

福岡市におけるPM_{2.5}の成分組成と発生源解析

肥後隼人・山下紗矢香・木下誠

福岡市保健環境研究所環境科学課

Chemical Composition and Source Apportionment of PM_{2.5} in Fukuoka City

Hayato HIGO, Sayaka YAMASHITA, Makoto KINOSHITA

Environmental Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

福岡市におけるPM_{2.5}の成分濃度の季節変動などを把握するため、2012年度の四季毎に市役所測定局と当研究所屋上でPM_{2.5}の試料採取を行い、質量濃度、炭素成分、イオン成分、無機元素成分の測定を行った。その結果、採取期間の質量濃度平均が市役所測定局で19.4μg/m³、保健環境研究所で17.5μg/m³であり、年平均基準値を超過していた。成分濃度について、硫酸イオン(SO₄²⁻)が約3割を占めていた。また、炭素成分、イオン成分、無機元素成分いずれも春季に濃度が高く、夏季に濃度が低かった。成分分析結果からCMB (Chemical Mass Balance) 法とPMF (Positive Matrix Factorization) 法による発生源寄与の推定を行った。CMB法の結果から、1次生成粒子は20%の寄与であるが、2次生成粒子の寄与は67%であり、PM_{2.5}の大部分は2次生成粒子であった。PMF法の結果から、石油燃焼系粒子の寄与が高く、特に春季に高い傾向であった。次いで、石炭燃焼系粒子の寄与が高く、特に冬季に高い傾向であった。CMB法とPMF法の結果を比較すると、2次生成粒子の影響がない土壌粒子の寄与濃度に大きな違いは認められなかった。

Key Words : 微小粒子状物質 PM_{2.5}, 成分組成 Chemical Composition, 発生源解析 Source Apportionment

1 はじめに

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) は肺の奥深くまで入りやすく、喘息や気管支炎などの呼吸器系疾患のリスクや肺がんのリスクの上昇や、循環器系への影響も懸念されている。我が国でも環境省を中心に「微小粒子状物質暴露影響調査」¹⁾ が行われ、2009年9月にPM_{2.5}が環境基準に「1年平均値が15μg/m³以下であり、かつ1日平均値が35μg/m³以下」(1日平均値は98%値)と定められた。さらに、PM_{2.5}への関心の高まりから、2013年2月より環境基準の日平均値35μg/m³を超えることが予想された場合、福岡市では市民への情報提供を行うこととした。また、同月に環境省の「微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に関する専門家会合」では注意喚起のための暫定的な指針となる値として、日平均値70μg/m³が提言された。

また、国では2010年度から3年を目処にその質量濃度の常時監視局の整備を行うこととしており、福岡市においても2011年3月よりPM_{2.5}自動測定機による常時監視を開始した。さらに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」²⁾が策定され、地方自治体に地域毎の特色に応じた効果的なPM_{2.5}対策の検討のため、質量濃度の測定に加え、微小粒子状物質の成分分析を行うことが求められ、福岡市においても市役所測定局でPM_{2.5}の成分分析を2011年秋季より実施している。また、当研究所においても、事前調査として2011年よりPM_{2.5}の成分分析(炭素成分を除く)を行っており^{3), 4)}、2012年の夏季からは炭素成分も含めた調査を行っている。

そこで、今回2012年度の市役所測定局(以下「市役所局」という。)と福岡市保健環境研究所(以下「保環研」という。)のPM_{2.5}の質量濃度、炭素成分、イオン成分、金属成分の成分分析結果を報告する。また、成分分析結果からレセプターモデル(CMB法およびPMF法)による発生源解析を行い、福岡市におけるPM_{2.5}の発生源の寄与について報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点および調査期間

