

# 川崎市における微小粒子状物質の濃度推移及び実態調査(2007～2009 年度)

## Analysis of PM<sub>2.5</sub> in the Atmosphere of Kawasaki City (2007～2009)

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

### 要旨

2007 年度より川崎市では大気中の粒子状物質による汚染状況を把握するため、川崎市公害研究所（川崎区田島町）の屋上で粒径 2.5～10 $\mu\text{m}$  の粒子（以下「PM(2.5-10)」という。）と粒径 2.5 $\mu\text{m}$  以下の粒子（以下「PM<sub>2.5</sub>」という。）をサンプリング期間を 1 週間として通年で連続採取し、粒子濃度、炭素成分、水溶性イオン成分の分析を行っている。その結果、2007 年度から 2009 年度にかけて、PM(2.5-10) の粒子濃度の年平均値は 11.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  から 9.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  に減少し、PM<sub>2.5</sub> の粒子濃度の年平均値も 20.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  から 16.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  に減少していた。また、PM<sub>2.5</sub> の構成成分は、硫酸イオン、元素状炭素、アンモニウムイオン、硝酸イオンが多かったが、硫酸イオンは夏に濃度が高く、冬に濃度が低い傾向がみられ、逆に硝酸イオンは冬に濃度が高く、夏に低い傾向がみられた。

また、特異的な気象状況となった時期を選択し、その時期の粒子濃度及び成分濃度の変化について考察を行った。その結果、黄砂発生時はその時期の季節の平均値に比べて PM(2.5-10)、PM<sub>2.5</sub> 濃度がそれぞれ 2.1 倍、1.1 倍となり、光化学オキシダント高濃度時は、その時期の季節の平均値に比べて PM(2.5-10)、PM<sub>2.5</sub> 濃度がそれぞれ 1.3 倍、1.4 倍であった。

キーワード： 浮遊粒子状物質、PM(2.5-10)、PM<sub>2.5</sub>、イオン成分

Key words : Suspended particulate matter, PM(2.5-10), PM<sub>2.5</sub>, Ionic components

### 1 はじめに

大気中には、大小さまざまな大きさの粒子が浮遊しており、これらの粒子は呼吸により、気管支や肺の内部にまで侵入し健康影響を及ぼす懸念があるとして、1973 年に粒径 10 $\mu\text{m}$  以下のものを浮遊粒子状物質（以下「SPM」という。）と定義して、環境基準が定められた。現在では、その削減に係る各種対策が進められ、2008 年度には全国の一般環境大気測定局の 99.6% が SPM の環境基準を達成している。

一方、近年においては、SPM の中でも特に粒径が小さい PM<sub>2.5</sub> が、呼吸時に肺の奥深くまで達するため、一定の健康影響を及ぼしていることを示す知見が集積されており、国外ではこれらの知見により、PM<sub>2.5</sub> について独立の項目として環境目標値を設定または設定する動きがみられている。このことから、環境省は 2008 年 12 月 9 日に、中央環境審議会に「微小粒子状物質に係る環境基準の設定について」諮問を行い、2009 年 9 月 3 日に答申を受け、同年 9 月 9 日に PM<sub>2.5</sub> に係る環境基準について告示が行われた。

また、大気中に浮遊している粒子のうち、PM(2.5-10) は、海塩粒子や土壌粒子などのような自然発生源由来の一次粒子がその多くを占めるといわれている<sup>1)</sup>が、PM<sub>2.5</sub> はディーゼル排気粒子や化石燃料の燃焼などに由来する一次粒子及び NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、VOC など大気中に排出されたガス状物質が光化学反応などにより二次的に粒子化した二次生成粒子などの人為的発生源由来の粒

子が多くを占めるといわれている<sup>1)</sup>。これら二次生成粒子は発生源が多岐にわたり、生成過程にも様々な物質がかかわっていることなどから、どのような対策が PM<sub>2.5</sub> の削減に有効か検討が重ねられているところである。

そこで、川崎市では大気中の粒子状物質の濃度推移及び成分調査を通じて、大気の汚染状況の把握や発生源解析を行い、PM<sub>2.5</sub> 削減対策検討のためのデータ・資料を蓄積することを目的として、2007 年度より、川崎市公害研究所の屋上で調査を行っている。そこで、本稿では 2007～2009 年度の 3 年間の調査結果について報告を行う。

