

環境大気粒子成分の粒径分布と自動車排出ガス寄与率の推移^{*1}

Trends in Size Distribution of Chemical Compositions and Source Apportionment of Particles in the Urban Atmosphere

中 島 徹^{*2}

Toru NAKAJIMA

溝 畑 朗^{*3}

Akira MIZOHATA

Abstract

The chemical composition and size distribution of particles are important when considering the health effects and source apportionment of particles in the urban atmosphere for air pollution control strategies. Particulate matter (PM) samples were collected with Andersen low-pressure impactors at a road side sampling point (Noge) and an urban point (Kudan) in TOKYO in summer and winter seasons from 2002. Elemental carbon (EC), organic carbon organic compounds (OC), elements and ions were analyzed using the improved method, instrumental neutron activation analysis, and ion chromatography. A chemical mass balance (CMB) method was used to estimate the contributions of particle sources to ambient particulate matter (PM₁₀ and PM_{1.5}). PM and major components of Noge and Kudan exhibited similar size distributions. The contribution of diesel exhaust in 2007 decreased considerably compared with 2002. However, secondary particles have increased in recent years; in particular, organic carbon accounts for more than 20% of PM₁₀ and PM_{1.5}.

1. はじめに

浮遊粒子状物質 (SPM) 濃度の年平均値の推移は、近年ゆるやかな改善傾向を示し、2007年度には八都県市内においても測定以来初めて一般局、自排局の全局で大気環境基準を達成している¹⁾。気象条件などにも依存するが、将来的にSPM濃度はさらに低下することが予測される。

一方、微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に関してはわが国でも環境基準濃度を制定する動きがあり、検討会²⁾では、健康影響に係わる調査研究結果や諸外国における文献等を踏まえて、粒子状物質 (PM) の特性として粒径分布や化学組成、発生源などが健康影響評価に重要であることを示している。しかし、大気PMの質に関する影響要因の解析は十分とはいえず、PMの濃度、成分、発生源寄与率などの把握は各種のPM低減対策の効果の確認などの面から極めて重要である。

ディーゼル車から排出されるPMは、度重なる規制強化によってかなり低値となりつつあり³⁾、将来的にはディーゼル車の寄与率は相当低下するものと予測される。とりわけ、2002年から2007年にかけては中央環境審議会「今後の自動車排出ガスの低減対策のあり方について」第5次から第8次答申が出され、法令や条例の施行としては、2002年；自動車NO_x・PM法、車種規制、新短期規制開始、2003年；八都県市ディーゼル車条例、2005年；軽油中のS分低減前倒し開始、2006年；ディーゼル車乗り入れ規制など数多くの施策がとられた。ここでは、これらの効果予測を科学的なデータから立証するために、沿道と市街地における大気観測から、PM成分の粒径分布を調べるとともに自動車排出ガスの寄与率を推計した。

2. 実施方法、結果および考察

2.1 大気観測

沿道 (東京都世田谷区立玉川野毛町公園内 (環状八号線沿道)、以下、「野毛」という)、市街地 (東京都千代田区トヨタ九段ビル屋上 (地上約

*1 原稿受理 2009年3月19日

*2 (財)日本自動車研究所 エネルギー・環境研究部 博士 (工学)

*3 大阪府立大学 先端科学イノベーションセンター 教授 工学博士

30m), 以下, 「九段」という) 等に観測局舎を設置し, 2002年から夏季(7~8月)と初冬季(11~12月)の年2回, 低圧インパクト(PMを粒径11~0.05 μm に13段階に分級捕集. 吸引流量毎分約20L)を用いて2週間のPMサンプリングを実施した. 放射化分析試料用のサンプラには, 衝突板上にポリエチレンシート, 最終の濾過捕集にテフロンフィルタを, また, 炭素分析試料用のサンプラには, 衝突板上および濾過捕集に石英繊維製フィルタを用いた. PM重量計測後に炭素成分をDRI Model 2001 熱・光学OC/EC (OC: Organic carbon, EC: Elemental carbon) 炭素分析器を用いて分析した. 中性子放射化分析によって38元素(Na, Al, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Mo, Ag, Cd, Sb, I, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Hg, Th, U)を分析し, 元素濃度の定量は比較法によった. 比較法では分析用試料と同一条件で照射および測定された標準試料から放出された γ 線の光電ピーク計数率と分析用試料の計数率とを比較して元素濃度を定量する. 標準試料として, 米国NBSの標準試料SRM1648, 1571などを利用した. また, PM試料を脱イオン蒸留水10mlで抽出後, イオンクロマトグラフ法で, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} を分析した.