調査地点である大気常時監視測定局の市役所局（北緯 33 度 35 分, 東経 130 度 24 分）および保環研（北緯 33 度 36 分, 東経 130 度 22 分）を図 1 に示す。市役所局は、福岡市の中心地である天神に位置する。用途区分は商業地域であり、周辺には多くの商業施設が立ち並び、また、交通の要所となっているため、交通量も非常に多い。保環研は市役所局から西に約 3km の場所に位置する。用途区分は商業地域であり、周辺には大規模商業施設と公共施設、住宅地がある。博多湾のすぐ傍に立地し、北西からの海風が吹きやすい環境にある。

調査は以下の期間で実施した。

- ・ 春季（2012 年 5 月 14 日～5 月 28 日）
- ・ 夏季（2012 年 7 月 26 日～8 月 9 日）
- ・ 秋季（2012 年 10 月 23 日～11 月 6 日）
- ・ 冬季（2013 年 1 月 24 日～2 月 7 日）



図 1 調査地点

2.2 試料採取および分析方法

試料採取は大気常時監視局の市役所局では LV-250（柴田科学製）で行い、保環研の屋上では、LV-250 および FRM-2000（Thermo Scientific 製）を用いて行った。フィルターはサポートリング付き PTFE フィルター（Whatman 製）および石英フィルター（Pall 製）を使用した。

PM_{2.5}の質量濃度は、捕集前後に PTFE フィルターを温度 21.5±1.5℃、相対湿度 35±5%の室内で 24 時間以上静置したものを秤量し、捕集前後の差によって求めた。

炭素成分の分析は、石英フィルターの 1cm² を使用し、カーボンアナライザー（Sunset Laboratory 製：ラボモデル）

で Improve プロトコルに従い分析した。測定項目は OC1, OC2, OC3, OC4, EC1, EC2, EC3, OCPryo である。有機炭素 (OC) は $OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OCPryo$, 元素炭素 (EC) は $EC = EC1 + EC2 + EC3 - OCPryo$ で算出した。

イオン成分の分析は、石英フィルターの 1/4 片を超純水 10mL で 20 分間超音波抽出し、孔径 0.45μm の PTFE ディスクフィルターでろ過後、イオンクロマトグラフ（Dionex 製：ICS-1600, 2100）で分析した。測定項目は SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} の 8 項目である。ただし、保環研の春季については PTFE フィルターを使用し分析を行った。

Si を除く無機元素成分の分析は、PTFE フィルターの 1/2 片をマイクロウェーブ（Perkin Elmer 製：Multiwave）で酸分解した後、ICP-MS（Agilent 製：7700x）で分析した。測定項目は 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 の 29 項目である。

Si は捕集フィルターを蛍光 X 線分析装置（島津製作所製：EDX-900HS）で分析した。

3 結果および考察

3.1 PM_{2.5} 質量濃度と成分濃度の季節変化

PM_{2.5} 質量濃度および成分濃度の季節ごとの平均値を図 2 に示す。保環研の春季の結果は、炭素成分が欠測である。

3.1.1 PM_{2.5} 質量濃度

質量濃度は、市役所局では春季 26.0μg/m³, 夏季 12.8μg/m³, 秋季 17.1μg/m³, 冬季 21.7μg/m³, 平均 19.4μg/m³ (6.2~44.4μg/m³) であった。また、保環研では春季 24.2μg/m³, 夏季 11.6μg/m³, 秋季 14.8μg/m³, 冬季 19.3μg/m³, 平均 17.5μg/m³ (2.9~42.2μg/m³) であった。市役所局および保環研で年平均基準値を超過していた。すべての季節で市役所局の質量濃度が保環研よりも高かった。市役所局周辺は交通量が多いため、その影響により濃度が高くなったと考えられた。また、各季節の平均では、春季に濃度が高く、夏季に濃度が低かった。大気汚染物質や黄砂などの越境汚染の影響で春季に高くなったと考えられた。

