

PM_{2.5} 無機元素成分分析調査

2018 年 12 月 17 日

東京都環境局環境改善部

1. 本調査の目的

東京都内（東京都環境科学研究所，江東区新砂）で採取した PM_{2.5} の無機元素成分分析を行い、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濃度と炭素成分濃度とを併せて活用し、PM_{2.5} 濃度への影響を考察することで、今後の PM_{2.5} 対策検討の基礎資料とする。

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

2.3. 測定方法

表 1 のとおり

表 1 測定方法

測定機器	ローボリウムエアサンプラー (ムラタ計測器サービス株式会社製 MCAS-SJ-A)
測定時間	10:00 開始、翌日 9:00 終了の 23 時間捕集
捕集ろ紙	PTFE ろ紙 (住友電工ポアフロム, WP-500-50, 47 mmφ)
試料の保存方法	冷凍保存 (-30 °C 以下)

2.4. 分析方法

「大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル (環境省)」に準拠した。(分析項目は表 2 のとおり)。

表 2 分析成分項目

成分	分析方法	項目数	分析項目
無機元素成分	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

*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


無機元素成分 146 検体（詳細は表 3 の通り）

- ・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、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 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		


 PM2.5成分分析期間

 赤 測定局超過


 PM2.5成分分析期間前後7日間


 緑 一般局のみ超過

 高濃度イベント期間*

 青 自排局のみ超過

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

 その他対象期間（成分分析期間等と連続する期間として抽出した）

 欠測により対象ろ紙が存在しない。

3. 結果と考察

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 1、図 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。

