens, R.K.; Gordon, G.E.; Olmez, I.; Sheffield, A.E.; Courtney, W.J. (1988), A composite receptor method applied to Philadelphia aerosol, *Environ Sci. Technol.*, 22, 46-52.
25. Edgerton, E.S.; Hartsell, B.E.; Saylor, R.D.; Jansen, J.J.; Hansen, D.A.; Hidy, G.M. (2005) The Southeastern Aerosol Research and Characterization Study: Part II. Filter-Based Measurements of Fine and Coarse Particulate Matter Mass and Composition, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 55, 1527-1542.
26. Engelbrecht, J. P.; Swanepoel, L.; Chow, J. C.; Watson, J. G.; Egami, R. T. , "The comparison of source contributions from residential coal and low-smoke fuels, using CMB modeling, in South Africa", *Environ. Sci. Policy*, 2002, 5, 157-167.
27. Friedlander, S.K. (1973) Chemical element balances and identification of air pollution sources, *Environ. Sci. Technol.*, 7, 234-240.
28. Gao, N.; Amy E. Gildemeister, Kira Krumhansl, Katherine Lafferty, Philip K. Hopke, Eugene Kim, and Richard L. Poirot (2006), Sources of Fine Particulate Species in Ambient Air over Lake, *J. AWMA*, 56, 1607-1620.
29. Gordon, G.E.; Pierson, W.R.; Daisey, J.M.; Liou, P. J.; Cooper, J.A.; Watson, J.G. Jr.; Cass, G.R. (1984) Considerations for design of source apportionment studies, *Atmos. Environ.*, 18, 1567-1582 .
30. Harley, R.A.; Hunts, S.E.; Cass, G.R. (1989). Strategies for the control of particulate air quality: Least-cost solutions based on receptor-oriented models, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1007-1014.
31. Henry, R.C. (1977a) The application of factor analysis to urban aerosol source identification. In *Proc. Fifth Conf. on Probability and Statistics in Atmospheric Sciences*, American Meteorological Society, Las Vegas, Nevada, 134-138.
32. Henry, R.C. (1977b) A factor model of urban aerosol pollution. Ph.D. dissertation, Oregon Graduate Center, Beaverton, Oregon.
33. Henry, R.C. (1997) History and Fundamentals of Multivariate Air Quality Receptor Models, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 37:525-530.
34. Henry R.C. (2002) Multivariate receptor models- current practices and future trends. *Chemometrics and intelligent laboratory systems* 60: 43- 48.
35. Henry R.C. (2003) Multivariate receptor modeling by N-dimensional edge detection. *Chemometrics and intelligent laboratory systems.* 65: 179-189.
36. Henry R.C. (2005) Duality in multivariate receptor models. *Chemometrics and intelligent laboratory systems.* 77: 59-63.
37. Henry, R.C., C.W. Lewis, and J.F. Collins (1994) Vehicle-Related Hydrocarbon Source Composition from Ambient Data: The GRACE/SAFER Method, *Environ. Sci. Technol.* 28:823-832.
38. Henry, R.C., E.S. Park, and C.H. Spiegelman (1999) Comparing a New Algorithm with the Classic Methods for Estimating the Number of Factors, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 48:91-97.

39. Henry, W.C.; Lewis, C.W.; Hopke, P.K.; Williamson, H.J. (1984). Review of receptor model fundamentals, *Atmos. Environ.*, 18, 1507-1515.
40. Hopke, P.K. (1981) The application of factor analysis to Urban aerosol source resolution. In *Atmospheric Aerosol: Source/Air Quality Relationships*, ed. Macias, E.S.; Hopke, P.K., 22-49, ACS Symp. Series No. 167, American Chemical Society, Washington, D.C..
41. Hopke, P.K. (1985) *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*, Wiley-Interscience, New York.
42. Hopke, P.K.; Lamb, R.E.; Natusch, D.F.S. (1980) Multi-elemental characterization of urban roadway dust, *Environ. Sci. Technol.*, 14, 164-172.
43. Hooper, R.P.; Peters, N.E. (1989) Use of multivariate analysis for determining sources of solutes found in wet atmospheric deposition in the United States, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1263-1268.
44. Hwang, C.H.; Severin, K.G.; Hopke, P.K. (1984) A comparison of R- and Q-modes in target transformation factor analysis for resolving environmental data, *Atmos. Environ.*, 18, 345-352.
