

## 川崎市における粗大粒子(PM(2.5-10))及び微小粒子(PM2.5)の成分組成(2006年度)

Analysis of PM(2.5-10) and PM2.5 in the Atmosphere of Kawasaki City (2006).

山田 大介	Daisuke	YAMADA
竹内 淨	Jo	TAKEUCHI
原 久男	Hisao	HARA
井上 俊明	Toshiaki	INOUE

## 要旨

大気中の粒子状物質による汚染状況を把握するため、一般環境3地点(田島、中原、麻生)及び道路沿道3地点(池上、二子、柿生)の計6地点で粒径別にPM2.5(粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の粒子)とPM(2.5-10)(粒径 $2.5\sim 10\mu\text{m}$ の粒子)のサンプリングを毎月行い、粒子状物質濃度、炭素成分、水溶性イオン成分、金属成分の分析を行った。その結果、2006年度のPM2.5の年平均値の幅は一般環境で $20\sim 23\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、道路沿道で $24\sim 36\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、PM(2.5-10)は一般環境で $10\sim 12\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、道路沿道で $11\sim 16\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。PM10(粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子)中のPM2.5の割合は、一般環境で65~68%、道路沿道67~70%であった。2005年度と比較して、PM(2.5-10)濃度は二子のみ減少したが、PM2.5濃度は、麻生以外の5地点で3.9~16.9%の減少を示した。更に、PM2.5の発生源寄与濃度をCMB解析により求めた結果、全地点でディーゼル排気粒子よりも二次生成粒子の方が大きな寄与を示した。また、PM2.5中のディーゼル排気粒子の寄与濃度は道路沿道でより高くなったが、PM2.5中の二次生成粒子の寄与濃度は、一般環境と道路沿道ではほぼ同じ濃度であった。

キーワード：粒子状物質、PM(2.5-10)、PM2.5、成分組成、寄与率

Key words : particulate matter、PM(2.5-10)、PM2.5、chemical composition、contribution rate

## 1 はじめに

川崎市では、粒子状物質削減対策の一環として、一般環境及び道路沿道で大気中の粒子状物質の実態について通年調査を実施している。一般環境3地点及び道路沿道1地点における粒径別粒子状物質のサンプリングは、1987年度から実施している<sup>1)</sup>。2002年度までは一般環境3地点(田島、中原、麻生)及び道路沿道1地点(池上)において、アンダーセンローボリウムエアサンプラーを用いて粒子状物質を粗大粒子(粒径 $2.1\sim 11\mu\text{m}$ )と微小粒子(粒径 $2.1\mu\text{m}$ 以下)に分級捕

集し、その成分組成について調査してきた。その結果、市内大気中の粒子状物質による汚染要因は、ディーゼル排気粒子から、燃焼時に発生するNO<sub>x</sub>やSO<sub>2</sub>等のガス状成分が光化学反応で粒子化する二次生成粒子に移行していることが示唆された<sup>2)</sup>。

2003年度からは、PM2.5の汚染状況をより詳細に調査するために、これまでの調査地点に加えて道路沿道2地点(二子、柿生)を追加し、PM2.5サンプラー(ニール・エアサンプラー)を用いて粒子状物質を粒径 $2.5\sim 10\mu\text{m}$ の粗大粒子(PM(2.5-10))と粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の

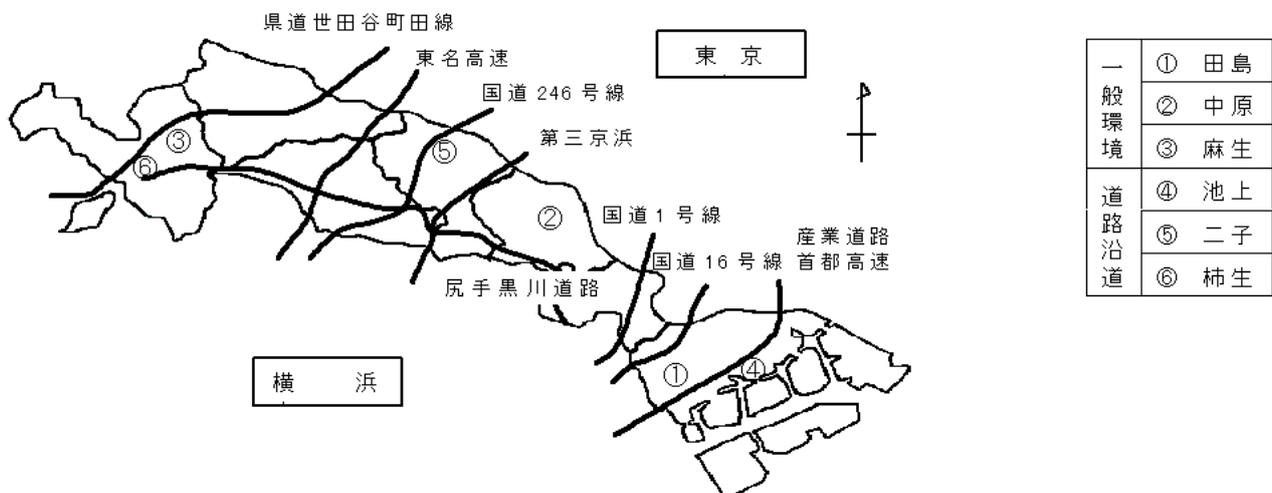


図1 試料採取地点

微小粒子 (PM<sub>2.5</sub>) に分級捕集を開始した<sup>3)</sup>。これら一般環境3地点及び道路沿道3地点の粒子状物質濃度、成分組成等について調査を実施している。ここでは、2006年度の調査結果について報告する。

2 調査方法

2.1 調査期間

2006年4月から2007年3月まで、毎月1回7日間連続サンプリングを実施した。

2.2 調査地点

各試料採取地点を図1に示した。道路沿道の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)、国道246号線沿いにある高津区役所建設センターに隣接した二子自動車排出ガス測定局(二子)、及び世田谷町田線と県道上麻生蓮光寺線の交差点付近にある柿生自動車排出ガス測定局(柿生)の3地点とした。一般環境の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。

2.3 試料採取

大気中の粒子状物質の捕集には、ニールサンプラーを用いた。採集用フィルターは石英繊維フィルター(Pallflex2500 QAT-UP)を使用し、20L/minの空気吸引量で7日間連続捕集した。分析用試料は、2段目フィルターをPM(2.5-10)として用い、3段目のバックアップフィルターをPM<sub>2.5</sub>として用いた。

2.4 分析方法

(1) フィルターの秤量

石英繊維フィルターは、気温20℃、湿度50%の恒温室で48時間放置して恒量とした後、精密天秤(メトラー・トレード製XP-205)で0.01mgまで正確に秤量した。秤量は、捕集前後に1回ずつ行った。また、ブランクロ紙を、同時に5枚秤量し、誤差を修正した。

(2) 水溶性イオン成分

水溶性イオン成分8項目の分析は、イオンクロマトグラフィーで行った。試料中のイオン成分は、2005年度の報文に従って抽出した<sup>4)</sup>。分析条件の詳細は表1、2に示した。

表1 陰イオンクロマトグラフィーの分析条件

陰イオン	
カラム	IonPac AS14
溶離液	3.0 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0 mM NaHCO <sub>3</sub>
流量	1.2 mL/min
サプレッサー電流	50 mA
サンプル注入量	100 µL

