姫路市における大気中粒子状物質の粒径別成分特徴と粒子形成要素の推定

齊藤勝美1、島正之2、余田佳子2、中坪良平3、

常友大資4、平木隆年3、世良耕一郎5

1環境計測株式会社

612-8429 京都府京都市伏見区竹田北三ツ杭町84

(現在富士通クオリティ・ラボ・環境センター株式会社、431-0431 静岡県湖西市鷲津 2281 番地)

² 兵庫医科大学 663-8501 兵庫県西宮市武庫川町 1-1

³兵庫県環境研究センター 654-0037 兵庫県神戸市須磨区行平町 3-1-27

4 兵庫県環境研究センター
654-0037 兵庫県神戸市須磨区行平町 3-1-27
(現在兵庫県中播磨県民局、670-0947 兵庫県姫路市北条 1-98)

⁵岩手医科大学サイクロトロンセンター 020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

1 はじめに

大気環境中の微小粒子状物質(PM2.5)は、呼吸器系、循環器系をはじめとする様々な健康影響を生じることが報告されており¹³、わが国でも2009年9月に環境基準が設定された。しかし、わが国では微小粒子状物質の健康影響に関する知見が欧米諸国に比して少なく、微小粒子状物質の成分濃度と健康影響との関連を評価した研究はほとんど行われていない。兵庫県姫路市では長期にわたって1週間毎の気管支喘息発作数調査が行われており、このデータを活用して粒子状物質やガス状物質との関連性が検討されている。こうしたことから、大気中粒子状物質をはじめとする大気汚染物質が気管支喘息発作に与える影響について、従来検討されてきた粒子状物質の質量濃度との関係だけでなく、元素成分、イオン成分との関連についても明らかにすることを目的として、姫路市において1週間インターバルで粒子状物質を粒径別(<PM1.0, PM1.0 FM2.5、PM2.5 PM1.0、>PM10) 捕集し、元素成分、イオン成分の分析をした。また、1週間毎の粒子状物質の元素及びイオン成分データを用いて PMF (Positive Matrix Factorization; 正値行列因子分解)モデルによる解析を行い、粒子状物質を形成している二次生成粒子や燃焼に伴って発生する粒子、土壌系粒子などの寄与割合を検討した。ここでは、これまでに得られた成分分析データから粒子状物質の粒径別にみた成分特徴と発生源を検討したので、その結果を報告する。

2 方法

2.1 大気環境中粒子状物質の元素及びイオン成分の分析

大気中粒子状物質の捕集地点は姫路市飾磨で、試料捕集は 2009 年 11 月 16 日(月)に開始した。試料捕 集には図 1 に示す 3 段 NLAS インパクター(東京ダイレック社、カット粒径 1.0μm、2.5μm、10μm)を用 い、流速は 3L/min、捕集フィルタにはポリカーボネィートフィルタ(孔径 0.2μm、25mmΦ)を使用した。 なお、バックアップフィルタは、PTFE フィルタ(TFH-47、堀場製作所)である。

捕集試料の元素組成分析は、日本アイソトープ協会仁 科サイクロトロンセンター(NMCC)のPIXE 装置で行 った。PIXE 分析の照射試料は、捕集試料の一部をマイ ラー製のターゲットフレームに貼り付けて作成した。 PIXE 分析では、スモールサイズのサイクロトロンから の 2.9MeV のプロトンビーム(3 mmΦ 又は 6 mmΦ)を 真空チャンバー内で照射試料に照射し、これにより発生 した特性 X 線を低エネルギー用と高エネルギー用の 2 台 の Si (Li)検出器で同時に測定 ⁴⁾ してスペクトルを得た。 スペクトルから検出元素のピーク面積を解析するには解 析プログラム"SAPIX"⁴⁾、ピーク面積から定量値を求める には Nuclepore-Br 法 ⁵⁾ を用いた。PIXE 分析の分析精度 は、NIST の標準物質(Urban particulate matter SRM 1648; Air particulate on filter media SRM 2783)を用 いて確認されている ^{6, 7)}。SRM 1648 では NIST の認証



図1 ローボリュームエアーサンプラー内に設 置した3段 NLAS インパクター

値に対して 70~110%、SRM 2783 では Na、Al、Si を除いて 80~110%、Na、Al、Si は 140~170%であ るがエラーバーの範囲内となっている。なお、PTFE フィルタの HORIBA TFH-47 には TiO₂が 0.15%含ま れている。PIXE 分析では Ti の kβピークに V の kaピークが重なり、Cr の kaピークが近接していることか ら、Ti が高濃度で含有している場合には V および Cr を定量することはできない ^{s. 9}。

