

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(2009年度)

Analysis of PM(2.5-10) and PM2.5 in the Atmosphere of Kawasaki City (2009)

山田 大介	Daisuke YAMADA
中松 弘明	Hiroaki NAKAMATSU
中村 清治	Seiji NAKAMURA

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、高津、麻生)及び道路沿道3地点(池上、二子、宮前平)の計6地点で粒径別にPM2.5(粒径2.5 μm 以下の粒子)とPM(2.5-10)(粒径2.5~10 μm の粒子)のサンプリングを毎月1週間ずつ行い、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、2009年度のPM2.5の年平均値は一般環境3地点で16~17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、道路沿道で20~28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、PM(2.5-10)では一般環境で7.4~9.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、道路沿道で9.3~13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。PM10(粒径10 μm 以下の粒子)中のPM2.5の割合は、一般環境で66~69%、道路沿道63~68%であった。更に、PM2.5の発生源の寄与率をCMB解析により求めた結果、二子を除く5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一般環境より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ほぼ同じであった。

キーワード： 粒子状物質、PM(2.5-10)、PM2.5、水溶性有機炭素、寄与率

Key words : Particulate matter, PM(2.5-10), PM2.5, Water-soluble organic carbon, Contribution rate

1 はじめに

国内では、大気中粒子状物質の環境基準として、粒径10 μm 以下(100%カット)の浮遊粒子状物質(SPM)の環境基準が設定されている。さらに、2009年9月に環境省より粒径2.5 μm 以下の微小粒子状物質(PM2.5)に関する環境基準が年平均15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、日平均35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下と定められた。

川崎市では、以前から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調査を実施しており、1987年度からは、粗大粒子と微小粒子の粒径別に調査を実施している¹⁾。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(ALV)を用いて粒子状物質を粗大粒子(粒径2.1~11 μm)と微小粒子(粒径2.1 μm 以下)に分級捕集し、その粒子状物質濃度及び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_xやSO₂等のガス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²⁾。

2003年度からは、粒径2.5 μm 以下の微小粒子である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(マルチノズルカスケードインパクト(MCI)サンプラー)を用いて粒子状物質を

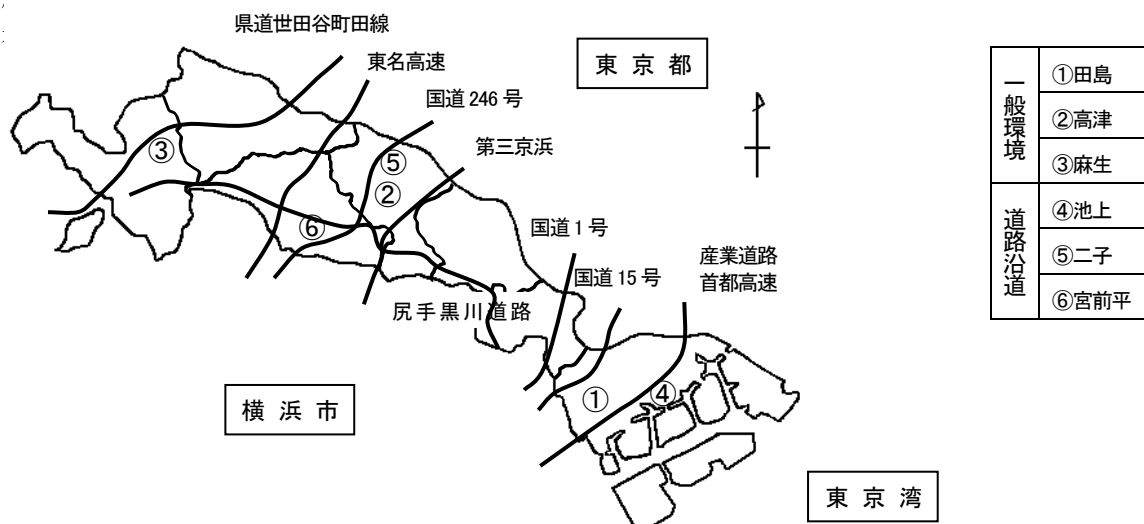


図1 試料採取地点

粒径 2.5~10 μm の粗大粒子 (PM(2.5-10)) と粒径 2.5 μm 以下の微小粒子 (PM2.5) について分級捕集を行い、粒子状物質濃度、成分組成の調査を実施している³⁾。

2009年度の調査では、測定地点と成分分析について一部見直しを行った。測定地点のうち、一般環境調査地点については、高津測定局にPM2.5自動計測器が設置されたこととともない、調査地点の中原を高津に移行した。また、道路沿道については、2003年度から継続してSPMの環境基準を達成している柿生に換えて、2006年度にSPMの環境基準を超過した宮前平駅前測定局(宮前平)に移行した。成分分析については、二次生成有機粒子の指標となる水溶性有機炭素(WSOC)を追加した。二次生成有機粒子は、光化学活性が高くなる夏季に多く産生され、夏季の有機炭素(OC)の重要な構成要素となると共に夏季の二次生成粒子の重要な構成成分となっている⁴⁾。また、二次生成有機粒子の指標となるWSOCの濃度は内陸部に向かうにしたがって高くなり、オキシダント濃度と相関があるとの報告もある^{5),6)}。2009年度は、上記のように調査体制を刷新し、PM(2.5-10)及びPM2.5の実態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

2009年4月から2010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に示す。道路沿道の大气測定地点としては、産業道路沿道にあり、その上に首都高速道路横羽線が通る池上自動車排出ガス測定局(池上)、国道246号沿いにある高津区役所道路公園センターの敷地内にある二子自動車排出ガス測定局(二子)、及び主要地方道(市道)野川菅生線と東京急行田園都市線の交点にある宮前平駅近くの宮前平駅前自動車排出ガス測定局(宮前平)の3地点とした。一般環境の大气測定地点としては、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南武線溝の口駅東側の生活文化会館屋上にある高津一般環境測定局(高津)、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气測定局(麻生)の3地点とした。

2.3 試料採取

大气中の粒子状物質の捕集には、マルチノズルカスケードインパクト(MCI)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)分析用とし、3段目のバックアップフィルターをPM2.5分析用とした。

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21.5 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度35%の恒温温室で48時間放置して恒量とした後、精密天秤で0.001mg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、ブランクろ紙を同時に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(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})の分析は、2005年度の報文に従って実施した⁷⁾。分析条件の詳細を表1、2に示す。

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	3.5 mM Na_2CO_3 /1.0 mM NaHCO_3
流量	1.2 mL/min
サプレッサー電流	25 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	60 mA
サンプル注入量	100 μL

(3) 炭素成分

CHNコーダー(ヤナコ分析工業(株)製MT-6)により、PM(2.5-10)はフィルター1/6、PM2.5はフィルター1/8を用い、2008年度の報文に従って分析した⁸⁾。

(4) 水溶性有機炭素(WSOC)

イオン成分と同様にフィルター1/4から超音波抽出によって抽出したものを試料とし、TOC計(株式会社島津製作所製TOC-VCPH/CPN)により、NPOC法で分析した。

(5) 金属成分

金属成分15項目(Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd、Sb、Pb)については、分級捕集した試料1/4をICP質量分析装置(Agilent社製7500c)を用いて、2005年度の報文に従って分析した⁷⁾。

