

# 柴田科学 2015 年度調査研究助成 研究成果報告書

研究課題名：小型フィルター捕集による家庭内外での PM<sub>2.5</sub> 濃度測定および成分分析

研究代表者：横浜国立大学 馬場優介

共同研究者：横浜国立大学 中井里史

助成期間：2015 年 4 月 1 日から 2016 年 3 月 31 日

助成金の用途： 消耗品購入費（PFA 製メスフラスコ，PFA 製洗淨びん，PFA 製ボトル，PFA 製ビーカー，20L 密閉容器，PP 製ビーカー，アルゴンガス，超高純度硝酸）

計 100,000 円を使用

## 1. 緒言

近年、PM<sub>2.5</sub>（微小粒子状物質，Particulate matter less than 2.5 μm in aerodynamic diameter）による大気汚染が問題となり，健康影響が懸念されている。現在までに行われた PM<sub>2.5</sub> に関する疫学研究の大部分は，ある特定の地域における個人被験者の曝露と，定点測定された大気中 PM<sub>2.5</sub> 濃度がおおよそ等しいという前提において行われてきた。しかし，人が生活時間の多くを過ごす家屋内には，調理，喫煙，線香，燃焼系暖房などの屋内発生源が存在する場合があります<sup>[1,2]</sup>，家屋内 PM<sub>2.5</sub> 濃度は大気中濃度と異なる値を取る可能性がある<sup>[3]</sup>。従って，人の PM<sub>2.5</sub> 曝露実態を明らかにするためには，大気中の PM<sub>2.5</sub> 濃度だけでなく，人の PM<sub>2.5</sub> 曝露時間の多くを占める家屋内における PM<sub>2.5</sub> 濃度実態を明らかにすることが重要であると考えられる。しかし，家屋内における PM<sub>2.5</sub> 質量濃度測定に関する報告はわが国ではわずかしかなく，発生源推定や健康影響評価に必要とされる成分分析の実施例は殆ど無い。本研究では，家屋内 PM<sub>2.5</sub> 濃度実態の把握，屋内濃度に影響を与える発生源等の把握，屋内濃度の季節変動の把握を目的とし，夏季および秋季に家屋内外で捕集した PM<sub>2.5</sub> の質量濃度および無機元素濃度の測定を行った。

家屋内における PM<sub>2.5</sub> 捕集には，低流量かつ静音小型のアクティブサンプラーが不可欠であり，これまでの屋内 PM<sub>2.5</sub> 質量濃度測定で用いられてきた。しかし，前述のように成分分析は殆ど行われておらず，小型サンプラーで捕集された少量の PM<sub>2.5</sub> に含まれる無機元素成分濃度測定のためには，分析機器の定量下限を考慮した捕集時間や，試料の前処理法を含めた実験条件の最適化を行う必要がある。従って本研究では，小型サンプラーにより捕集した PM<sub>2.5</sub> に含まれる無機元素成分濃度の分析手法を確率することも目的とし，家屋内外での PM<sub>2.5</sub> 捕集に先立ち検討を行った。

## 2. 方法

### 2.1. 調査の概要

東京都北区豊島における 16 軒の家屋を対象に，季節変化を考慮して夏季（7～8 月）および秋季（11 月）に家屋内外で PM<sub>2.5</sub> を捕集し，質量濃度および無機元素成分濃度の測定を行った。試料の捕集には，10μm と 2.5μm で分級可能な単孔式の柴田科学社製個人サンプラー（ATPS-20H）

および柴田科学社製ミニポンプ (MP-Σ300) を用いた。サンプラーを対象家屋の屋内 (リビング等) および屋外 (軒下) に設置し (Fig. 1), 吸引流量 1.5 L/min で後述の通り一週間の連続捕集を行い, PFTE ろ紙上に試料を捕集した。捕集に併せて, 調査票により窓の開閉や換気扇の使用による換気時間, 調理時間, 掃除を行った時間, 喫煙や線香使用の有無等の住人の生活パターンを把握した。屋外濃度については, 測定期間毎に同一箇所 (家屋 4 の軒下) にて捕集した結果を対象地域の屋外濃度として代表させることとした。