### 2 調査方法

#### 2.1 サンプリング

サンプリングは図 1 に示した川崎市公害研究所（京浜臨海工業地帯に近接した住宅地域）の屋上で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、表 1 の条件で行った。



図1 調査地点

表1 サンプルング条件

採取場所	川崎市公害研究所の屋上 (高さ約10m) (川崎区田島町20-2)
採取期間	金曜～翌週の金曜の1週間 (通年実施)
吸引流量	20L/min(定流量)
フィルター	石英繊維フィルター(直径47mm) (Pallflex社製 2500QAT-UP)
捕集方法	インパクト方式
捕集粒子	PM(2.5-10) PM2.5

## 2.2 秤量方法

ろ紙は試料採取開始前の1ヶ月以内に  $21.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $35 \pm 5\%$  の恒温恒湿室に48時間程度静置した後、電子天秤(メトラートレド(株)製 MX5)により、 $1 \mu\text{g}$  の単位まで秤量した。試料採取後は速やかに  $-28^\circ\text{C}$  に急速冷凍し、採取後1ヶ月以内に同様に恒温恒湿室に48時間程度静置した後、秤量を行った。試料採取後のろ紙の重量から試料採取前のろ紙の重量を引くことにより、捕集した粒子の重量を求めた。

## 2.3 調査項目

調査項目は表2のとおりである。

表2 調査項目

区分	分析項目	分析方法
質量濃度	PM(2.5-10) PM2.5	電子天秤
炭素成分	有機炭素(OC) 元素状炭素(EC)	熱分離熱分解法
イオン成分	ナトリウムイオン( $\text{Na}^+$ ) アンモニウムイオン( $\text{NH}_4^+$ ) カリウムイオン( $\text{K}^+$ ) マグネシウムイオン( $\text{Mg}^{2+}$ ) カルシウムイオン( $\text{Ca}^{2+}$ ) 塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ ) 硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ ) 硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )	イオンクロマトグラフ法

## 2.4 分析方法

### 2.4.1 炭素成分

炭素成分の分析は、CHN コーダー(ヤナコ分析工業(株)製 MT-6)を用いた。

採取後のPM(2.5-10)ろ紙の1/6、PM2.5ろ紙の1/8をそれぞれHe気流中の試料炉で  $600^\circ\text{C}$  に加熱し、生成した  $\text{CO}_2$  量から求めた炭素量を有機炭素量とした。同様に、 $950^\circ\text{C}$  の試料炉、He- $\text{O}_2$  気流中で得られた炭素量を総炭素量とし、(総炭素量-有機炭素量)を元素状炭素量とした。分析条件は表3のとおりである。

表3 炭素分析の分析条件

項目	条件
キャリアガス	ヘリウム
試料炉温度	$600^\circ\text{C}$ (有機炭素分析時) $950^\circ\text{C}$ (総炭素分析時)
燃焼炉温度	$850^\circ\text{C}$
吸収炉温度	$500^\circ\text{C}$
還元炉温度	$550^\circ\text{C}$

### 2.4.2 イオン成分

採取後のろ紙の1/4を三角フラスコに入れ、超純水10mlを加えた後、超音波抽出を5分間行った。その後、一度攪拌してから、さらに5分間超音波抽出を行った。この抽出液を試料とし、イオンクロマトグラフ装置(ダイオネックス社製 IC DX500)で分析を行った。分析条件は表4のとおりである。

表 4 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 <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	25 mA
サンプル注入量	100 μL
陽イオン	
カラム	IonPac CS12A
溶離液	20 mM メタンスルホン酸
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

表 5 2007～2009 年度平均粒子濃度(μg/m<sup>3</sup>)

	2007 年度	2008 年度	2009 年度
PM(2.5-10)	11.5	11.0	9.9
PM2.5	20.3	18.2	16.9

3年間の平均粒子濃度は、PM(2.5-10)、PM2.5ともに減少傾向がみられた。2009年度は2007年度と比較してPM(2.5-10)濃度が1.6μg/m<sup>3</sup>(14%)減少、PM2.5濃度が3.4μg/m<sup>3</sup>(17%)減少となった。さらに四季ごとの濃度変化では、PM(2.5-10)濃度は3年間とも春から冬にかけて減少していく傾向がみられ、PM2.5濃度は春が最も高く、夏は低いという傾向がみられた。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 粒子濃度推移

