

川崎市における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分組成 (2012 年度)

Chemical Characteristic Analysis of PM_{2.5} in the Ambient Air on Kawasaki City (2012)

鈴木 義浩 Yoshihiro SUZUKI
 後藤 健二 Kenji GOTO
 三澤 隆弘 Takahiro MISAWA

要旨

大気中の粒子状物質による汚染状況を把握するため、一般環境 2 地点 (田島、高津) 及び道路沿道 1 地点 (池上) の計 3 地点で粒径別に PM_{10-2.5} (粒径 2.5~10 μm の粒子) 及び PM_{2.5} (粒径 2.5 μm 以下の粒子) のサンプリングを各季節 2 週間ずつ行い、粒子状物質濃度、炭素成分、水溶性有機炭素成分、水溶性イオン成分、金属成分の分析を行った。その結果、2012 年度の PM_{2.5} の年平均値は田島 12.8 μg/m³、高津 16.3 μg/m³、池上 19.2 μg/m³ であった。PM_{10-2.5} は田島 8.5 μg/m³、高津 7.1 μg/m³、池上 11.7 μg/m³ であった。PM_{2.5} 中のイオン成分は、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺ といった二次生成粒子成分が大半を占めた。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がみられなかったが、EC は道路沿道で濃度が高かった。PM₁₀ (PM_{2.5} と PM_{10-2.5} の合計値) 中の PM_{2.5} の割合は、田島 60%、高津 70%、池上 62 % であった。

キーワード： 粒子状物質、PM_{10-2.5}、PM_{2.5}、水溶性有機炭素

Key words : Particulate matter, PM_{10-2.5}, PM_{2.5}, Water-soluble organic carbon

1 はじめに

環境基本法では、大気中の粒径 10 μm 以下 (100 % カット) の浮遊粒子状物質 (SPM) について環境基準が定められており、2009 年 9 月には、粒径 2.5 μm 以下 (50 % カット) の微小粒子状物質 (以下、PM_{2.5}) の環境基準が「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」を策定し、さらに、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」を策定し、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 PM_{2.5} サンプラー (マルチノズルカスケードインパクターサンプラー (以下、MCI サンプラー)) を用いて粒径 2.5~10 μm の粗大粒子 (以下、PM_{10-2.5}) 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¹⁾。

2012 年度の調査では、2011 年度と同様に MCI サンプラーに加えて FRM2000 サンプラー (FRM 認証機) と 2000D サンプラー (FEM 認証機) を併用し、サンプリング期間を各季節 2 週間としてサンプリングを実施した。

本稿では、本市における PM_{2.5} 及び PM_{10-2.5} の実態を把握するため、粒子状物質濃度、イオン成分濃度、炭素成分濃度、水溶性有機炭素成分濃度、金属成分濃度を分析したので、その結果について報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点

試料採取地点を図 1 に示す。一般環境の大気測定地点としては、川崎市公害研究所屋上 (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。道路沿道の大気測定地点としては、池上自動車排出ガス測定局 (以下、池上) の 1 地点とした。

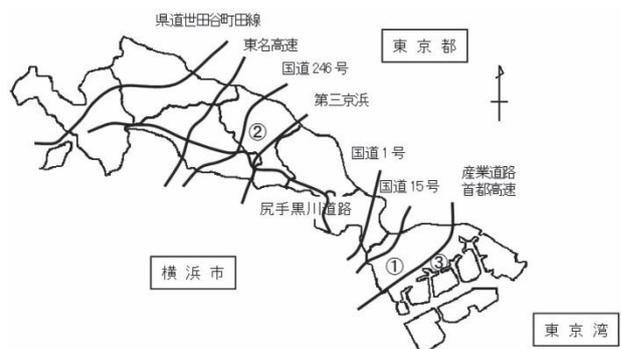


図 1 試料採取地点

(一般環境：①田島、②高津、道路沿道：③池上)

