

大気中浮遊粒子の粒径別個数濃度及び金属濃度調査

齋藤 育江^a, 大貫 文^a, 保坂 三継^a, 小縣 昭夫^b, 中江 大^b

大気中浮遊粒子の動態調査を目的として、粒径7 nm～10 μmの粒子を粒径により12区分し、1年間の個数濃度測定及び粒子採取を行った。採取した粒子は、18種の金属成分について粒径別の濃度を測定した。粒子個数濃度の測定結果では、全粒径合計の年間平均値は14,000個/cm³であり、その75%は粒径が100 nm以下のナノ粒子であった。季節別では、粒子個数濃度は夏期に低く、冬期に高い傾向がみられた。しかし、夏期には日中13時半頃にナノ粒子が増加する日内変動がみられ、その変化が気温やオキシダント濃度と有意な正の相関を示したことから、夏期のナノ粒子増加は光化学スモッグの発生に関連するものと考えられた。粒子中の金属測定は、マイクロウェーブ加熱分解/ICP-MS分析により行った。測定の結果、年間を通して毎月共通の粒径分布を示す金属が多いことが判明し、これらの粒径分布及び毎月の濃度変動より金属相互の関連を解析し、発生源を推定した。その結果、1 μm以上の粒径に分布する金属の多くは主に土壌、1 μm未満の粒子に分布する金属の多くは主にごみ焼却飛灰の寄与が大きいと推察された。検出された金属の年間平均値を粒径に基づいて比較すると、検出される主な金属が粒径により異なっており、粒径1 μm以上の粒子ではFe, Ca, Mg, 粒径0.3 μm～0.8 μmの粒子ではK, Ca, Zn, 粒径0.2 μm以下の粒子ではCaが主に検出された。

キーワード：浮遊粒子, ナノ粒子, 個数濃度, 粒径分布, 金属, 季節変動, 日内変動, 電子式低圧インパクター

はじめに

2009年9月に、PM2.5と呼ばれる粒径2.5 μm以下の小さな粒子について、環境基準が定められた¹⁾。粒径の小さな粒子は、大きな粒子に比べて肺の奥まで入りやすく健康影響が大きいと考えられている²⁾。PM2.5の基準値は、年平均値15 μg/m³以下かつ1日平均35 μg/m³以下であるが¹⁾、都内大気中のPM2.5は年平均値で約20 μg/m³と報告されており、環境基準を超えている³⁾。

PM2.5の発生源としては、自動車や工場から排出される粒子に加え、窒素酸化物などのガス状物質が大気中で化学反応し、二次粒子と呼ばれる粒子状物質を生成する機構が知られている⁴⁾。また、近年大気中には粒径が0.1 μmよりも小さい極微小粒子（ナノ粒子）が存在することが明らかとなり⁵⁾、その由来や動態について関心が高まっている。

そこで本研究では、大気中浮遊粒子の動態を調べることを目的として、PM2.5や更に細かいナノ粒子についての情報を得るために、粒径7 nm～10 μmの粒子について、電子式低圧インパクター（Electrical Low Pressure Impactor, 以下、ELPI）を用いて1年間の大気測定を行った。ELPIは大気を吸引し、粒子を粒径別に12段階に区分して、フィルター上に捕集する装置であるが、空気吸入口付近で粒子に荷電を与える機能を有しており、粒子がフィルターに到達した際に生じる電気信号を感知して、粒子の個数を計測することが可能である。本研究では、1年間を通して得られた粒子状物質の個数濃度データについて、測定期間中の一般環境大気測定局データ等を用い、大気汚染物質との関連について解析を行った。また、捕集した粒子状物質中の成

分について情報を得るため、粒子中の金属測定方法を検討し、18種の金属について粒径別の濃度を測定した結果について報告する。

実験方法

1. 試薬

トルエン 残留農薬・PCB試験用 和光純薬工業製, 硝酸 有害金属測定用 和光純薬工業製, フッ化水素酸 特級 和光純薬工業製, 塩酸 有害金属測定用 和光純薬工業製, ICP-MSクオリティコントロールサンプル2 ICP用25成分含有 10 mg/L 関東化学製, 酸化チタンナノパウダー 99.5% ルチル型 アルドリッチ製。

2. 装置

電子式低圧インパクター Electrical Low Pressure Impactor DEKATI製, マイクロウェーブ分解装置 MARS5 CEM Corporation製, 誘導結合プラズマ質量分析装置（以下、ICP-MS）HP4500 アジレント製

3. 大気中浮遊粒子の個数濃度測定及び採取

東京都新宿区の東京都健康安全研究センター別館（5階建ビル）の屋上（地上22 m）にELPIを設置し、浮遊粒子状物質の測定及び採取を行った。期間は2008年7月～2009年6月（2008年11月は欠測）。各月後半の14日間、連続して10 L/minの流速で空気を採取した（空気量 約200 m³）。個数濃度の測定は1分ごとに行った。粒径別12区分の粒径範囲は、小さい方から順にNo.1：0.007～0.028 μm（平均

^a 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部環境衛生研究科
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

^b 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

0.021 μm), No.2 : 0.028~0.055 μm (平均0.039 μm), No.3 : 0.055~0.094 μm (平均0.072 μm), No.4 : 0.094~0.16 μm (平均0.121 μm), No.5 : 0.16~0.26 μm (平均0.203 μm), No.6 : 0.26~0.38 μm (平均0.317 μm), No.7 : 0.38~0.61 μm (平均0.485 μm), No.8 : 0.61~0.95 μm (平均0.765 μm), No.9 : 0.95~1.6 μm (平均1.23 μm), No.10 : 1.6~2.4 μm (平均1.96 μm), No.11 : 2.4~4.0 μm (平均3.10 μm), No.12 : 4.0~10 μm (平均6.31 μm) であった。なお、採取に用いたフィルターは、No.1はテフロンフィルター (直径47 mm, PALL製), No.2~No.12はグリース付アルミフィルター (直径25 mm, DEKATI製) であった。

得られた個数濃度測定値 (個/cm³) については、月別変動、日内変動等を明らかにするために集計を行い、国設新宿測定局において計測された温湿度や大気汚染物質濃度との関連について解析を行った。