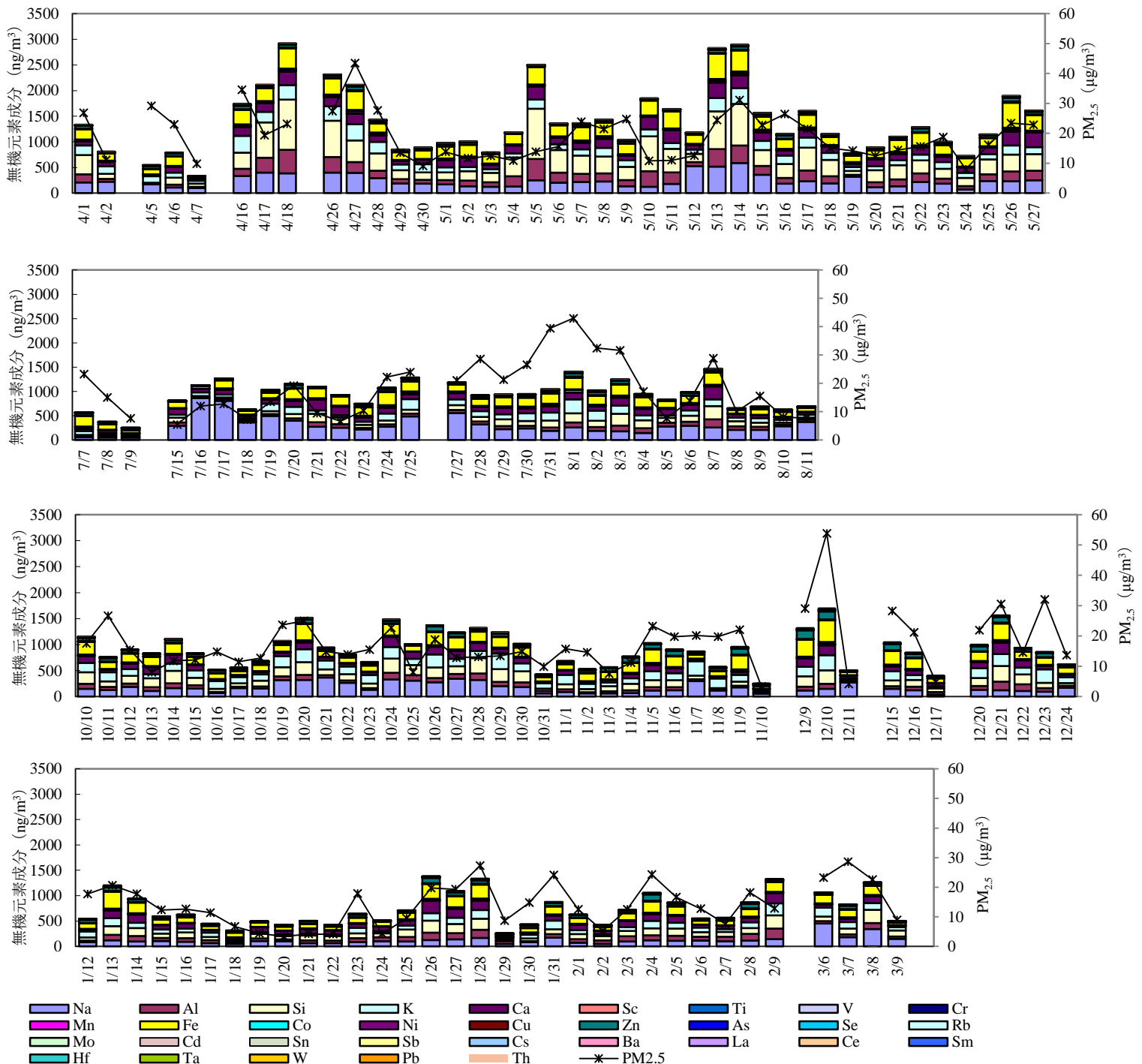


図 1 PM_{2.5} 中の無機元素成分濃度

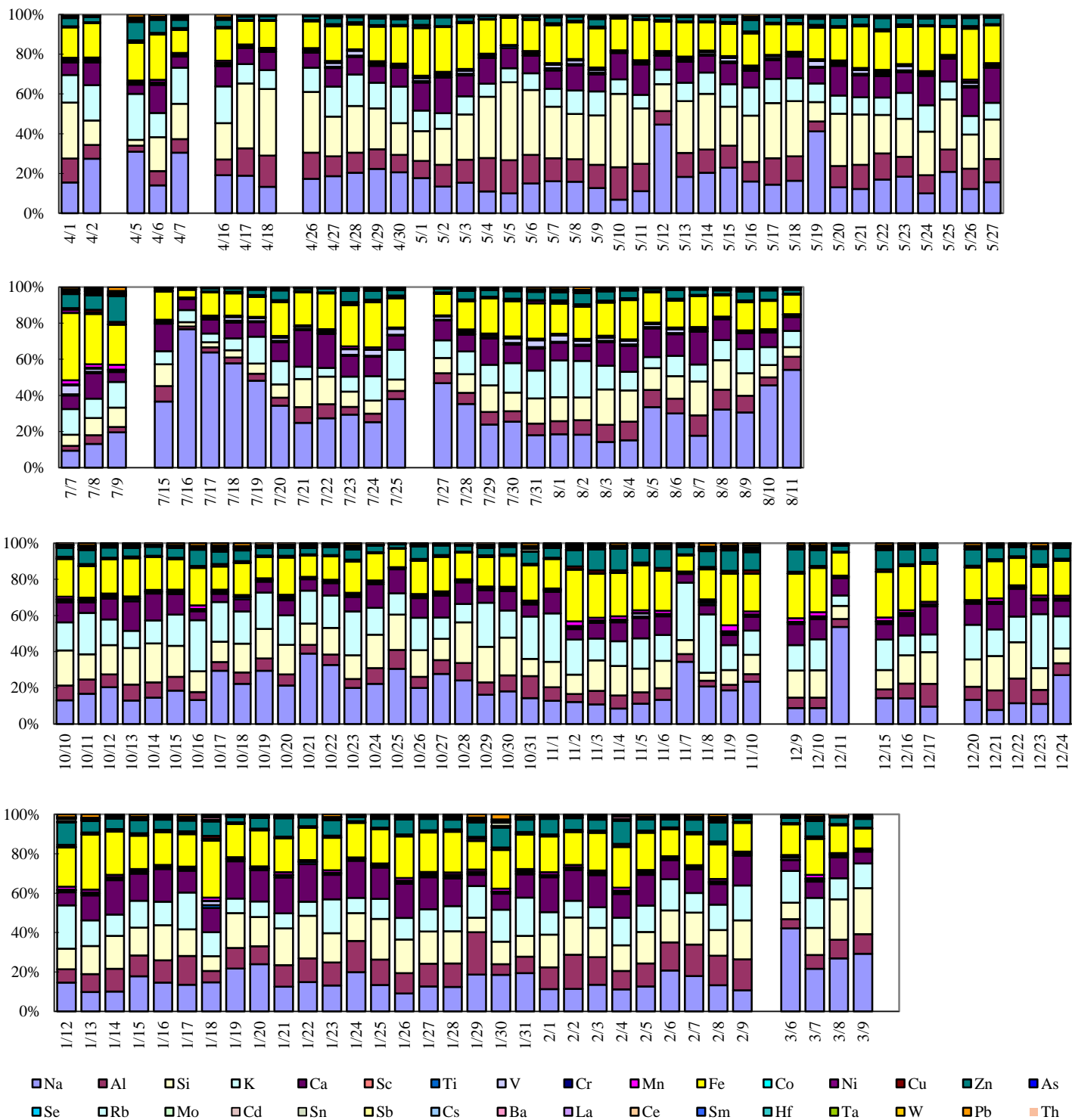


図 2 PM_{2.5} 中の無機元素成分全体に占める各成分の割合

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 に、PM_{2.5} に占める各成分の割合を図 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。