イオン成分については、捕集試料の半分を 15 mL のポリプロピレン製チューブに入れ、超音波装置を用いて 10 mL の超純水に抽出した。イオンクロマトグラフィー分析の際には、抽出液をニトロセルロース製メン ブレンフィルタ (DISMIC-25CS 0.45 μ m、ADVANTEC) でろ過した。イオンクロマトグラフィー分析では、 分析対象のイオン種を陰イオンは F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻および SO₄²⁻、陽イオンは Na⁺、NH₄⁺、 K⁺、Mg²⁺および Ca²⁺とした。分析に用いたイオンクロマトグラフは陰イオンでは Compact IC 761 (カラム : Shodex、IC SI-90 4E)、陽イオンでは Personal IC 790 (カラム : Shodex、IC YK-421) で、抽出液の注入量はそれぞれ 200 μ L とした。なお、2011 年 11 月 21 日以降に捕集した試料については、陰・陽イオンとも Metrohm IC 850 (陰・陽イオンとも使用カラムはこれまでと同じ)を用いて分析した。検出したイオンの定量は、超純水と 0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1、2mg/L の混合標準液の分析値に基づいて作成した相対感度係数 (RF) によった。検出下限値は陰・陽イオンとも 0.001mg/L、定量下限値は F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、 Br⁻では 0.005mg/L、その他のイオン種では 0.01mg/L である。なお、混合標準液の作成には、和光純薬製の 1000 mg/L 標準液を用いた。

2.2 大気環境中粒子状物質を形成している粒子の発生要素解析

大気中に存在する粒子状物質は、燃焼に伴う人為的な粒子(工場・事業場の煙突等、自動車排出ガスなど) と土壌粒子、海塩粒子などの自然的な粒子の他、硫黄酸化物、窒素酸化物などのガス状物質が粒子化した二 次生成粒子から形成されており、粒子径は数十µm~数十 nm と非常に幅広い。こうした粒子状物質の発生源 を推定するためには、粒子を形成している発生要素を抽出する必要がある。 粒子状物質を形成している粒子の発生要素を抽出し、発生源とその寄与率を推定する手法として、因子解 析の一つである PMF モデルによる解析が最近用いられている。この PMF モデルは時経列的な成分濃度デー タの因子解析に適していることから、今回粒子を形成している発生要素の抽出と寄与率の推定の手法として PMF モデルを用いた。PMF モデルは因子負荷量と因子得点に非負(最小二乗法での「拘束」条件)制約 をかけた因子分析法で,観測点での実測値から物理的に意味のある共通変動因子を抽出できること,測 定データの誤差を考慮できること,時系列の解析ができることなどの利点を有している。因子の抽出は 最小二乗法を使い,

$$Q = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} ((X_{ij} - \sum_{k=1}^{p} G_{ik} F_{kj}) / S_{ij})^{2}$$

を最小にすることによって行われる。ここで, i はサンプル数, j は成分(解析の対象とした成分), k は 各因子に対応する。

使用した PMF モデルは米国環境保護庁のホームページで公開されていた EPA-PMF 1.1 (現在ホームページ "http://www.epa.gov/heasd/research/pmf.html"からダウンロードできるモデルは PMF 3.0 となっている) で、PMF モデルによる粒子の発生要素解析は、まず粒径サイズ (<PM_{1.0}、PM_{2.5-1.0}、PM_{10-2.5}、>PM₁₀)別に、次に全ての粒径サイズの粒子を対象に行った。解析に用いた成分は、OBC (Optical Black Carbon; 光学的元素状炭素成分)、Al、Si、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Cl-、NO₂-、Br-、NO₃-、PO4³⁻、SO4²⁻、Na⁺、NH₄+、K⁺、Mg²⁺及び Ca²⁺とした。なお、PM_{2.5-1.0}、PM_{10-2.5}、>PM₁₀ それぞれにおける PMF モデル 解析では、これら解析に用いた成分に Ti と Cr を加えた。PMF モデル解析では成分分析値(X_{ij}) とその分 析誤差(S_{ij}),予測される因子数(p)を PMF モデル(EPA PMF 1.1)に入力し、因子得点(G_{ik})と因 子負荷量(F_{kj})を求めた。抽出した因子は、因子数を 5~10 まで変化させて検討した結果,最適な結果 が得られた 5 とした。