2.2 試料採取

大気中の粒子状物質の捕集には、田島では FRM2000 サンプラー (Thermo Scientific 社製) と MCI サンプラー (東京ダイレック社製) を併用、高津では MCI サンプラーを使用、池上では 2000D サンプラー (Thermo Scientific 社製) と MCI サンプラーを併用した。捕集用フィルターには、PM_{2.5} 濃度、PM_{2.5} 中の水溶性イオン成分濃度、PM_{2.5} 中の水溶性有機炭素成分濃度、

PM_{2.5} 中の金属成分濃度の測定用として、四ふっ化エチレン樹脂製であるテフロンフィルター (Pa11 社製 Teflo) を使用した。また、PM_{10-2.5} 濃度、PM_{2.5} 中の炭素成分濃度の測定用として、石英繊維フィルター (Pa11 社製 Pa11flex 2500QAT-UP) を使用した。サンプラーとフィルターの組み合わせの詳細を表 1 に示す。

表 1 各地点のサンプラーとフィルター

	テフロンフィルター	石英繊維フィルター
田島	FRM2000 サンプラー	MCI サンプラー
高津	MCI サンプラー	MCI サンプラー
池上	2000D サンプラー	MCI サンプラー

2.3 調査期間

2012 年度の春夏秋冬で各 2 週間ずつ、年間で計 56 回のサンプリングを実施した。詳細な日程は表 2 の通りであり、10 時から翌日 9 時までの 23 時間サンプリングとした。なお、サンプラーの異常や停電等の影響により欠測とした期間は次のとおりである。

田島 (テフロン) : 7 月 28 日、1 月 22 日、1 月 25 日
 田島 (石英) : 7 月 25~26 日、7 月 28 日、1 月 25 日
 高津 (テフロン) : 5 月 19 日
 高津 (石英) : 5 月 22 日、11 月 1 日
 池上 (テフロン) : 7 月 28 日、10 月 30 日
 池上 (石英) : 7 月 28 日

表 2 2012 年度の調査日程 (23 時間サンプリング)

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

2.4 分析方法

以下の分析は、環境省が示した「大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル」²⁾ に準拠して行った。

(1) フィルターの秤量

フィルターは、テフロンと石英繊維ともに温度 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、電子天秤 (METTLER TOLEDO 社製 MX5) で 1 µg まで正確に秤量した。秤量は、同条件で捕集前後に行った。また、ブランクろ紙を同時に 5 枚秤量し、誤差を補正した。

(2) 水溶性イオン成分

水溶性イオン成分 8 項目 (Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺) の分析はイオンクロマトグラフ法で行った。

テフロンフィルター 1/2 試料を栓付三角フラスコに入れ、超純水 10mL を加えた後、超音波抽出を 30 分間行い、攪拌した後、さらに超音波抽出を 30 分間行った。この抽出液を 5mL ディスポーザブルシリンジに取り、メンブレンフィルター (アドバンテック東洋社製 PTFE 0.20µm) で粒子状物質を除去した後、イオンクロマトグラフ装置 (DIONEX 社製 DX500) で分析した。測定条件を表 3 に示す。

表 3 イオンクロマトグラフ測定条件

	陰イオン	陽イオン
カラム	IonPac AS14 4×250mm	IonPac CS12A 4×250mm
溶離液	3.5mM Na ₂ CO ₃ 1.0mM NaHCO ₃	20mM CH ₃ SO ₃ H
流量	1.2mL/min	1.0mL/min
サプレッサー 電流	25mA	60mA
サンプル注入量	100µL	100µL

(3) 炭素分析

有機炭素 (以下、OC) 及び元素状炭素 (以下、EC) は、石英繊維フィルターを 1 cm² に打ち抜いたものを試料とし、Chow ら³⁾ の分析法を参考とし、カーボンアナライザー (SUNSET Laboratory 社製 Lab Instrument Model) を用いた IMPROVE A 方式の反射補正により分析した。測定条件を表 4 に示す。

表 4 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	140	He
OC2	280	He
OC3	480	He
OC4	580	He
EC1	580	98%He+2%O ₂
EC2	740	98%He+2%O ₂
EC3	840	98%He+2%O ₂

