

川崎市における粗大(PM2.5-10)、微小粒子(PM2.5)の成分組成 (2003 年度)

Analysis of PM2.5-10 and PM2.5 in the Atmosphere of Kawasaki City (2003)

鈴木 隆生	Takao	SUZUKI
山田 大介	Daisuke	YAMADA
米屋 由理	Yuri	YONEYA
高橋 篤	Atsushi	TAKAHASHI
井上 俊明	Toshiaki	INOUE

キーワード：粒子状物質、PM2.5-10、PM2.5、成分組成

Key words : particulate matter, PM2.5-10, PM2.5, chemical composition

1 はじめに

本市では、粒子状物質削減対策の一環として、粒子状物質による汚染実態を把握するための調査を継続的に実施してきており^{1),2)}、2002年度までは一般環境3地点(田島、中原、麻生)道路沿道1地点(池上)において、アンダーセンサーポリウムサンプラーを用いて粒径別に粒子状物質の調査を行ってきた。2003年度からは汚染状況をより詳細に調査するため、これまでの調査地点に道路沿道2地点(二子、柿生)を新規に加え、捕集装置はPM2.5サンプラー(ニールサンプラー)を用いて粒子状物質を粗大粒子(粒径2.5~10μm)と微小粒子(粒径2.5μm以下)に分級捕集し、粒子状物質濃度、成分組成等について調査を実施したので、その結果について報告する。

2 調査方法

2.1 調査期間

2003年4月から2004年3月までの1年間で毎月1回調査を行った。

2.2 調査地点

調査地点は図1に示した一般環境3地点(田島、中原、

麻生)、道路沿道3地点(池上、二子、柿生)の6地点である。ここで、一般環境3地点と道路沿道の池上は、2002年度以前から同じ地点で測定を行っているが、道路沿道の二子、柿生の2地点は2003年度から新規に測定を開始した。

2.3 試料採取

粒子状物質の採取は、2003年度からニールサンプラーを用いて行った。ニールサンプラーは、慣性衝突法を原理とするカスケードインパクター法により、粒径10μm以上、2.5~10μm、2.5μm以下の3段階に50%カットオフで分級捕集する装置であり、20L/minの吸引流量で6日間捕集した。捕集ろ紙は直径47mmの石英繊維ろ紙(PALLFLEX製2500QAT-UP)を用い、3段のうち上の2段は中央に直径20mmの開口部があるろ紙を用いた。

2.4 分析方法

粒子状物質濃度は、ろ紙を試料捕集前後に温度20℃、湿度50%で恒温恒湿化した後秤量し、その重量差から求めた。

分析項目は水溶性イオン濃度、炭素成分濃度、金属成分濃度であり、分析方法は次のとおりである。

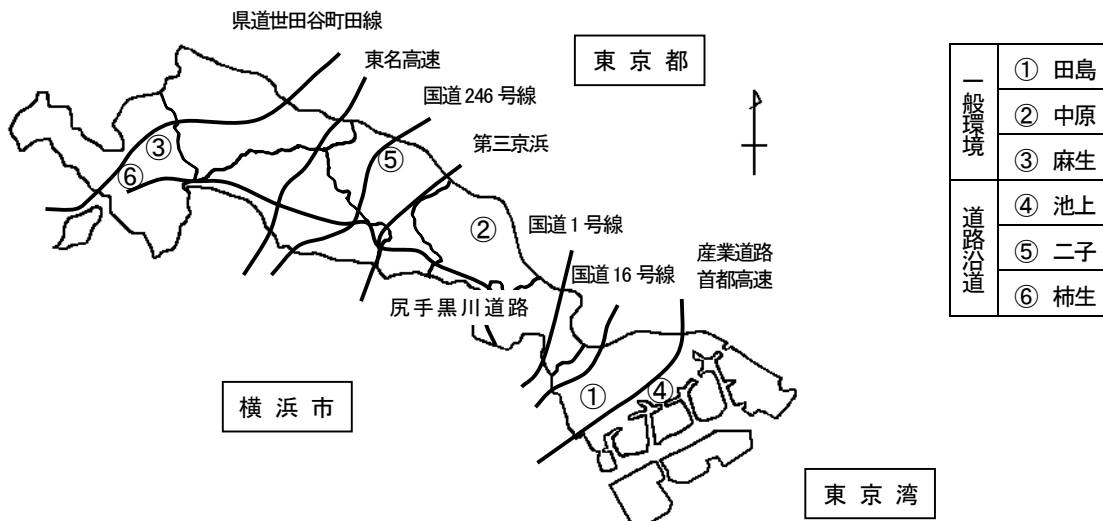


図1 試料採取地点

(1) 水溶性イオン濃度

水溶性イオン分析は、イオンクロマトグラフ (Dionex DX-500) で行った。分級捕集したろ紙の1/4を超純水により超音波抽出し、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 成分の分析を行った。

(2) 炭素成分濃度

炭素成分分析は、CHNコーダー (ヤナコ MT-6) を用いた熱分離分析法で行った。分級捕集したろ紙の1/8をHe雰囲気下、600で分離したものを有機炭素(OC)とした。引き続き O_2 -He雰囲気下で900に加熱したものを元素炭素(EC)とした。これらOCとECを合計したものを総炭素(TC)とした。