表2 陽イオンクロマトグラフィーの分析条件

陽イオン	
カラム	IonPac CS12A
溶離液	20 mM メタンシルホン酸
流量	1.0 mL/min
サプレッサー電流	100 mA
サンプル注入量	100 µL

(3) 炭素分析

ヤナコ分析工業(株)製 CHN コーダー MT-6 を用い、2005年度の報文に従って分析した<sup>4)</sup>。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。OC分析後の試料を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炭素量(EC)とした。

(4) 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)について、ICP質量分析装置(横河Agilent社製Agilent 7500C)で分析した。

分級捕集した試料を2005年度の報文と同様にしてフッ酸・過塩素酸分解し、ICP質量分析装置で各金属成分を定量した<sup>4)</sup>。

(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て、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)、ディーゼル排気粒子の6種を設定した。また、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)のうち、それぞれの主要発生源分を差し引いた濃度を二次生成粒子とした。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3にあげる<sup>5,6)</sup>。なお、表内のECは元素炭素を、OCは有機炭素を示す。

表3 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 ディーゼル車	
一次 発 生 粒 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	0.00000058	0.00013	0.00002	0.0074	0
	Mn	0.0018	0.00000058	0.022	0.00094	0.00083	0
	Fe	0.086	0.00000029	0.157	0.011	0.0096	0
	Zn	0.0013	0.00000029	0.052	0.044	0.0009	0.00021
	EC	0.023	0	0.0084	0.028	0.371	0.55
	二次 発 生 粒 子	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.0028	0.0768	0.41	0.11	0.22
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		0	0	0	0	0	0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		0.038	0	0.0057	0	0.001	0
OC		0.038	0	0.026	0.013	0.029	0.168

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>5)</sup>

3 結果及び考察

3.1 粒子状物質濃度

各測定地点における PM(2.5-10)、PM2.5、PM10 (PM(2.5-10)とPM2.5の合計)の2006年度の経月推移を図2に示した。

PM(2.5-10)の経月推移をみると、全地点で4月と3月に高濃度を示した。さらに池上では5月に最高濃度を示した。一般環境3地点では、南部の田島が高濃度で、北部の麻生が低濃度で推移し、中部の中原はそれらの中間であった。道路沿道3地点では、二子と池上が高濃度で推移したが、柿生は一般環境の田島や中原よりも低濃度で推移した。年間平均濃度は、池上、二子、田島の順に高くなった。

PM2.5の経月推移をみると、6月と12月に高濃度を示した。また、二子は4月に最高濃度を示した。6月の高濃度は、市内全域で浮遊粒子状物質 (SPM) が日平均100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える高濃度SPM現象を生じており、6月のサンプリング期間はこの高濃度SPM期間を含んでいたためと思われる。一般環境3地点の経月推移を比較すると、濃度の上下はあっても相似形の推移パター

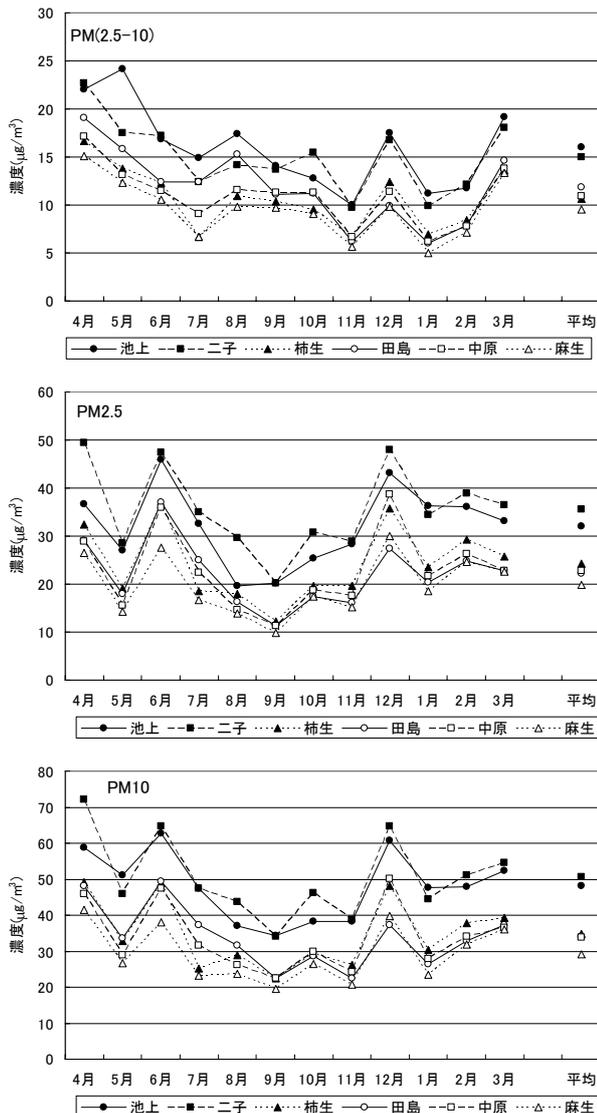


図2 粒径別粒子状物質の経月推移

ンを示した。特に、高濃度を示した6月と12月で大きな地点差が生じていた。道路沿道3地点では、二子と池上の濃度が高かったが、柿生は一般環境並の濃度でしかなかった。

PM10の経月推移はPM2.5と似ており、6月と12月にピークを示した。

2006年度の年平均値をみると、PM2.5の濃度幅は道路沿道で24~36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、一般環境で20~23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、PM(2.5-10)は道路沿道で11~16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、一般環境で10~12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。PM10中のPM2.5の割合は、道路沿道67~70%、一般環境で65~68%であった。

図3に1998~2006年度のPM(2.5-10) (2002年度以前は粒径2.1~11 $\mu\text{m}$ の粗大粒子)と、PM2.5 (2002年度以前は粒径2.1 $\mu\text{m}$ 以下の微小粒子)の経年変化を示した。

PM(2.5-10)では、一般環境3地点は田島の濃度が若干高いものの、3地点とも同じ増減パターンを示した。道路沿道の3地点は、一般環境と違ってそれぞれの増減パターンが大きく異なっていた (図3)。

PM2.5では、一般環境3地点の経年変化はよく似た推移パターンを示した (図3)。道路沿道の池上は、1998年度に一般環境の倍近い濃度を示したが、2003年度以降は一般環境との濃度差が縮まった。また、2003年度から調査を開始した二子と柿生は、PM2.5濃度が2006年度に初めて減少した。

2005年度と比較すると、PM(2.5-10)は池上と麻生で増加し、二子で減少し、他の3地点ではほぼ増減がなかった。PM2.5では、麻生のみ0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の増加を示し、

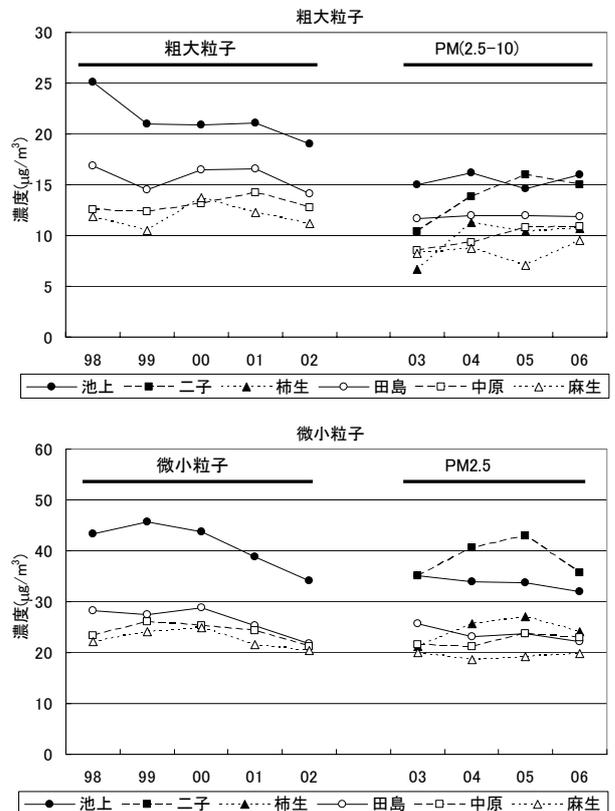


図3 粒径別粒子状物質の経年変化

他の5地点では 0.9~7.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (3.9~16.9%) の減少を示した。

