

川崎市における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分組成 (2018 年度)

Chemical Characteristic Analysis of PM_{2.5} in the Ambient Air on Kawasaki City (2018)

高垣 勇介
山田 大介

Yusuke TAKAGAKI
Daisuke YAMADA

田中 佑典
喜内 博子

Yusuke TANAKA
Hiroko KINAI

要旨

大気中の微小粒子状物質による汚染状況を把握するため、一般環境として田島及び高津の2地点、道路沿道として池上1地点の計3地点でPM_{2.5}のサンプリングを各季節2週間実施し、PM_{2.5}質量濃度、水溶性イオン成分、炭素成分、水溶性有機炭素成分、無機元素の分析を行った。また、成分分析データを用いてCMB法及びPMF法により、発生源寄与率の推定を試みた。その結果、2018年度のPM_{2.5}年平均値は田島10.7 μg/m³、高津10.8 μg/m³、池上12.2 μg/m³であった。PM_{2.5}中の水溶性イオン成分は、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺といった二次生成粒子成分が大半を占め、炭素成分は、有機炭素は一般環境と道路沿道で大きな差異がみられなかったが、元素状炭素は道路沿道で濃度が高かった。発生源寄与率の推定では、本市の発生源の特徴である石油燃焼、鉄鋼工業や自動車排気の寄与が確認された。

キーワード：PM_{2.5}、成分組成、寄与率

Key words：PM_{2.5}, Chemical composition, Contribution rate

1 はじめに

環境基本法では、粒径2.5 μm以下(50%カット)の大気中の微小粒子状物質(以下、PM_{2.5})の環境基準は「1年平均値15 μg/m³以下であり、かつ1日平均値35 μg/m³以下であること」と定められている。

また、PM_{2.5}の対策を推進するうえで、PM_{2.5}やその前駆物質の大気中の変化等に関する知見が十分でないことから、環境省は2011年7月に「微小粒子状物質(PM_{2.5})の成分分析ガイドライン」を、2012年4月に「大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル」(以下、成分測定マニュアル¹⁾)を策定し、さらに2013年6月、2014年7月及び2016年4月に成分測定マニュアルを一部改訂し、PM_{2.5}の濃度及び成分組成の実態把握を図っている。

本市では、2003年度からマルチノズルカスケードインパクターサンプラーを用いて粒径2.5~10 μmの粗大粒子とPM_{2.5}について分粒捕集を行い、粒子状物質濃度及び成分組成の調査を実施している²⁾。

2018年度の調査においても、FRM2025i サンプラー(Thermo Fisher Scientific社製)(FRM認証機)を用い、各季節で2週間によるPM_{2.5}のサンプリングを実施した。

本稿では、本市におけるPM_{2.5}の実態を把握するため、PM_{2.5}質量濃度、水溶性イオン成分、炭素成分、水溶性有機炭素成分、無機元素を分析し、さらにその成分分析データを用いて発生源寄与率の推定を試みたので、それらの結果について報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点

調査地点を図1に示す。一般環境の調査地点としては、田島一般環境大気測定局(以下、田島)、高津一般環境大気測定局(以下、高津)の2地点とした。道路沿道の調査地点としては、池上自動車排出ガス測定局(以下、池上)の1地点とした。

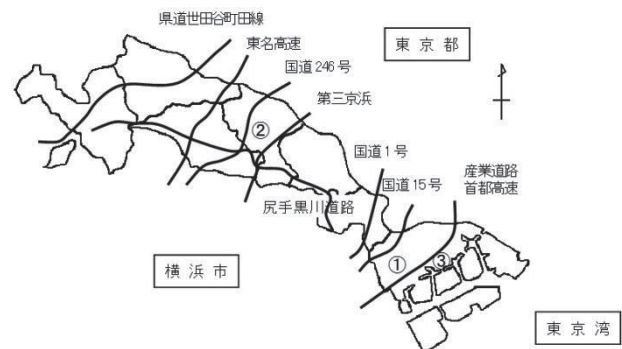


図1 調査地点

(一般環境:①田島、②高津、道路沿道:③池上)

2.2 試料採取

PM_{2.5}の捕集には、FRM2025i サンプラーを用い、各調査地点に2台ずつ設置した。捕集用フィルタには、質量濃度、無機元素の測定用として、四ふっ化エチレン樹脂製であるPTFEフィルタ(Pall社製 Teflo)を使用した。また、水溶性イオン成分、炭素成分、水溶性有機炭素成分の測定用として、石英繊維フィルタ(Pall社製 Pallflex 2500QAT-UP)を使用した。