2007～2009年度の季節別平均粒子濃度を図2、年平均濃度を表5に示す。なお、3～5月を春、6～8月を夏、9～11月を秋、12月～2月を冬とした。

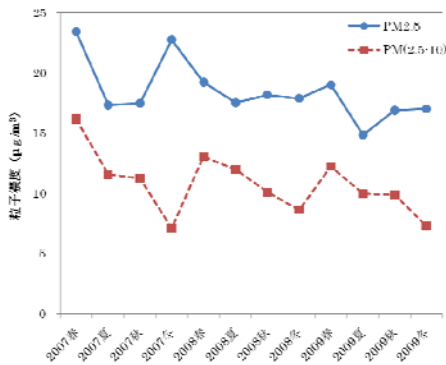


図 2 粒子濃度推移

#### 3.2 成分濃度推移

##### 3.2.1 PM(2.5-10)について

PM(2.5-10)における粒子濃度、有機炭素、元素炭素及びイオン成分を図3及び表6に示す。なお、「粒子濃度」から「各成分の合計値」を引いたものを「その他」とした。

PM(2.5-10)は、硝酸イオンが最も高く、次いでナトリウムイオン、塩化物イオンなどの海塩由来と思われる成分が高くなっていった。また、粒子濃度が高い春の期間では、多くの成分が3年間平均の濃度よりも高くなっていった。一方、粒子濃度が低い冬の期間では、硝酸イオン、ナトリウムイオン、塩化物イオンなど粒子中で大きな割合を占める成分が他の期間に比べて大きく減少していた。また、一年を通してその他の割合が高く、特に春と冬には50%を超えていた。その他成分の多くは、土壌由来の成分や金属成分などと思われる。

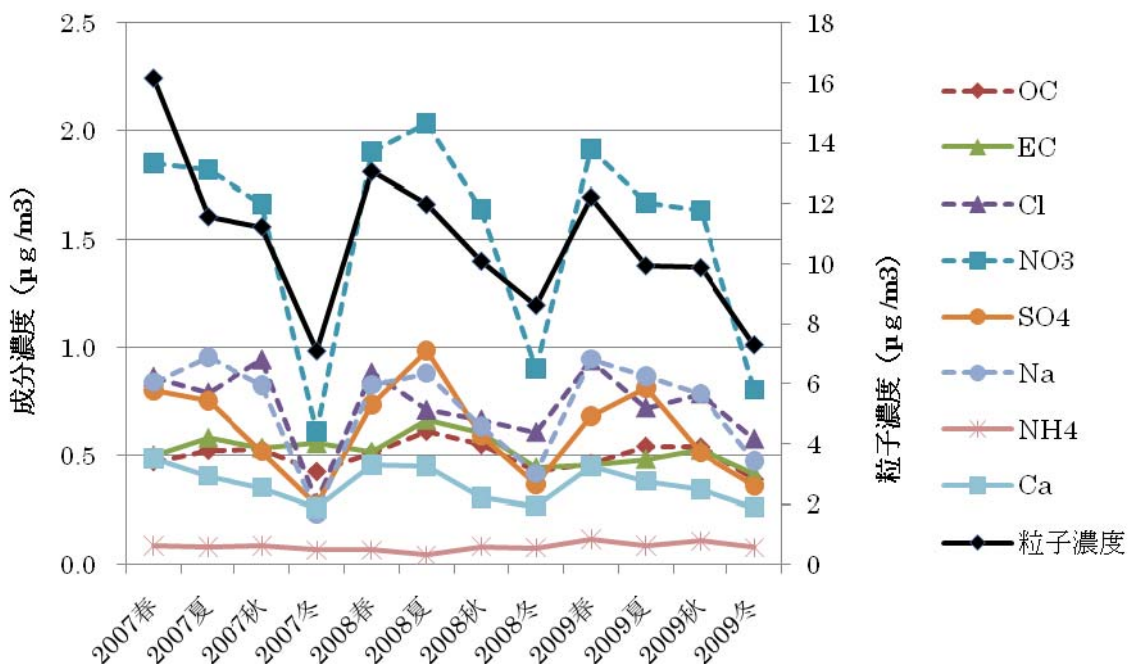


図 3 PM(2.5-10)における各成分濃度

表6 PM(2.5-10)における各成分濃度(μg/m³)