2.2 観測結果

2.2.1 粒径分布

2002年と2007年夏季の野毛と九段にて観測されたPMと主要成分(EC , OC , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)の粒径分布をFig. 1に示す.

両地点ともにPMは粒径約0.8 μm に大きなピークを示し, 0.4 μm 以下と1.5 μm 以上にもピークを示す. 2002年に比して2007年のPM濃度は, 0.4 μm 以下および1.5 μm 以上に減少が見られた. PM中のECは両地点とも大きく減少したが, OC , SO_4^{2-} は1.5 μm 以下に主たるピークを示し逆に増加を示している. NO_3^- は微小部分に分布のピークが見られていないが, これは夏季のサンプリングのため NO_3^- の損失の影響と思われる. 両地点の NH_4^+ の分布のピークは異なっており, 野毛07年の濃度増加が大きい. NH_4^+ は通常 SO_4^{2-} などの相手イオンと考えられるが, 濃度増加や分布の違いの理由は定かではない.

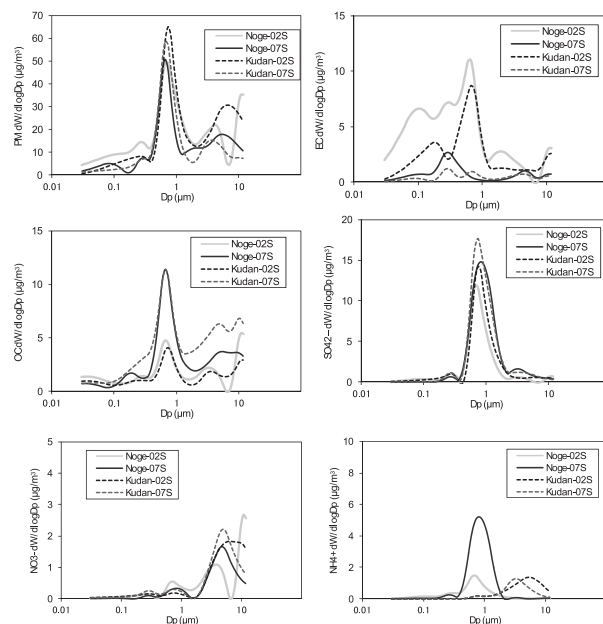


Fig. 1 Size distribution of the PM and various chemical species observed at Noge and Kudan in Tokyo in summer 2002 and 2007

PM成分の粒径分布から累積濃度分布を得て, 粒径10 μm 以下(PM_{10})と微小PM($\text{PM}_{1.5}$)に2分した. 分布はFig. 1のように1.5 μm 前後で極小を示す場合が多いので, $\text{PM}_{1.5}$ で区分けすることによって, 粗大PMの微小PMへの混入割合を少なくして, 微小PMの特性をより明確にできる.

野毛の夏季の PM_{10} と $\text{PM}_{1.5}$ の主要成分濃度をFig. 2に示す. 2002年に比して2007年の PM_{10} と $\text{PM}_{1.5}$ 濃度は, それぞれ約73%, 66%に低下した.

主要成分で見ると, EC 濃度はそれぞれ約17%, 14%に大きく低下したが, OC , SO_4^{2-} , NH_4^+ の和を二次生成分とすると, 二次生成分は両粒径区分とも約1.5倍と大きく増加している. EC はディーゼル排出PMの主要成分であり, OC とイオン類は二次生成分として扱われることから, ディーゼル排出PMの低下と二次生成分の増加が伺える.