### 3.2 水溶性イオン成分濃度

2006年度の各測定地点におけるPM(2.5-10)とPM2.5の水溶性イオン成分の年平均濃度を図4に、年平均イ

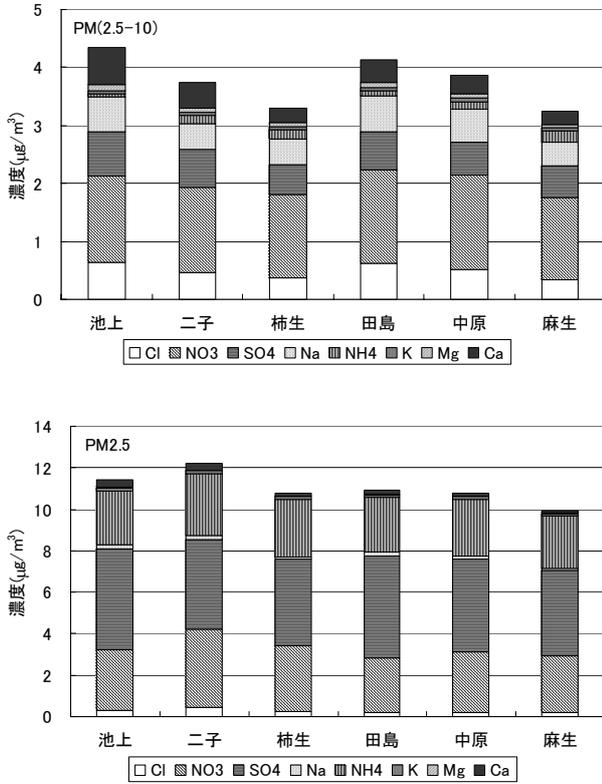


図4 年間平均イオン成分濃度

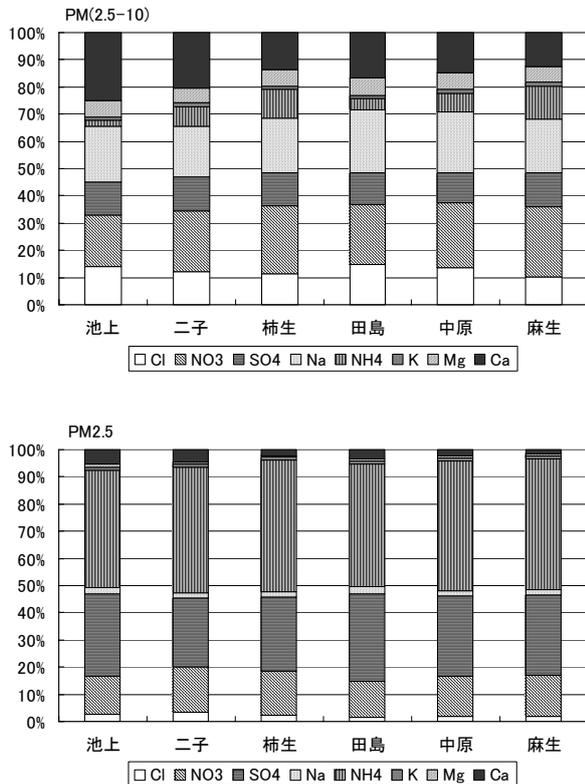


図5 年間平均イオン当量比

オン当量比を図5に、経月推移を図6~9に示した。

年間平均濃度をみると、図4よりPM(2.5-10)中に含まれる総イオン濃度は、南部で高く、北部に向かうに従って低下した。主成分はCl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>であった。Na<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>は海岸線に近い池上と田島で高く、北部に向かうに従って低下していった。また、Ca<sup>2+</sup>及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>も同様に南部で高く、北部で低くなる傾向を示した。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は田島と中原で高くなった。また、南部から北部のそれぞれの地域で道路沿道と一般環境の総イオン濃度を比較すると、大きな差は見られなかった。

PM2.5の年間平均濃度をみると、全地点でNH<sub>4</sub><sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>といった二次生成粒子の構成成分が大半を占めた(図4)。PM2.5の総イオン濃度及び二次生成粒子は、二子がか最も高く、池上が次いだ。田島、中原、柿生は同程度であり、麻生が最も低くなった。成分ごとにみると、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は二子が最も高く、柿生が次いだ。一方、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は田島、池上といった南部で高くなり、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>では高濃度を示す地点が異なった。また、南部から北部のそれぞれの地域で道路沿道と一般環境の総イオン濃度を比較すると、道路沿道が一般環境よりも5~13%程度高くなった。

図5のイオン当量比のグラフをみると、PM(2.5-10)のイオンバランスから、陽イオンと陰イオンの割合はどちらもほぼ50%程度で釣り合いが取れていたが、池上では陰イオンが4.8%少なかった(図5)。陽イオンではNa<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>が多くを占めており、陰イオンではNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が最も多く、Cl<sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>がそれぞれ同程度となった。海塩粒子の指標となるNa<sup>+</sup>は、対になるCl<sup>-</sup>よりも全地点で過剰となった。

PM2.5のイオン当量比をみると、陰イオンの割合が3.0~4.5%ほど低くなった。主成分は、陽イオンではNH<sub>4</sub><sup>+</sup>であり、陰イオンではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>であった。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の割合は全地点ともあまり変化はないが、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の割合は南部の池上と田島で大きく、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の割合は北部から中部にかけて大きくなる傾向にあった。

各イオン成分の経月推移を図6~9に示した。PM(2.5-10)中の総イオン成分濃度は、4~10月にかけて地域差が見られた(図6、7)。特に差が見られたのは7月で、池上、田島では6月より高い濃度を示したが、中部から北部に向かって総イオン濃度が大きく減少していた。7月は、海塩粒子由来のNa<sup>+</sup>やCl<sup>-</sup>だけではなく、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>やSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>も南部で高く北部で低くなったため、総イオン濃度が池上や田島で高く、北部に向かうに従って低濃度になったものと思われる。また、5月は池上のみSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とCa<sup>2+</sup>の増加による総イオン濃度の増加が見られたが、池上周辺の発生源の影響を受けたためと思われる。11月以降は、全地点で総イオン濃度が低下し、2~3月に増加しており、よく似た濃度推移を示した。