2.5 発生源寄与率の推定

大气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气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⁹⁾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_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、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に示す^{10), 11)}。

表3 CMB解析に用いた発生源データ^{10), 11)}

	自然発生源		人為的発生源			
	土壌	海塩	固定発生源			移動発生源 タイヤセル等
			鉄鋼	焼却灰	石油燃焼	
一次発生源						
Na	0.011	0.3042	0.014	0.107	0.03	0
Al	0.062	0.0000303	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	0.000002	0.0074	0
Mn	0.0016	0.00000058	0.022	0.000094	0.000083	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
二次発生源						
SO ₄ ²⁻	0.0028	0.0768	0.41	0.11	0.22	0.044
NO ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0
NH ₄ ⁺	0.038	0	0.0057	0	0.001	0
OC	0.038	0	0.026	0.013	0.029	0.168

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の2009年度の経月推移を図2に示す。

PM(2.5-10)の経月推移をみると、5月と7月に高濃度を示した。また、7月の宮前平は大きく濃度が低下したが、その原因は不明である。

一般環境3地点では、南部の田島の濃度が最も高く、

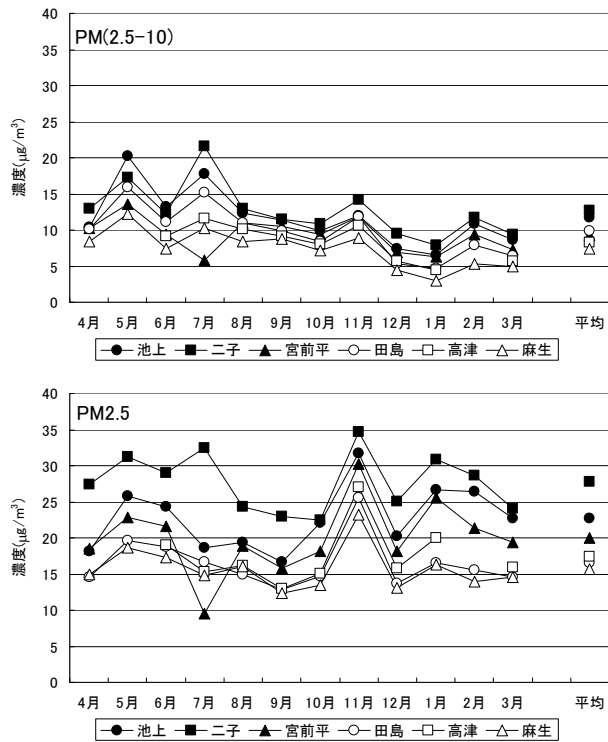


図2 PM(2.5-10)及びPM2.5の経月推移

次いで高津、麻生となった。道路沿道3地点では、二子と池上が高濃度で推移したが、宮前平は一般環境の田島よりも低濃度であった。年平均濃度は、二子、池上、田島が高くなっていた。

PM2.5の経月推移をみると、11月に全ての測定地点でピークを形成した。また、二子は特に高濃度で推移し、30µg/m³を超過したのが5月、7月、11月、1月の4回を数えた。一方、7月の宮前平は大きく濃度が低下したが、その原因は不明である。

一般環境3地点の経月推移を比較すると、濃度の

下はあっても相似形の推移パターンを示していた。道路沿道3地点では二子の濃度が高かったが、池上と宮前平も一般環境よりも高濃度で推移した。

2009年度の年平均値をみると、PM2.5の平均濃度は道路沿道で20~28µg/m³、一般環境で16~17µg/m³であり、PM(2.5-10)は道路沿道で9.3~13µg/m³、一般環境で7.4~9.8µg/m³であった。PM10中のPM2.5の割合は、道路沿道66~69%、一般環境で63~68%であった。また、PM2.5の環境基準である年平均15µg/m³を下回った地点はなかった。

図3に2003~2009年度のPM(2.5-10)とPM2.5の経年変化を示す。PM(2.5-10)では、全体的に大きな増減はみられなかった。2008年度と2009年度を比較すると、継続して調査した4地点では全地点で濃度が減少しており、その減少幅は0.12(二子)~1.1(池上)µg/m³であった(図3上)。PM2.5では、一部増加する年度もあったが、全体的に減少傾向を示していた。2008年度と2009年度を比較すると、継続して調査した4地点では全地点で濃度が低下した。その減少幅は2.8(田島)~3.5(池上)µg/m³であった。また、2003~2009年度にかけて、年平均15µg/m³を下回った地点はなかった(図3下)。

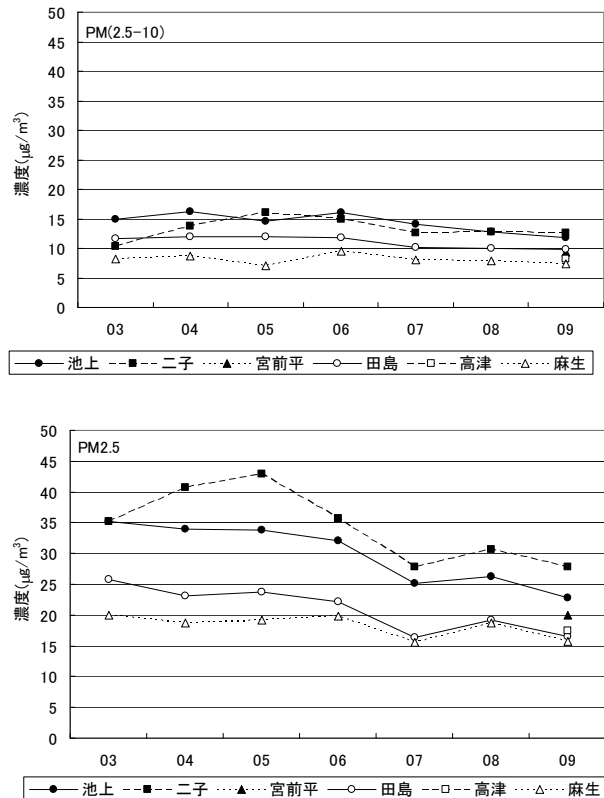


図3 PM(2.5-10)及びPM2.5の経年変化

3.2 水溶性イオン成分濃度

2009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、年平均イオン当量比を図5に示した。年平均濃度をみると、図

4上より 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。

PM(2.5-10)中の総イオン濃度のうち、5%以上を占めた成分はCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、Ca²⁺であった。Na⁺とCl⁻は、海岸線に近い池上と田島で高く、北部に向かうにしたがって低下した。また、Ca²⁺及びSO₄²⁻も、南部で高く、北部で低くなる傾向を示した。また、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。図4下より、PM2.5中のイオン成分

