

川崎市における粗大、微小粒子とその成分組成に関する調査研究

Study on Characteristics of Coarse Particulate and Fine Particulate in Kawasaki City

井 上 康 明	Yasuaki INOUE
小 塚 義 昭	Yoshiaki KOSTUKA
岩 渕 美 香	Mika IWABUCHI
吉 田 謙 一	Ken-ichi YOSIDA
井 上 俊 明	Toshiaki INOUE
緒 方 行 治	Yukiji OGATA

1 はじめに

大気中の粒子状物質は浮遊粒子状物質 ($10 \mu\text{m}$ 以下) として環境基準が定められているが、その達成率は全国的に低く、川崎市内の平成3年度における9測定所においては、全て未達成の状況となっている。したがって浮遊粒子状物質の低減化対策を行い、環境基準を達成することが急務となつており、川崎市においてはその一環として種々の環境調査^{1), 2)} を行うなど、基礎的な資料を収集しているところである。

浮遊粒子状物質の低減化を進めるあたっては、発生源別に環境大気に及ぼす影響を十分考慮して対策を検討する必要があるが、大気中の浮遊粒子状物質の発生源は多岐に渡っており、それぞれの発生源を限定して調査することは極めて困難である。

しかし、大気中の粒子状物質はその発生源種によって粒子の大きさが異なり、物の燃焼やガス状物質が大気中で粒子化する二次生成粒子などは微小粒子 ($2.1 \mu\text{m}$ 以下) として存在し、また土壤の舞い上がりや海塩粒子などは、粗大粒子 ($2.1 \mu\text{m}$ 以上) として存在しているといわれている。したがって大気中の粒子状物質を $2.1 \mu\text{m}$ 以下と $2.1 \mu\text{m}$ 以上に分級捕集し、それぞれの組成成分を調査することにより、大気中の粒子状物質の人為的寄与、自然界の寄与などを別々に評価し、そ

れらの環境大気中における汚染特性を把握することが必要である。

今回の報告では昭和63年、平成元年および平成3年度の3か年において、大気中の粒子状物質を粗大、微小粒子に分割捕集し、その粒子濃度および組成成分濃度について調査を実施したので、それらの汚染特性について報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点および調査期間

2.1.1 調査地点

調査地点は図1および表1に示した5地点で、田島、中原、多摩、麻生の4地点は一般環境大気測定所、また池上は自動車排出ガス測定所である。

図から明らかなように、田島、池上は臨海部工



図1 川崎市内における調査地点

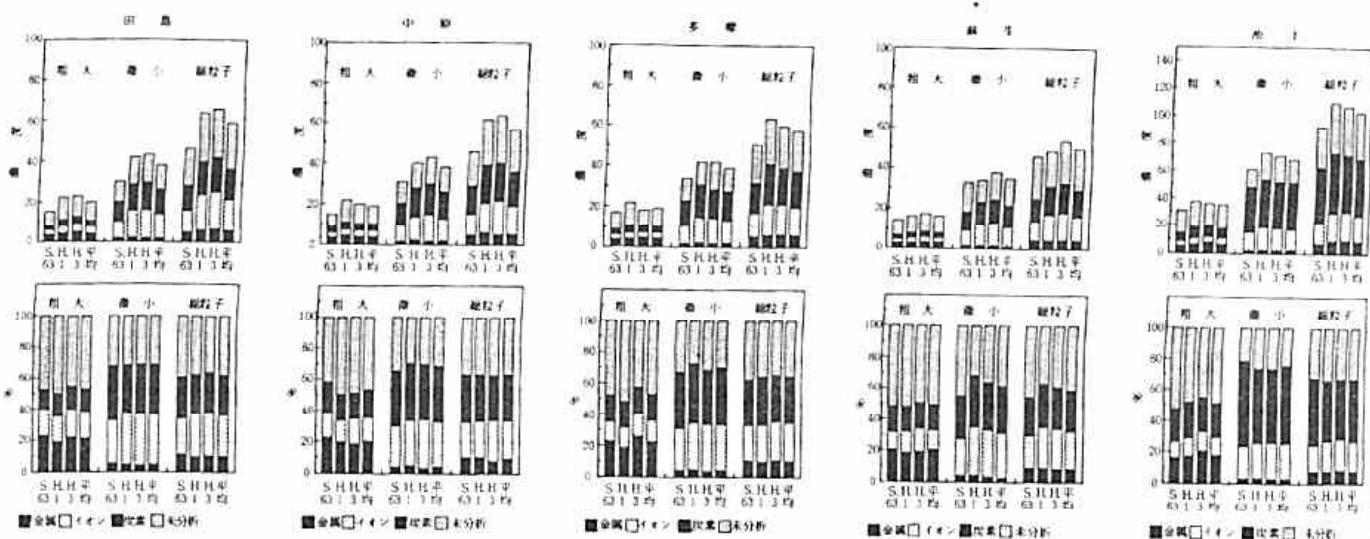


図2 粒子状物質および各種成分の年度平均濃度とその成分割合 (S.63, H.1, H.3年度)