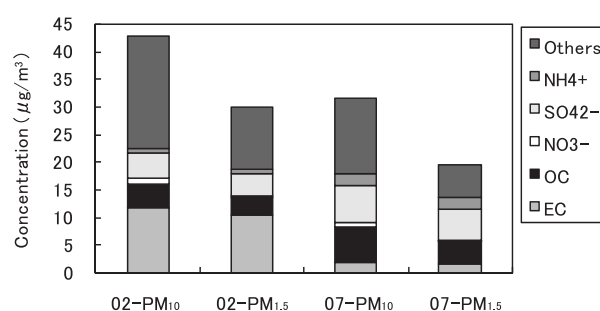


Fig. 2 Major chemical component concentration of PM_{10} and $\text{PM}_{1.5}$ at Noge in summer 2002 and 2007

2.2.2 CMB 解析による発生源寄与濃度推計

環境大気PMの化学成分分析結果について、CMB解析によって発生源寄与濃度を推計した。主要発生源として、土壌性PM、海塩PM、鉄鋼工業、石油燃焼、廃棄物焼却、自動車排気、ブレーキ粉塵の7種を選定した。発生源指標元素として一般的には、土壌：Al、海塩：Na、自動車排気：EC、石油燃焼：V、鉄鋼：Mn、廃棄物焼却：K、などが代表的である。ここで解析に用いた発生源PMの化学成分濃度をTable 1に示す。土壌性PMとは、自動車走行によって巻き上げられる道路粉塵や大陸から飛来する黄砂であるが、計算には道路粉塵の化学成分濃度を用いた。

Table 1 Source compositions expressed in % for source profile

(%)	Road dust	Sea salt	Steel	Fuel oil	Incinerator	Auto exhaust	Brake
EC	1.28E+00	2.80E-06	5.00E-01	3.00E+01	5.00E+00	4.94E+01	1.53E+01
Na	1.25E+00	3.04E+01	1.36E+00	1.00E+00	1.20E+01	7.64E-03	7.60E-01
Al	6.11E+00	2.90E-05	9.99E-01	2.10E-01	4.20E-01	1.57E-01	1.94E+00
K	1.27E+00	1.10E+00	1.32E+00	8.50E-02	2.00E+01	1.97E-02	3.50E-01
Ca	5.52E+00	1.17E+00	4.51E+00	8.50E-02	1.10E+00	1.46E-01	3.18E+00
Sc	1.33E-03	1.20E-07	1.32E-04	9.00E-06	4.60E-05	1.19E-05	4.00E-04
Ti	5.05E-01	2.90E-06	1.00E-01	7.40E-02	9.00E-02	1.46E-02	9.01E-01
V	1.08E-02	5.80E-06	1.25E-02	6.38E-01	2.70E-03	7.25E-04	5.90E-03
Cr	2.79E-02	1.50E-07	3.16E-01	2.10E-02	8.50E-02	1.16E-03	4.21E-02
Mn	1.06E-01	5.80E-06	2.20E+00	1.20E-02	3.30E-02	1.93E-03	7.20E-02
Fe	5.31E+00	2.90E-05	1.57E+01	4.60E-01	6.10E-01	9.89E-02	9.12E+00
Co	2.17E-03	1.50E-06	4.40E-03	3.10E-03	2.10E-03	1.47E-04	1.60E-03
Ni	8.03E-03	1.50E-06	2.90E-01	3.97E-01	0.00E+00	9.89E-04	9.56E-03
Zn	1.31E-01	2.90E-06	5.15E+00	4.00E-02	2.60E+00	6.24E-02	3.26E-01
Rb	5.56E-03	3.50E-04	7.68E-03	2.00E-04	2.60E-02	4.90E-05	2.07E-03
Sb	1.30E-03	1.40E-06	9.00E-03	6.90E-04	9.52E-02	1.96E-03	2.13E-01
Ba	4.99E-02	8.60E-05	5.00E-02	1.00E-01	3.90E-02	9.89E-03	1.19E+00
La	3.13E-03	9.00E-07	9.75E-04	4.00E-03	7.70E-04	3.41E-05	7.00E-04
Ce	5.99E-03	1.20E-06	6.87E-03	7.00E-03	1.70E-02	1.08E-04	2.40E-03
Sm	5.93E-04	1.00E-07	2.12E-05	7.60E-04	4.60E-05	3.04E-06	1.00E-04
Hf	8.64E-04	0.00E+00	0.00E+00	4.40E-05	0.00E+00	9.01E-06	3.70E-03
Th	8.82E-04	2.00E-06	4.00E-05	3.80E-05	5.00E-05	1.47E-06	2.00E-04
OC	6.90E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.47E+01	7.98E+00
NH4+	6.05E-01	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
NO3-	1.93E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
SO4-	5.68E-02	7.80E+00	0.00E+00	3.18E+01	0.00E+00	2.16E+00	4.90E-01
Cl	3.35E-02	5.51E+01	3.41E+00	9.20E-02	2.70E+01	2.00E-02	1.25E+00

