

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(2007～2011年度)

Analysis of PM_{2.5} in the Atmosphere of Kawasaki City (2007～2011)

鈴木 義浩 Yoshihiro SUZUKI 中松 弘明 Hiroaki NAKAMATSU
山田 大介 Daisuke YAMADA 小塚 義昭 Yoshiaki KOTSUKA

要旨

川崎市では、2007年度より大気中の微小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PM_{10-2.5}(粒径2.5～10 μ mの粒子)とPM_{2.5}(粒径2.5 μ m以下の粒子)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、金属成分の分析を行っている。その結果、2007年度から2011年度にかけて、PM_{10-2.5}の粒子濃度の年平均値は11.5 μ g/m³から9.2 μ g/m³に減少し、PM_{2.5}の粒子濃度の年平均値も20.2 μ g/m³から16.7 μ g/m³に減少していた。また、2011年度におけるPM_{2.5}の構成成分は、硫酸イオン、有機炭素、硝酸イオン、アンモニウムイオンが多かったが、硫酸イオンは夏季に濃度が高く、冬季に濃度が低い傾向がみられ、逆に硝酸イオンは冬季に濃度が高く、夏季に低い傾向がみられた。有機炭素は、秋季に濃度が高い傾向がみられた。また、PM_{2.5}の発生源の寄与率をPMF解析により求めた結果、人為的発生源由来の一次粒子の寄与が20%、二次生成粒子の寄与が32%であったことから、PM_{2.5}は二次生成粒子の影響が大きいと考えられた。

キーワード：浮遊粒子状物質、PM_{10-2.5}、PM_{2.5}、イオン成分

Key words：suspended particulate matter、PM_{10-2.5}、PM_{2.5}、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 μ 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、2010年度には全国の一般環境大気測定局の93%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2.5 μ m以下の粒子(以下「PM_{2.5}」という。)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_{2.5}について独立の項目として環境目標値を設定する動きがみられた。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_{2.5}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、粒径2.5～10 μ mの粒子(以下「PM_{10-2.5}」という。)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¹⁾が、一方、PM_{2.5}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_x、SO_x、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¹⁾。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_{2.5}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_{2.5}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年度から川崎市公害研究所の屋上にて調査を行っている。本稿では2007～2011年度の5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。

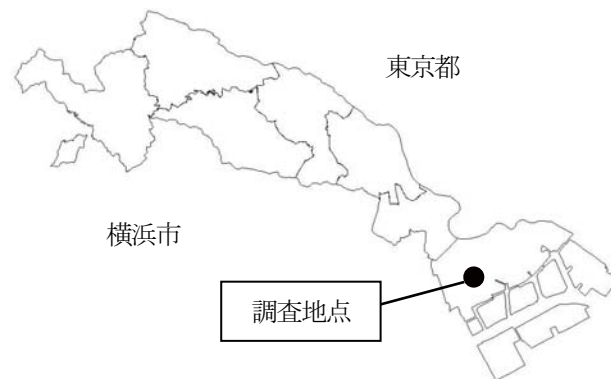


図1 調査地点

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 (地上からの高さ約 10m)
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	石英繊維ろ紙(直径 47mm) (Pall 製 Pallflex 2500QAT-UP)
捕集方法	インパクト方式
捕集粒子	PM _{10-2.5} PM2.5

2.2 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
粒子濃度	PM _{10-2.5} 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 (2007-2009) 熱分離光学補正法 (2010-2011)
イオン成分	Cl ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、 Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、K ⁺ 、 Mg ²⁺ 、Ca ²⁺	イオンクロマト グラフ法
金属成分 (2010-2011)	Na、Mg、Al、K、 Ca、V、Mn、Fe、 Ni、Cu、Zn、Cd、 Sb、Pb	ICP 質量分析法

