

川崎市における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分組成 (2011 年度)Analysis of PM_{2.5} in the Atmosphere of Kawasaki City (2011)

後藤 健二 Kenji GOTO
山田 大介 Daisuke YAMADA

鈴木 義浩 Yoshihiro SUZUKI
小塚 義昭 Yoshiaki KOTSUKA

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、2011 年度の PM_{2.5} の年平均値は一般環境 2 地点で 12.7~18.7 μg/m³、道路沿道で 19 μg/m³、PM_{10-2.5} では一般環境で 7.5~9.6 μg/m³、道路沿道で 11.2 μg/m³ であった。PM₁₀ (PM_{2.5} と PM_{10-2.5} の合計値) 中の PM_{2.5} の割合は、一般環境で 57~69 %、道路沿道 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いる。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}」という。) の環境基準を定め、「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」とした。さらに、PM_{2.5} やその前駆物質の大気中の変動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 PM_{2.5} の成分分析ガイドラインを公表し、PM_{2.5} の濃度及び構成成分の実態把握を図っている。

川崎市では、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」という。)) を用いて粒径 2.5 ~ 10 μm の粗大粒子 (以下、「PM_{10-2.5}」という。) 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⁾。

2011 年度の調査では、MCI サンプラーに加えて米国連邦規格 (Federal Reference Method: FRM) を満たした 2000D サンプラーと FRM2000 サンプラーを併用し、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 調査期間

2011 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 1 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。

表 1 2011 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 16 日	7 月 25 日	11 月 7 日	1 月 30 日
2 日目	5 月 17 日	7 月 26 日	11 月 8 日	1 月 31 日
3 日目	5 月 18 日	7 月 27 日	11 月 9 日	2 月 1 日
4 日目	5 月 19 日	7 月 28 日	11 月 10 日	2 月 2 日
5 日目	5 月 20 日	7 月 29 日	11 月 11 日	2 月 3 日
6 日目	5 月 21 日	7 月 30 日	11 月 12 日	2 月 4 日
7 日目	5 月 22 日	7 月 31 日	11 月 13 日	2 月 5 日
8 日目	5 月 23 日	8 月 1 日	11 月 14 日	2 月 6 日
9 日目	5 月 24 日	8 月 2 日	11 月 15 日	2 月 7 日
10 日目	5 月 25 日	8 月 3 日	11 月 16 日	2 月 8 日
11 日目	5 月 26 日	8 月 4 日	11 月 17 日	2 月 9 日
12 日目	5 月 27 日	8 月 5 日	11 月 18 日	2 月 10 日
13 日目	5 月 28 日	8 月 6 日	11 月 19 日	2 月 11 日
14 日目	5 月 29 日	8 月 7 日	11 月 20 日	2 月 12 日

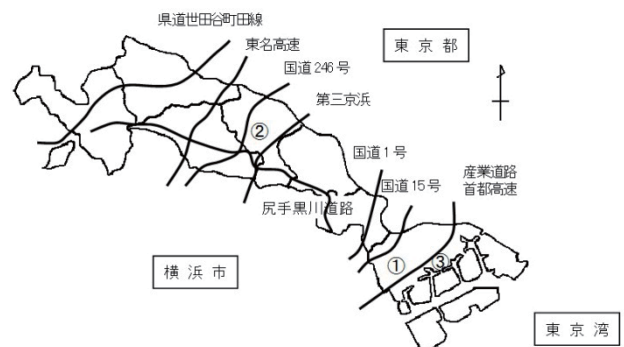


図 1 試料採取地点
(一般環境: ①田島、②高津、道路沿道: ③池上)

2.2 調査地点

各試料採取地点を図1に示す。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」という。）の1地点とした。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」という。）、高津一般環境大気測定局（以下、「高津」という。）の2地点とした。