	粒子濃度	炭素成分		イオン成分								その他
		OC	EC	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
春平均	13.8	0.5 (3.5)	0.5 (3.6)	0.9 (6.5)	1.9 (13.7)	0.7 (5.4)	0.9 (6.3)	0.09 (0.7)	0.05 (0.4)	0.2 (1.1)	0.5 (3.4)	7.7 (55.6)
夏平均	11.2	0.6 (5.0)	0.6 (5.2)	0.7 (6.6)	1.8 (16.5)	0.9 (7.6)	0.9 (8.1)	0.07 (0.7)	0.06 (0.4)	0.2 (1.4)	0.4 (3.7)	5.0 (44.7)
秋平均	10.4	0.5 (5.2)	0.6 (5.3)	0.8 (7.7)	1.6 (15.8)	0.5 (5.2)	0.8 (7.2)	0.09 (0.9)	0.05 (0.5)	0.1 (1.1)	0.3 (3.2)	5.0 (47.9)
冬平均	7.7	0.4 (5.4)	0.5 (6.2)	0.5 (6.4)	0.8 (10.1)	0.3 (4.4)	0.4 (4.9)	0.08 (1.0)	0.03 (0.5)	0.1 (0.7)	0.3 (3.4)	4.4 (57.1)
3年間平均	10.8	0.5 (4.8)	0.5 (5.1)	0.7 (6.8)	1.5 (14.0)	0.6 (5.6)	0.7 (6.6)	0.08 (0.8)	0.05 (0.4)	0.1 (1.1)	0.4 (3.4)	5.5 (51.2)

