

川崎市における微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の成分組成 (2020 年度)Chemical Characteristics Analysis of PM<sub>2.5</sub> in the Ambient Air on Kawasaki City (2020)

沼田 和也 NUMATA Kazuya

福永 顕規 FUKUNAGA Akinori

山田 大介 YAMADA Daisuke

中村 弘造 NAKAMURA Kouzou

## 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<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、無機元素の分析を行った。その結果、2020年度のPM<sub>2.5</sub>年平均値は田島9.3 μg/m<sup>3</sup>、高津9.4 μg/m<sup>3</sup>、池上11.5 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。

キーワード：PM<sub>2.5</sub>、成分組成Key words：PM<sub>2.5</sub>, 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<sub>2.5</sub>)の環境基準は「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」と定められている。

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<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>。

2020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<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、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。

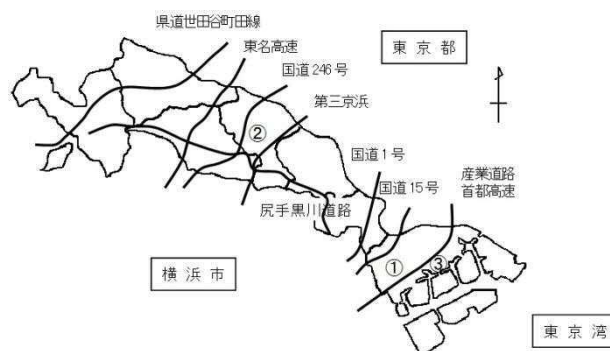


図1 調査地点

(一般環境:①田島、②高津、道路沿道:③池上)

## 2.2 試料採取

PM<sub>2.5</sub>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、四ふつ化エチレン樹脂製であるPTFEフィルタ(Pa11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(Pa11社製 Pallflex 2500QAT-UP)を使用した。

## 2.3 調査期間

調査は、2020年の5月、7月、10月、2021年1月のそれぞれで各2週間、年間で計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 2020年度の調査日程

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

## 2.4 分析方法

分析は、成分測定マニュアル<sup>1)</sup>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<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>) 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 5 mL 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 μm) でろ過したろ液を分析用試料とし、イオンクロマトグラフ装置 (メトロームジャパン社製 930 コンパクト IC Flex システム) で分析した。測定条件は表 2 に示すとおりである。

表2 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	Metrosep A Supp 7-150/4.0 (150mm×4.0mm, 5μm)	Metrosep C6-150/4.0 (150mm×4.0mm, 5μm)
プレカラム	Metrosep A Supp 5 Guard/4.0 (5mm×4.0mm)	Metrosep C6 Guard/4.0 (5mm×4.0mm)
溶離液	3.6 mM 炭酸ナトリウム溶液	1.7 mM 硝酸 / 1.7 mM ジピコリン酸溶液
流量	0.7 mL/min	0.9 mL/min
サンプリングループ	20 μL	100 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 cm<sup>2</sup> 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 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 <sub>2</sub>
EC2	700	98%He+2%O <sub>2</sub>
EC3	800	98%He+2%O <sub>2</sub>

### 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 (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、同マイクロウェーブ試料分解装置を用いて行った。濃縮後、2%硝酸で 15 mL 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<sub>2.5</sub> 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全ての地点で冬季であった。一方、平均値が最も低濃度を示したのは全ての地点で春季であった。各季節2週間ずつの調査であることから、高濃度イベントの有無や気象状況等の影響により傾向は毎年異なる。また、日平均値の推移は図3に示すとおりであり、冬季の2日目の池上で環境基準値の 35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を超過した (35.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。