PM2.5中の総イオン成分濃度は、全地点とも夏期の6月及び12月に高濃度を示した(図8、9)。夏期は、

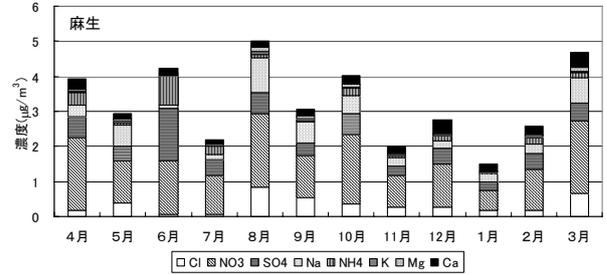
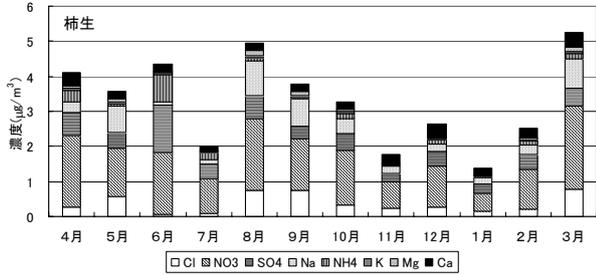
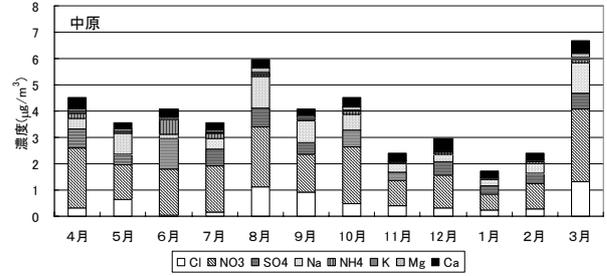
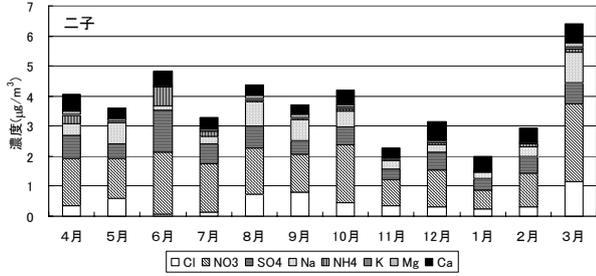
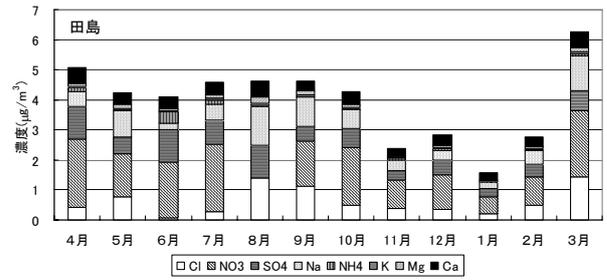
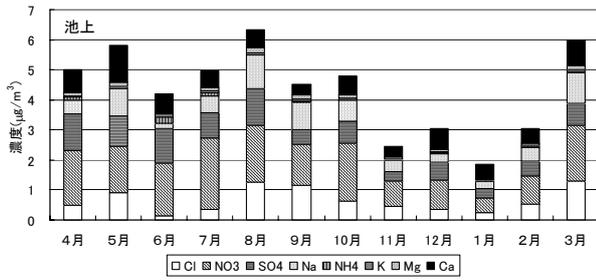


図6 PM(2.5-10)中のイオン成分の経月推移 (道路沿道)

図7 PM(2.5-10)中のイオン成分の経月推移 (一般環境)

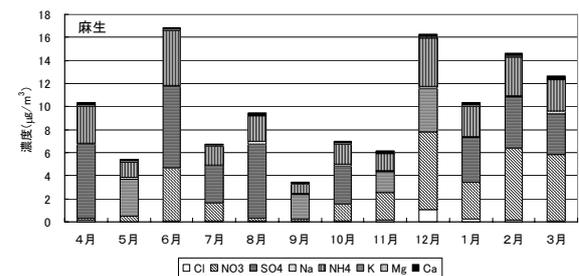
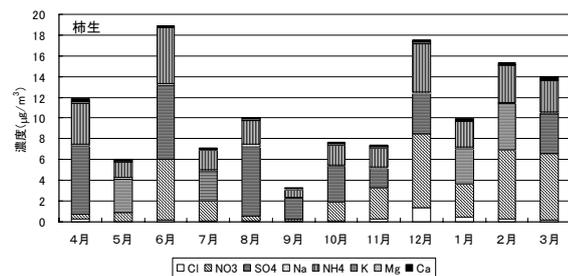
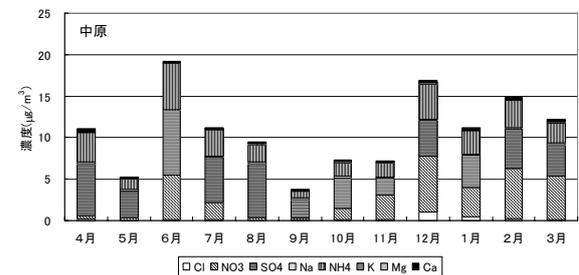
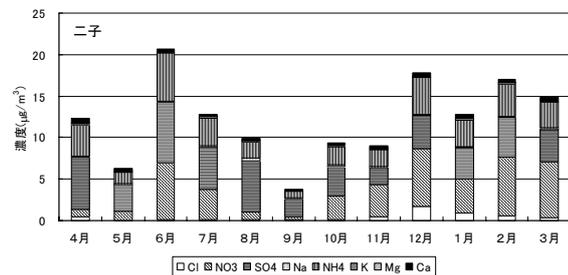
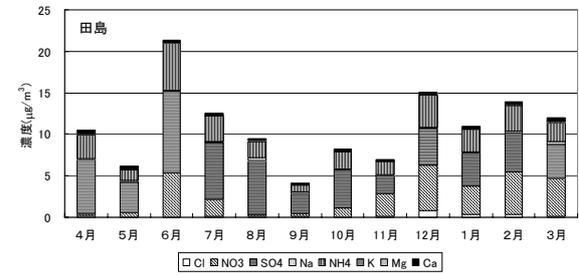
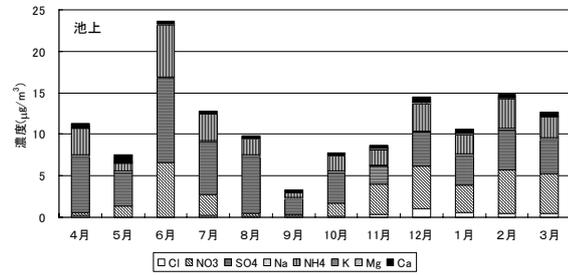


図8 PM2.5中のイオン成分の経月推移 (道路沿道)

図9 PM2.5中のイオン成分の経月推移 (一般環境)

通常  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{NH}_4^+$  が増加するが、6月には更に  $\text{NO}_3^-$  が大きく増加していた。この原因は、6～7月にかけて  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{NO}_3^-$  及びそれらのカウンターイオンである  $\text{NH}_4^+$  の増加による高濃度 SPM 現象が発生したためであった<sup>7)</sup>。また、6月の総イオン濃度は、南部で高く、北部で低くなった。一方で、12月は、 $\text{NO}_3^-$  及び  $\text{NH}_4^+$  が大きく増加したため、総イオン濃度が増加した。また、12月の総イオン濃度は、南部で低く、北部で高くなった。全体を通じて、PM2.5 中のイオン成分は二次生成粒子の主成分である  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  で占められていた。4～9月のうち、6～7月を除く月では  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  で占められ、10～3月では  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  に加えて  $\text{NO}_3^-$  が増加していた。