3 結果と考察

3.1 大気環境中粒子状物質の元素及びイオン成分の分析

3.1.1 元素成分

2009年11月から2012年5月まで、1週間毎に捕集した大気中粒子状物質試料からは、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Hg及びPbの30元素が検出され、定量された。表1に、粒径別(<PM_{1.0}、PM_{2.5·1.0}、PM_{10·2.5}、>PM₁₀)に捕集した粒子状物質の分析結果を示した。いずれの粒径サイズにおいても、主要元素はNa、Mg、Al、Si、S、Cl、K、Ca、Fe及びZnの10元素であるが、これら主要元素の濃度範囲と平均濃度は粒径サイズによって異なっている。Na、Mg、Al、Cl及びFeの5元素はPM_{10·2.5}の粒径サイズの濃度が最も高く、次いで>PM_{1.0} となっている。Si と Ca は、PM_{10·2.5} と>PM_{1.0}に濃度差は殆どなく、粒径サイズの小さい PM_{2.5·1.0}の粒径サイズ で、粒径サイズが小さくなるにしたがって濃度は高くなっている。Zn では、PM_{2.5·1.0}の濃度が他の粒径サイズの濃度に比べて若干高い。K の濃度は、PM_{2.5·1.0}と PM_{10·2.5}が粒径サイズに比べて多少高くなっている。

図2は、粒径サイズ別に定量された30元素の濃度合計値を経時的に示したものである。経時的に大きな変化を示しているのは粒径サイズの大きい>PM₁₀とPM₁₀と PM₁₀-2.5 である。これらは他の粒径サイズよりも濃度は高い。粒径サイズ別に主要元素の経時変化を、図3~図6に示した。図3の>PM₁₀では、Si、Cl及びFeの経時変化が顕著にみられ、Na、S及びCaの経時変化も認められるが、他の元素の変化は小さい。PM₁₀-2.5では、Na、Si及びCl経時変化が顕著で、>PM₁₀ほどではないがFeの変化もみられる。PM_{2.5-1.0}ではSが際立っており、<PM₁₀になると定量された30元素の合計値の経時変化のパターンをSが支配している。

| 表1 | 1週間毎に粒径別に捕集した粒子状物質の元素分析結果 | $(\mu g/m^3)$ |
|----|---------------------------|---------------|

| | <pm1.0< th=""><th colspan="2">PM2.5-1.0</th><th colspan="2">PM10-2.5</th><th colspan="2">>PM10</th></pm1.0<> | | PM2.5-1.0 | | PM10-2.5 | | >PM10 | |
|---------|---|---------|----------------|------------|----------------|---------|----------------|---------|
| Element | Range | Mean | Range | Mean | Range | Mean | Range | Mean |
| Na | ND — 0.234 | 0.053 | 0.010 — 0.868 | 0.174 | 0.074 — 4.788 | 0.474 | 0.026 — 1.677 | 0.222 |
| Mg | ND — 0.179 | 0.025 | 0.006 - 0.288 | 0.062 | 0.027 — 0.768 | 0.137 | 0.020 — 0.440 | 0.090 |
| Al | ND — 0.608 | 0.032 | ND — 1.092 | 0.120 | 0.016 — 1.598 | 0.216 | 0.008 - 1.068 | 0.159 |
| Si | ND — 1.441 | 0.102 | ND — 0.674 | 0.148 | 0.018 — 2.855 | 0.480 | 0.031 — 3.179 | 0.418 |
| Р | ND — 0.099 | 0.008 | ND — 0.035 | 0.004 | ND — 0.042 | 0.006 | ND — 0.033 | 0.004 |
| S | 0.128 — 3.167 | 0.882 | 0.022 — 2.907 | 0.443 | 0.028 — 0.744 | 0.137 | 0.013 — 1.813 | 0.107 |
| Cl | ND — 0.203 | 0.021 | ND — 0.175 | 0.031 | 0.081 — 6.303 | 0.579 | 0.018 — 1.599 | 0.349 |
| K | 0.009 — 0.320 | 0.060 | 0.008 — 0.361 | 0.072 | 0.017 — 0.351 | 0.090 | 0.002 — 0.320 | 0.051 |
| Ca | 0.008 - 0.180 | 0.051 | 0.005 - 0.165 | 0.063 | 0.049 — 0.905 | 0.292 | 0.037 — 1.307 | 0.303 |
| Ti | Non determin | ation | ND — 0.040 | 0.006 | ND — 0.067 | 0.013 | <0.001 - 0.064 | 0.011 |
| V | Non determin | ation | ND — 0.003 | 0.001 | ND — 0.002 | < 0.001 | ND — 0.003 | < 0.001 |
| Cr | Non determin | ation | ND — 0.015 | 0.003 | <0.001 - 0.032 | 0.006 | ND — 0.086 | 0.008 |
| Mn | ND — 0.019 | 0.005 | 0.001 — 0.033 | 0.009 | 0.002 - 0.052 | 0.014 | 0.001 — 0.068 | 0.014 |
| Fe | 0.012 — 0.406 | 0.097 | 0.012 — 1.524 | 0.170 | 0.024 — 1.245 | 0.358 | 0.029 — 1.203 | 0.280 |
| Co | ND — 0.009 | 0.003 | ND — 0.004 | < 0.001 | ND — 0.008 | 0.001 | ND — 0.006 | 0.001 |
| Ni | ND — 0.009 | 0.001 | ND — 0.007 | 0.001 | ND — 0.012 | 0.001 | ND — 0.008 | 0.001 |
| Cu | ND — 0.017 | 0.003 | <0.001 — 0.016 | 0.002 | 0.001 — 0.017 | 0.004 | <0.001 - 0.013 | 0.002 |
| Zn | 0.006 - 0.156 | 0.031 | 0.006 - 0.267 | 0.058 | 0.004 - 0.141 | 0.031 | 0.002 — 0.115 | 0.020 |
| Ga | ND — 0.003 | < 0.001 | ND — 0.002 | < 0.001 | ND — 0.001 | < 0.001 | ND — 0.001 | < 0.001 |
| As | ND — 0.005 | 0.001 | ND — 0.004 | < 0.001 | ND — 0.003 | < 0.001 | ND — 0.003 | < 0.001 |
| Se | ND — 0.004 | 0.001 | ND — 0.002 | < 0.001 | ND — 0.003 | < 0.001 | ND — <0.001 | < 0.001 |
| Br | ND — 0.014 | 0.003 | ND — 0.010 | 0.002 | ND — 0.012 | 0.002 | <0.001 - 0.012 | 0.002 |
| Rb | ND — 0.007 | < 0.001 | ND — 0.001 | < 0.001 | ND — 0.007 | < 0.001 | ND — 0.002 | < 0.001 |
| Sr | ND — 0.010 | 0.001 | ND — 0.004 | 0.001 | ND — 0.007 | 0.002 | ND — 0.005 | 0.001 |
| Y | ND — 0.007 | < 0.001 | ND — 0.002 | < 0.001 | ND — 0.003 | < 0.001 | ND — 0.002 | < 0.001 |
| Zr | ND — 0.035 | 0.001 | ND — 0.002 | < 0.001 | ND — 0.003 | 0.001 | ND — 0.003 | < 0.001 |
| Nb | ND — 0.025 | 0.002 | ND — 0.002 | $<\!0.001$ | ND — 0.001 | < 0.001 | ND — 0.001 | < 0.001 |
| Mo | ND — 0.030 | 0.004 | ND — 0.004 | < 0.001 | ND — 0.008 | 0.001 | ND — 0.002 | < 0.001 |
| Hg | ND — 0.006 | 0.001 | ND — 0.002 | < 0.001 | ND — 0.008 | 0.001 | ND — 0.010 | 0.001 |
| Pb | ND — 0.035 | 0.008 | 0.001 — 0.092 | 0.010 | 0.001 — 0.055 | 0.007 | <0.001 — 0.047 | 0.007 |