(4) 水溶性有機炭素

水溶性有機炭素 (以下、WSOC) は、水溶性イオン成分と同様に、テフロンフィルター 1/2 試料の抽出液の一部を全有機体炭素計 (島津製作所社製 TOC-VCPH/CPN) を用い、Non-Purgeable Organic Carbon 法

(NPOC 法) で分析した。

※環境省成分測定マニュアルなし

(5) 金属分析

金属成分 13 項目 (Mg、Al、K、Ca、V、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd、Sb、Pb) については、テフロンフィルター1/2 試料をテフロンビーカーに入れ、濃硝酸 20mL と濃塩酸 2.5 mL を添加した後、テフロン製時計皿でふたをして 130℃で加熱した後に冷却した。過塩素酸 3 mL とふっ化水素酸 3 mL を添加し、時計皿でふたをして 200℃で加熱し有機物を分解した。試料の色が褐色から透明もしくは薄黄色になったことを確認してから時計皿を外し、200℃で加熱して試料が 1 滴程度になるまで蒸発させた。それに 2%硝酸 20 mL を添加し、80℃で加熱した後、2%硝酸で 25mL に定容したものを分析用試料とし、ICP 質量分析装置 (Agilent 社製 7700x) で分析した。

3 結果及び考察

3.1 粒子状物質濃度

2012 年度の各測定地点における PM2.5 の季節ごとの平均を図 2 に、PM_{10-2.5} の季節ごとの平均を図 3 に示す。

図 2 の PM2.5 の季節変化をみると、最も高濃度を示した季節は春季であった。測定期間 1 日目において、越境汚染 (参考までに、図 4 に後方流跡線を示す) とみられる高濃度現象がみられており、そこでの高濃度が春季平均濃度を上げたものと考えられる。最も低濃度を示した季節は夏季で、例年と同様の結果であった。いずれの季節においても、一般環境より道路沿道が高濃度を示した。

図 3 の PM_{10-2.5} の季節変化をみると、田島、池上では夏季に、高津では秋季に最も高濃度を示した。各測定地点の濃度を比較すると、池上が最も高く、道路沿道で高い傾向がみられた。

表 5 に PM2.5、PM_{10-2.5} の年平均濃度及び PM10 (PM2.5 と PM_{10-2.5} の合計値) に対する PM2.5 の割合 (%) を示す。年平均濃度は、PM_{10-2.5} では池上で高く、PM2.5 では池上と高津が高かった。環境基準評価はできないが、参考までに PM2.5 の環境基準である 1 年平均値 15 µg/m³ と比較すると、池上と高津の地点で超過していた。また、PM10 に対する PM2.5 の割合は、一般環境で 60~70%、道路沿道で 62%であり、地点によりばらつきがみられた。

3.2 水溶性イオン成分濃度

2012 年度の各測定地点における水溶性イオン成分の季節変化と年平均濃度を図 5 と表 6 に示す。

PM2.5 中のイオン成分は、全地点で NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻ といった二次生成粒子を構成する成分が大半を占めた。主要成分の年平均濃度をみると、NH₄⁺は田島 1.7µg/m³、高津 1.8µg/m³、池上 2.0µg/m³、SO₄²⁻は田島 3.1µg/m³、高津 3.1µg/m³、池上 3.6µg/m³、NO₃⁻は田島 1.2µg/m³、

高津 1.6µg/m³、池上 1.9µg/m³であり、いずれも道路沿道で高かった。また、その他全ての成分においても道路沿道で高かった。

PM2.5 の総イオン濃度は、春季に高く、秋季に低くなる傾向を示し、質量濃度と同様の傾向であった。二次生成粒子の代表的なイオン成分である SO₄²⁻と NO₃⁻を比較すると、夏季は SO₄²⁻が陰イオンのほとんどを占め、冬季では NO₃⁻が SO₄²⁻よりも高くなった。