### 3.3 炭素成分濃度

2006年度の各測定地点におけるPM(2.5-10)とPM2.5の炭素成分の年間平均濃度を図10に示した。総炭素濃度は道路沿道で高く、二子>池上>柿生の順になった。一般環境3地点では、中原がやや高く、田島と麻生は同程度であった。

PM(2.5-10)についてみると、道路沿道3地点の平均が有機炭素(OC)で  $0.63\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、元素状炭素(EC)で  $0.27\mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、一般環境3地点の平均はOCで  $0.40\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ECで  $0.16\mu\text{g}/\text{m}^3$  とどちらも道路沿道で高くなった。最も高かったのは、OCでは二子の  $0.74\mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、ECでは池上の  $0.40\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。また、OC/ECをみてみると、道路沿道の平均OC/ECは2.3、一般環境の平均OC/ECは2.5となったことから、PM(2.5-10)ではOCの寄与が大きく、特に一般環境でその傾向が強かった。

PM2.5についてみると、道路沿道3地点の平均がOCで  $2.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ECで  $4.4\mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、一般環境3地点の平均がOCで  $1.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ECで  $1.7\mu\text{g}/\text{m}^3$  とどちらも道路沿道で高くなった。最も高かったのはOCでは二子の  $3.6\mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、ECでも二子の  $5.8\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。

また、平均OC/ECをみると、道路沿道で0.65、一般環境では1.0となり、道路沿道でより小さくなった。OC/ECが小さいほどディーゼル車の影響が大きいといわれており、この結果は道路沿道でより強くディーゼル車の影響を強く受けていることを示した。

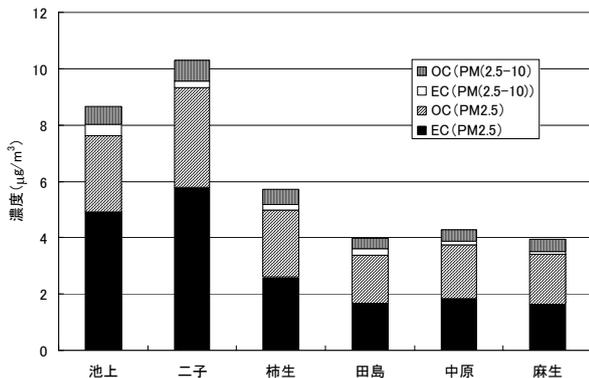


図10 年平均炭素成分濃度

次いで、炭素成分の経月推移を図11～14に示した。PM(2.5-10)のOCの推移パターンは、一般環境3地点では比較的似ていたが、道路沿道3地点はそれぞれ異なる推移パターンを示した(図11)。ECの推移パターンは、道路沿道、一般環境共それぞれ異なっており、特に池上で高濃度で推移していた(図12)。

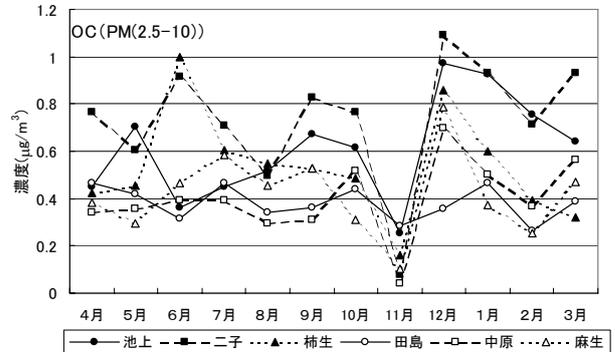


図11 PM(2.5-10)中のOCの経月推移

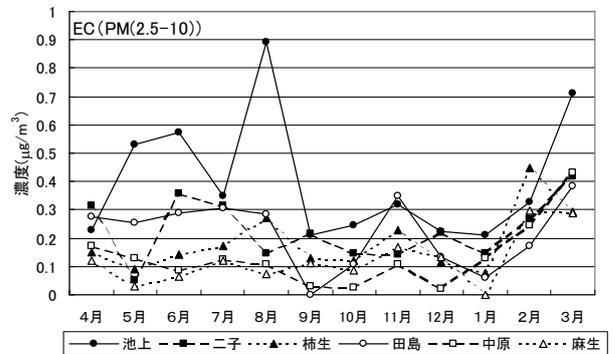


図12 PM(2.5-10)中のECの経月推移

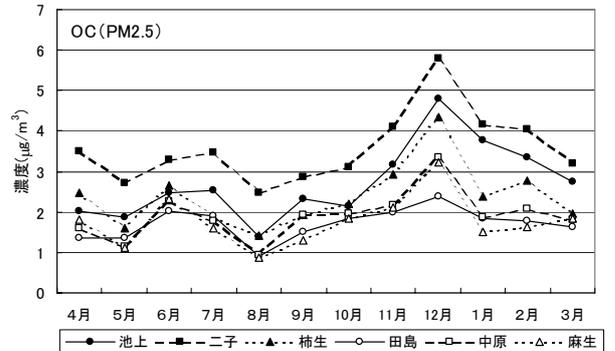


図13 PM2.5中のOCの経月推移

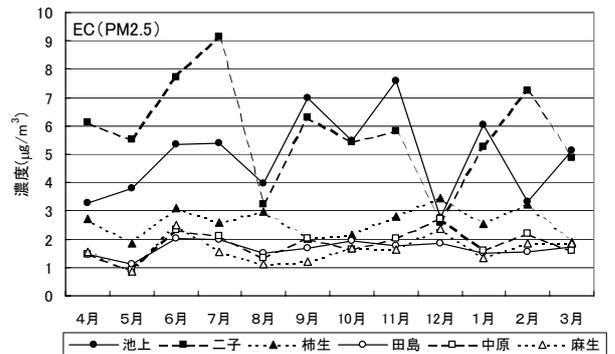


図14 PM2.5中のECの経月推移

表 4 金属成分の年間平均濃度

元素	道 路 沿 道						一 般 環 境					
	池 上		二 子		柿 生		田 島		中 原		麻 生	
	2.5-10	2.5	2.5-10	2.5	2.5-10	2.5	2.5-10	2.5	2.5-10	2.5	2.5-10	2.5
Na	0.271	0.078	0.246	0.073	0.193	0.013	0.280	0.073	0.280	0.052	0.204	0.035
Mg	0.083	0.037	0.064	0.036	0.053	0.024	0.067	0.024	0.061	0.022	0.049	0.019
Al	0.221	0.126	0.218	0.159	0.144	0.102	0.133	0.067	0.143	0.081	0.129	0.071
K	0.377	0.202	0.364	0.256	0.363	0.225	0.342	0.143	0.382	0.186	0.202	0.579
Ca	0.296	0.156	0.196	0.138	0.103	0.049	0.164	0.080	0.133	0.059	0.092	0.041
V	0.001	0.004	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.001	0.002	0.001	0.005
Cr	0.004	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001
Mn	0.015	0.018	0.006	0.008	0.004	0.006	0.007	0.010	0.006	0.007	0.004	0.005
Fe	0.379	0.226	0.298	0.184	0.200	0.112	0.247	0.164	0.181	0.105	0.133	0.080
Ni	0.003	0.004	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.003	0.001	0.002	0.001	0.001
Cu	0.008	0.007	0.019	0.010	0.010	0.005	0.004	0.005	0.005	0.004	0.003	0.003
Zn	0.017	0.040	0.018	0.036	0.009	0.022	0.011	0.031	0.011	0.027	0.008	0.021
Cd	0.0001	0.0003	0.0001	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0003	0.0001	0.0002	0.0001	0.0002
Pb	0.003	0.012	0.003	0.010	0.002	0.008	0.003	0.010	0.002	0.009	0.002	0.007