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	9.3	9.4	11.5

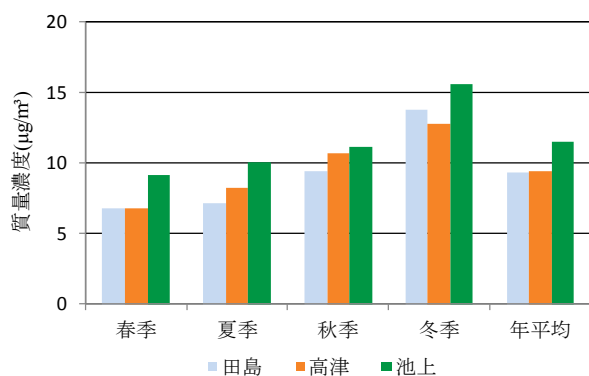


図2 PM2.5 質量濃度の季節変化

### 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  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  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、 $\text{NO}_3^-$  は田島 1.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、高津 1.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、池上 1.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  は田島 1.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、高津 1.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、池上 2.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $\text{NH}_4^+$  は田島 0.95  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、高津 0.96  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、池上 1.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、一般環境である田島と高津は同程度、道路沿道である池上は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冬季が最も高かった。

陰イオンに着目すると、年平均では  $\text{NO}_3^-$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  がそのほとんどを占めた。 $\text{NO}_3^-$  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  $\text{NO}_3^-$  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、 $\text{SO}_4^{2-}$  は夏季に高かった。これは気温が高く水蒸気量が多い夏季においては、 $\text{SO}_2$  が硫酸塩に変化する気層反応及び液相反応が進みやすいためと考えられる<sup>4)</sup>。

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
$\text{Cl}^-$	0.088	0.090	0.14
$\text{NO}_3^-$	1.3	1.3	1.7
$\text{SO}_4^{2-}$	1.7	1.8	2.1
$\text{Na}^+$	0.091	0.081	0.099
$\text{NH}_4^+$	0.95	0.96	1.2
$\text{K}^+$	0.065	0.054	0.084
$\text{Mg}^{2+}$	0.014	0.012	0.016
$\text{Ca}^{2+}$	0.034	0.054	0.065