45. Hwang, I.J. and Hopke, P.K. (2006), Comparison of Source Apportionments of Fine Particulate Matter at Two San Jose Speciation Trends Network Sites, *JAWMA*, 56, 1287-1300.
46. Jenkins, K.A.; Huiming Bao (2006) Multiple oxygen and sulfur isotope compositions of atmospheric sulfate in Baton Rouge, LA, USA; *Atmospheric Environment* 40, 4528-4537.
47. Jeon, S.J., Meuzelaar, H.L.C., Sheya, S.A.N., Lighty, J.S., Jarman, W.M., Kasteler, C., Sarofim, A.F., Simoneit, B.R.T.; (2001) Exploratory studies of PM10 receptor and source profiling by GC/MS and principal component analysis of temporally and spatially resolved ambient samples. *Journal of the Air and Waste Management Association* 51, 766-784.
48. Johnson, D.L.; Davis, B.L.; Dzubay, T.G.; Hasan, H.; Crutcher, E.R.; Coutney, W.J.; Jaklevic, J.M.; Thompson, A.C.; Hopke, P.K. (1984). Chemical and physical analyses of Houston aerosol for inter-laboratory comparison of source apportionment procedures, *Atmos. Environ.*, 18, 1539-1553.
49. Kanayama, S.; Sadayo Yabuki, Fumitaka Yanagisawa, Remi Motoyama (2002) The chemical and strontium isotope composition of atmospheric aerosols over Japan: the contribution of long-range-transported Asian dust (Kosa); *Atmospheric Environment* 36, 5159-5175.
50. Kim, B.-M., and Henry, R.C. (1999) Extension of Self-Modeling Curve Resolution to Mixtures of More Than Three Components. Part 2: Finding the Complete Solution, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 49:67-77.
51. Kim, B.-M., and Henry, R.C. (2000) Application of the SAFER Model to Los Angeles PM10 Data, *Atmos. Environ.* 34:1747-1759.

52. Kim, E.; Hopke P.K. (2004) Source Apportionment of Fine Particles in Washington, DC, Utilizing Temperature-Resolved Carbon Fractions. *Journal of Air & Waste Management Association* 54, 773-785.
53. Kim, E., Hopke, P.K., Edgerton, E.S. (2003a) Source Identification of Atlanta Aerosol by Positive Matrix Factorization. *Journal of Air & Waste Management Association* 53, 731-739.
54. Kim, E.; Hopke, P.K., Paatero, P., Edgerton, E.S. (2003) Incorporation of parametric factors into multilinear receptor model studies of Atlanta aerosol. *Atmospheric Environment* 37, 5009-5021.
55. Kim, E.; Larson, T.V.; Hopke, P.K.; Slaughter, C.; Sheppard, L.E.; Claiborn, C. (2003b) Source Identification of PM_{2.5} in an Arid Northwest U.S. City by Positive Matrix Factorization; *Atmos. Res.* 66, 291-305.
56. Kleinman, M.T.; Pasternack, S.; Eisenbud, M.; Kneip, T.J. (1980) Identifying and estimating the relative importance of sources of airborne particulates, *Environ. Sci. Technol.*, 14, 62-65.
57. Kneip, T.J.; Kleinman, M.T.; (1974) Eisenbud, M.: Relative contribution of emission sources to the total airborne particulates in New York City, In Proc. Third Int. Clean Air Congress, Dusseldorf, West Germany, C96-C97.
58. Larsen R.K., and Baker J. E. (2003) "Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Urban Atmosphere: A Comparison of Three Methods", *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1873-1881.
59. Lee, E.; Chun, C. K.; Paatero, P. (1999) *Atmos. Environ.*, 33, 3201-3212.
60. Lee, P.K.H, Brook, J.R., Dabek-Alotorzynska, E., Mabury, S.A. (2003) Identification of the Major Sources Contributing to PM_{2.5} Observed in Toronto. *Environmental Science and Technology* 37, 4831-4840.
61. Lewis, C.W.; Norris, G.; Henry, R. (2003) Source Apportionment of Phoenix PM_{2.5} Aerosol with the Unmix Receptor Model, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 53: 325-338.