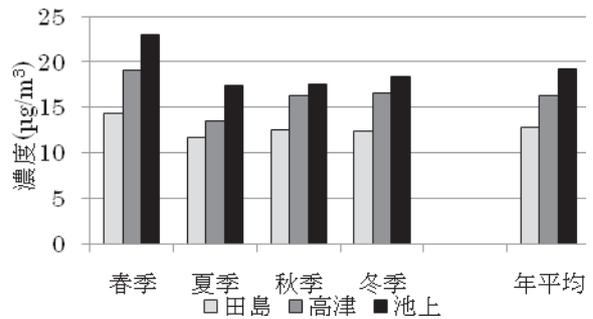


図 2 PM2.5 濃度の季節変化

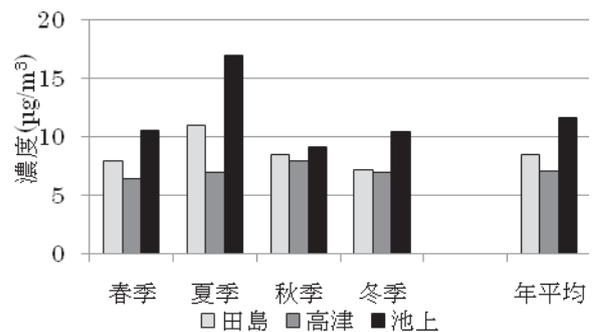


図 3 PM_{10-2.5} 濃度の季節変化



図 4 5 月 9 日 24 時の後方流跡線 (過去 72 時間)

表 5 PM2.5、PM_{10-2.5} の年平均濃度及び PM10*中の PM2.5 の割合

	一般環境		道路沿道
	田島	高津	池上
PM2.5 (µg/m ³)	12.8	16.3	19.2
PM _{10-2.5} (µg/m ³)	8.5	7.1	11.7
PM2.5/PM10 (%)	60	70	62

※PM10=PM2.5+PM_{10-2.5}

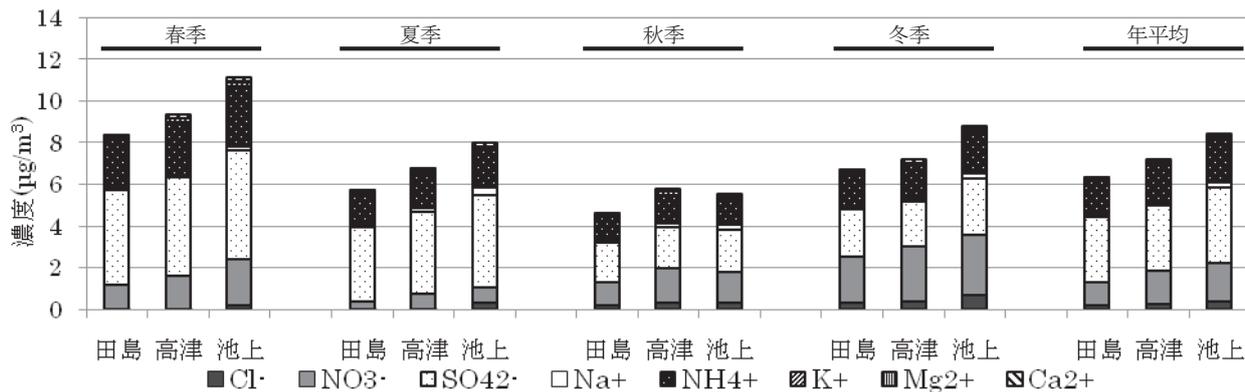


図5 PM2.5の水溶性イオン成分の季節変化

表6 水溶性イオン成分の年平均濃度 (µg/m³)

	一般環境		道路沿道
	田島	高津	池上
Cl ⁻	0.15	0.21	0.37
NO ₃ ⁻	1.2	1.6	1.9
SO ₄ ²⁻	3.1	3.1	3.6
Na ⁺	0.11	0.15	0.23
NH ₄ ⁺	1.7	1.8	2.0
K ⁺	0.10	0.12	0.14
Mg ²⁺	0.015	0.022	0.030
Ca ²⁺	0.047	0.14	0.14