3.1.2 炭素成分

炭素成分は、市役所局では、OC が春季 4.3μg/m³, 夏季 2.8μg/m³, 秋季 3.6μg/m³, 冬季 3.5μg/m³, 平均 3.6μg/m³ (質量濃度の 18%) であった。また、EC は春季 1.9μg/m³, 夏季 1.2μg/m³, 秋季 1.7μg/m³, 冬季 1.6μg/m³, 平均 1.6μg/m³ (質量濃度の 8.2%) であった。各季節の平均では、質量濃度と同様に OC, EC 共に春季に濃度が高

く、夏季に濃度が低かった。

3.1.3 イオン成分

イオン成分は、市役所局では春季 $14\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季 $5.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、秋季 $8.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、冬季 $13\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ （質量濃度の 53%）であった。また、保環研では春季 $12\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季 $6.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、秋季 $8.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、冬季 $14\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均 $9.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ （質量濃度の 56%）を占めていた。イオン各成分の中では SO_4^{2-} が最も多く、市役所局では平均 $5.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ （質量濃度の 31%）、保環研では平均 $6.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ （質量濃度の 34%）であった。各季節の平均では、春季や冬季に濃度が高く、夏季に濃度が低かった。

3.1.4 無機元素成分

無機元素成分は、市役所局では春季 $1.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季 $0.29\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、秋季 $0.70\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、冬季 $0.78\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均 $0.72\mu\text{g}/\text{m}^3$ （質量濃度の 3.7%）であった。また、保環研では春季 $1.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季 $0.27\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、秋季 $0.58\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、冬季 $0.76\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均 $0.71\mu\text{g}/\text{m}^3$ （質量濃度の 4.1%）であった。各季節の平均では、質量濃度と同様に春季に濃度が高く、夏季に濃度が低かった。

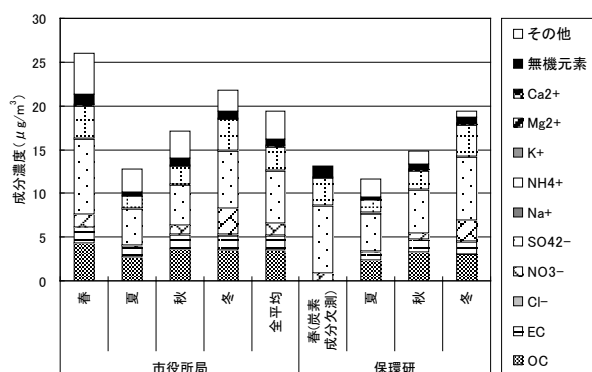


図2 各季節のPM_{2.5}成分濃度

3.2 CMB 法による発生源寄与の推定

3.2.1 解析条件

発生源解析の方法として、レセプターモデルのひとつである Chemical Mass Balance (CMB) 法による解析を行った。CMB法では、大気中試料の実測値と発生源のプロファイルを使用し発生源の寄与を推定する。今回、解析使用した実測値のデータセットは、すべてのサンプルを対象としたが、保環研の春季で炭素成分の測定値がないため除外している。また、定量下限以下が 20%以上存在する成分を除外し、解析には OC , EC , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Al , V , Mn , Fe , Ni , Cu , Zn , As , Pb , Mo , La , Ce を使用した。発生源のプロファイルとしては、環境省が行った「平成 21 年度微小粒子状物質等暴露影響実測調査」の「データ解析（発生源寄与濃度の推計）報告書」⁵⁾ でまとめられた、発生源プロ

ファイルを使用した。発生源としては廃棄物焼却、道路粉塵、鉄鋼工業、石油燃焼、自動車排気、海塩粒子、土壌粒子、ブレーキ粉塵を 1 次生成粒子として推計し、残渣成分を 2 次生成粒子とした。2 次生成粒子としては、揮発性有機炭素 (VOC) による 2 次生成粒子として V-OC、硫酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンとした。V-OC は炭素濃度から有機物質濃度に換算するため、係数として 1.4 をかけて算出している。推計値の合計と質量濃度の差をその他とした。CMB法の解析は早狩らが作成したソフトを使用した。

