

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

○中松弘明、山田大介、中村清治（川崎市公害研究所）

川崎市では、平成 19 年度から公害研究所の屋上で粗大粒子(PM(2.5-10))及び微小粒子状物質(PM2.5)の調査を年間継続して実施しており、その結果、粒子濃度はともに減少傾向にあることがわかった。また、四季別に粒子濃度及び粒子の各成分を解析したところ、PM(2.5-10)粒子濃度は春が最も高く、夏、秋、冬と減少傾向が見られ、成分は硝酸イオンやナトリウムイオン、塩化物イオンなどの海塩粒子が多くを占めていた。一方、PM2.5粒子濃度は春に高く、夏に低い傾向が見られ、成分は夏では硫酸イオンが多く、冬では硝酸イオンが多いなど、四季により特徴が見られた。

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、昭和 48 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、平成 20 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、粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子状物質（以下「PM2.5」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、PM2.5 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、環境省は平成 20 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、平成 21 年 9 月 3 日に答申を受け、同年 9 月 9 日に PM2.5 に係る環境基準について告示が行われた。

そこで、当発表会では川崎市内で実施している粗大粒子(以下「PM(2.5-10)」という。)及び PM2.5 の実態調査の結果について報告を行う。

2 目的

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言われている。一方、PM2.5 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言われている。

近年のディーゼル車規制などにより、一次粒子の対策は進んできているが、二次生成粒子は発生源が多岐にわたり、また生成過程も様々な物質がかかわっていることから、どのような削減対策が有効か検討されているところである。そこで、公害研究所

では、PM2.5 の粒子濃度の推移及び粒子の成分を調査することにより、PM2.5 の挙動や発生源を解明し、対策を行うための資料とする。

3 調査方法

3.1 サンプルング

サンプルングは図1に示す川崎市公害研究所（川崎区田島 20-2）の屋上でローボリュウムエアサンプラーを用いて、原則として平成19年7月に環境省から出された「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)」に従って実施した（表1）。なお、調査期間は毎週金曜～翌金曜の1週間を1サイクルとして、通年で実施した。調査項目は表2のとおりである。



図1 サンプルング場所

表1 サンプルング条件

採取装置名	MFC-1B
製造元	ムラタ計測器サービス(株)
フィルター	石英繊維フィルター (Pallflex 2500QAT-UP)
吸引流量	20L/min(定流量型)
捕集方法	インパクト方式
捕集可能粒子	PM(2.5-10) PM2.5

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(Na ⁺)、アンモニウムイオン(NH ₄ ⁺)、 カリウムイオン(K ⁺)、マグネシウムイオン(Mg ²⁺)、 カルシウムイオン(Ca ²⁺)、塩化物イオン(Cl ⁻)、 硝酸イオン(NO ₃ ⁻)、硫酸イオン(SO ₄ ²⁻)	イオンクロマト グラフ法

3.2 秤量方法

ろ紙の秤量は、試料採取前後1ヶ月以内に21.5±1.5℃、相対湿度35±5%の恒温恒湿室に48時間放置した後、メトラートレド(株)製の電子天秤(型式MX5)により、1μgの単位まで測定した。

3.3 分析方法

3.3.1 炭素成分

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

捕集後の 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℃に加熱し、生成した CO₂ 量から求めた炭素量を有機炭素量とした。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量とし、(総炭素量－有機炭素量)を元素状炭素量とした。

3.3.2 イオン成分

捕集後のろ紙の 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。

4 結果

平成 19～21 年度の平均粒子濃度を表 3 に示す。

表 3 平成 19～21 年度平均粒子濃度(μg/m³)

	平成 19 年度	平成 20 年度	平成 21 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では、PM(2.5-10)、PM2.5 とともに減少傾向が見られた。さらに 1 年間に四季に分け、3 年間の季節別の平均濃度について考察を行った。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。