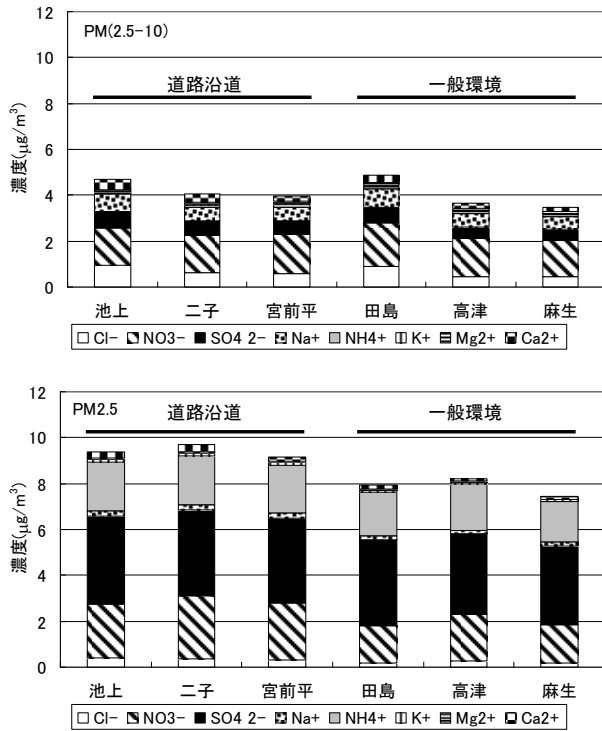


図4 水溶性イオン成分の年平均濃度

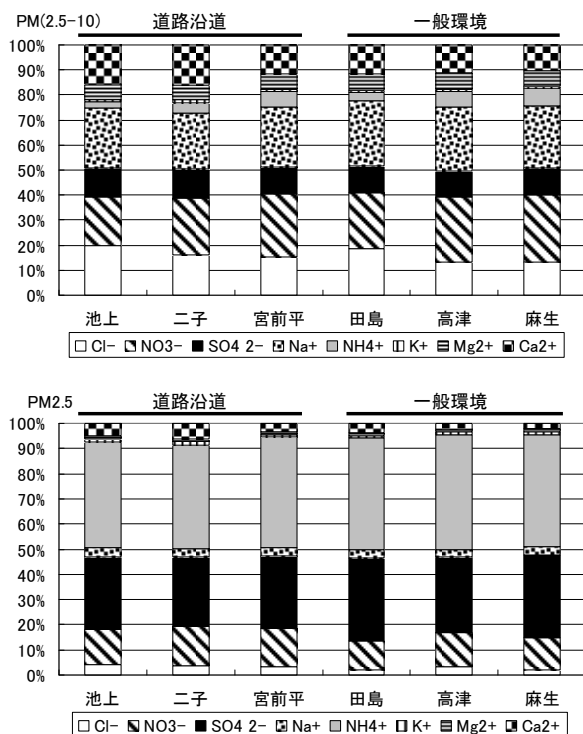


図5 水溶性イオン成分の年平均イオン当量比

の年平均濃度は、全地点でNH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻といった二次生成粒子の構成成分が大半を占めた。PM2.5の総イオン濃度及び二次生成粒子は、二子がもっとも高く、池上、宮前平が続いた。成分ごとにみると、NO₃⁻は二子が最も高く、宮前平と池上がそれに次いでおり、道路沿道で高くなる傾向を示した。また、全地点のNO₃⁻の年平均値を100%とすると、各地点のNO₃⁻の濃度は76~127%の範囲であったが、一般環境では76~94%、道路沿道では109~127%と道路沿道でNO₃⁻の年平均値が高くなった。一方、全地点のSO₄²⁻の年平均値を100%とすると、各地点のSO₄²⁻の濃度は94~105%の範囲におさまり、一般環境では94~102%、道路沿道では101~105%と差は少なかったが、固定発生源の多い臨海部でやや高い傾向がみられた。このことは、SO₄²⁻とNO₃⁻は二次生成粒子の主成分であり、PM2.5の広域汚染物質であるが、NO₃⁻は移動発生源にも由来するものがあること、SO₄²⁻の方がより広域に一樣に汚染する物質であることを示していると推測される。

次に、図5の年平均イオン当量比のグラフをみると、PM(2.5-10)の陰イオンは50~52% (平均51%) であり、陽イオンと陰イオンのバランスがとれていた(図5上)。成分をみると、陽イオンではNa⁺及びCa²⁺が多く、陰イオンではCl⁻とNO₃⁻が多かった。また、海塩粒子の指標となるNa⁺は、対になるCl⁻よりも全地点で過剰となり、その比は1.2~1.9 (平均1.6) で、海岸に近い池上で1.2、田島で1.4と低く、高津や麻生では1.9を超えた。PM2.5のイオン当量比をみると、全地点で陰イオンの割合が46~48% (平均47%) となり、やや陰イオンが少なかった(図5下)が、この原因として炭酸イオンの存在が考えられる。主成分は、陽イオンではNH₄⁺であり、陰イオンではSO₄²⁻とNO₃⁻であった。

次に、PM(2.5-10)中の各イオン成分のうち、高濃度を示したCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、Ca²⁺の経月推移を図6に示した。これらのイオンのうち、Na⁺、Cl⁻は、海塩粒子由来と思われるが、実際に5月、7月及び2月に両者ともにピークを示すなど、経月推移のパターンはよく似ており、Na⁺とCl⁻のモル濃度の相関もr=0.83と高い相関を示した。また、海岸に近い池上及び田島で濃度が高く、海岸から最も遠い麻生で最も濃度が低くなった。Ca²⁺も同様に5月、7月及び2月にピークを形成し、Na⁺やCl⁻に似た推移パターンを示したが、5~7月にかけて池上で高濃度を示した。NO₃⁻は、全地点でよく似た濃度推移であり、春~秋にかけて濃度が高く、12月以降は大きく減少した。SO₄²⁻も全地点で同じような推移パターンを示したが、海岸に近い池上及び田島で濃度が高くなる傾向がみられた。また、全地点で6月に最高濃度を示し、以後減少した。