2.3 分析方法

2.3.1 秤量方法

ろ紙の秤量は、電子天秤(メトラートレド(株)製 型式 MX5)で行った。

ろ紙は、試料採取後速やかに-28℃に急速冷凍し保存した。秤量前に 21.5±1.5℃、相対湿度 35±5%の恒温恒湿室に 48 時間程度静置した後、1 μg の単位まで秤量した。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。

2.3.2 炭素成分

炭素成分の分析は、2007-2009 年度は CHN コーダー(ヤナコ分析工業製 MT-6)、2010-2011 年度はカーボンアナライザー(Sunset Laboratory 製 Lab Instrument Model)で行った。これは、環境省「大気中微小粒子状物質(PM2.5)測定方法暫定マニュアル」に対応するため

の変更である。

2007-2009 年度の分析法は、ろ紙の 1/8 を He 気流中の試料炉で 600℃に加熱し、生成した CO₂ 量から求めた炭素量を有機炭素(以下「OC」という。)とした。同様に、950℃の試料炉、He-O₂ 気流中で得られた炭素量を総炭素(以下「TC」という。)とし、(TC-OC)を元素状炭素(以下「EC」という。)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(2007-2009)

項目	条件
キャリアガス	ヘリウム
試料炉温度	600℃(OC 分析時) 950℃(TC 分析時)
燃焼炉温度	850℃
吸収炉温度	500℃
還元炉温度	550℃

2010-2011 年度の分析法は、採取後の PM2.5 ろ紙をポンチで 1cm²に打ち抜いたものを試料とし OC と EC を He 気流中で段階的な昇温と O₂ の有無で選択的に酸化させ、熱分離光学補正法により OC と EC の定量値の補正を行った。また、OC と EC の合計を TC とした。2010 年の分析条件は IMPROVE、2011 年の分析条件は表 4 に示した IMPROVE A である。

表 4 炭素分析の分析条件(2011, IMPROVE A)

フラクション	設定温度(℃)	分析雰囲気
OC1	140	He
OC2	280	He
OC3	480	He
OC4	580	He
EC1	580	98%He+2%O ₂
EC2	740	98%He+2%O ₂
EC3	840	98%He+2%O ₂

なお、2007-2009 年度の分析法と、2010-2011 年度の分析法では、OC と EC の分離方法が異なるため、直接比較はできない。そこで、経年変化の比較対象は TC とした。

2.3.3 イオン成分

イオン成分の測定は、イオンクロマトグラフ装置(DIONEX 製 IC DX500)で行った。

イオン成分の抽出は、2005 年度の報文に従って実施した²⁾。分析条件の詳細は表 5 のとおりである。

表5 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 4×250mm
溶離液	3.5 mM Na ₂ CO 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
陽イオン	
カラム	IonPac CS12A 4×250mm
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

2.3.4 金属成分

金属成分の測定は、ICP 質量分析装置 (Agilent Technologies 製 7700x) で行った。

採取後のろ紙の1/4をテフロンビーカーに入れ、フッ化水素酸5mLでろ紙を溶かした後、100℃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10mLと過塩素酸3mLを加えてテフロン製時計皿をかぶせ、200℃で加熱して有機物を分解した。試料の色が褐色から透明になったら時計皿を外し、200℃で加熱して試料が1滴程度になるまで蒸発させた。それに2%硝酸を10mL加えて100℃で加熱した後、2%硝酸で25mLに定容したものを分析用試料とし、分析を行った。

2.4 PMF法による発生源寄与率の推定

PMF法は、多くのデータを統計的に処理して発生源解析を行う手法で、発生源プロファイルを必要とせずに発生源解析が可能である³⁾。そこで、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、2010-2011年度のPM2.5濃度及びその含有成分を用いて、PMF法により発生源寄与濃度及び寄与率を計算した。PMF法のソフトウェアは、アメリカ合衆国の環境保護庁が公開しているPMF3.0⁴⁾を用いた。