4.1 PM(2.5-10)について

PM(2.5-10)における、粒子濃度、炭素成分(有機炭素と元素状炭素の合計)及びイオン成分は表 4 のとおりである。

表 4 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			
			NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	その他のイオン
春平均	13.8	1.0(7.0)	1.9(13.7)	0.74(5.4)	0.09(0.7)	2.4(17.7)
夏平均	11.2	1.1(10.2)	1.8(16.5)	0.85(7.6)	0.07(0.7)	2.3(20.3)
秋平均	10.4	1.1(10.5)	1.6(15.8)	0.54(5.2)	0.09(0.9)	2.0(19.7)
冬平均	7.7	0.9(11.6)	0.8(10.1)	0.33(4.4)	0.08(1.0)	1.2(15.9)
3 年平均	10.8	1.0(9.8)	1.5(14.0)	0.62(5.6)	0.08(0.8)	2.0(18.4)

()内の数値は粒子濃度に占める各成分の割合(%)

粒子濃度は春から冬にかけて減少傾向が見られた。

また、粒子中の各成分の重量は Na⁺、Cl⁻、Ca²⁺などのその他のイオン(15.9～20.3%)が最も多く、次いで硝酸イオン(10.1～16.5%)、炭素成分(7.0～11.6%)となった。PM(2.5-10)は自然由来の粒子が多くを占めると言われており、これらの成分は海塩粒

子、土壌粒子及び花粉などに起因するものと考えられた。

4.2 PM2.5 について

PM2.5 における、粒子濃度、炭素成分及びイオン成分は表 5 のとおりである。

表 5 PM2.5 における各成分濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	粒子濃度	炭素成分	イオン成分			
			NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	その他のイオン
春平均	20.6	4.2(20.2)	1.7(8.5)	5.6(27.2)	2.3(11.1)	0.8(3.7)
夏平均	16.6	3.4(20.4)	0.5(2.9)	6.3(38.0)	2.3(13.8)	0.6(3.5)
秋平均	17.5	4.7(27.0)	1.7(9.5)	4.0(22.7)	1.9(10.8)	0.6(3.7)
冬平均	19.2	4.5(23.2)	3.5(18.4)	2.8(14.7)	2.2(11.2)	0.9(4.7)
3年平均	18.5	4.2(22.7)	1.9(9.8)	4.7(25.6)	2.2(11.7)	0.7(3.9)

()内の数値は粒子濃度に占める各成分の割合 (%)

粒子濃度は夏が最も低く $16.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、最も高かったのが春で $20.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。また、粒子中の各成分の重量は硫酸イオン (14.7~38.0%) が最も多く、次いで炭素成分 (20.2~27.0%)、アンモニウムイオン (10.8~13.8%) 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、平均 PM2.5 粒子濃度は $19.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となっており、粒子に占める割合は炭素成分 (25%)、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%) となっている。川崎市の 3 年平均と比較すると、すべての成分割合が都市部の平均と比べて小さかったが、全体的によく似た粒子成分割合になっていた。また、四季別に濃度推移を考察すると、夏に硫酸イオンが高くなり、硝酸イオンが低くなっている。これは、夏は日射量が強く光化学反応が活発に行われた結果、二次生成粒子である硫酸塩が多く形成されたためと思われる。また、硝酸イオンは主に硝酸アンモニウム粒子として存在するが、硝酸アンモニウムは揮発性が高く、夏の高温下ではすぐに分解し、気体になってしまうため¹⁾、硝酸イオンの濃度が低くなっていると考えられる。

5 おわりに

PM2.5 粒子濃度は季節平均で $16.6\sim 20.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ という濃度で推移しているが、その成分は硝酸イオンや硫酸イオンのように季節によって大きく変化するなど、発生源や生成機構が複雑に関係している。そのため、今後も継続して調査を行い、PM2.5 の挙動を把握するとともに、黄砂時や粒子濃度が高濃度になった特異日など、個別の事象を対象としても解析を行う必要があると考える。

6 引用文献

- 1) 太田幸雄(1990). 大気エアロゾル <季刊 化学総説>大気の化学 10, 123-145.