2.3 調査期間

調査は、2018年4月から2019年3月までの春夏秋冬で各2週間、年間で計56回のサンプリングを実施した。詳細な調査日程は表1のとおりであり、10時から翌日10時までの24時間サンプリングとした。

表1 2018年度の調査日程

	春季	夏季	秋季	冬季
1日目	5月9日	7月19日	10月18日	1月17日
2日目	5月10日	7月20日	10月19日	1月18日
3日目	5月11日	7月21日	10月20日	1月19日
4日目	5月12日	7月22日	10月21日	1月20日
5日目	5月13日	7月23日	10月22日	1月21日
6日目	5月14日	7月24日	10月23日	1月22日
7日目	5月15日	7月25日	10月24日	1月23日
8日目	5月16日	7月26日	10月25日	1月24日
9日目	5月17日	7月27日	10月26日	1月25日
10日目	5月18日	7月28日	10月27日	1月26日
11日目	5月19日	7月29日	10月28日	1月27日
12日目	5月20日	7月30日	10月29日	1月28日
13日目	5月21日	7月31日	10月30日	1月29日
14日目	5月22日	8月1日	10月31日	1月30日

2.4 分析方法

分析は、成分測定マニュアル¹⁾に準拠して実施した。

2.4.1 フィルタの秤量

PTFE フィルタは、温度 21.5 ± 1.5 °C、相対湿度 35 ± 5 % の恒温室で24時間以上静置して恒量とした後、METTLER TOLEDO 社製 電子天秤 XP6 を用い秤量した。なお、秤量は同条件で捕集前後に行った。また、ブランクフィルタを同時に5枚秤量し、捕集前後の秤量誤差を補正した。

2.4.2 水溶性イオン成分

水溶性イオン成分8項目 (Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) の分析はイオンクロマトグラフ法により行った。

石英繊維フィルタを2等分にカットしたうちの一方(以下、1/2 試料)を栓付プラスチック試験管に入れ、超純水10mLを加えた後、超音波抽出を10分間行った。その後、抽出液の全量をディスポーザブルシリンジに取り、メンブレンフィルタ(アドバンテック社製 PTFE 0.20 μm)でろ過したろ液のうち0.6mLを分析用試料として採取し、イオンクロマトグラフ装置(DIONEX 社製 ICS-2100/1600)で分析した。測定条件を表2に示す。

表2 イオンクロマトグラフ測定条件

	陰イオン (ICS-2100)	陽イオン (ICS-1600)
カラム	IonPac AS20 4×250 mm	IonPac CS16 5×250 mm
溶離液	15-50 mmol/L 水酸化カリウム	30 mmol/L メタンスルホン酸
流量	1.0 mL/min	1.0 mL/min
サプレッサー 電流値	130 mA	90 mA
試料注入量	25 μL	25 μL

2.4.3 炭素成分

有機炭素(以下、OC)及び元素炭素(以下、EC)は、石英繊維フィルタを1cm²に打ち抜いたものを分析用試料とし、Chowら³⁾の分析法を参考として、カーボンアナライザー(SUNSET Laboratory 社製 Lab Instrument Model)を用いたIMPROVEプロトコルの反射光補正により分析した。測定条件を表3に示す。

表3 炭素分析の炭素フラクションと測定条件

フラクション	設定温度(°C)	分析雰囲気
OC1	120	He
OC2	250	He
OC3	450	He
OC4	550	He
EC1	550	98%He+2%O ₂
EC2	700	98%He+2%O ₂
EC3	800	98%He+2%O ₂

2.4.4 水溶性有機炭素成分

水溶性有機炭素(以下、WSOC)は、水溶性イオン成分の分析にあたって作成したろ液の残り全てを分析用試料とし、全有機体炭素計(analytikjena 社製 multi N/C 3100)を用い、Non-Purgeable Organic Carbon法(NPOC法)で分析した。

2.4.5 無機元素

無機元素29項目(Na、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Mo、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Sm、Hf、Ta、W、Pb、Th)は、サポートリングを取り除いたPTFEフィルタの1/2試料を分解容器に入れ、硝酸2.5mL、ふっ化水素酸1mL、過酸化水素水0.5mLを加え、分解容器を密閉したのちマイクロウェーブ試料分解装置(analytikjena 社製 TOPwave)を用いて加熱分解した。試料が分解されていることを確認し、分解容器ごとホットプレートで加熱し、試料が1滴程度になるまで蒸発させた。その後、2%硝酸で15mLに定容したものを分析用試料とし、高周波誘導結合プラズマ質量分析装置(Agilent 社製 7700x)で分析した。