2.3 試料採取

表2のように、大気中の粒子状物質の捕集には、池上では2000D サンプラー（Thermo Scientific 社製）、田島ではFRM2000 サンプラー（Thermo Scientific 社製）、全地点ではMCI サンプラー（東京ダイレック社製）を用いた。捕集用フィルターには、PM_{2.5}濃度、水溶性イオン成分濃度、金属成分濃度を測定するため、四ふっ化エチレン樹脂製であるテフロンフィルター（Pall 社製 Teflo）を使用した。また、PM_{10-2.5}濃度と炭素成分を測定するため、石英繊維フィルター（Pall 社製 Pallflex 2500QAT-UP）を使用した。

表2 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
池上	2000D 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

2.4 分析方法

以下の分析は、環境省が公開した「大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）測定方法暫定マニュアル改定版」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室温21.5±1.5℃、湿度35±5%の恒温室で48時間放置して恒量とした後、精密天秤で1μg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、誤差を修正した。

(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、各テフロンフィルター1/2を試料とし、超純水で超音波抽出を30分間2回行った。

(3) 炭素分析

MCI サンプラーで捕集したPM_{2.5}の石英繊維フィルターを1cm²に打ち抜いたものを試料とし、環境省が公開した「大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）測定方法暫定マニュアル改定版」及びChowら²⁾の分析法に従い、カーボンアナライザー（SUNSET Laboratory 社製）を用いたIMPROVE A方式の反射補正により分析した。測定条件は表3に示した。また、光学補正はPM_{10-2.5}のようにスポットで捕集された試料には適さないことや、ディーゼル排気粒子等の燃焼由来の炭素成分及び二次生成有機粒子中の炭素成分はPM_{2.5}に偏在することから³⁻⁵⁾、炭素成分分析はPM_{2.5}に対してのみ実施した。

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（℃）	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（WSOC）

水溶性イオン成分で抽出した一部分の試料をTOC計（榊島津製作所製 TOC-VCPH/CPN）を用い、Non-Purgeable Organic Carbon法で分析した。

(5) 金属分析

金属成分12項目（Mg、Al、K、Ca、V、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Sb、Pb）については、各テフロンフィルター1/2をテフロンビーカーに入れ、濃硝酸5mLと濃塩酸2.5mL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、冷却した。濃硝酸10mL、過塩素酸3mLとふっ化水素酸3mLを添加し、時計皿でふたをし、有機物を200℃で加熱分解した。試料の色が褐色から透明になったことを確認し、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10mLを添加し、100℃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

各測定地点におけるPM_{10-2.5}、PM_{2.5}の2011年度の季節毎の平均を図2に示す。

図2（上）のPM_{10-2.5}の季節変化をみると、全地点で春季に最大値を示した。各測定地点の濃度を比較すると、道路沿道の池上が最も高く、一般環境の高津が最も低かった。図2（下）のPM_{2.5}の季節変化をみると、最も高濃度を示したのは田島と高津では春季であり、池上では冬季であった。また、春季から夏季で濃度が低下し、秋季から冬季で濃度が増加していた。表4にPM_{10-2.5}、PM_{2.5}の年平均濃度及びPM10（PM_{2.5}とPM_{10-2.5}の合計値）に対するPM_{2.5}の割合（%）を示した。年平均濃度は、PM_{10-2.5}では池上で高く、PM_{2.5}では池上と高津が高かった。PM_{2.5}の環境基準である1年平均値15μg/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（PM_{2.5}とPM_{10-2.5}の合計値）に対するPM_{2.5}の割合は、一般環境で57～69%、道路沿道で62%であり、一般環境と道路沿道で大きな差がなかった。