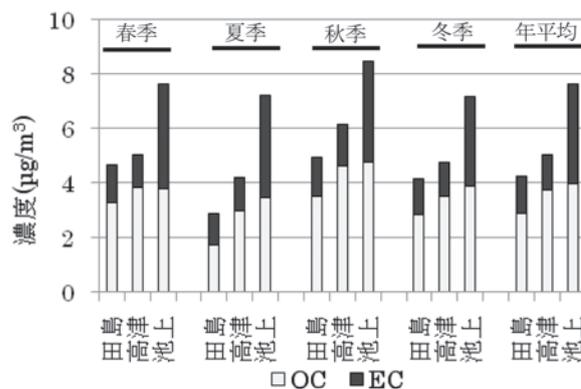


図6 PM2.5中のOCとECの季節変化

3.3 炭素成分濃度

2012年度の各測定地点における炭素成分の季節変化と年平均濃度を図6と表7に示す。また、季節ごとのchar-EC(EC1-PyroOC)/soot-EC(EC2+EC3)比を表8に示す。

PM2.5中のOCの年平均濃度は、田島2.9µg/m³、高津3.7µg/m³、池上4.0µg/m³であり、ECは、田島1.3µg/m³、高津1.3µg/m³、池上3.6µg/m³であった。OCは一般環境と道路沿道で大きな差がみられなかったが、ECは道路沿道で高かった。なお、田島でOCの年平均濃度が低い要因としては、OCが高濃度を示した7月25日～26日が欠測になった影響と考えられる。

季節ごとのOC濃度の変化をみると、どの地点においても秋季に高く、夏季に低くなる傾向を示した。秋季に高くなる要因として、秋季は他の季節よりもchar-EC/soot-EC比が高いことから、バイオマス燃焼の寄与による影響が考えられる。過去の同季節においても、バイオマス燃焼が原因のひとつとみられる高濃度事例が報告されている⁴⁾。夏季に低くなる要因として、気温が高いことから半揮発性成分がガス化するためと考えられる。次いで、EC濃度の変化をみると、季節ごとの大きな変化はみられなかった。

表7 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	2.9	3.7	4.0
EC	1.3	1.3	3.6

表8 季節ごとのchar-EC/soot-EC比

	一般環境		道路沿道
	田島	高津	池上
春季	2.5	2.0	4.3
夏季	2.1	2.0	3.1
秋季	3.4	2.6	6.9
冬季	2.2	2.0	4.8
年平均	2.6	2.2	4.8

3.4 水溶性有機炭素濃度

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

2012年度の各測定地点におけるOC中のWSOCとWIOCの季節変化、OC中のWSOCとWIOCの割合と年平均濃度を図7、図8と表9に示す。

WSOCの年平均濃度は、田島 $1.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、高津 $1.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、池上 $1.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、一般環境と道路沿道に差はみられなかった。OC中のWSOCとWIOCの割合をみると、WSOCの割合は田島41%、高津40%、池上34%であり、道路沿道で低い傾向がみられた。