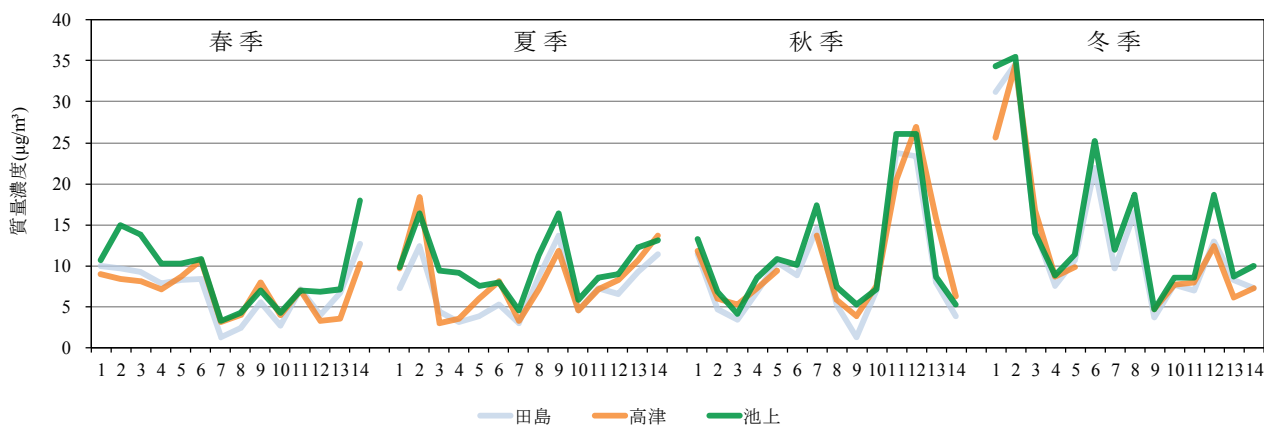


図3 PM2.5 質量濃度の日平均値推移

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。

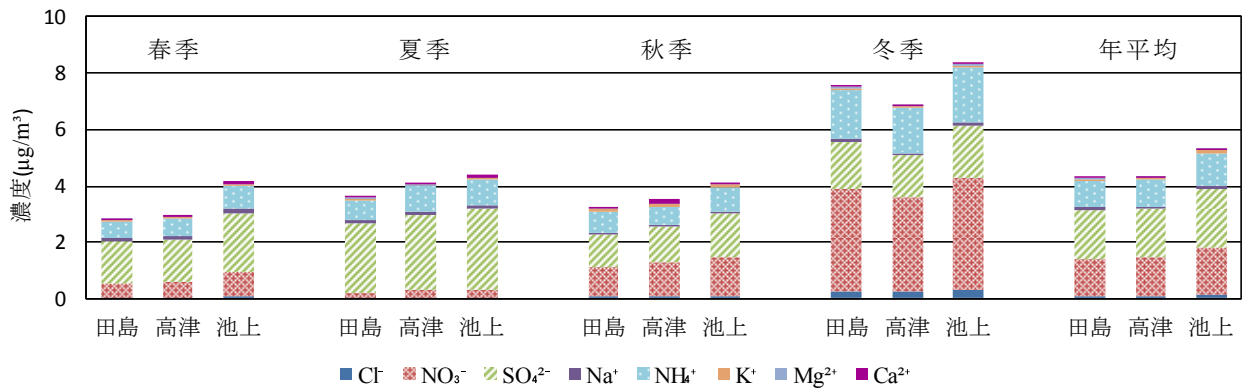


図4 水溶性イオン成分濃度の季節変化

### 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。また、各地点におけるフラクションごとの季節変化を図6～8に示す。

PM2.5中のOCの年平均濃度は、田島3.2 µg/m³、高津3.7 µg/m³、池上3.4 µg/m³であり、ECは、田島0.60 µg/m³、高津0.54 µg/m³、池上1.3 µg/m³であった。OCは最も内陸に位置する高津で高く、ECは道路沿道である池上で高かった。

OCの季節変化については、夏季と秋季に高く、春季に低い傾向を示した。夏季は二次生成反応の活発化、秋季は野焼きなどのバイオマス燃焼による影響により、濃度が高くなるのが原因として考えられる。

ECの季節変化については、OCと比べると季節間の濃度差が小さいが、秋季に高い傾向を示した。

各炭素フラクションに着目すると、いかなる季節においてもOC2の濃度が最も高かった。季節変化は全地点においてOC1及びEC1は冬季、OC2は夏季、OC3、OC4は秋季に高かった。

夏季においてOC2が高かったのは、大気中の光化学反応が活発であったためだと考えられる。大気中の光化学反応における最終生成物としてシュウ酸、マロン酸、コハク酸等のジカルボン酸が挙げられる。炭素数が3～10のジカルボン酸はOC2にピークが現れるため、これらの物質がOC2の高濃度化に関与していると推測される。<sup>5)</sup>

夏季におけるOC2濃度は高津が最も高かった。夏季の日中に海風が発生すると、川崎市の北部側に東京湾側と相模湾側からの風が集まってくることがしばしばある。光化学反応が進行した空気塊が流れ込んでくることで、高津においてOC2が高くなると考えられる。

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	3.2	3.7	3.4
EC	0.60	0.54	1.3