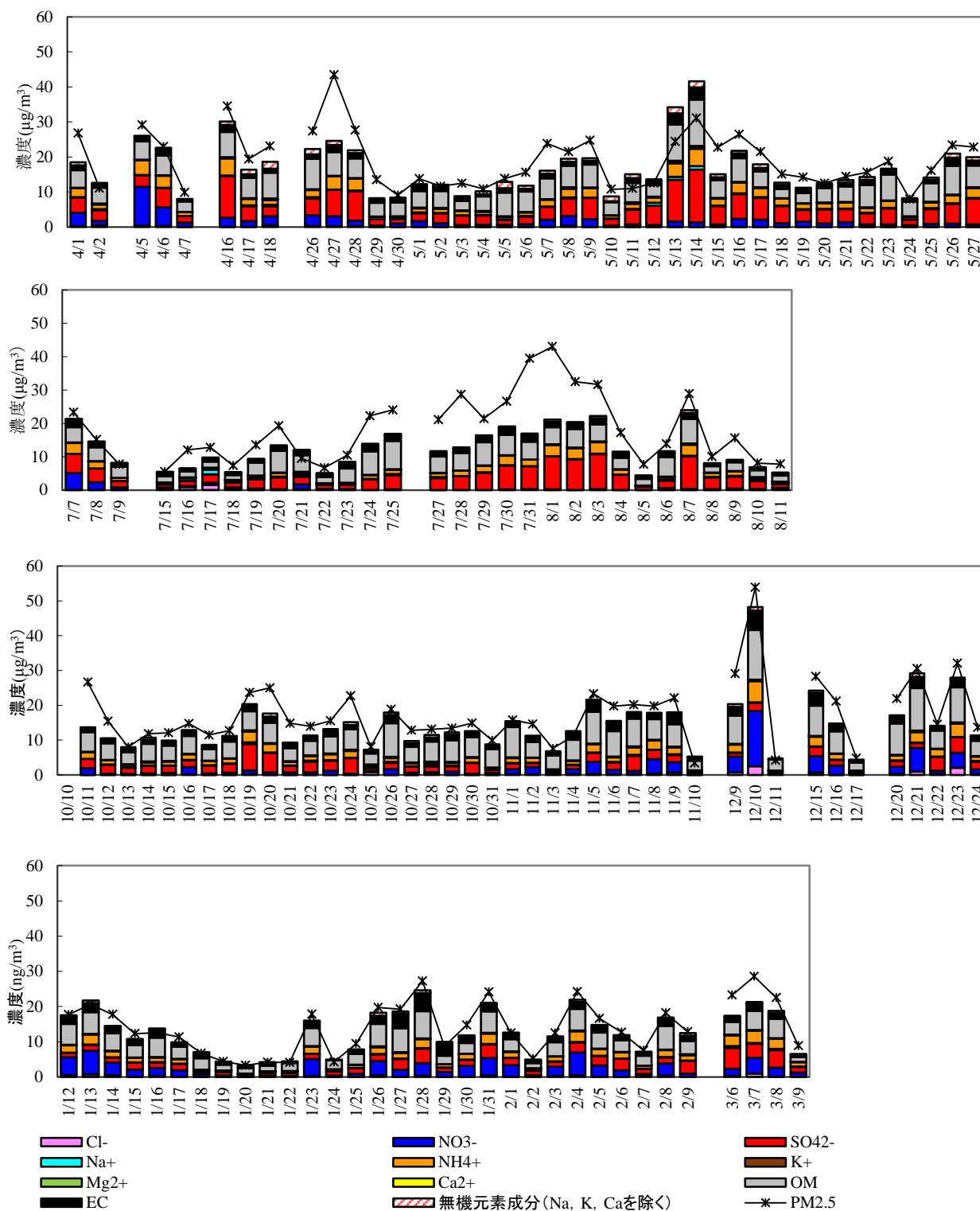


図 3 PM_{2.5}成分濃度分（イオン成分、炭素成分、無機元素成分）

* 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ている。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、欠測とする。
 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