ND:不検出; Non-determination:定量不能; Mean(平均値)の算出に当たって, NDはゼロとして取り扱った。



図2 元素成分の粒径サイズ別経時変化



図3 >PM₁₀における主要元素の経時変化



図4 PM_{10-2.5}における主要元素の経時変化







図6 <PM_{1.0}における主要元素の経時変化

3.1.2 イオン成分

2009 年 11 月から 2012 年 5 月まで、1 週間毎に粒径別(<PM_{1.0}、PM_{2.5^{-1.0}}、PM_{10^{-2.5}}、>PM₁₀)に捕集した 大気中粒子状物質試料のイオン成分(陰イオンは F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻及び SO₄²⁻、陽イオン は Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺及び Ca²⁺)分析結果を、表 2 に示した。主体イオン成分は、PM_{10^{-2.5}}と>PM₁₀ で は Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺及び Ca²⁺、<PM_{1.0} と PM_{2.5^{-1.0}} では NO₃⁻、SO₄²⁻及び NH₄⁺となっている。

 SO_4^{2-} と NH₄⁺は粒径サイズが小さくなるにしたがって高い値を示している。NO₃⁻と SO₄²⁻に注目してみ てみると、PM_{10-2.5}の粒子では NO₃⁻、PM_{2.5}以下の粒子では SO₄²⁻であった。このように粒径サイズによっ てイオン成分が異なることは、粒径サイズにより形成している粒子の発生源或いは生成過程が異なることを 示唆していると考えられる。