PM<sub>2.5</sub> の OC の推移パターンは、道路沿道の 3 地点で高濃度を示したが、道路沿道と一般環境でそれぞれよく似た推移パターンを示した (図 13)。6 地点とも夏期及び 12 月にピークを形成した。EC の推移パターンは、一般環境 3 地点ではよく似た推移パターンを示し、道路沿道の柿生も若干濃度が高いながら一般環境によく似た推移パターンを示した (図 14)。それに対して、自動車交通量の大きい二子と池上は全く異なる推移パターンを示し、濃度も非常に高くなった。このことは、一般環境や柿生と比べて、池上や二子では自動車、特にディーゼル車から排出される EC の影響が非常に大きいことを示した。

### 3.4 金属成分濃度

2006 年度の金属成分の年間平均濃度を表 4 に示した。PM<sub>2.5-10</sub> ないし PM<sub>2.5</sub> で平均濃度が 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を越えたのは Na、Al、K、Ca、Fe であった。これらの金属は自然発生源由来である海塩粒子 (Na、K) や土壌粒子 (Al、K、Ca、Fe) に多く含まれており、他の金属と比べて環境中に多く存在しているために濃度が高くなったと考えられる。また、V、Mn、Zn、Pb は PM<sub>2.5</sub> に多く含まれており、それぞれ固定発生源や移動発生源等の人為的発生源の影響と考えられた。

### 3.5 粒子状物質の各成分の組成

2006 年度の PM<sub>2.5-10</sub> 及び PM<sub>2.5</sub> 中の粒子状物質濃度中に含まれる水溶性イオン成分、炭素成分、金属成分の年平均濃度を図 15 に、組成比率を表 5 に示した。

PM<sub>2.5-10</sub> に占める成分の割合は、表 5 によりイオン成分が最も高くなっていた。その割合は、一般環境で 34% (麻生) ~ 35% (中原)、道路沿道で 25% (二子) ~ 27% (田島) であり、一般環境で高くなった。次いで高いのは金属成分であり、9% (麻生) ~ 11% (中原) であった。地点間で金属成分の割合には大きな差はなかった。OC の割合は 3.2% (田島) ~ 5.0% (柿生)、EC の割合は

1.2% (中原) ~ 2.5% (池上) と、イオン成分や金属成分と比較すると小さいものであった。また、その他の割合が非常に高いものとなった。

PM<sub>2.5</sub> でも、表 4 からイオン成分の割合が最も高くなっていた。その割合は、一般環境で 47% (中原) ~ 50% (麻生)、道路沿道で 34% (二子) ~ 44% (柿生) であり、一般環境で高くなった。次いで高かったのは EC であり、その割合は、一般環境で 7.6% (田島) ~ 8.3%

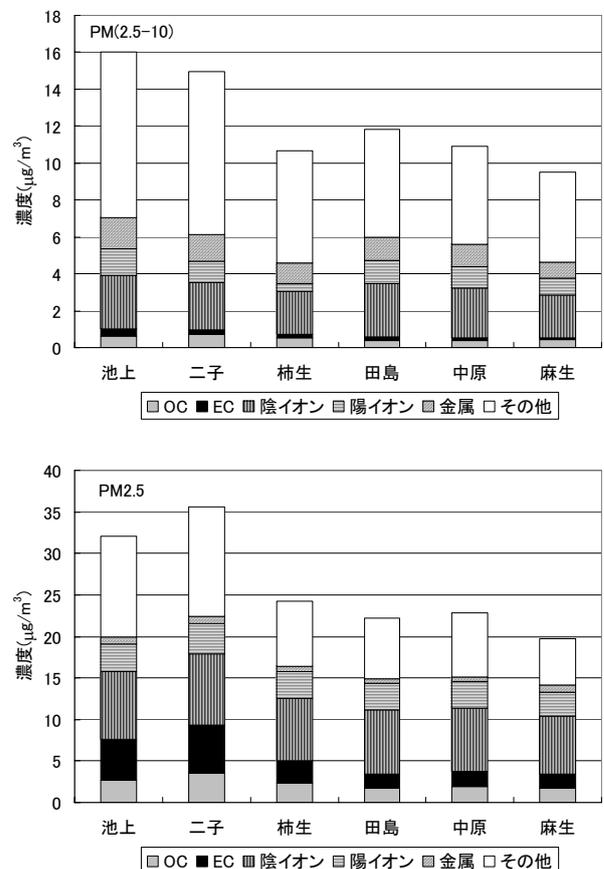


図 15 粒子状物質及び各種成分の年平均濃度

表 5 粒子状物質及び各種成分の組成割合

(%)							
PM(2.5-10)	OC	EC	陰イオン	陽イオン	金属	その他	
池上	3.8	2.5	18.1	9.0	10.5	56.1	
二子	4.9	1.5	17.2	7.7	9.6	59.1	
柿生	5.0	1.7	21.8	4.1	10.1	57.3	
田島	3.2	1.8	24.4	10.6	10.7	49.2	
中原	3.7	1.2	24.9	10.6	11.1	48.6	
麻生	4.4	1.3	24.2	9.9	8.7	51.5	

(%)							
PM2.5	OC	EC	陰イオン	陽イオン	金属	その他	
池上	8.5	15.4	25.3	10.4	2.8	37.6	
二子	10.0	16.2	24.0	10.2	2.6	37.0	
柿生	9.8	10.8	31.3	13.2	2.5	32.4	
田島	7.7	7.6	35.1	14.4	2.8	32.5	
中原	8.3	8.0	33.3	13.9	2.4	34.0	
麻生	8.9	8.3	35.7	14.6	4.4	28.1	

(麻生)、道路沿道で 11% (柿生) ~16% (二子) であり、道路沿道で高くなった。また、EC の割合は道路沿道 3 地点ではそれぞれ異なる値となったが、一般環境 3 地点ではほぼ等しくなった。金属成分の割合は、麻生を除く 5 地点では 2.4~2.9% とほぼ同じ割合となったが、麻生のみ 4.4% と高めの割合になった。

3.6 粒子状物質の発生源寄与率の推定

2006 年度の PM(2.5-10) 及び PM2.5 の構成成分を元に、CMB 解析を用いて発生源を推定した。得られたデータから求めた発生源寄与濃度を図 16 に、発生源寄与率を表 5 に示した。

PM(2.5-10) では土壌粒子の寄与率が最も高く、平均で 21% を占めていた (表 6)。海塩粒子の平均寄与率は 5.6% であり、両者を合わせた自然発生源由来粒子の寄与率は 27% (24~31%) であった。土壌粒子及び海塩粒子の寄与濃度は南部で高く、北部に向かうに従って低下しており、寄与率では池上が 31% と最も高く、田島と中原が 28%、二子が 26% であり、柿生と麻生が 24% と最