3 結果及び考察

3.1 2011年度のPM2.5成分組成

2011年度の季節別の成分組成を図2に示す。Na、K、Mg、Caはイオンに含め、金属からは除外した。3～5月を春、6～8月を夏、9～11月を秋、12月～2月を冬とした。

季節ごとの特徴として、SO₄²⁻は夏季に高く、NO₃⁻は冬季に高く、OCは秋季に高い傾向がみられた。年間平均をみると、濃度の高い順にSO₄²⁻、OC、NO₃⁻、NH₄⁺であり、この4成分が全体の半分以上を占めていることから、二次生成粒子の寄与が大きいことが考えられる。

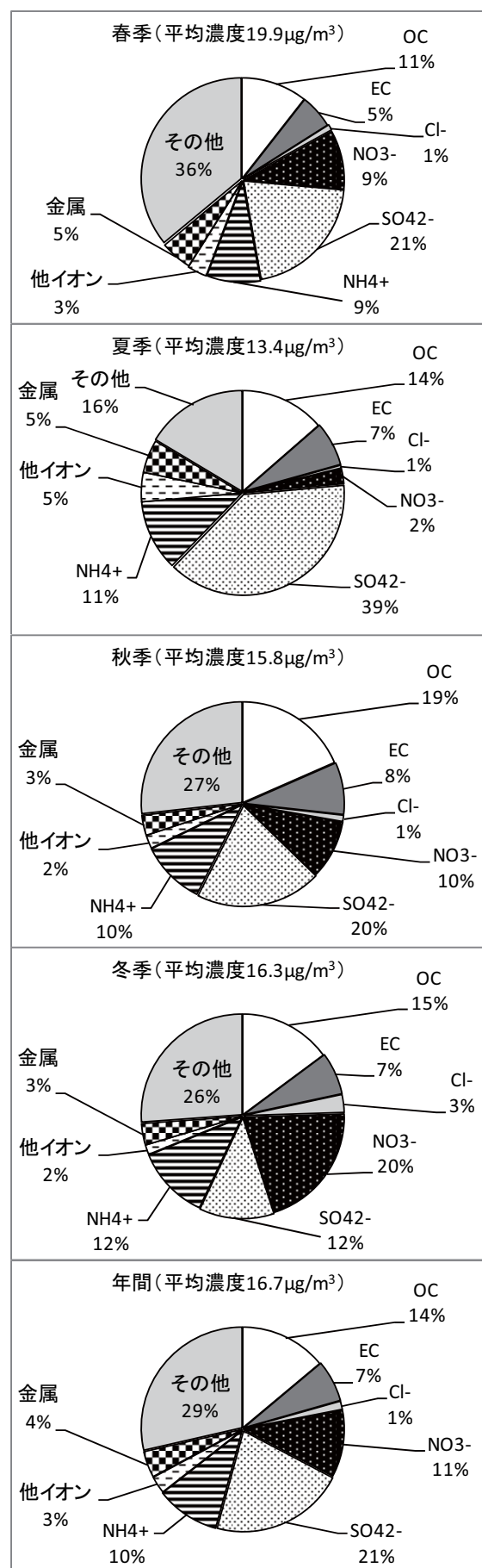


図2 2011年度のPM2.5成分組成

3.2 粒子濃度推移

2007-2011 年度の季節別粒子濃度推移を図3、年平均濃度を表6、季節平均濃度を表7に示す。

この5年間に於いて、PM_{10-2.5}、PM_{2.5}ともに減少傾向がみられた。2011年度は2007年度と比較して、PM_{10-2.5}濃度は2.3μg/m³(20%)減少、回帰直線の傾きは-0.65μg/m³/yであった。また、PM_{2.5}濃度は3.5μg/m³(17%)減少、回帰直線の傾きは-0.88μg/m³/yであった。