表2 週間毎に粒径別に捕集した粒子状物質のイオン成分分析結果(µg/m³)

| Ion | <pm1.0< th=""><th colspan="2">PM2.5-1.0</th><th colspan="2">PM10-2.5</th><th colspan="2">>PM10</th></pm1.0<> | | PM2.5-1.0 | | PM10-2.5 | | >PM10 | |
|------------------------------|---|-------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|
| | Range | Mean | Range | Mean | Range | Mean | Range | Mean |
| F | ND — 0.027 | 0.002 | ND — 0.019 | 0.003 | ND — 0.091 | 0.008 | ND — 0.165 | 0.007 |
| СГ | 0.005 - 0.278 | 0.046 | 0.002 — 0.730 | 0.058 | 0.084 — 2.570 | 0.561 | 0.048 — 0.993 | 0.299 |
| NO_2^- | ND — 0.883 | 0.095 | ND — 0.085 | 0.006 | ND — 0.054 | 0.006 | ND — 0.077 | 0.006 |
| Br^- | ND — 0.007 | 0.001 | ND — 0.002 | < 0.001 | ND — 0.003 | < 0.001 | ND — 0.005 | < 0.001 |
| NO ₃ ⁻ | 0.050 — 2.935 | 0.553 | 0.029 — 1.889 | 0.365 | 0.327 — 4.334 | 1.249 | 0.061 — 1.063 | 0.386 |
| PO_4^{3-} | ND — 0.023 | 0.004 | ND — 0.011 | 0.002 | ND — 0.022 | 0.003 | ND — 0.015 | 0.002 |
| $\mathbf{SO_4}^{2-}$ | 0.351 — 10.01 | 2.887 | 0.092 — 3.478 | 0.859 | 0.130 — 2.266 | 0.397 | 0.060 - 0.562 | 0.200 |
| Na^+ | 0.014 — 0.143 | 0.040 | 0.025 — 0.843 | 0.111 | 0.124 — 1.623 | 0.527 | 0.029 — 0.633 | 0.194 |
| ${\rm NH_4}^+$ | 0.155 — 2.750 | 1.044 | ND — 1.137 | 0.226 | ND — 0.502 | 0.032 | ND — 0.043 | 0.010 |
| \mathbf{K}^+ | ND — 0.208 | 0.075 | ND — 0.172 | 0.027 | ND — 0.090 | 0.034 | ND — 0.207 | 0.011 |
| Mg^+ | ND — 0.025 | 0.006 | 0.009 — 0.183 | 0.028 | ND — 0.247 | 0.100 | 0.015 — 0.126 | 0.053 |
| Ca ²⁺ | ND — 0.282 | 0.090 | 0.017 — 0.760 | 0.104 | 0.107 — 2.995 | 0.423 | 0.107 — 1.320 | 0.479 |

ND:不検出;Mean(平均値)の算出に当たって、NDはゼロとして取り扱った。



図7 イオン成分の粒径サイズ別経時変化



図 7 は、粒径サイズ別にイオン成分の濃度合計値を経時的に示したものである。経時的に大きな変化を示しているのは<PM1.0 と PM10-2.5 である。これらは他の粒径サイズよりも濃度は高い。







粒径サイズ別にイオン成分の経時変化を、図 8~図 11 に示した。>PM₁₀ では、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺ 及び Ca²⁺に経時変化がみられ、特に Cl⁻、NO₃⁻及び Ca²⁺の変化が顕著である。PM_{10-2.5}では Cl⁻、NO₃⁻及び Na⁺となっている。PM_{2.5-1.0} と<PM_{1.0}では NO₃⁻、SO₄²⁻及び NH₄+であるが、SO₄²⁻が際立っておりイオン成分の濃度合計値の大半を占めている。



図 10 PM_{2.5-1.0} におけるイオン成分の経時変化



図 11 <PM_{1.0} におけるイオン成分の経時変化

3.1.3 自動測定機による PM₁₀、PM_{2.5}、OBC と元素及びイオン成分の経時変化

大気粒子状物質を捕集している地点には、PM₁₀、PM₂₅及び OBC(Optical Black Carbon;光学的元素状 炭素成分)について連続的に1時間値を計測する自動測定機(SPM-613D, KIMOTO)が設置されている。 粒子状物質の捕集間隔に合わせて PM₁₀、PM₂₅及び OBC の1時間値を平均し、PM₁₀、PM₂₅に相当する元 素とイオン成分ともに経時的な変化を示したのが、図13と図14である。PM₁₀の元素とイオン成分は<PM_{1.0}、

PM_{2.5·1.0}、PM_{10·2.5}の合計値, PM_{2.5}は<PM_{1.0}、 PM_{2.5·1.0}の合計値である。

PM₁₀に占める元素とイオン成分の割合は 平均値で 17.2%と 29.8%、OBC は 1.6%と なっていた。PM_{2.5}では元素は 13.5%、イオ ン成分は 31.3%, OBC は 2.5%である。PM₁₀ と PM_{2.5}の質量経時変化をみると、PM₁₀では 黄砂観測日を含んでいるときにはスパイク ピークのような急激な濃度上昇がみられた。 しかし、PM_{2.5}では PM₁₀のようなスパイクピ ークはみられず、黄砂の影響は受けていない と考えられる。図 12 に、PM_{2.5} と PM₁₀の質 量比較を示した。通常日の PM₁₀/PM_{2.5} 比よ りも、黄砂観測日(■)の PM₁₀/PM_{2.5} 比が 高くなっており、黄砂によって PM₁₀が高く なることが伺える。



