

川崎市における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分組成 (2019 年度)Chemical Characteristics Analysis of PM_{2.5} in the Ambient Air on Kawasaki City (2019)

福永 顕規 FUKUNAGA Akinori 高垣 勇介 TAKAGAKI Yusuke 山田 大介 YAMADA Daisuke
 小林 幸雄 KOBAYASHI Yukio

要旨

大気中の微小粒子状物質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_{2.5}のサンプリングを各季節2週間実施し、PM_{2.5}質量濃度、水溶性イオン成分、炭素成分、無機元素の分析を行った。その結果、2019年度のPM_{2.5}年平均値は田島10.9 µg/m³、高津10.8 µg/m³、池上12.9 µg/m³であった。PM_{2.5}中の水溶性イオン成分は、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺といった二次生成粒子成分が大半を占め、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。

キーワード：PM_{2.5}、成分組成

Key words：PM_{2.5}, Chemical composition

1 はじめに

環境基本法では、粒径2.5 µm以下(50%カット)の大気中の微小粒子状物質(以下、PM_{2.5})の環境基準は「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」と定められている。

また、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、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」(以下、成分測定マニュアル¹⁾)を策定し、さらに2013年6月、2014年7月及び2016年4月に成分測定マニュアルを一部改訂し、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_{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²⁾。

2019年度の調査においては、FRM2025iサンプラー(Thermo Fisher Scientific社製)(FRM認証機)を用い、各季節で2週間ずつPM_{2.5}のサンプリングを実施した。

本稿では、本市におけるPM_{2.5}の実態を把握するため、PM_{2.5}質量濃度、水溶性イオン成分、炭素成分、無機元素を分析した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(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。

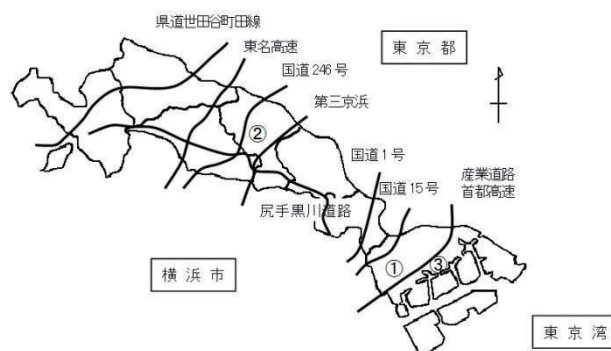


図1 調査地点

(一般環境:①田島、②高津、道路沿道:③池上)

2.2 試料採取

PM_{2.5}の捕集には、FRM2025iサンプラーを用い、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、四ふっ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、2019年の5月、7月、10月、2020年1月のそれぞれで各2週間、年間合計56回のサンプリングを実施した。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。

表1 2019年度の調査日程

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

2.4 分析方法

分析は、成分測定マニュアル¹⁾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±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、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 (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) の分析はイオンクロマトグラフ法により行った。石英繊維フィルタを 4 等分にカットしたうちの 1 つ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、抽出液の全量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 0.20μm) でろ過したろ液のうち 0.6mL を分析用試料として採取し、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 (ICS-2100)	陽イオン (ICS-1600)
カラム	IonPac AS20 4×250 mm	IonPac CS16 5×250 mm
溶離液	15-50 mmol/L 水酸化カリウム	30 mmol/L メタンサルホン酸
流量	1.0 mL/min	1.0 mL/min
サブレッサー 電流値	130 mA	90 mA
試料注入量	25 μL	25 μL

2.4.3 炭素成分

有機炭素 (以下、OC) 及び元素状炭素 (以下、EC) は、石英繊維フィルタを 1 cm² に打ち抜いたものを分析用試料とし、Chow ら³⁾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 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	120	He
OC2	250	He
OC3	450	He
OC4	550	He
EC1	550	98%He+2%O ₂
EC2	700	98%He+2%O ₂
EC3	800	98%He+2%O ₂