3.2.2 PM2.5について

PM2.5 における粒子濃度、有機炭素、元素状炭素及びイオン成分を図4及び表7に示す。

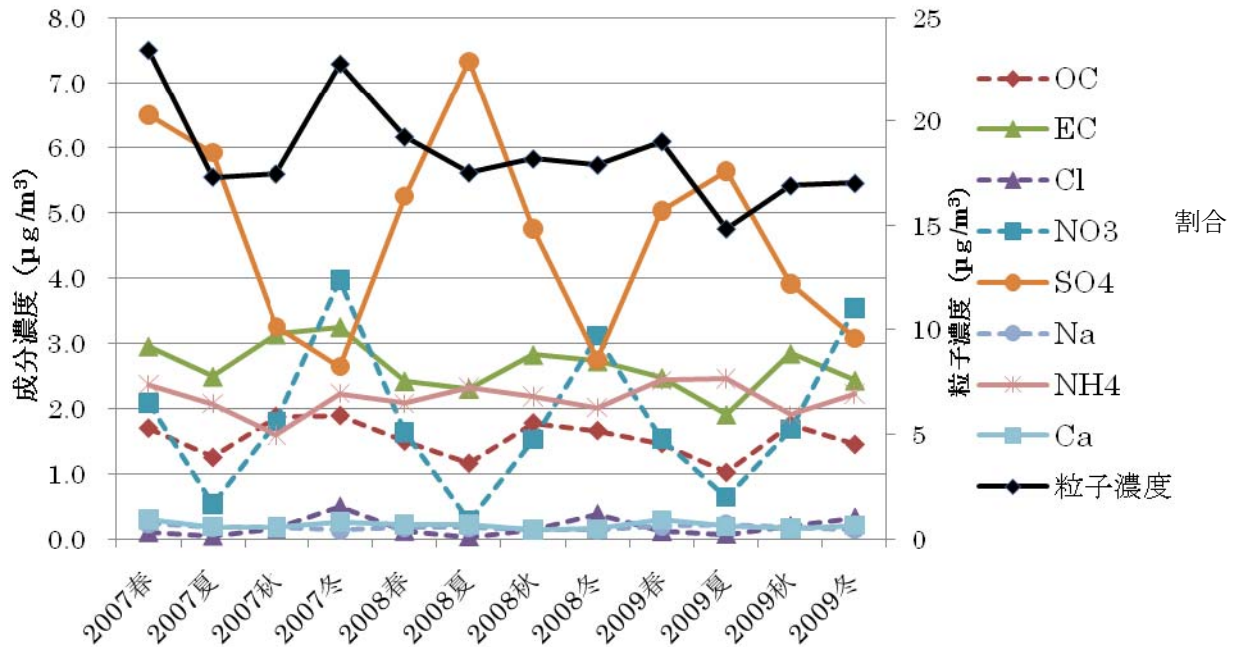


図4 微小粒子(PM2.5)における各成分濃度

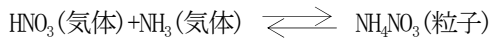
表7 PM2.5 における各成分濃度(μg/m³)

	粒子濃度	炭素成分		イオン成分								その他
		OC	EC	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
春平均	20.6	1.6 (7.5)	2.6 (12.7)	0.11 (0.5)	1.7 (8.5)	5.6 (27.2)	0.21 (1.0)	2.3 (11.1)	0.13 (0.6)	0.05 (0.2)	0.26 (1.3)	6.0 (29.2)
夏平均	16.6	1.1 (6.9)	2.2 (13.5)	0.05 (0.3)	0.5 (2.9)	6.3 (38.0)	0.19 (1.2)	2.3 (13.8)	0.11 (0.7)	0.04 (0.3)	0.20 (1.2)	3.5 (21.4)
秋平均	17.5	1.8 (10.3)	2.9 (16.7)	0.16 (0.9)	1.7 (9.5)	4.0 (22.7)	0.16 (0.9)	1.9 (10.8)	0.14 (0.8)	0.03 (0.2)	0.16 (0.9)	4.6 (26.3)
冬平均	19.2	1.7 (8.7)	2.8 (14.6)	0.40 (2.1)	3.5 (18.4)	2.8 (14.7)	0.14 (0.7)	2.2 (11.2)	0.12 (0.6)	0.03 (0.2)	0.20 (1.1)	5.4 (27.9)
3年平均	18.5	1.5 (8.3)	2.6 (14.4)	0.18 (1.0)	1.9 (9.8)	4.7 (25.6)	0.17 (1.0)	2.2 (11.7)	0.13 (0.7)	0.04 (0.2)	0.21 (1.1)	9.4 (26.4)

( )内の数値は粒子濃度に占める各成分の割合 (%)

粒子中の各成分の質量は硫酸イオン(14.7~38.0%)が最も多く、次いで元素状炭素(12.7~16.7%)、アンモニウムイオン(10.8~13.8%)、硝酸イオン(2.9~18.4%)、有機炭素(6.9~10.3%)となった。環境省が2008年度に都市部10地点の一般環境大気測定局で実施した調査では、PM<sub>2.5</sub>平均粒子濃度は19.1μg/m<sup>3</sup>であり、粒子に占める割合は有機炭素(18%)、元素状炭素(7%)、硝酸イオン(11%)、硫酸イオン(30%)、アンモニウムイオン(13%)、その他のイオン(5%)となっており<sup>3)</sup>、本調査と比較すると有機炭素が他の都市部に比べて低く、元素状炭素は高い傾向がみられた。ただし、炭素成分の分析は川崎市が熱分離熱分解法であったのに対し、環境省は熱分離光学補正法であり、前者の分析法は有機炭素を過小評価し、元素状炭素を過大評価してしまうため、炭素成分は一概に比較することは困難である。なお、2010年度より川崎市でも炭素分析は後者の熱分離光学補正法により分析を行っている。

四季別に各成分の濃度推移をみてみると、硫酸イオンは夏に高く、冬に低い傾向がみられた。一方、硝酸イオンは硫酸イオンとは逆の動きを示し、夏に低く、冬に高くなっていた。これは、夏は日射量が強く光化学反応が活発に行われるため、二次生成粒子である硫酸塩や硝酸塩が多く形成される。しかし、生成した硝酸塩の多くは硝酸アンモニウムであり、次の式で示したようにガス態と粒子態との平衡関係にある<sup>2)</sup>が、夏の高温下では、ガス態に平衡が傾くため、粒子態が減少する。このため夏は硝酸イオンが低くなっていると考えられる。