素（以下C_tとする）とした。

3 結果および考察

3.1 粒子状物質

3.1.1 粒子状物質濃度とその経年推移

昭和63年度、平成元年度および平成3年度における粒子状物質濃度の年度平均値を各イオン成分の結果と共に表3、図2にそれぞれ示した。

各地点における粗大粒子(2.1~11 μm)、微小粒子(2.1 μm以下)濃度の年度平均値は、自動車排ガス測定所の池上においては、粗大粒子濃度は31~37 μg/m³、微小粒子濃度は61~73 μg/m³であった。一方一般環境測定所の田島、中原、多摩、麻生においては各地点ともほぼ同様の値を示しており、粗大粒子は15~22 μg/m³、微小粒子は30~43 μg/m³の濃度範囲であった。以上のとおり池上においては、一般環境4測定所に比べ粗大、微小粒子とも2倍程度高い値を示している。このことは、池上では周辺の幹線道路を走行する自動車から排出される粒子状物質が直接的に影響していること、また走行する自動車走行に伴う巻き上げの影響を受けているためと思われる。

次に粒子状物質濃度の経年変化をみると、各地点とも粗大、微小粒子濃度は昭和63年度の値に比べ平成元年度および3年度の値は数 μg/m³高

い値となっている。また粗大と微小粒子との比率は、各地点とも微小粒子濃度の値が概ね2倍程度高い値であった。

以上、川崎市内における調査結果について、他都市での状況と比較するため、南関東一都三県二市SPM検討会において実施した南関東地域の調査結果^{3), 4), 5)}を示すと、南関東地域においては、昭和63年度(粗大: 20 μg/m³、微小: 37 μg/m³)、平成元年度(粗大: 20 μg/m³、微小: 33 μg/m³)、平成3年度(粗大: 31 μg/m³、微小: 60 μg/m³)であり、これらの結果に比較して川崎市域の大気中の粒子状物質濃度は、池上のように自動車排出ガスの影響を大きく受け特異的な高い値を示す地点が見られるものの、一般環境地域においては南関東地域の濃度レベルの値に近く、粗大、微小粒子とも地域差はみられず、大気中の粒子状物質濃度は比較的均一に広範囲に広がっている。

3.1.2 粒子状物質濃度の月別推移

粒子状物質濃度の月別推移は各地点ともほぼ同様な傾向を示している。図3にその代表例として田島における各年度毎の粗大、微小粒子濃度の月別推移を示した。

この結果から月別の推移は、微小粒子においては夏期に濃度が低く、冬期に高濃度となるパター

ンを示している。粗大粒子においても微小粒子ほど大きな変動は見られないが、全体的な推移パターンは微小粒子と同様、冬期に濃度が高くなる傾向が伺われる。また年度別に見ると、高濃度期における昭和63年度の微小粒子濃度は、10月から12月にかけて $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後ではほぼ一定した値であったが、平成元年度および平成3年度においては11月 $83 \sim 105 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、12月 $58 \sim 79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とその値は著しく高く、月別の濃度差も大きい。

図4には各地点における粗大、微小粒子濃度とその割合を示したが、月別の粗大粒子、微小粒子割合は、5地点ともほぼ同様の傾向を示しており、年間を通して微小粒子割合が大きく、通年における微小粒子割合は55~70%であった。比較的粗大粒子の割合が増加する月としては、3月、4月の春期と7月、8月の夏期にみられる。

なお、池上においては自動車走行に伴う巻き上げによる粗大粒子の増加、あるいは排出ガスによる微小粒子の増加等により、一般環境地点と異なった存在割合を考えたが、今回の調査における粗大、微小粒子割合において、一般環境4地点との相違は認められなかった。このことは、川崎市などの都市域における粒子状物質汚染は、自動車走

行に伴って発生する粒子状物質が広範囲に影響し、しかもその寄与率が高いことが伺われる。

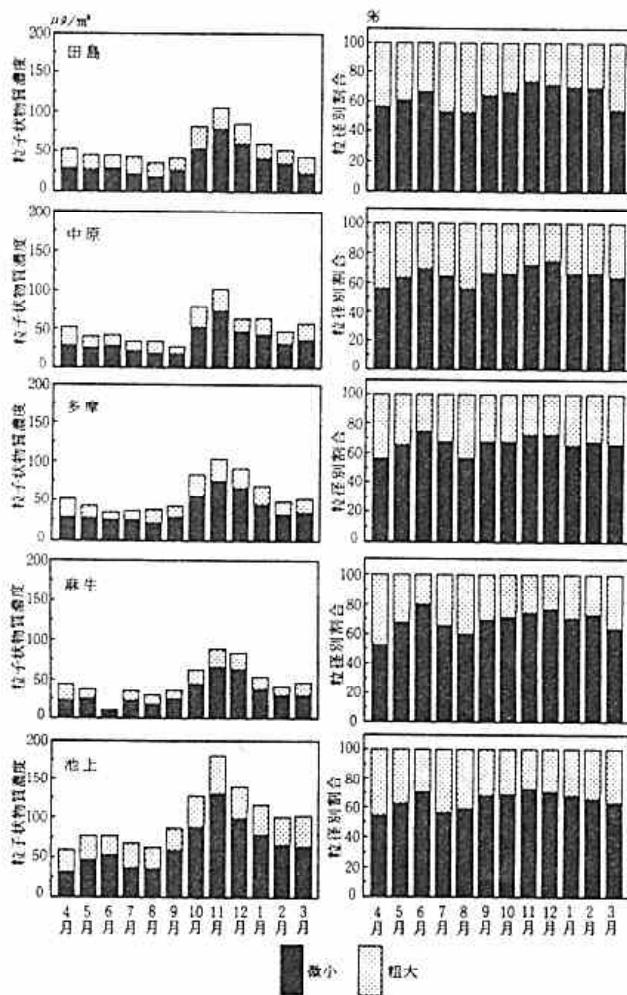


図4 粗大、微小粒子濃度の月別推進
(S.63, H.1, H.3年度の3カ年平均)