Fig. 1 捕集の様子(左:屋外の捕集, 右:屋内の捕集)

## 2.2. PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の測定

環境省のマニュアル<sup>[4]</sup>で示されている標準測定法に基づき, フィルタ重量を測定することで PM<sub>2.5</sub> および PM<sub>2.5-10</sub> の質量濃度を算出した。サンプリング前後のフィルタを横浜市環境科学研究所の恒温チャンバー内 (温度 21.5±1.5°C, 湿度 35±5%) に 24 時間以上放置したのち, 2 μg 単位で秤量可能な精密電子天秤 (メトラー社製 AT20) でフィルタ重量を秤量した。秤量は 2 度行い, 2 度の秤量値の差が 2 μg 以下となる値の平均を秤量値として採用した。

## 2.3. PM<sub>2.5</sub> 無機元素成分濃度の測定

前述の通り, 本研究では小型のサンプラーを使用するため, 得ることのできる PM<sub>2.5</sub> 試料量は非常にわずかな量になると考えられる。そのような少量の試料に含まれる無機元素成分の分析を行うため, 本研究では家屋内での PM<sub>2.5</sub> 捕集に先立ち, 分析機器の定量下限を考慮した捕集時間や, 使用する分析機器と試料の前処理法も含めた実験条件の最適化を行った。PM<sub>2.5</sub> 無機元素成分の分析手法として, 環境省のマニュアル<sup>[4]</sup>に記載の「酸分解/ICP-MS 法」を参考に, 試料の前処理から ICP-MS (Agilent 社製 7700x) による測定までの分析手法を検討した。さらに, ICP-MS では測定が不可能, もしくは難しい S, K, Si 等の濃度を得るため, EDXRF (エネルギー分散型蛍光 X 線分析, リガク社製 EXCL300) による成分分析も行った。EDXRF 測定については, 慶應義塾大学理工学部応用化学科の奥田知明准教授に依頼し, PM<sub>2.5</sub> 捕集済みのフィルタの無機元素成分分析をして頂いた。

### 3. 結果と考察

2016年1月にマイクロウェーブ分解装置メーカーの技術者による点検が行われ、内部の温度センサーに13~18°C程度のずれが生じていたことが明らかとなった。同時に温度センサーの校正が行われ、不具合は解消したと考えられる。しかし、本問題が解消されたかどうかの確認は今後の課題とすることとし、本報告ではEDXRFを用いたPM<sub>2.5</sub>無機元素成分分析結果のみを報告することとした。

#### 3.1. 住人の生活行動について

調査対象家屋のうち、喫煙家屋は3軒（家屋7, 9, 10）であった。8軒（家屋3, 4, 5, 6, 7, 14, 15, 16）の家屋内で線香（仏壇の線香、蚊取り線香、お香）が使用された（家屋3, 6は夏季のみ蚊取り線香を使用）。加熱調理時間および掃除時間は夏季、秋季で概ね同等であった。秋季は家屋3がガスストーブ、家屋14が石油ストーブを使用していた。また、3軒（家屋9, 11, 13）の屋内で犬もしくは猫を飼っていた。

#### 3.2. 家屋内外におけるPM<sub>2.5</sub>質量濃度

家屋4の軒下にて測定されたPM<sub>2.5</sub>質量濃度の測定値は、測定対象地域直近の常時監視局による測定値（時間値を週平均値に直した値）、および別途測定した家屋1,2の屋外における並行測定値と良好に一致した。従って、家屋4の一カ所で測定された屋外PM<sub>2.5</sub>質量濃度は、測定対象地域の屋外濃度を代表できていると考えられる。