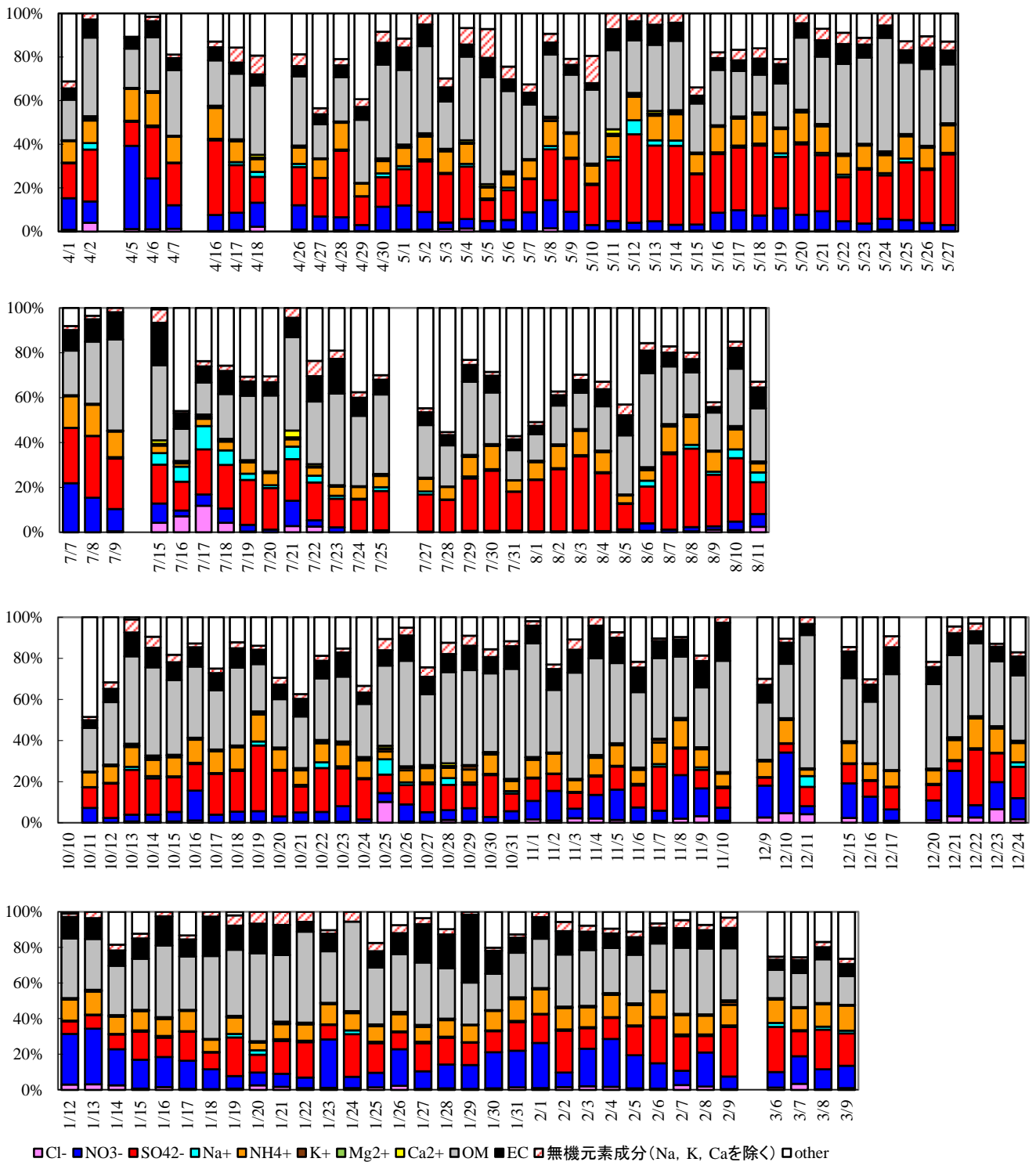


図 4 PM_{2.5} 質量濃度に占める各成分の割合

* 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ている。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、欠測とする。

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測定結果と季節別の平均濃度を図 5 に、無機元素成分全体に占める各成分の割合を図 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。全測定結果の平均濃度から、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 ng/m³ と最も高く、次いで夏季 933 ng/m³、秋季 896 ng/m³、冬季 800 ng/m³ 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 1)。気象庁の気象データ (江戸川臨海)¹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 6.8~8.8 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。

