

川崎市における微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の成分組成 (2014 年度)Chemical Characteristic Analysis of PM<sub>2.5</sub> in the Ambient Air on Kawasaki City (2014)

|       |                  |
|-------|------------------|
| 鈴木 義浩 | Yoshihiro SUZUKI |
| 平山 学  | Manabu HIRAYAMA  |
| 三澤 隆弘 | Takahiro MISAWA  |

## 要旨

大気中の微小粒子状物質 (以下、PM<sub>2.5</sub>) 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<sub>2.5</sub> のサンプリングを各季節2週間実施し、PM<sub>2.5</sub> 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、2014年度のPM<sub>2.5</sub> 質量濃度の年平均値は田島14.8 µg/m<sup>3</sup>、高津14.1 µg/m<sup>3</sup>、池上18.2 µg/m<sup>3</sup>であった。PM<sub>2.5</sub> 中の水溶性イオン成分は、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>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、石油燃焼や自動車排気の寄与が確認された。

キーワード： PM<sub>2.5</sub>、成分組成、寄与率

Key words: PM<sub>2.5</sub>, Chemical composition, Contribution rate

## 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PM<sub>2.5</sub>の環境基準が「1年平均値15 µg/m<sup>3</sup>以下であり、かつ1日平均値35 µg/m<sup>3</sup>以下であること」と定められた。

また、PM<sub>2.5</sub>の対策を推進するうえで、PM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>)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<sub>2.5</sub>)成分測定マニュアル」(以下、成分測定マニュアル<sup>1)</sup>)を策定、さらに2013年6月及び2014年7月に成分測定マニュアルを一部改訂し、PM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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<sup>2)</sup>。

2014年度の調査では、FRM2025iサンプラー(FRM認証機)を用い、各季節で2週間によるPM<sub>2.5</sub>のサンプリングを実施した。

本稿では、本市におけるPM<sub>2.5</sub>の実態を把握するため、PM<sub>2.5</sub>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仮設局(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。

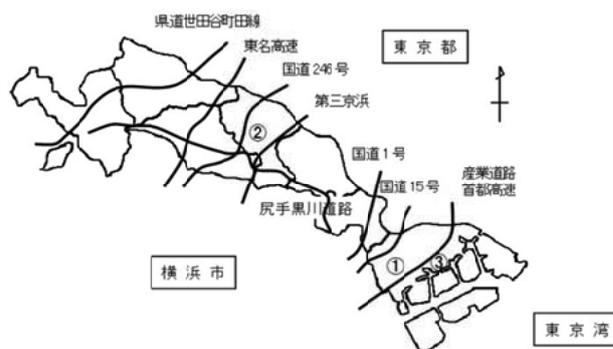


図1 調査地点

(一般環境:①田島、②高津、道路沿道:③池上)

## 2.2 試料採取

PM<sub>2.5</sub>の捕集には、FRM2025iサンプラー(Thermo Fisher Scientific社製)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、四ふつ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、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。なお、サンプラーの異常等により欠測とした期間は次のとおりである。

池上 (PTFE フィルタ) : 10月28日

表1 2014年度の調査日程

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

## 2.4 分析方法

分析は、環境省が示した成分測定マニュアル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  $21.5 \pm 1.5$  °C、相対湿度  $35 \pm 5$  % 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、プ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 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ) 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 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、抽出液をディスポーザブルシリレンジに取り、メンブレンフィルタ (アドバンテック社製 PTFE 0.20 $\mu\text{m}$ ) で粒子状物質を除去したものを分析用試料とし、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<br>(ICS-2100)      | 陽イオン<br>(ICS-1600)      |
|---------------|-------------------------|-------------------------|
| カラム           | IonPac AS20<br>4×250 mm | IonPac CS16<br>5×250 mm |
| 溶離液           | 15-50 mmol/L<br>水酸化カリウム | 30 mmol/L<br>メタンサルホン酸   |
| 流量            | 1.0 mL/min              | 1.0 mL/min              |
| サプレッサー<br>電流値 | 130 mA                  | 90 mA                   |
| 試料注入量         | 100 $\mu\text{L}$       | 100 $\mu\text{L}$       |