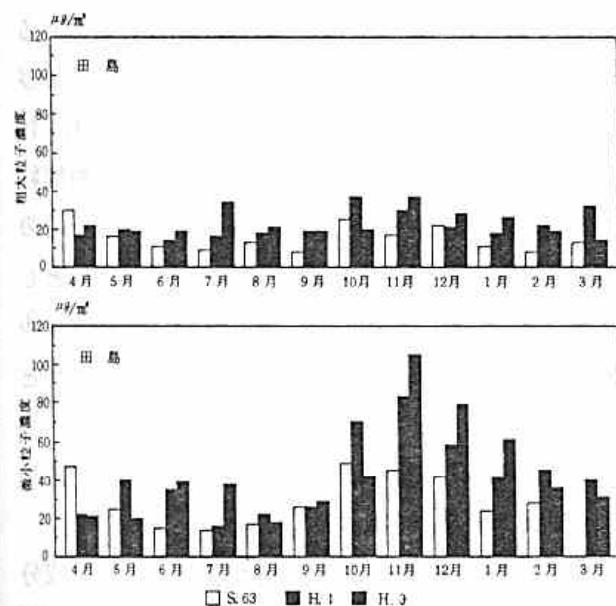


図3 田島における月別粒子状物質濃度

3.2 浮遊粒子状物質濃度と粗大、微小粒子濃度の関係

環境基準で定められている浮遊粒子状物質（以下SPMとする）の粒径は $10 \mu\text{m}$ 以下とされているが、今回の調査では、粗大粒子（ $2 \sim 11 \mu\text{m}$ ）と微小粒子（ $2 \mu\text{m}$ 以下）とに分級捕集して調査している。従って、SPMの粒径は限界粒子径（100%カット）であり、今回の調査で用いたALVは50%カットであるため、 $10 \mu\text{m}$ 以下の粒子をALVの50%カット径とした場合、その粒径は概ね $7 \mu\text{m}$ 以下前後といわれている。

そこで、今回の調査期間に合わせて実施して

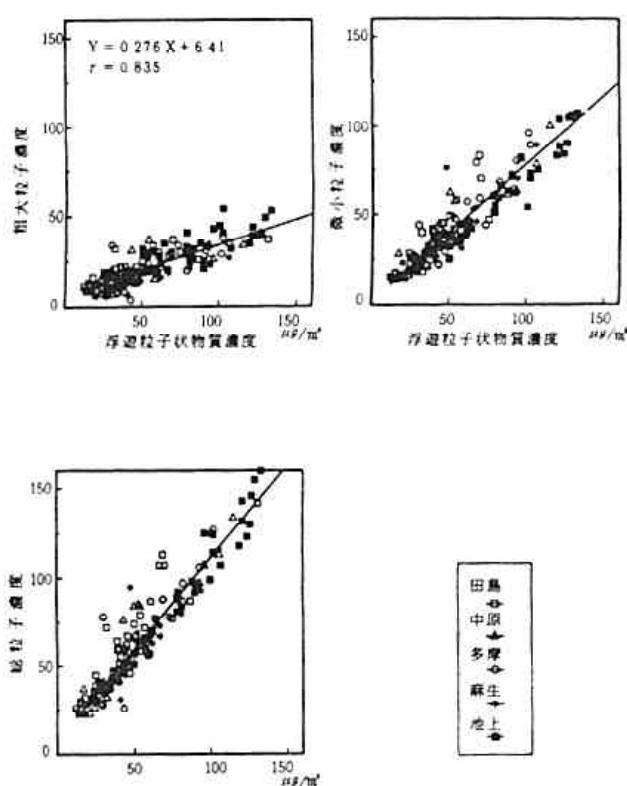


図5 粗大、微小粒子濃度とSPM濃度の関係

定期的な SPM の調査結果を用い、SPM と粗大、微小粒子との関係について検討した。図5には粗大粒子、微小粒子および総粒子と SPM との関係を示した。なお、使用したデータは3か年、5地点の結果を用いて回帰式、相関係数を計算した。

SPM 濃度と各粒子濃度との関係は、粗大粒子濃度においては相関係数 $r = 0.835$: $y = 0.276 + 6.41$ 、微小粒子濃度では $r = 0.943$: $y = 0.764x + 1.83$ 、また、総粒子濃度との関係では $r = 0.934$: $y = 1.03x + 8.41$ であり、SPM 濃度と粗大粒子濃度、微小粒子濃度、総粒子濃度との関係は、いずれも良好な相関関係がみられた。