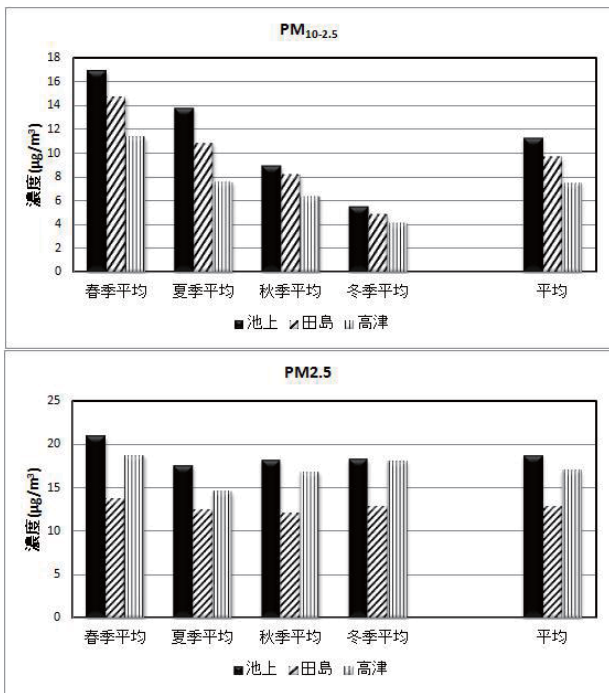


図 2 PM_{10-2.5} (上) 及び PM_{2.5} (下) の季節変化

表 4 PM_{10-2.5}、PM_{2.5} の年平均濃度及び PM₁₀*中の PM_{2.5} の割合

	道路沿道	一般環境		
	池上	田島	高津	
PM _{10-2.5} (µg/m ³)	11.2	9.6	7.5	
PM _{2.5} (µg/m ³)	18.7	12.8	17.0	
PM _{2.5} /PM ₁₀ (%)	62	57	69	

※PM₁₀=PM_{2.5}+PM_{10-2.5}

3.2 水溶性イオン成分濃度

2011 年度の各測定地点における PM_{2.5} の水溶性イオン成分の季節変動と年平均濃度を図 3 と表 5 に示した。

PM_{2.5} 中のイオン成分の年平均濃度は、図 3 より全地点で NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻ といった二次生成粒子の構成成分が大半を占めた。PM_{2.5} の総イオン濃度は、池上と高津が高く、成分ごとにみると、NO₃⁻ は高津と池上が高かった。表 5 より、SO₄²⁻ は一般環境が 3.4 ~ 3.5 µg/m³、道路沿道が 3.9 µg/m³ と一般環境と道路沿道で差はほとんどなかった。

PM_{2.5} の総イオン濃度は、春季と冬季に高く、夏季と秋季に低くなる傾向を示した。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、冬季では全地点で NO₃⁻ が SO₄²⁻ よりも高かった。

3.3 炭素成分濃度

2011 年度の PM_{2.5} の炭素成分の季節変動と年平均濃度を図 4 と表 6 に示した。

PM_{2.5} 中の有機炭素 (以下、「OC」という。) の年平均濃度は、道路沿道で 3.9 µg/m³、一般環境で 3.0 ~ 3.7 µg/m³ であり、元素炭素 (以下、「EC」という。) は、道路沿道で 3.1 µg/m³、一般環境で 1.2 ~ 1.4 µg/m³ であり、OC と EC はともに一般環境よりも道路沿道で高かった。

次いで、各地点の OC 濃度では、池上が 3.6 ~ 4.4 µg/m³、田島が 2.7 ~ 3.2 µg/m³、高津が 3.1 ~ 4.4 µg/m³ であり、大きな変動が見られなかった。季節変動では、春季から夏季は 2.7 ~ 3.9 µg/m³、秋季から冬季は 3.2 ~ 4.5 µg/m³ であり、OC の秋季と冬季は比較的高くなる傾向を示した。秋季と冬季で OC 濃度が高くなる理由としては、OC は半揮発性の成分を多く含むため、気温が低い秋季と冬季で粒子化する割合が高いことが挙げられる。OC 濃度が高かった地点は、春季と夏季では道路沿道の池上であり、秋季と冬季では池上と高津であった。

EC 濃度の季節変動では、池上が 3.0 ~ 3.3 µg/m³、田島が 1.1 ~ 1.4 µg/m³、高津が 1.1 ~ 1.5 µg/m³ で大きな変動が見られなかった。EC 濃度が高かった地点は池上であった。