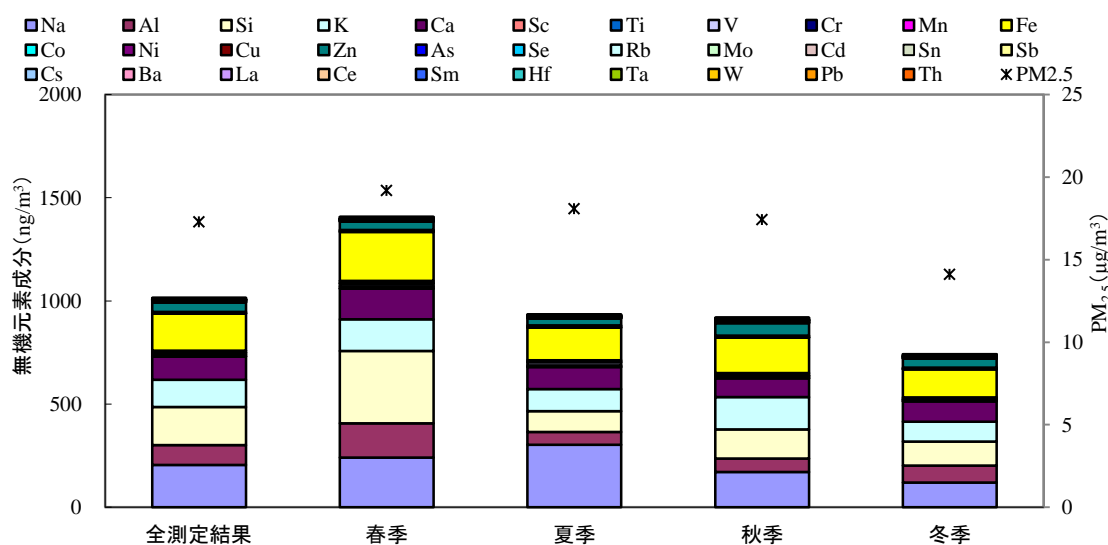


図 5 PM_{2.5} 無機元素成分分析調査結果 季節別平均濃度

¹ 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

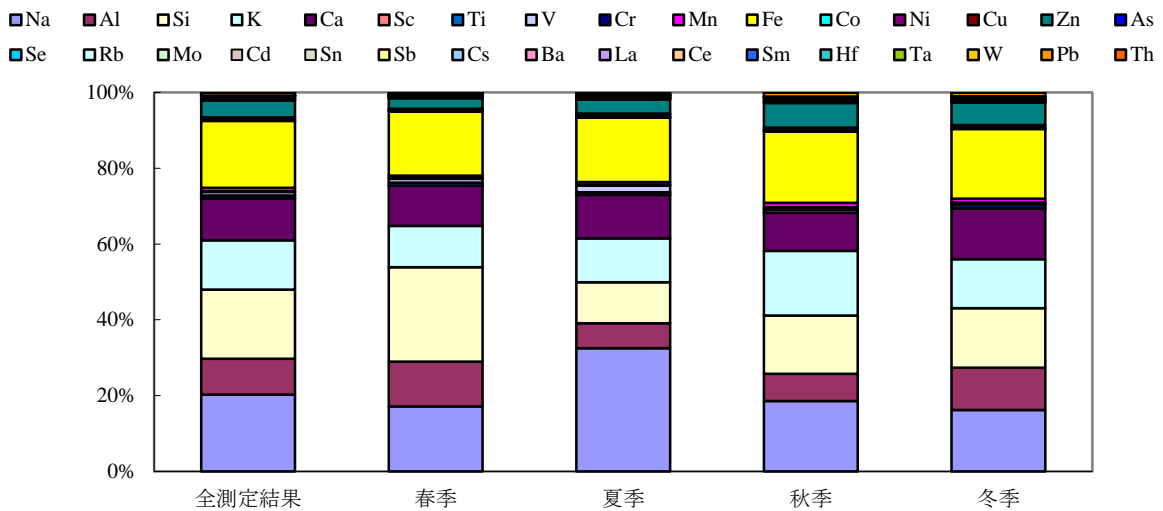


図 6 PM_{2.5}無機元素成分分析調査結果 季節別平均濃度 濃度分布割合

次に、無機元素成分濃度とイオン成分濃度、炭素成分濃度の全測定結果と季節別の平均濃度を図 7 に、PM_{2.5}質量濃度に占める各成分の割合を図 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。