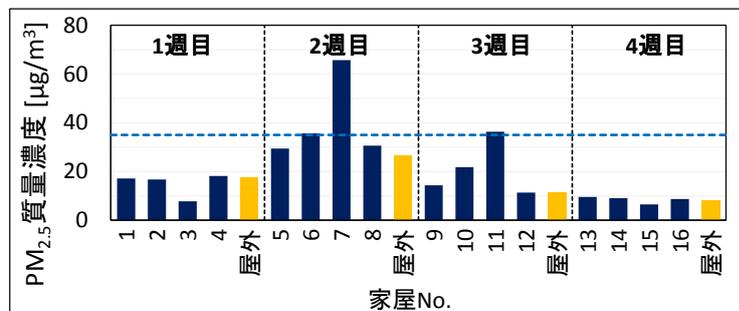


Fig.2 屋内外PM<sub>2.5</sub>質量濃度（夏季）

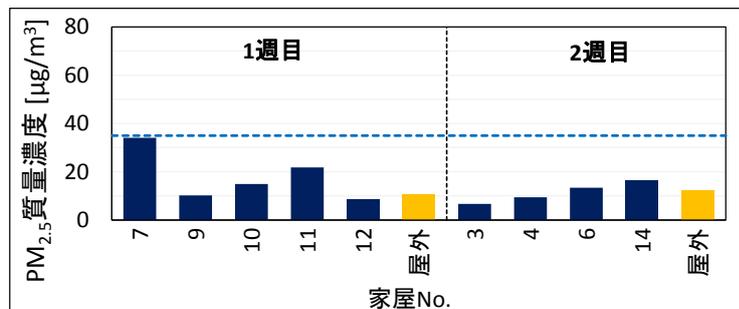


Fig.3 屋内外PM<sub>2.5</sub>質量濃度（秋季）

次に、夏季、秋季に各家屋の屋内外で測定されたPM<sub>2.5</sub>質量濃度をそれぞれFig.2, Fig.3に示す。屋内PM<sub>2.5</sub>質量濃度は家屋毎に異なり、その濃度範囲は夏季が6.5~65.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、秋季が6.7~34.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。全般的な傾向としては、屋内PM<sub>2.5</sub>質量濃度は屋外濃度と同レベルとなり、夏季よりも秋季の屋内濃度が低くなる傾向が確認できた。

屋外におけるPM<sub>2.5</sub>短期評価基準値（日平均値: 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）と比較すると、夏季の3軒（家屋6, 7, 11）の屋内濃度が短期評価基準値を上回

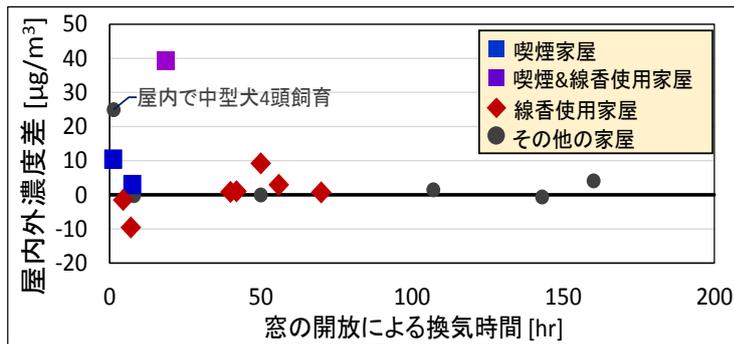


Fig.4 換気時間と屋内外濃度差の関係(夏季)

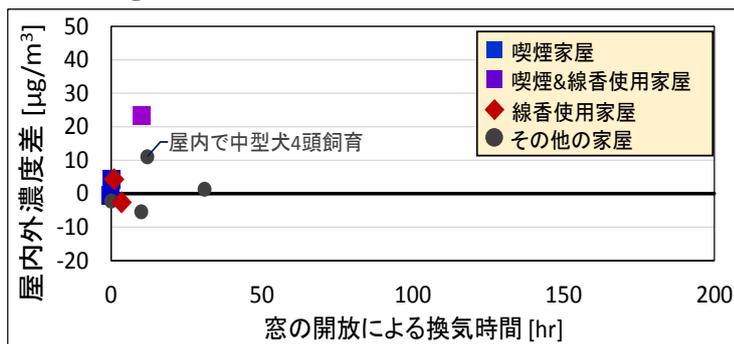


Fig.5 換気時間と屋内外濃度差の関係(夏季)