4. 大気中浮遊粒子の金属濃度測定

1) 金属測定法の検討

ELPIにより捕集した粒子状物質について、マイクロウェーブ加熱分解/ICP-MS分析による金属測定方法を検討した。ICP-MS分析における測定対象金属は、マグネシウム (以下, Mg), カリウム (以下, K), カルシウム (以下, Ca), チタン (以下, Ti), バナジウム (以下, V), クロム (以下, Cr), マンガン (以下, Mn), 鉄 (以下, Fe), ニッケル (以下, Ni), 銅 (以下, Cu), 亜鉛 (以下, Zn), ヒ素 (以下, As), モリブデン (以下, Mo), カドミウム (以下, Cd), アンチモン (以下, Sb), 白金 (以下, Pt), 金 (以下, Au), 鉛 (以下, Pb) の18成分とした。なお粒子捕集フィルターのうち、No.1区分以外はアルミ製であるため、アルミニウムは測定対象から除外した。

捕集フィルターのうち、アルミフィルターについては、フィルター上の粒子状物質を、1/4にカットしたテフロンフィルター (直径25 mm, 東京ダイレック製) で拭取り、拭取ったテフロンフィルターを試料とした。拭取りによる回収率を求めめるため、チタンナノパウダー0.5 mgをフィルター上に広げ、テフロンフィルターで拭取り、マイクロウェーブ加熱分解/ICP-MS分析により回収試験を行った (n=3)。

次に、酸処理によるテフロンフィルターからの各金属の回収率を求めめるため、標準溶液をフィルター上で乾固し、測定対象金属をフィルターに固着させたものを試料として検討を行った。マイクロウェーブによる加熱分解は、環境省のマニュアル⁶⁾に従い、圧力容器にテフロンフィルター、フッ化水素酸3 mL及び硝酸5 mLを加えて分解を行った。次に、圧力容器内の試料をフィルターごと50 mLのテフロンビーカーに移し、ホットプレートにより200°Cで乾固した。測定対象金属のうち、白金及び金は王水 (塩酸:硝酸=3:1) にのみ溶解することから、乾固物に塩酸3 mL及び硝酸1 mLを加えて、再度200°Cで加熱し、途中でフィルターを取り出して0.2 mLまで濃縮した。次にこれを10%硝

酸溶液を用いて5 mLにメスアップし、ICP-MSにより分析した (n=3)。

2) 大気浮遊粒子中の金属測定

大気を捕集したフィルターのうち、テフロンフィルターは半分は切断後、1枚分をマイクロウェーブ用の加圧容器 (テフロン製) に入れた。アルミフィルターについては、トルエン1滴を滴下した後、1/4にカットしたテフロンフィルター (直径25 mm, 東京ダイレック製) でアルミ表面の粒子状物質を拭き取り、拭き取ったテフロンフィルターを加圧容器に入れた。次に加圧容器にフッ化水素酸3 mL、硝酸5 mLを加え、環境省のマニュアル⁶⁾に従いマイクロウェーブで加熱分解した。室温で約1時間放冷後、加圧容器の内容物を50 mLのテフロンビーカーに移し、フィルターを入れたまま、ホットプレート (200°C) 上で乾固した。乾固後のビーカーは室温まで放冷した後、塩酸3 mL、硝酸1 mLを加えて再度ホットプレート上で加熱し、液体が半量程度まで減少したところでフィルターを取り出し、さらに加熱を続けて0.2 mLまで濃縮した。次に、10%硝酸を用いてテフロンビーカー内の溶液をポリプロピレン製試験管に移し、試験管の目盛りで5 mLに合わせ、ICP-MSの分析用試料とした。ICP-MSにおける各金属の測定質量数及び定量下限値をTable 1に示す。定量は絶対検量線法により行い、未使用フィルターを用いたブランク値の3倍及び吸引空気量 (200 m³) より定量下限値 (ng/m³) を算出した。

なお、金属測定の際に酸を入れて使用する器具はテフロン製またはポリプロピレン製とし、10%硝酸に一晩浸漬後、

Table 1. ICP-MS Parameters and Limit of Quantification for Metal Analysis in Airborne Particle Matter

Element	m/z	Limit of Quantification (ng/m ³)
Mg	24	2.5
K	39	12.0
Ca	43	8.0
Ti	47	1.5
V	51	0.10
Cr	53	4.0
Mn	55	0.40
Fe	56	25.0
Ni	60	3.0
Cu	63	0.20
Zn	66	1.2
As	75	0.03
Mo	95	0.40
Cd	111	0.01
Sb	121	0.03
Pt	195	0.05
Au	197	0.01
Pb	208	0.30

超純水ですすぎ、風乾したものを使用した。

結 果

1. 大気中浮遊粒子の個数濃度測定結果

1) 年間平均値

大気中浮遊粒子の測定結果より、全粒径合計の個数濃度年間平均値は14,000個/cm³であった。これを粒径別に見ると、最も個数濃度が高かったのは、区分No.1の6,500個/cm³、次いでNo.2の2,400個/cm³及びNo.3の1,500個/cm³が上位を占めていた。以下、粒径別の個数濃度年間平均値は、No.4 1,300個/cm³、No.5 790個/cm³、No.6 1,100個/cm³、No.7 220個/cm³、No.8 50個/cm³、No.9 8個/cm³、No.10 15個/cm³、No.11 32個/cm³、No.12 12個/cm³であった。このうちNo.1~No.3の区分は、粒径が100 nm以下のナノ粒子に相当し、3区分の合計は全体の75%を占めていた。

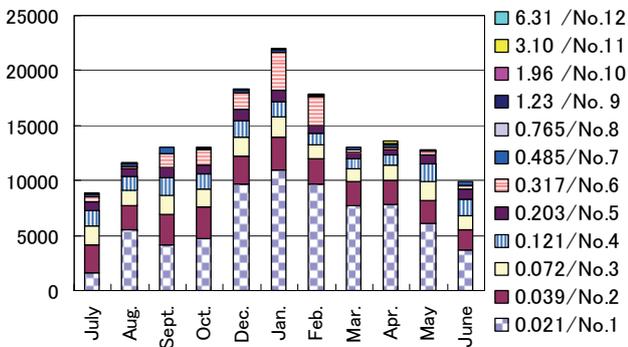


Fig.1 Monthly Variation of Airborne Particle Matter Concentration in the Period of July 2008 - June 2009

2) 月間平均値

測定月別の粒径別個数濃度平均値をFig.1に示す。大気中浮遊粒子は、夏期に少なく冬期に多い季節変動が観察された。粒径別では、7月を除き、No.1区分の粒子が最も多かった。また、秋・冬期(9月~2月)にはNo.1区分に加えて、No.6区分の粒子が増加する傾向が見られた。