季節別の濃度分布割合では、春季及び夏季は OM 及び SO₄²⁻、秋季は OM、冬季は OM 及び NO₃⁻の割合が高かった。

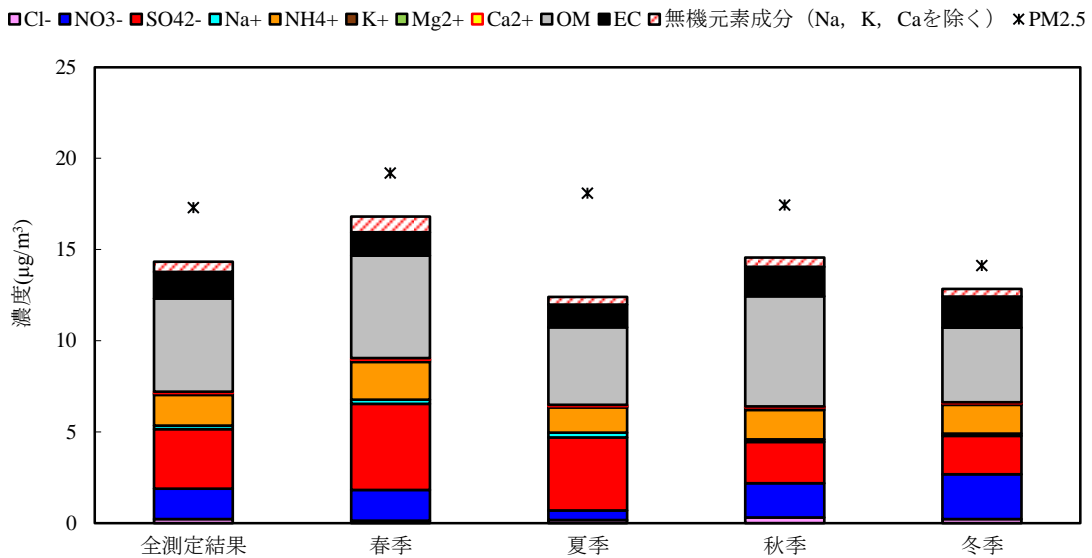


図 7 PM_{2.5}無機元素成分分析調査結果 季節別平均濃度(イオン成分、炭素成分を含む)

* 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ている。OMは「OC×1.7」として算出した。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、欠測とする。

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

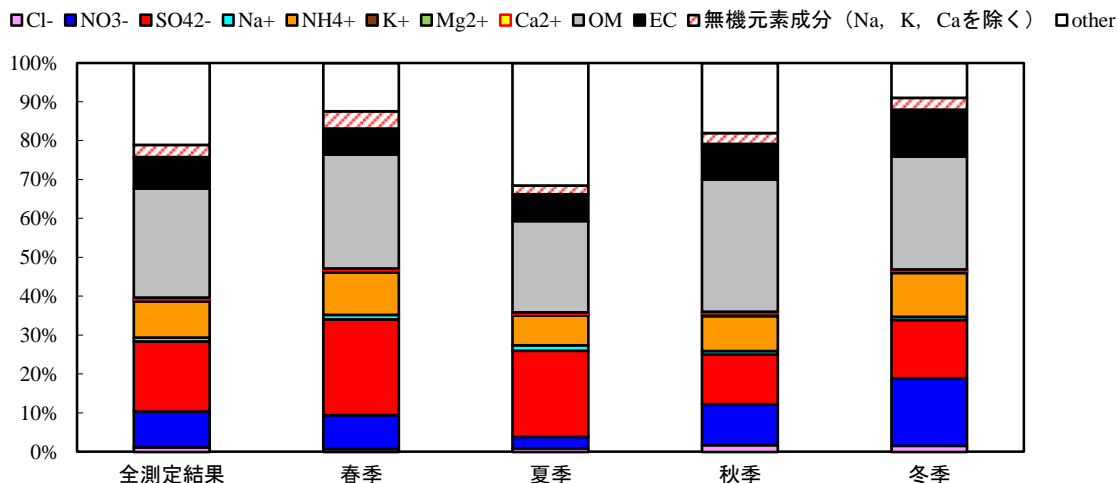


図 8 PM_{2.5}無機元素成分分析調査結果 季節別平均濃度 濃度分布割合
(イオン成分、炭素成分を含む)

* 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ている。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。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、欠測とする。

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

3.3. 分析項目間の相関

無機元素成分及びイオン成分、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4に示す。なお、赤字は0.8以上を示す。

