

大気中微小粒子状物質検討会

資料編 5

東京都環境科学研究所における PM_{2.5} 成分分析調査

目次

1	概要	475
1.1	背景と本調査の目的	475
2	調査方法	475
2.1	測定地点	475
2.2	分析期間と分析検体数	475
2.3	採取方法	476
2.4	分析項目	476
2.5	分析検体数	478
3	結果及び考察	479
3.1	測定結果	479
3.2	分析対象日の季節別平均濃度	483
3.3	分析項目間の相関	487
3.4	高濃度日における状況考察	489
3.4.1	無機元素成分	489
3.4.2	イオン成分・炭素成分を含めた $PM_{2.5}$ 成分割合	490
3.4.3	高濃度日における金属比	491
3.4.4	高濃度日における有機成分（レボグルコサン）	491
3.5	有機マーカーを含めたレセプターモデルを用いた発生源寄与解析	492
3.5.1	解析方法	492
3.5.2	PMFによる発生源寄与解析（因子プロファイルの可視化）	494
3.5.3	PMFによる発生源寄与解析結果	497
4	まとめ	498

5 東京都環境科学研究所における PM_{2.5} 成分分析調査

1 概要

1.1 背景と本調査の目的

環境省の「微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析ガイドライン」(以下「成分分析ガイドライン」という。)に基づき東京都が実施した PM_{2.5} 成分分析の結果において、夏季に硫酸イオン (SO₄²⁻)、冬季に硝酸イオン (NO₃⁻) の成分割合が高くなる季節的な特徴が示された。また、年間を通じて有機物 (Organic Matter : OM)¹ の成分割合が高い傾向も確認された。

PM_{2.5} 成分分析の実施期間は、成分分析ガイドラインに基づき、春夏秋冬の4季節2週間程度としている。ただし、気象条件等による変動によっては、調査期間が必ずしも各季節の代表性を示しているわけではない。また、調査実施の都合上、事前に調査期間を決めるため、必ずしも調査期間に PM_{2.5} が高濃度になる日が含まれるわけではない。

東京都環境科学研究所(江東区新砂)では、研究所屋上において2015年度に PM_{2.5} を毎日採取し、イオン成分と炭素成分の分析を実施している。

そこで、本調査では、研究所屋上で採取した PM_{2.5} の無機元素成分及び有機成分の分析を行い、その分析結果と東京都環境科学研究所で測定したイオン成分及び炭素成分の分析結果とを併せて活用し、PM_{2.5} 濃度への影響を考察することで、今後の PM_{2.5} 対策を検討するための基礎資料とすることを目的とした。

2 調査方法

2.1 測定地点

東京都環境科学研究所(江東区新砂 1-7-5)

2.2 分析期間と分析検体数

2015年4月1日から2016年3月31日までの146検体

¹ OM (Organic Matter) は、有機炭素 (Organic Carbon : OC) と OC に結合している水素や酸素などを含む有機物。OM は「OC × 1.7」として算出した。OC に乗じる係数について、有機物のエイジングの度合いは地点(発生源近くや一般環境、バックグラウンド地点)や季節(夏季、冬季等)で異なることから、係数も地点や季節によって異なる*。ここでは、平均的な状況を考察するため、係数として1.7を用いた。

* 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 精度管理解説 (2019年5月), (2019)

2.3 採取方法

PM_{2.5}の採取は東京都環境科学研究所（江東区新砂）の屋上（地上23.5 m）で実施した。採取にはローボリウムエアサンプラー（Thermo Scientific, FRM2000; ムラタ計測器サービス, MCAS-SJA）を用い、採取時間は10時から翌9時の23時間とした。なお、MCAS-SJAについては独立した2経路の分粒機構と、それぞれの経路にPM_{2.5}を採取するろ紙を4枚セットできるオートチェンジャー機能を備えている。本調査では、FRM2000とMCAS-SJAを同時に稼動することで、1日につき3枚のろ紙にPM_{2.5}試料を採取した。ろ紙については1ヶ月ごとに準備し、加熱処理済み（450℃、5時間）の石英ろ紙（Pallflex 2500QAT-UP, 47 mmφ）をFRM2000とMCAS-SJAの1経路に使用し、PTFEろ紙（住友電工, WP-500-50, 47 mmφ）をMCAS-SJAのもう1経路に使用した。得られた試料は分析するまで-30℃の冷凍庫で保存した。採取方法の概要と分析対象成分を表2-1に示す。

表 2-1 採取方法の概要と分析対象成分

PM _{2.5} サンプラー	FRM2000	MCAS-SJA	
吸引流量	16.7 L/min	30.0 L/min	
採取時間	10 : 00～翌9 : 00 (23 時間)		
採取ろ紙	石英	石英	PTFE
分析項目	イオン成分、炭素成分	有機マーカ	無機元素成分
保存方法	冷凍保存 (-30℃)		

2.4 分析項目

本調査で分析した項目を表2-2に示す。PM_{2.5}の成分分析は、成分分析ガイドライン及び「大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアル（平成24年4月策定、平成28年4月改訂 環境省）」（以下「成分測定マニュアル」という。）、「微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分分析における精度管理の目標について（通知）（平成29年4月環境省）」（以下「成分分析精度管理目標（通知）」という。）に記載された測定法、精度管理法等に準拠した。

無機元素成分については、表2-2に示す分析項目のうち、Si以外の31成分についてはPTFEろ紙を酸分解した後、ICS-MS（アジレント・テクノロジー, Agilent7700x）を用いて測定した。Siについては、エネルギー分散型蛍光X線分析装置（スペクトリス, Epsilon5）を用いて測定した。

イオン成分については、FRM2000で採取した石英ろ紙を4等分し対角1/2片に超純水10 mLを加えて超音波抽出し、孔径0.45 μmのディスクフィルターでろ過した後にイオンクロマトグラフィー（Thermo Scientific, ICS-5000）を用いて分析した。

炭素成分については、FRM2000で採取後の石英ろ紙を1×1 cmのポンチでくり抜き、サーマルオプティカル・リフレクタンス法（Sunset, カーボンエアロゾル分析装置）により分析した。分析プロトコルはIMPROVE法を用い、OCとECをフラクション別に分析した。

有機成分については、MCAS-SJAで採取した石英ろ紙の1/4を使用し、誘導体化/GCMS法により分析した。切り出したろ紙は共栓付試験管に入れ、混合内部標準溶液（レボグルコサン-d7 : 0.0097 μg/μL、フタル酸-d4 : 0.0117 μg/μL、ケトピン酸 : 0.0107 μg/μL、パルミチン酸-d31 : 0.0106 μg/μL、エイコサン酸-d39 : 0.0099 μg/μL）を100 μL添加し、抽出溶媒

(ジクロロメタン：メタノール = 2 : 1) 約 5 mL を入れて超音波抽出を 2 回行った。抽出液はカートリッジフィルター (PTFE) でろ過しながら別の共栓付試験管に移し、窒素パーズして乾固直前まで濃縮した。濃縮した試料に混合誘導体化試薬 (*N,O*-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド (BSTFA) : クロロトリメチルシラン (TMCS) = 100 : 1) 50 μ L、ピリジン 10 μ L 及びジクロロメタン：ヘキサン (1 : 1) を約 150 μ L 添加し、70°C で 2 時間加温して誘導体化を行った。その後ジクロロメタン：ヘキサン (1 : 1) を更に 200 μ L 添加して分析用試料とした。誘導体化された試料の 1 μ L を Agilent 社製ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC: HP7890A, MS: 7000B トリプル四重極) に導入した。化合物の同定は、それぞれの標準物質のガスクロマトグラム上での保持時間と質量スペクトルを試料中の物質と比較することにより行った。定量は内部標準法により行い、それぞれの化合物について既知濃度の標準物質とそれぞれの化合物に対応した既知濃度の内部標準物質から、濃度比と定量イオンのレスポンス比の検量線を作成し、これを用いて定量を行った。レボグルコサン分析の内部標準としてレボグルコサン-*d7*、フタル酸分析の内部標準としてフタル酸-*d4*、ピノン酸分析の内部標準としてケトピン酸、リノール酸、オレイン酸の内部標準としてパルミチン酸-*d31*、 β -シトステロールの内部標準としてエイコサン酸-*d39* を用いた。

表 2-2 PM_{2.5} 成分の分析項目

成分	分析方法	項目数	分析項目
無機元素成分	酸分解/ICP-MS 法	32	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、Si*、Th、Cd、Sn
イオン成分	イオンクロマトグラフ法	9	Cl ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、K ⁺ 、Mg ²⁺ 、Ca ²⁺ 、シュウ酸 (C ₂ O ₄ ²⁻)
炭素成分	サーマルオプティカル・リフレクタンズ法	2	OC (OC1~OC4)、EC (EC1~EC3)
有機成分	誘導体化/GCMS 法	6	ピノン酸、フタル酸、リノール酸、オレイン酸、 β -シトステロール、レボグルコサン

※ Si については、エネルギー分散型蛍光 X 線分析法を用いた。

2.5 分析検体数








成分分析ガイドラインに基づく常時監視の PM_{2.5} 成分分析期間及び前後 7 日間、加えて PM_{2.5} が高濃度であった日の計 146 検体について、東京都環境科学研究所（江東区新砂）で 2015 年度に捕集した PM_{2.5} ろ紙を対象として分析を実施した（詳細は表 2-3 のとおり）。

- ・成分分析期間 + 前後 1 週間の 28 検体 × 4 季節：112 検体
- ・高濃度期間*：34 検体

※ 高濃度期間の選定では、東京都内の大気汚染常時監視測定局において 1 局以上で PM_{2.5} 日平均値が 35 µg/m³（短期基準相当）を超過する日及びその前後 1 日の 3 日間を抽出した。