3 分析結果及び考察

3.1 質量濃度

各調査地点におけるPM2.5質量濃度の年平均値を表4に、季節変化を図2に、日平均値推移を図3に示す。

PM2.5質量濃度の年平均値は一般環境より道路沿道で高かった。平均値が最も高濃度を示した季節は全ての地点で春季であった。最も低濃度を示した季節は田島、池上は秋季、高津は夏季であった。各季節2週間ずつの調査であることから、気象状況等の影響により傾向は毎年異なる。

また、図3に示した通り、春季の9日目に田島で35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた(35.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

表4 PM2.5質量濃度の年平均値($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	一般環境		道路沿道
	田島	高津	池上
質量濃度	10.7	10.8	12.2

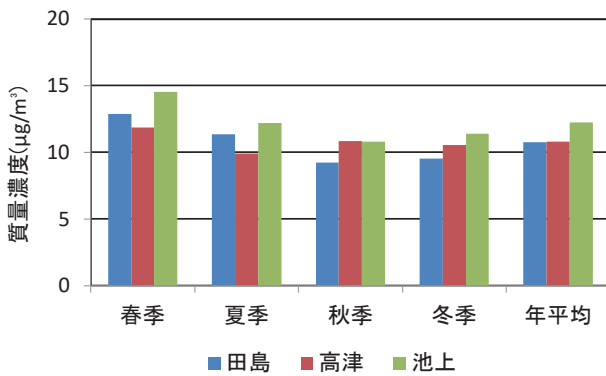


図2 PM2.5質量濃度の季節変化

3.2 水溶性イオン成分

各調査地点における水溶性イオン成分の年平均濃度を表5に、季節変化を図4に示す。

PM2.5中の水溶性イオン成分は、いずれの調査地点においても NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ といった二次生成粒子(大気中に放出されたときは気体で、その後反応等により凝集粒子化したもの)を構成する主要成分が大半を占めており、年平均濃度をみると、 NO_3^- は田島0.81 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、高津0.79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、池上0.97 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 SO_4^{2-} は田島2.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、高津2.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、池上3.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 NH_4^+ は田島1.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、高津1.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、池上1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、臨海部に近い田島及び池上でわずかに高い傾向であった。また、PM2.5中の総イオン濃度は、質量濃度と同様に全ての地点で春季が最も高く、これは2017年度⁴⁾と同じ傾向であった。

陰イオンに着目すると、年平均では NO_3^- や SO_4^{2-} がそのほとんどを占めた。 NO_3^- は冬季に高く、次いで春季と秋季が高く、逆に夏季はわずかであったが、これは気温が低くなるほど NO_3^- に係る気体と粒子の平衡が粒子側に傾くためと考えられる。一方、 SO_4^{2-} は春季や夏季に高く、これらの季節に二次生成反応が活発であったと考えられる。

表5 水溶性イオン成分の年平均濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	一般環境		道路沿道
	田島	高津	池上
Cl^-	0.10	0.10	0.14
NO_3^-	0.81	0.79	0.97
SO_4^{2-}	2.8	2.6	3.0
Na^+	0.12	0.10	0.11
NH_4^+	1.1	1.1	1.3
K^+	0.066	0.068	0.083
Mg^{2+}	0.016	0.015	0.019
Ca^{2+}	0.072	0.051	0.084