39.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。屋内  $\text{PM}_{2.5}$  質量濃度が屋外濃度を上回った家屋は、週百本以上の喫煙家屋（家屋 7, 10；家屋 10 は測定器を置いた部屋の 2 階上の部屋で喫煙）、一部の線香使用家屋（家屋 6, 7, 10, 14）、4 頭の屋内犬の飼育家屋（家屋 11）であった。一方で、屋内で週数本～十数本の喫煙を行った場合や（家屋 9）、線香の使用・ペットの飼育がなされた場合でも、屋内  $\text{PM}_{2.5}$  質量濃度は屋外濃度を上回らない場合があった。なお、線香の使用量、調理時間、掃除時間の増加と、屋内  $\text{PM}_{2.5}$  濃度増加との関連性は認められなかった。

### 3.3. 家屋内外における $\text{PM}_{2.5}$ 無機元素成分濃度

EDXRF 分析により、夏季は 6 元素（S, K, Ca, Fe, Zn, Pb）、秋季は 10 元素（Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Pb）の測定結果が得られた。夏季、秋季の家屋内外で測定された  $\text{PM}_{2.5}$  無機元素成分濃度をそれぞれ Fig.6～Fig.11 に示す。

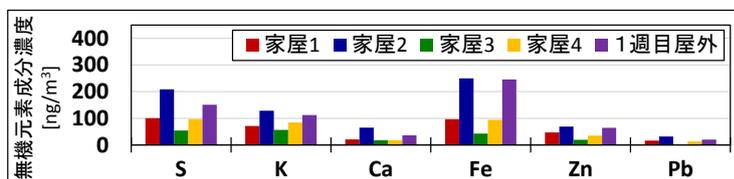


Fig.6  $\text{PM}_{2.5}$  無機元素成分濃度（夏季・1 週目）

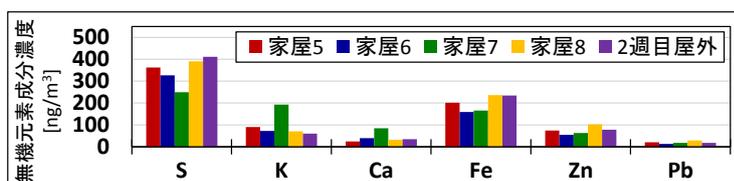


Fig.7  $\text{PM}_{2.5}$  無機元素成分濃度（夏季・2 週目）

ったのみであり、多くの家屋の屋内  $\text{PM}_{2.5}$  質量濃度は夏季、秋季ともに短期評価基準値以下の良好な値であった。

続いて、夏季、秋季の各家屋における屋内外  $\text{PM}_{2.5}$  質量濃度差（屋内濃度－屋外濃度）と、窓の開放による換気時間との関係をそれぞれ Fig.4, Fig.5 に示す。換気時間の長い家屋（週 50 時間以上；日平均 7 時間以上）では、屋内外  $\text{PM}_{2.5}$  質量濃度差が小さくなる傾向が確認できた。一方で換気時間の短い家屋では、夏季の 6 軒（家屋 3, 6, 7, 8, 10, 11）、秋季の 5 軒（家屋 3, 7, 10, 11, 14）に  $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  以上の屋内外濃度差が認められ、その範囲は  $-9.6 \sim$

各元素の屋内濃度は、元素毎に異なる特徴が見られた。S, Fe, Zn, Cl の屋内濃度は、換気時間の短い家屋ほど屋外濃度を下回る傾向が見られた。Si, Ca, Pb の屋内濃度は、換気時間と関係なく家屋毎に変動が見られ、屋内濃度が屋外濃度をやや上回った家屋も存在した。K の屋内