図 12 PM_{2.5} と PM₁₀ の質量比較



図 13 PM₁₀の質量、元素及びイオン成分と OBC の経時変化



図 14 PM2.5の質量、元素及びイオン成分と OBC の経時変化

3.2 大気環境中粒子状物質を形成している粒子の発生要素解析

3.2.1 全ての粒径サイズの粒子を対象とした PMF モデル解析

全ての粒径サイズの粒子を対象に PMF モデル解析で得られた 5 つの因子負荷量を表 3 に示した。表 3 に 示した因子負荷量の成分組成プロファイルから、因子 1 (Factor 1) は OBC、Fe、Cu、Zn、Pb 及び SO₄²⁻ の負荷が大きいことから燃焼由来粒子、因子 2 (Factor 2) は Al、Si 及び Fe が主体であることから土壌由来 粒子、因子 3 (Factor 3) は Cl⁻、NO₃⁻及び Na⁺が主体であることから海塩粒子に硝酸イオン系粒子が加わ っていると解釈される。因子 4 (Factor 4) は OBC と Ca の負荷が際立っていることからカルシュームを主 体とした粗大粒子、因子 5 (Factor 5) は OBC と NO₃⁻、SO₄²⁻及び NH₄⁺が主体であることから二次生成粒 子と解釈される。PMF モデル解析で抽出された因子 1~因子 5 の合計値は、解析に用いたデータの合計値の 95%以上となっていることから、因子の抽出は十分であると判断される。

図 15~図 18 には、各因子における寄与濃度を経時的に示した。>PM₁₀では、因子 2 の土壌由来粒子と因子 4 のカルシュームを主体とした粗大粒子で全体の 70%以上を占めるときもみられる。PM_{10・2.5}では、因子 2 と因子 3 の海塩粒子+硝酸イオン系粒子で、全体の 70%以上を占めている。PM_{2.5・1.0}では、全体に占める因子 1 と因子 5 の二次生成粒子の割合が大きい。<PM_{1.0}では、因子 5 が大半を占めている。

なお、粒径サイズごとの PMF モデル解析では、<PM_{1.0} は因子 1~因子 5 の全てが硫酸アンモニウム系粒子となっており、PM_{2.5-1.0}では因子 1 は硫酸イオン粒子、因子 2 は硝酸塩粒子と海塩粒子、因子 3 は燃焼由 来粒子、因子 4 は硫酸アンモニウム系粒子、因子 5 は硫酸塩粒子となっている。PM_{10-2.5}では、因子 1 は土壌 由来粒子と硝酸イオン粒子、因子 2 は海塩粒子と硫酸・硝酸塩粒子、因子 3 は海塩粒子と硝酸塩粒子を含ん だ黄砂由来粒子、因子 4 は硫酸・硝酸塩粒子、因子 5 は海塩粒子と二次生成粒子と解釈される。>PM₁₀では、 因子 1 は土壌由来粒子、因子 2 は海塩粒子と黄砂由来粒子、因子 3 は海塩粒子と硫酸・硝酸イオン粒子、因 子 4 は燃焼由来粒子と硫酸・硝酸イオン粒子、因子 5 は硫酸・硝酸カルシューム系粒子となっている。