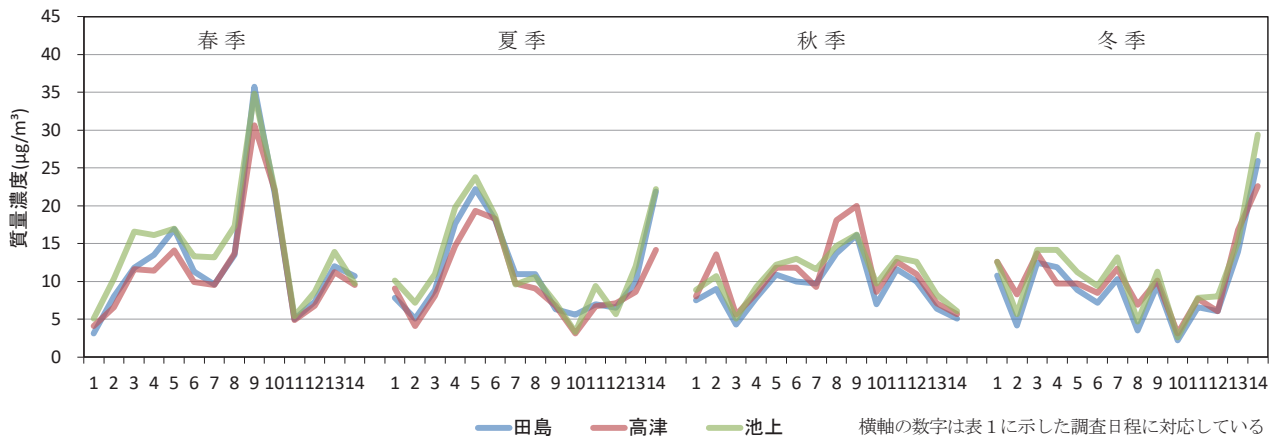


図3 PM2.5質量濃度の日平均値推移

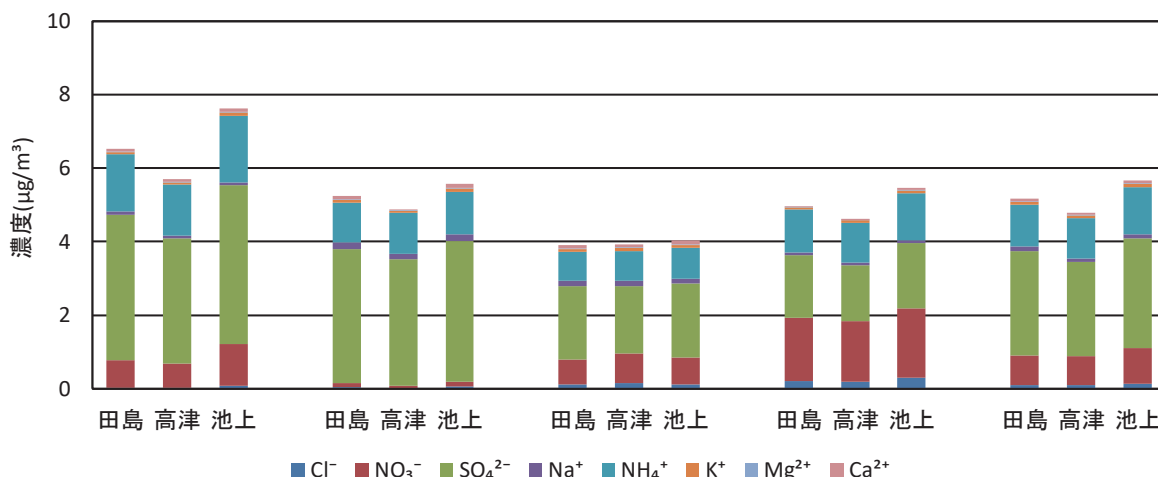


図4 水溶性イオン成分濃度の季節変化

3.3 炭素成分

各調査地点におけるOC及びECの年平均濃度を表6に、季節変化を図5に示す。

PM2.5中のOCの年平均濃度は、田島3.4 µg/m³、高津3.9 µg/m³、池上3.5 µg/m³であり、ECは、田島0.69 µg/m³、高津0.63 µg/m³、池上1.5 µg/m³であった。OCは一般環境と道路沿道で大きな差異はみられなかったが、ECは道路沿道で高かった。

季節変化については、EC濃度は季節による一貫した傾向はみられなかったが、OC濃度は夏季にやや高い傾向を示した。

表6 炭素成分の年平均濃度(µg/m³)