こうした個数濃度の変動が、どのような要因によるものかを推定するため、月別の個数濃度平均値について、気温、湿度等の気象要素及び大気汚染物質濃度の月間平均値を用いて相関分析(t検定)を行った。なお、解析には、個数濃度月間平均値がすべての月で10個/m³を上回ったNo.1~No.8区分の粒径を用いた。結果をTable 2に示す。個数濃度の最も多かったNo.1区分については、気温及び相対湿度との間に有意な負の相関が見られ、温湿度が低くなるにつれて、粒子が増加する傾向が見られた。また、No.5区分については、一酸化窒素(以下、NO)、二酸化窒素(以下、NO₂)及び非メタン炭化水素(以下、non-CH₃)濃度との間に有意な正の相関がみられ、風速及びオキシダント(以下、Ox)濃度との間に有意な負の相関がみられた。したがって、No.5区分の粒子は、風や日射が弱く、工場や自動車排出ガスからの大気汚染物質が高濃度になる条件で、生成が促される粒子であると考えられた。

3) 日間平均値

測定開始後1日ごとに個数濃度の平均値を算出し、その変動について解析した。全粒径合計の日間平均値の変動をFig.2に示す。図中の線は、上限が最大値、下限が最小値を表し、線上の点は平均値を表す。各月ともに測定日より個数濃度の変動が見られ、最大値/最小値比は1.5~4.4であった。このうち、最大値/最小値比が最も大きかったのは7月であり、これを粒径別に見ると、No.1区分の個数濃度で変動幅が最も大きく、他の粒径区分では変動係数(以

Table 2 Correlation between Monthly Average Variation of Number Concentration, Meteorological Element and Air Pollutants Level Classified by Particle Diameter.

Diameter(μm)	0.021	0.039	0.072	0.121	0.203	0.317	0.485	0.765
Stage No.	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
Temperature	-0.940**	-0.280	0.098	0.402	-0.090	-0.680*	0.479	-0.337
Relative Humidity	-0.786**	-0.205	0.146	0.552	0.148	-0.460	0.536	-0.177
Wind Velocity	0.144	-0.526	-0.500	-0.551	-0.609*	-0.438	-0.325	-0.383
SO ₂	-0.061	-0.289	0.163	0.062	-0.029	-0.118	-0.341	0.182
Ox	-0.163	-0.658*	-0.389	-0.425	-0.690*	-0.601	-0.294	-0.477
NO	0.592	0.561	0.390	0.228	0.680*	0.625*	0.086	0.506
NO ₂	0.215	0.589	0.649*	0.608*	0.921**	0.628*	0.100	0.803**
SPM	-0.685*	-0.215	0.247	0.409	0.268	-0.246	0.094	0.437
CH ₃	0.822**	0.228	-0.003	0.007	0.385	0.699	-0.204	0.436
non-CH ₃	0.176	0.622*	0.571	0.443	0.728*	0.451	-0.006	0.546

SO₂: Sulfur Dioxide, Ox: Oxidant, NO: Nitric Oxide, NO₂: Nitrogen Dioxide, SPM: Suspended Particulate Matter, CH₃: Methane, non-CH₃: non- Methane Organic Compounds, *: p<0.05, **: p<0.01

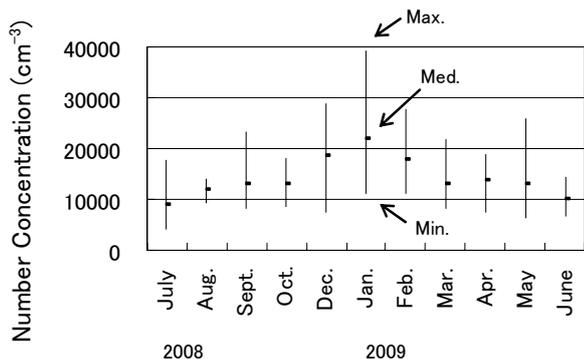


Fig.2 Variation of Daily Average Concentration of Airborne Particle Matter During 14-days Measurement in Every Month

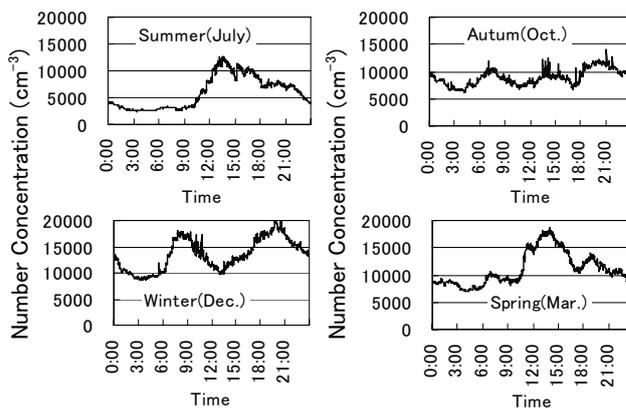


Fig.3 Diurnal Variation of Airborne Particle Matter Concentration

Table 3 Correlation between Daily Average Variation of Total Number Concentration, Meteorological Element and Air Pollutants Level Classified by Measured Month

Month	July	Aug.	Sept.	Oct.	Dec.	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	May	June
Temp.	0.342	0.228	-0.236	0.062	0.134	0.074	0.041	0.255	0.538*	0.662**	-0.134
Relative Humidity	0.066	0.029	0.411	0.388	0.173	0.118	0.090	0.386	0.081	-0.758**	-0.081
Wind Velocity	0.567*	-0.058	-0.477	0.038	-0.404	0.207	0.066	-0.215	-0.101	0.175	-0.232
SO ₂	0.575*	0.230	0.014	0.099	0.115	0.358	0.372	0.573*	0.300	0.862**	0.618*
Ox	-0.636*	-0.038	-0.447	-0.466	-0.512	-0.074	-0.447	-0.410	0.030	0.454	-0.051
NO	0.588*	0.476	0.197	0.605*	0.612*	0.622*	0.353	0.583*	0.122	0.633*	-0.070
NO ₂	0.233	0.221	0.537*	0.539	0.615*	0.143	0.393	0.531	0.053	0.842**	0.411
SPM	-0.226	0.314	0.141	0.342	0.549*	-0.211	-0.004	0.657*	0.328	0.670**	0.510
CH ₃	-0.260	0.397	0.177	0.552	0.504	0.266	0.804**	0.431	-0.161	0.540*	0.401
non-CH ₃	0.086	-0.030	0.385	0.513	0.633*	0.380	0.530	0.617*	0.332	0.779**	0.449

*: p<0.05, **: p<0.01

下, CV) が24%~70%であったのに対し, No.1区分のCV値は150%であった.