表 2-3 分析を実施した検体数の内訳（146 検体）

月	日																検体数
4月	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	8日	9日	10日	11日	12日	13日	14日	15日		13
	16日	17日	18日	19日	20日	21日	22日	23日	24日	25日	26日	27日	28日	29日	30日		
5月	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	8日	9日	10日	11日	12日	13日	14日	15日		27
	16日	17日	18日	19日	20日	21日	22日	23日	24日	25日	26日	27日	28日	29日	30日	31日	
6月	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	8日	9日	10日	11日	12日	13日	14日	15日		0
	16日	17日	18日	19日	20日	21日	22日	23日	24日	25日	26日	27日	28日	29日	30日		
7月	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	8日	9日	10日	11日	12日	13日	14日	15日		19
	16日	17日	18日	19日	20日	21日	22日	23日	24日	25日	26日	27日	28日	29日	30日	31日	
8月	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	8日	9日	10日	11日	12日	13日	14日	15日		11
	16日	17日	18日	19日	20日	21日	22日	23日	24日	25日	26日	27日	28日	29日	30日	31日	
9月	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	8日	9日	10日	11日	12日	13日	14日	15日		0
	16日	17日	18日	19日	20日	21日	22日	23日	24日	25日	26日	27日	28日	29日	30日		
10月	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	8日	9日	10日	11日	12日	13日	14日	15日		22
	16日	17日	18日	19日	20日	21日	22日	23日	24日	25日	26日	27日	28日	29日	30日	31日	
11月	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	8日	9日	10日	11日	12日	13日	14日	15日		10
	16日	17日	18日	19日	20日	21日	22日	23日	24日	25日	26日	27日	28日	29日	30日		
12月	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	8日	9日	10日	11日	12日	13日	14日	15日		11
	16日	17日	18日	19日	20日	21日	22日	23日	24日	25日	26日	27日	28日	29日	30日	31日	
1月	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	8日	9日	10日	11日	12日	13日	14日	15日		20
	16日	17日	18日	19日	20日	21日	22日	23日	24日	25日	26日	27日	28日	29日	30日	31日	
2月	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	8日	9日	10日	11日	12日	13日	14日	15日		9
	16日	17日	18日	19日	20日	21日	22日	23日	24日	25日	26日	27日	28日	29日			
3月	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	8日	9日	10日	11日	12日	13日	14日	15日		4
	16日	17日	18日	19日	20日	21日	22日	23日	24日	25日	26日	27日	28日	29日	30日	31日	
計																146	

	成分分析期間		一般局・自排局ともに超過
	成分分析期間前後7日間		一般局のみ超過
	高濃度イベント期間*		自排局のみ超過
	その他対象期間		

* 一般局 or 自排局で都内1局以上短期基準（35 µg/m³）を超過した日の前後1日を含む3日間

3 結果及び考察

3.1 測定結果

本調査による無機元素成分の分析結果を図 3-1、図 3-2 に示す。

PM_{2.5} 質量濃度は、測定地点から約 2.5 km 北に位置する一般環境大気測定局（江東区大島局）の測定結果を示した。ただし、1月12日、1月13日については江東区大島局のPM_{2.5} 質量濃度が欠測であったため、東京都環境科学研究所屋上のPM_{2.5} 質量濃度を用いた。図中の日付は測定開始日を示し、検出下限値未満の測定値は0とした。

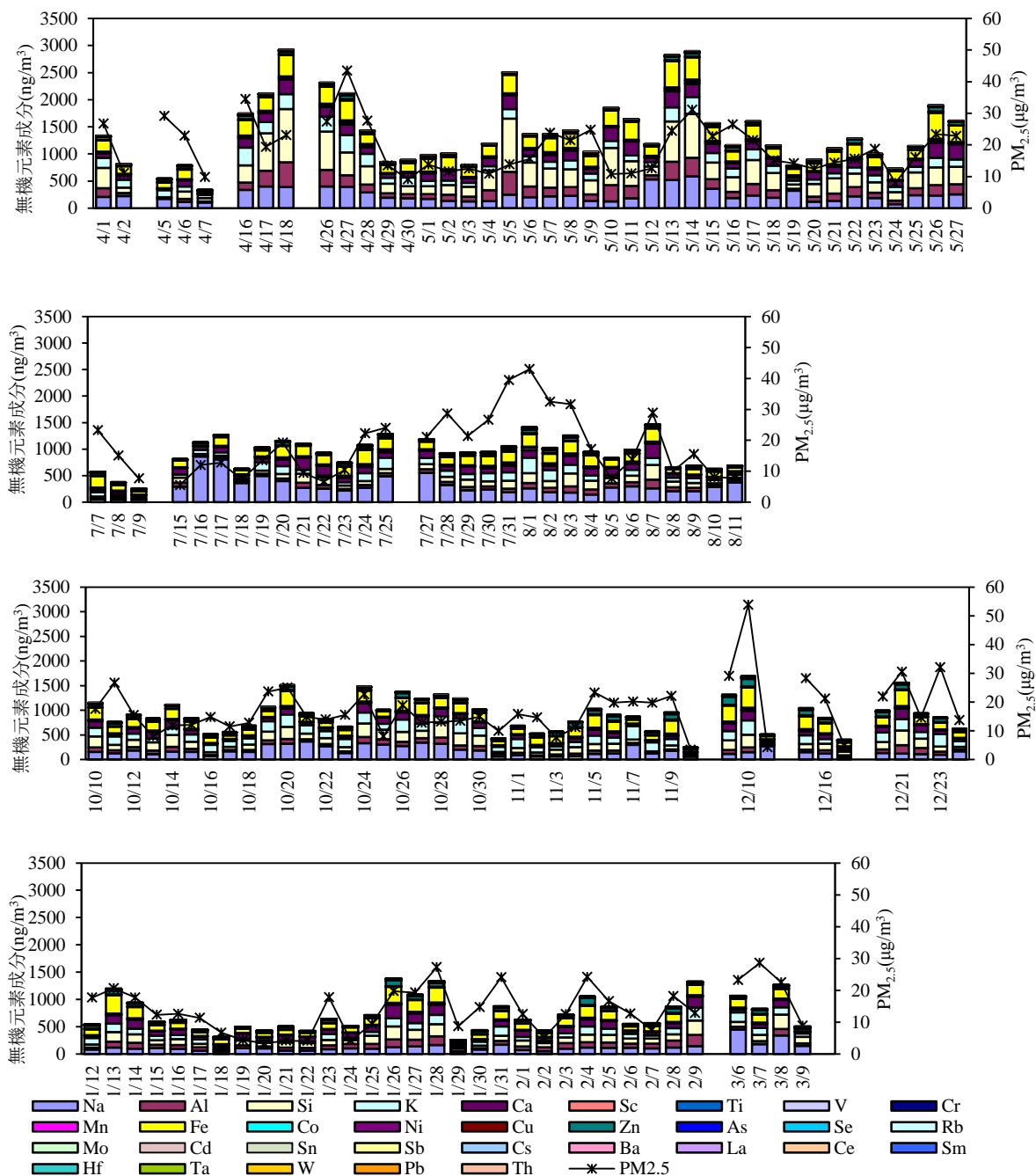


図 3-1 PM_{2.5} 中の無機元素成分濃度

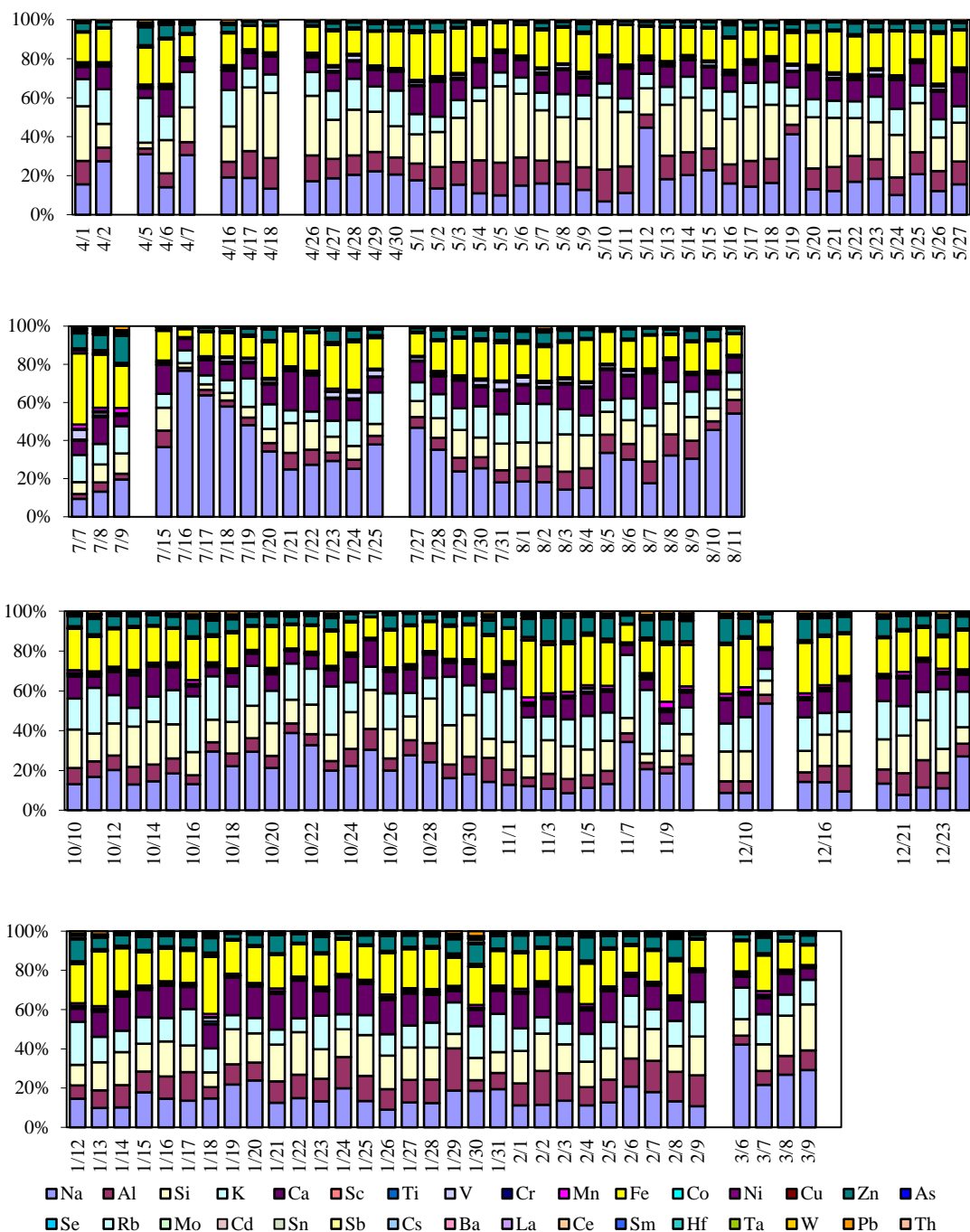


図 3-2 PM_{2.5}中の無機元素成分全体に占める各成分の割合

次に、本調査の無機元素成分濃度と、東京都環境科学研究所で測定を行ったイオン成分濃度、炭素成分濃度を図 3-3 に、PM_{2.5}に占める各成分の割合を図 3-4 に示す。なお、イオン成分との重複を避けるため、無機元素成分から Na、K、Ca を除いている。