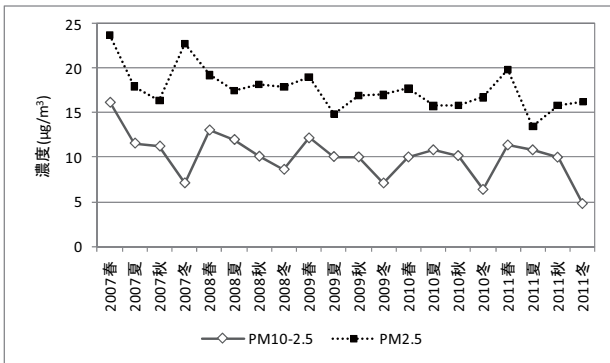


図3 粒子濃度推移

季節ごとのPM_{2.5}の濃度変化では、春季に高い濃度、夏季に低い濃度を示す傾向がみられた。春季は黄砂の飛来する頻度が他の季節と比べて高いため、影響を受けやすいためと考えられる。

表6 2007-2011年度 年平均粒子濃度(μg/m³)

	2007	2008	2009	2010	2011
PM _{10-2.5}	11.5	11.0	9.9	9.3	9.2
PM _{2.5}	20.2	18.2	16.9	16.6	16.7

表7 2007-2011年度 季節平均粒子濃度(μg/m³)