次に個数濃度日間平均値について, 気温, 湿度等の気象要素及び大気汚染物質濃度の日間平均値を用いて相関分析(t検定)を行った. 結果をTable 3に示す. 各月別に14日間のデータを用いた解析では, 気象要素及び大気汚染物質濃度との関連について, 毎月で共通した傾向は見られず, 月ごとに有意な相関を示す項目が異なっていた. しかし, 8月及び4月を除いた他の月では, 粒子個数濃度と大気汚染物質の項目(SO₂, NO, NO₂, SPM, CH₃, non-CH₃)との間に有意な正の相関が見られ, 大気汚染物質濃度の増加に伴って, 粒子が増加する傾向がみられた.

4) 時刻別平均値

測定で得られた個数濃度の1分値について, 1日の時刻ごとの個数濃度平均値を算出し, 月別の日内変動を比較した. 夏期(7月), 秋期(10月), 冬期(12月)及び春期(3月)の日内濃度変動をFig.3に示す. 季節によって, 変動パターンに違いが見られ, 夏期には13時半頃に個数濃度が最も

高くなる1峰性の変動, これに対し, 冬期には8時及び20時頃に個数濃度が高くなる2峰性の変動がみられた. また, 秋期及び春期は, 夏期及び冬期の変動を混合したようなパターンが見られ, 8時, 13時半, 20時に個数濃度が高くなる3峰性の変動を示した.

このように, 夏期と冬期で個数濃度変動のパターンが異なっていたことから, 季節により, 濃度変動に影響を及ぼす因子が異なっていることが推察された. そこで, 夏期(7月)及び冬期(12月)の調査データから天候が晴れの連続4日間を選び, 全粒径合計の1時間平均値について, 気温, 湿度等の気象要素及び大気汚染物質濃度の1時間平均値を用いて相関分析(t検定)を行った. 解析の結果をTable 4に示す. 夏期に個数濃度との有意な正の相関が見られた項目は, 気温, 風速, SO₂, オキシダント, NO₂, non-CH₃であり, 有意な負の相関がみられたのは, 湿度, NO, CH₃であった. これに対し, 冬期に個数濃度と有意な正の相関がみられたのは, 湿度, SO₂, NO, NO₂, SPM, CH₃, non-CH₃であり, 有意な負の相関がみられたのは,

気温, 風速, オキシダントであった。これらの結果より, 夏期は, 気温及びオキシダント濃度の上昇に伴い粒子濃度が増加するが, 冬期は, 気温及びオキシダント濃度の上昇に伴い, 粒子濃度が低下する傾向が明らかになった。

2. 大気中浮遊粒子の金属濃度測定

1) 金属測定法の検討

チタンナノパウダーを用いて, アルミフィルターからの粒子の拭取り回収率を求めた。なお, アルミフィルターはグリース付であったため, 拭取りに際して, トルエンを1滴滴下し, グリースを溶かした状態で拭き取った場合と滴下なしの場合とを比較した。その結果, トルエン滴下なしでの回収率は42.0±4.2%, 滴下ありでは90.4±13.1%であった。以上の結果より, テフロンフィルターによるアル

ミフィルターの拭き取りは, トルエンを1滴滴下する方法を用いることとした。

また, 酸処理によるテフロンフィルターからの金属回収率を求めた結果, 各金属の回収率は, Mg: 92.8±0.65%, K: 92.7±0.72%, Ca: 93.5±1.6%, Ti: 92.4±4.0%, V: 93.8±3.1%, Cr: 92.2±4.5%, Mn: 96.8±1.0%, Fe: 100.0±8.5%, Ni: 96.4±6.9%, Cu: 95.3±0.73%, Zn: 94.7±0.57%, As: 90.2±0.53%, Mo: 97.7±2.2%, Cd: 92.8±0.81%, Sb: 91.4±0.73%, Pt: 88.1±4.3%, Au: 90.0±3.6%, Pb: 93.0±0.99%と良好であった。

2) 大気浮遊粒子中の金属測定結果

(1) 粒径による比較

各月の粒径別金属濃度をFig.4に示す。各金属の粒径分布については, いくつかのパターンがみられ, I. 主に粒径1 µm以上の大きな粒子に含まれ, 粒径が大きくなるほど高濃度になるもの(例 Mg), II. 粒径0.5 µm付近の粒子で最も濃度が高くなるもの(例 Pb), III. IとIIを合わせた分布を示すもの(例 Mn), IV. 一定の粒径分布持たないもの(例 Cr)であった。

そこで, 粒子状物質に含まれる金属について, 相互の関連を調べることを目的として解析を行った。各粒径区分の年間平均値を用いて相関分析(t検定)を行った結果, パターンIの金属(Mg, Ca, Fe, Ti)については, 相互に有意な正の相関($r=0.964\sim 0.995$)がみられた。また, これらはいずれも土壌に多く含まれる成分であり⁷⁾, 濃度比が土壌の組成比と一致することから, 主に土壌起源と考えられた。次にパターンIIを示した金属(Pb, As, Cd)について同様の解析を行った結果, 相互に有意な正の相関($r=0.980\sim 0.994$)がみられた。これらのうち, Pb及びCdについては, ほぼ全量がごみ焼却飛灰起源との報告^{8,9)}があることから, Asについても同様の起源と推察された。パターンIIIの金属(Cu, V, Sb, Mn, K, Zn)については, 高濃度を示す0.5 µm付近と10 µm付近の粒子では, その起源が異なる可能性が考えられたことから, 粒径を1 µm以上(No.9~No.12の4区分)とそれ未満(No.1~No.8の8区分)に分けて相関分析を行った。なお, Cuについては, 大部分が1 µm以上の粒子に含まれていたが, 粒径0.5 µm付近で, グラフ(Fig.4)に小さな山が見られることから, パターンIIIに分類した。主な結果をTable 5に示す。粒径1 µm以上の粒子については, パターンIの金属(Mg, Ca, Fe, Ti)との関連を, 1 µm未満の粒子については, パターンIIの金属(Pb, As, Cd)との関連を示した。1 µm以上の粒子では, Znを除く5種の金属について, パターンIの金属と有意な正の相関が見られ, 主に土壌起源と考えられた。なお, 表には示していないが, ZnについてはPbとのみ有意な正の相関がみられた($r=0.979$)。また, 1 µm未満の粒子では, Vを除く5種の金属については, パターンIIの金属と相互に有意な正の相関がみられたことから, 主にごみ焼却飛灰が起源と考えられた。なお, 表には示していないが, Vについては, Sbとのみ有意な正の相関