回帰式でみると総粒子濃度との関係では、切片が $8.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と総粒子側に片寄っているが、回帰係数では 1.03 と SPM とほぼ 1 対 1 の関係を示していた。微小粒子濃度との関係の回帰式では、切片は $1.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とほぼ原点に近い値を示していたが、回帰係数は 0.764 と SPM 濃度が 20 数 % 高い関係を示していた。また、粗大粒子濃度との関係では切片が $6.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、回帰係数

は 0.276 と SPM 濃度が高い関係を示していた。

これらの結果から、SPM 濃度と総粒子濃度 ($11 \mu\text{m}$ 以下) との関係は、回帰係数がほぼ 1 : 1 の対応を示していた。

3.3 粒子状物質中の成分濃度

3.3.1 粒子状物質中の成分濃度の経年推移

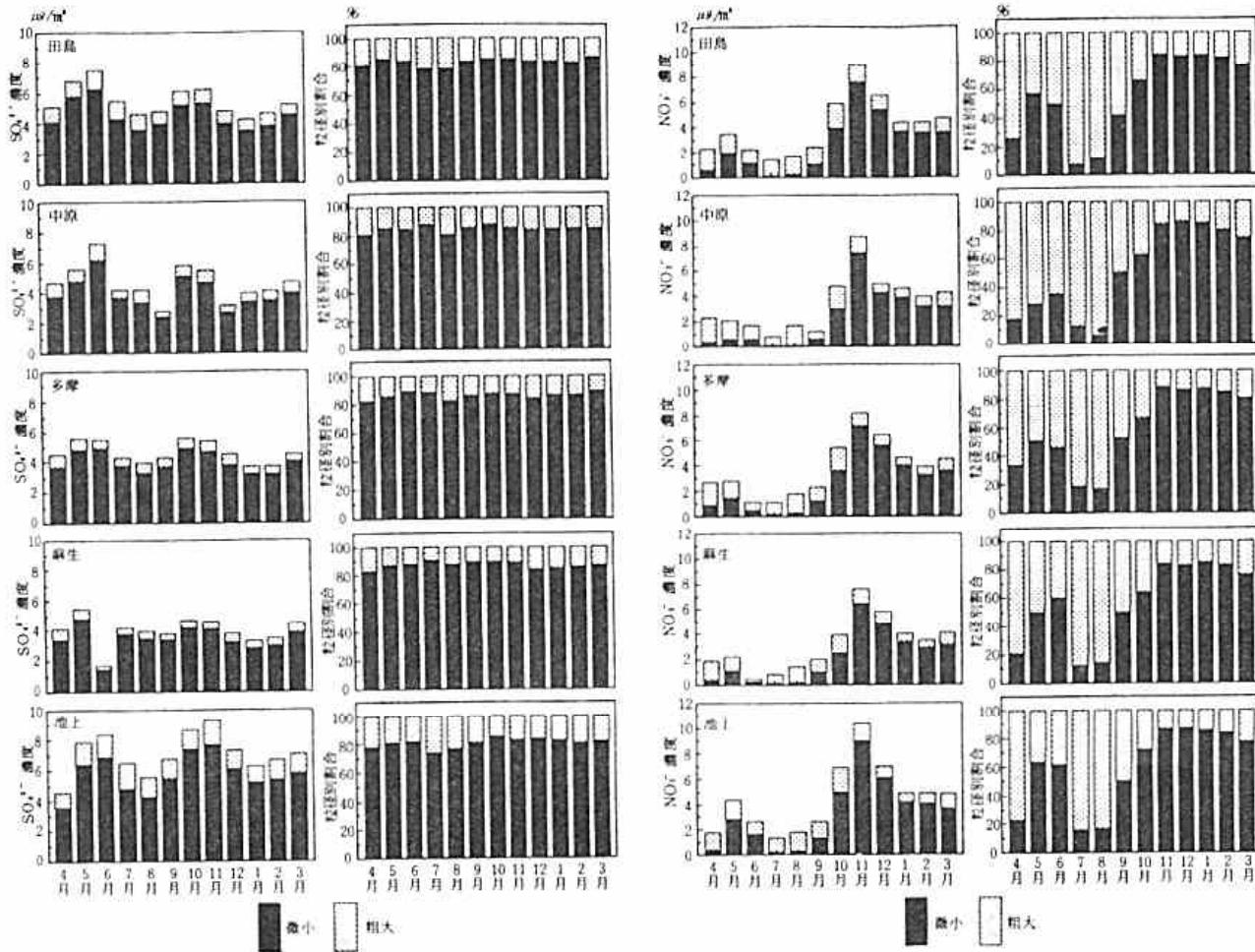
表3および図2に粒子状物質濃度と共に各成分濃度を元素成分（14元素：Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb）、イオン成分（4成分： SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ ）および炭素成分（Ct）として集計し、それぞれに示した。

粒子状物質中に含まれる各成分割合は、粗大粒子において上記の3成分組成の中で元素成分の割合が最も大きく、5地点間で $3.00 \sim 6.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (3年間の平均値) の範囲であった。また、この元素成分の中でも土壤に由来すると考えられるAl, Ca, Feなどが17.3~21.7%, 17.4~22.3%, 24.1~31.8%であり、また海塩粒子に由来すると考えられるNaは14.9~22.4%で、いずれもその比率は高い。