	一般環境		道路沿道
	田島	高津	池上
OC	3.4	3.9	3.5
EC	0.69	0.63	1.5

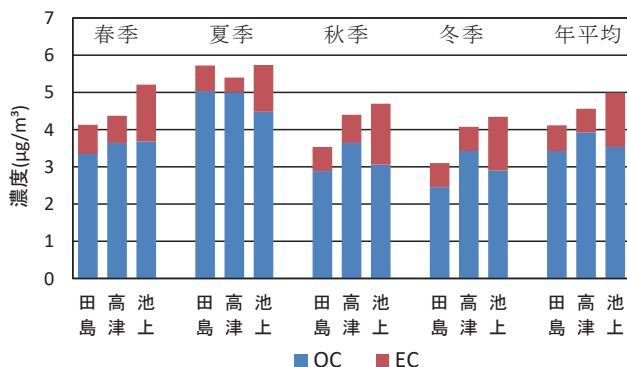


図5 炭素成分濃度の季節変化

3.4 水溶性有機炭素成分

PM2.5中の二次有機粒子の指標となるWSOCを定量し、OCからWSOCを差し引いたものを非水溶性有機炭素(以下、WIOC)とした。

各調査地点におけるOC中のWSOCとWIOCの年平均濃度を表7に、季節変化を図6に、OC中のWSOCとWIOCの割合を図7に示す。

WSOCの年平均濃度は、田島1.9 µg/m³、高津2.3 µg/m³、池上2.1 µg/m³であった。季節ごとのWSOCの変化をみると、濃度については夏季がやや低いものの、季節による違いはわずかである一方、OCに占める割合については、秋季や冬季が比較的高く、次いで春季で、夏季は低かった。

OC中のWSOCとWIOCの割合をみると、WSOCの割合は田島57%、高津59%、池上59%であり、一般環境と道路沿道に差異はほとんどみられなかった。

表7 WSOCとWIOCの年平均濃度(µg/m³)

	一般環境		道路沿道
	田島	高津	池上
WSOC	1.9	2.3	2.1
WIOC	1.5	1.6	1.5

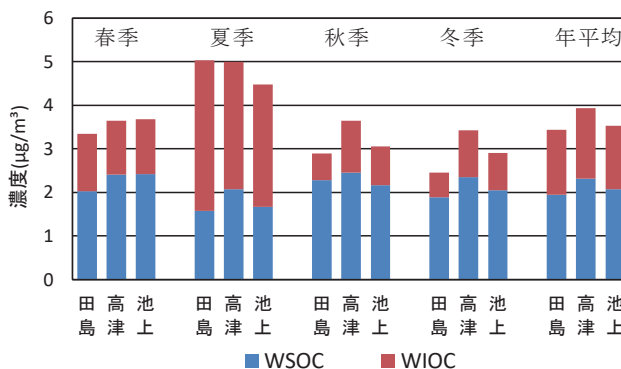


図6 WSOC濃度とWIOC濃度の季節変化

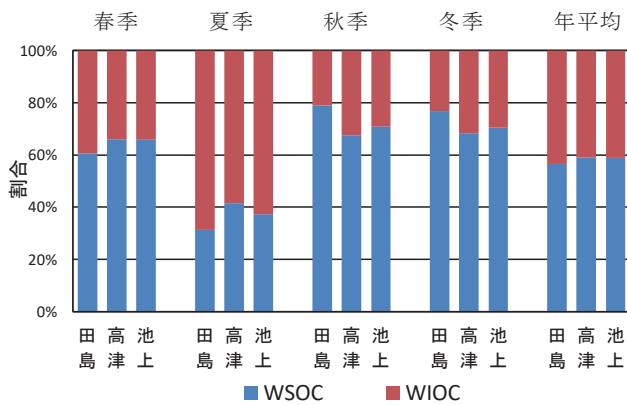


図7 WSOCとWIOCの割合

3.5 無機元素

各調査地点における無機元素の年平均濃度を表8に示す。

年平均濃度が高かったのはNa、Al、K、Ca、Feであった。これらの元素は、自然発生源由来である海塩粒子(Na、K)や土壌粒子(Al、Ca、Fe)に多く含まれており、他の元素と比べて環境中に多く存在しているため、濃度が高くなったと考えられる。また、地点で比較したときに内陸部の高津に比べて臨海部の田島と池上で濃度が高いV、Cr、Mn、Fe、Ni、Moは固定発生源の影響、道路沿道である池上で濃度が高いCu、Ba、Sbは移動発生源の影響を受けたものと推測される^{5)~7)}。

また季節ごとの特徴として、重油燃焼の指標であるV、Niで、南風が卓越する夏季において濃度が高くなる傾向がみられた。

なお、Sc、Cs、Sm、Hf、Ta、Thは含有量がごく少なく、ほとんどが検出下限値未満であった。

3.6 発生源寄与率の推定

3.6.1 CMB法

2018年度のPM_{2.5}成分分析データを用いて、CMB法(Chemical Mass Balance法)による解析を行った。CMB法は、発生源と環境の化学種の組成(発生源プロファイル)から、発生源の寄与を求める方法である。

環境省の公表している報告書のプロファイル⁸⁾から、道路粉じん、海塩粒子、鉄鋼工業、石油燃焼、廃棄物燃焼、自動車排気、ブレーキ粉じんの7種を抜き出し、さらに独自に硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、有機炭素を追加し解析に用いた。ソフトウェアは、花石竜治氏が公開しているCMB8Jを用いた⁹⁾。