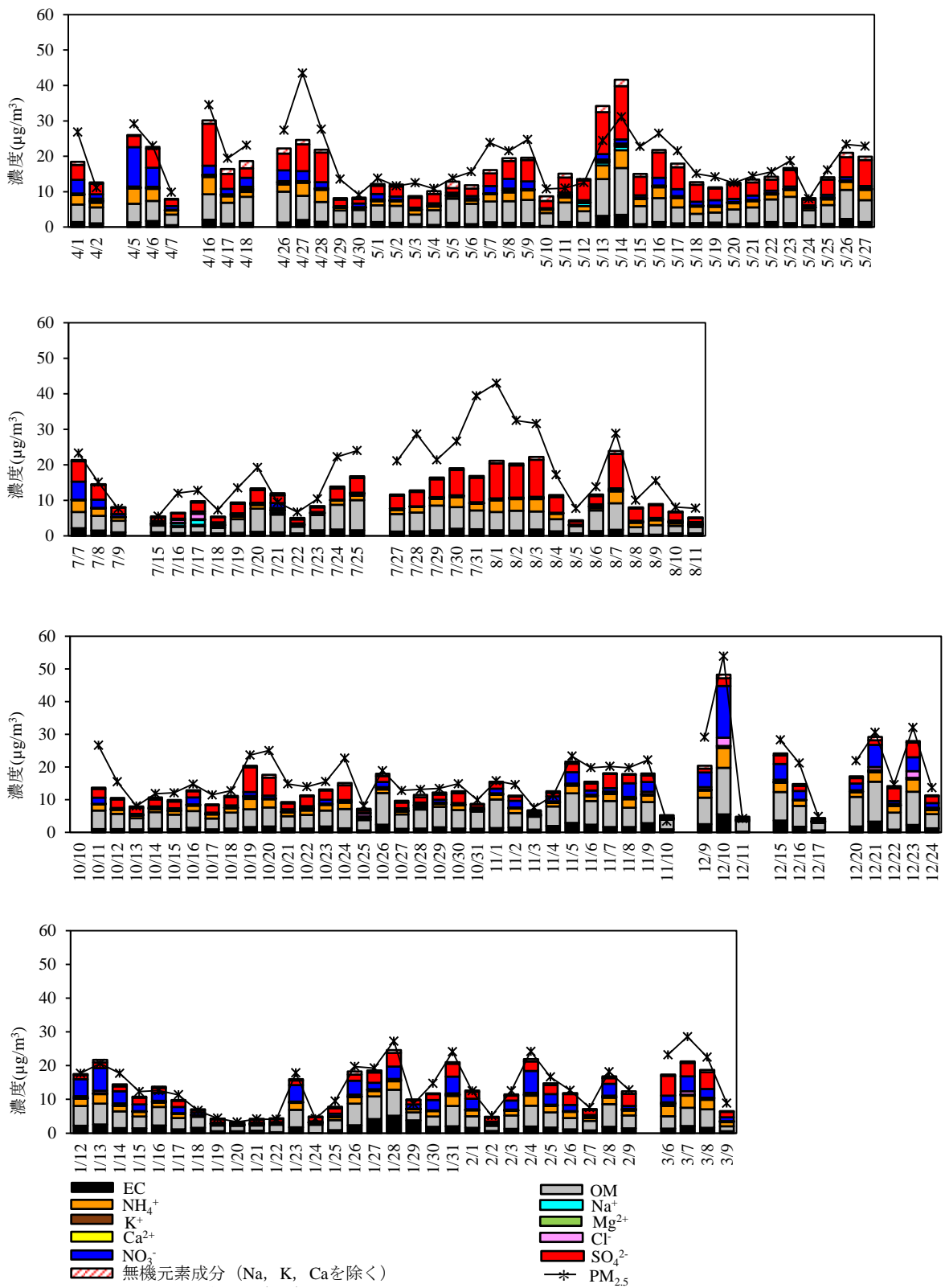


図 3-3 PM_{2.5}成分濃度分 (イオン成分、炭素成分、無機元素成分)

※ Na, K, Caについては、イオン成分との重複を避けるため図中の無機元素成分から除いた。OMは「OC×1.7」として算出した。10月10日はイオン成分、炭素成分が測定できなかったため、欠測とした。

炭素成分：EC + OM、イオン成分：Cl⁻ + NO₃⁻ + SO₄²⁻ + Na⁺ + NH₄⁺ + K⁺ + Mg²⁺ + Ca²⁺

無機元素成分：Al + Sc + Ti + V + Cr + Mn + Fe + Co + Ni + Cu + Zn + As + Se + Rb + Mo + Sb + Cs + Ba + La + Ce + Sm + Hf + Ta + W + Pb + Si + Th + Cd + Sn

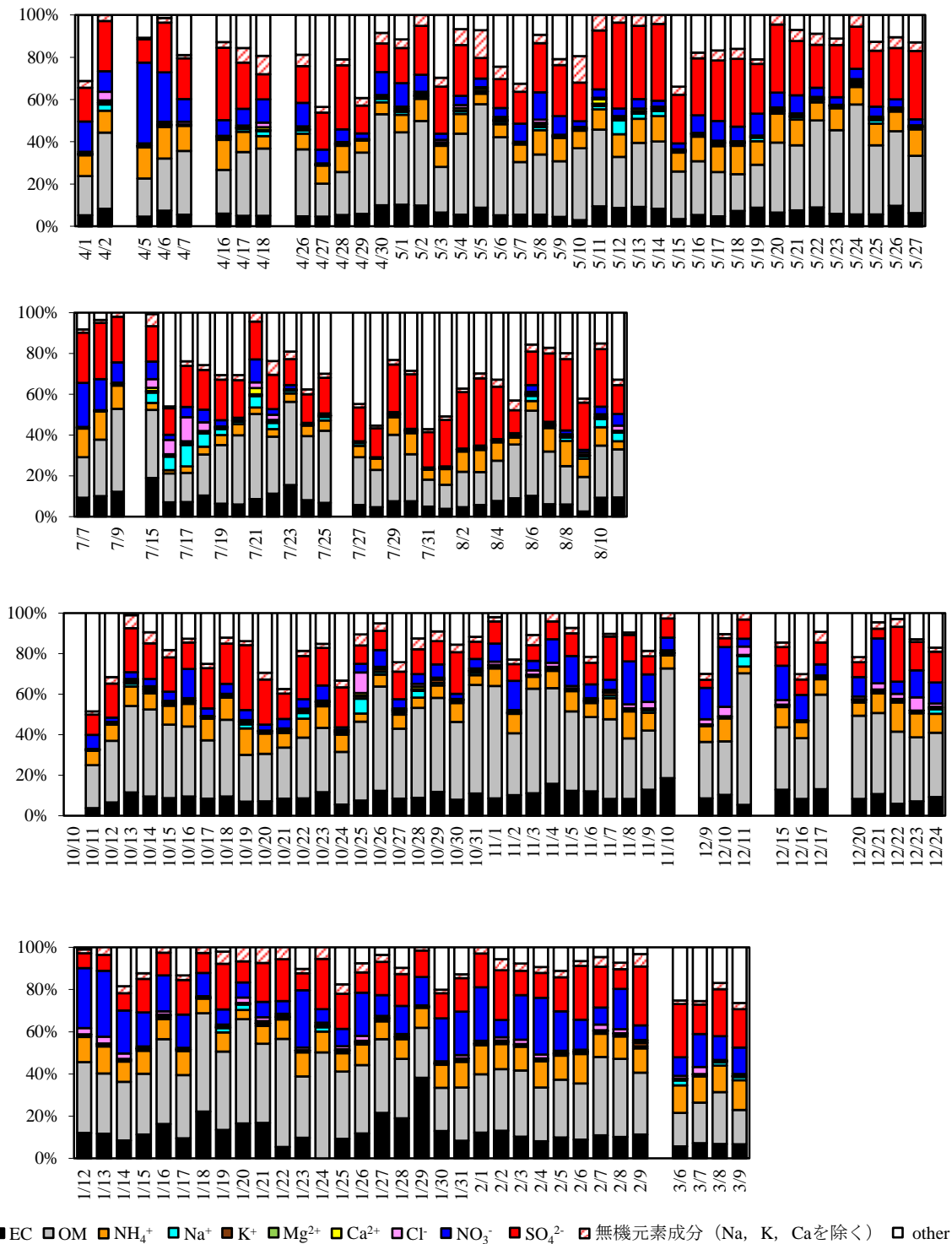


図 3-4 PM_{2.5} 質量濃度に占める各成分の割合

※ Na, K, Ca については、イオン成分との重複を避けるため図中の無機元素成分から除いた。OM は「OC × 1.7」として算出した。other は、「PM_{2.5} 質量濃度 - 炭素成分 - イオン成分 - 無機元素成分」とした。other が負となる場合は 0 とした。10 月 10 日はイオン成分、炭素成分が測定できなかったため、欠測とした。

炭素成分：EC + OM、イオン成分：Cl⁻ + NO₃⁻ + SO₄²⁻ + Na⁺ + NH₄⁺ + K⁺ + Mg²⁺ + Ca²⁺

無機元素成分：Al + Sc + Ti + V + Cr + Mn + Fe + Co + Ni + Cu + Zn + As + Se + Rb + Mo + Sb + Cs + Ba + La + Ce + Sm + Hf + Ta + W + Pb + Si + Th + Cd + Sn

3.2 分析対象日の季節別平均濃度

無機元素成分分析結果の全季節平均と季節別の平均濃度を図 3-5 に、無機元素成分全体に占める各成分の割合を図 3-6 に示す。本調査では分析対象期間を 3 か月ごとに分け、4 月から 6 月を春季、7 月から 9 月を夏季、10 月から 12 月を秋季、1 月から 3 月を冬季とした。全季節平均の平均濃度から、本調査の分析対象日の無機元素成分は、Na、Al、Si、K、Ca、Fe、Zn が主であった。

季節ごとに測定結果を比較すると、無機元素成分濃度の合計は春季が $1,405 \text{ ng/m}^3$ と最も高く、次いで夏季 933 ng/m^3 、秋季 896 ng/m^3 、冬季 800 ng/m^3 であった。無機元素成分のうち、春季では Si の占める割合が高く、夏季では Na の占める割合が高かった。秋季及び冬季では Fe が無機元素成分の中で最も多い成分であった。一般に Na は海塩、Al、Si、Ca、Fe は土壌や道路粉じん、K は植物、Zn は廃棄物焼却による排出が主な発生源とされることから、春季で土壌や道路粉じん、夏季で海塩の影響があったことが示唆される。

夏季の Na については、特に 7 月 16 日から 7 月 19 日に濃度が高かった (図 3-1)。気象庁の気象データ (江戸川臨海)²によると、7 月の月平均風速が 4.8 m/s であったのに対し、7 月 16 日から 7 月 19 日の日平均風速が $6.8 \sim 8.8 \text{ m/s}$ (最多風向：南南西～南南東) であった。強い南風により、臨海部では海塩粒子の影響を受けたことが、Na 濃度が高かった要因の一つとして考えられる。