また、粗大粒子中におけるイオン成分は5地点間で $1.50 \sim 4.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (3年間の平均値) の範囲であり、イオンとしては NO_3^- 成分の占める割合が最も大きく 27.3~50.0%， Cl^- および SO_4^{2-} は 25.0~32.4%， 25.0~29.5%， NH_4^+ は数%であった。この粗大粒子中の Cl^- は海塩粒子由来と考えられ、 NO_3^- に関しては NaCl 中の Na と大気中の硝酸との反応により NaNO_3 として粗大粒子側に捕集されたか、或いは捕集フィルター上におけるクロリンロスにより捕集されたと考えられる。

粗大粒子中の炭素成分は5地点間で $1.90 \sim 8.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (3年間の平均値) の範囲であった。

粗大粒子におけるこれら元素成分、イオン成分および炭素成分の占める割合は合計で概ね 50% 前後であり、残りの 50% については未知である

図6 SO_4^{2-} , NO_3^- 濃度の月別推移 (S.63, H.1, H3年度の3カ年平均)

が、その成分としては金属酸化物中の酸素、水分等が考えられる。そこで元素成分中の存在比が大きい Al , Ca , Fe の各金属について、これを酸化物として結合する酸素量を試算してみると、概ね $1.2 \sim 2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、未知成分中の 10~20%を占めることになる。なお、水分等については金属化合物の結晶水等が考えられるが、定量的には把握できなかった。

次に微小粒子においては、元素成分濃度およびその割合は 5 地点間で $1.27 \sim 2.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2.8~5.3%であり、粗大粒子に比較して元素成分濃度は低い値となっている。含有成分としては粗大粒子と同様 $\text{Fe} 18.4 \sim 29.8\%$, $\text{Al} 10.6 \sim 12.4\%$, $\text{Na} 11.2 \sim 16.1\%$ 等が大きな割合を占めている。

微小粒子中に占めるイオン成分濃度およびその割合は、5 地点間で $7.70 \sim 16.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 20.3~32.8%であり、微小粒子中に占めるイオン成分

比率は比較的高い値であった。成分としては、カチオンは NH_4^+ 24.4~25.7%, またアニオンでは SO_4^{2-} 35.4~39.7%, NO_3^- 21.9~23.9%, Cl^- 13.6~15.1% であり、特に SO_4^{2-} が他のイオン成分に比較し大きな割合を示していた。これは NO_3^- や Cl^- などは、夏期に濃度が低く、冬季に高濃度となるなど季節的な変動があるのに比べ、 SO_4^{2-} は年間を通して高い濃度を示していることによる。参考までに SO_4^{2-} と NO_3^- の月別推移を図 6 に示した。

微小粒子中の炭素成分濃度は、5 地点間で $9.10 \sim 34.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、成分比率としては 27.9~55.2% であった。地点別に見ると、池上において濃度、組成割合とも他の地点に比べて高い値であり、この地点における自動車排出粒子中の炭素成分が強く影響していることが伺われる。

3.3.2 粒子状物質濃度と各成分濃度の相関

粗大粒子および微小粒子濃度と各成分間の関係を相関係数により比較してみた。相関係数の算出に当たっては年度別、地点別に算出した。

なお、粗大粒子および微小粒子と各成分間の相関係数は年度、地点間とも同じ傾向を示しているので、平成3年度の田島と池上の結果について図7に示した。

粗大粒子と各成分間の相関係数を田島の平成3年度の結果でみると、Ca、Al、Fe等の土壤粒子由来のものとCe ℓ 、K、Cu等との間に高い相関を示した。

また、微小粒子と各成分間の相関では、炭素成分やNH $_4^+$ 、NO $_3^-$ 、Cl $^-$ 等のイオン成分、またPb、Zn、K等の金属成分等との間にも高い相関

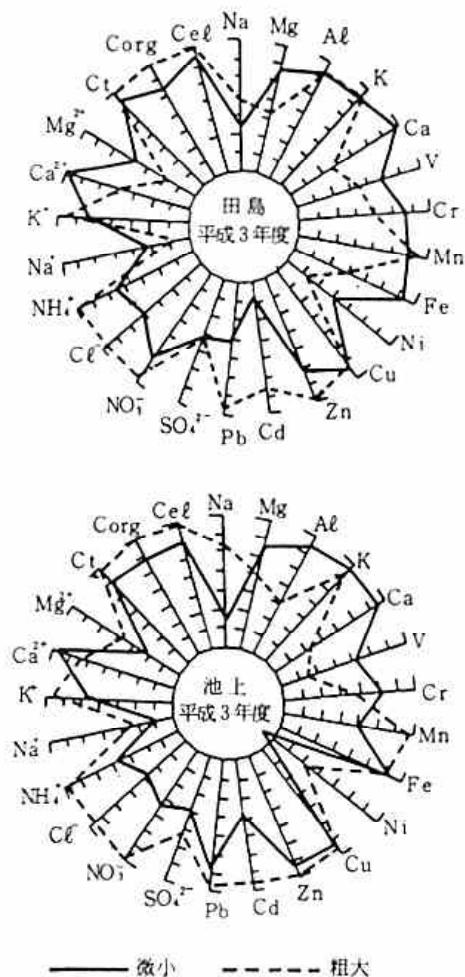


図7 平成3年度における田島、池上の粒子状物質濃度と各成分間の相関

を示した。

これらの相関結果を見ると、粒子状物質の月別の濃度推移に見られる秋期、冬期に高濃度となる濃度パターンと同様の傾向を示す成分との間に相関関係が高くなっている。例えば、粗大粒子濃度と相関の良いAlと良くないNaの月別推移を図8に示したが、Naは粒子状物質の濃度パターンと異なり4月から8月にかけ高濃度を示すのに比べ、Alは粒子状物質の推移パターンと類似し、夏期に濃度が低くなる月別推移を示している。