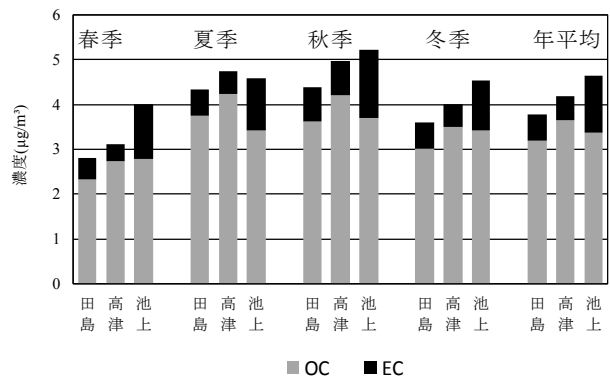


図5 炭素成分濃度の季節変化

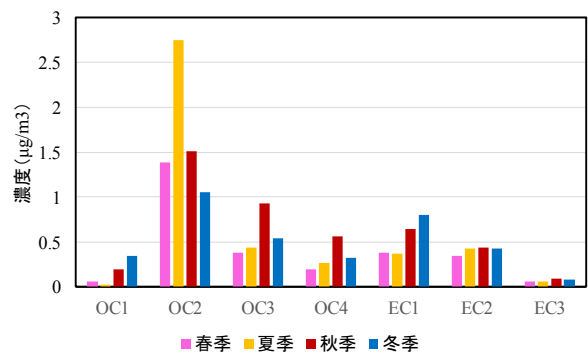


図6 田島における炭素フラクションの季節変化

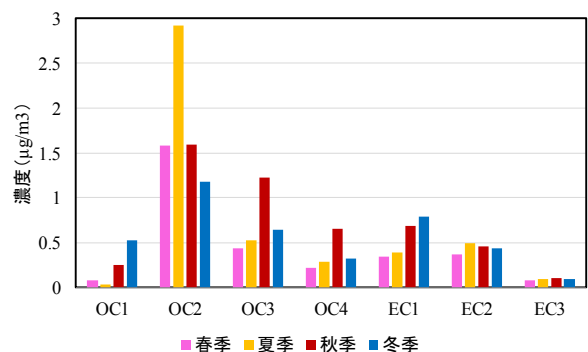


図7 高津における炭素フラクションの季節変化

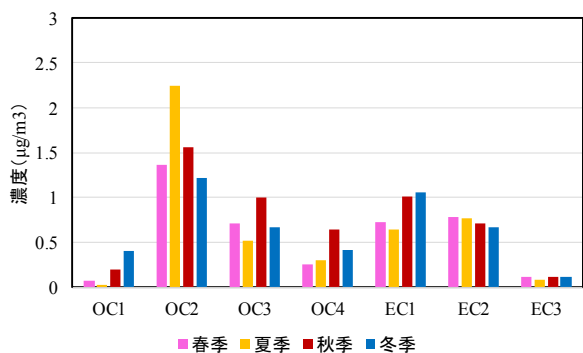


図8 池上における炭素フラクションの季節変化

### 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。

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	62	79	82
Al	16	23	23
K	56	56	78
Ca	24	50	55
Ti	1.9	3.6	3.5
V	1.4	0.59	2.7
Cr	4.6	3.4	4.3
Mn	8.4	3.7	12
Fe	200	94	200
Co	0.098	0.044	0.16
Ni	3.1	2.1	3.8
Cu	3.8	2.7	5.0
Zn	43	20	38
As	0.81	0.52	0.70
Se	0.69	0.65	0.89
Rb	0.15	0.14	0.26
Mo	4.4	0.67	3.5
Sb	0.77	0.62	1.2
Ba	1.7	2.3	3.7
La	0.068	0.063	0.10
Ce	0.11	0.092	0.17
W	0.66	0.23	0.59
Pb	3.7	2.8	4.9

年平均濃度が高かったのはNa、Al、K、Ca、Fe、Zn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。Znはタイヤ粉じん、鉄鋼工業等の指標成分であり、沸点が低い元素であることから、濃度が高くなったと考えられる。

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、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Asは石油燃焼、鉄鋼工業、廃棄物燃焼等の固定発生源の影響を受けたものと推測される<sup>6),7)</sup>。また、一般環境と道路沿道を比較したときに、道路沿道で濃度が高いCu、Sb、Baはブレーキ粉じんの影響を受けたものと思われる。