季節ごとのWSOCの変化をみると、最も低濃度だったのは冬季であり、最も高濃度だったのは秋季であった。また、WIOCは、秋季から冬季に高くなる傾向を示した。

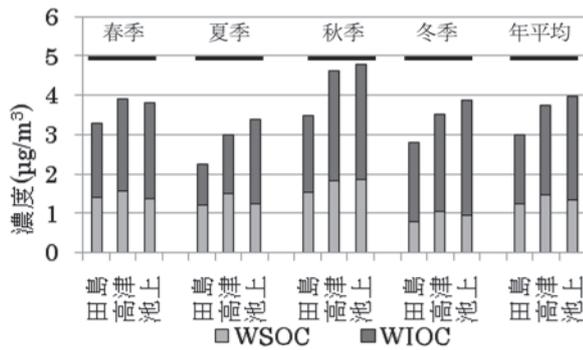


図7 OC中のWSOCとWIOCの季節変化

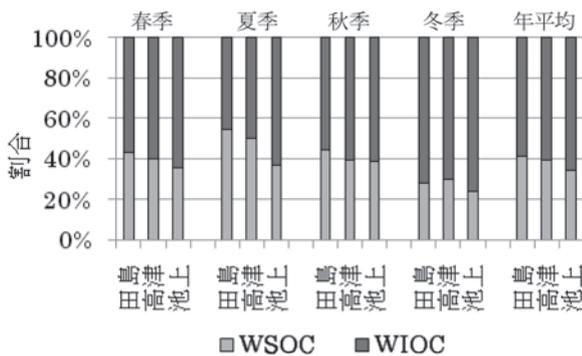


図8 OC中のWSOCとWIOCの割合

表9 水溶性有機炭素の年平均濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	一般環境		道路沿道
	田島	高津	池上
WSOC	1.2	1.5	1.3
WIOC	1.7	2.3	2.6

3.5 金属成分濃度

2012年度の各測定地点における金属成分の年平均濃度を表10に示す。

平均濃度が高かったのはAl、K、Ca、Feであった。これらの金属は、自然発生源由来である海塩粒子(K)や土壌粒子(Al、Ca、Fe)に多く含まれており、他の金属と比べて環境中に多く存在しているために濃度が高くなったと考えられる。臨海部の池上と田島で高いMn、Ni、Pbは固定発生源の影響、道路沿道で高いZnは移動発生源の影響を受けたものと推測される⁵⁻⁶⁾。Sbは、一般環境よりも道路沿道で高かった。Sbは自動車のブレーキパッドに使われている。ブレーキパッドか

ら排出されるSb粉じんの粒径分布は3~6 μm で最大となると報告されており⁷⁾、粒径分布からPM2.5に相当する粒子も一定の割合で含まれることが分かる。そのため、道路沿道のSb主発生源は、自動車のブレーキパッドと推測される。

季節ごとの変化で特徴的であったのは、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上昇する傾向がみられた。

表10 金属成分の年平均濃度 (ng/m^3)

	一般環境		道路沿道
	田島	高津	池上
Mg	21	38	42
Al	36	120	70
K	96	120	130
Ca	44	150	130
V	6.8	7.1	9.1
Mn	9.2	7.1	21
Fe	170	190	370
Ni	5.4	2.5	7.8
Cu	7.0	5.1	8.8
Zn	34	33	55
Cd	0.22	0.20	0.31
Sb	1.2	1.3	1.7
Pb	7.9	7.1	13

4 まとめ

- 2012年度の市内3地点の粒子状物質の年平均濃度は、PM2.5の年平均値は田島 $12.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、高津 $16.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、池上 $19.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、PM_{10-2.5}は田島 $8.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、高津 $7.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、池上 $11.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。PM2.5、PM_{10-2.5}ともに道路沿道で濃度が高かった。
- PM2.5中のイオン成分は、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⁻がSO₄²⁻よりも高くなった。
- PM2.5中の炭素成分は、OCは一般環境と道路沿道で大きな差がみられなかったが、ECは道路沿道で濃度が高かった。季節変化をみると、OCは秋季に高くなる傾向がみられたが、ECは季節ごとの大きな変化はみられなかった。
- 二次有機粒子の指標となるWSOCは、道路沿道と一般環境でほぼ同じ濃度であった。季節変化をみると、秋季に高く、冬季に低い傾向であった。
- PM2.5中の金属成分は、自然発生源由来である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。

謝辞

WSOC の分析をして頂きました、川崎市健康安全研究所の石丸陽子様には深く感謝いたします。

文献

- 1) 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 (PM2.5) の成分組成 (2003 年度)、川崎市公害研究所年報、第 31 号、71~77 (2004)
- 2) 環境省：大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル
<http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/120419.html>
- 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) 長谷川就一、米持真一、山田大介、鈴木義浩、石井克巳、齊藤伸治、鴨志田元喜、熊谷貴美代：2011 年 11 月に関東で観測された PM2.5 高濃度の解析、第 53 回大気環境学会年会講演要旨集、497 (2012)
- 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)