このことは微小粒子においても同様であり、Cl $^-$ 、NO $_3^-$ や炭素成分などは夏期に濃度が低く、冬期は高くなるといった微小粒子濃度との月別推移パターンと一致するため相関が高くなっているが、SO $^{2-}$ は冬期の他に夏期においても濃度が高くなるため微小粒子との相関は悪い。図6にSO $^{2-}$ とNO $_3^-$ の月別推移を、また図9にCe ℓ の月別推移を示した。

3.3.3 イオン成分におけるイオンバランス

3か年の調査の内、平成3年度においてはそれまでのイオン成分の他にNa $^+$ 、K $^+$ 、Ca $^{2+}$ 、Mg $^{2+}$ のカチオン4成分を加え、アニオン3成分、カチオン5成分を測定した。そこで、この平成3年度のイオン成分結果を用い、粒子状物質中のイオンバランスについて検討を行った。図10には平成3年度のイオン成分当量割合を粗大微小粒子別、月別に示した。

粗大粒子中のイオン成分間におけるイオンバランスの特徴としては、カチオンでは4月から8月頃にかけNa $^+$ が多く、9月頃から3月にかけてはCa $^{2+}$ のイオン当量割合が増加している。これは、夏期においては南側の風により、東京湾或いは相模湾からの海風となって海塩粒子が影響し、また冬期においては内陸部からの北側の風により、土壤粒子が舞い上がり、その影響を受けているためである。また、Mg $^{2+}$ においてもイオン当量割合は小さいが、Na $^+$ と同様の傾向を示し4月から