2.4.4 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 フィルタを 2 等分にカットしたうちの 1 つを分解容器に入れ、硝酸 5 mL、ふっ化水素酸 2 mL、過酸化水素水 1 mL 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 (春季・夏季・秋季は analytikjena 社製 TOPwave、冬季は Milestone 社製 ETHOS UP) を用いて加熱分解した。その後、試料が 1 滴程度になるまで濃縮した。濃縮操作は、春季、夏季及び秋季は、分解容器ごとホットプレートで加熱して行い、冬季はマイクロウェーブ試料分解装置 (Milestone 社製 ETHOS UP) を用いて行った。濃縮後、2%硝酸で 15mL に定容したものを分析用試料とし、高周波誘導結合プラズマ質量分析装置 (Agilent 社製 7800x) 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 PM_{2.5} 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。PM_{2.5} 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全ての地点で夏季であり、これは 2015 年度⁴⁾と同じ傾向であったが、2015 年と比べて低濃度であった。これについての考察は 4 で述べる。また、日平均値は図 3 に示すとおり、全調査期間で環境基準値の 35 μg/m³ を下回っていた。

表4 PM2.5 質量濃度の年平均値(μg/m³)

	一般環境		道路沿道
	田島	高津	池上
質量濃度	10.9	10.8	12.9

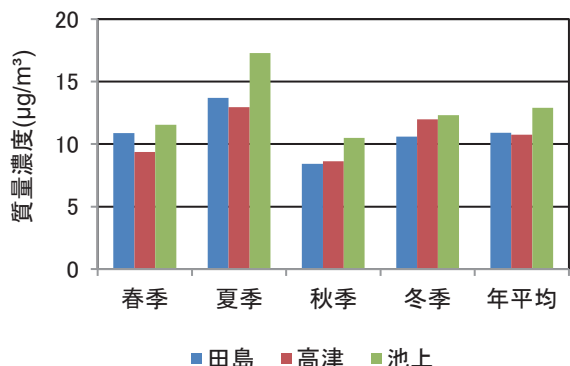


図2 PM2.5 質量濃度の季節変化

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 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺といった二次生成粒子(大気中に放出されたときは気体で、その後に反応等により凝集粒子化したもの)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、NO₃⁻は田島 1.3 μg/m³、高津 1.2 μg/m³、池上 1.5 μg/m³、SO₄²⁻は田島 2.7 μg/m³、高津 2.4 μg/m³、池上 2.5 μg/m³、NH₄⁺は田島 1.2 μg/m³、高津 1.1 μg/m³、池上 1.2 μg/m³であり、臨海部に近い田島及び池上でわずかに高い傾向であった。また、PM2.5 中の総イオン濃度は、質量濃度と同様に全ての地点で夏季が最も高かった。

陰イオンに着目すると、年平均では NO₃⁻や SO₄²⁻がそのほとんどを占めた。NO₃⁻は冬季に高く、次いで秋季、春季の順で高く、夏季は最小であった。これは気温が低くなるほど NO₃⁻に係る気体と粒子の平衡が粒子側に傾くためと考えられる。一方、SO₄²⁻は春季や夏季に高く、二次生成反応が活発であったと考えられる。

表5 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 ⁻	0.16	0.14	0.19
NO ₃ ⁻	1.3	1.2	1.5
SO ₄ ²⁻	2.7	2.4	2.5
Na ⁺	0.12	0.10	0.10
NH ₄ ⁺	1.2	1.1	1.2
K ⁺	0.052	0.046	0.068
Mg ²⁺	0.014	0.009	0.013
Ca ²⁺	0.045	0.016	0.042