	春季	夏季	秋季	冬季
PM _{10-2.5}	12.6	11.1	10.3	6.8
PM _{2.5}	19.9	15.9	16.6	18.1

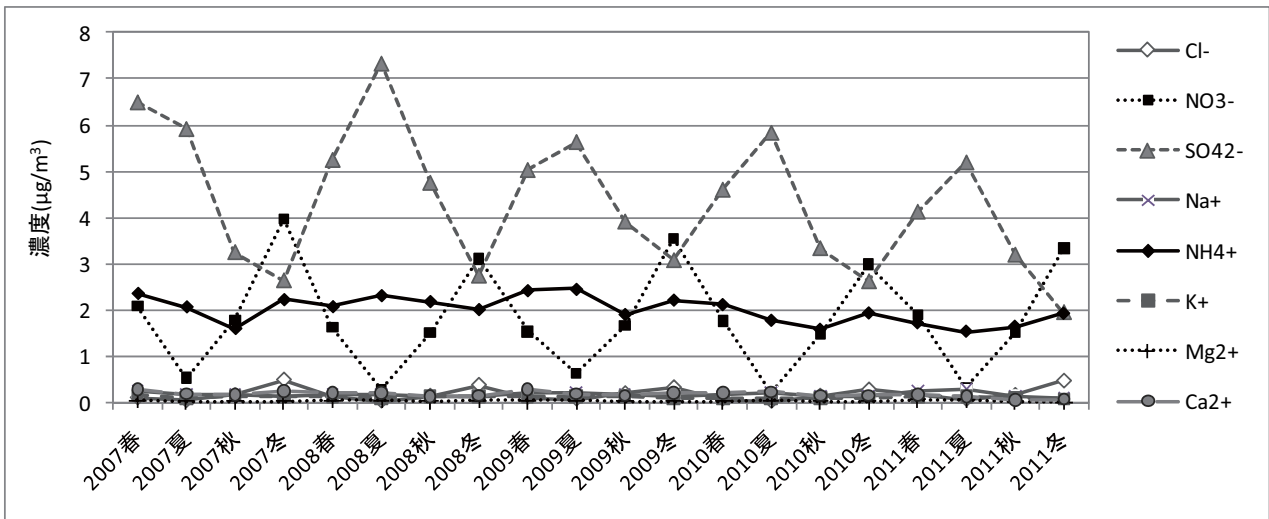


図4 イオン成分濃度推移

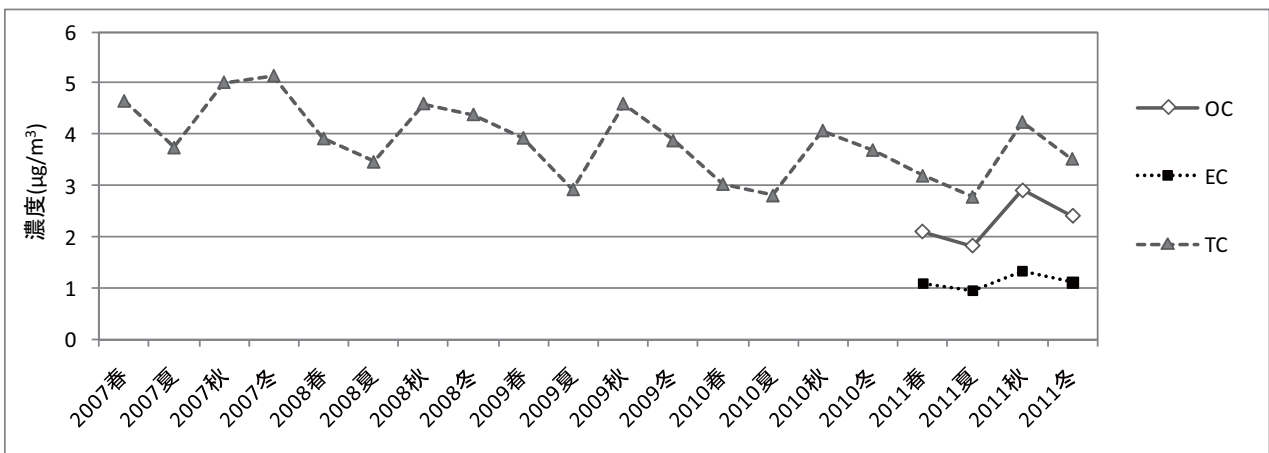


図5 炭素成分濃度推移

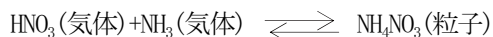
3.3 成分濃度推移

3.3.1 イオン成分

2007-2011年度のPM2.5イオン成分濃度推移を図4、年平均濃度を表8、季節平均濃度を表9に示す。

高い濃度を占める成分としてSO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺が挙げられるが、この5年間においていずれも減少傾向がみられた。2011年度は2007年度と比較して、SO₄²⁻濃度は0.88μg/m³(20%)減少、回帰直線の傾きは-0.28μg/m³/yであり、NO₃⁻濃度は0.33μg/m³(15%)減少、回帰直線の傾きは-0.06μg/m³/yであり、NH₄⁺濃度は0.40μg/m³(19%)減少、回帰直線の傾きは-0.11μg/m³/yであった。減少傾向がみられる要因として、2005-2008年度の国内排出量をみると、SO_xは11%減少、NO_xは18%減少⁵⁾と、排出量削減が進んだことが考えられる。

季節ごとの濃度変化では、SO₄²⁻は夏に高く、冬に低い傾向がみられた。一方、NO₃⁻はSO₄²⁻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NH₄NO₃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⁶⁾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NO₃⁻が低くなっていると考えられる。



3.3.2 炭素成分

2007-2011年度のPM2.5炭素成分濃度推移を図5、年平均濃度を表10に示す。

前述のとおり、2007-2009年度と2010-2011年度では分析法が異なり、さらに2010年度と2011年度では分析条件が異なるため、OC、ECを年度ごとに直接比較することは困難である。そのため、TCにて濃度推移を確認した。

この5年間において減少傾向がみられ、2011年度は2007年度と比較して、TC濃度は1.2μg/m³(25%)減少、回帰直線の傾きは-0.30μg/m³/yであった。

季節ごとの濃度変化では、秋季に高い濃度を示す傾向がみられた。2011年度の結果では、特にOCの季節変動が大きく、その理由として、OCは半揮発性の成分を多く含むため、気温が低い秋季と冬季で粒子化する割合が高いことが考えられる。

表8 2007-2011年度 年平均イオン成分濃度(μg/m³)