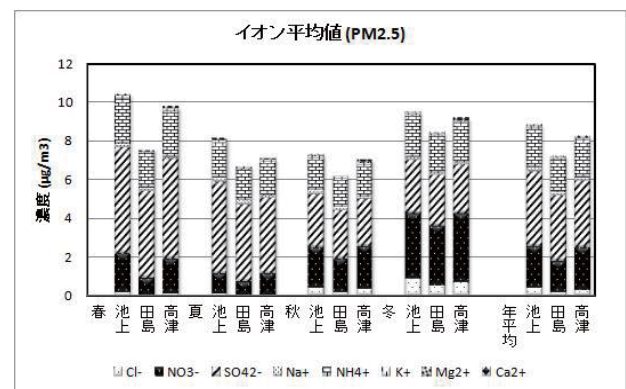


図 3 PM_{2.5} の水溶性イオン成分の季節変動

表 5 水溶性イオン成分の年平均濃度 (µg/m³)

	道路沿道	一般環境		
	池上	田島	高津	
Cl ⁻	0.41	0.21	0.32	
NO ₃ ⁻	2.1	1.6	2.2	
SO ₄ ²⁻	3.9	3.4	3.5	
Na ⁺	0.24	0.15	0.15	
NH ₄ ⁺	2.0	1.7	1.9	
K ⁺	0.12	0.098	0.12	
Mg ²⁺	0.025	0.013	0.017	
Ca ²⁺	0.092	0.044	0.12	

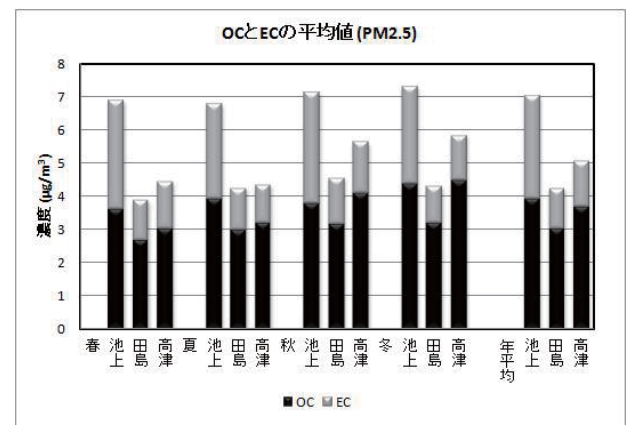


図 4 PM_{2.5} 中の OC と EC の季節変動

表 6 炭素成分の年平均濃度 (μg/m³)

	道路沿道	一般環境	
	池上	田島	高津
OC	3.9	3.0	3.7
EC	3.1	1.2	1.4

表 7 水溶性有機炭素の年平均濃度 (μg/m³)

	道路沿道	一般環境	
	池上	田島	高津
WSOC	1.3	1.1	1.4
WIOC	2.6	2.0	2.3

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 (以下、「WSOC」という。) 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」という。) とした。

2011 年度の OC 中の WSOC と WIOC の季節変動、OC 中の WSOC と WIOC の割合と年平均値を図 5、図 6 と表 7 に示した。

WSOC の濃度は、道路沿道では 1.3 μg/m³、一般環境では 1.1~1.4 μg/m³ と大きな違いはなかった。WIOC も WSOC 同様、道路沿道では 2.6 μg/m³、一般環境では 2.0~2.3 μg/m³ と大きな違いはなかった。OC 中の WSOC と WIOC の割合をみると、WSOC の割合は道路沿道では 33% であり、一般環境では 36~39% と大きな違いはなかった。

次に、WSOC の季節変動では、WSOC は春季から秋季では高く、冬季に低下した。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 の季節変動では、冬季に高くなる傾向を示した。