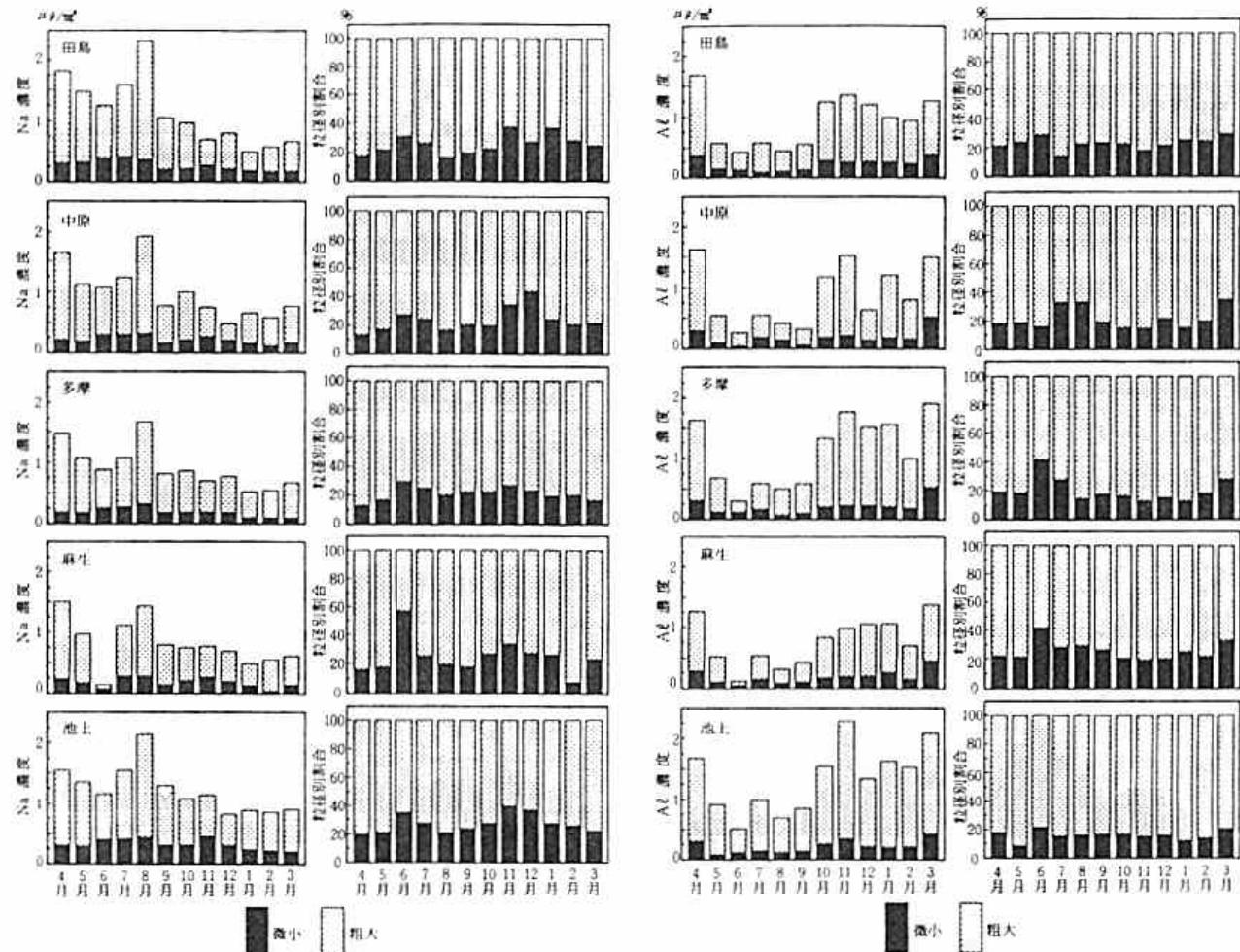


図8 Na, Al濃度の月別推移 (S.63, H.1, H.3年度の3カ年平均)

8月にかけ高い値を示している。

粗大粒子中のカチオンとアニオンの比率を図10に示したが、カチオン側の比率が若干高くなっている。また、図11に示した粗大粒子中のカチオンとアニオンの相関図および回帰式を見ると、回帰係数は1.02とほぼ1:1の関係を示していたが、切片はカチオン側に10.1neq/m³寄っていた。

微小粒子のイオンバランスは、カチオンにおいてはNH₄⁺のイオン当量が各月とも大きく、特に4月から8月頃にかけてはNa⁺などのイオンが若干含まれるもの、ほとんどはNH₄⁺イオンが占めていた。また、アニオンにおいては4月から9月にかけてそのほとんどはSO₄²⁻が占めている。また、11月から2月頃のアニオンのイオンバランスは3成分のイオン当量がほぼ同じ割合で存在していた。

図11に示した微小粒子中におけるアニオンとカチオンの回帰式の回帰係数は、1.02とほぼ1:1の関係を示しており、切片も5.3neq/m³と粗大粒子の切片に比較し原点に近くなっていた。

図11には参考までにアニオンとNH₄⁺の関係を示したが、回帰係数は0.98であり、ほぼ1:1の関係であった。

このように粗大粒子、微小粒子中のイオン成分のイオンバランスをカチオンとアニオンのイオン当量の関係で述べてきたが、平成3年度におけるイオンバランスは比較的一致した結果であった。

4 まとめ

- 昭和63年度、平成元年度および平成3年度における粗大粒子濃度の年度平均値は、一般環境地点の田島、中原、多摩、麻生においては15~22 μg/m³であり、道路沿道地点の池上において

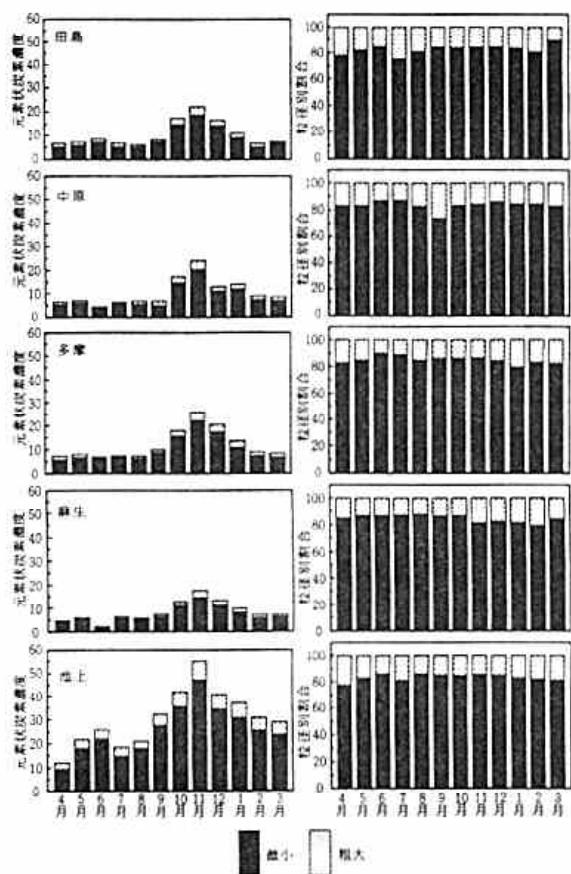


図9 Ce ℓ 濃度の月別推移 (S.63, H.1, H.3 年度の 3カ年平均)

は31~36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

また、微小粒子濃度の年度平均値は一般環境4地点においては30~43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、池上においては61~73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、粗大、微小粒子のいずれにおいても道路沿道地点の池上が上回っていた。

② 粗大、微小粒子濃度の月別推移は5地点とも似た推移パターンを示し、10月から1月にかけての秋期および冬季に濃度が高い。

③ 環境基準で定めている浮遊粒子状物質(10 μm 以下)濃度と粗大、微小粒子濃度の関係においては総粒子(11 μm 以下)との回帰係数がほぼ1:1の対応を示していた。