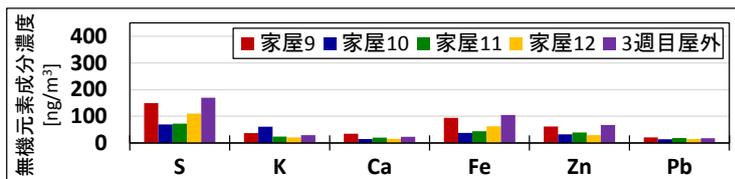


Fig.8 PM<sub>2.5</sub>無機元素成分濃度（夏季・3週目）

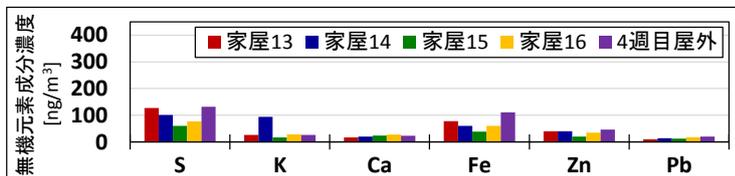


Fig.9 PM<sub>2.5</sub>無機元素成分濃度（夏季・4週目）

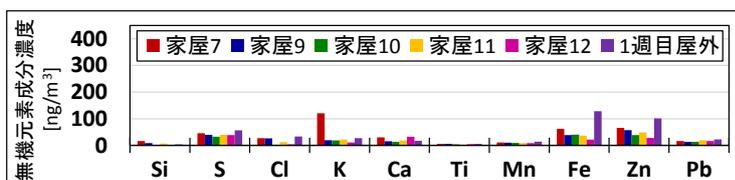


Fig.10 PM<sub>2.5</sub>無機元素成分濃度（秋季・1週目）

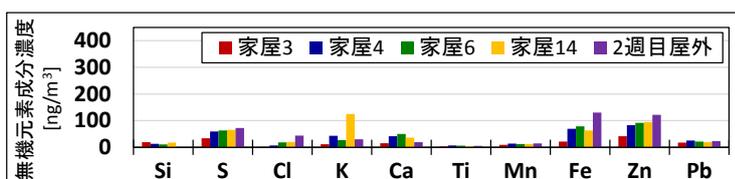


Fig.11 PM<sub>2.5</sub>無機元素成分濃度（秋季・2週目）

屋（家屋 9）や、一部の線香使用家屋では、PM<sub>2.5</sub>質量濃度と同様に屋内 K 濃度は屋外濃度を上回らない場合があった。

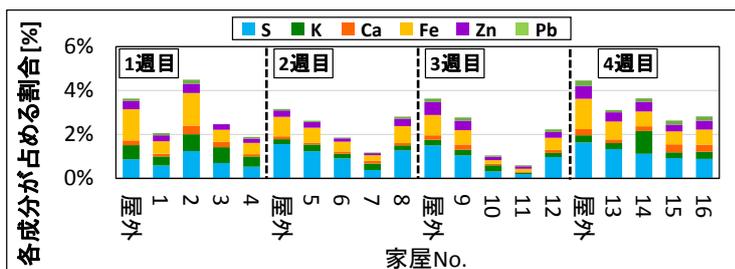


Fig.12 質量濃度に対して各成分が占める割合(夏季)

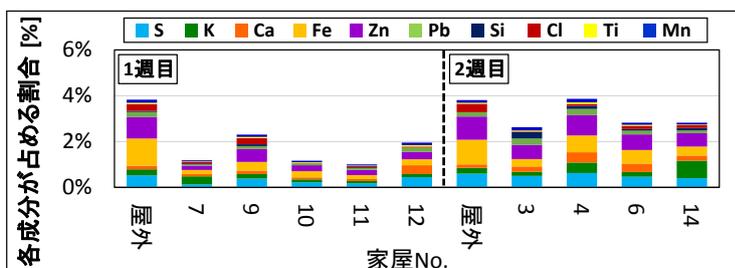


Fig.13 質量濃度に対して各成分が占める割合(秋季)