| | 因子1 | 因子2 | 因子3 | 因子4 | 因子5 |
|----------------------|---------------|--------|--------|---------------|---------------|
| OBC | 0.1426 | 0.0000 | 0.0254 | 0.1527 | <u>0.1139</u> |
| Al | 0.0152 | 0.0944 | 0.0047 | 0.0000 | 0.0000 |
| Si | 0.0089 | 0.2365 | 0.0090 | 0.0086 | 0.0104 |
| Mn | 0.0041 | 0.0031 | 0.0002 | 0.0022 | 0.0009 |
| Fe | 0.0607 | 0.1073 | 0.0106 | 0.0113 | 0.0085 |
| Ni | 0.0002 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| Cu | <u>0.0015</u> | 0.0000 | 0.0005 | 0.0000 | 0.0003 |
| Zn | 0.0247 | 0.0027 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0038 |
| Pb | 0.0043 | 0.0003 | 0.0000 | 0.0015 | 0.0018 |
| F^- | 0.0007 | 0.0000 | 0.0003 | 0.0029 | 0.0005 |
| СГ | 0.0000 | 0.0121 | 0.1757 | 0.0162 | 0.0064 |
| NO_2^{-} | 0.0008 | 0.0000 | 0.0004 | 0.0009 | 0.0028 |
| Br^- | 0.0000 | 0.0000 | 0.0001 | 0.0000 | 0.0004 |
| NO_3^- | 0.0178 | 0.0463 | 0.2673 | 0.0087 | 0.0629 |
| PO_4^{3-} | 0.0005 | 0.0004 | 0.0002 | 0.0012 | 0.0013 |
| $\mathrm{SO_4}^{2-}$ | 0.0973 | 0.0006 | 0.0506 | 0.0396 | 0.7230 |
| Na^+ | 0.0313 | 0.0000 | 0.1740 | 0.0000 | 0.0028 |
| $\mathrm{NH_4}^+$ | 0.0034 | 0.0036 | 0.0000 | 0.0000 | 0.3022 |
| \mathbf{K}^+ | 0.0041 | 0.0013 | 0.0072 | 0.0003 | 0.0198 |
| Mg^+ | 0.0065 | 0.0011 | 0.0253 | 0.0119 | 0.0000 |
| Ca ²⁺ | 0.0000 | 0.0073 | 0.0000 | <u>0.2428</u> | 0.0143 |

表3 因子負荷量(µg/m³)



図 15 >PM₁₀における各因子の寄与濃度の経時変化



図 16 PM_{10・2.5}における各因子の寄与濃度の経時変化



図 17 PM_{2.5-1.0}における各因子の寄与濃度の経時変化



図18 <PM_{1.0}における各因子の寄与濃度の経時変化

3.2.2 自動測定機による PM₁₀、PM_{2.5} 及び各因子寄与濃度の経時変化

図 19 に PM₁₀、図 20 には PM_{2.5}の質量と各因子の寄与濃度を経時的に示した。PM₁₀における各因子の寄 与濃度は、<PM_{1.0}、PM_{2.5-1.0}、PM_{10-2.5}の各因子寄与濃度の合計値である PM_{2.5}は<PM_{1.0}、PM_{2.5-1.0}の合計値 である。

PM₁₀における各因子の寄与濃度の経時変化をみると、因子1の燃焼由来粒子、因子2の土壌由来粒子、因子3の海塩粒子+硝酸イオン系粒子を加えた値は、因子5の二次生成粒子の値とほほ同じか、やや低い値となっている。PM_{2.5}は因子5の値が際立って高い。PM₁₀、PM_{2.5}とも因子1~因子5の合計値は質量に対して、 30~40%となっている。因子合計値はPMFモデル解析に用いたデータの合計値の95%以上であることから、 質量と因子合計値の乖離はPMFモデル解析に用いられていない有機炭素、無機炭素に起因することが大きい と考えられる。



図 19 PM₁₀の質量と各因子寄与濃度の経時変化



図 20 PM2.5の質量と各因子寄与濃度の経時変化

4 まとめ

- 1) 黄砂の影響を明らかに受けているとみられる粒子は PM_{2.5}以上であった。また、海塩粒子の影響を受け ているのも PM_{2.5}以上であった。したがって、黄砂影響と自然的要因の影響は PM_{2.5}以上の粗大粒子に 限定されると考えられた。
- 2) 元素組成に関しては、主要元素は Na、Mg、Al、Si、S、Cl、K、Ca、Fe および Zn の 10 元素であった。粒子サイズが小さくなるにしたがって、 Na、Mg、Al、Si、Cl、K、Ca の値は低下し、これに対して S と Zn の値は高くなる傾向がみられた。
- イオン成分に関しては、PM_{10-2.5}では NO₃、PM_{2.5}以下では SO₄²が主体であった。NH₄+の挙動は SO₄² と同じであるが、NO₃は異なっていた。このように粒径サイズによって粒子成分が異なることは、粒 径サイズにより形成している粒子の発生源或いは生成過程が異なることを示唆していると考えられた。 NO₃⁻が PM_{2.5}以上の粗大粒子側に多い要因としては、海塩中の NaCl と HNO₃が反応して、NaNO₃ が生成した可能性も考えられる。
- 4) PMF モデル解析では5因子を抽出した。因子1は燃焼由来粒子、因子2は土壌由来粒子、因子3は海 塩粒子に硝酸イオン系粒子が加わっていると解釈された。因子4はカルシュームを主体とした粗大粒 子、因子5は二次生成粒子と解釈された。
- 5) PM₁₀は因子1の燃焼由来粒子、因子2の土壌由来粒子、因子3の海塩粒子に硝酸イオン系粒子が加わった粒子、因子4のカルシュームを主体とした粗大粒子、因子5の二次生成粒子により形成されているが、因子5は他の因子に比べて寄与率が高い。
- 6) PM2.5 は因子 5 の二次生成粒子が主体で、それに因子 1 の燃焼由来粒子が加わり、因子 2~因子 4 の粒子の寄与は小さい。