④ 粗大粒子における成分組成には、元素成分の存在比が多く、その中でも土壤や海塩成分のAl、Ca、Fe、Na等が高い値であった。

⑤ 微小粒子における成分組成は、一般環境地点においてはイオン成分、および炭素成分が同程度

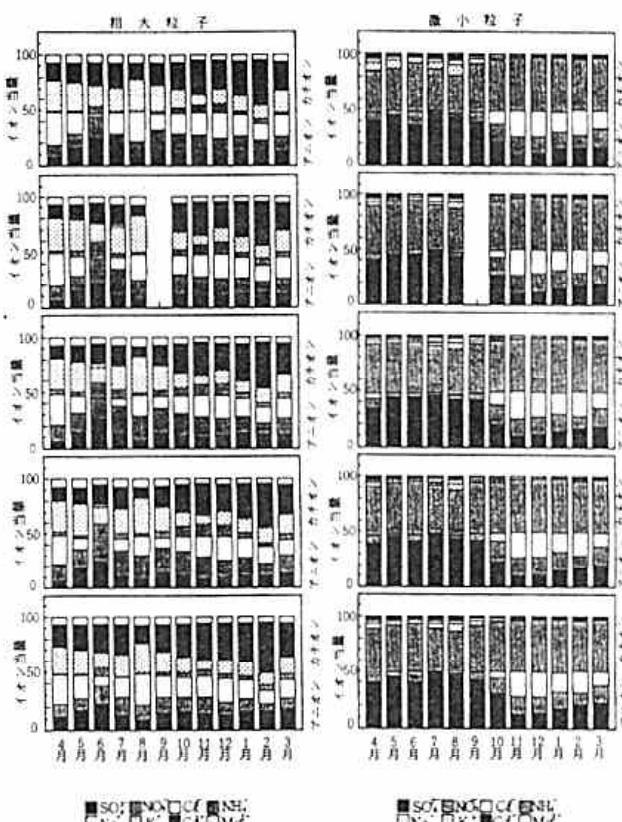


図10 粗大、微小粒子中のイオンバランス

の濃度および割合を示していたが、池上では自動車排出粒子の影響を受け炭素成分が大きな割合を示していた。

⑥ 粗大粒子と各成分間の相関では、Ca、Al、Feなどの土壤粒子由来のものと、CeI、Kなどが高い相関を示していた。また、微小粒子との関係においては、イオン成分のNH4^+, NO3^-, Cl^-、炭素成分、Pb、Zn、K等の成分と高い相関を示していた。

⑦ 平成3年度における粗大粒子、微小粒子中のカチオン、アニオンのイオンバランスはそれぞれ回帰係数で1.02とほぼ1:1の関係を示していた。

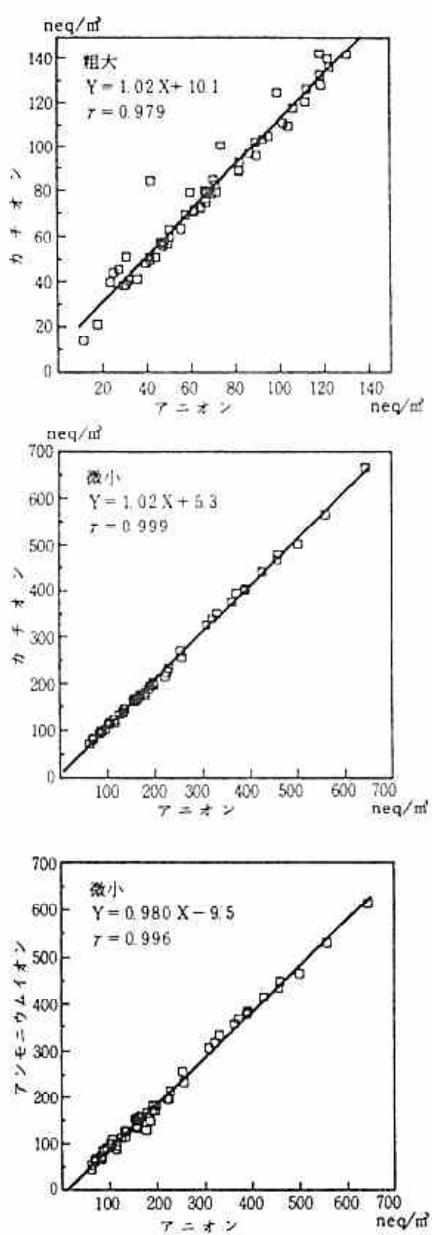


図11 粗大、微小粒子中のカチオン、アニオンの関係

文 献

- 1) 早坂孝夫, 小池順一, 井上康明, 黒沢芳則, 佐藤静雄, 中村清治: 川崎市における浮遊粒子状物質の発生源寄与率の算定, 川崎市公害研究所年報, 15, 15~20 (1988)
- 2) 井上康明, 柴田幸雄, 小塙義昭, 黒沢芳則, 小池順一, 早坂孝夫: 川崎市内における浮遊粒子状物質中の成分組成に関する調査研究, 川崎市公害研究所年報, 17, 19~33 (1991)
- 3) 一都三県公害防止協議会: 昭和63年度南関東浮遊粒子状物質合同調査結果報告書, 平成2年3月
- 4) 一都三県公害防止協議会: 平成元年度南関東浮遊粒子状物質合同調査結果報告書, 平成3年3月
- 5) 一都三県公害防止協議会: 平成3年度南関東浮遊粒子状物質合同調査結果報告書, 平成5年3月