3.2.2 CMB 法による発生源寄与濃度

CMB法によって、推定された発生源の寄与濃度を図 3 に示す。市役所局において、推定された 1 次生成粒子で割合が最も高いのは自動車排出ガスで、寄与濃度は $1.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8.3%) であった。次いで、土壌粒子の寄与が高く、 $1.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8.0%) であり、黄砂の影響が強いと考えられた。また、1 次生成粒子合計の寄与濃度は $3.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ (20%)、残渣から算出された V-OC、硫酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンなどの 2 次生成粒子は $13\mu\text{g}/\text{m}^3$ (67%) であり、2 次生成粒子が大部分を占めていると推定された。ただし、CMB法では発生源プロファイルが正しく選ばれている必要があるが、越境汚染の影響が強い福岡では、国内で集められた発生源プロファイルのみでは正しく推定できなかった可能性がある。また、気体として排出された二酸化硫黄や窒素酸化物、VOC から大気中で生成する 2 次生成粒子と 1 次生成粒子を結びつけて推定することが出来ず、PM_{2.5}の大部分を占める 2 次生成粒子の発生源が特定できなかった。

保環研は、解析を除外した春季以外の夏季、秋季、冬季については市役所局と同様の傾向がみられた。

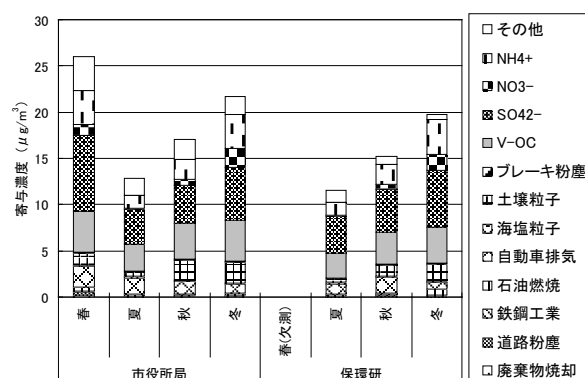


図3 CMB 法による発生源の寄与濃度

3.3 PMF 法による発生源寄与の推定

3.3.1 解析条件

発生源解析の方法として、レセプターモデルのひとつである Positive Matrix Factorization (PMF) 法を用い解析

を行った。PMF法では、大気中試料の実測値のみを使用し、発生源とその寄与を推定することが出来る。また、実測値から発生源を推定するため、2次生成粒子の発生源も推定することが可能である。解析に使用する元素としては、すべての測定結果を反映させるために測定した成分すべてを使用した。解析に使用するサンプルについては、市役所局と保環研のNiの測定値が大幅に異なっていたため、保環研の1月24日、25日、27日のデータを解析から除外している。また、保環研の春季は炭素成分の分析を行っていないため、解析から除外している。解析にはEPAのPMF3.0を使用した。

3.3.1 発生源の因子数

PMF法の解析で算出される、Q値の平均値および相対標準偏差を図4に示す。Q値の平均値および相対標準偏差が小さければ、安定した解が得られるため、想定される因子数としては7もしくは8と推定された。また、因子のプロファイルを確認し、因子数を7と決定した。

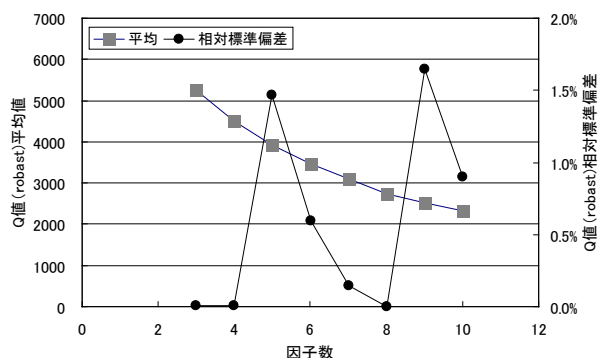


図4 PMF法における因子数とQ値

3.3.2 発生源の推定

各因子における成分の濃度と各成分における因子の相対比を図5に示す。また、各因子の寄与濃度の季節平均を図6に示す。

因子1について、Sc, Si, Al, Ti, Sm, Ca^{2+} の相対比が高いため、土壌由来と推定された。黄砂の飛来しやすい春季に寄与濃度が高い特徴がある。