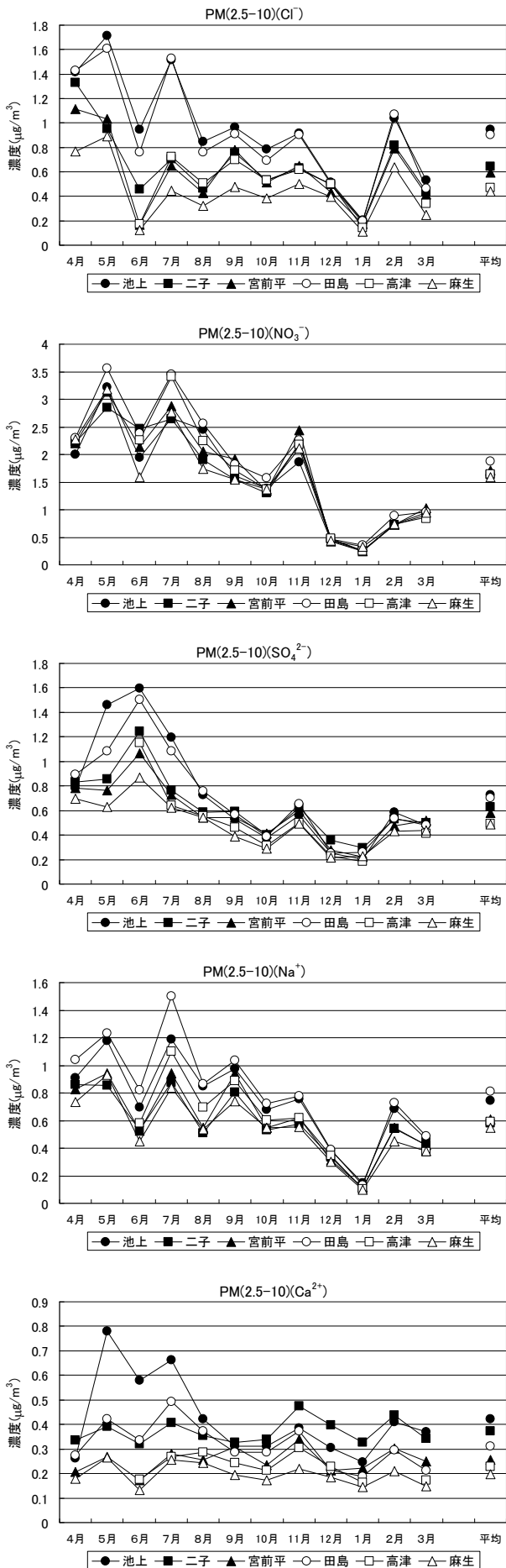


図6 PM(2.5-10)中のイオン成分の経月推移

次に、PM_{2.5}中の各イオン成分のうち、高濃度を示したNH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻のイオン成分の経月推移を図7に示す。NO₃⁻は4～6月にかけて道路沿道で濃度が高めに推移した後、7～9月では道路沿道の濃度が低下して一般環境と同程度の濃度で推移していた。そして、10月以降全地点で濃度が増加し、11月で麻生以外の全地点が最高濃度を示した後、2.2～4.7µg/m³の範囲で推移した。また、道路沿道で濃度が高かった。一方、SO₄²⁻は全地点でよく似た濃度推移を示し、地点ごとの濃度差はみられなかった。最高濃度は全地点で6月であり、また8月と11月にもピークを示した。NH₄⁺は、NO₃⁻とSO₄²⁻のカウンターイオンとして機能するため、SO₄²⁻が高濃度となった6月とNO₃⁻及びSO₄²⁻が高濃度となった11月にピークを示した。また、6月と11月は麻生のみ他地点よりも低濃度であった。

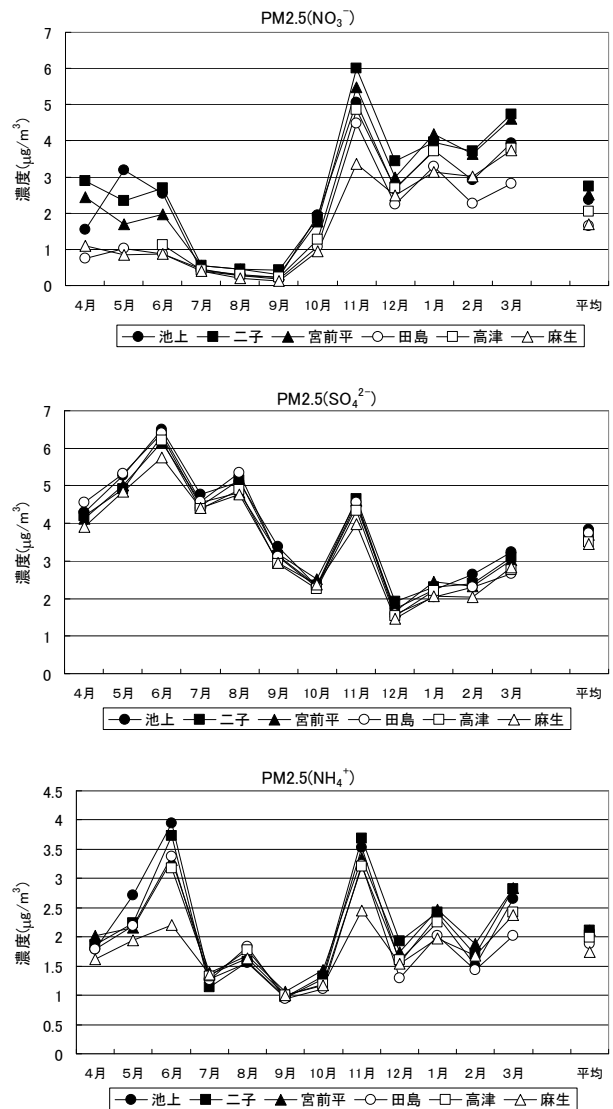


図7 PM_{2.5}中のイオン成分の経月推移

3.3 炭素成分濃度

2009年度の各測定地点におけるPM(2.5-10)とPM_{2.5}の炭素成分の年間平均濃度を図8に示した。

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 $0.76\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、元素状炭素 (EC) で $0.86\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、一般環境3地点の平均は OC で $0.57\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、EC で $0.50\mu\text{g}/\text{m}^3$ とどちらも道路沿道で高くなった。最も高かったのは、OC、ECともに二子であり、OC は $0.86\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、EC は $1.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。OC と EC を比較すると、宮前平、高津、麻生の3地点で OC が EC よりも高くなった。

PM_{2.5} についてみると、道路沿道3地点の平均が OC で $2.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、EC で $4.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、一般環境3地点の平均が OC で $1.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、EC で $2.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ とどちらも道路沿道で高くなった。最も高かったのは OC、ECともに二子であり、OC は $3.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、EC は $6.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

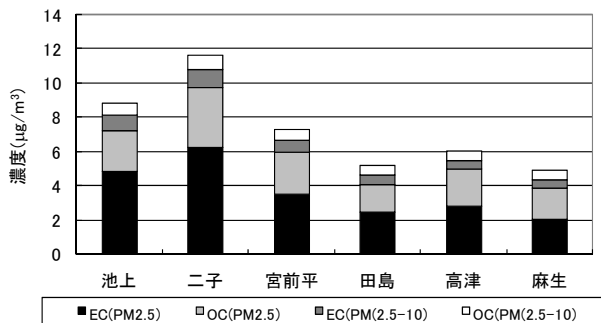


図8 年間平均炭素成分濃度

次いで、炭素成分の経月推移を図9～12に示す。PM_{2.5-10}のOCの推移パターンは、一般環境3地点では春から秋にかけて高く、冬に低下した。一方、道路沿道3地点では、年間の濃度変動が小さかった(図9)。ECでは、一般環境に比べて道路沿道で高濃度で推移しており、特に5～7月の池上と5～6月及び10～2月の二子で高濃度で推移していた(図10)。

PM_{2.5}のOCの推移パターンは、一般環境の3地点でよく似た推移パターンを示していたが、高津でやや高く推移していた。一方で、道路沿道の3地点では一般環境よりも高濃度で推移し、特に二子で高濃度を示した。(図11)。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ており、道路沿道の宮前平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。それに対して、ディーゼル車交通量の大きい二子と池上は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、一般環境や宮前平と比較して、二子や池上はディーゼル汚染が大きいことを示していると推測される。