濃度は、屋外濃度を上回る家屋がある一方で、換気時間の短い家屋では屋外濃度を下回る場合も見られた。Ti, Mn の屋内濃度は、多くの家屋で屋外濃度と同等であった。

石油燃焼の指標とされる S 成分<sup>6</sup>や調理の指標とされる Ca 成分<sup>7</sup>については、石油ストーブの使用や、調理時間の増加による屋内濃度の増加は認められなかった。Si, Ca, Pb 成分については、屋内粒子の再飛散によりこれらの元素の屋内濃度が高くなる場合があることが既往研究により示唆されている<sup>6</sup>。屋内 K 濃度が屋外濃度を上回った家屋（家屋 5,7,10,14）はいずれも喫煙家屋もしくは線香使用家屋であった。しかし、全ての喫煙・線香使用家屋において同様の傾向は認められず、屋内で週数本～十数本の喫煙家

続いて、屋内 PM<sub>2.5</sub> 質量濃度を 100%とした場合の、各無機元素成分が占める割合を Fig.13, Fig.13 に示す。屋内における PM<sub>2.5</sub> 無機元素成分の組成は全ての家屋で異なり、多くの家屋で、各無機元素成分が占める割合の合計は屋外よりも小さくなった。この結果は、本研究では測定がなされていないその他の成分（その他の無機元素成分、炭素成分、イオン成分）の占める割合が屋内で増加していることを示しており、このことから、その他の成分に寄与する何らかの屋内発生源が各家屋内に存在する可能性が示唆された。

#### 4. まとめ

東京都北区の16家屋を対象とし、小型サンプラーを用いて夏季、秋季の家屋内外で試料の一週間連続捕集を行い、捕集したPM<sub>2.5</sub>の質量濃度および無機元素成分濃度を測定した。

屋内PM<sub>2.5</sub>質量濃度は家屋毎に異なり、その濃度範囲は夏季が6.5～65.7μg/m<sup>3</sup>、秋季が6.7～34.0μg/m<sup>3</sup>であった。全般的な傾向として、各家屋の屋内PM<sub>2.5</sub>質量濃度は屋外濃度と同程度となった。

PM<sub>2.5</sub>質量濃度が屋内外で同等である場合でも、本研究で測定された10元素（Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Pb）の組成は家屋毎に異なった。それらの成分の多くは屋外の発生源由来の成分であると考えられ、屋内発生源による屋内濃度の増加が確認できたのは喫煙・線香の指標とされるK成分のみであった。また、本研究では検討していない何らかの屋内PM<sub>2.5</sub>発生源が存在する可能性があることが示唆された。

#### 5. 引用文献

- [1] Brauer M, Hirtle R, Lang B, Ott W, Assessment of indoor fine aerosol contributions from environmental tobacco smoke and cooking with a portable nephelometer, *J Expo Anal Environ Epidemiol* 10 (2000) p.136-44.
- [2] Ono M, Tamura K, Nitta H, Nakai S, Indoor and outdoor levels of particulate matter concentration in a district of Tokyo in the late 1980s, *J Jpn Soc Atmos Environ* 43 (2008) p.147-60.
- [3] Perrino C, Tofful L, Canepari S, Chemical characterization of indoor and outdoor fine particulate matter in an occupied apartment in Rome, Italy, *Indoor Air* (2015).
- [4] 環境省, “環境大気常時監視マニュアル 第6版,” 環境省 水・大気環境局, 2010.
- [5] 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, 2013
- [6] Christopher M. Long, Jeremy A. Sarnat, Indoor-Outdoor Relationships and Infiltration Behavior of Elemental Components of Outdoor PM<sub>2.5</sub> for Boston-Area Homes, *Aerosol Science and Technology* 38(S2) (2004) p.91–104.
- [7] B.Pekey, Z.B.Bozkurt, H.Pekey, G.Dogan, A.Zararsız, N.Efe, G.Tuncel, Indoor/outdoor concentrations and elemental composition of PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> in urban/industrial areas of Kocaeli City, Turkey, *Indoor Air* (2010) 20, p.112-125, 2010.