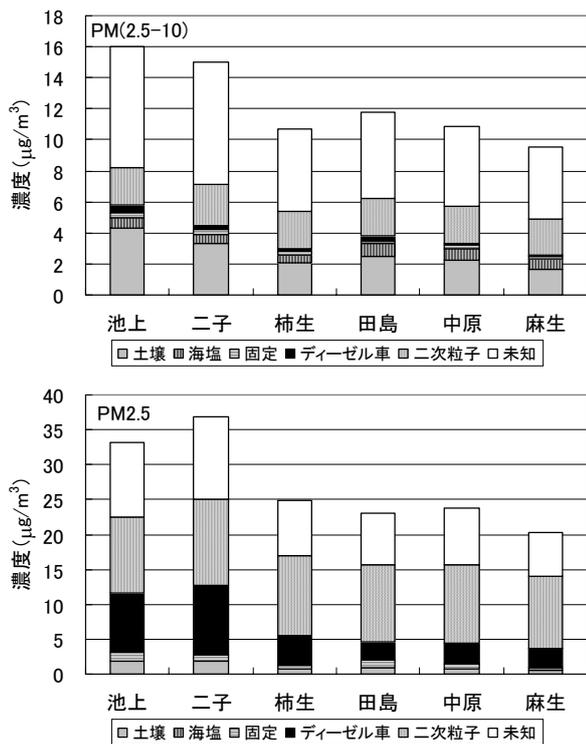


図 16 年間平均発生源寄与濃度

も低くなった。

PM2.5 では、ディーゼル排気粒子と二次生成粒子の寄与率が高くなった (表 6)。固定発生源の寄与率は、工業地帯を抱えている南部の田島と池上で高く、北部の柿生と麻生で低くなった。これらディーゼル排気粒子、二次生成粒子、固定発生源を合わせた人為的発生源由来粒子の寄与率は、平均で 64% (62~67%) と 6 割を越えていた。更に、ディーゼル排気粒子と二次生成粒子を比較すると、全地点で二次生成粒子の寄与率が高くなった。寄与濃度をみると、二次生成粒子では道路沿道の平均が  $11.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、一般環境の平均が  $10.8\mu\text{g}/\text{m}^3$  とほぼ同等の濃度であったが、ディーゼル排気粒子では道路沿道の平均が  $7.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、一般環境の平均が  $2.8\mu\text{g}/\text{m}^3$  と道路沿道で高濃度を示した。

表 6 年間平均発生源寄与率

(%)							
PM(2.5-10)	池上	二子	柿生	田島	中原	麻生	
土壌	26.9	22.0	19.7	21.2	20.2	17.9	
海塩	4.4	4.0	4.7	6.8	7.3	6.3	
固定	1.9	2.0	1.9	1.7	1.8	2.1	
ディーゼル車	3.1	2.0	1.9	2.5	0.9	1.1	
二次粒子	15.0	17.4	22.5	20.3	22.0	24.2	
未知	48.7	52.6	49.5	47.5	47.7	48.5	

(%)							
PM2.5	池上	二子	柿生	田島	中原	麻生	
土壌	5.7	5.2	2.8	3.9	2.9	2.5	
海塩	0	0	0	0	0	0	
固定	3.9	2.4	2.4	4.8	3.4	2.5	
ディーゼル車	25.3	27.2	17.2	11.7	12.6	13.3	
二次粒子	32.5	33.1	45.3	47.7	46.7	51.3	
未知	32.7	32.1	32.3	32.0	34.4	30.5	

以上の結果から、PM(2.5-10) 中の発生源種は、道路沿道と一般環境を問わず主に自然発生源由来粒子で占められており、その大半は土壌粒子であった。逆に PM2.5 中の発生源種は、主に人為的発生源由来粒子で占められていた。そのうち、ディーゼル排気粒子は二子を初めとする道路沿道で高く、二次生成粒子は道路沿道と一般環境を問わず全測定地点で同程度の濃度であったことから、ディーゼル排気粒子は道路沿道に偏在し、二次生成粒子は市内全域にわたって均一に広がっているものと思われた。ディーゼル排気粒子の汚染は近年低下傾向にあり、2005 年 10 月に施行されたディーゼル車運行規制を初めとする様々な規制の効果が表れているように思われる<sup>8)</sup>。そこで、今後の粒子状物質、特に PM2.5 の削減のためには、ディーゼル排気粒子だけでなく、二次生成粒子の減少を重点的に考える必要がある。川崎市ではバスケット方式により、ばいじん、硫黄酸化物、窒素酸化物、塩化水素の排出量を包括的に管理することで固定発生源からの粒子状物質を削減するための条例 (川崎市公害防止等生活環境の保全に関する条例施行規則の別表第 8) が定められ、平成 17 年 4 月 1 日から既設の事業場に対しても施行された。今後は、バスケット方式の効果を検証しつつ、更に効果的に二次生成粒子を抑制する方法を考えていかなければならないと思われる。

また、2007 年 7 月に環境省から『大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 測定方法暫定マニュアル改定版』が報告さ

れた。更に、PM<sub>2.5</sub>の環境基準設定も検討されている。更に、近い将来に設定が予想されるPM<sub>2.5</sub>の環境基準を達成するための施策に必要な基礎資料を作成するため、今後も暫定マニュアル改定版に従って川崎市内のPM<sub>2.5</sub>の実態調査を実施する必要がある。

#### 4 まとめ

- (1) 2006年度のPM<sub>2.5</sub>の年平均値の幅は一般環境で20~23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、道路沿道で24~36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、PM(2.5-10)は一般環境で10~12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、道路沿道で11~16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。PM<sub>10</sub>(粒径10 $\mu\text{m}$ 以下の粒子)のPM<sub>2.5</sub>の割合は、一般環境で65~68%、道路沿道67~70%であった。2005年度と比較して、PM(2.5-10)濃度は二子のみ減少したが、PM<sub>2.5</sub>濃度は、麻生以外の5地点で0.9~7.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (3.9~16.9%)の減少を示した。
- (2) 粒子状物質濃度をみると、PM(2.5-10)は4月と3月に高くなった。PM<sub>2.5</sub>では6月と12月に高くなった。6月の高濃度は $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NH}_4^+$ に加えて $\text{NO}_3^-$ が増加したためであり、12月の高濃度は $\text{NO}_3^-$ と $\text{NH}_4^+$ の増加によるものであった。
- (3) 水溶性イオン濃度をみると、PM(2.5-10)では $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ が多く含まれていた。総イオン濃度は、4~10月にかけて地域差が見られたが、11~3月まではよく似た推移を示していた。
- (4) PM<sub>2.5</sub>では、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ といった二次生成粒子成分が大半を占めた。総イオン濃度は6月と12月に高濃度を示したが、6月では $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NH}_4^+$ に加えて $\text{NO}_3^-$ が増加したために高濃度となり、12月では $\text{NO}_3^-$ と $\text{NH}_4^+$ の増加によって高濃度となっていた。
- (5) 炭素成分濃度をみると、PM(2.5-10)では道路沿道で高濃度を示し、OCがECよりも高濃度となった。PM<sub>2.5</sub>でも道路沿道で高濃度を示し、ECがOCよりも高濃度となった。経月推移をみると、自動車交通量の大きい二子と池上のECは非常に高濃度で推移し、また他の4地点と全く異なる推移パターンを示した。一般環境3地点と柿生のECは、よく似た推移パターンを示した。
- (6) 金属成分濃度をみると、PM(2.5-10)、PM<sub>2.5</sub>ともNa、Al、K、Ca、Feが高濃度を示した。また、V、Mn、Zn、PbはPM<sub>2.5</sub>に多く含まれており、人為的発生源に由来すると思われた。
- (7) 粒子状物質の発生源をCMB法で解析すると、PM(2.5-10)では土壌粒子や海塩粒子といった自然発生源由来粒子から構成されていた。PM<sub>2.5</sub>では、ディーゼル排気粒子や二次生成粒子といった人為的発生源由来粒子が主成分を占めていたが、特に二次生成粒子の寄与が大きく、道路沿道、一般環境を問わず全地点で最も寄与率が大きくなった。また、ディーゼル排気粒子の寄与は道路沿道に偏在した局地汚染であり、二次生成粒子の寄与は全地点にわたる広域汚染であった。