因子2について、Cu, Sb, Ca^{2+} , OC, ECの相対比が高いため、道路粉塵、ブレーキダスト、自動車排出ガスの発生源が推定された。

因子3について、V, Ni, Crの相対比が高く、FeやMnも含まれているため、石油燃焼と鉄鋼工業と推定された。また、 SO_4^{2-} も相対比が高いため、硫酸系2次生成粒子も含まれると考えられた。越境汚染の強い春季に寄与濃度が高い特徴がある。

因子4についてSe, As, SO_4^{2-} の相対比が高いため、石炭燃焼と硫酸系2次生成粒子と推定された。中国などでは暖房期にあたる秋季、冬季、春季に寄与濃度が高い特徴がある。

因子5についてSb, Cl^- , NO_3^- の相対比が高く、 K^+ も因子に含まれているため、廃棄物焼却と塩化物系2次生成粒子、硝酸系2次生成粒子と推定された。冬季に寄与濃度が高い特徴がある。塩化物系2次生成粒子や硝酸系2次生成粒子は気温が高いと、捕集中に再揮発するため、その影響と考えられた。

因子6についてV, Ni, OC, EC, SO_4^{2-} の相対比が高いため、石油燃焼と硫酸系2次生成粒子と推定された。全体的に寄与濃度が高いが、越境汚染の影響が強い春季に特に寄与濃度が高くなっていた。地域発生と越境汚染の影響がともに現れていると考えられた。

因子7について Na^+ , Mg^{2+} , OC, Vなどの相対比が高いため、海塩粒子と石油燃焼と推定された。夏季に寄与濃度が高い特徴があった。硫酸イオンも因子に含まれているため、地域由来の硫酸系2次生成粒子が気温の高い夏季に増えたためと考えられた。