本研究では、大気中粒子状物質のイオン成分及び元素組成を粒径サイズ別に、1 週間毎に長期連続測定を 行い、粒子状物質の成分特徴を明らかにし、主要な発生源を特定して、それらの発生源寄与を推定したこと は、わが国における PM_{2.5}の低減施策を構築する上で重要な知見であると考える。

謝辞

本研究は環境省・環境研究総合推進費(課題番号:C-1005)の支援を受けて実施した。

参考文献

- 1) U.S. EPA.(2009) Integrated Science Assessment for Particulate Matter (Final Report). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-08/139F.
- 2) Babin SM, Burkom HS, Holtry RS, Tabernero NR, Stokes LD, Davies-Cole JO, DeHaan K, Lee DH. (2007) Pediatric patient asthma-related emergency department visits and admissions in Washington, DC, from 2001-2004, and associations with air quality, socio-economic status and age group. *Environ Health*, 6, 9.
- 3) Halonen JI, Lanki T, Yli-Tuomi T, Kulmala M, Tiittanen P, Pekkanen J. (2008) Urban air pollution, and asthma and COPD hospital emergency room visits. *Thorax*, **63**, 635-641.
- 4) Sera K, Yanagisawa T, Tsunoda H, Hutatukawa S, Saitoh Y, Suzuki S, Orihara H. (1992) Bio-PIXE at the Takizawa facility (Bio-PIXE with a baby cyclotron), *Int J PIXE*, **2**, 325-330.
- 5) Sera K, Futatsugawa S, Saitoh K. (1997) Method of quantitative analysis making use of bromine in a Nuclepore filter, *Int J PIXE*, **7**, 71-85.
- 6) Saitoh K, Sera K, Shimomura K.(2003) PIXE analysis of NIST urban particulate collected on a polycarbonate membrane filter, *Int J PIXE*, **13**, 141-147.
- 7) Saitoh K, Sera K. (2005) Examination of quantitative accuracy of PIXE analysis for atmospheric aerosol particle samples: PIXE analysis of NIST air particulate on filter media, *Int J PIXE*, 15, 59-63.
- 8) Saitoh K, Imaseki H, Yukawa M.(2004) Attempt at in-air PIXE analysis of spot sample on a filter-tape mounted in an automated beta-ray absorption mass monitor, *Int J PIXE*, **14**, 43-48.
- 9) Saitoh K, Sera K, Imaseki H, Shinohara M, Fujiwara M. (2006) PIXE analysis of spot samples on new type of PTFE ultra-membrane filter-tape mounted in an automated beta-ray absorption mass monitor, *Int J PIXE*, 16, 95-101.

Physicochemical characterization and size-resolved source apportionment

of airborne particles in Himeji City

K. Saitoh¹, M. Shima², Y. Yoda², R. Nakatsubo³, D. Tsunetomo⁴, T. Hiraki³ and K. Sera⁵

¹Eco Analysis Corporation 84 Takeda-kitamitsugui-cho, Fushimi-ku, Kyoto 612-8429, Japan Present affiliation: Fujitsu Quality Laboratory Environment Center Ltd. 2281 Washidu, Kosai, Shizuoka 431-0431, Japan

> ²Hyogo College of Medicine 1-1 Mukogawa-cho, Nishinomiya, Hyogo 663-8501, Japan

³Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences 3-1-27 Yukihira-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

⁴Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences 3-1-27 Yukihira-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan Present affiliation: Nakaharima District Administration Office, Hyogo Prefectural Government 1-98 Hojou, Himeji, Hyogo 670-0947, Japan

> ⁵Cyclotron Research Center, Iwate Medical University 348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

Abstract

As a part that, an epidemiological study on the effects of chemical composition of airborne particulate matter (PM) and ozone on asthma attacks, we carried out size-resolved sampling of PM in Himeji City, and elemental and ionic composition analyses of the PM sample. Size-resolved PM was collected using a 3-stage NLAS impactor (Tokyo Dylec Co., Ltd.; particle cut size at sampling stages was 10, 2.5 and 1.0 μ m for a flow rate of 3 L/min) with a 1 week sampling interval, and the PM sample were determined by PIXE and ion chromatography analysis, respectively. In addition, sources analysis of the PM was performed by Positive Matrix Factorization (PMF) model using analytical data. The research results are important for the physicochemical characterization of PM in atmosphere, enabling evaluation of various PM emission sources and atmospheric processes.

The present research has been supported by the Environmental Research and Technology Development Fund (Grant No. C-1005) from the Ministry of the Environment, Japan.