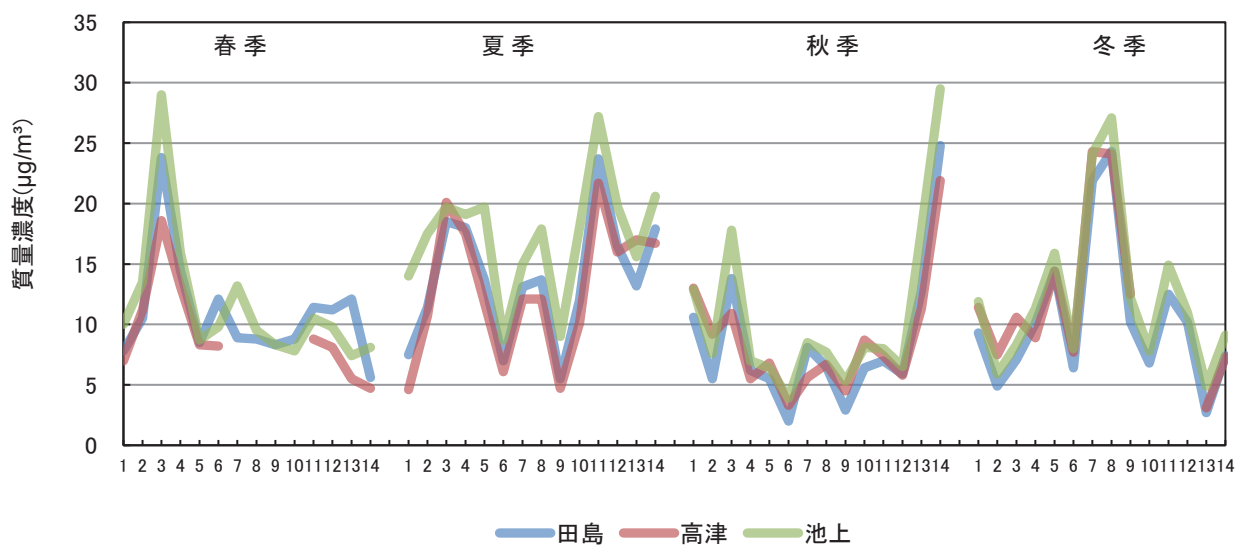


図3 PM2.5 質量濃度の日平均値推移

横軸の数字は表1に示した調査日程に対応している。プロットがない期間は欠測。

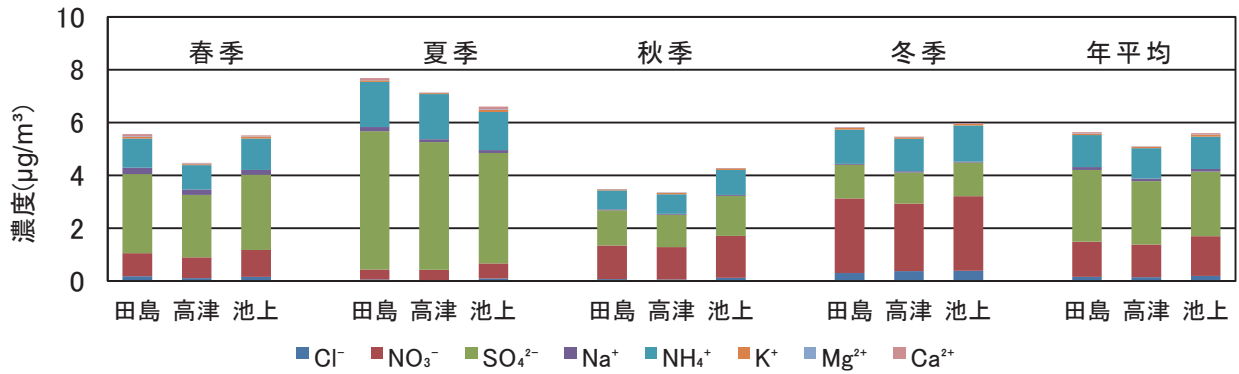


図4 水溶性イオン成分濃度の季節変化

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。

PM2.5中のOCの年平均濃度は、田島3.0 µg/m³、高津3.6 µg/m³、池上3.3 µg/m³であり、ECは、田島0.93 µg/m³、高津0.87 µg/m³、池上1.6 µg/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。

季節変化については、EC濃度は季節による一貫した傾向はみられなかったが、OC濃度は夏季にやや高い傾向を示した。

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	3.0	3.6	3.3
EC	0.93	0.87	1.6

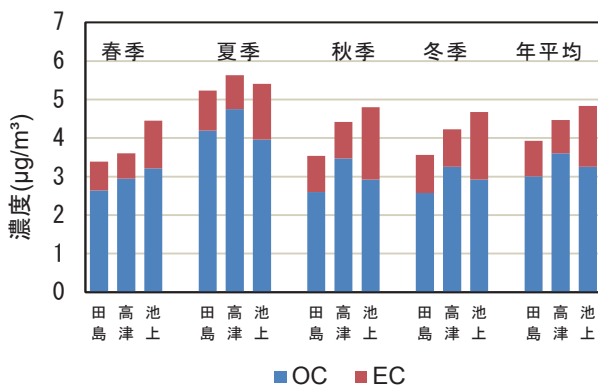


図5 炭素成分濃度の季節変化

3.4 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7に示す。

年平均濃度が高かったのはNa、Al、K、Ca、Feであった。Na、Kは海塩粒子に、Al、Ca、Feは土壌粒子に

多く含まれており、自然発生源由来として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。また、地点で比較したときに内陸部の高津に比べて臨海部の田島と池上で濃度が高いV、Cr、Mn、Fe、Ni、Zn、Mo、Wは固定発生源の影響を受けたものと推測される^{5),6)}。また、これらの成分の季節変化を図6に、風配図を図7に示す。南風の頻度が高い春季や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、ほとんどが検出下限値未満であった。