Table 4 Correlation between Hourly Average Variation of Total Number Concentration, Meteorological Element and Air Pollutants Level in Summer and Winter

Season	Summer	Winter
Temperature	0.768**	-0.298**
Relative Humidity	-0.786**	0.202*
Wind velocity	0.545**	-0.474**
SO ₂	0.435**	0.267**
Ox	0.640**	-0.585**
NO	-0.358*	0.445**
NO ₂	0.442**	0.609**
SPM	0.037	0.221*
CH ₃	-0.407**	0.488**
non-CH ₃	0.504**	0.354**

*: $p<0.05$, **: $p<0.01$

Table 5 Correlation between Size Distributions of Year Average Metal Concentration in Particle Matter

	Particle Diameter $\geq 1 \mu\text{m}$ (No.9~No.12)					
	Cu	V	Sb	Mn	K	Zn
Mg	0.968**	0.980**	0.946**	0.974**	0.989*	-0.597
Ca	0.946**	0.992**	0.929**	0.988**	0.996**	-0.535
Fe	0.999**	0.915**	0.966**	0.906**	0.939**	-0.754
Ti	0.997**	0.921**	0.980**	0.916**	0.948**	-0.740
	Particle Diameter $< 1 \mu\text{m}$ (No.1~No.8)					
	Cu	V	Sb	Mn	K	Zn
Pb	0.829**	0.499	0.959**	0.985**	0.947**	0.931**
As	0.779*	0.589	0.980**	0.960**	0.933**	0.881**
Cd	0.753*	0.637	0.988**	0.941**	0.919**	0.852**