### 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  $1\text{cm}^2$  に打ち抜いたものを分析用試料とし、Chow ら<sup>3)</sup>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 A 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    | 140       | He                     |
| OC2    | 280       | He                     |
| OC3    | 480       | He                     |
| OC4    | 580       | He                     |
| EC1    | 580       | 98%He+2%O <sub>2</sub> |
| EC2    | 740       | 98%He+2%O <sub>2</sub> |
| EC3    | 840       | 98%He+2%O <sub>2</sub> |

### 2.4.4 水溶性有機炭素成分

水溶性有機炭素 (以下、WSOC) は、水溶性イオン成分と同様に、石英繊維フィルタ 1/2 試料の抽出液の一部を全有機体炭素計 (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 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20mL 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 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田島では秋季、高津では夏季及び秋季、池上では秋季であった。最も低濃度を示した季節は田島では冬季、高津では春季、池上では冬季であった。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。

図3から、 $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える濃度を示した日は田島では夏2日目、秋10日目、高津では秋10日目、池上では春7日目、夏1日目、夏2日目、秋9日目、秋10日目、冬6日目であった。

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 | 14.8 | 14.1 | 18.2 |

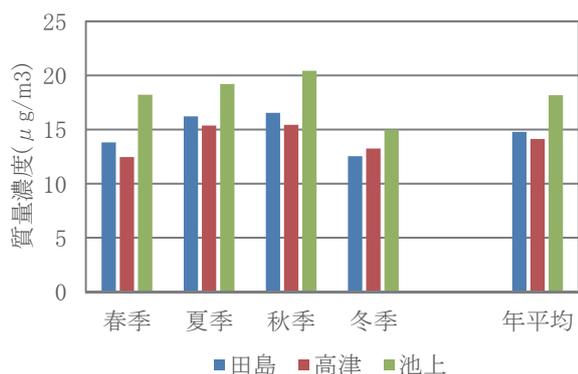


図2 PM2.5質量濃度の季節変化

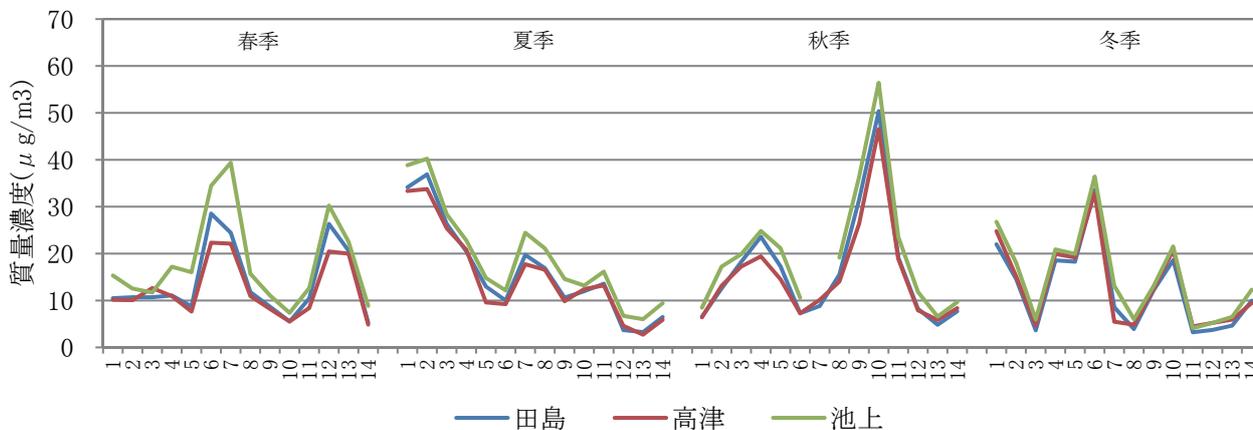


図3 PM2.5質量濃度の日平均値推移

#### 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 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ といった二次生成粒子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、 $\text{NO}_3^-$ は田島 $1.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、高津 $1.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、池上 $2.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ は田島 $3.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、高津 $3.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、池上 $3.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $\text{NH}_4^+$ は田島 $1.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、高津 $1.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、池上 $2.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、いずれも道路沿道で高かった。また、その他全ての成分も道路沿道で高かった。