表7 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	120	140	140
Al	25	25	33
K	60	58	81
Ca	47	37	74
Ti	2.5	3.6	3.9
V	6.9	3.3	8.3
Cr	6.3	1.3	8.1
Mn	12	4.6	17
Fe	280	100	270
Co	0.32	0.055	0.19
Ni	7.4	1.7	7.9
Cu	4.4	3.4	5.2
Zn	45	20	59
As	0.84	0.51	0.68
Se	0.83	0.71	1.0
Rb	0.21	0.18	0.31
Mo	6.8	0.97	7.4
Sb	0.89	0.98	1.0
Ba	2.0	3.3	4.3
La	0.10	0.096	0.15
Ce	0.14	0.12	0.20
W	0.75	0.37	0.89
Pb	4.9	3.1	6.9

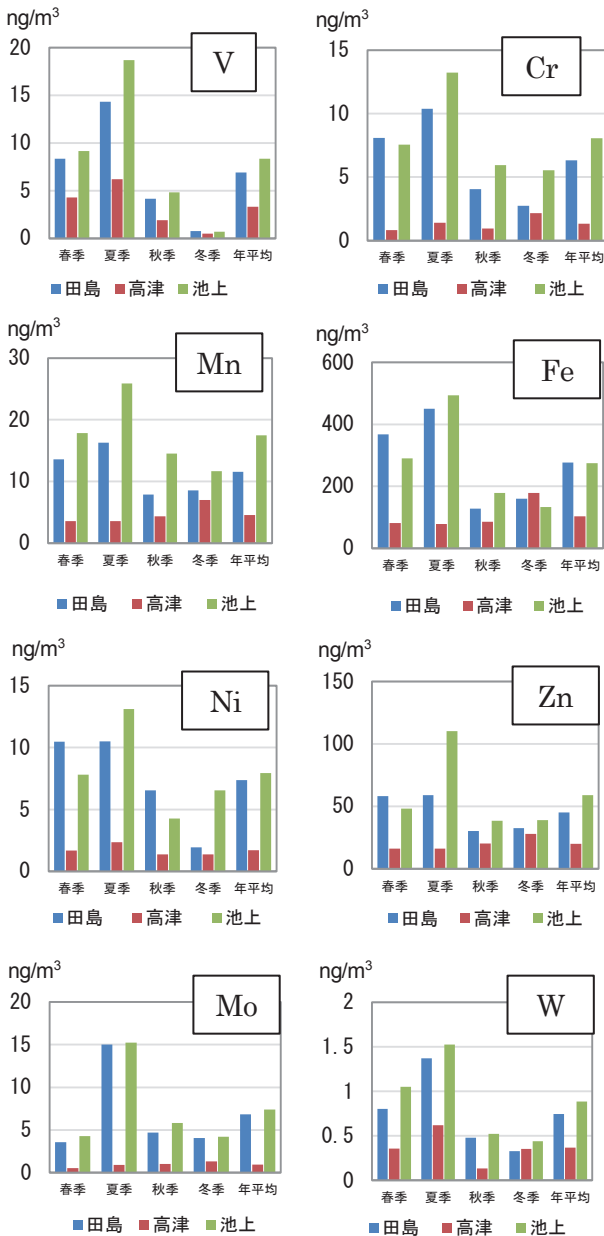


図6 無機成分濃度の季節変化

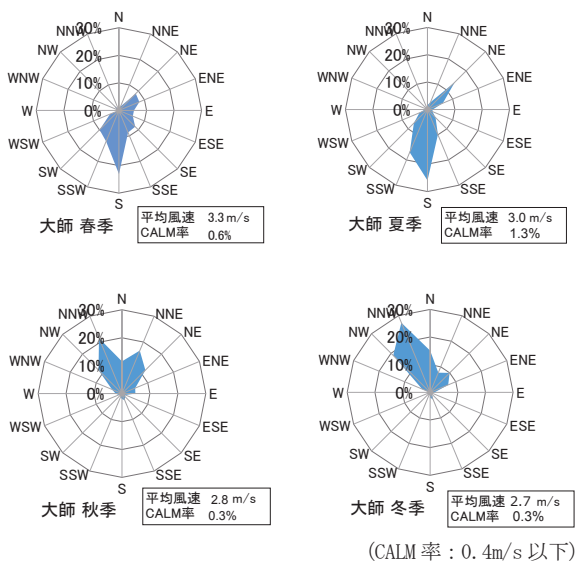


図7 風配図

4 夏季調査における質量濃度と成分の比較

3.1で述べたとおり、2019年度の各調査地点におけるPM2.5質量濃度は、2015年度と同様に夏季で最大となったが、濃度は2015年度と比べて低かった。図8に、2019年度と2015年度の質量濃度の成分割合を示す。いずれの調査地点でもSO₄²⁻及びNH₄⁺が大きく低下していた。風向を比較すると、いずれの年も風速は2m/s程度で南系が卓越していた。それぞれの年度の調査期間における一般環境大気測定局の光化学オキシダント(Ox)濃度の1時間値の日平均値を図9に示す。調査期間の大半で、2019年度は2015年度に対して低濃度で推移していた。Ox濃度が高濃度になる状況では、ガス状物質が粒子化する反応も進みやすいことから⁷⁾、2019年は2015年度と比べて、光化学反応による二次生成が抑えられていたことが推察される。

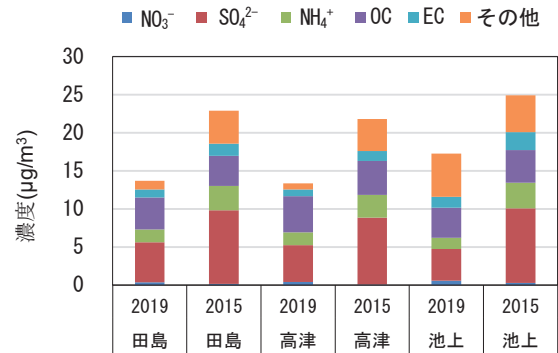


図8 夏季調査における質量濃度と成分割合 (2019年と2015年)