### 3.3 特異気象時の濃度変化

調査期間中に特異的な気象状況となった時期の粒子濃度及び成分濃度の変化について考察を行った。

#### 3.3.1 黄砂発生時

2009年3月16~18日に日本広域で黄砂が観測されたので、その期間を取り上げて考察を行った。気象庁のホームページ<sup>4)</sup>より、黄砂が観測された地域を調べ、図5に黒く塗りつぶして示した。この時の濃度変化を図6及び表8に示す。

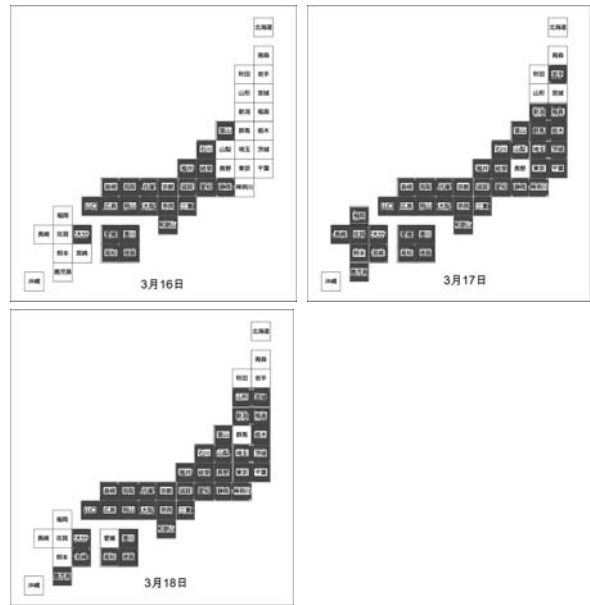


図5 黄砂が確認された地域

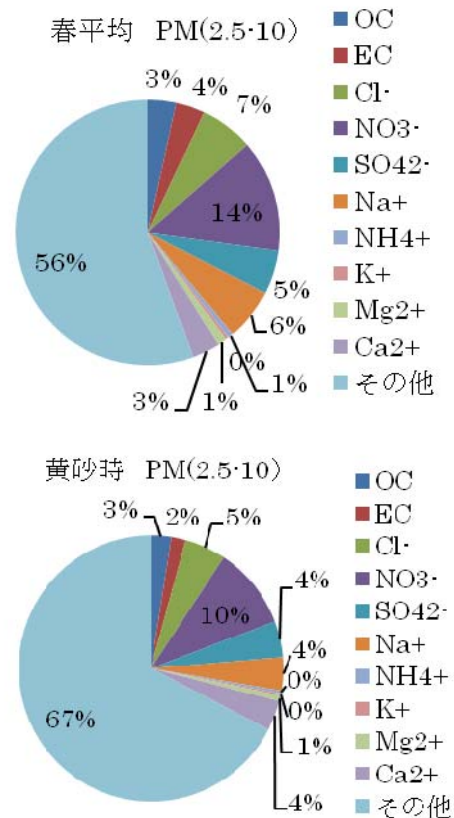


図6-1 黄砂時と春(平均)の成分割合比較

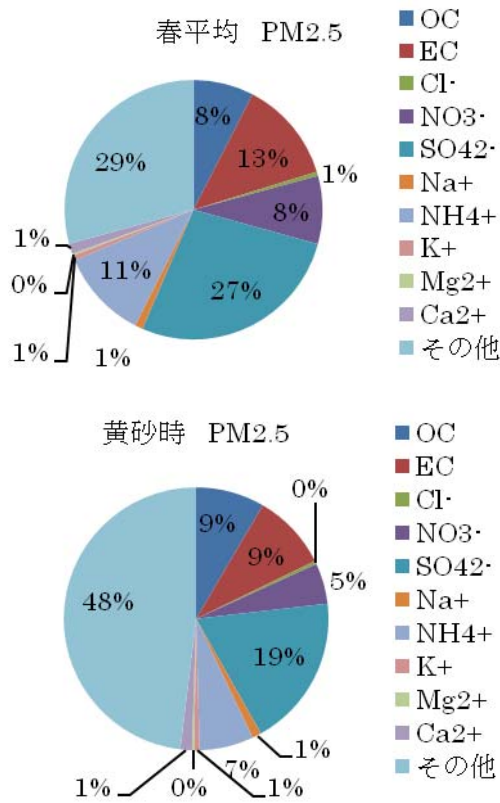


図6-2 黄砂時と春(平均)の成分割合比較

PM(2.5-10)は春の平均に比べて、黄砂時の粒子濃度は約2.1倍になっており、その他の成分の増加が顕著であり、それ以外の成分でも増加がみられた。その他成分の大幅な増加は、黄砂に起因する土壌成分の増加によるものと思われる。また、黄砂は大陸を移動する際に有害物質が付着することがあるといわれており<sup>5)</sup>、その他以外の成分の増加はこのような黄砂に付着した成分の影響が考えられる。

また、PM2.5も黄砂時にはその他成分が大幅に増加しており、粒子濃度は春の平均に比べて約1.1倍になっていたが、その他以外の成分では減少がみられた。その他成分の増加は、PM(2.5-10)と同様に黄砂に起因する土壌成分の増加が原因だと思われるが、その他以外の成分の減少と黄砂との因果関係は不明であり、各成分の減少は黄砂以外の要因によるものと思われた。