PM2.5中の総イオン濃度は、田島では夏季、高津では冬季、池上では春季に高く、一貫した傾向はみられなかった。二次生成粒子の代表的なイオン成分である $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ を比較すると、夏季は $\text{SO}_4^{2-}$ が陰イオンのほとんどを占め、冬季では $\text{NO}_3^-$ が $\text{SO}_4^{2-}$ よりも濃度が高くなった。

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    |
| $\text{Cl}^-$      | 0.19  | 0.19  | 0.28  |
| $\text{NO}_3^-$    | 1.9   | 1.6   | 2.4   |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 3.6   | 3.3   | 3.9   |
| $\text{Na}^+$      | 0.11  | 0.091 | 0.11  |
| $\text{NH}_4^+$    | 1.8   | 1.7   | 2.1   |
| $\text{K}^+$       | 0.11  | 0.096 | 0.13  |
| $\text{Mg}^{2+}$   | 0.019 | 0.013 | 0.024 |
| $\text{Ca}^{2+}$   | 0.047 | 0.034 | 0.096 |

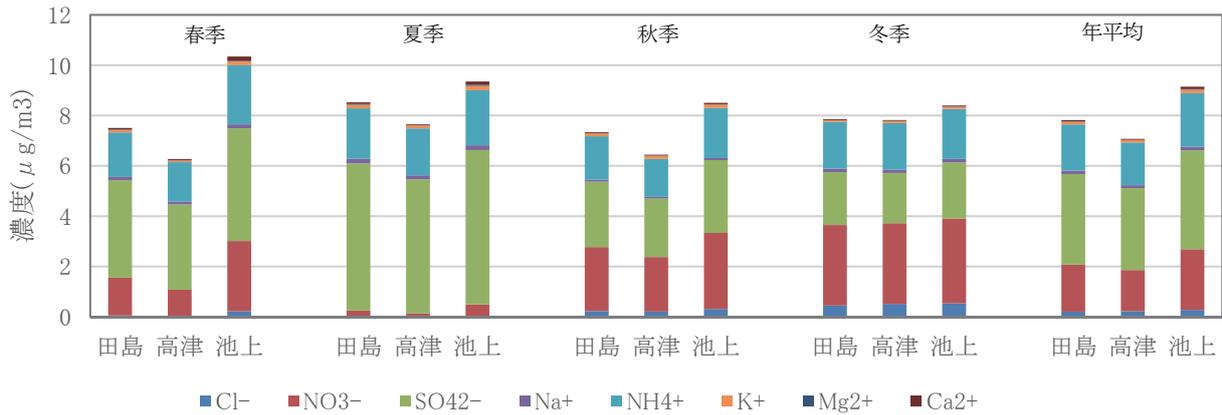


図4 水溶性イオン成分濃度の季節変化

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。また、季節ごとのchar-EC(EC1-PyroOC)/soot-EC(EC2+EC3)比を表7に示す。

PM2.5中のOCの年平均濃度は、田島3.4μg/m³、高津3.9μg/m³、池上3.8μg/m³であり、ECは、田島1.2μg/m³、高津1.1μg/m³、池上2.6μg/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。

季節ごとのOC濃度の変化をみると、いずれの調査地点においても秋季に高い傾向を示した。秋季に高くなる原因として、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。関東における過去の同季節でも、バイオマス燃焼が要因のひとつとみられる高濃度事例が報告されている<sup>4)</sup>。

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 | 3.8  |
| EC | 1.2  | 1.1 | 2.6  |