### 4 オキシダント濃度との相関

一般環境の測定局で常時監視しているオキシダント(Ox)濃度に着目し、PM2.5の質量濃度及びPM2.5中のOC2濃度との季節ごとの相関を調べた。その結果を表8に示す。

Ox濃度とPM2.5質量濃度について、春は弱い正の相関、夏は正の相関があり、秋、冬は負の相関が見られた。Ox濃度とPM2.5中のOC2濃度について、春、夏は正の相関があり、秋、冬は負の相関が見られた。PM2.5質量濃度とPM2.5中のOC2濃度については、どの季節においても正の相関があり、特に秋、冬は相関が強かった。

春季及び夏季については、光化学反応が活発化するとOx濃度、PM2.5質量濃度、PM2.5中OC2濃度が高くなりやすいため、これらの項目間で正の相関が見られた。一方で、秋季及び冬季については、気温が低いと硝酸塩の粒子が生成しやすくなるが、Oxは生成しにくくなるため、このことがOxとPM2.5質量濃度の間に負の相関が見られた原因の一つとして考えられる。

表8 一般局の常時監視におけるOx、PM2.5質量濃度及びPM2.5中OC2濃度の相関係数

地点	項目	春季	夏季	秋季	冬季
田島	Ox - PM2.5	0.45	0.49	-0.76	-0.63
	Ox - OC2	0.70	0.46	-0.72	-0.70
	PM2.5 - OC2	0.74	0.53	0.97	0.94
高津	Ox - PM2.5	0.31	0.61	-0.69	-0.45
	Ox - OC2	0.69	0.55	-0.56	-0.62
	PM2.5 - OC2	0.48	0.58	0.85	0.92

### 5 まとめ

- 2020年度における市内3地点のPM2.5年平均濃度は、田島9.3 μg/m³、高津9.4 μg/m³、池上11.5 μg/m³であり、道路沿道である池上で濃度が高かった。
- PM2.5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た。夏季はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の割合が最大であり、冬季ではNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の割合が最大であった。
- 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異がみられなかったが、ECは道路沿道で濃度が高かった。夏季はOC2濃度が高く、原因として、大気中の光化学反応により生成される炭素数が3~10のジカルボン酸が関与していると考えられる。

- (4) PM<sub>2.5</sub> 中の無機元素は、自然発生源由来である Na、Al、K、Ca、Fe 及びタイヤ粉じん、鉄鋼工業等の指標成分である Zn が多く含まれていた。内陸部の高津に比べて臨海部の田島と池上で V、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、As の濃度が高かった。道路沿道では Cu、Sb、Ba 濃度が高く、ブレーキ粉じんの影響を受けたものと思われる。
- (5) O<sub>x</sub> 濃度と PM<sub>2.5</sub> の質量濃度及び PM<sub>2.5</sub> 中の OC<sub>2</sub> 濃度との季節ごとの相関を調べたところ、O<sub>x</sub> 濃度と PM<sub>2.5</sub> 質量濃度について、春は弱い正の相関、夏は正の相関があり、秋、冬は負の相関が見られた。O<sub>x</sub> 濃度と PM<sub>2.5</sub> 中の OC<sub>2</sub> 濃度について、春、夏は正の相関があり、秋、冬は負の相関が見られた。PM<sub>2.5</sub> 質量濃度と PM<sub>2.5</sub> 中の OC<sub>2</sub> 濃度については、どの季節においても正の相関があり、特に秋、冬は相関が強かった。

## 文献

- 1) 環境省：大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 成分測定マニュアル  
<https://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<sub>2.5</sub>) 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) 鵜野伊津志、弓本桂也、板橋秀一：大気環境モデリング、第 1 版第 1 刷、森北出版株式会社、76~84 (2021)
- 5) 池盛文数：IMPROVE 法による大気粉塵および PM<sub>2.5</sub> に含まれる有機成分のサーモグラム (ジカルボン酸について)、名古屋市環境科学調査センター年報、第 1 号、30-32、(2013)
- 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)