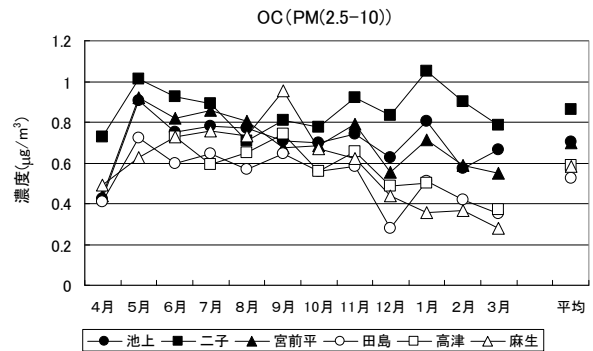


図9 PM_{2.5-10}中のOCの経月推移

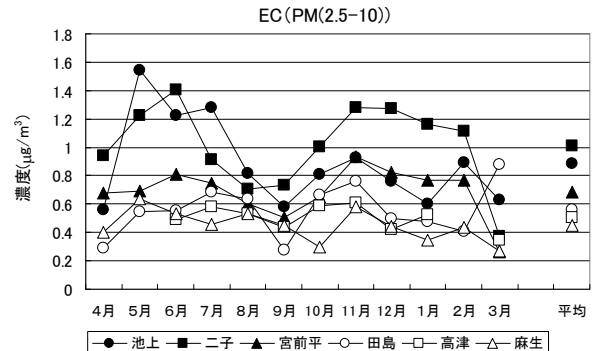


図10 PM_{2.5-10}中のECの経月推移

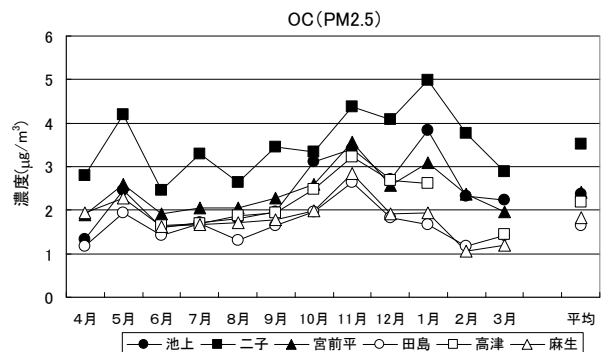


図11 PM_{2.5}中のOCの経月推移

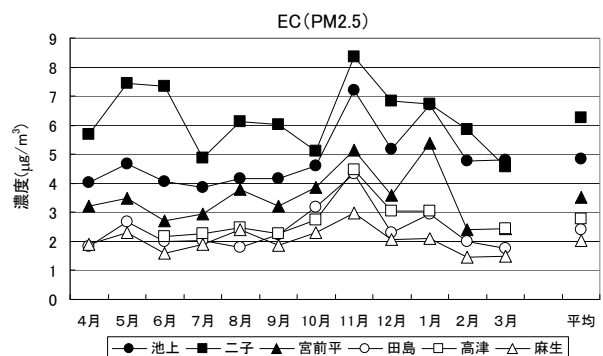


図12 PM_{2.5}中のECの経月推移

3.4 水溶性有機炭素 (WSOC)

今年度から二次有機粒子の指標となるPM_{2.5}中の水溶性有機炭素 (WSOC) の分析を実施した。また、OCからWSOCを差し引いた物を水不溶性有機炭素 (WIOC) とした。まず、WSOCとWIOCの年平均値を図13に示す。WSOCの濃度は、道路沿道と一般環境であまり変わらず、

1.3 (田島) ~1.7 (二子) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。一方、WIOCは道路沿道で0.81 (宮前平) ~1.9 (二子) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、一般環境で0.30 (麻生) ~0.56 (高津) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と道路沿道で高く、特に二子で高濃度を示した。これは、WSOCは二次生成有機粒子成分を多く含み、広域汚染の要因となるが、WIOCの主成分は炭化水素であると言われており⁴⁾、おそらく未燃焼燃料やオイル等に含まれる炭化水素のためと考えられる。また、OC中のWSOCとWIOCの割合をみると、図14のとおり一般環境ではOC中のWSOCの割合は74~83%であり、道路沿道の47~66%と比較して高い割合を示した。また、二子以外の5地点で、WSOC>WIOCとなった。

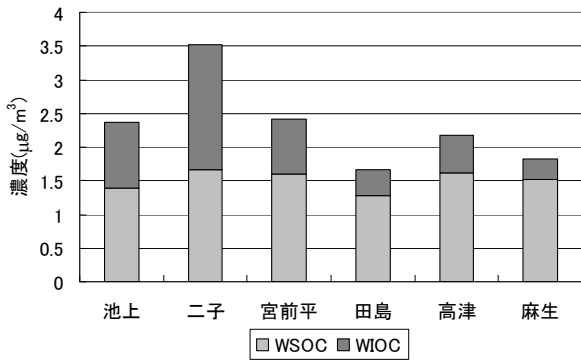


図13 PM2.5中のOC中のWSOC及びWIOCの年平均濃度

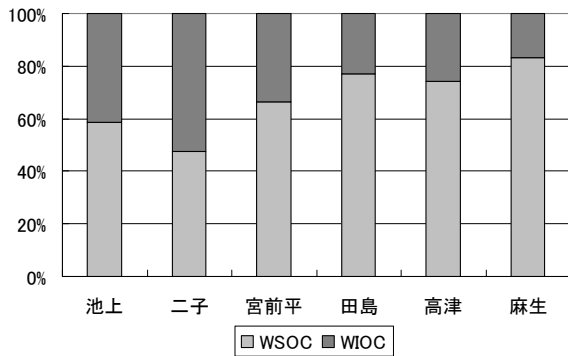


図14 PM2.5中のOC中のWSOCとWIOCの割合

次に、WSOCの経月推移を図15に示す。WSOCは、全地点でよく似た濃度推移を示し、5月と11月に濃度が高くなっており、また8月と1月にもピークが出来ていた。また、推移パターンをみると、海岸に近い池上

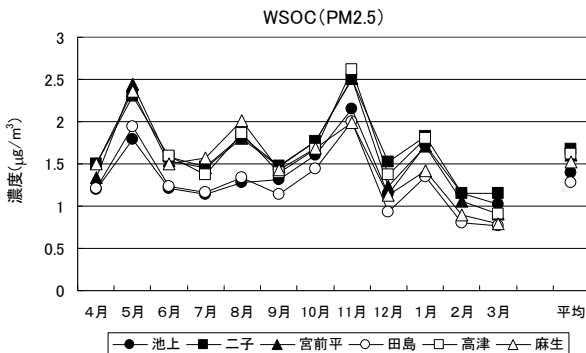


図15 WSOCの経月推移

と田島では他の4地点より低濃度で推移していた。二次有機粒子の前駆体となる揮発性有機炭素 (VOC) 等のガス化した有機炭素は海岸部の工業地帯で多く放出されるため、それらの前駆体が海岸部から中部や北部に移動する間に光化学反応によって粒子化し、二次生成有機粒子となった可能性が高いと考えられる。

そこで、WSOCと光化学反応の指標となる調査期間の平均 O_x の相関を調べた ($n=33$)。まず、 O_x とWSOCの相関をみると、相関係数 $r=0.20$ となり、有意水準5%で相関が棄却された (図16)。一方、 O_x とOC中のWSOCの割合で相関を調べたところ、 $r=0.70$ となり、正の相関を示した。このことから、 O_x 濃度が増加するとOC中のWSOCの割合が増加することを示した (図17)。また、OC中のWSOCが100%を超えた点があるが、これはCHN計による炭素成分分析ではOCの過小評価、ECの過大評価が生じると言われており¹²⁾、OCの分析値が実際の値よりも小さかったためと思われる。