### 3.3.2 光化学オキシダント高濃度時

2008年7月12～14日に川崎市内で3日間連続して光化学オキシダントが高濃度になり、光化学スモッグ注意報が発令された。この事例を取り上げ、考察を行った。

光化学スモッグ注意報発令時間及び光化学オキシダント最高濃度を表9に、この時の濃度変化を図7及び表10に示す。

表9 光化学スモッグ注意報発令時間及び光化学オキシダント最高濃度

	光化学スモッグ発令時間	光化学オキシダント最高濃度
7月12日	14:30～16:10	0.140ppm
7月13日	15:20～21:10	0.132ppm
7月14日	15:20～16:40	0.151ppm

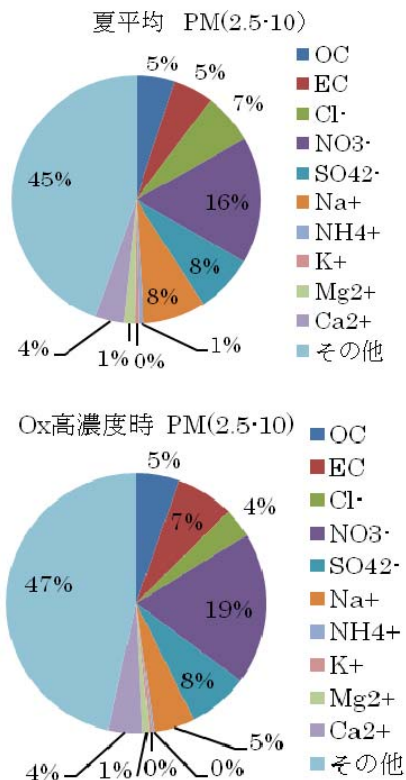


図7-1 Ox高濃度時と夏(平均)の成分割合比較

表8 黄砂時と春(平均)の濃度比較(μg/m<sup>3</sup>)

	粒子濃度	OC	EC	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	その他
春平均 PM(2.5-10)	13.8	0.48	0.49	0.9	1.9	0.7	0.87	0.09	0.05	0.15	0.47	7.7
黄砂時 PM(2.5-10)	29.1	0.72	0.51	1.5	2.9	1.3	1.2	0.10	0.07	0.19	1.1	19.6
春平均 PM2.5	20.6	1.6	2.6	0.11	1.7	5.6	0.21	2.3	0.13	0.05	0.26	6.0
黄砂時 PM2.5	22.2	1.9	2.1	0.09	1.1	4.1	0.25	1.5	0.15	0.06	0.32	10.7