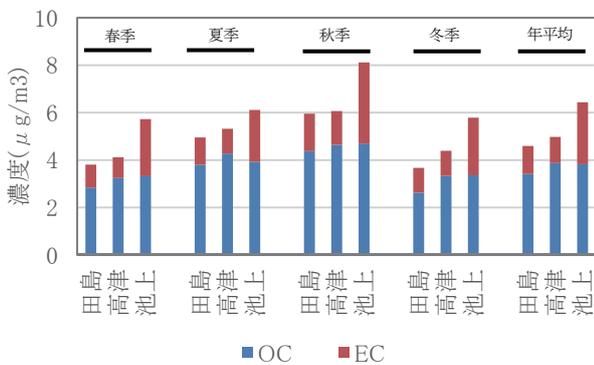


図5 炭素成分濃度の季節変化

EC濃度の変化をみると、季節ごとの変化はOCに比べ小さいものの、秋季に高い傾向を示した。

表7 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 | 2.0  | 1.5 | 4.4  |
| 夏季 | 2.1  | 1.8 | 4.2  |
| 秋季 | 2.9  | 2.7 | 5.3  |
| 冬季 | 2.1  | 2.0 | 3.8  |

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水不溶性有機炭素(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8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2.7μg/m³、高津3.1μg/m³、池上3.1μg/m³であった。季節ごとのWSOCの変化をみると、最も高濃度を示したのは夏季であった。WIOCは、最も高濃度を示したのは秋季であった。稲わら燃焼により排出される炭素粒子において、WSOC<WIOCであること<sup>5)</sup>から、秋季のバイオマス燃焼の影響を支持する結果といえる。

OC中のWSOCとWIOCの割合をみると、WSOCの割合は田島79%、高津80%、池上80%であり、一般環境と道路沿道に差異はみられなかった。

表8 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 | 2.7  | 3.1  | 3.1  |
| WIOC | 0.72 | 0.76 | 0.76 |

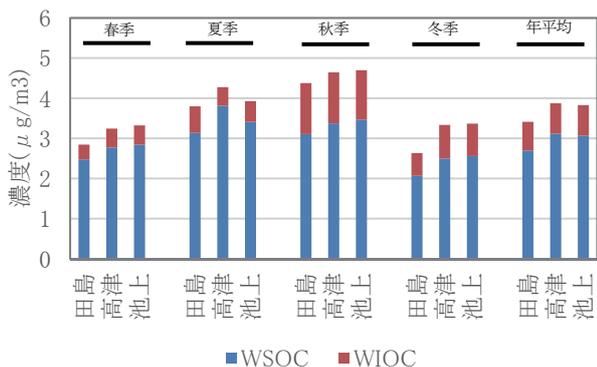


図6 WSOC 濃度と WIOC 濃度の季節変化

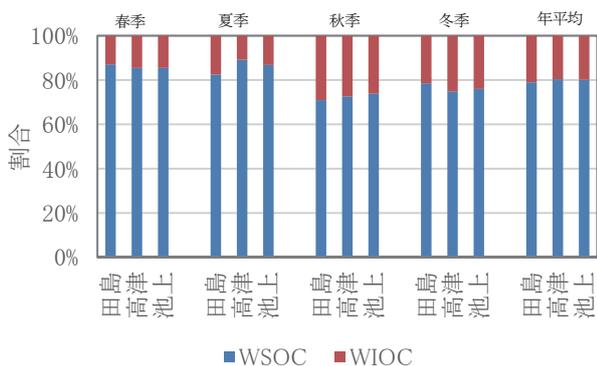


図7 WSOC と WIOC の割合

### 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9に示す。

年平均濃度が高かったのはNa, 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 (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。臨海部の池上と田島で濃度が高いV, Cr, Mn, Fe, Ni, Mo, Wは固定発生源の影響、道路沿道で濃度が高いCu, Zn, Sb, Baは移動発生源の影響を受けたものと推測される<sup>6)~8)</sup>。