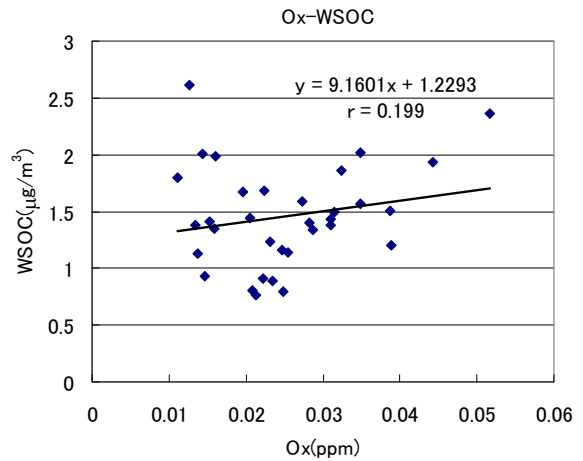


図16 O_x とWSOCの相関関係

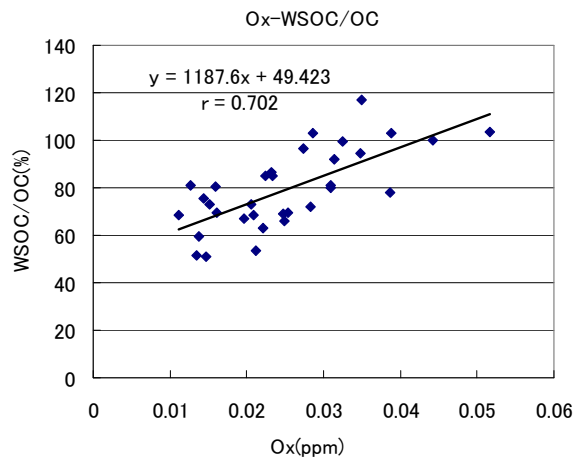


図17 O_x とWSOC/OC (%)の相関関係

3.5 金属成分濃度

2009年度の金属成分の年間平均濃度を表4に示した。PM(2.5-10)またはPM2.5で平均濃度が $0.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ を上回ったのはNa、Mg、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、Mg、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、K、V、Ni、Zn、Cd、PbはPM2.5に多く含まれていたが、臨海部の池上と田島で高いV、Ni、Pbは固定発生源の影響、道路沿道で高いKは移動発生源の影響、臨海部と道路沿道で高いZnは両者の影響を受けたものと推測される。

Cdは全地点で等しく低濃度であり、バックグラウンド的なものと考えられる。2008年度から分析を開始したSbは、一般環境よりも道路沿道で高く、さらに二子と宮前平ではPM2.5よりもPM(2.5-10)に多く含まれていた。Sbは自動車のブレーキパッドに使われており、ブレーキパッドから排出されるSbの質量濃度は粒径4~6 μm で最も濃度が高いとの報告されている¹³⁾。そのため、道路沿道のPM(2.5-10)中のSbは、自動車のブレーキパッド由来と推測される。

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		宮 前 平		田 島		高 津		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	0.685	0.232	0.537	0.199	0.534	0.176	0.694	0.163	0.525	0.157	0.501	0.144
Mg	0.135	0.064	0.117	0.065	0.104	0.047	0.124	0.041	0.096	0.035	0.095	0.034
Al	0.235	0.191	0.283	0.257	0.211	0.167	0.192	0.131	0.157	0.106	0.167	0.109
K	0.076	0.147	0.089	0.171	0.071	0.123	0.069	0.114	0.067	0.133	0.065	0.113
Ca	0.497	0.301	0.443	0.355	0.280	0.187	0.336	0.189	0.250	0.128	0.215	0.099
V	0.0012	0.0071	0.0007	0.0035	0.0006	0.0031	0.0011	0.0063	0.0008	0.0034	0.0006	0.0028
Cr	0.0024	0.0066	0.0016	0.0033	0.0016	0.0033	0.0022	0.0046	0.0011	0.0020	0.0009	0.0015
Mn	0.026	0.025	0.0086	0.011	0.0087	0.0099	0.0093	0.013	0.0060	0.0074	0.0045	0.0062
Fe	0.544	0.404	0.517	0.379	0.606	0.414	0.357	0.266	0.270	0.184	0.211	0.160
Ni	0.0027	0.0060	0.0010	0.0021	0.0008	0.0020	0.0018	0.0035	0.0008	0.0020	0.0005	0.0014
Cu	0.013	0.010	0.032	0.024	0.028	0.014	0.0064	0.0060	0.0085	0.0065	0.0063	0.0049
Zn	0.022	0.050	0.026	0.044	0.017	0.037	0.016	0.042	0.012	0.034	0.0091	0.024
Cd	0.00005	0.0003	0.00004	0.0003	0.00004	0.0003	0.00005	0.0003	0.00004	0.0003	0.00003	0.0002
Sb	0.0014	0.0020	0.0041	0.0032	0.0027	0.0021	0.0006	0.0012	0.0008	0.0013	0.0006	0.0012
Pb	0.0030	0.015	0.0021	0.0084	0.0017	0.0077	0.0019	0.0085	0.0017	0.0080	0.0018	0.0068

3.6 粒子状物質の各成分の組成

2009年度のPM(2.5-10)及びPM2.5中の粒子状物質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18に、組成比率を表5に示した。その際、イオン成分と金属成分で重複するNa、K、Mg、Caについては、金属濃度からイオン濃度を差し引いたものを金属成分の年平均濃度とした。また、各成分の合計値とPM濃度の差をその他とした。

PM(2.5-10)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った。その割合は、一般環境で42% (高津) ~48% (田島)、道路沿道で33% (二子) ~45% (宮前平) であり、一般環境で高くなっていった。次いで高いのは金属成分であったが、4.3% (二子) ~10.2% (高津) であり、地点間で金属成分の割合には倍以上の差を示した。OCの割合は5.2% (田島) ~7.9% (宮前平)、ECの割合は5.4% (田島) ~9.4% (二子) となり、OC、EC共に道路沿道で高くなる傾向を示した。

PM2.5でも、表5からイオン成分の割合が最も高くなっていった。その割合は、一般環境で46% (高津) ~47% (田島)、道路沿道で35% (二子) ~46% (宮前平) であり、一般環境で高くなっていった。次いで高かったのはECであり、その割合は、一般環境で13% (麻生) ~16% (高津)、道路沿道で18% (宮前平) ~23% (二子) であり、道路沿道で高くなっていった。また、ECの割合は、道路沿道3地点を比較すると、宮前平の割合が低く、一般環境3地点を比較すると、麻生が低かった。金属成分の割合は、1.8% (二子) ~4.8% (田島) であった。

表5 粒子状物質中の各種成分の組成比率

PM(2.5-10)中の各成分の含有量 (%)

	炭素成分		イオン成分		金属	その他
	OC	EC	陰イオン	陽イオン		
池上	6.0	8.1	28.3	11.8	7.9	37.9
二子	7.0	9.4	23.6	9.5	4.3	46.3
宮前平	7.9	8.4	32.7	12.6	5.2	33.2
田島	5.2	5.4	34.4	13.4	9.7	31.9
高津	6.8	6.2	30.2	12.1	10.2	34.4
麻生	7.9	6.4	34.0	13.1	5.8	32.7