表4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 4 分析項目間の相関

	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	0.723	1																											
EC	0.604	0.693	1																										
Cl ⁻	0.379	0.372	0.410	1																									
NO ₃ ⁻	0.522	0.479	0.592	0.628	1																								
SO ₄ ²⁻	0.656	0.407	0.255	-0.110	-0.019	1																							
Na ⁺	0.039	0.099	0.018	0.234	-0.107	0.305	1																						
NH ₄ ⁺	0.862	0.645	0.593	0.335	0.630	0.732	0.040	1																					
K ⁺	0.602	0.747	0.581	0.393	0.408	0.483	0.275	0.668	1																				
Mg ²⁺	0.049	0.170	0.054	0.166	-0.130	0.389	0.933	0.081	0.274	1																			
Ca ²⁺	0.222	0.465	0.242	0.088	0.026	0.416	0.499	0.243	0.393	0.632	1																		
Na	0.199	0.089	-0.058	0.101	-0.213	0.369	0.800	0.049	0.214	0.706	0.307	1																	
Al	0.274	0.395	0.123	-0.026	0.011	0.394	0.219	0.260	0.251	0.379	0.672	0.240	1																
Si	0.297	0.422	0.102	-0.024	0.012	0.413	0.241	0.280	0.284	0.401	0.657	0.270	0.966	1															
K	0.749	0.741	0.446	0.228	0.284	0.568	0.163	0.644	0.811	0.193	0.371	0.312	0.480	0.524	1														
Ca	0.334	0.460	0.255	0.060	0.042	0.401	0.226	0.276	0.292	0.345	0.782	0.260	0.796	0.738	0.428	1													
Sc	0.118	0.390	0.122	0.063	0.158	0.227	0.322	0.221	0.295	0.421	0.534	0.322	0.957	0.947	0.477	0.722	1												
Ti	0.430	0.571	0.298	0.135	0.144	0.402	0.243	0.365	0.391	0.393	0.702	0.278	0.905	0.919	0.586	0.806	0.904	1											
V	0.519	0.275	0.139	-0.166	-0.136	0.631	0.193	0.334	0.154	0.229	0.232	0.426	0.253	0.257	0.388	0.334	-0.008	0.275	1										
Cr	0.459	0.500	0.583	0.337	0.466	0.188	0.044	0.449	0.415	0.064	0.232	0.016	0.266	0.194	0.420	0.427	0.091	0.379	0.178	1									
Mn	0.666	0.736	0.708	0.481	0.572	0.284	0.030	0.610	0.557	0.093	0.377	0.020	0.319	0.345	0.577	0.459	0.375	0.558	0.219	0.676	1								
Fe	0.595	0.691	0.491	0.181	0.268	0.477	0.187	0.505	0.471	0.319	0.667	0.242	0.712	0.714	0.630	0.819	0.729	0.847	0.478	0.635	0.775	1							
Ni	0.564	0.346	0.282	-0.050	-0.004	0.607	0.169	0.406	0.206	0.211	0.251	0.355	0.281	0.242	0.404	0.396	-0.017	0.304	0.943	0.413	0.341	0.555	1						
Cu	0.571	0.656	0.666	0.326	0.509	0.112	-0.181	0.479	0.499	-0.155	0.130	-0.166	0.069	0.094	0.534	0.187	0.186	0.319	0.021	0.546	0.782	0.303	0.121	1					
Zn	0.614	0.685	0.662	0.421	0.588	0.123	-0.145	0.529	0.480	-0.124	0.153	-0.156	0.075	0.090	0.480	0.233	0.110	0.321	0.045	0.552	0.826	0.529	0.156	0.895	1				
As	0.602	0.390	0.252	-0.049	0.110	0.630	-0.051	0.607	0.412	0.013	0.124	0.072	0.257	0.312	0.597	0.187	0.225	0.337	0.237	0.175	0.358	0.332	0.235	0.399	0.368	1			
Sb	0.673	0.738	0.700	0.523	0.656	0.132	-0.152	0.581	0.595	-0.122	0.114	-0.142	0.057	0.088	0.586	0.173	0.017	0.307	0.051	0.595	0.792	0.498	0.163	0.822	0.818	0.379	1		
Ba	0.522	0.595	0.531	0.157	0.330	0.235	-0.005	0.386	0.488	0.047	0.335	0.064	0.372	0.341	0.597	0.463	0.361	0.529	0.246	0.556	0.608	0.619	0.324	0.703	0.628	0.255	0.616	1	
Pb	0.795	0.699	0.633	0.301	0.485	0.536	-0.039	0.770	0.658	0.020	0.245	0.017	0.273	0.303	0.756	0.332	0.215	0.450	0.275	0.570	0.757	0.633	0.364	0.723	0.745	0.702	0.756	0.549	1

3.3. 高濃度日の状況

分析対象日のうち、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1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9に、無機元素成分全体に占める各成分割合を図10に示す。

高濃度日の成分濃度についても、図5、図6の全測定結果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濃度、夏季にNa濃度、冬季にFeの濃度が高く、図5の無機元素成分の季節別平均濃度と同様の傾向が見られた。