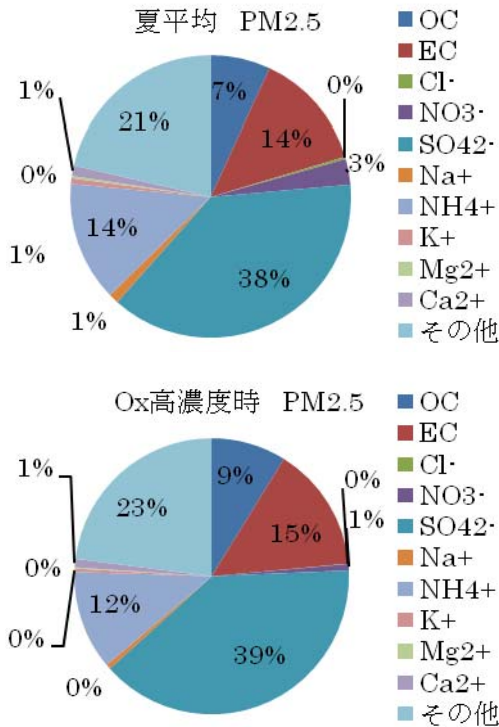


図 7-2 Ox 高濃度時と夏(平均)の成分割合比較

PM(2.5-10)の粒子濃度は夏の平均に比べて、光化学オキシダント高濃度時は約 1.3 倍になっており、多くの成分が増加していた。PM2.5 でも粒子濃度が約 1.4 倍になっており、硫酸イオンなど多くの成分が増加していたが、成分割合をみると PM(2.5-10)、PM2.5 とも夏平均と光化学オキシダント高濃度時では大きな違いがみられなかった。粒子濃度増加の原因が光化学反応が活発になったことによる二次生成粒子の増加によるものであったと考えると、硫酸イオンなどの二次生成粒子の成分割合が多くなるはずである。しかし、本事例では光化学オキシダントが高濃度になり、光化学反応が活発であったと推測されるにも関わらず、二次生成粒子の割合が多くなる傾向はみられなく、粒子の組成割合に変化はみられなかった。

4 まとめ

PM(2.5-10)、PM2.5 とも年平均濃度は減少傾向がみられた。季節による濃度推移をみると、PM(2.5-10)は春に高く、冬に低い傾向がみられた。PM(2.5-10)は海塩粒子や土壌粒子など自然由来の一次粒子の割合が大きく、春は黄砂などにより土壌成分が増加したため、粒子濃度が高くなったものと思われる。PM2.5 は春に高く、夏に低い傾向がみられた。また、PM2.5 は二次粒子の割合が大きく、春、夏は二次生成が活発に行われ、硫酸塩や硝酸塩が増加するが、硝酸塩は夏の高温下では揮発する傾向があるため、粒子濃度は春に高く、夏に低くなったと考えられる。また、PM2.5 は季節により、粒子の成分組成に大きな変化がみられた。

昨年環境基準が設定された PM2.5 の濃度は、季節や気象状況に左右されやすく、大気中の NOx、SOx、VOC などからの二次生成の寄与が大きいと考えられるため、今後は一次粒子対策だけではなく、二次粒子対策として、二次粒子のもとになっているこれらの物質について、総合的かつ広範囲での包括的な対策が必要だと思われる。

文献

- 1) 山田大介、鈴木隆生、高橋篤、井上俊明：川崎市における粗大(PM2.5-10)及び微小粒子(PM2.5)の成分組成(2004年度)、川崎市公害研究所、32、9～18(2005)
- 2) 太田幸雄：大気エアロゾル〈季刊 化学総説〉大気の化学、10、123-145(1990)
- 3) 環境省：中央環境審議会大気環境部会微小粒子状物質環境基準専門委員会(第7回)資料2-2、環境中大気濃度、(2009)
- 4) 気象庁：2009年黄砂観測日および観測地点一覧、[http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa\\_table\\_2009.html](http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa_table_2009.html)
- 5) 環境省：黄砂実態解明調査報告書、(2009)

表 10 Ox 高濃度時と夏(平均)の濃度比較(μg/m³)

	粒子濃度	OC	EC	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	その他
夏平均 PM(2.5-10)	11.2	0.56	0.58	0.74	1.8	0.9	0.90	0.07	0.06	0.16	0.41	5.0
Ox 高濃度時 PM(2.5-10)	15.0	0.80	1.08	0.55	2.8	1.1	0.76	0.04	0.05	0.12	0.65	7.0
夏平均 PM2.5	16.6	1.1	2.2	0.05	0.48	6.3	0.19	2.3	0.11	0.04	0.20	3.5
Ox 高濃度時 PM2.5	23.8	2.1	3.5	0.01	0.18	9.3	0.14	2.8	0.09	0.03	0.24	5.5