PM2.5中の各成分の含有量 (%)

	炭素成分		イオン成分		金属	その他
	OC	EC	陰イオン	陽イオン		
池上	10.4	21.3	29.0	12.1	3.5	23.6
二子	12.8	22.7	25.0	10.4	1.8	27.3
宮前平	12.2	17.8	33.1	13.3	2.0	21.5
田島	9.9	14.4	33.1	14.1	4.8	23.7
高津	12.2	15.5	32.6	13.5	4.2	21.9
麻生	11.6	12.8	33.5	13.5	3.3	25.4

3.6 粒子状物質の発生源寄与率の推定

2009年度のPM(2.5-10)及びPM2.5の構成成分を元に、表3の発生源データによるCMB解析を用いて発生源の寄与を推定した。得られたデータから求めた発生源寄与濃度を図19に、発生源寄与率を表6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36%を占めていた。海塩粒子の平均寄与率は20%であり、両者を合わせた自然発生源由来粒子の平均寄与率は56%(44~61%)であった。また、寄与濃度をみると、土壌粒子及び海塩粒子の寄与濃度の合計は4.4 (麻生) ~7.1 (池上) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、臨海部で高い傾向を示した。

PM2.5では、表6に示したように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。また、固定発生源の寄与率は、工業地帯を擁した南部の田島と池上で高くなっていった。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、72 (麻生) ~81 (宮前平) %であり、全地点で70%を超えていた。一方で、ディーゼル排気粒子と二次生成粒子を比較すると、二子を除く5地点で二次生成粒子の寄与率が高くなった。また、寄与濃度をみると、図19から二次生成粒子では道路沿道の平均が8.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、一般環境の平均が7.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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8.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、一般環境の平均が3.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と道路沿道で高濃度を示した。

以上の結果から、PM(2.5-10)中の発生源の種類は、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いた。逆にPM2.5中の発生源の種類は、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はじ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

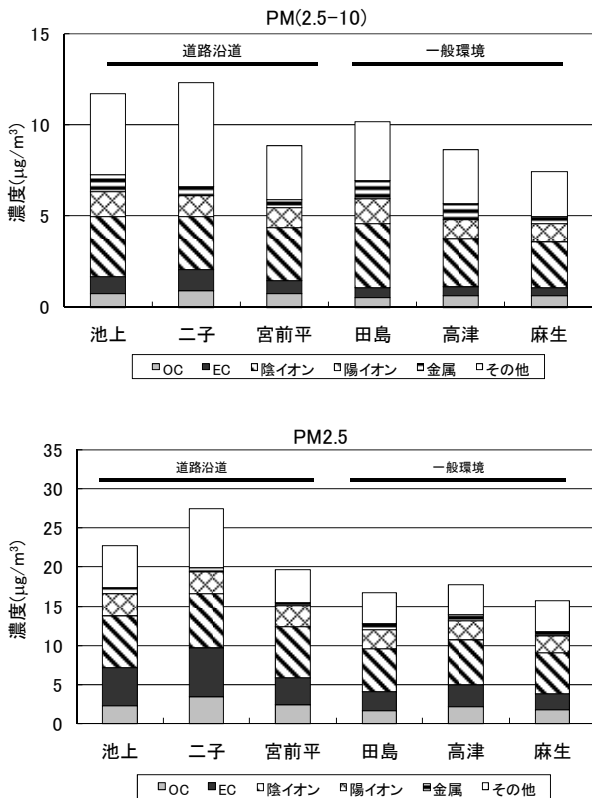


図18 粒子状物質及び各種成分の年間平均濃度

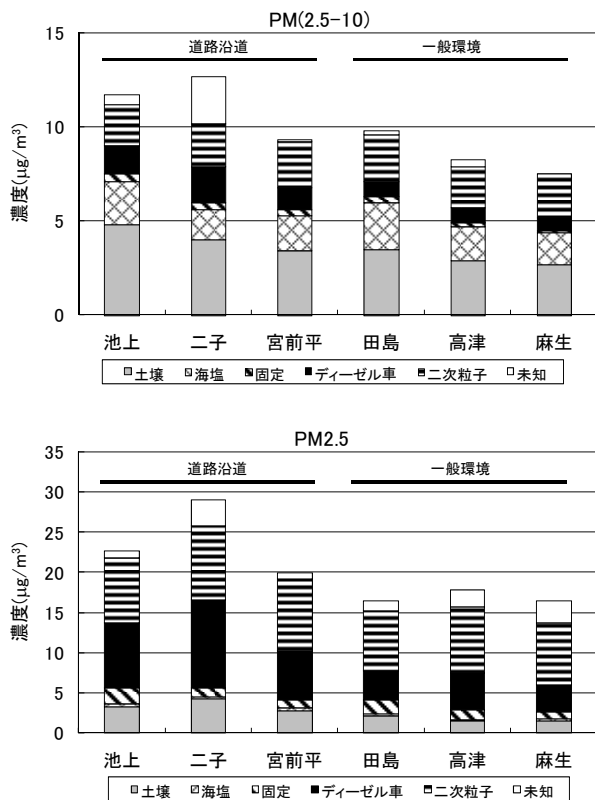


図19 年間平均発生源寄与濃度

表6 年間平均発生源寄与率

PM(2.5-10) (%)						
	池上	二子	宮前平	田島	高津	麻生
ディーゼル車	12.8	15.0	12.9	8.1	9.7	9.4
二次粒子	18.8	18.1	25.8	25.5	26.6	31.0
土壌	40.9	31.6	36.5	35.6	35.1	36.4
海塩	19.6	12.6	20.4	25.5	21.8	22.9
固定発生源	3.4	3.2	3.2	3.1	2.4	1.3
未知	4.5	19.5	1.2	2.2	4.4	0

PM2.5 (%)						
	池上	二子	宮前平	田島	高津	麻生
ディーゼル車	35.2	37.4	30.0	22.4	25.8	20.1
二次粒子	35.6	31.6	45.0	45.5	46.5	46.8
土壌	14.5	14.8	14.0	12.7	8.4	9.1
海塩	1.8	0.7	1.5	1.8	1.1	1.8
固定発生源	8.8	4.1	5.5	10.3	6.7	5.5
未知	4.2	11.4	4.0	7.2	11.5	16.7

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を中心に存在し、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。

4 まとめ

- (1) 2009年度の粒子状物質濃度は、PM(2.5-10)は7.4~13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、PM2.5は16~28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、PM(2.5-10)及びPM2.5は道路沿道で高濃度となった。また、PM2.5の環境基準である年平均15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を下回った地点はなかった。
- (2) PM2.5中のイオン成分は、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ といった二次生成粒子成分が大半を占めた。
- (3) PM2.5の炭素成分濃度をみると、道路沿道で高濃度を示し、全地点でECがOCよりも高濃度となった。経月推移をみると、自動車交通量の多い二子と池上のECは高濃度で推移し、また他の4地点と異なる推移パターンを示した。
- (4) 二次有機粒子の指標となるWSOCを分析した結果、5月及び11月に濃度が増加していた。また、経月推移パターンは6地点ともよく似ていたが、海岸部の池上や田島で濃度が低く中部や北部で高くなることから、海岸部で放出された二次有機粒子前駆体が中部や北部に移動する間に光化学反応を受け、粒子化するものと推測された。
- (5) 粒子状物質の発生源の寄与について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。PM2.5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率が高かった。また、二次生成粒子の寄与率は、一般環境の方が道路沿道に比べて寄与率が高い傾向を示した。一方、道路沿道の二子と池上では、ディーゼル排気粒子の寄与率が35%超と高く、ディーゼル車からの排気ガスの影響を大きく受けていることが推測された。