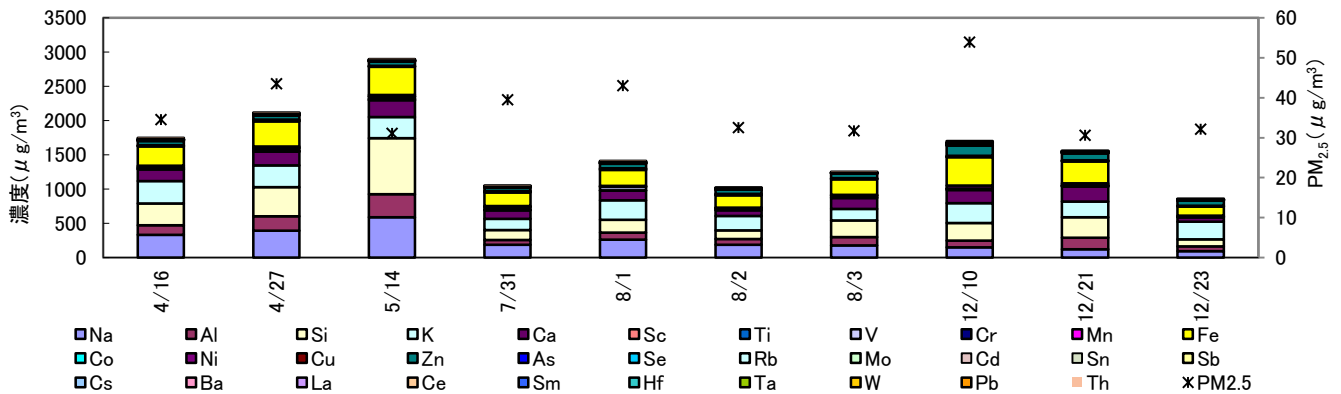


図9 PM_{2.5} 質量濃度高濃度日の無機元素成分濃度

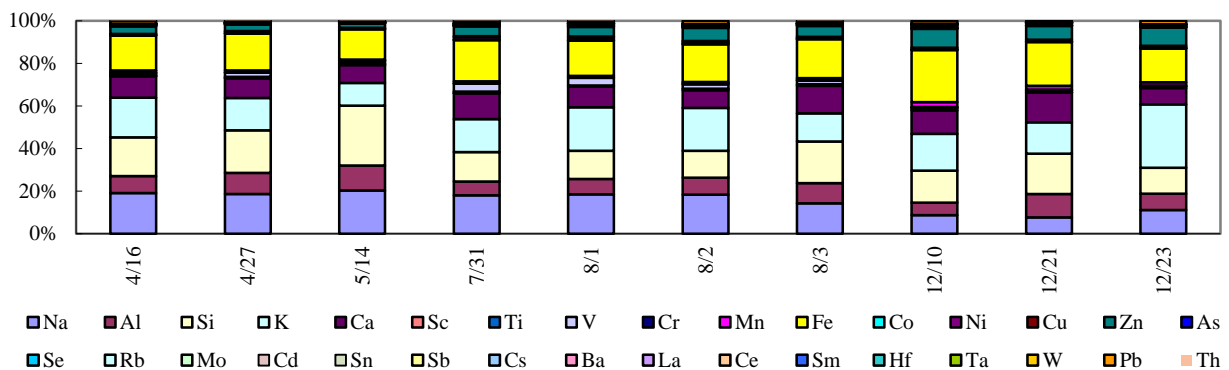


図10 PM_{2.5} 質量濃度高濃度日の無機元素成分濃度割合

3.4. 高濃度日の金属比

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²、図 11 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。

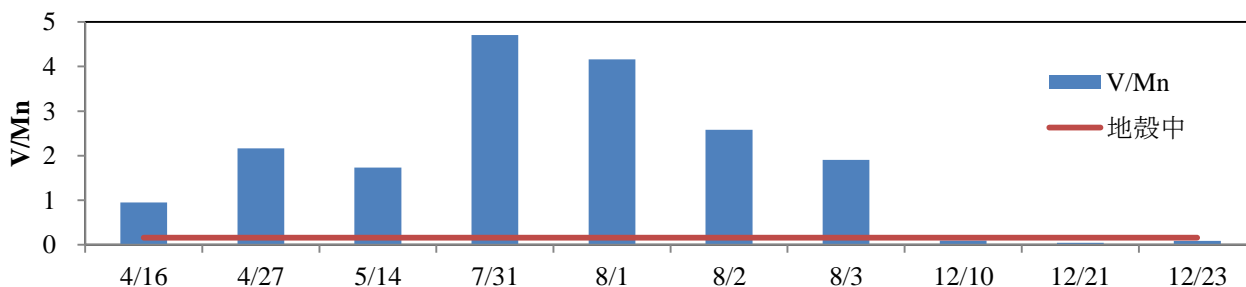


図 11 PM_{2.5}無機元素成分分析調査結果 V/Mn 比

4. 測定結果の活用

本調査を実施したことで、2015 年度の PM_{2.5} の高濃度日等について無機元素成分、イオン成分、炭素成分を用いた成分組成等の把握を行った。

なお、本調査結果については、「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) のへ対象データとして用いており、発生源寄与解析に活用している。

² 日置正ほか：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)