(3) 金属成分濃度

金属成分分析は、誘導結合プラズマ質量分析装置 (Agilent 7500c) で行った。分級捕集したろ紙の1/2をフッ化水素酸・硝酸・過塩素酸分解を行い、Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb成分の分析を行った。

粗大粒子は池上、田島、二子で濃度が高く、微小粒子は池上、二子で高かった。全地点で粗大粒子より微小粒子濃度が高く、全粒子状物質濃度に対する微小粒子の割合は全地点で約70%であった。

表1 粗大、微小粒子の年平均濃度

調査地点	(単位: $\mu g/m^3$)			
	粗大粒子	微小粒子	粒状物質濃度	
一般環境	田島	11.7 (31.2)	25.8 (68.8)	37.5
	中原	8.5 (28.2)	21.6 (71.8)	30.1
	麻生	8.2 (29.2)	19.9 (70.8)	28.2
道路沿道	池上	15.0 (29.9)	35.1 (70.1)	50.1
	二子	10.4 (22.8)	35.2 (77.2)	45.6
	柿生	6.7 (23.9)	21.3 (76.1)	27.9

注: ()内は粒子状物質濃度に対する割合(%)を示す

3 結果及び考察

3.1 粒子状物質濃度

各地点における粗大粒子 (粒径 $2.5 \sim 10 \mu m$)、微小粒子 (粒径 $2.5 \mu m$ 以下)の年平均粒子状物質濃度を表1に示した。

粗大粒子、微小粒子の粒子状物質濃度の経月推移を図2に示した。

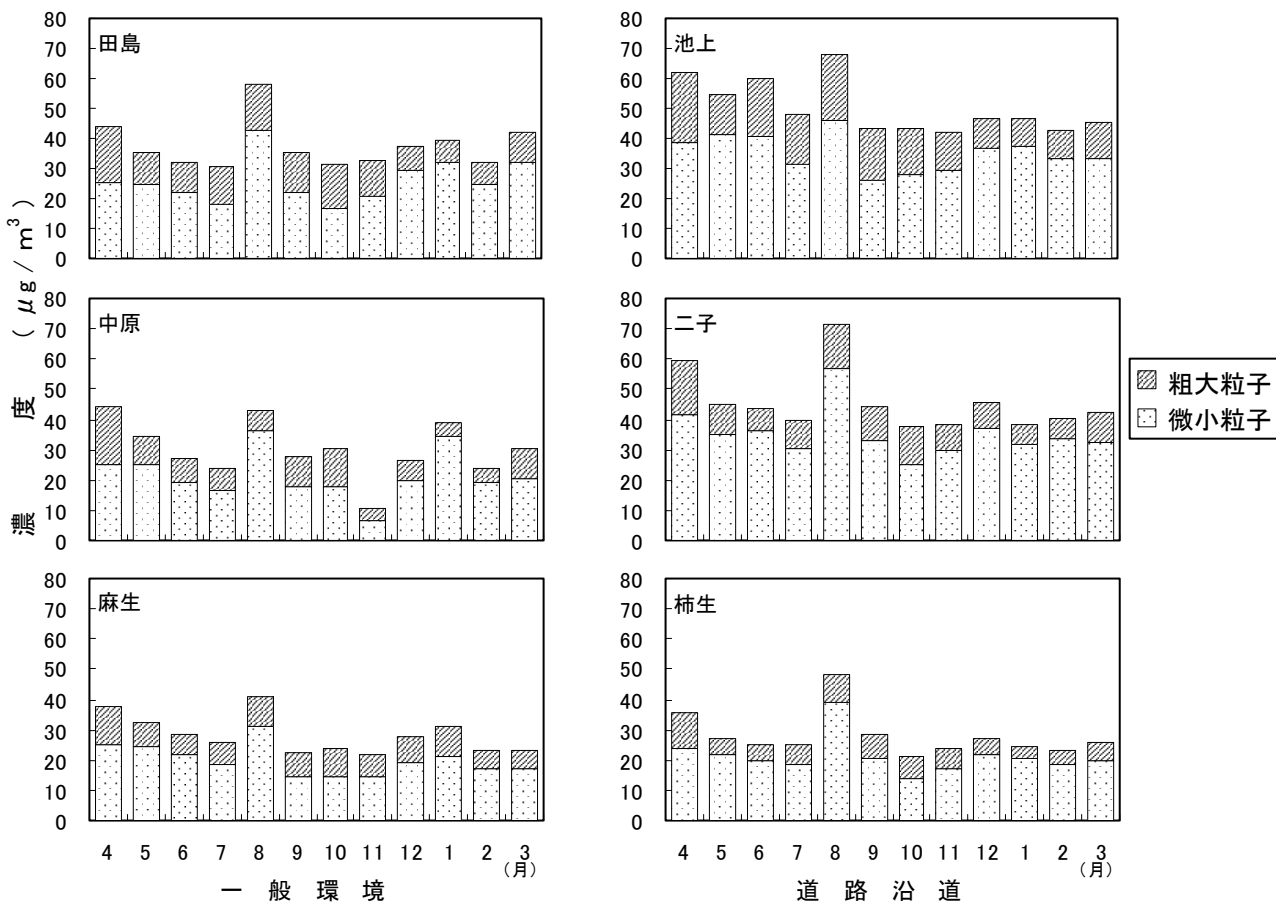


図2 粗大、微小粒子濃度経月推移

粗大粒子では、4月がやや濃度が高いほかは、夏期に高く冬期は低くなる傾向を示した。微小粒子では、夏期に減少傾向を示していたが、8月だけは全地点で濃度が著しく増加しており、7月と比較すると、1.5~2.4倍の増加であった。その後は、11月、12月にやや高くなったが、ほぼ横ばいで推移した。

全粒子状物質濃度では、4月はやや高く、その後減少傾向を示していたが、8月だけは著しく増加し、その後は、横ばいまたはやや減少傾向を示した。

3.2 水溶性イオン濃度

粗大、微小粒子中の水溶性イオン成分の年平均濃度を表2に示した。

粗大粒子は、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 濃度が高かった。粗大粒子は自然起源である海塩粒子や土壌粒子の影響が大きいと言われており、 Na^+ 、 Cl^- は、沿岸部の田島、池上で濃度が高く内陸部に行くほど濃度が低くなっており、海岸線から離れるほど海塩粒子の影響が小さくなると考えられる。 Ca^{2+} は池上、田島、二子で高く、これは主に臨海部の固定発生源と道路粉じんの影響が考えられ、田島は前者、二子は後者、池上は両者の影響を受けていると考えられる。なお、麻生で Ca^{2+} が高いのは、調査地点付近で行っていた建設工事の影響と考えられる。

微小粒子は、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度が高かった。微小粒子は二次生成粒子の影響が大きいと言われており、ガス状の SO_x 、 NO_x が光化学反応などを経てガス状の硫酸、硝酸となり、これらがアンモニウムイオンと反応すること等により粒子化していると考えられる。

次に、各イオン成分の経月推移を図3、4に示した。

粗大粒子では、粗大粒子濃度と同様に夏期は高く冬期は低くなる傾向を示した。 Na^+ と Cl^- は海塩粒子由来と考えられるが、夏期に Cl^- は Na^+ と比べ濃度が低くなっていた。これは、 NaCl と HNO_3 ガスとの反応により NaNO_3 が

生成し、これに伴い NO_3^- が粒子に取り込まれ、 Cl^- が HCl ガスとして放出されるためと考えられる。³⁾

微小粒子では、夏期に濃度が低くなる傾向を示していたが、微小粒子濃度と同様に8月だけは、この傾向から外れて全地点で著しく濃度が増加した。成分別では、 NH_4^+ は年間を通して濃度が高く、 SO_4^{2-} は夏期に高く冬期は低く、 NO_3^- 、 Cl^- は夏期に低く冬期は高かった。

8月の高濃度については、7月からの微小粒子濃度の増加が主に水溶性イオン成分の増加で占められており、その中でも SO_4^{2-} 、 NH_4^+ だけが著しく増加していた。これは、調査期間中6日間のうち3日間で光化学スモッグ注意報が発令されており、8月の中でも特にこの調査期間で光化学反応が非常に活発であったため、 SO_x から SO_4^{2-} への変換が促進され、全市域で粒子状物質の高濃度が発生したものと考えられる。

3.3 炭素成分濃度

粗大、微小粒子中の炭素成分の年平均濃度を表3に示した。

粗大粒子中の炭素成分濃度は、有機炭素(OC)、元素炭素(EC)共に池上で最も濃度が高かった。OCでは、地点間の濃度差はあまりなかったが、ECでは、一般環境より道路沿道で高かった。全炭素濃度(TC)に占めるOCの割合OC/TCは全地点で50%を超えており、粗大粒子中では、OCの寄与が大きかった。

微小粒子では、OC、EC共に一般環境より道路沿道で高く、OCは道路沿道が一般環境の1.5~2倍であり、ECでは、道路沿道が一般環境より2~4倍濃度が高かった。

また、OCとECの濃度比(OC/EC)は値が小さいほどディーゼル車の影響が大きいと言われており⁴⁾、一般環境で0.85~0.88、道路沿道0.51~0.72であることから道路沿道でのディーゼル車の影響が大きいことを示していた。

表2 粗大、微小粒子中の水溶性イオン成分年平均濃度

(単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

調査地点	粗大粒子								微小粒子								
	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	
一般環境	田島	0.95 (19.0)	1.68 (33.4)	0.72 (14.3)	0.99 (19.7)	0.07 (1.4)	0.06 (1.2)	0.13 (2.5)	0.43 (8.5)	0.35 (3.1)	2.03 (17.9)	5.80 (51.2)	0.37 (3.3)	2.07 (18.3)	0.26 (2.3)	0.05 (0.4)	0.40 (3.5)
	中原	0.52 (14.5)	1.35 (37.9)	0.53 (14.7)	0.67 (18.7)	0.09 (2.5)	0.05 (1.3)	0.08 (2.4)	0.29 (8.0)	0.27 (2.9)	1.76 (18.9)	4.63 (49.8)	0.27 (2.9)	1.89 (20.3)	0.20 (2.1)	0.04 (0.4)	0.26 (2.8)
	麻生	0.33 (11.0)	1.16 (38.3)	0.48 (16.0)	0.46 (15.1)	0.10 (3.2)	0.05 (1.5)	0.06 (2.0)	0.39 (12.9)	0.21 (2.3)	2.40 (26.5)	3.85 (42.5)	0.15 (1.6)	1.89 (20.9)	0.17 (1.9)	0.03 (0.3)	0.36 (4.0)
道路沿道	池上	0.87 (18.5)	1.37 (29.0)	0.78 (16.5)	0.78 (16.5)	0.05 (1.0)	0.05 (1.1)	0.11 (2.4)	0.71 (15.0)	0.65 (5.4)	3.12 (26.1)	4.92 (41.2)	0.33 (2.7)	2.20 (18.4)	0.21 (1.7)	0.05 (0.4)	0.47 (4.0)
	二子	0.42 (13.7)	1.17 (38.3)	0.43 (13.9)	0.50 (16.2)	0.04 (1.4)	0.04 (1.4)	0.07 (2.2)	0.40 (13.0)	0.32 (3.6)	1.89 (21.1)	4.10 (45.7)	0.26 (2.9)	1.79 (20.0)	0.19 (2.1)	0.04 (0.5)	0.36 (4.1)
	柿生	0.27 (11.5)	0.90 (38.7)	0.37 (16.1)	0.44 (18.9)	0.04 (1.9)	0.05 (2.1)	0.05 (2.4)	0.20 (8.5)	0.13 (1.8)	1.18 (16.2)	3.88 (52.9)	0.19 (2.5)	1.56 (21.2)	0.19 (2.5)	0.03 (0.4)	0.17 (2.4)

注: ()内は総イオン濃度に対する割合(%)を示す

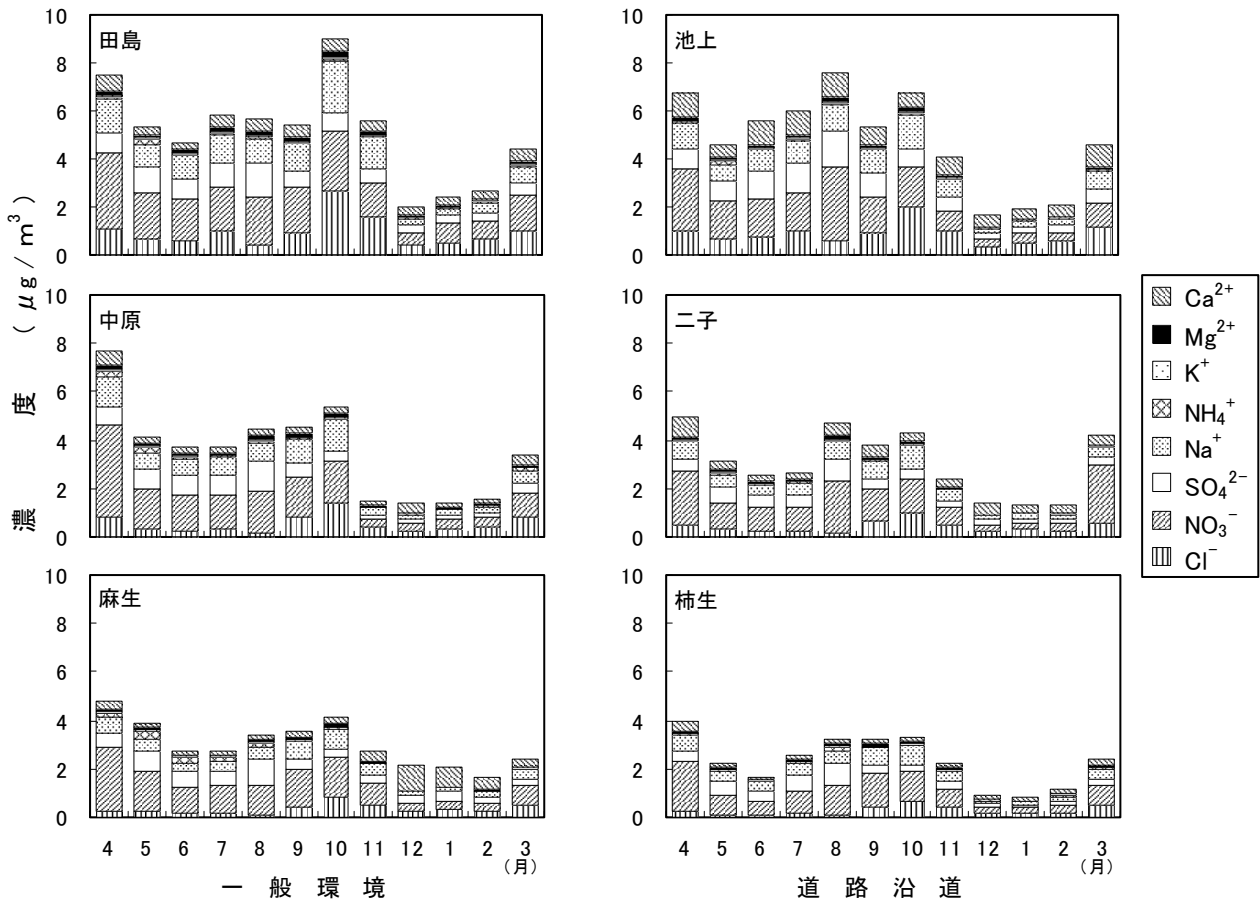


図3 粗大粒子の水溶性イオン濃度経月推移

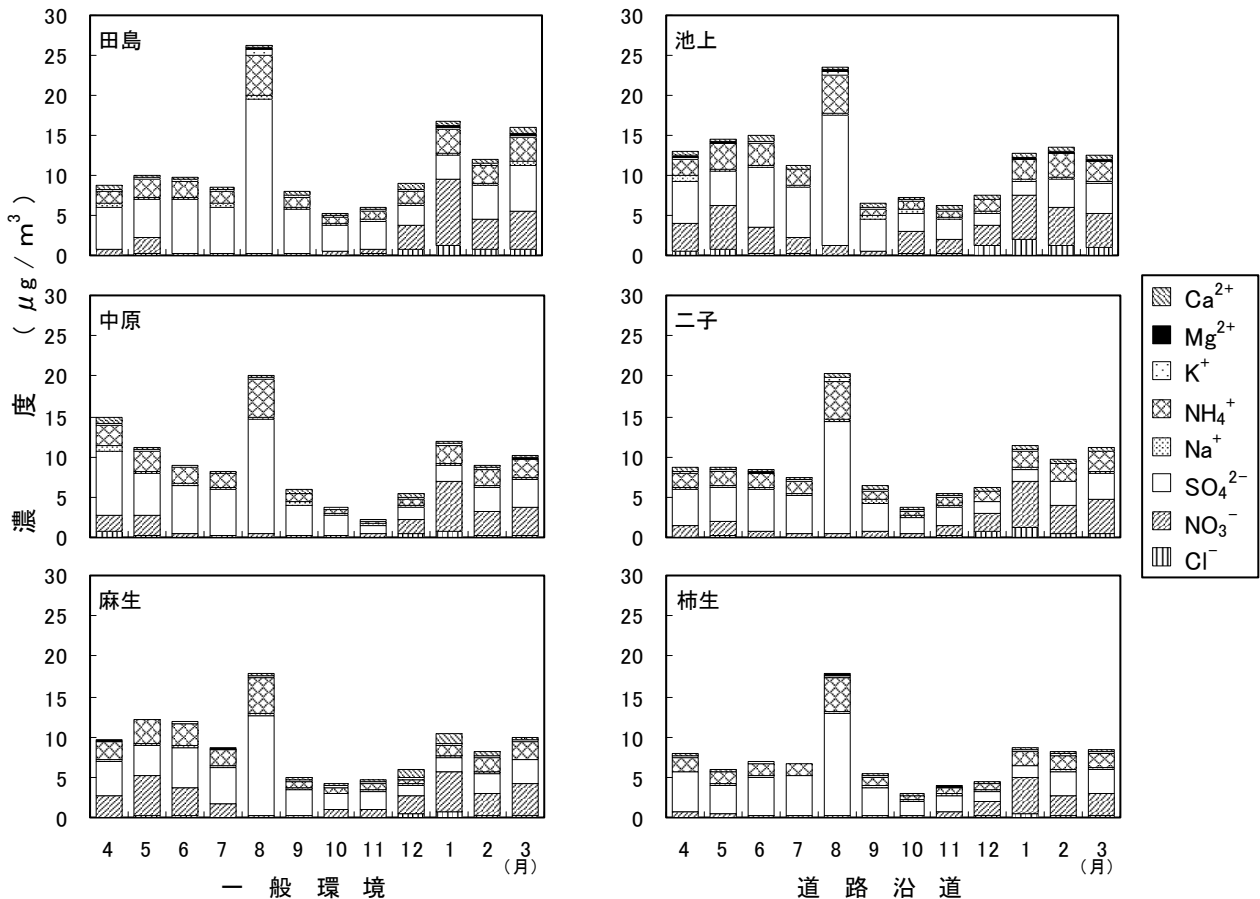


図4 微小粒子の水溶性イオン濃度経月推移

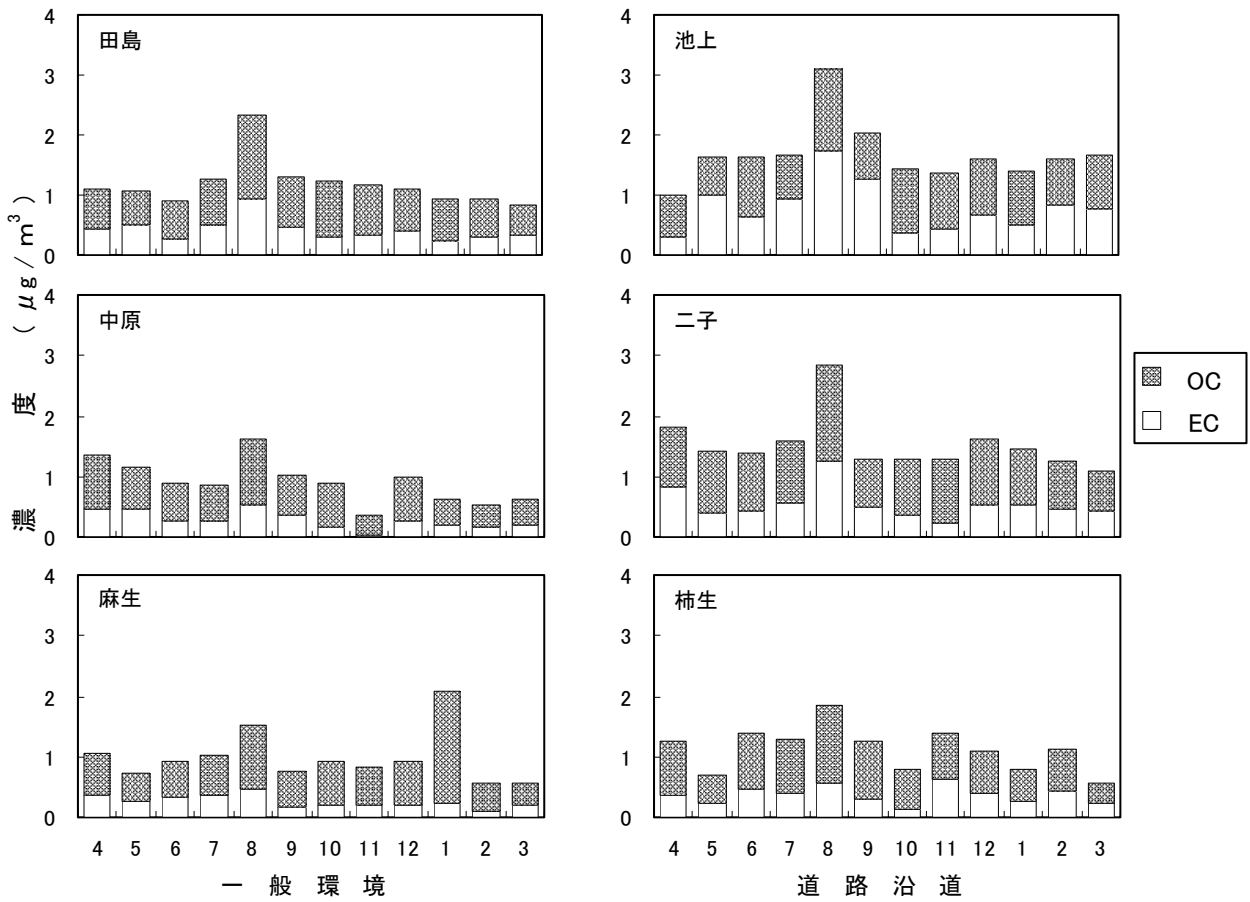


図5 粗大粒子の炭素成分濃度経月推移

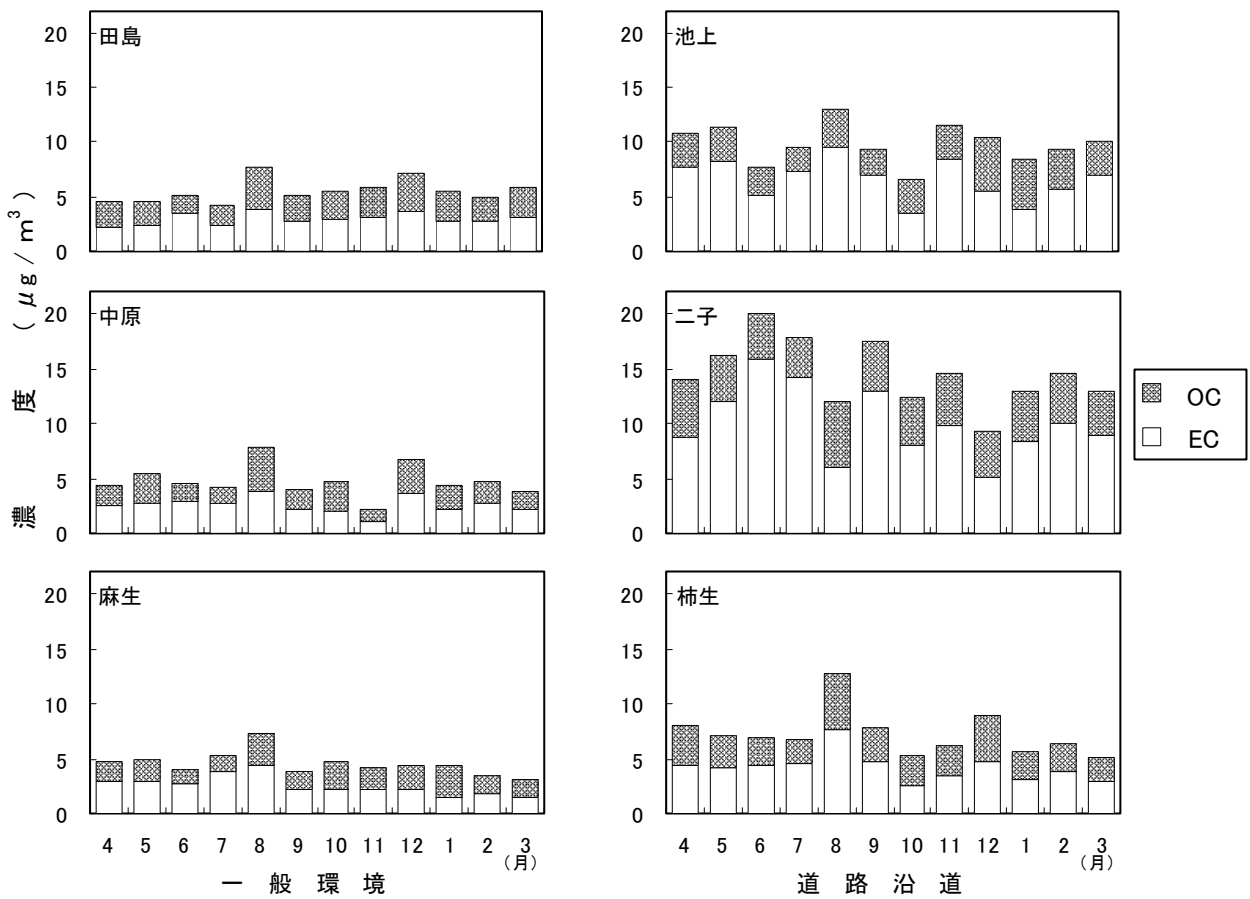


図6 微小粒子の炭素成分濃度経月推移

表3 粗大、微小粒子中の炭素成分年平均濃度

(単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

調査地点	粗大粒子			微小粒子			
	OC	EC	OC/EC	OC	EC	OC/EC	
一般環境	田島	0.77 (65.3)	0.41 (34.7)	1.98	2.60 (46.8)	2.95 (53.2)	0.88
	中原	0.63 (69.2)	0.28 (30.8)	2.85	2.16 (45.7)	2.57 (54.3)	0.85
	麻生	0.74 (74.7)	0.25 (25.3)	3.25	2.00 (44.3)	2.51 (55.7)	0.88
道路沿道	池上	0.89 (53.0)	0.79 (47.0)	1.43	3.30 (33.4)	6.57 (66.6)	0.56
	二子	0.99 (64.7)	0.54 (35.3)	2.09	4.52 (31.1)	10.0 (68.9)	0.51
	柿生	0.76 (67.3)	0.37 (32.7)	2.29	2.98 (41.4)	4.22 (58.6)	0.72

注: ()内は総炭素成分濃度に対する割合(%)を示す

粗大、微小粒子の炭素成分濃度の経月推移を図5、6に示した。

粗大粒子では、OCは8月に高く、冬期に少し低くなった。なお、麻生で1月に高濃度になったのは、調査地点付近の建設工事の影響と考えられる。ECは、8月に高く、一般環境では、10月以降濃度の減少傾向が見られ、道路沿道では、柿生で11月に高くなるなどばらつきが大きかったが、4～9月までと10～3月までの平均を比較すると後者が低かった。

微小粒子では、OCは8月に高くなったほかは、年間を通して変動が少なかった。ECは8月に二子以外で高かった。一般環境では、濃度が低く年間を通して変動が少なかったが、中原、麻生で10月以降やや濃度が低下した。道路沿道では、月ごとのばらつきが大きいが、10月以降に低濃度の月が多く見られ、4～9月までと10～3月までの平均を比較すると後者が低かった。値が小さいほどディーゼル車の影響が大きいことを示すOC/ECの値を4～9月までと10～3月までの平均で比較すると全地点で後者が高かった。これらのことから、道路沿道では、

直接ディーゼル車の影響を受けるため、交通量の変動等によりEC濃度も変動し易いと考えられるが、EC、OC/ECの4～9月までと10～3月までの平均を比較するとECは低下、OC/ECは増加しており、道路から離れた一般環境でも、10月以降EC濃度は減少傾向であるため10月以降では、ディーゼル車の影響が小さくなっていることが示唆される。

3.4 金属成分濃度

粗大、微小粒子の金属成分の年平均濃度を表4に示した。

粗大、微小粒子中の金属成分濃度は、各成分で濃度の差が大きかったが、Na、Mg、Al、K、Ca、Feは粗大、微小粒子共に濃度が高かった。これらの金属は自然起源である海塩粒子(Na、Mg、K)や土壌粒子(Al、K、Ca、Fe)に多く含まれており、他の金属に比べ環境中に多く存在していることから、粗大、微小粒子共に濃度が高かったと考えられる。また、微小粒子では、粗大粒子と比べK、Znが高く、これらは、固定発生源の影響と考えられる。

3.5 粒子状物質中の各成分の組成割合

粗大、微小粒子中の粒子状物質濃度、イオン成分、炭素成分、金属成分の年平均濃度と年平均組成割合を表5に示した。

粗大粒子中に占める各成分の割合は、イオン成分が最も高く、金属成分、炭素成分の合計で70～80%を占めていた。粗大粒子では、一般環境と道路沿道で構成比はあまり変わらなかったが、炭素成分の占める割合は道路沿道が一般環境より少し高かった。なお、未知成分としては、金属酸化物中の酸素及び水分等が考えられる。

微小粒子中に占める各成分の割合は、イオン成分と炭素成分で70%を占め、金属成分は割合が10%以下であった。一般環境では、イオン成分の割合が最も高かったが、道路沿道では、炭素成分の割合が高くなり、二子では、最も高く、池上、柿生でもイオン成分とあまり変わらない割合になっていた。金属成分が占める割合は、一般環境、道路沿道共に粗大粒子と比較して低かった。

表4 粗大、微小粒子中の金属成分年平均濃度

(単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

元素	一般環境						道路沿道					
	田島		中原		麻生		池上		二子		柿生	
	粗大	微小	粗大	微小	粗大	微小	粗大	微小	粗大	微小	粗大	微小
Na	0.69	0.30	0.49	0.17	0.37	0.14	0.56	0.28	0.37	0.22	0.31	0.16
Mg	0.18	0.08	0.11	0.06	0.08	0.05	0.18	0.08	0.11	0.11	0.11	0.05
Al	0.27	0.25	0.21	0.22	0.22	0.17	0.32	0.25	0.31	0.29	0.18	0.22
K	0.15	0.32	0.14	0.29	0.17	0.22	0.16	0.27	0.13	0.27	0.17	0.38
Ca	0.63	0.42	0.47	0.32	0.56	0.41	0.93	0.51	0.64	0.53	0.46	0.30
V	0.002	0.01	0.001	0.005	0.001	0.004	0.002	0.01	0.001	0.004	0.001	0.004
Cr	0.01	0.01	0.001	0.002	0.001	0.002	0.01	0.01	0.003	0.004	0.002	0.002
Mn	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
Fe	0.69	0.65	0.42	0.48	0.35	0.26	0.96	0.64	0.68	0.66	0.47	0.36
Ni	0.004	0.01	0.001	0.05	0.001	0.002	0.01	0.01	0.001	0.01	0.002	0.01
Cu	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.05	0.03	0.02	0.02
Zn	0.03	0.09	0.02	0.05	0.02	0.04	0.03	0.09	0.02	0.07	0.02	0.05
Cd	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02

表5 粒子状物質及び各種組成成分の年平均濃度と組成割合

		(単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)									
調査地点		粗大粒子					微小粒子				
		PM	イオン	炭素	金属	未知	PM	イオン	炭素	金属	未知
一般環境	田島	11.7	5.0	1.2	2.7	2.8	25.8	11.3	5.6	2.2	6.7
			(43.0)	(10.1)	(23.0)	(23.9)		(44.0)	(21.5)	(8.6)	(25.9)
	中原	8.5	3.6	0.9	1.9	2.1	21.6	9.3	4.7	1.7	5.9
		(42.1)	(10.7)	(22.3)	(24.9)		(43.1)	(21.9)	(7.9)	(27.1)	
	麻生	8.2	3.0	1.0	1.8	2.4	19.9	9.0	4.5	1.3	5.0
		(36.7)	(12.1)	(21.9)	(29.3)		(45.4)	(22.6)	(6.7)	(25.3)	
道路沿道	池上	15.0	4.7	1.7	3.2	5.3	35.1	12.0	9.9	2.2	11.1
			(31.6)	(11.2)	(21.5)	(35.7)		(34.0)	(28.1)	(6.3)	(31.6)
	二子	10.4	3.1	1.5	2.3	3.5	35.2	9.0	14.5	2.2	9.4
		(29.5)	(14.7)	(22.4)	(33.4)		(25.5)	(41.3)	(6.3)	(26.8)	
	柿生	6.7	2.3	1.1	1.8	1.5	21.3	7.3	7.2	1.6	5.1
		(34.6)	(16.8)	(26.3)	(22.3)		(34.5)	(33.9)	(7.5)	(24.1)	

注: ()内はPM濃度に対する割合(%)を示す

4 まとめ

- (1) 2003年度の粒径別粒子状物質濃度は、全濃度の約70%は微小粒子で構成されており、全濃度の経月推移は、4月はやや高く、その後減少傾向を示し、8月だけは著しく増加し、その後、横ばいまたはやや減少傾向を示した。
- (2) 8月に粒子状物質が高濃度を示したが、水溶性イオン分析から SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 成分が増加していることがわかった。これは調査期間中6日間のうち3日間で光化学スモッグ注意報が発令されており、8月の中でも特にこの調査期間で光化学反応が非常に活発であったため SO_x から SO_4^{2-} への変換が促進され、主に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ として粒子化したことにより、粒子状物質濃度が高濃度になったと考えられる。
- (3) 微小粒子中のECを4～9月までと10～3月までで平均したものを比較すると後者が低かった。更に、ディーゼル車の影響の指標であるOC/EC値は9月までと比較して、10月以降は値が大きくなっていることから、微小粒子におけるディーゼル車の影響は10月以降小さくなっていることが示唆される。

文献

- 1) 山田大介、米屋由理、岩淵美香、高橋篤、原美由紀、松尾清孝：川崎市における粒径別粒子状物質の成分組成、川崎市公害研究所年報、30、27～38(2003)
- 2) 吉田謙一、岩淵美香、井上康明、張山嘉道、佐藤静雄：川崎市における粒径別粒子状物質の成分組成、川崎市公害研究所年報、22、11～18(1996)
- 3) 小林禧樹、池沢正、渡辺弘：環境大気中における海塩粒子の動態について、大気環境学会誌、14、401～407(1979)
- 4) 井上康明、柴田幸雄、小塚義昭、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)