62. Liang, J.; Ajith Kaduwela, b, Bruce Jackson, Kemal Gu' rer, Paul Allen (2006) Off-line diagnostic analyses of a three-dimensional PM model using two matrix factorization methods; *Atmospheric Environment* 40, 5759-5767.
63. Liang, J.; Fairley, D. (2006) Validation of an efficient non-negative matrix factorization method and its preliminary application in Central California; 40, 1991-2001.
64. Liu, W.; Philip K. Hopke, Young-ji Han, Seung-Muk Yi, Thomas M. Holsen, Scott Cybart, Kimberly Kozlowski, Michael Milligan (2003) Application of receptor modeling to atmospheric constituents at Potsdam and Stockton, NY; *Atmospheric Environment* 37, 4997-5007.
65. Lowenthal, D.H.; Naresh Kumar; (2003) PM_{2.5} Mass and Light Extinction Reconstruction in IMPROVE. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 53, 1109-1120.

66. Lowenthal, D. H.; Wittorff, D. N.; Gertler, A. W.; Sakiyama, S. K. "CMB Source Apportionment during REVEAL", *J. Environ. Eng.* 1997, 123 (1), 80-87.
67. Lowenthal, D.H.; Zielinska, B.; Chow, J.C.; Watson, J.G. (1994) Characterization of Heavy-Duty Diesel Vehicle Emissions; *Atmos. Environ.* , 28 (4), 731-743.
68. Magliano et al. (1999)
69. Magliano, K. L.; Hughes, V. M.; Chinkin, L. R.; Coe, D. L.; Haste, T. L.; Kumar, N.; Lurmann, F. W. (1999) "Spatial and temporal variations in PM10 and PM2.5 source contributions and comparison to emissions during the 1995 integrated monitoring study", *Atmos. Environ.*, 33 (29), 4757-4773.
70. Martinelli, L.A.; P.B. Camargo, L.B.L.S. Lara, R.L. Victoria, P. Artaxo (2002) Stable carbon and nitrogen isotopic composition of bulk aerosol particles in a C4 plant landscape of southeast Brazil; *Atmospheric Environment* 36 2427-2432.
71. Maykut, N.N.; Lewtas, J., Kim, E., Larson, T.V. (2003) Source Apportionment of PM2.5 at an Urban IMPROVE Site in Seattle, Washington. *Environmental Science and Technology* 37, 5135-5142.
72. Mizohata, A.; N. Ito and Y. Masuda (1995), "Quantitative determination of the airborne particulate matter sources by motor vehicles using TTFA", *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.* 30 (4) 243-255.
73. Morandi, M.T.; Daisey, J.M.; Liou, P.J. (1987), Development of a modified factor analysis / multiple regression model to apportion suspended particulate matter in a complex urban airshed, *Atmos. Environ.*, 21, 1821-1831.
74. Mukai, H.; Toshinobu Machida, Atsushi Tanaka, Yelpatievskiy Pavel Vera, Mitsuo Uematsu (2001) Lead isotope ratios in the urban air of eastern and central Russia; *Atmospheric Environment* 35 2783-2793.
75. Mukerjee, S.; Norris, G.A.; Smith, L.A.; Noble, C.A.; Neas, L.M.; Ozkaynak, A.H., Gonzales, M. (2004) Receptor Model Comparisons and Wind Direction Analyses of Volatile Organic Compounds and Submicrometer Particles in an Arid, Binational, Urban Air Shed *Environ. Sci. Technol.* 38: 2317 - 2327.
76. Paatero, P.; Hopke, P.K.; Bilkis A. Begum, Swapan K. Biswas (2005) "A graphical diagnostic method for assessing the rotation in factor analytical models of atmospheric pollution", *Atmospheric Environment* 39, 193-201.
77. Paatero, P.; Tapper U. (1994) Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimate of data values. *Environmetrics* 5:111-126.
78. Park, S.S.; Bae, M. S.; Kim, Y. J. (2001) "Chemical Composition and Source Apportionment of PM2.5 Particles in the Sihwa Area, Korea", *JAWMA*, 51 (3), 393-405.; Park, S. S.; Kim, Y. J.; Fung, K. "Characteristics of PM2.5 carbonaceous aerosol in the Sihwa industrial area, South Korea", *Atmos. Environ.* 2001, 35 (4), 657-665.