	2007	2008	2009	2010	2011
Cl ⁻	0.20	0.16	0.17	0.13	0.22
NO ₃ ⁻	2.1	1.6	1.8	1.7	1.8
SO ₄ ²⁻	4.5	5.1	4.4	4.1	3.6
Na ⁺	0.18	0.16	0.19	0.15	0.19
NH ₄ ⁺	2.1	2.1	2.2	1.9	1.7
K ⁺	0.14	0.12	0.12	0.09	0.11
Mg ²⁺	0.03	0.04	0.03	0.03	0.05
Ca ²⁺	0.23	0.18	0.21	0.19	0.11

表9 2007-2011年度

季節平均イオン成分濃度(μg/m³)

	春季	夏季	秋季	冬季
Cl ⁻	0.12	0.046	0.16	0.39
NO ₃ ⁻	1.8	0.39	1.6	3.4
SO ₄ ²⁻	5.1	6.0	3.7	2.6
Na ⁺	0.20	0.22	0.15	0.13
NH ₄ ⁺	2.1	2.0	1.8	2.1
K ⁺	0.12	0.11	0.13	0.11
Mg ²⁺	0.049	0.049	0.026	0.028
Ca ²⁺	0.24	0.19	0.14	0.17

表10 2007-2011年度 年平均炭素成分濃度(μg/m³)

	2007	2008	2009	2010	2011
OC	-	-	-	-	2.3
EC	-	-	-	-	1.1
TC	4.6	4.1	3.8	3.4	3.4

3.3.3 金属成分

2010-2011年度のPM2.5金属成分濃度推移(高濃度成分)を図6、金属成分濃度推移(低濃度成分)を図7、年平均濃度を表11、季節平均濃度を表12に示す。

高濃度成分である金属は、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濃度が高かったと考えられる。

季節ごとの濃度変化では、鉄鋼工業の指標となる成分であるFe、Mnが同様の挙動を示しており、南風が卓越する時期に高濃度となっていた。発生源は測定地点の南側に位置するため、固定発生源の影響を受けたものと考えられる。また、重油燃焼の指標となる成分であるVも、Fe、Mnと同様の挙動を示していた。臨海部の固定発生源及び船舶の影響と考えられる。

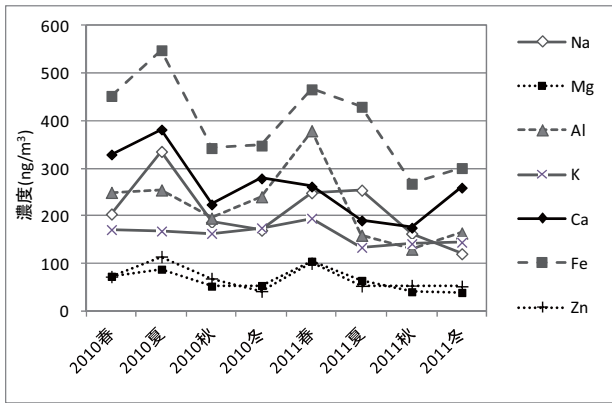


図6 金属成分濃度推移 (高濃度成分)

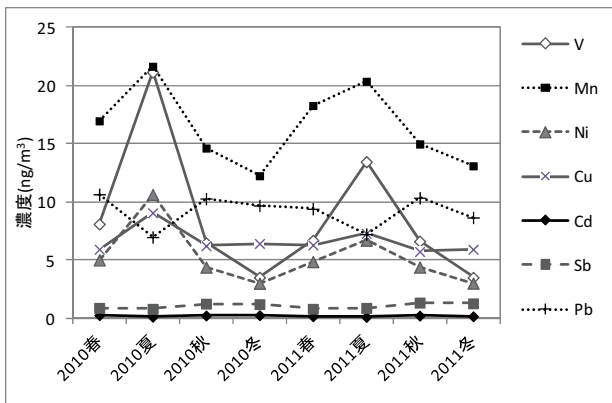


図7 金属成分濃度推移 (低濃度成分)