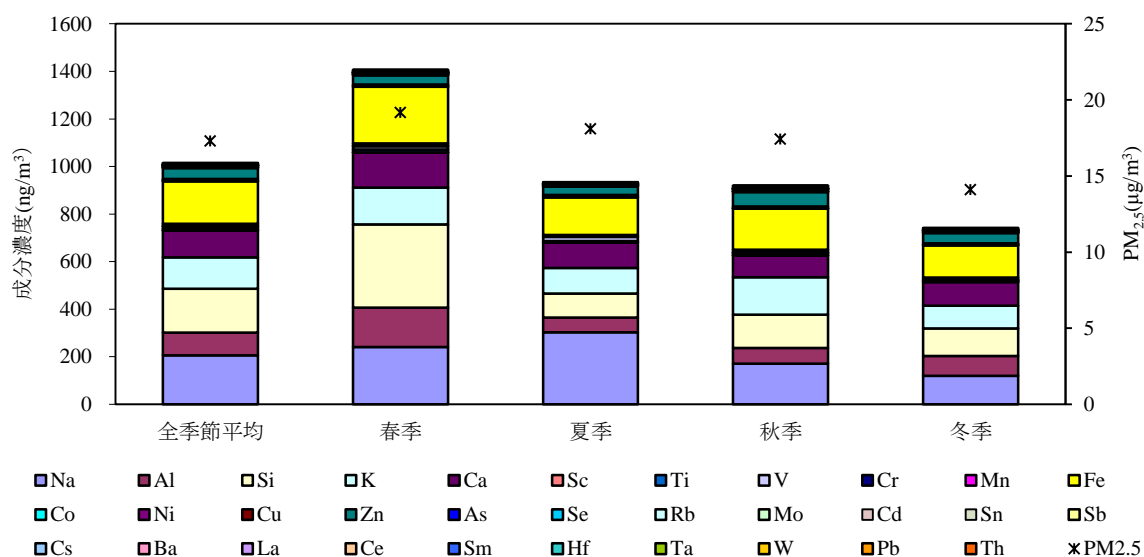


図 3-5 PM_{2.5} 無機元素成分分析調査結果 季節別平均濃度

- ※ 分析対象は、成分分析ガイドラインに基づき常時監視として実施した成分分析期間と同期間及びその前後 7 日間、加えて PM_{2.5} が高濃度であった日の計 146 日間。
- ※ 年度で集計し考察を行ったため、季節を以下のように区分し整理した。
春季：4～6 月、夏季：7～9 月、秋季：10～12 月、冬季：1～3 月
- ※ 各季節の検体数 n は、春季 ($n=27$)、夏季 ($n=30$)、秋季 ($n=43$)、冬季 ($n=33$)。
- ※ 全季節平均は、春季から冬季までの期間平均を示す。

² 気象庁 気象データ

http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php?prec_no=44&block_no=0370&year=2015&month=&day=&view=a3

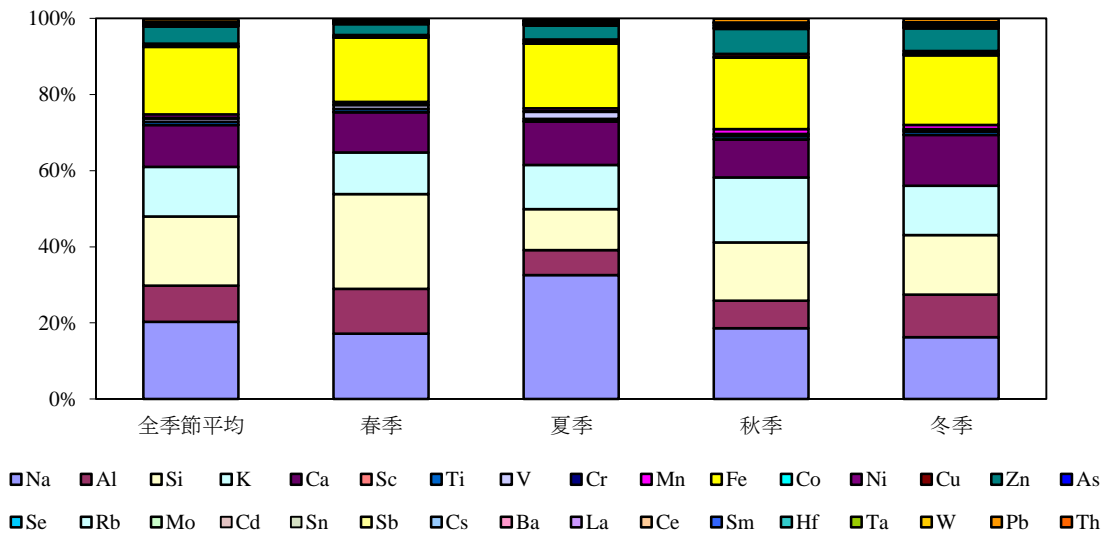


図 3-6 PM_{2.5} 無機元素成分分析調査結果 季節別平均濃度 濃度割合

- ※ 分析対象は、成分分析ガイドラインに基づき常時監視として実施した成分分析期間と同期間及びその前後 7 日間、加えて PM_{2.5} が高濃度であった日の計 146 日間。
- ※ 年度で集計し考察を行ったため、季節を以下のように区分し整理した。
 春季：4～6 月、夏季：7～9 月、秋季：10～12 月、冬季：1～3 月
- ※ 各季節の検体数 n は、春季 ($n = 27$)、夏季 ($n = 30$)、秋季 ($n = 43$)、冬季 ($n = 33$)。
- ※ 全季節平均は、春季から冬季までの期間平均を示す。

次に、無機元素成分濃度とイオン成分濃度、炭素成分濃度の全季節平均と季節別の平均濃度を図 3-7 に、PM_{2.5} 質量濃度に占める各成分の割合を図 3-8 に示す。なお、イオン成分との重複を避けるため、図中の無機元素成分から Na、K、Ca を除いた。

季節ごとに PM_{2.5} 成分分析結果を比較すると、春季及び夏季に有機物 (OM) 及び硫酸イオン (SO₄²⁻)、秋季では有機物 (OM)、冬季では有機物 (OM) 及び硝酸イオン (NO₃⁻) の割合が高く、成分分析ガイドラインに基づき実施している PM_{2.5} 成分分析期間 (14 日間) とおおむね同様の成分割合の傾向を示した。

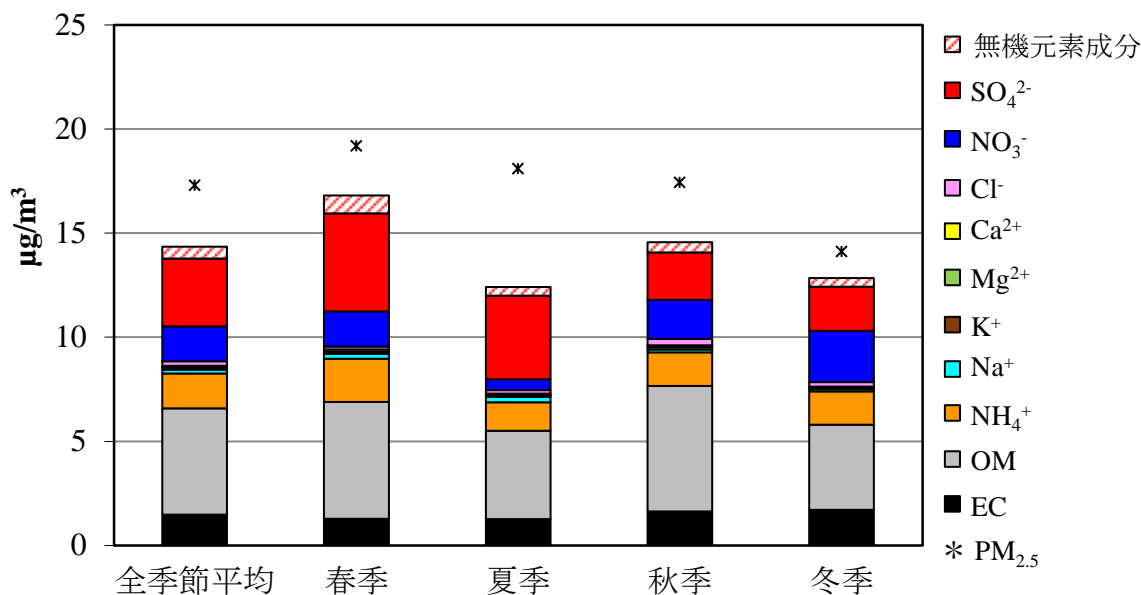


図 3-7 PM_{2.5} 無機元素成分分析調査結果 季節別平均濃度(イオン成分、炭素成分を含む)

- ※ 分析対象は、成分分析ガイドラインに基づき常時監視として実施した成分分析期間と同期間及びその前後 7 日間、加えて PM_{2.5} が高濃度であった日の計 146 日間。
- ※ 年度で集計し考察を行ったため、季節を以下のように区分し整理した。
春季：4～6 月、夏季：7～9 月、秋季：10～12 月、冬季：1～3 月
- ※ 各季節の検体数 *n* は、春季 (*n* = 27)、夏季 (*n* = 30)、秋季 (*n* = 43)、冬季 (*n* = 33)。
- ※ 全季節平均は、春季から冬季までの期間平均を示す。
- ※ OM は「OC × 1.7」として算出した。
- ※ PM_{2.5} 質量濃度は、近隣の一般環境大気測定局 (江東区大島局) における β 線吸収法を用いた PM_{2.5} 自動測定機から算出した。PM_{2.5} の捕集時間 (10 時から 9 時の 23 時間) における 1 時間値の平均値を PM_{2.5} 質量濃度とした。
- ※ Na、K、Ca については、イオン成分との重複を避けるため図中の無機元素成分から除いた。秋季の 10 月 10 日はイオン成分、炭素成分が測定できなかったため、欠測とした。
炭素成分：EC + OM、イオン成分：Cl⁻ + NO₃⁻ + SO₄²⁻ + Na⁺ + NH₄⁺ + K⁺ + Mg²⁺ + Ca²⁺
無機元素成分：Al + Sc + Ti + V + Cr + Mn + Fe + Co + Ni + Cu + Zn + As + Se + Rb + Mo + Sb + Cs + Ba + La + Ce + Sm + Hf + Ta + W + Pb + Si + Th + Cd + Sn

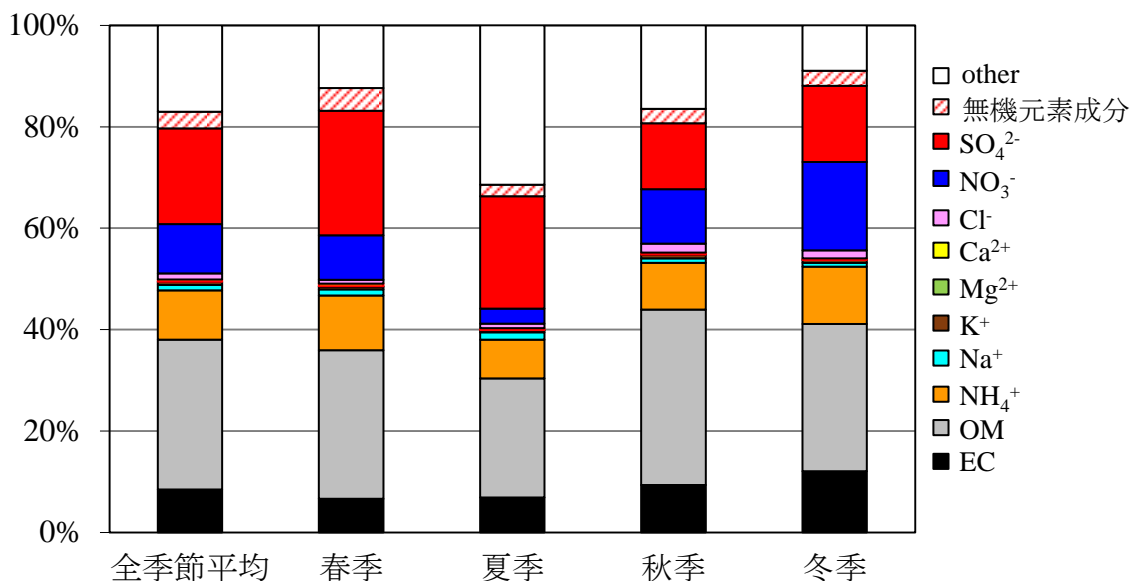


図 3-8 PM_{2.5} 無機元素成分分析調査結果 季節別平均濃度 濃度分布割合
(イオン成分、炭素成分を含む)

- ※ 分析対象は、成分分析ガイドラインに基づき常時監視として実施した成分分析期間と同期間及びその前後 7 日間、加えて PM_{2.5} が高濃度であった日の計 146 日間。
- ※ 年度で集計し考察を行ったため、季節を以下のように区分し整理した。
春季：4～6 月、夏季：7～9 月、秋季：10～12 月、冬季：1～3 月
- ※ 各季節の検体数 n は、春季 ($n=27$)、夏季 ($n=30$)、秋季 ($n=43$)、冬季 ($n=33$)。
- ※ 全季節平均は、春季から冬季までの期間平均を示す。
- ※ OM は「OC × 1.7」として算出した。
- ※ Na、K、Ca については、イオン成分との重複を避けるため図中の無機元素成分から除いた。other は、「PM_{2.5} 質量濃度 - 炭素成分 - イオン成分 - 無機元素成分」とした。other が負となる場合は 0 とした。秋季の 10 月 10 日はイオン成分、炭素成分が測定できなかったため、欠測とした。
炭素成分：EC + OM、イオン成分：Cl⁻ + NO₃⁻ + SO₄²⁻ + Na⁺ + NH₄⁺ + K⁺ + Mg²⁺ + Ca²⁺
無機元素成分：Al + Sc + Ti + V + Cr + Mn + Fe + Co + Ni + Cu + Zn + As + Se + Rb + Mo + Sb + Cs + Ba + La + Ce + Sm + Hf + Ta + W + Pb + Si + Th + Cd + Sn

成分分析ガイドラインに基づき東京都が実施した常時監視の PM_{2.5} 成分分析期間と同期間である 14 日間と前後 7 日間を含めた 28 日間を対象に成分割合の比較を行った(図 3-9)。成分割合では 14 日間と 28 日間とで同様の傾向を示し、春季及び夏季に有機物 (OM) 及び硫酸イオン (SO₄²⁻) の割合が高く、秋季及び冬季に有機物 (OM) 及び硝酸イオン (NO₃⁻) の割合が高かった。また、夏季においては、PM_{2.5} 質量濃度と成分の積上げ濃度との差が大きく、14 日間の集計結果で特に顕著であった。

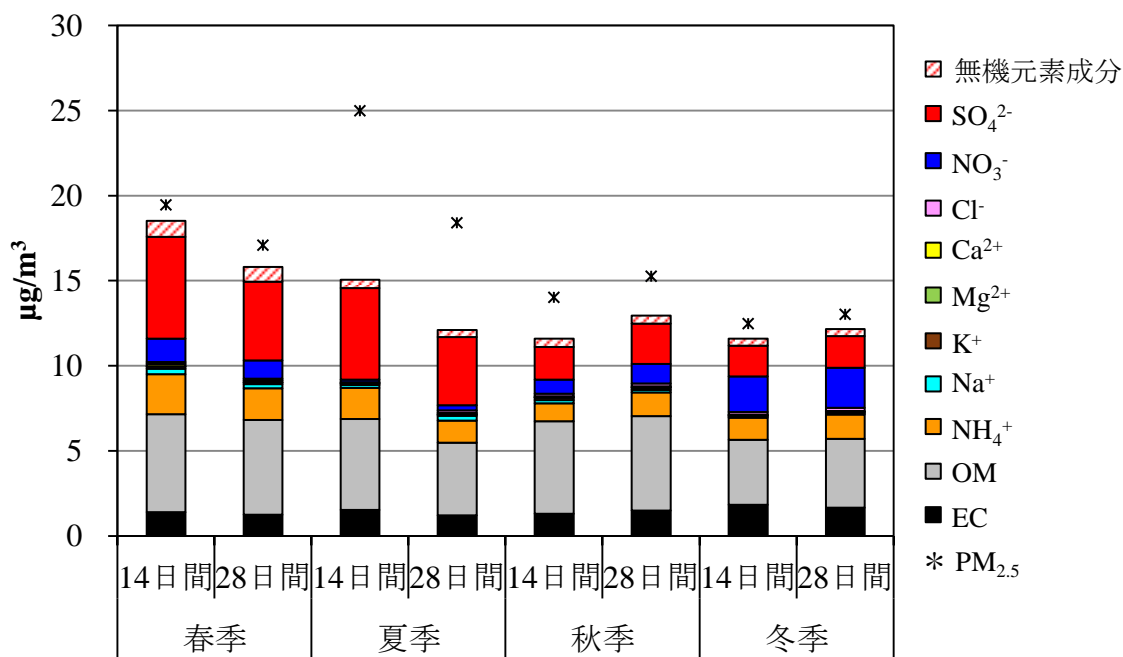


図 3-9 PM_{2.5} 質量濃度高濃度日の成分濃度 (常時監視で実施した 14 日と 28 日間)

- ※ 14 日間は、成分分析ガイドラインに基づき常時監視として実施した成分分析期間と同期間。
- ※ 28 日間は、上記 14 日間に前後 7 日間を含めた期間。
- ※ OM は「OC × 1.7」として算出した。
- ※ PM_{2.5} 質量濃度は、近隣の一般環境大気測定局 (江東区大島局) における β 線吸収法を用いた PM_{2.5} 自動測定機から算出した。PM_{2.5} の捕集時間 (10 時から 9 時の 23 時間) における 1 時間値の平均値を PM_{2.5} 質量濃度とした。

3.3 分析項目間の相関

無機元素成分、イオン成分及び炭素成分の各分析項目について、相関の有無の確認を行った。相関係数を表 3-1 に示す。なお、赤字は 0.8 以上を示す。

表 3-1 において、土壌由来とされる Al、Si、Ca、Sc、Ti が互いに高い相関を示した。また、石油燃焼由来とされる Ni と V、廃棄物燃焼由来とされる Cu、Zn、Sb についてもそれぞれ互いに比較的高い相関を示した。

表 3-1 分析項目間の相関

	質量濃度	OM	EC	Cl	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na	Al	Si	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Sb	Ba	Pb	
質量濃度	1																													
OM	0.72	1																												
EC	0.60	0.69	1																											
Cl	0.38	0.37	0.41	1																										
NO ₃ ⁻	0.52	0.48	0.59	0.63	1																									
SO ₄ ²⁻	0.66	0.41	0.26	-0.11	-0.02	1																								
Na ⁺	0.04	0.10	0.02	0.23	-0.11	0.30	1																							
NH ₄ ⁺	0.86	0.65	0.59	0.34	0.63	0.73	0.04	1																						
K ⁺	0.60	0.75	0.58	0.39	0.41	0.48	0.28	0.67	1																					
Mg ²⁺	0.05	0.17	0.05	0.17	-0.13	0.39	0.93	0.08	0.27	1																				
Ca ²⁺	0.22	0.47	0.24	0.09	0.03	0.42	0.50	0.24	0.39	0.63	1																			
Na	0.20	0.09	-0.06	0.10	-0.21	0.37	0.80	0.05	0.21	0.71	0.31	1																		
Al	0.27	0.40	0.12	-0.03	0.01	0.39	0.22	0.26	0.25	0.38	0.67	0.24	1																	
Si	0.30	0.42	0.10	-0.02	0.01	0.41	0.24	0.28	0.28	0.40	0.66	0.27	0.97	1																
K	0.75	0.74	0.45	0.23	0.28	0.57	0.16	0.64	0.81	0.19	0.37	0.31	0.48	0.52	1															
Ca	0.33	0.46	0.25	0.06	0.04	0.40	0.23	0.28	0.29	0.34	0.78	0.26	0.80	0.74	0.43	1														
Sc	0.12	0.39	0.12	0.06	0.16	0.23	0.32	0.22	0.29	0.42	0.53	0.32	0.96	0.95	0.48	0.72	1													
Ti	0.43	0.57	0.30	0.14	0.14	0.40	0.24	0.37	0.39	0.39	0.70	0.28	0.90	0.92	0.59	0.81	0.90	1												
V	0.52	0.28	0.14	-0.17	-0.14	0.63	0.19	0.33	0.15	0.23	0.23	0.43	0.25	0.26	0.39	0.33	-0.01	0.28	1											
Cr	0.46	0.50	0.58	0.34	0.47	0.19	0.04	0.45	0.41	0.06	0.23	0.02	0.27	0.19	0.42	0.43	0.09	0.38	0.18	1										
Mn	0.67	0.74	0.71	0.48	0.57	0.28	0.03	0.61	0.56	0.09	0.38	0.02	0.32	0.35	0.58	0.46	0.37	0.56	0.22	0.68	1									
Fe	0.59	0.69	0.49	0.18	0.27	0.48	0.19	0.51	0.47	0.32	0.67	0.24	0.71	0.71	0.63	0.82	0.73	0.85	0.48	0.64	0.78	1								
Ni	0.56	0.35	0.28	-0.05	0.00	0.61	0.17	0.41	0.21	0.21	0.25	0.35	0.28	0.24	0.40	0.40	-0.02	0.30	0.94	0.41	0.34	0.55	1							
Cu	0.57	0.66	0.67	0.33	0.51	0.11	-0.18	0.48	0.50	-0.16	0.13	-0.17	0.07	0.09	0.53	0.19	0.19	0.32	0.02	0.55	0.78	0.50	0.12	1						
Zn	0.61	0.69	0.66	0.42	0.59	0.12	-0.14	0.53	0.48	-0.12	0.15	-0.16	0.07	0.09	0.48	0.23	0.11	0.32	0.04	0.55	0.83	0.53	0.16	0.90	1					
As	0.60	0.39	0.25	-0.05	0.11	0.63	-0.05	0.61	0.41	0.01	0.12	0.07	0.26	0.31	0.60	0.19	0.22	0.34	0.24	0.17	0.36	0.33	0.23	0.40	0.37	1				
Sb	0.67	0.74	0.70	0.52	0.66	0.13	-0.15	0.58	0.60	-0.12	0.11	-0.14	0.06	0.09	0.59	0.17	0.02	0.31	0.05	0.59	0.79	0.50	0.16	0.82	0.82	0.38	1			
Ba	0.52	0.60	0.53	0.16	0.33	0.24	0.00	0.39	0.49	0.05	0.34	0.06	0.37	0.34	0.60	0.46	0.36	0.53	0.25	0.56	0.61	0.62	0.32	0.70	0.63	0.25	0.62	1		
Pb	0.79	0.70	0.63	0.30	0.49	0.54	-0.04	0.77	0.66	0.02	0.25	0.02	0.27	0.30	0.76	0.33	0.21	0.45	0.27	0.57	0.76	0.63	0.36	0.72	0.75	0.70	0.76	0.55	1	

※ 赤字は相関係数が 0.8 以上を示す。

3.4 高濃度日における状況考察

3.4.1 無機元素成分

表 2-3 で示す分析対象日のうち、本調査地点における PM_{2.5} 質量濃度が環境基準の短期基準（1日平均値：35 μg/m³）を上回る日（4月27日：43.5 μg/m³、7月31日：39.5 μg/m³、8月1日：43.0 μg/m³、12月10日：53.9 μg/m³）と日平均値 30 μg/m³ を上回る日を高濃度日とし、無機元素成分濃度を図 3-10 に、無機元素成分全体に占める各成分割合を図 3-11 に示す。

高濃度日の成分濃度についても、図 3-5、図 3-6 の全季節平均の平均濃度と同様に Na、Al、Si、K、Ca、Fe、Zn が主であった。春季に Si、夏季に Na、冬季に Fe の濃度が高く、図 3-5 の無機元素成分の季節別平均濃度と同様の傾向がみられた。

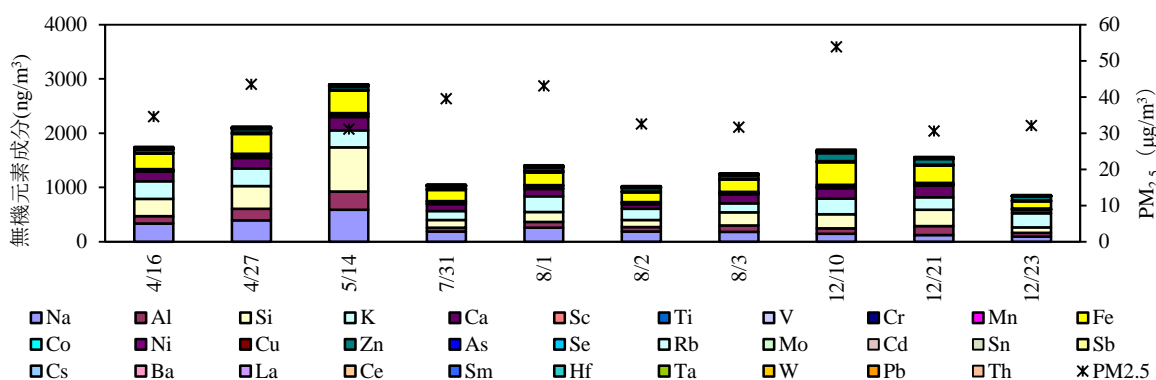


図 3-10 PM_{2.5} 質量濃度高濃度日の無機元素成分濃度

※ PM_{2.5} 質量濃度が 30 μg/m³ を上回る日を高濃度日とした。PM_{2.5} 質量濃度は、近隣の一般環境大気測定局（江東区大島局）における β線吸収法を用いた PM_{2.5} 自動測定機から算出した。PM_{2.5} の捕集時間（10時から9時の23時間）における1時間値の平均値を PM_{2.5} 質量濃度とした。

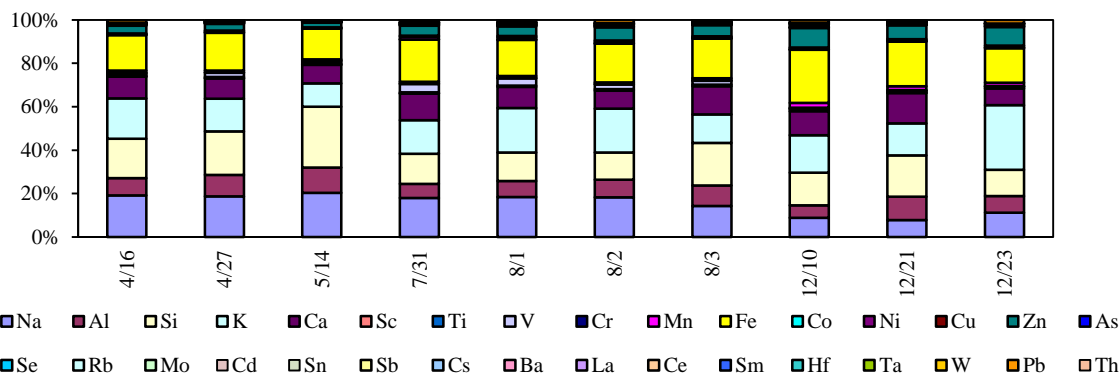


図 3-11 PM_{2.5} 質量濃度高濃度日の無機元素成分濃度割合

※ PM_{2.5} 質量濃度が 30 μg/m³ を上回る日を高濃度日とした。PM_{2.5} 質量濃度は、近隣の一般環境大気測定局（江東区大島局）における β線吸収法を用いた PM_{2.5} 自動測定機から算出した。PM_{2.5} の捕集時間（10時から9時の23時間）における1時間値の平均値を PM_{2.5} 質量濃度とした。

3.4.2 イオン成分・炭素成分を含めた PM_{2.5} 成分割合

イオン成分や炭素成分を含めた 2015 年度の PM_{2.5} が高濃度であった日における PM_{2.5} 成分割合においても、図 3-5 の PM_{2.5} 成分濃度の季節別の特徴と同様の傾向（高濃度日の主成分 夏季：硫酸イオン (SO₄²⁻)、有機物 (OM)、冬季：硝酸イオン (NO₃⁻)、有機粒子 (OM)) が確認された (図 3-12)。

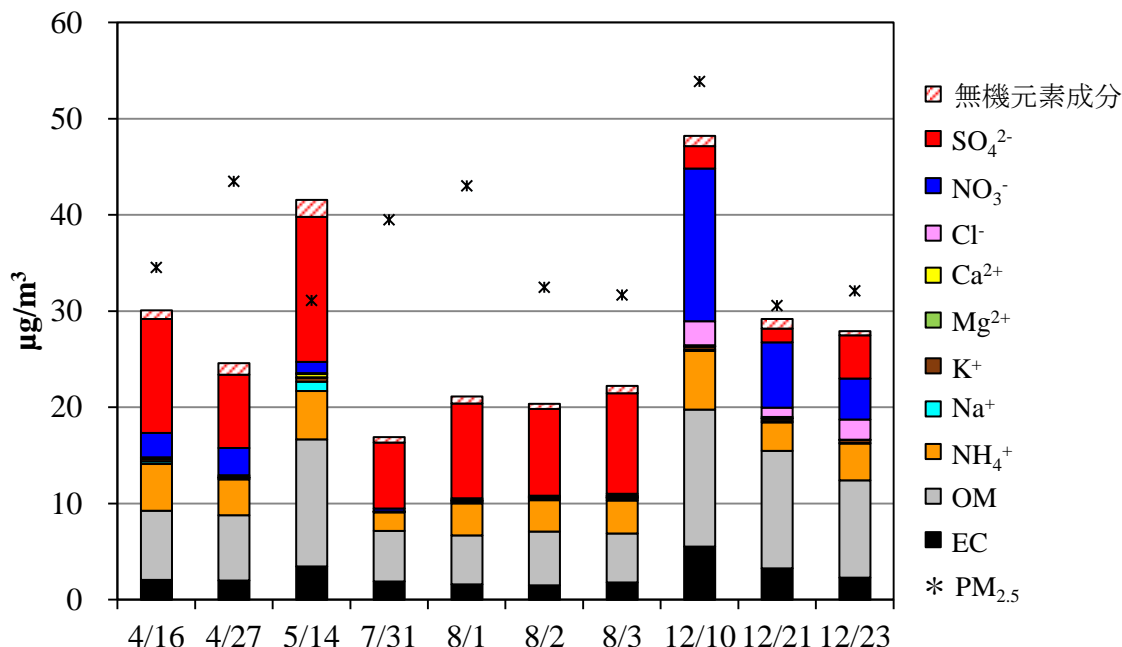


図 3-12 PM_{2.5} 質量濃度高濃度日の成分濃度

- ※ PM_{2.5} 質量濃度が 30 µg/m³ を上回る日を高濃度日とした。PM_{2.5} 質量濃度は、近隣の一般環境大気測定局（江東区大島局）における β 線吸収法を用いた PM_{2.5} 自動測定機から算出した。PM_{2.5} の捕集時間（10 時から 9 時の 23 時間）における 1 時間値の平均値を PM_{2.5} 質量濃度とした。
- ※ OM は「OC × 1.7」として算出した。
- ※ 5 月 14 日については、各成分濃度の総和が PM_{2.5} 質量濃度を超過している。PM_{2.5} 質量濃度は近隣の江東区大島測定局の結果から算出した結果、無機成分及びイオン成分は PTFE ろ紙、炭素成分 (OC、EC) は石英ろ紙から分析した結果であり、必ずしも PM_{2.5} 成分濃度の和と PM_{2.5} 質量濃度が一致するわけではないことに留意する必要がある。

3.4.3 高濃度日における金属比

無機元素成分のうち、石油燃焼由来の指標と用いられるバナジウム/マンガン比 (V/Mn) を検証した。地殻中の V/Mn 比は 0.16 とされているが³、図 3-13 に示すように、春季と夏季に V/Mn 比が大きい結果となった。

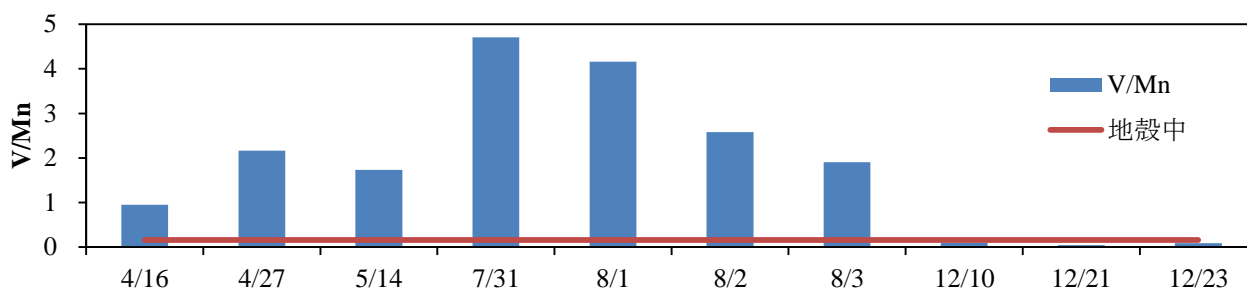


図 3-13 PM_{2.5} 質量濃度高濃度日における無機元素成分分析調査結果 V/Mn 比

※ PM_{2.5} 質量濃度が 30 μg/m³ を上回る日を高濃度日とした。PM_{2.5} 質量濃度は、近隣の一般環境大気測定局（江東区大島局）におけるβ線吸収法を用いた PM_{2.5} 自動測定機から算出した。PM_{2.5} の捕集時間（10時から9時の23時間）における1時間値の平均値を PM_{2.5} 質量濃度とした。

3.4.4 高濃度日における有機成分（レボグルコサン）

分析した有機成分のうち、バイオマス燃焼由来の指標として用いられるレボグルコサン濃度について、高濃度日の状況を検証した。図 3-14 に示すように、12月にレボグルコサンが高濃度となる結果となった。

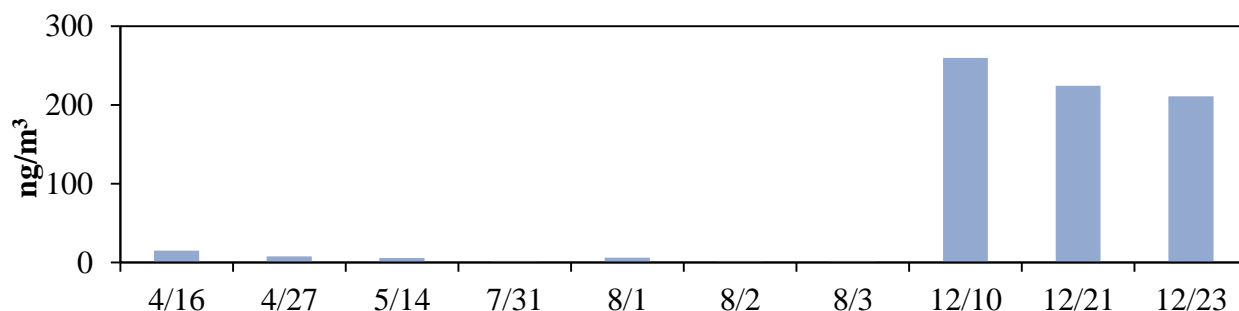


図 3-14 PM_{2.5} 質量濃度高濃度日におけるのレボグルコサン成分分析結果

※ PM_{2.5} 質量濃度が 30 μg/m³ を上回る日を高濃度日とした。PM_{2.5} 質量濃度は、近隣の一般環境大気測定局（江東区大島局）におけるβ線吸収法を用いた PM_{2.5} 自動測定機から算出した。PM_{2.5} の捕集時間（10時から9時の23時間）における1時間値の平均値を PM_{2.5} 質量濃度とした。

³ 日置正, 紀本岳志, 長谷川就一, 向井人史, 大原利眞, 若松伸司: 松山, 大阪, つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析, 大気環境学会誌, 44, 2, 91-101 (2009)

3.5 有機マーカを含めたレセプターモデルを用いた発生源寄与解析

「資料編 2：シミュレーション解析調査」において実施したレセプターモデルを用いた発生源寄与解析について、解析に使用したイオン成分、炭素成分、無機元素成分に加え、有機マーカを用いてレセプターモデル (PMF) による発生源寄与解析を実施し、有機マーカの有用性を考察した。考察に当たっては、同一のデータについて有機マーカを解析に使用する場合と使用しない場合の 2 通りのレセプターモデルによる計算を実施し、有機マーカの有無が与える発生源寄与解析の影響について考察した。

3.5.1 解析方法

(1) 有機マーカのデータについて

分析を行った有機成分とその指標物質から推測される発生源を表 3-2 に示す。本解析では、欠測または不検出が多かったリノール酸、オレイン酸、 β -シトステロール及びパルミチン酸の 4 成分については PMF の解析から除外した。また、データ数も十分ではないことから発生源の指標性の低い成分を除外し、特に発生源に係る指標性の高い成分であるピノン酸、フタル酸、レボグルコサン、シュウ酸を用いて、PMF 解析を実施した。

表 3-2 分析した有機成分と有機成分から推測される発生源

分析項目	name	発生源 ⁴
ピノン酸	Pinonic acid	BSOA (α -ピネン)
フタル酸	Phtalic acid	光化学反応、ASOA
リノール酸	Linoleic acid	調理
オレイン酸	Oleic acid	調理
β -シトステロール	β -sitosterol	バイオマス燃焼 (or 調理)
レボグルコサン	LevoglucoSan	バイオマス燃焼
シュウ酸	Oxalic acid	エイジング ⁵

(2) 成分測定データに対する前処理

成分測定データの前処理 (成分選定、スクリーニング、検出限界未満値の処理、不確かさの計算) は、「資料編 2：シミュレーション解析調査」で示した手法に準じて行った。最終的に、「資料編 2：シミュレーション解析調査」で示した 22 成分 (EC は char-EC と soot-EC とに分割せずに使用した) に、有機マーカ 4 成分を加えた 27 成分・95 レコードのデータを PMF 解析に使用した。

⁴ 環境省研究総合推進費「5-1403」「有機マーカに着目した PM2.5 の動態把握と正値行列因子分解モデルによる発生源寄与評価 (平成 26 年度から平成 28 年度) 研究代表者：熊谷貴美代 (群馬県衛生環境研究所)」において作成されたマニュアル「誘導体化-GC/MS 法による PM2.5 中の有機マーカ多成分測定方法」の有機マーカ対象成分より発生源指標を整理した (シュウ酸を除く)。

⁵ シュウ酸は特定の発生源の指標ではないが、大気中の反応により揮発性の低いジカルボン酸が二次生成されると言われており、その中でシュウ酸が最も多いとされている*。エイジングの指標として二次生成であることを判断することに有用と考え、ここでは指標物質として推測される発生源を「エイジング」とした。

* 河村公隆：大気中に存在する有機エアロゾルの組成分布と変質，地球化学，40，65-82 (2006)

(3) PMF 解析の実施

前処理済みのデータに対して、因子数を 7 から 11 まで 1 ずつ変えながら、PMF 解析を実施した。ソフトウェアは、EPA PMF 5.0 を使用した。追加誤差は、5% に設定した。各因子数について、Base Model Run を 20 回ずつ繰り返し、統計的に最適な因子数を決定した。

全ての因子数において、20 回の Base Model Run は全て収束した。モデルの観測値への当てはまりのよさを表す Q_{true} を理論値 Q_{exp} で規格化した値は、因子数の増加とともに単調減少し、また、モデルの頑健性を表す Q_{true} の相対標準偏差は、因子数によって多少上下するものの、2% 以下に保たれていた。

この結果から、 $Q_{\text{true}}/Q_{\text{exp}}$ が 1 程度以下となる 8~10 因子について検討を行い、最終的には発生源因子の大気環境学的な解釈が容易であったモデル（有機マーカを加えた場合：9 因子、有機マーカを除いた場合：7 因子）を採用し、可視化を実行した。

3.5.2 PMF による発生源寄与解析（因子プロファイルの可視化）

（１） 有機マーカー成分を加えた場合

有機マーカー成分のうち特に指標性の高い、ピノン酸・フタル酸・レボグルコサン・シュウ酸を加えた PMF 解析を実施した。

指標元素の% of species sum に基づき、各因子と各発生源との対応付けを試みた結果、最も自然に解釈することができた 9 因子モデルの各因子プロファイルを図 3-15 に示す。また、各因子の解釈を表 3-3 に示す。

表 3-3 PMF 解析による因子と推定される発生源（有機マーカー成分を加えた場合）

因子	発生源（指標とした成分）
第 1 因子	バイオマス燃焼（K ⁺ 、OC、レボグルコサン）
第 2 因子	自動車排出ガス・ブレーキ・タイヤ（Cu、Zn、Sb、OC、EC）
第 3 因子	塩化物（Cl ⁻ ）
第 4 因子	重油燃焼（V、Ni）・エイジング（シュウ酸）
第 5 因子	海塩（Na ⁺ 、Mg ²⁺ ）
第 6 因子	地殻（Ca ²⁺ 、Al、Ti）
第 7 因子	α-ピネン由来 BSOA（ピノン酸）
第 8 因子	硫酸アンモニウム（SO ₄ ²⁻ 、NH ₄ ⁺ ）・石炭燃焼（As、Pb）、エイジング（シュウ酸）
第 9 因子	硝酸アンモニウム（NO ₃ ⁻ 、NH ₄ ⁺ ）

（２） 有機マーカー成分を除いた場合

指標元素の% of species sum に基づき、各因子と各発生源との対応付けを試みた結果、最も自然に解釈することができた 7 因子モデルの各因子プロファイルを、図 3-16 に示す。各因子の解釈を表 3-4 に示す。

表 3-4 PMF 解析による推定される発生源（有機マーカー成分を除いた場合）

因子	発生源（指標した成分）
第 1 因子	重油燃焼（V、Ni）
第 2 因子	海塩（Na ⁺ 、Mg ²⁺ ）
第 3 因子	塩化物（Cl ⁻ ）
第 4 因子	硝酸アンモニウム（NO ₃ ⁻ 、NH ₄ ⁺ ）
第 5 因子	地殻（Ca ²⁺ 、Al、Ti）
第 6 因子	自動車排出ガス・ブレーキ・タイヤ（Cu、Zn、Sb、OC、EC）
第 7 因子	硫酸アンモニウム（SO ₄ ²⁻ 、NH ₄ ⁺ ）、石炭燃焼（As、Pb）



図 3-15 PMF による発生源寄与解析の因子プロフィール（有機マーカーを加えた場合）
 ※ 上から第1因子（Factor1）から第9因子（Factor9）を示す。

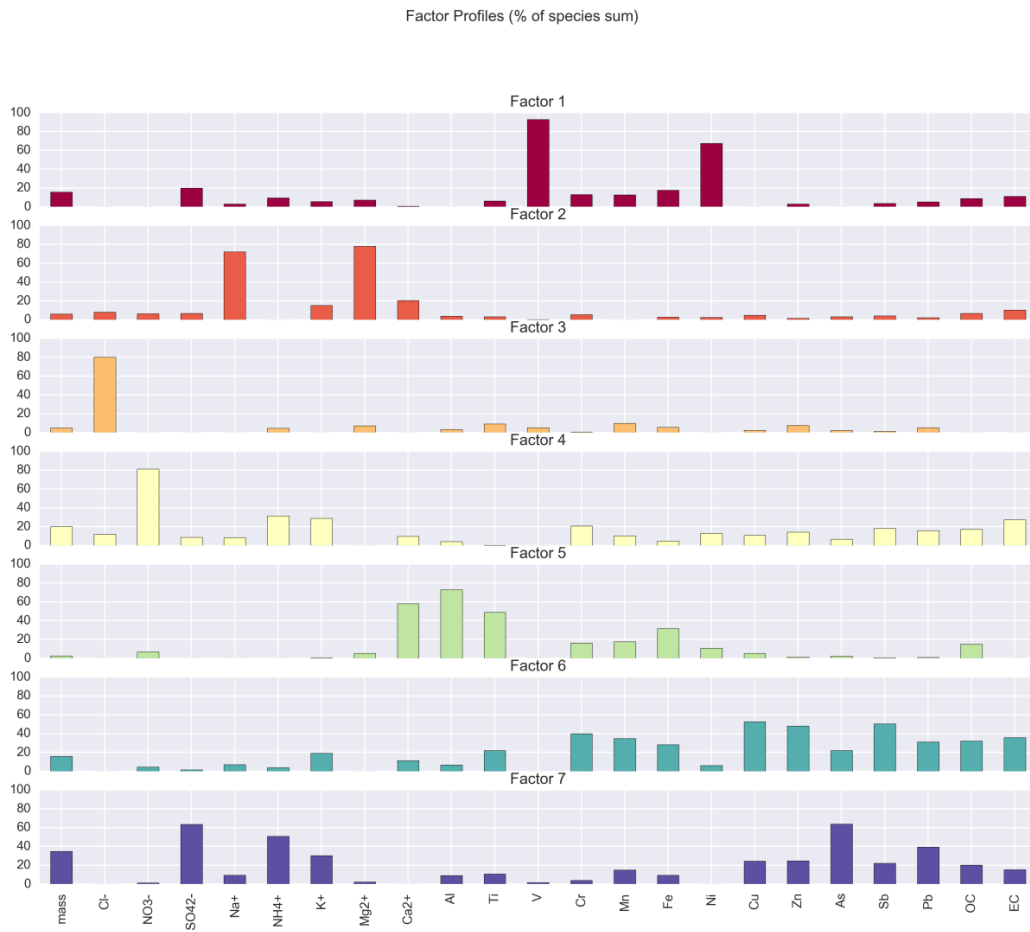


図 3-16 PMF による発生源寄与解析の因子プロフィール（有機マーカを除いた場合）
 ※ 上から第1因子（Factor1）から第7因子（Factor7）を示す。

3.5.3 PMF による発生源寄与解析結果

PMF の解析結果を図 3-17（有機マーカを加えた場合）と図 3-18（有機マーカを除いた場合）に示す。どちらの解析結果も夏季に硫酸アンモニウム、冬季に硝酸アンモニウムのような二次生成物質が卓越するなど、基本的な季節変動は捉えられたと考えられる。有機マーカを加えた場合の解析結果では、 α -ピネン由来 BSOA やバイオマス燃焼といった発生源が有機マーカを除いた場合と比較して細分化された。

細分化された発生源については、バイオマス燃焼の寄与が秋季や冬季に大きい、 α -ピネン由来 BSOA の寄与が春季に大きいなど季節的な特徴も捉えられた。一方、自動車排出ガス・ブレーキ・タイヤのような発生源寄与は、既存の解析と比較すると小さく推定されるなど異なる点もあった。有機マーカを加えた PMF 解析では OC の 3 割程度は、バイオマス燃焼や α -ピネン由来 BSOA に配分された一方、有機マーカを除いた PMF 解析では、それらの OC の寄与は自動車排出ガス・ブレーキ・タイヤや硫酸アンモニウム、石炭燃焼に配分されており、それらの因子の寄与率が過大評価となっていた可能性がある。有機マーカを用いることで、OC の各発生源因子への配分が改善されたと推察される。

本解析の結果は、1 地点の測定結果のみの解析結果であることに留意する必要があるが、PM_{2.5} 発生源の特定や既存の知見の更新等に、有機マーカを用いたレセプターモデルによる発生源寄与解析を実施することで、新たな知見が得られる可能性が示唆された。

現在は有機マーカを含めた PM_{2.5} 成分測定データは少ない状況にあると考えられ、今後も発生源指標として有用な有機マーカの測定・分析結果が継続して集積されることで、PM_{2.5} 生成に係る有機粒子の知見を蓄積していくことが望ましいと考えられる。

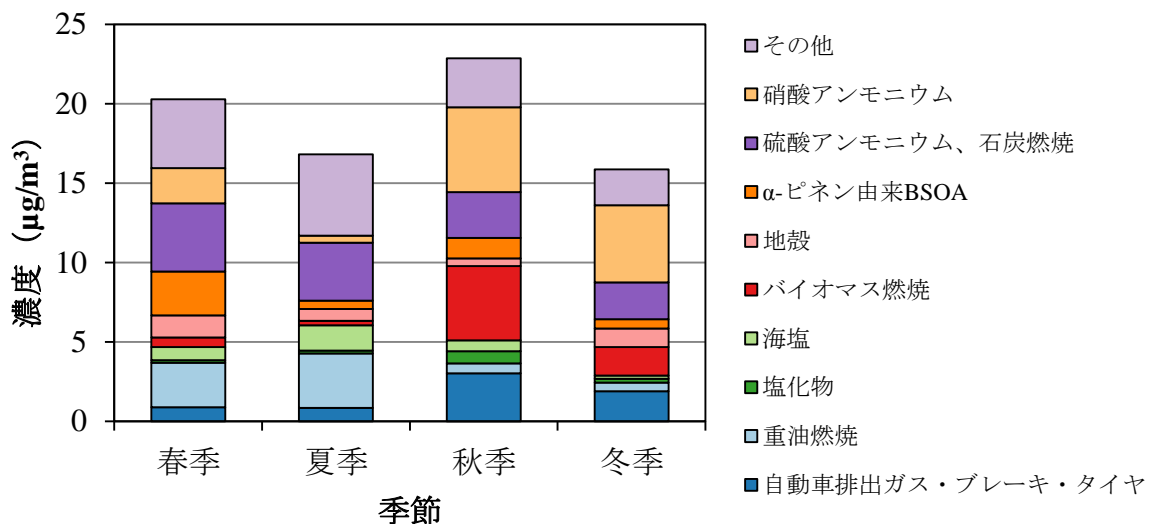


図 3-17 有機マーカールを加えた場合のPMF解析結果

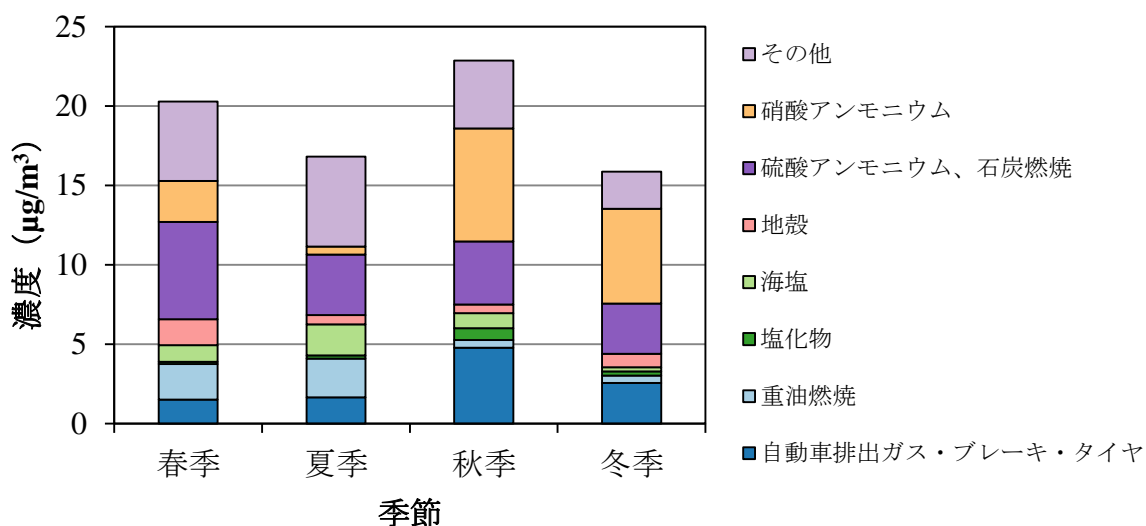


図 3-18 有機マーカールを除いた場合のPMF解析結果

4 まとめ

2015年度の分析対象日についてイオン成分と炭素成分に加え、無機元素成分の濃度を測定したことにより、PM_{2.5}の成分組成等を把握することができた。イオン成分や炭素成分、無機元素成分については、「資料編2：シミュレーション解析調査」におけるレセプターモデル（CMB、PMF）に対象データとして使用しており、発生源寄与解析に活用している。

有機成分の有無による発生源寄与解析（PMF解析）への影響を検証したところ、有機成分を用いた場合の方がα-ピネン由来BSOAやバイオマス燃焼といった発生源を細分化して把握できることが示唆された。今後も発生源指標として有用な有機マーカールの継続した測定・分析によりPM_{2.5}生成に係る有機粒子の知見を蓄積していくことが望ましいと考えられる。