各因子にいくつかの発生源の影響が入る結果となり、完全に分離することは出来なかった。

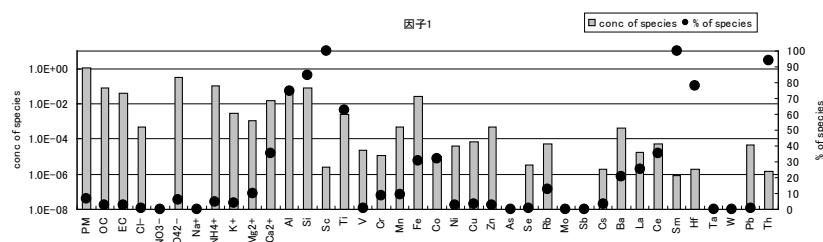


図5-1 各因子における成分の相対比（因子1）

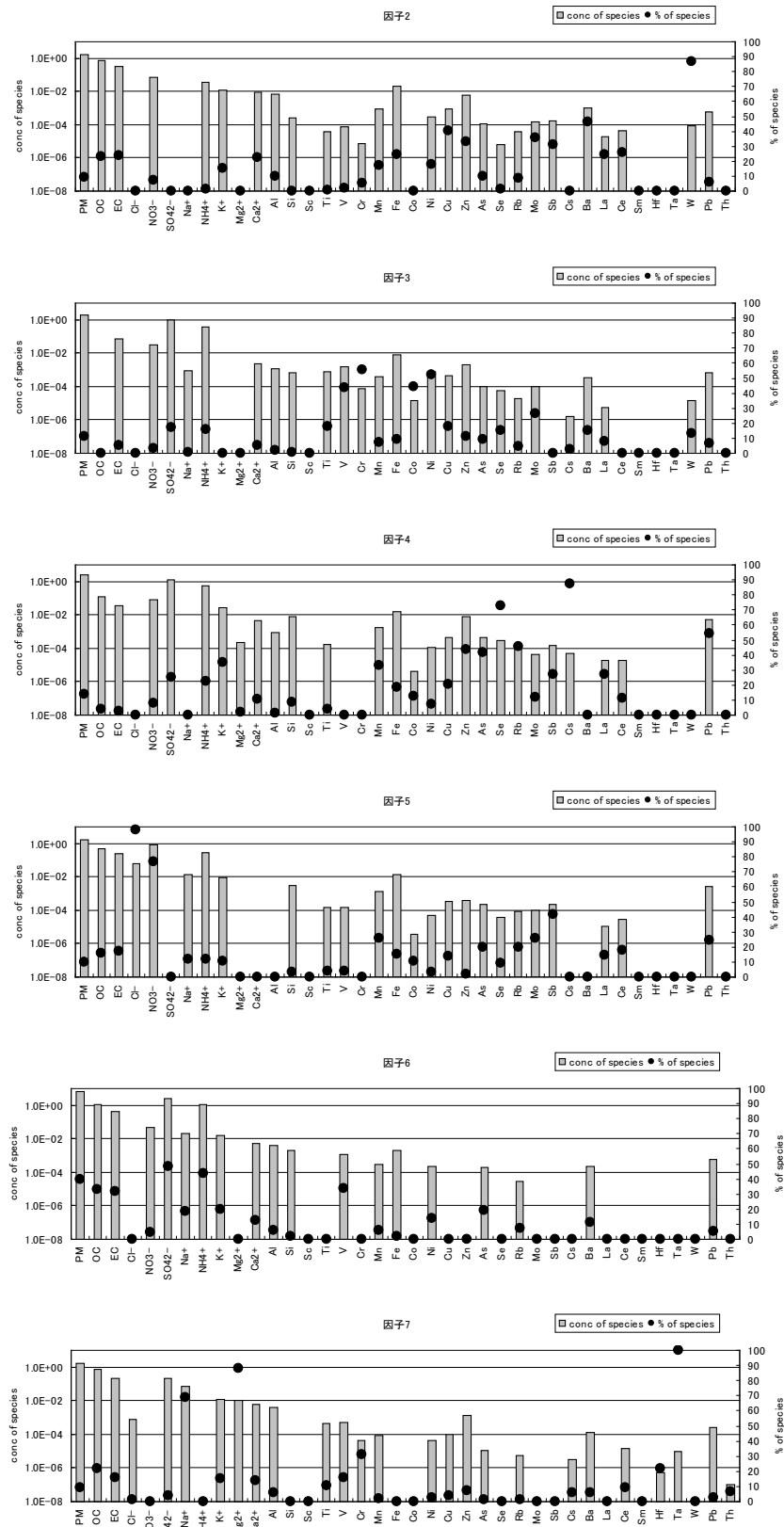


図 5-2 各因子における成分の相対比 (因子 2~7)

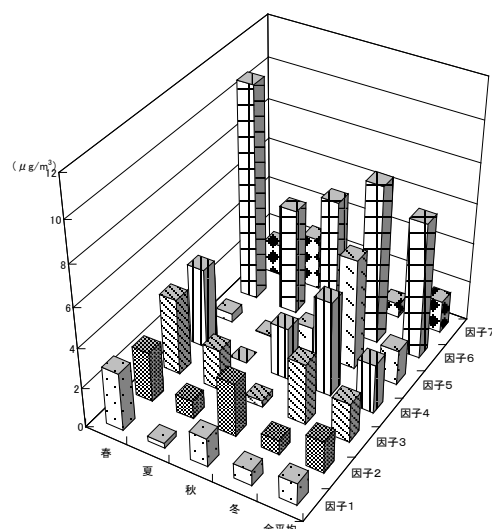


図6 各季節における因子の寄与濃度

3.3.3 PMF法による各発生源の寄与濃度の推定

推定された発生源の寄与濃度を図7に示す。市役所局において、寄与が最も高かったのは、因子6の石油燃焼＋硫酸系2次生成粒子であり、寄与濃度の年平均は $6.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ (35%)であった。特徴としては、春季に寄与濃度が $11\mu\text{g}/\text{m}^3$ (41%)であり、春季に質量濃度が高濃度となる一因であると考えられた。次いで、寄与が高かったのは、因子4の石炭燃焼＋硫酸系2次生成粒子であり、寄与濃度の年平均は $3.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ (19%)であった。特徴としては、秋から春にかけて寄与濃度が高く、冬季に最高で $5.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ (25%)であった。