3.4 PM2.5 の発生源寄与率の推定

2010-2011 年度のPM2.5 構成成分をもとに、PMF 解析により発生源の寄与を推定した。

PMF 解析から算出される Q 値と Q Theory (Q Theory=(成分数×データ数)−発生源数×(成分数+データ数)) の交点から、発生源数を4~7個と仮定した。発生源数による Q 値と Q Theory の推移を図8に示す。ここで、発生源を4~7個とした場合の発生源プロフィールを比較した結果、6個に決定した。発生源数6個として得られた発生源プロフィールを表13に示す。プロフィールをもとに算出した発生源別寄与濃度を図9に、発生源別寄与率を表14に示す。

PM2.5 の発生源別寄与率をみると、ディーゼル車+ブレーキ粉じん+廃棄物焼却は秋季に、重油燃焼+鉄鋼工業は夏季に、塩化物系二次粒子+硝酸系二次粒子は冬季に、硫酸系二次粒子は夏季に、海塩粒子は夏季に、土壌粒子は春季に高かった。

人為発生源由来の一次粒子の寄与率 (ディーゼル車+ブレーキ粉じん+廃棄物焼却、重油燃焼+鉄鋼工業) が 20%、二次生成粒子の寄与率 (塩化物系二次粒子+硝酸系二次粒子、硫酸系二次粒子) が 32%であり、PM2.5 は二次生成粒子の影響が大きいと考えられる。

表 11 2010-2011 年度 年平均金属成分濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	2010	2011
Na	0.22	0.20
Mg	0.067	0.063
Al	0.24	0.21
K	0.17	0.15
Ca	0.30	0.22
V	0.0098	0.0076
Mn	0.016	0.017
Fe	0.42	0.37
Ni	0.0058	0.0048
Cu	0.0069	0.0063
Zn	0.075	0.065
Cd	0.00026	0.00021
Sb	0.0011	0.0011
Pb	0.0094	0.0089

表 12 2010-2011 年度 季節平均金属成分濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	春季	夏季	秋季	冬季
Na	0.23	0.30	0.18	0.15
Mg	0.089	0.077	0.047	0.047
Al	0.31	0.21	0.16	0.20
K	0.18	0.15	0.15	0.16
Ca	0.30	0.29	0.20	0.27
V	0.0074	0.017	0.0066	0.0035
Mn	0.018	0.021	0.015	0.013
Fe	0.46	0.49	0.31	0.32
Ni	0.0050	0.0087	0.0044	0.0030
Cu	0.0061	0.0082	0.0060	0.0062
Zn	0.087	0.084	0.061	0.047
Cd	0.00026	0.00015	0.00027	0.00026
Sb	0.00089	0.00088	0.0013	0.0013
Pb	0.010	0.0071	0.010	0.0092