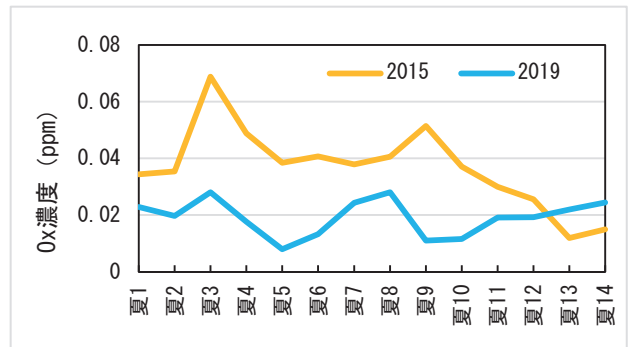


図9 0x1時間値日平均値

5 まとめ

- (1) 2019年度における市内3地点のPM2.5年平均濃度は、田島10.9 µg/m³、高津10.8 µg/m³、池上12.9 µg/m³であり、道路沿道である池上で濃度が高かった。
- (2) PM2.5中の水溶性イオン成分は、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⁻の割合が最大であり、冬季ではNO₃⁻の割合が最大であった。
- (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。

- (4) PM_{2.5}中の無機元素は、自然発生源由来であるNa、Al、K、Ca、Feが多く含まれていた。V、Cr、Mn、Fe、Ni、Zn、Mo、Wは臨海部の田島と池上が高津より濃度が高く、固定発生源の影響が推測され、南風の頻度が高い春季及び夏季で濃度が高くなった。
- (5) 2019年度は夏季でPM_{2.5}質量濃度が最大であったが、2015年度の夏季に比べると低くなっており、O_x濃度も同じ傾向を示したことから、2019年度は2015年度と比べて光化学反応による二次生成が抑制されていたことが推察された。

文献

- 1) 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
<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（PM_{2.5}）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) 田中佑典、鈴木義浩、三澤隆弘：川崎市における微小粒子（PM_{2.5}）の成分組成（2015年度）、川崎市環境総合研究所年報、第4号、23～30（2016）
- 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) 若松伸司、岡崎友紀代、神田勲：二次生成大気汚染物質（オゾン、PM_{2.5}）に関する近年の研究の状況、日本マリンエンジニアリング学会誌、第49巻第6号、54～59（2014）