推計の指標とする化学成分には、EC, Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Rb, Sb, Ba, La, Ce, Sm, Hf, Thの22種を選んだ。これらは環境大気PMの分析で十分な精度で分析値が得られるもので、かつ大気中でPMに安定して存在するためである。従って、特定の発生源を指標としたものではないが、特定の発生源の指標とされる成分も含まれる。

野毛における2002年と2007年夏季の発生源寄与率の推計結果をFig. 3に示す。2002年のPM₁₀とPM_{1.5}の自動車排出寄与率は、それぞれ45%, 58%であったが、2007年にはそれぞれ7%, 11%に低下している。逆にイオン類やOCの割合が大きく増加している。

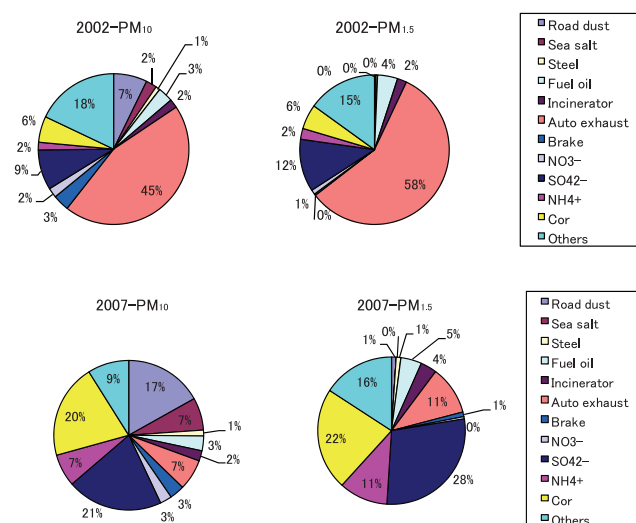


Fig. 3 Source apportionment of the PM₁₀ and PM_{1.5} observed at Noge in Tokyo in summer 2002 and 2007

野毛におけるPM_{1.5}の各年ごと、季節ごとの発生源寄与率の推移をFig. 4に示す。自動車排気粒子の寄与率は、2002年に比して2007年には約17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ から2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ へと大きな低下を示した。特に、2003年夏季から冬季にかけての低下が著しいことから、これは各種のディーゼル車排気対策⁴⁾の効果によるものと思われる。その後は若干の増減はあったが年々低下傾向にある。逆に一次PM以外の二次生成成分(OCとイオン類)は2005年夏以降(約12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)がそれ以前(約5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)よりも高値となっており、PM_{1.5}の低減のためにはこの二次生成成分の低減が重要になると思われる。

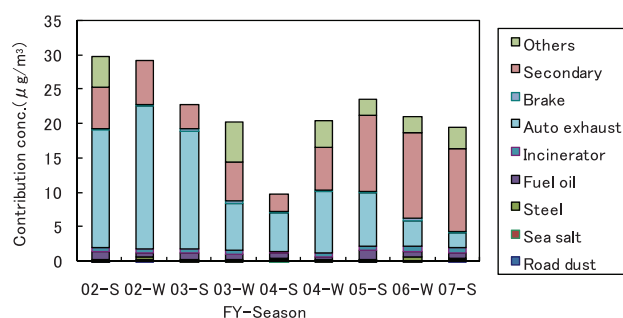


Fig. 4 Contribution concentrations of major emission sources for PM_{1.5} observed at Noge (S:Summer, W:Winter)