#### 文献

- 1) 早坂孝夫、小池順一、井上康明、黒沢芳則、佐藤静雄：川崎市における大気中の粒径別浮遊粉じんの性状に関する調査研究、川崎市公害研究所、15、5~14(1988)
- 2) 山田大介、鈴木隆生、米屋由理、岩渕美香、高橋篤、原美由紀、松尾清孝、井上俊明：川崎市内における粒径別粒子状物質中の金属成分分析及び発生源寄与率の推定、川崎市公害研究所、31、5~16(2004)
- 3) 鈴木隆生、山田大介、米屋由理、高橋篤、井上俊明：川崎市における粗大(PM<sub>2.5-10</sub>)、微小粒子(PM<sub>2.5</sub>)の成分組成(2003年度)、川崎市公害研究所、31、71~77(2004)
- 4) 山田大介、鈴木隆生、高橋篤、井上俊明：川崎市における粗大粒子(PM<sub>2.5-10</sub>)及び微小粒子(PM<sub>2.5</sub>)の成分組成(2004年度)、川崎市公害研究所年報、32、9~18(2005)
- 5) 松尾清孝、菊地美加、岩渕美香、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)
- 6) 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)
- 7) 山田大介、竹内浄、原久男、井上俊明：2006年初夏におけるSPMの高濃度解析、第33回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集、28~29(2006)
- 8) 山田大介、鈴木隆生、高橋篤、井上俊明：ディーゼル車運行規制による大気中の微小粒子成分の動向、川崎市公害研究所年報、32、5~8(2005)

付表 (2006年度の粒径状粒子状物質の各種成分の年間平均濃度)

一般環境	田島			中原			麻生		
	PM(2.5-10)	PM2.5	PM10	PM(2.5-10)	PM2.5	PM10	PM(2.5-10)	PM2.5	PM10
PM	11.8	22.1	34.0	10.9	22.9	33.8	9.5	19.7	29.2
OC	0.38	1.71	2.10	0.40	1.91	2.30	0.42	1.76	2.18
EC	0.22	1.67	1.89	0.13	1.83	1.96	0.12	1.63	1.76
Cl <sup>-</sup>	0.62	0.19	0.81	0.52	0.20	0.73	0.33	0.19	0.52
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.61	2.62	4.23	1.62	2.90	4.53	1.42	2.74	4.17
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.66	4.95	5.61	0.57	4.50	5.07	0.54	4.11	4.65
Na <sup>+</sup>	0.63	0.18	0.81	0.56	0.15	0.71	0.41	0.12	0.53
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.08	2.61	2.69	0.13	2.71	2.85	0.20	2.51	2.71
K <sup>+</sup>	0.05	0.14	0.20	0.06	0.14	0.19	0.05	0.13	0.18
Mg <sup>2+</sup>	0.09	0.03	0.13	0.08	0.03	0.11	0.06	0.02	0.08
Ca <sup>2+</sup>	0.39	0.21	0.61	0.32	0.16	0.48	0.23	0.10	0.33
Na	0.280	0.073	0.353	0.280	0.052	0.332	0.204	0.035	0.239
Mg	0.067	0.024	0.092	0.061	0.022	0.083	0.049	0.019	0.068
Al	0.133	0.067	0.200	0.143	0.081	0.224	0.129	0.071	0.200
K	0.342	0.143	0.485	0.382	0.186	0.568	0.202	0.579	0.781
Ca	0.164	0.080	0.244	0.133	0.059	0.192	0.092	0.041	0.133
V	0.001	0.003	0.004	0.001	0.002	0.003	0.001	0.005	0.005
Cr	0.002	0.002	0.004	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002
Mn	0.007	0.010	0.017	0.006	0.007	0.013	0.004	0.005	0.009
Fe	0.247	0.164	0.411	0.181	0.105	0.286	0.133	0.080	0.212
Ni	0.002	0.003	0.005	0.001	0.002	0.002	0.000	0.001	0.001
Cu	0.004	0.005	0.009	0.005	0.004	0.009	0.003	0.003	0.007
Zn	0.011	0.031	0.042	0.011	0.027	0.038	0.008	0.021	0.029
Cd	0.0001	0.0003	0.0003	0.0001	0.0002	0.0003	0.0001	0.0002	0.0003
Pb	0.003	0.010	0.012	0.002	0.009	0.011	0.002	0.007	0.009
道路沿道	池上			二子			柿生		
	PM(2.5-10)	PM2.5	PM10	PM(2.5-10)	PM2.5	PM10	PM(2.5-10)	PM2.5	PM10
PM	16.0	32.0	48.0	15.0	35.6	50.6	10.7	24.2	34.9
OC	0.61	2.71	3.32	0.74	3.56	4.30	0.53	2.38	2.91
EC	0.40	4.92	5.32	0.23	5.77	6.00	0.19	2.61	2.80
Cl <sup>-</sup>	0.64	0.29	0.94	0.46	0.42	0.88	0.37	0.27	0.64
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.49	2.94	4.43	1.47	3.78	5.25	1.43	3.17	4.60
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.76	4.86	5.63	0.64	4.36	5.00	0.52	4.14	4.66
Na <sup>+</sup>	0.60	0.18	0.78	0.46	0.16	0.62	0.43	0.14	0.57
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.05	2.61	2.66	0.14	2.98	3.12	0.17	2.75	2.93
K <sup>+</sup>	0.06	0.14	0.20	0.05	0.14	0.19	0.05	0.14	0.19
Mg <sup>2+</sup>	0.10	0.04	0.14	0.07	0.03	0.11	0.06	0.02	0.09
Ca <sup>2+</sup>	0.64	0.36	1.00	0.43	0.33	0.77	0.25	0.13	0.39
Na	0.271	0.078	0.349	0.246	0.073	0.318	0.193	0.043	0.235
Mg	0.083	0.037	0.121	0.064	0.036	0.100	0.053	0.024	0.077
Al	0.221	0.126	0.347	0.218	0.159	0.378	0.144	0.102	0.246
K	0.377	0.202	0.579	0.364	0.256	0.619	0.363	0.225	0.589
Ca	0.296	0.156	0.452	0.196	0.138	0.335	0.103	0.049	0.152
V	0.001	0.004	0.005	0.001	0.002	0.003	0.001	0.001	0.002
Cr	0.004	0.003	0.007	0.002	0.001	0.003	0.001	0.001	0.002
Mn	0.015	0.018	0.033	0.006	0.008	0.014	0.004	0.006	0.010
Fe	0.379	0.226	0.604	0.298	0.184	0.482	0.200	0.112	0.312
Ni	0.003	0.004	0.007	0.001	0.001	0.002	0.000	0.001	0.002
Cu	0.008	0.007	0.015	0.019	0.010	0.029	0.010	0.005	0.014
Zn	0.017	0.040	0.057	0.018	0.036	0.054	0.009	0.022	0.031
Cd	0.0001	0.0003	0.0003	0.0001	0.0002	0.0003	0.0001	0.0002	0.0003
Pb	0.003	0.012	0.015	0.003	0.010	0.013	0.002	0.008	0.010

注) 端数は四捨五入しているため、PM(2.5-10)+PM2.5=PM10 とならない場合もあります。