謝辞

WSOCの分析をして頂きました、川崎市衛生研究所の岸美紀氏に深く感謝いたします。

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、川崎市公害研究所年報、第15号、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、川崎市公害研究所年報、第31号、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(PM2.5-10)、微小粒子(PM2.5)の成分組成(2003年度)、川崎市公害研究所年報、第31号、71~77(2004)
- 4) Kondou K., Miyazaki Y., Takegawa N., Miyakawa

- T., Weber R. J., Jimenez J. L., Zhang Q., and Worsnop D. R.: Oxygenated and water-soluble organic aerosol in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 112, D01203, doi:10.1029/2006JD007056. (2007)
- 5) Kumagai K., Iijima A., Tago H., Tomioka A., Kozawa K., Sakamoto K.: Seasonal characteristics of water-soluble organic carbon in atmospheric particles in the inland Kanto plain, Japan, *Atmos. Environ.*, 43, 3345-3351 (2009)
 - 6) 平成 20 年度浮遊粒子状物質合同調査報告書; 関東地方環境対策推進本部大気環境部会浮遊粒子状物質調査会議 (2010)
 - 7) 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_{2.5-10}) 及び微小粒子 (PM_{2.5}) の成分組成 (2004 年度)、川崎市公害研究所年報、第 32 号、9~18 (2005)
 - 8) 山田大介、竹内浄、湯川茂夫、井上康明: 川崎市における粗大粒子 (PM_{2.5-10}) 及び微小粒子 (PM_{2.5}) の成分組成 (2007 年度)、川崎市公害研究所年報、第 35 号、27~37 (2008)
 - 9) Cooper J. A., Watson J. G.: Receptor oriented method of air particulate source apportionment, *J. Air Pollution Control Assoc.*, 30, 1116-1125 (1980)
 - 10) 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、第 27 号、12~25 (2000)
 - 11) 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、第 11 号、59~71 (1984)
 - 12) 長谷川就一、若松伸司、田邊潔: 同一大気試料を用いた熱分離法および熱分離・光学補正法による粒子状炭素成分分析の比較、*大気環境学会誌*、40、181~192 (2005)
 - 13) Iijima A., Sato K., Yano K., Tago H., Kato M., Kimura H., Furuta N.: Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter, *Atmos. Environ.*, 41, 4908-4919 (2007)

付表 (2009年度の粒径別粒子状物質の各種成分の年間平均濃度)

一般環境 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	田 島		高 津		麻 生	
	PM(2.5-10)	PM2.5	PM(2.5-10)	PM2.5	PM(2.5-10)	PM2.5
PM	9.8	16.5	8.3	17.5	7.4	15.7
OC	0.52	1.66	0.59	2.18	0.58	1.83
EC	0.56	2.42	0.50	2.76	0.45	2.03
Cl ⁻	0.90	0.18	0.47	0.27	0.44	0.16
NO ₃ ⁻	1.89	1.64	1.64	2.04	1.59	1.69
SO ₄ ²⁻	0.71	3.73	0.49	3.50	0.49	3.45
Na ⁺	0.81	0.18	0.59	0.16	0.55	0.16
NH ₄ ⁺	0.085	1.88	0.11	1.99	0.12	1.74
K ⁺	0.047	0.11	0.042	0.11	0.037	0.10
Mg ²⁺	0.11	0.030	0.077	0.025	0.071	0.025
Ca ²⁺	0.31	0.18	0.23	0.12	0.20	0.097
Na	0.694	0.163	0.525	0.157	0.501	0.144
Mg	0.124	0.041	0.096	0.035	0.095	0.034
Al	0.192	0.131	0.157	0.106	0.167	0.109
K	0.069	0.114	0.067	0.133	0.065	0.113
Ca	0.336	0.189	0.250	0.128	0.215	0.099
V	0.0011	0.0063	0.0008	0.0034	0.0006	0.0028
Cr	0.0022	0.0046	0.0011	0.0020	0.0009	0.0015
Mn	0.0093	0.013	0.0060	0.0074	0.0045	0.0062
Fe	0.357	0.266	0.270	0.184	0.211	0.160
Ni	0.0018	0.0035	0.0008	0.0020	0.0005	0.0014
Cu	0.0064	0.0060	0.0085	0.0065	0.0063	0.0049
Zn	0.016	0.042	0.012	0.034	0.0091	0.024
Cd	0.00005	0.0003	0.00004	0.0003	0.00003	0.0002
Sb	0.0006	0.0012	0.0008	0.0013	0.0006	0.0012
Pb	0.0019	0.0085	0.0017	0.0080	0.0018	0.0068

道路沿道 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	池 上		二 子		宮 前 平	
	PM(2.5-10)	PM2.5	PM(2.5-10)	PM2.5	PM(2.5-10)	PM2.5
PM	11.7	22.8	12.7	27.8	9.3	20.0
OC	0.70	2.38	0.86	3.52	0.70	2.41
EC	0.89	4.85	1.01	6.25	0.69	3.51
Cl ⁻	0.95	0.40	0.65	0.37	0.60	0.31
NO ₃ ⁻	1.62	2.37	1.63	2.75	1.71	2.51
SO ₄ ²⁻	0.73	3.83	0.63	3.74	0.58	3.7
Na ⁺	0.74	0.23	0.58	0.20	0.61	0.19
NH ₄ ⁺	0.059	2.09	0.089	2.12	0.12	2.11
K ⁺	0.046	0.12	0.044	0.14	0.045	0.11
Mg ²⁺	0.10	0.041	0.080	0.038	0.081	0.031
Ca ²⁺	0.42	0.27	0.37	0.34	0.25	0.18
Na	0.685	0.232	0.537	0.199	0.534	0.176
Mg	0.135	0.064	0.117	0.065	0.104	0.047
Al	0.235	0.191	0.283	0.257	0.211	0.167
K	0.076	0.147	0.089	0.171	0.071	0.123
Ca	0.497	0.301	0.443	0.355	0.280	0.187
V	0.0012	0.0071	0.0007	0.0035	0.0006	0.0031
Cr	0.0024	0.0066	0.0016	0.0033	0.0016	0.0033
Mn	0.026	0.025	0.0086	0.011	0.0087	0.0099
Fe	0.544	0.404	0.517	0.379	0.606	0.414
Ni	0.0027	0.0060	0.0010	0.0021	0.0008	0.0020
Cu	0.013	0.010	0.032	0.024	0.028	0.014
Zn	0.022	0.050	0.026	0.044	0.017	0.037
Cd	0.00005	0.0003	0.00004	0.0003	0.00004	0.0003
Sb	0.0014	0.0020	0.0041	0.0032	0.0027	0.0021
Pb	0.0030	0.015	0.0021	0.0084	0.0017	0.0077