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、大半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

2014年度のPM2.5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 (発生源プロフィール) 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<sup>9)</sup>から、道路粉じん、海塩粒子、鉄鋼工業、石油燃焼、廃棄物

表9 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 | 90    | 80    | 120   |
| Al | 23    | 23    | 35    |
| K  | 88    | 93    | 120   |
| Ca | 42    | 23    | 84    |
| Ti | 3.0   | 3.0   | 4.1   |
| V  | 8.2   | 3.2   | 9.5   |
| Cr | 2.4   | 0.84  | 3.9   |
| Mn | 7.1   | 4.6   | 14    |
| Fe | 130   | 80    | 230   |
| Co | 0.068 | 0.046 | 0.080 |
| Ni | 3.2   | 1.4   | 4.1   |
| Cu | 3.7   | 3.1   | 5.6   |
| Zn | 26    | 22    | 39    |
| As | 0.60  | 0.53  | 0.68  |
| Se | 0.85  | 0.81  | 1.2   |
| Rb | 0.21  | 0.23  | 0.42  |
| Mo | 1.9   | 0.83  | 2.8   |
| Sb | 0.88  | 0.92  | 1.3   |
| Ba | 2.8   | 3.2   | 5.4   |
| La | 0.066 | 0.059 | 0.097 |
| Ce | 0.11  | 0.11  | 0.15  |
| W  | 0.55  | 0.20  | 0.58  |
| Pb | 5.1   | 4.4   | 8.4   |

焼却、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<sup>10)</sup>。

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、PM2.5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ィールに追加し、寄与率 (図8) を算出した。

図8をみると、二次生成粒子の寄与が最も大きく、自動車排気の寄与がそれに次いで大きい結果を示していた。特に池上では自動車排気が大きな寄与を示した。また、石油燃焼は池上と田島において比較的大きな寄与を示しており、臨海部の発生源の影響を反映したものと推測される。

#### 3.6.2 PMF法

2014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、多くのデータを統計的に処理して発生源解析を行う手法で、発生源プロフィールを必要とせずに発生源解析が可能である<sup>11)</sup>。また、CMB法では困難である二次生成粒子の寄与を含めて解析ができる。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PMF3.0を用いた<sup>12)</sup>。