*: $p<0.05$, **: $p<0.01$

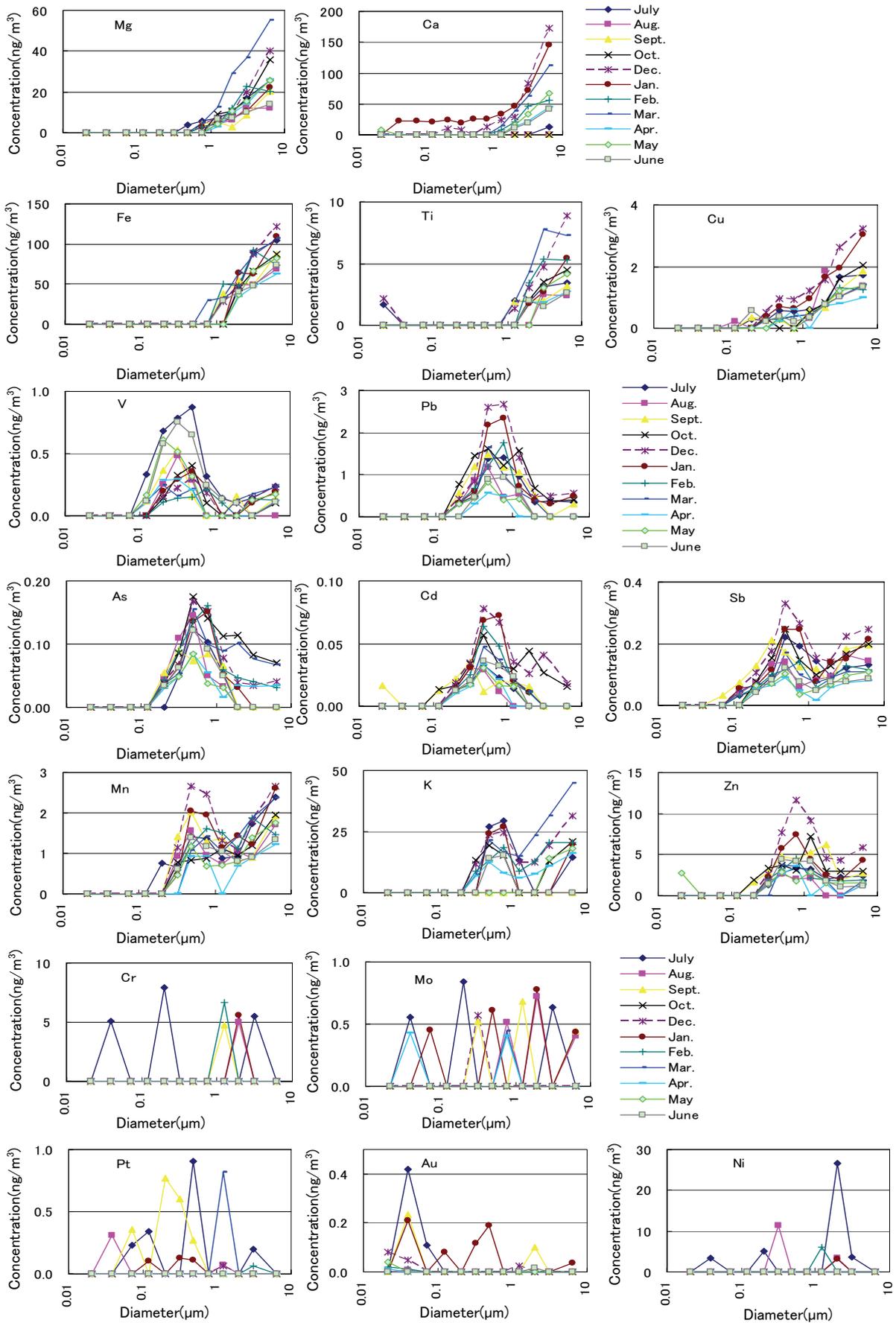


Fig 4 Size Distribution of Metals in Airborne Particle Matter

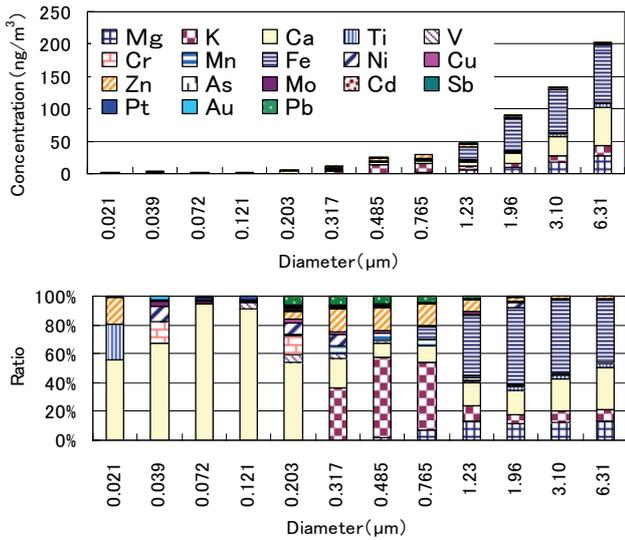


Fig.5 An Year Average of Metal Concentration (Upper) and Ratio Classified by Particle Diameter(Lower)

($r=0.717$) がみられた。

次に、測定対象とした18種の金属について、粒径区別の年間平均値をFig.5に示す。なお、Fig.5の上図は実際の濃度を示し、下図は各粒径区分において検出された金属の濃度合計を100として、各金属濃度を割合(%)で示したものである。図からも明らかのように、粒径の大きい粒子ほど金属濃度が高い傾向が見られたが、粒径により主に検出される金属種が異なっており、粒径1 μm 以上の粒子ではFe, Ca, Mg, 粒径0.3 μm ~0.8 μm の粒子ではK, Ca, Zn, 粒径0.2 μm 以下の粒子では、Caが主に検出されていた。

(2) 採取月による比較

前項の結果より、粒径0.5 μm 付近と10 μm 付近の粒子では、その起源が異なっていることが推察されたため、粒径1 μm 以上(No.9~No.12の合計)とそれ未満(No.1~No.8の合計)に分けてそれぞれ金属濃度を合計し、採取月別の変動について調査した。結果のグラフをFig.6に示す。ま

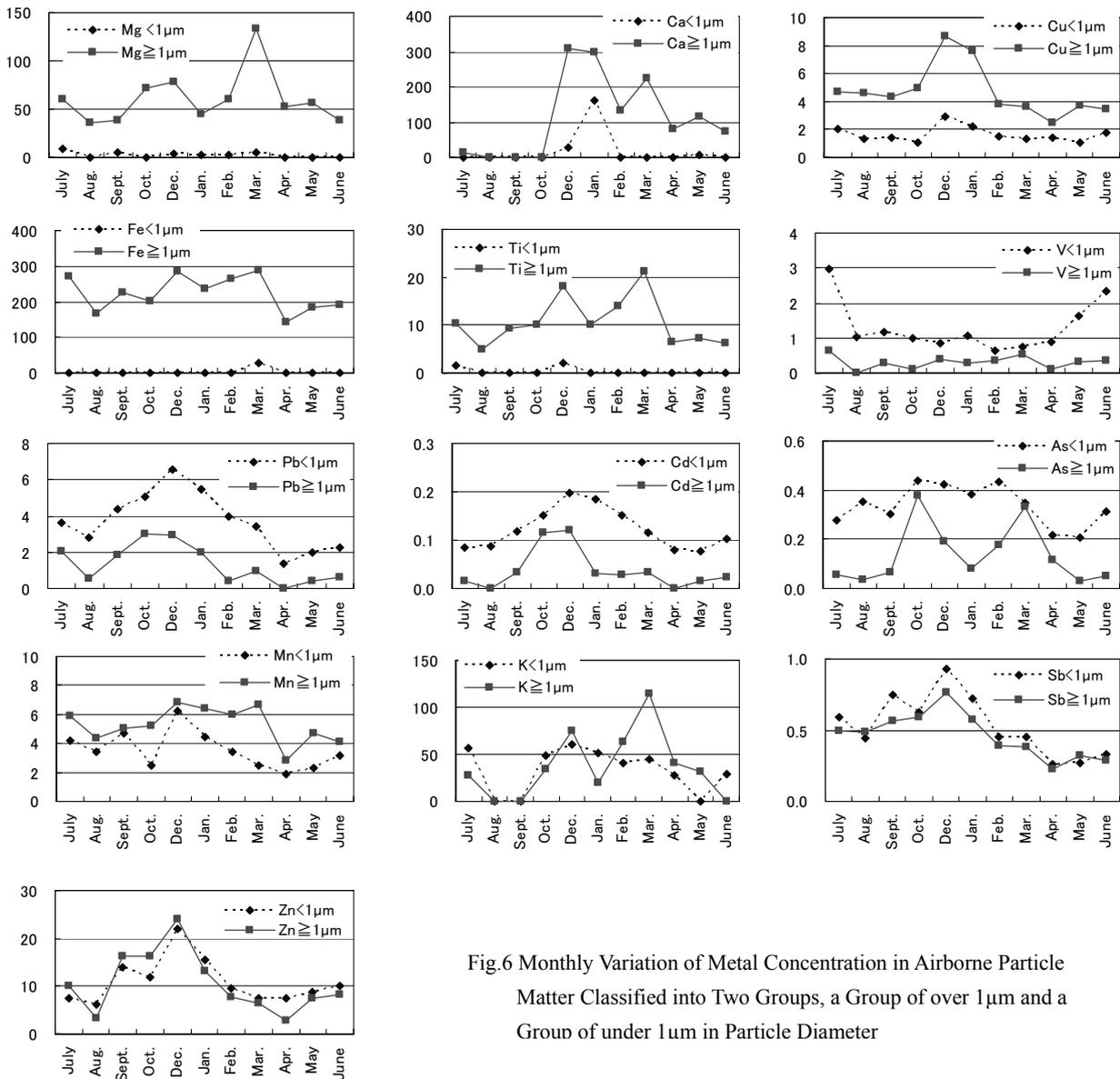


Fig.6 Monthly Variation of Metal Concentration in Airborne Particle Matter Classified into Two Groups, a Group of over 1 μm and a Group of under 1 μm in Particle Diameter