79. Pinto, J.P.; Stevens, R. K.; Willis, R. D.; Kellogg, R. B.; Mamane, Y.; Novak, J.;

- Antroch, J.; Bele, I.; Leniek, J.; Vure, V. "Czech Air Quality Monitoring and Receptor Modering Study", *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32 (7), 843-854.
80. Poirot, R.L., Wishinski, P.R., Hopke, P.K., Polissar, A.V. (2001) Comparative Application of Multiple Receptor Methods to Identify Aerosol Sources in Northern Vermont. *Environmental Science and Technology* 35, 4622-4636.
81. Polissar, A.V.; Hopke, P.K., Poirot, R.L. (2001) Atmospheric Aerosol over Vermont: Chemical Composition and Sources. *Environmental Science and Technology* 35, 4604-4621.
82. Ramadan, Z., Eickhout, B., Song, X.-H., Buydens, L.M.C., Hopke, P.K. (2002) Comparison of Positive Matrix Factorization and Multilinear Engine for the source apportionment of particulate pollutants. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 66, 15-28.
83. Ramadan, Z.; Song, X.-H.; Hopke, P.K. (2000) Identification of Sources of Phoenix Aerosol by Positive Matrix Factorization; *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 50, 1308-1320.
84. Rees, S.L.; Robinson, A.L.; Khlystov, A.; Stanier, C.O.; Pandis, S.N. (2004) Mass balance closure and the Federal Reference Method for PM_{2.5} in Pittsburgh, Pennsylvania, *Atmos. Environ.*, 38, 3305-3318.
85. Sattler, M.L.; Howard M. Liljestrand (2005) "Chemical Mass Balance Model with Fractionation for Apportioning PM_{2.5}: A Test Case for Los Angeles Traffic Sources", *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 55:1335-1344.
86. Schauer, J.J.; Cass, G.R. (2000) "Source Apportionment of Wintertime Gas-Phase and Particle-Phase Air Pollutants Using Organic Compounds as Tracers", *Environ. Sci. Technol.*, 34 (9), 1821-1832.
87. Schauer, J.J.; Lough, G.C.; Martin M Shafer, William F Christensen, Michael F Arndt; Jeffrey T DeMinter, and June-Soo Park (2006) "Characterization of Metals Emitted from Motor Vehicles", HEI Research Report No. 133.
88. Schauer, J.J.; Rogge, W. F.; Mazurek, M. A.; Hildemann, L. M.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. (1996) "Source Apportionment of Airborne Particulate Matter Using Organic Compounds as Tracers", *Atmos. Environ.* 30 (22), 3837-3855.
89. Sillanpaa, M. et al. (2006) Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe, *Atmos. Environ.*, 40, S212-S223.
90. Song, X.-H.; Polissar, A.V., Hopke, P.K. (2001) Sources of fine particle composition in the northeastern US. *Atmospheric Environment* 35, 5277-5286.
91. Song, Y.; Yuanhang Zhang, Shaodong Xie, Limin Zeng, Mei Zheng, Lynn G. Salmon, Min Shao, Sjaak Slanina (2006) Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing by positive matrix factorization; 40 1526-1537.
92. Stevens, R.K.; Pace, T.G. (1984). Overview of the mathematical and empirical receptor models workshop (Quail Roost II), *Atmos. Environ.*, 18, 1499-1506.
93. Subramanian, R.; Neil M. Donahue, Anna Bernardo-Bricker, Wolfgang F. Rogge,

- Allen L. Robinson (2006), Contribution of motor vehicle emissions to organic carbon and fine particle mass in Pittsburgh, Pennsylvania: Effects of varying source profiles and seasonal trends in ambient marker concentrations; *Atmospheric Environment* 40, 8002-8019.
94. Sweet, C.W., Vermette, S.J. (1992) Toxic volatile organic compounds in urban air in Illinois. *Environmental Science and Technology* 26, 165-173.
95. Takahashi et al. (2007) *Water, Air and Soil Pollution*.
96. Thurston, G.D.; Spengler, J.D. (1985) A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston. *Atmospheric Environment* 19, 9-25.
97. Turpin, B., Lim, H. (2001) Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology* 35, 602-610.
98. US-EPA Office of Air Quality Planning and Standards (1990). CMB7 User's Manual. EPA-450/4-90-004. Receptor model technical series vol. III (1989 revision).