CMB法による解析の対象となるのは一次粒子のみであるが、PM_{2.5}を構成する成分の多くは二次生成粒子であることから、先述のとおりプロファイルに追加し、寄与率(図8)を算出した。

図8をみると、年間を通して硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、有機炭素といった二次生成に係る発生源の合計寄与の割合が大きい傾向にあり、それ以外では、石油燃焼や自動車排気、土壌・道路粉じんの割

表8 無機元素の年平均濃度 (ng/m³)

	一般環境		道路沿道
	田島	高津	池上
Na	110	110	120
Al	36	49	46
K	77	86	96
Ca	65	57	79
Ti	3.4	4.8	4.3
V	7.3	3.1	8.0
Cr	5.7	0.86	4.3
Mn	10	6.6	17
Fe	320	120	290
Co	0.59	0.055	0.12
Ni	5.8	1.3	4.3
Cu	4.0	3.1	5.2
Zn	34	23	40
As	0.97	0.58	0.78
Se	0.72	0.73	0.94
Rb	0.23	0.23	0.34
Mo	5.0	0.84	4.4
Sb	0.76	0.78	1.1
Ba	2.3	3.5	4.3
La	0.082	0.070	0.11
Ce	0.13	0.12	0.18
W	0.42	0.31	0.52
Pb	4.5	3.3	6.5

合が比較的大きかった。

地点の特徴として、臨海部の田島や池上における石油燃焼や鉄鋼業が内陸部の高津と比較して大きな寄与を示した。これは、田島及び池上の近傍にある臨海部の発生源の影響をより強く反映したものと考えられる。また自動車排気について、秋季や冬季に道路沿道である池上で他の2地点より寄与が大きく、春季は高津の寄与が大きいものの、年平均でも池上における寄与が大きく、自動車の影響が反映されたものと考えられる。季節ごとの特徴としては、硝酸アンモニウムの割合が冬季に高く、これは気温の低下により二次生成した硝酸アンモニウムの平衡が粒子側に傾いた影響が推定される。また石油燃焼の割合が特に夏季に高く、南風が卓越する夏季において臨海部の発生源の影響がより強く表れたものと考えられる。

なお、2018年度の調査で質量濃度の平均値が最も高かった季節は春季であったが、2017年度の調査でも同様に春季で最も高い値を示していた⁴⁾。ただし2018年度の春季と2017年度の春季の比較では、2018年度の春季の方が低かった。これについて、CMB法による解析結果を比較すると、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムの寄与の減少が目立つことから、2018年度の春季は2017年度の春季に比べて二次生成反応が低調で