ず、粒径1 μm 以上の粒子に含まれる金属濃度合計について相関分析 (t検定) を行ったところ (Table 6), 前項で土壌起源と推されたMg, K, Ca, Fe, Ti, Mn, Cu, Vに加え, Asについても相互に有意な正の相関が見られるものが多く、10月~12月と3月に濃度が増加する傾向が見られた。次に粒径1 μm 未満の粒子に含まれる金属濃度合計についての解析結果では (Table 7), 前項でゴミ焼却飛灰起源と推察されたPb, Cd, As, Cu, Sb, Mn, K, Znについては相互に有意な正の相関が見られるものが多く、12月~1月に濃度が高くなる傾向が見られた。一方、Vは他の金属と異なり、6月~7月の夏期に濃度が高く、粒径1 μm 未満では、いずれの金属とも有意な相関がみられなかった。

考 察

本調査の結果、都内大気中には1 cm^3 あたり年間平均で14,000個の粒子が存在し、そのうち75%を、粒径100 nm以下のナノ粒子が占めることが明らかとなった。これらナノ粒子については、年間では冬期に多く夏期に少ない季節変動が見られた。また、ナノ粒子には金属の含有量が少なかつたため、金属成分からその起源を推察することは困難であったが、粒子中の有機化合物を測定した報告^{4,10)}では、自動車のエンジンオイルをナノ粒子の主な起源と結論付けている。エンジンオイルは自動車の排出ガスに含まれて大気に放出され、気温の低い冬期にはエアロゾル粒子となる

が、気温の高い夏期には揮発してガス状となる。そのため、本調査で得られたような、ナノ粒子が冬に多く夏に少ないといった季節変動が観察されると考えられた。また、メーカーからの情報提供によると、エンジンオイルには、添加剤として0.2%程度のCaが含まれており、この含有量は今回測定対象とした金属成分の中では最も多い。このことは、本調査でナノ粒子から検出された金属の大部分をカルシウムが占めていたこととも合致する。また、冬期に、1日のうち、8時及び20時に粒子の個数濃度が増加したことについては、風による粒子の拡散抑制が関与していると推察された。一方、夏期の調査結果では、個数濃度の1時間平均値と気温やオキシダント濃度との間に有意な正の相関がみられた。1日のうちでは、日中13時半頃にナノ粒子の濃度が最も高くなっていったことから、夏期の日中に増加するナノ粒子は光化学スモッグの粒子が関与しているものと推察された。

粒子中の金属測定結果では、Vが粒径分布、季節変動等において、他の金属との相関が低く、起源が異なることが推察された。Vは重油に含まれ、大気中のVについては、主に重油の燃焼起源であることが知られている¹¹⁾。東京湾岸には、火力発電所や石油化学コンビナート等、重油を燃焼させる施設が多くあり、また湾内の風は、夏期には南風、冬期には北~北西風の吹く頻度が高い¹²⁾。したがって、夏期には海風が東京湾岸の重油燃焼に由来する粒子を陸地に

Table 6 Correlation between Monthly Variations of Sum of Metal Concentration Contained in over 1 μm Diameter Particle

	Mg	K	Ca	Fe	Ti	Mn	Cu	V	As
Mg	—								
K	0.956**	—							
Ca	0.432	0.595	—						
Fe	0.601	0.677*	0.554	—					
Ti	0.869**	0.945**	0.648*	0.852**	—				
Mn	0.554	0.631*	0.640*	0.470	0.813**	—			
Cu	0.011	0.110	0.636*	0.503	0.326	0.654*	—		
V	0.524	0.527	0.353	0.790**	0.603*	0.649*	0.140	—	
As	0.755**	0.659*	0.150	0.384	0.640*	0.413	0.068	0.084	—

*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$

Table 7 Correlation between Monthly Variations of Sum of Metal Concentration Contained in under 1 μm Diameter Particle

	Pb	Cd	As	Cu	Sb	Mn	K	Zn	V
Pb	—								
Cd	0.898**	—							
As	0.791**	0.812**	—						
Cu	0.599	0.608*	0.304	—					
Sb	0.951**	0.756	0.620*	0.650*	—				
Mn	0.774**	0.635*	0.445	0.832**	0.869**	—			
K	0.653*	0.644*	0.541	0.668*	0.566	0.432	—		
Zn	0.844**	0.846**	0.513	0.743**	0.839**	0.819**	0.467	—	
V	-0.274	-0.450	-0.421	0.168	-0.150	-0.007	0.157	-0.267	—

*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$

運び、これらの粒子が都内のV濃度の上昇に寄与したものと推察された。

Sbの起源については、本調査の結果では、粒径1 μm 以上の粒子に存在するものは主に土壌起源、粒径1 μm 未満の粒子では、主にゴミ焼却飛灰起源と推察された。しかし、それ以外の起源として、近年、ブレーキパッドが注目されている。ブレーキパッドには、三硫化アンチモンが減磨耗材として使用されていることから、ブレーキ使用によって発生するダストにはアンチモンが含まれ、それらの粒径は2 μm ~4 μm との報告¹³⁾がある。

粒径1 μm 以上の粒子において、Mg, Ti, As, K等数種の金属で、10月~12月及び3月に濃度の上昇がみられた。これらについて、粒径を詳細に見ると、No.10~No.12区分(平均粒径1.96 ~6.31 μm)の粒子が他の月に比べて高濃度なことが分かる (Fig.4)。例年、春に観察される黄砂は、平均粒径が4 μm 前後と報告されていることから、濃度増加に寄与した粒子と粒径が合致しており¹⁴⁾、実際、2009年3月の測定期間中には関東地方で黄砂が観察されている。したがって、3月に濃度上昇が観察された金属については、黄砂の寄与が推察された。また、近年、中国の砂漠化の進行により、黄砂の飛来は春だけで無く秋(10月~1月)にも観察されるようになってきている。ただし、2008年の10月~12月に日本で黄砂が観察されたという記録が無いため、この時期の濃度増加については、原因が不明であった。

粒径1 μm 未満の粒子では、Pb, Cd, Cu等、12月~1月に濃度が高くなる金属成分が多く見られたが、これは冬期の逆転層形成により大気の大気対流が抑制され、ゴミ焼却飛灰起源等の粒子の拡散が抑制されたことが原因と推察された。

ま と め

大気中浮遊粒子の動態調査を目的として、粒径7 nm~10 μm の粒子を粒径により12区分し、1年間の個数濃度測定及び粒子採取を行った。調査により得られた個数濃度については、気象要素や大気汚染物質との関連について解析を行った。また、採取した粒子については、金属測定方法を検討し、18種の金属について粒径別の濃度を測定した。