九段 (Fig. 5) では野毛ほど詳しく年ごとの観測は行っていないが、PM_{1.5}に対する自動車排気PMの寄与率は2002年(約9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 寄与率38%)に比して06年以降(約0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 同9%)は大きく

低下している。二次生成分は2002年に約 $7\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったが最近では $12\sim 14\mu\text{g}/\text{m}^3$ と大きく増加している。二次生成分は、野毛と九段とも濃度増加を示し、広域的な課題と考えられる。

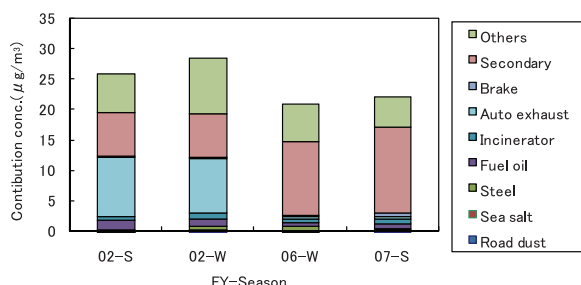


Fig. 5 Contribution concentrations of major emission sources for PM_{1.5} observed at Kudan (S:Summer, W:Winter)

他の発生源では、石油燃焼PMや廃棄物焼却PMの寄与に若干濃度差があったが大きな差異は認められなかった。

特に高濃度であったOCは、Table 1に示した発生源PMの化学成分濃度からも明らかなように、固定発生源からの排出濃度が十分に把握されていないことが一次排出PMとして説明されなかった一因と考えられる。

3. まとめ

大気PM濃度の低減とディーゼル車の規制等の効果を把握するため、低圧型のインパクタを用いて2002年から2007年にかけて観測を実施し、PM成分の粒径分布と発生源寄与率の推計を行なった。

3.1 粒径分布

2002年と2007年夏季の野毛で観測されたPMを粒径 $10\mu\text{m}$ 以下 (PM₁₀) と微小PM (PM_{1.5}) に2分して各濃度変化を調べた結果、2002年に比して2007年

のPM₁₀とPM_{1.5}濃度は、それぞれ約73%, 66%に低下した。主要成分で見ると、ディーゼル排出PMの主要成分であるEC濃度はそれぞれ約17%, 14%に大きく低下したが、二次生成分は両区分とも約1.5倍と大きく増加した。

3.2 発生源寄与率の推計

CMB解析によって発生源寄与率を推計した結果、野毛における2002年のPM₁₀とPM_{1.5}の自動車排気寄与率は、それぞれ45%, 58%であったが、2007年にはそれぞれ7%, 11%に低下した。自動車排気寄与率濃度は2002年夏季に比して2007年夏季には、約 $17\mu\text{g}/\text{m}^3$ から $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ へと大きな低下を示した。逆に一次PM以外の二次生成分は2005年夏以降 (約 $12\mu\text{g}/\text{m}^3$) がそれ以前 (約 $5\mu\text{g}/\text{m}^3$) よりも高値を示している。

4. 今後の課題

- ・排出源寄与率の推計には発生源データが重要であり、特に二次生成分に関しては、OCとSO₂の排出実態を把握する必要がある。
- ・濃度や寄与率の変化を詳細に把握するためには、観測回数や日数の増加を図る必要がある。
- ・捕集時にアーティファクト (ガス化や粒子化) が起こり得る成分については、その影響を除いた簡便な計測法が望まれる。

参考文献

- 1) 東京都環境局, 報道発表資料 2008年9月
- 2) 環境省, 微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書 (2008)
- 3) 中央環境審議会, 今後の自動車排出ガス低減対策のあり方について (第八次答申), (2005)
- 4) 東京都環境白書2006