あったことが要因として考えられる。

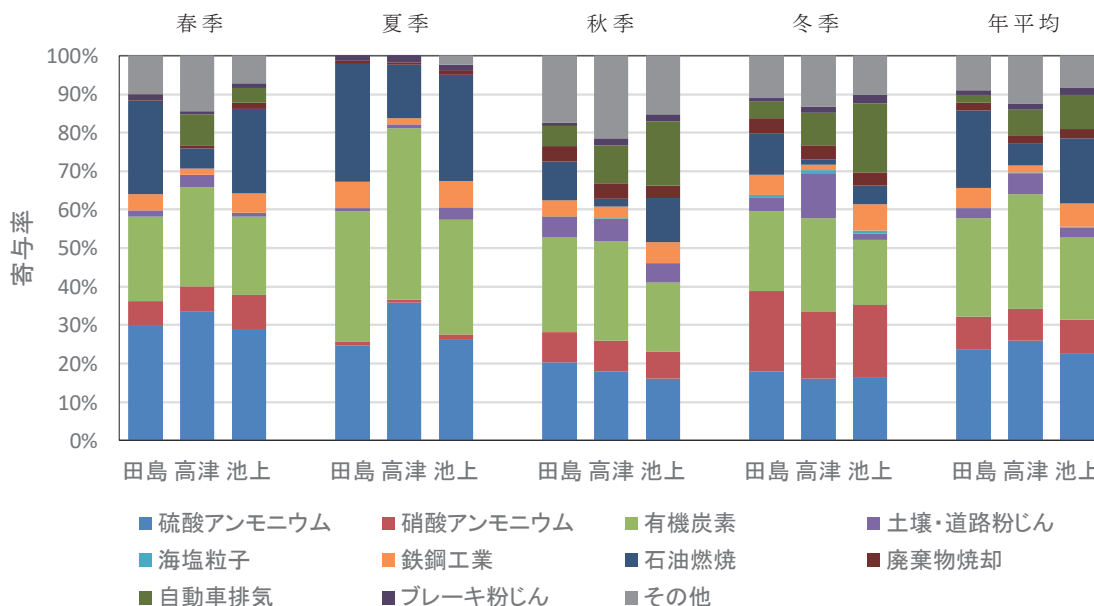


図8 CMB法による発生源寄与率

3.6.2 PMF法

2018年度のPM2.5成分分析データを用いて、PMF法(Positive Matrix Factorization法)による解析を行った。PMF法は、集めた多くのデータを元に内在する変動要素を統計的な処理により因子として分解する手法で、発生源プロファイルを必要とせずに発生源解析が可能である¹⁰⁾。ソフトウェアは、アメリカ合衆国の環境保護庁が公開しているPMF5.0を用いた¹¹⁾。

解析にあたっては、今回測定した成分分析データのうち、指標元素となり得るNO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Na⁺、Mg²⁺、OC、EC、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、As、Se、Sb、Ba、Pb、Cdの22成分を用いた。なお、検出下限値未満の値は、検出下限値の1/2として扱った。次に因子数について、繰り返し計算に基づく堅牢性の確認等により7に決定した。次に発生源の要素として硫酸系二次粒子、硝酸系二次粒子、二次有機粒子、石油燃焼、石炭燃焼、鉄鋼業、廃棄物燃焼、バイオマス燃焼、自動車排気、ブレーキ粉じん、海塩粒子、土壌粒子を設定し、得られた7つの因子について構成成分の情報をもとに発生源要素を振り分け、寄与率(図9)を算出した。

図9をみると、CMB法に比べて季節による寄与率の変化が大きく、春季と夏季は硫酸系二次粒子+二次有機粒子、秋季は廃棄物燃焼+石炭燃焼+海塩粒子+バイオマス燃焼と自動車排気+ブレーキ粉じん、冬季は硝酸系二次粒子と自動車排気+ブレーキ粉じんの割合

が高かった。春季及び夏季は光化学反応により二次生成が活発化した影響、秋季は野焼きをはじめとするバイオマス燃焼の影響、冬季は気温の低下により二次生成した硝酸アンモニウムの平衡が粒子側に傾いた影響が推定される。

また地点の特徴として、臨海部の田島や池上における石油燃焼や鉄鋼業が内陸部の高津と比較して大きな寄与を示し、道路沿道である池上では、全ての季節を通じて他の2地点より自動車排気+ブレーキ粉じんの寄与が大きかった。それぞれ、臨海部の発生源の影響や自動車の影響をより強く反映したものと考えられる。

3.6.3 発生源寄与率の推定結果及び考察

今回行ったCMB法とPMF法による解析結果を併せてみると、寄与率を直接比較するには難があるものの、石油燃焼、鉄鋼業や自動車排気などは季節及び地点における特徴が一定程度、同様の傾向を示し、本市におけるPM2.5各発生源寄与の実態を少なからず反映していると考えられる。

しかし、CMB法では解析に用いる発生源プロファイルが本市の実態を反映しているとは限らないこと、PMF法では分離が不十分となることなど、いずれの解析法においても問題点があるため、それらを解決していくことで、より精度の高い発生源寄与率の推定ができるものと考えられる。