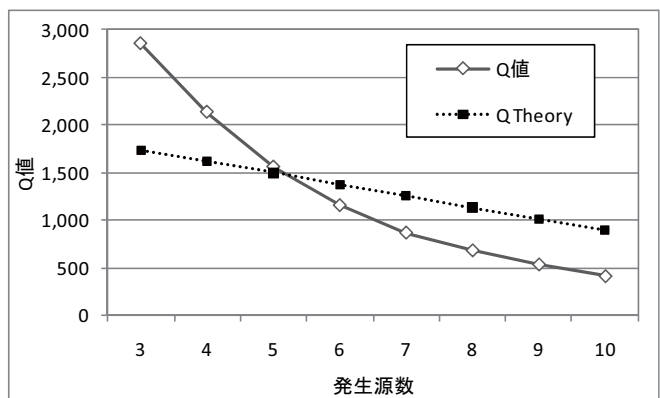


図8 Q 値及び Q Theory の推移

表13 発生源プロフィール

	ディーゼル車+ブレーキ粉じん+廃棄物焼却	重油燃焼+鉄鋼工業	塩化物系二次粒子+硝酸系二次粒子	硫酸系二次粒子	海塩粒子	土壌粒子
OC	57	17	4.6	1.2	21	11
EC	26	17	3.6	7.6	0	17
Cl ⁻	0.095	0.26	5.2	0	1.4	0
NO ₃ ⁻	0	0	57	3.0	0	10
SO ₄ ²⁻	7.7	43	5.1	58	52	31
Na ⁺	0.91	3.0	0	0.42	5.4	0.77
NH ₄ ⁺	5.1	6.6	21	26	8.9	11
K ⁺	1.9	0	0.022	0.57	2.6	0
Mg ²⁺	0	0.27	0	0.14	1.6	0.19
Ca ²⁺	0	2.5	0.27	0	1.9	4.9
Al	0.65	0.16	0.74	0.61	4.2	5.7
V	0	0.41	0	0.056	0	0.10
Cr	0	0.15	0.015	0.032	0.045	0
Mn	0.13	0.45	0.050	0.071	0.12	0.17
Fe	0.31	8.7	2.0	1.7	1.5	9.1
Ni	0.016	0.22	0.0083	0.032	0.010	0.052
Cu	0.099	0.17	0.020	0.018	0.020	0.069
Cd	0.0053	0	0	0.0022	0.00071	0.0023
Sb	0.030	0.0093	0.0035	0.0044	0.0040	0.0053
Pb	0.19	0	0.0077	0.089	0.076	0.071

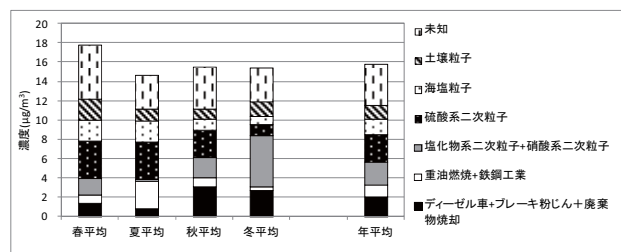


図9 発生源別寄与濃度

表14 発生源別寄与率(%)

	春季	夏季	秋季	冬季	年間
ディーゼル車+ブレーキ粉じん+廃棄物焼却	7.3	5.3	19	17	12
重油燃焼+鉄鋼工業	4.5	18	6.2	2.4	7.8
塩化物系二次粒子+硝酸系二次粒子	9.2	1.2	13	33	14
硫酸系二次粒子	21	25	18	7.0	18
海塩粒子	12	14	7.1	5.6	9.7
土壌粒子	12	7.6	6.5	9.3	8.8
未知	30	23	27	22	26

4 まとめ

川崎市公害研究所における2011年度のPM2.5の年平均濃度は16.7μg/m³であり、2007年度と比較して17%減少した。

PM2.5中の主成分は、SO₄²⁻、OC、NO₃⁻、NH₄⁺で、二次生成粒子成分が多くを占めた。これらの成分は2007-2011年度において、減少傾向であった。成分の割合は、季節や風向により大きく変動した。

PM2.5の発生源の寄与をPMF解析により推定したと

ころ、人為発生源由来の一次粒子より二次生成粒子の寄与が大きいと考えられた。

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)、川崎市公害研究所年報、32、9～18(2005)
- 2) 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濃度の動向、川崎市公害研究所年報、32、5～8(2005)
- 3) 飯島明宏：大気モデル ー第5講 レセプターモデルー、大気環境学会誌、第46号、A53～A60(2011)
- 4) <http://www.epa.gov/heads/products/pmf/pmf.html>
- 5) 環境省 平成22年度大気汚染物質排出量総合調査業務報告書 大気汚染物質排出量総合調査(平成20年度実績)
- 6) 浮遊粒子状物質対策検討会：浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル、148～151(1997)