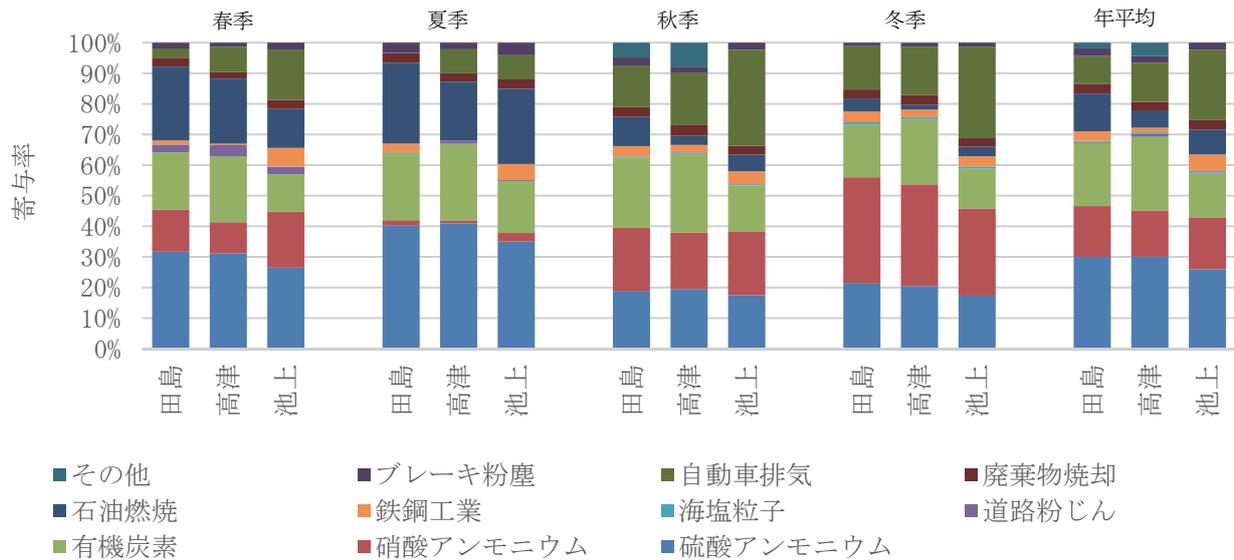


図8 CMB法による発生源寄与率

発生源解析には、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  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、OC、EC、Na、Al、V、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Mo、Sb、Ba、Pb の 24 成分を用いた。検出下限値未満の値は、検出下限値の 1/2 として扱った。

発生源の要素は、硫酸系二次粒子、硝酸系二次粒子、塩化物系二次粒子、有機系粒子、重油燃焼、石炭燃焼、鉄鋼工業、バイオマス燃焼、ディーゼル車、海塩粒子、土壌粒子とした。また、発生源数は、発生源数ごとに割り振られた成分割合を比較した結果、最も妥当であろうと考えられる発生源 6 種類に決め、発生源プロファイルを作成し、寄与率 (図 9) を算出した。

今回の解析では、硫酸系二次粒子が明確に分離できず二つの因子にまたがる結果となったため、便宜的に硫酸系二次粒子 (A) 及び (B) とした。

図 9 から、発生源ごとの寄与割合の変動をみると、各季節における特徴として、春季及び夏季は硫酸系二次粒子、石炭燃焼、重油燃焼、有機系粒子、海塩粒子が高くなる傾向がみられた。要因としては、光化学反応が活発であること、南風が卓越し発生源の影響を受けることが考えられる。また、秋季及び冬季は塩化物系二次粒子、硝酸系二次粒子、ディーゼル車、バイオマス燃焼が高くなる傾向がみられた。要因としては、気温の低下による粒子化、野焼きの影響によるものと考えられる。道路沿道であり固定発生源が近傍にある池上ではディーゼル車 (+バイオマス燃焼)、鉄鋼工業 (+土壌粒子) の寄与が大きかった。

分離されなかった硫酸系二次粒子の挙動をみると、硫酸系二次粒子 (A) + 石炭燃焼に比べ、硫酸系二次粒子 (B) + 重油燃焼は季節間の変動が大きく、夏季に濃度が上昇する傾向が顕著であった。断定するのは難しいが、

異なる発生源由来の硫酸系二次粒子がそれぞれ別の挙動を示したことが、異なる因子に分離された要因と考えられる。神奈川県公害防止推進協議会の調査結果の一例<sup>13)</sup>によると、夏季の硫酸イオン高濃度現象は関東圏内に起因し、おそらく重油燃焼が要因のひとつであることから、硫酸系二次粒子 (B) は地域汚染由来、一方で、濃度変動の小さい硫酸系二次粒子 (A) はバックグラウンド濃度、すなわち越境汚染由来によるものとして解釈できるものと考えられる。

### 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 (重油燃焼) や自動車排気 (ディーゼル車) などは季節及び地点における特徴が同様の傾向を示し、本市における PM<sub>2.5</sub> 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。

2012 年度調査までは種類の異なるサンプラーを用いていたことによる OC 及び EC の過大評価や、金属分析の前処理を開放系で実施していたことによる汚染及び成分損失の影響があり、PMF 法において一次粒子と二次生成粒子の分離や各発生源の分離が不十分となることがあった。

2013 年度以降の調査では、サンプラーの種類を統一し、また、研究所の移転により適切な分析環境を整備したことで、解析精度は向上している。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 法では先述したように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。