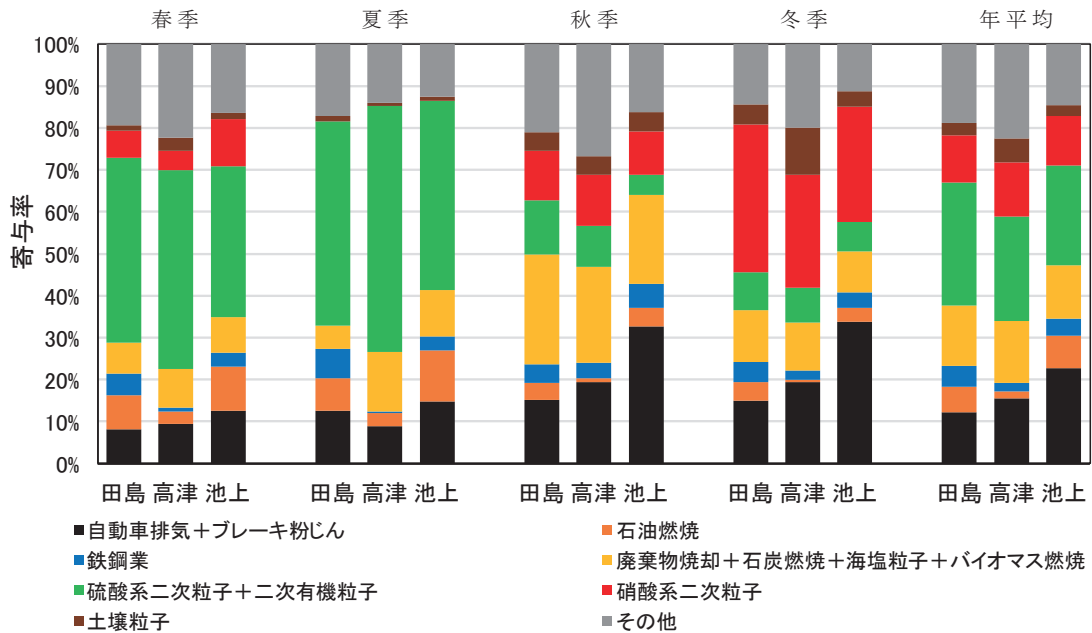


図9 PMF法による発生源寄与率

4 まとめ

- (1) 2018年度における市内3地点のPM_{2.5}年平均濃度は、田島10.7 μg/m³、高津10.8 μg/m³、池上12.2 μg/m³であり、道路沿道である池上で濃度が高かった。
- (2) PM_{2.5}中の水溶性イオン成分は、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺といった二次生成粒子成分が大半を占めた。夏季はSO₄²⁻が陰イオンのほとんどを占め、冬季ではNO₃⁻の割合が増えてSO₄²⁻と同等であった。
- (3) PM_{2.5}中の炭素成分は、OCは一般環境と道路沿道で大きな差異がみられなかったが、ECは道路沿道で濃度が高かった。
- (4) 二次有機粒子の指標となるWSOCは、道路沿道と一般環境ではほぼ同じ濃度で、季節変化もわずかであった。
- (5) PM_{2.5}中の無機元素は、自然発生源由来であるNa、Al、K、Ca、Feが多く含まれていた。測定地点によっては、固定発生源や移動発生源の影響がみられ、季節によっては風向の影響もみられた。
- (6) 2018年度は春季のPM_{2.5}質量濃度が最も高かったものの2017年度の春季に比べると低くなっており、これについて二次生成反応が相対的に低調であったことが要因として推察された。
- (7) PM_{2.5}の発生源寄与率の推定では、本市の発生源の特徴である石油燃焼、鉄鋼工業や自動車排気の寄与が確認された。

文献

- 1) 環境省：大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定

マニュアル

<http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html>

- 2) 鈴木隆生、山田大介、米屋由理、高橋篤、井上俊明：川崎市における粗大 (PM (2.5-10))、微小粒子 (PM_{2.5}) の成分組成 (2003年度)、川崎市公害研究所年報、第31号、71~77 (2004)
- 3) Chow J. C., Watson J. G., Crow D., Lowenthal D. H., Merrifield T.: Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Sci. Technol.*, 34, 23-34 (2001)
- 4) 田中佑典、高垣勇介、山田大介、喜内博子：川崎市における微小粒子 (PM_{2.5}) の成分組成 (2017年度)、川崎市環境総合研究所年報、第6号、24~31 (2018)
- 5) 溝畑朗、真室哲雄：堺における大気浮遊粒子状物質中の諸元素の発生源の同定 (I)、大気汚染学会誌、第15巻、198~206 (1980)
- 6) 日置正、中西貞博、向井人史、村野健太郎：降水中微量金属元素濃度比と鉛同位対比による長距離輸送と地域汚染の解析、大気環境学会誌、第43号、100~111 (2008)
- 7) Iijima A., Sato K., Yano K., Tago H., Kato M., Kimura H., Furuta N.: Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter, *Atmos. Environ.*, 41,

4908-4919(2007)

- 8) 環境省：平成 22 年度 微小粒子状物質成分分析業務データ解析（発生源寄与濃度の推計）報告書（2011）
- 9) <http://rhanaishi.world.coocan.jp/CMB.html>
- 10) 飯島明宏：入門講座 大気モデル-第 5 講レセプターモデル-、大気環境学会誌、46（4）、A53～A60(2011)
- 11) アメリカ合衆国環境保護庁
<http://www.epa.gov/heasd/research/pmf.html>