粒子個数濃度の測定結果では、全粒径合計の年間平均値は14,000個/cm³で、その75%は、粒径が100 nm以下のナノ粒子であった。季節別では、粒子個数濃度は夏期に低く、冬期に高い傾向がみられた。ナノ粒子の主な起源は自動車のエンジンオイルとの報告があることから、自動車排出ガスに含まれるエンジンオイルが、気温により、冬には粒子状、夏にはガス状として存在することが、ナノ粒子の季節変動の主な要因と考えられた。しかし、夏期には、日中にナノ粒子の個数濃度が増加する傾向がみられ、その個数濃度の変化が、気温やオキシダント濃度と有意な正の相関を示したことから、夏期のナノ粒子増加は光化学スモッグの発生に関連するものと考えられた。

粒子中の金属測定では、アルミフィルター(グリース付き)に捕集した粒子を、トルエンを1滴滴下した後に、テ

フロンフィルターで拭き取り、マイクロウェーブ加熱分解/ICP-MSにより分析する方法を確立した。測定の結果、年間を通して毎月共通の粒径分布を示す金属が多く、粒径0.5 μm 付近で最も高濃度になるもの、粒径10 μm 付近で最も高濃度になるもの、あるいはその両方をあわせたような分布を示すものが見られた。こうした粒径分布及び毎月の濃度変動等について関連を解析した結果、1 μm 以上の粒径に分布する金属のうち、Mg, Ca, Fe, Ti, Cu, V, Sb, Mn, Kは主に土壌、1 μm 未満の粒子に分布する金属のうちPb, As, Cd, Cu, Sb, Mn, K, Znは、ゴミ焼却飛灰の寄与が大きいと推察された。次に、検出された金属の年間平均値を粒径によって比較すると、粒径の大きい粒子ほど金属濃度が高い傾向が見られた。また、主に検出される金属は粒径で異なっており、粒径1 μm 以上の粒子ではFe, Ca, Mg, 粒径0.3 μm ~0.8 μm の粒子ではK, Ca, Zn, 粒径0.2 μm 以下の粒子ではCaが主に検出された。

文 献

- 1) 環境省水・大気環境局大気環境課：平成21年9月9日環境省告示第33号、微小粒子状物質に係る環境基準について、2009.
- 2) 東京都環境局：微小粒子状物質 (PM2.5) 対策、http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/air/air_pollution/PM2.5/index.html (2012年8月7日現在、なお本UPLは変更または抹消の可能性がある)
- 3) 東京都環境局：第7回微小粒子状物質検討会資料 微小粒子状物質 (PM2.5) 等大気環境調査結果報告書、<http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/air/attachment/1%20Air%20research%20report.pdf> (2012年8月7日現在、なお本UPLは変更または抹消の可能性がある)
- 4) 国立環境研究所：国立環境研究所特別研究報告 SR-91-2009, 2009.
<http://www.nies.go.jp/kanko/tokubetu/sr91/sr91.pdf> (2012年8月7日現在、なお本UPLは変更または抹消の可能性がある)
- 5) Hasegawa, S., Hirabayashi, M., Kobayashi, S., et al : *J. Environ. Sci. Heal. A*, **39**, 2671-2690, 2004.
- 6) 環境省：大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 測定方法 暫定マニュアル 改訂版, 平成19年7月, 2006.
- 7) 寺島滋, 今井登, 岡井貴司：地質調査所月報, **52(1)**, 9-40, 2001.
- 8) 坂田昌弘, 倉田正輝, 田中伸幸：電力中央研究所報告, T97050, 1998.
<http://criepi.denken.or.jp/jp/kenkikaku/report/download/ywI2wani7ifkfI8O1ycUeLLwGECIIYS9/report.pdf>. (2012年8月7日現在、なお本UPLは変更または抹消の可能性がある)
- 9) Iijima, A., Sato, K., Fujitani, Y., et al : *Environ. Chem.*, **6**, 122-132, 2009.
- 10) 伏見暁洋, 長谷川就一, 藤谷雄二, 他：エアロゾル研

- 究, **23(3)**, 163-171, 2008.
- 11) 荒木峻, 沼田眞, 和田厚: 環境科学辞典, 647-648, 1985, 東京化学同人, 東京.
- 12) 吉野正敏: 天気, **2(8)**, 203-207, 1955.
- 13) 佐藤啓市, 古田直紀, *ぶんせき*, **2006 11**, 581-584, 2006.
- 14) 大平武俊, 角田寛, 三原利之: 岐阜県保健環境研究, **15**, 21-27, 2007.

Measurement of Size Distribution and Metal Content in Airborne Particle MatterIkue SAITO^a, Aya ONUKI^a, Mitsugu HOSAKA^a, Akio OGATA^a and Dai NAKAE^a

Airborne particle matter was measured and sampled to study the annual dynamic behavior in the urban atmosphere from July 2008 to June 2009. Particles in the 7-nm to 10- μm diameter range were divided in 12 stages according to diameter, and the number concentration in each stage was measured by an electrical low-pressure impactor. After 14 days' measurement in the latter half of the month, we analyzed the metal content of the sampled particles. The annual average total particle number concentration of the 12 stages was 14,000/cm³, and 75% was nanoparticles. The trend of monthly number concentration was lower in the summer and higher in the winter, but the number concentration of nanoparticles was increased at 1:30 PM in the summer. Correlation analysis between the hourly average variation of number concentration, meteorological elements, and air pollutant level in the summer revealed that the number concentration was positively and significantly correlated with the temperature and with oxidant concentration. Thus, the increase of particle number concentration around noon in the summer might be related to the occurrence of photochemical smog. The sampled particles on aluminum filters were wiped with Teflon filters, and 18 kinds of metals were analyzed with microwave digestion-inductively coupled-mass spectrophotometry. The particle size distributions of the metals tended to be common all year round. Based on correlation analysis of the metals' size distribution and monthly variation, it was thought that soil mainly contributed the metals contained in >1- μm particles and incineration fly ash mainly contributed those in <1- μm particles. Comparison of the metal concentrations according to particle diameters demonstrated that the detected metals differed mainly according to particle diameter, i.e., >1- μm particles contained mainly Fe, Ca, and Mg, 0.3–0.8- μm particles contained K, Ca, and Zn, and <1- μm particles contained mainly Ca.

Keywords: suspended particle matter, nanoparticle, number concentration, diameter distribution, metal, seasonal variation, diurnal change, electrical low-pressure impactor

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan