

# ディーゼル車運行規制による大気中の微小粒子成分濃度の動向

A trend of Chemical Composition of Fine Particulates after Regulating Diesel Vehicles

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

## 要 旨

平成 15 年 10 月に、東京都、神奈川県、埼玉県、千葉県 の 1 都 3 県でディーゼル車運行規制が施行されて以来、浮遊粒子状物質やディーゼル車排出粒子の減少が報告されている<sup>1,2)</sup>。そこで、川崎市内における一般環境大気測定局 3 地点及び自動車排出ガス測定局 1 地点において、規制前後 1 年間の平均微小粒子濃度及び成分の動向を調査した。

規制前後 1 年間の平均濃度を比較すると、全地点で微小粒子濃度が減少傾向を示した。自動車排出ガス測定局では  $37.0\mu\text{g}/\text{m}^3$  から  $33.0\mu\text{g}/\text{m}^3$  と  $4.0\mu\text{g}/\text{m}^3$  (10.7%) の減少を示したが、そのうち、ディーゼル車排出粒子の指標物質とされる元素状炭素は  $4.2\mu\text{g}/\text{m}^3$  (105%) 減少しており、元素状炭素の減少分がそのまま微小粒子濃度の減少分であった。一般環境大気測定局について見ると、 $23.5\mu\text{g}/\text{m}^3$  から  $21.3\mu\text{g}/\text{m}^3$  と  $2.2\mu\text{g}/\text{m}^3$  (9.4%) の減少を示し、そのうち  $1.2\mu\text{g}/\text{m}^3$  (54.5%) が元素状炭素の減少であった。ディーゼル車排出粒子と並ぶ人為的発生源由来の二次生成粒子成分は、元素状炭素とは逆に全地点で 10% 前後の増加を示した。以上の結果から、ディーゼル車運行規制によってディーゼル車排出粒子の排出が減少し、その結果として微小粒子濃度が減少した可能性が高いと考えられた。

キーワード：浮遊粒子状物質、微小粒子、寄与率、ディーゼル車運行規制

Key words : suspended particulate matter, fine particles, contribution rate, regulating diesel vehicle

## 1 はじめに

大気中の浮遊粒子状物質による汚染に関しては、年平均値は改善傾向にあるものの、大都市圏においては環境基準達成率が低い状況である。浮遊粒子状物質 (SPM) は呼吸器系にダメージを与えることが知られているが、疫学的な調査が進むにつれて直径  $10\mu\text{m}$  以下の粒子の濃度と呼吸器疾患死亡率が相関を示すこと、さらに直径  $2.5\mu\text{m}$  以下の微小粒子なら程度の差はあれ、どのような成分で構成されていても呼吸器に悪影響を与えることが判明している<sup>3)</sup>。微小粒子の発生源としては、ディーゼル車由来のディーゼル車排出粒子と  $\text{SO}_2$  や  $\text{NO}_x$  が酸化されて  $\text{SO}_4^{2-}$  や  $\text{NO}_3^-$  となり、 $\text{NH}_4^+$  等と塩を形成して粒子化する二次生成粒子が知られているが、道路沿道ではディーゼル車による汚染がより深刻な問題である。そのため、ディーゼル車に対して平成元年、2 年規制をかけた後も、平成 5、6 年規制 (短期規制)、平成 9、10、11 年規制 (長期規制) を実施してきた。さらに燃料の軽油に対しても平成 7 年度に硫黄の許容限度を 500ppm 以下に、平成 15 年度では 50ppm 以下にするなどして、改善が図られた。また、平成 15 年 10 月に首都圏の東京都、神奈川県、埼玉県、千葉県 の 1 都 3 県でディーゼル車運行規制が施行され、一定基準をクリア出来ないディーゼル車は規制地域内に進入出来なくなった。この規制以後、ディーゼル車排出粒子は減少したと報告されている<sup>1,2)</sup>。そこで、ディーゼル車排出粒子は主に微小粒子に含まれているので、ディーゼル規制前後 1 年間の平均微小粒子濃度及び成分について動向を調査し、その効果を評価した。

## 2 調査方法

### 2.1 調査期間

ディーゼル車運行規制が施行された平成 15 年 10 月から前後 1 年間とした。平成 14 年 10 月～平成 15 年 9 月を運行規制前とし、平成 15 年 10 月～平成 16 年 9 月を運行規制後とした。期間中は、毎月 1 回 6 日間ずつのサンプリングを実施した。

### 2.2 調査地点

川崎市内における各調査地点の位置を図 1 に示した。道路沿道大気測定地点として、産業道路の上に首都高速横羽線が高架で走っている地点にある池上自動車排出ガス測定局 (池上) とした。環境大気測定地点として、川崎市南部の臨海工業地帯に隣接した住宅地域にある川崎市公害研究所屋上 (田島)、川崎市中部で JR 南武線と国道 409 号線との交点にある中原区役所保健福祉センター屋上の中原一般環境大気測定局 (中原) 及び川崎市北部の丘陵地で弘法の松公園に隣接している麻生一般環境大気測定局 (麻生) の 3 地点とした。



図 1 市内の大気測定地点

2.3 試料採取

大気中の粒子状物質の捕集には、平成 14 年 10 月～平成 15 年 3 月まではアンダーセン・ローボリウム・エア・サンプラー（以下 ALV と略）を用いた。今回の調査では、1 段目（空気動力学径 dp50 = 11 μm）、2 段目（空気動力学径 dp50 = 2.1 μm）及びバックアップフィルターを用いて 2 段捕集で実施した。捕集用フィルターには石英繊維フィルター（Pallflex2500 QAT-UP）を用い、28.3L/min の空気吸引量で 6 日間捕集した。分析用試料は粗大粒子として 2 段目フィルター（2.1 - 11μm）及び微小粒子としてバックアップフィルター（2.1μm 以下）を用いた。

平成 15 年 4 月以降はニール・エアサンプラーを用いた。これは、浮遊粉じんを 1 段目（空気動力学径 dp50 = 10 μm）、2 段目（空気動力学径 dp50 = 2.5 μm）及びバックアップフィルターを用いて 2 段捕集するものである。採集用フィルターは ALV と同じものを使用し、20L/min の空気吸引量で 6 日間捕集した。分析用試料は PM2.5-10 として 2 段目フィルター（2.5 - 10μm）及び PM2.5 としてバックアップフィルター（2.5μm 以下）を用いた。

粗大粒子と PM2.5-10 及び微小粒子と PM2.5 はほぼ同等の粒子であり、今回の調査では PM2.5-10 を粗大粒子、PM2.5 を微小粒子として扱った。

2.4 分析方法

2.4.1 水溶性イオン成分

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の 4 種の水溶性イオンの分析は、イオンクロマトグラフィーで行った。

分級捕集したろ紙 1/4 試料を栓付き三角フラスコに入れ、超純水 10mL を加えた後、超音波抽出を 2.5 分間行い、0.5 分間攪拌した後、更に超音波で 2.5 分間抽出を行った。この抽出液を 5mL ディスパーザブルシリンジに取り、メンブランフィルター（アドバンテック東洋社製 PTFE 0.20μm）で粒子状物質を除去した後、イオンクロマトグラフ装置（日本ダイオネクス社製 IC DX500 クロマトグラフシステム）で分析を行った。

2.4.2 炭素分析

ヤナコ分析工業(株)製 CHN コーダー MT-6 を用い、以下のようにして測定した。焼却処理済みの白金ボートに分級捕集したろ紙 1/8 試料を入れ、He 気流中燃焼炉 600 で揮発した有機物から生成した CO<sub>2</sub> 量から求めた炭素量を有機炭素量 (OC) とした。引き続き 900、He-O<sub>2</sub> 気流中で燃焼して生成した CO<sub>2</sub> 量から求めた炭素量を元素状炭素量 (EC) とし、これらを合計したものを総炭素量 (TC) とした。

2.4.3 金属分析

金属成分 14 項目 (Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb) は、ICP 質量分析装置（横河アナリティカルシステムズ社製 Agilent 7500C）で分析した。

分級捕集したろ紙 1/2 試料をテフロンピーカーに入れ、フッ化水素酸 5mL でろ紙を溶かした後、沸騰水浴上で加熱してフッ化水素酸を蒸発させた。残った粒子状物質に硝酸 5mL と過塩素酸 3mL を加えて蓋

をし、200 に加熱して有機物を分解した。試液の色が褐色から透明もしくは薄黄色になったら蓋をはずし、200 で加熱して 1 滴程度になるまで蒸発させた。それに 0.5%硝酸を 10mL 加えて沸騰水浴上で 1 時間加熱した後、0.5%硝酸で 20mL に調製した物を分析用試料とした。これを適度に希釈した物を用い、ICP 質量分析装置で各金属成分を定量した。

2.4.4 発生源寄与率の推定

大気環境中の粒子状物質における各種発生源からの寄与を推定するため、各種発生源から排出される粒子状物質の含有成分組成と大気環境中の粒子状物質の濃度及びその含有成分を用い、ケミカルマスバランス法 (CMB 法) により発生源寄与濃度及び寄与率を計算した。

主要発生源種として、土壌系粒子、海塩粒子、固定発生源（鉄鋼系粒子、石油燃焼粒子、焼却炉粒子）、ディーゼル車排出粒子の 6 種を設定し、重み付き最小自乗法により計算した。また、これら一次発生源の寄与率から一次発生源由来の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、有機炭素濃度 (OC) を算出し、粒子状物質中のこれらの成分濃度から一次発生源分を差し引いた濃度を二次生成粒子として、その寄与濃度及び寄与率を求めた。なお、未知（不明）粒子濃度は、粒子状物質濃度から 6 発生源種及び二次生成粒子の合計濃度を差し引いた値とした。これらの計算の元となった発生源データを表 1 にあげる<sup>4,5)</sup>。なお、表内の EC は元素状炭素を、OC は有機炭素を示す。

表 1 CMB 解析に用いた発生源データ

|                              | 自然発生源              |                               | 人為的発生源      |         |          |                 |         |     |
|------------------------------|--------------------|-------------------------------|-------------|---------|----------|-----------------|---------|-----|
|                              | 土壌                 | 海塩                            | 鉄鋼          | 焼却炉     | 石油燃焼     | 移動発生源<br>ディーゼル車 |         |     |
| 一次発<br>生粒<br>子               | Na                 | 0.011                         | 0.3042      | 0.014   | 0.107    | 0.03            | 0       |     |
|                              | Al                 | 0.062                         | 0.0000003   | 0.01    | 0.0097   | 0.00079         | 0       |     |
|                              | K                  | 0.01                          | 0.011       | 0.013   | 0.146    | 0.00064         | 0       |     |
|                              | Ca                 | 0.051                         | 0.012       | 0.045   | 0.087    | 0.0037          | 0.00137 |     |
|                              | V                  | 0.00023                       | 0.000000058 | 0.00013 | 0.000002 | 0.0074          | 0       |     |
|                              | Mn                 | 0.0016                        | 0.000000058 | 0.022   | 0.000094 | 0.000083        | 0       |     |
|                              | Fe                 | 0.086                         | 0.00000029  | 0.157   | 0.011    | 0.0096          | 0       |     |
|                              | Zn                 | 0.0013                        | 0.000000029 | 0.052   | 0.044    | 0.0009          | 0.00021 |     |
|                              | EC                 | 0.023                         | 0           | 0.0084  | 0.028    | 0.371           | 0.55    |     |
|                              | 二次<br>生成<br>粒<br>子 | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.28        | 7.68    | 41       | 11              | 22      | 4.4 |
|                              |                    | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0           | 0       | 0        | 0               | 0       | 0   |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> |                    | 3.8                           | 0           | 0.57    | 0        | 0.1             | 0       |     |
| OC                           |                    | 3.8                           | 0           | 2.6     | 1.3      | 2.9             | 16.8    |     |

出典：川崎市における浮遊粒子状物質調査、川崎市公害研究所年報、27、12～25(2000)<sup>4)</sup>

3 結果

3.1 SPM の成分分析結果

ディーゼル車運行規制による粒子状物質の低減効果を比較するため、粒子状物質を構成する主要成分として元素状炭素 (EC)、有機炭素 (OC)、二次生成粒子及びその他の 4 成分に分けた。それら 4 成分について、粗大粒子と微小粒子の成分別平均濃度を各測定局ごとに分けて図 2 に示した。二次生成粒子の濃度は、PM 中の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の 4 種類のイオンの合計値とした。

図 2 を見ると、粗大粒子では道路沿道、一般環境ともディーゼル運行規制前後で大きな変化はなく、田島と麻生では逆に総濃度が増加していた。

微小粒子では、道路沿道の池上ではディーゼル規

制後に 4.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (10.7%)の減少を示した。一般環境でも、田島では 0.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2.3%)の増加を示したものの、中原では 2.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (11.4%)の減少、麻生では 4.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (19.4%)の減少を示した。一般3局の平均を見ると、2.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (9.4%)の減少を示した。

次に成分濃度別に比較した。微小粒子中の EC はディーゼル車排出粒子の指標となっているが、池上では 9.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  から 5.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  と 4.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (43%)もの減少を示した。

一般環境でも、EC は田島で 3.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  から 2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  と 0.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (24%)減少し、中原では 3.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  から 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  と 1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (41%)減少し、麻生では 3.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  から 1.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  と 1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (44%)減少していた。

一方、二次生成粒子について比較すると、池上では 10.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  から 12.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  と 2.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (18.8%)の増加を示した。二次生成粒子の増加傾向は一般環境でも同様であり、田島では 9.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  から 12.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  と 2.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (30.1%)の増加、中原では 9.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  から 10.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  と 0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (7.7%)の増加した。麻生のみ、9.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  から 9.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  と 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.9%)の減少を示した。

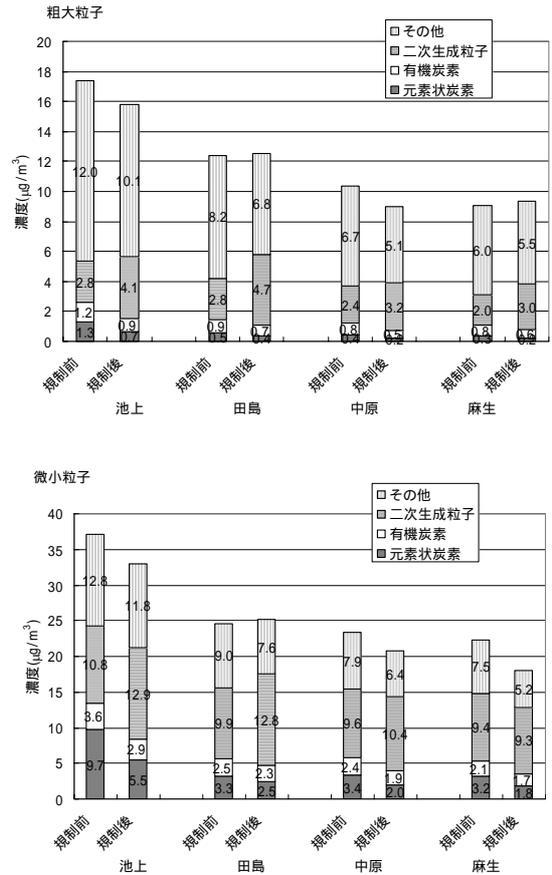


図2 粗大粒子(上)及び微小粒子(下)の成分ごとの平均濃度

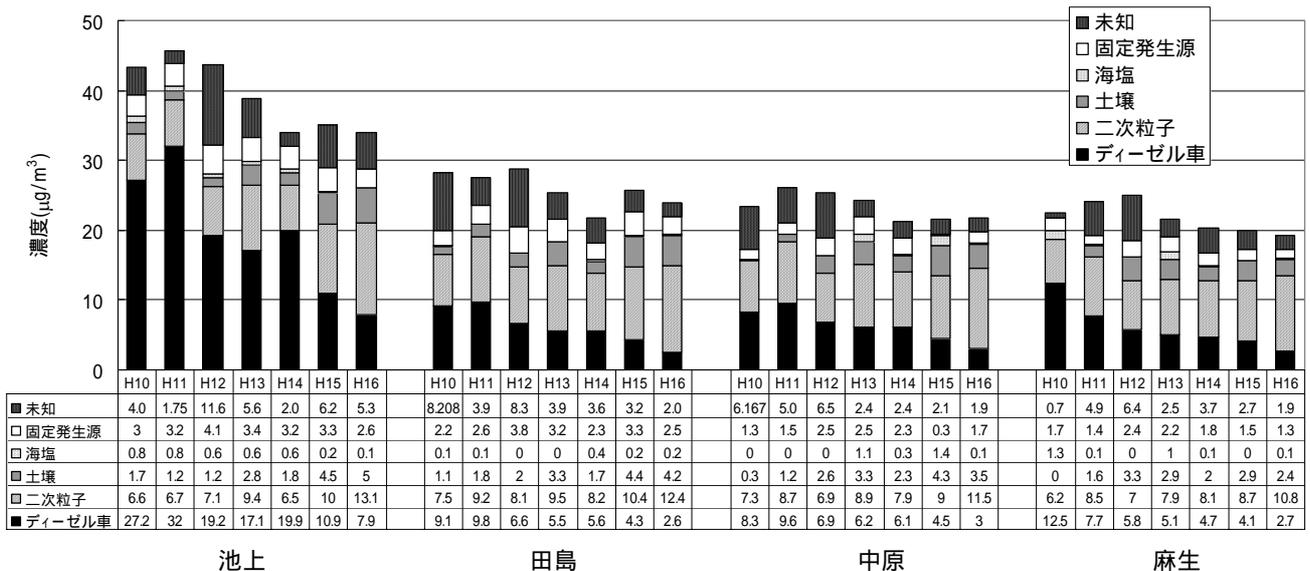


図3 微小粒子における発生源寄与濃度の経年変化

### 3.2 微小粒子の発生源寄与率の推定

次に、平成10～16年度以降の微小粒子の発生源寄与率の経年推移を図3に示した。

まず道路沿道の池上から見ると、ディーゼル車の寄与率は平成11年度に最大を示し、 $32\mu\text{g}/\text{m}^3$ (70%)を占めた。以後のディーゼル車の寄与率は減少傾向にあるが、平成14年度は若干増加し、 $19.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ (59%)を占めていた。しかし、平成15年10月のディーゼル車運行規制を境に一気に急落し、平成15年度では $10.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ (31%)、平成16年度では $7.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ (23.2%)となり、平成16年度ではついに3割を切った。また、平成16年度では二次生成粒子の寄与率が $13.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ (38.5%)とディーゼル車の寄与を上回っていた。

一般環境3地点では、更にディーゼル車の寄与率が低下していた。ディーゼル車の寄与率は、田島、中原では平成11年度に最大となり、麻生では平成10年度に最大となったが、以後は3地点とも減少傾向にあった。田島では、平成11年度にディーゼル車の寄与率が $9.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ (36%)を占めていたのが、平成12年度には $6.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ (23%)に対し、二次生成粒子の寄与率が $8.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ (28%)と逆転した。以後、ディーゼル車の寄与率は低下し続け、ディーゼル車運行規制が始まった平成15年度では $4.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ (17%)、平成16年度では $2.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ (11%)にまで減少した。二次生成粒子の寄与率は、平成15年度に $10.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ (40%)、平成16年度に $12.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ (52%)と上昇を続けており、田島では粉じん汚染の主役は二次生成粒子に移行してきた。同じことは中原や麻生にも言える。中原では、平成11年度にディーゼル車の寄与率が最大となり、 $9.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ (37%)を示したが、平成12年度にはディーゼル車の寄与率と二次生成粒子の寄与率が $6.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ (27%)と等しくなった。以後、二次生成粒子の寄与率は増加傾向にあったが、ディーゼル車の寄与率は減少の一途を辿った。麻生は平成10年度にディーゼル車の寄与率が $12.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ (56%)となったが、平成11年度にはディーゼル車の寄与率が $7.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ (32%)に対し、二次生成粒子の寄与率が $8.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ (35%)と逆転した。以後、二次生成粒子は増加傾向にあったが、ディーゼル車の寄与率は減少していった。

### 4 考察

ディーゼル車運行規制前後で比較すると、規制後は微小粒子が減少し、特に道路沿道で大きく減少した。その要因としては、ディーゼル車排出粒子の指標とされる元素状炭素の減少が大きかった。

微小粒子の発生源寄与率を見ると、ディーゼル車運行規制以前からディーゼル車の寄与率は減少傾向にあった。一般環境3地点にあってはディーゼル車運行規制前の段階で二次生成粒子の寄与率が大きくなっていったが、道路沿道の池上では依然としてディーゼル車の寄与率が高い傾向にあった。それが、ディーゼル車運行規制後はディーゼル車の寄与率の減少傾向に拍車がかかり、道路沿道の池上でもディーゼル車の寄与率が二次生成粒子の寄与を下回った。

以上の結果から、ディーゼル車運行規制によってディーゼル車排出粒子が減少し、その結果微小粒子濃度が減少したと思われた。ただし、気象要因等の影響を受けた可能性もあり、今後の検証が必要である。また、更に微小粒子濃度を減少させるには、二次生成粒子をいかに抑制するかが焦点になると考えられる。川崎市では、ばいじんと共に二次生成粒子の原因物質であるNOxの総量規制を実施しており、平成17年度以降は新たにばいじん、SOx、HClを含めたバスケット方式を導入している。今後、これらの規制の効果により二次生成粒子濃度の減少が期待される。

### 5 まとめ

- (1) ディーゼル車運行規制前後で微小粒子濃度を比較すると、規制後に4測定地点とも微小粒子濃度が減少した。粗大粒子濃度はあまり変化はなかった。
- (2) 成分濃度を比較すると、ディーゼル車排出粒子の指標となる元素状炭素が4測定地点とも減少していた。一方、二次生成粒子は4測定地点とも増加していた。
- (3) 微小粒子の発生源寄与率を平成10～15年度にかけて見ると、ディーゼル車運行規制以前からディーゼル車の寄与率は減少傾向にあり、特に一般環境3地点では二次生成粒子の寄与率がディーゼル車の寄与を上回っていたが、道路沿道の池上ではディーゼル車の寄与率が最も大きかった。
- (4) ディーゼル車運行規制が施行された平成15年度以降はさらにディーゼル車の寄与率が低下し、池上自排局でも平成16年度では二次生成粒子の寄与を下回った。

### 文献

- 1) 関東地方環境対策推進本部：平成15年度浮遊粒子状物質合同調査報告書(2005)
- 2) 小山恒人：神奈川県における大気中微小粒子の経年的動向(第2報)、神奈川県環境科学センター研究報告、27、82～88(2004)
- 3) 岩井和郎：浮遊粒子状物質の健康影響に関する研究の動向、大気環境学会誌、32、323～330(1997)
- 4) 松尾清孝、菊地美加、岩淵美香、原美由紀、高橋篤、木所義之：川崎市における浮遊粒子状物質調査、川崎市公害研究所年報、27、12～25(2000)
- 5) 柴田幸雄、井上俊明、松尾清孝、林久緒、黒澤芳則、志水正樹、中村清治：固定発生源から排出される煤塵の成分組成について、川崎市公害研究所年報、11、59～71(1984)