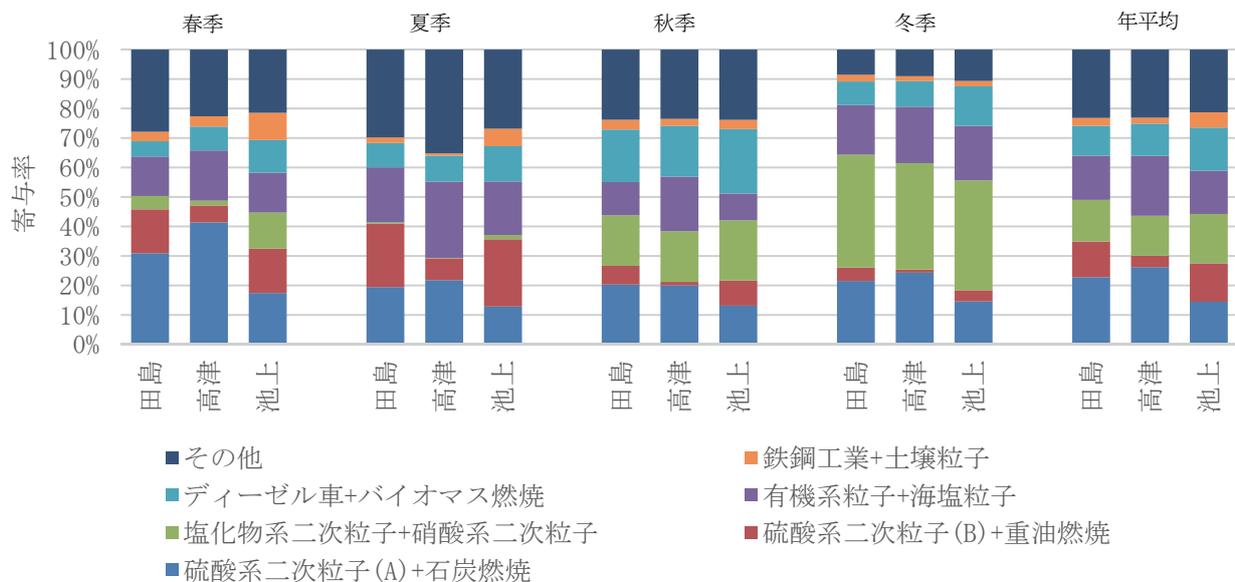


図9 PMF法による発生源寄与率

4 まとめ

- (1) 2014年度における市内3地点のPM2.5年平均濃度は、田田 14.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、高津 14.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、池上 18.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、道路沿道で濃度が高かった。
- (2) PM2.5中の水溶性イオン成分は、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  といった二次生成粒子成分が大半を占めた。夏季は  $\text{SO}_4^{2-}$  が陰イオンのほとんどを占め、冬季では  $\text{NO}_3^-$  が  $\text{SO}_4^{2-}$  よりも濃度が高くなった。
- (3) 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異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、ECともに秋季に濃度が高くなる傾向がみられた。
- (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。季節変化をみると、夏季に濃度が高く、冬季に低い傾向であった。
- (5) PM2.5中の無機元素は、自然発生源由来であるNa、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) PM2.5の発生源寄与率の推定では、石油燃焼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 (PM2.5) 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 (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)

- 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、城裕樹：2011年11月に関東で観測されたPM2.5高濃度の解析、大気環境学会誌、第49号、242~251 (2014)
- 5) Hagino H., Sekiguchi K., Sakamoto K. : Estimation of Roadside Organic Aerosol Components by Means of Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry, *Eaorozu Kenkyu*, 27, 62-70 (2012)
- 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体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)
- 9) 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)
- 10) <http://rhanaishi.world.cocan.jp/CMB.html>

- 11) 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)
- 12) アメリカ合衆国環境保護庁  
<http://www.epa.gov/head/research/pmf.html>
- 13) 鈴木義浩、山田大介、山梨和徳、阿相敏明、小松宏昭、浦垣充朗、永井敬佑：神奈川県における高濃度SPM現象の解析(2011年8月)、第53回大気環境学会年会講演要旨集、504(2012)