保環研は、解析を除外した春季以外の夏季、秋季、冬季については市役所局と同様の傾向がみられた。

市役所局における因子1の土壌粒子については2次生成粒子の影響がなく、CMB法の結果と比較すると、PMF法による寄与濃度は年平均 $1.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、CMB法では年平均 $1.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ と、大きな違いは認められなかった。

4 まとめ

福岡市における $\text{PM}_{2.5}$ の成分濃度の季節変動などを把握するため、2012年度の四季毎に市役所局と保環研屋上で $\text{PM}_{2.5}$ の試料採取を行い、質量濃度、炭素成分、イオン成分、無機元素成分の測定を行った。また、その結果を用いて、レセプターモデルによる発生源解析を行い、下記の通りの結果を得た。

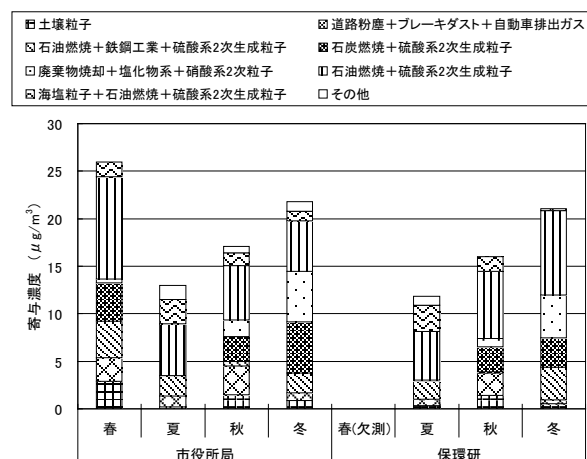


図7 PMF法による発生源の寄与濃度

- 1) 採取期間における質量濃度の平均値は市役所局で $19.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、保環研で $17.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、年平均基準値を超過していた。
- 2) 成分濃度について、硫酸イオン (SO_4^{2-}) が最も多く、約3割を占めていた。また、炭素成分、イオン成分、無機元素成分いずれも、質量濃度と同様に春季に濃度が高く、夏季に濃度が低かった。
- 3) CMB法の結果から、1次生成粒子は20%の寄与であるが、2次生成粒子の寄与は67%であり、 $\text{PM}_{2.5}$ の大部分は2次生成粒子であった。
- 4) PMF法の結果から、石油燃焼系粒子の寄与が高く、特に春季に高い傾向であった。次いで、石炭燃焼系粒子の寄与が高く、特に冬季に高い傾向であった。
- 5) CMB法とPMF法の結果を比較すると、2次生成粒子の影響がない土壌粒子の寄与濃度に大きな違いは認められなかった。

文献

- 1) 環境省：微小粒子状物質暴露影響調査報告書, 2007
- 2) 環境省：微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) の成分分析ガイドライン, 2011
- 3) 木下誠他：福岡市における $\text{PM}_{2.5}$ の季節変動および黄砂・煙霧時の実態調査, 福岡市保健環境研究所報, 37, 53～57, 2012
- 4) 肥後隼人他：福岡市における春季の $\text{PM}_{2.5}$ およびSPMの水溶性成分, 福岡市保健環境研究所報, 37, 58～61, 2012
- 5) 環境省：平成21年度微小粒子状物質等暴露影響調査報告書 データ解析(発生源寄与濃度の推計) 報告書, 2010