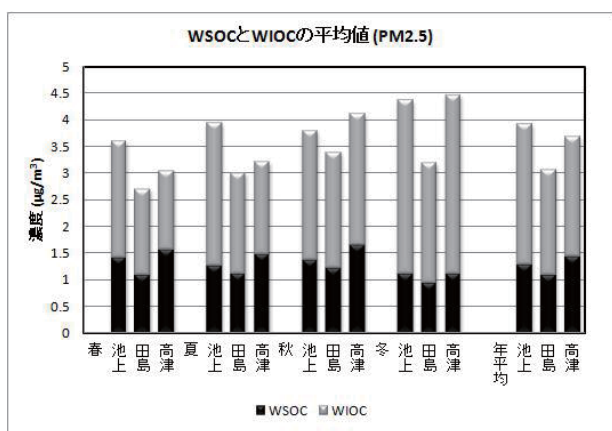


図 5 OC 中の WSOC 及び WIOC の季節変動

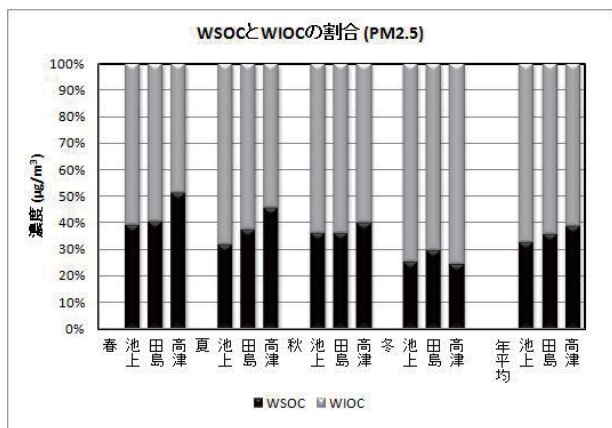


図 6 OC 中の WSOC と WIOC の割合

3.5 金属成分濃度

2011 年度の PM2.5 の各種成分の年平均濃度を表 8 に示した。ただし、Zn と Sb の冬季については、コンタミネーションの影響が大きいことから測定結果から除外した。表 8 の金属成分において、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、K、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 K、Zn は移動発生源の影響を受けたものと推測される⁶⁻⁷⁾。2008 年度から分析を開始した 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おり、ブレーキパッドから排出される Sb の質量濃度は粒径 4~6 μm で最も濃度が高いと報告されている⁸⁾。そのため、道路沿道の Sb は、自動車のブレーキパッド由来と推測される。

表 8 2011 年度の微小粒子状物質の各種成分年平均濃度 (μg/m³, 斜体表記は ng/m³)

	道路沿道	一般環境	
	池上	田島	高津
Mg	0.053	0.025	0.032
Al	0.22	0.14	0.14
K	0.33	0.25	0.20
Ca	0.42	0.12	0.14
V	0.025	0.015	0.021
Cr	6.8	5.1	3.5
Mn	26	11	7.2
Fe	0.44	0.23	0.21
Ni	7.1	4.9	4.6
Cu	6.8	5.1	3.5
Zn	0.10	0.097	0.051
Sb	2.2	1.6	1.5
Pb	0.067	0.069	0.020

4 まとめ

- (1) 2011 年度の市内 3 地点の粒子状物質の年平均濃度は、PM_{10-2.5} は 7.5~11.2 μg/m³、PM_{2.5} は 12.7~18.7 μg/m³ であり、PM_{10-2.5} は道路沿道で濃度が高くなった。
- (2) 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。
- (3) PM_{2.5} の炭素成分濃度をみると、OC と EC とともに道路沿道で濃度が高くなった。季節変動をみると、OC と EC は大きな変動が見られなかったが、OC の秋季と冬季は比較的高かった。
- (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あった。また、季節変動は春季から秋季に高く、冬季に低くなった。

- (5) 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。

謝辞

WSOC の分析をして頂きました、川崎市衛生研究所の岸美紀様に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) 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)
- 3) Kondou K., Miyazaki Y., Takegawa N., Miyakawa T., Weber R. J., Jimenez J. L., Zhang Q., and Worsnop D. R.: Oxygenated and water-soluble organic aerosol in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 112, D01203, doi:10.1029/2006JD007056. (2007)
- 4) Kumagai K., Iijima A., Tago H., Tomioka A., Kozawa K., Sakamoto K.: Seasonal characteristics of water-soluble organic carbon in atmospheric particles in the inland Kanto plain, Japan, *Atmos. Environ.*, 43, 3345-3351 (2009)
- 5) 近藤豊、竹川暢之、小池真、宮崎雄三、駒崎雄一：都市域における炭素性エアロゾル生成過程、*J. Aerosol. Res.*, 21 (4)、287~296 (2006)
- 6) 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)
- 7) 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)
- 8) 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)