99. US-EPA Office of Air Quality Planning and Standards (2001) CMB8 User's Manual. EPA-454/R-01-XXX, Research Triangle Park, NC 27711.
100. Vega, E.; Garcia, I.; Apam, D.; Ruiz, M. E.; Barbiaux, M. (1997) "Application of a Chemical Mass Balance Receptor Model to Respirable Particulate Matter in Mexico City", *JAWMA*, 47 (4), 524-529.
101. Wang, Y.Q.; X.Y. Zhang, R. Arimoto, J.J. Cao, Z.X. Shen (2005) Characteristics of carbonate content and carbon and oxygen isotopic composition of northern China soil and dust aerosol and its application to tracing dust sources; *Atmospheric Environment* 39 2631-2642.
102. Ward, T.J.; Geron C. Smith (2005) The 2000/2001 Missoula Valley PM_{2.5} chemical mass balance study, including the 2000 wildfire season: seasonal source apportionment; *Atmospheric Environment* 39, 709-717.
103. Watson, J.G. (1979) Chemical element balance receptor model methodology for assessing the sources of fine and total suspended particulate matter in Portland, Oregon. Ph.D. dissertation, Oregon Graduate Center, Beaverton, Oregon.
104. Watson, J.G.; Blumenthal, D. L.; Chow, J. C.; Cahill, C. F.; Richards, L. W.; Dietrich, D.; Morris, R.; Houck, J. E.; Dickson, R. J.; Andersen, S. R. (1996) Mt. Zirkel Wilderness Area reasonable attribution study of visibility impairments Vol. II: Results of data analysis and modeling. Prepared for Colorado Department of Public Health and Environment, Denver, CO, by Desert Research Institute: Reno, NV.
105. Watson, J.G., Chow, J.C., Fujita, E.M. (2001). Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. *Atmospheric Environment* 35, 1567-1584.
106. Watson, J.G.; Chow, J.C.; Lowenthal, D.H.; Pritchett, L.C.; Frazier, C.A. (1994)

- Differences in the Carbon Composition of Source Profiles for Diesel and Gasoline Powered Vehicles; *Atmos. Environ.*, 28 (15), 2493-2505.
107. Watson, J.G.; Cooper JA, Huntzicker JJ. (1984) The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model. *Atmos Environ* 18:1347-1355.
108. Watson, J.G.; Fujita, E. M.; Chow, J. C.; Zielinska, B.; Richards, L. W.; Neff, W. D.; Dietrich, D. (1998) Northern Front Range Air Quality Study. Final report. Prepared for Colorado State University, Fort Collins, CO, by Desert Research Institute: Reno, NV.
109. Widory, D.; Stéphanie Roy, Yvon Le Moullec, Ghislaine Goupil (2004) The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes; *Atmospheric Environment* 38 953-961.
110. Xie, Y.L.; Berkowitz, Carl M. (2006) The use of positive matrix factorization with conditional probability functions in air quality studies: An application to hydrocarbon emissions in Houston, Texas; 40, 3070-3091.
111. Xie, Y. L.; Hopke, P. K.; Paatero, P.; Barrie, L. A.; Li, S. M. J. (1999) *Atmos. Sci.* 56, 249-260.
112. Zhang, Q.; M. Ramialfarra, Douglas R. Worsnop, James D. Allan, Hugh Coe, Manjula R Ca nagaratna, and Jose L. Jimenez (2005) Deconvolution and Quantification of Hydrocarbon-like and Oxygenated Organic Aerosols Based on Aerosol Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4938-4952.
113. Zheng, M.; Cass, G.R. ; Lin Ke; Fu Wang; James J. Schauer; Eric S. Edgerton; and Armistead G. Russell (2007) "Source Apportionment of Daily Fine Particulate Matter at Jefferson Street, Atlanta, GA, during Summer and Winter", *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 57:228-242.
114. Zheng, M.; Lynn G. Salmon, James J. Schauer, Limin Zeng, C.S. Kiang, Yuanhang Zhang, Glen R. Cass (2005) Seasonal trends in PM_{2.5} source contributions in Beijing, China, *Atmospheric Environment* 39, 3967-3976.
115. 財団法人日本環境衛生センター(1987).環境庁大気保全局大気規制課監修：浮遊粒子状物質汚染の解析・予測.