

道路沿道環境における PM_{2.5} およびナノ粒子に影響をおよぼす要因

藤谷雄二¹、齊藤勝美^{1,2}、近藤美則¹、伏見暁洋¹、高橋克行³、山田裕之⁴、横田久司⁵、
田邊 潔¹、小林伸治¹、世良耕一郎⁶

¹ 国立環境研究所

305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2

² イサラ研究所

028-7302 岩手県八幡平市松尾寄木第1地割 500 番 82

³ 日本環境衛生センター

210-0828 川崎市川崎区四谷上町 10-6

⁴ 交通安全環境研究所

182-0012 東京都調布市深大寺東町 7-42-27

⁵ 公益社団法人大気環境学会

160-0022 東京都新宿区新宿 1-29-8

⁶ 岩手医科大学サイクロトロンセンター

020-0603 岩手県滝沢市留が森 348-58

1 はじめに

道路沿道大気における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) やナノ粒子 (以降、PM_{2.5}等) の改善を図るためには、周辺のバックグラウンド大気の影響と自動車排気の影響とを区別して把握し、その寄与に応じた適切な対策を講ずる必要がある。特に、ディーゼル車からの元素状炭素粒子 (EC) や有機炭素 (OC) の寄与が著しく減少している状況においては、EC、OCに加えて、これまで寄与が少ないと考えられていたイオン成分や元素等の自動車の寄与を明確にすることが重要である。また、今後、PM_{2.5}等の環境改善策を検討するためには、これまでの各種対策の効果を評価し、改善効果の高い対策を講ずることが必要である。本研究では、道路沿道の PM_{2.5}等の環境改善策を検討するための基礎資料を提供することを目的とし、道路沿道における PM_{2.5}等を構成する各成分を分析して粒径区分毎に自動車の寄与を把握することに加え、これまでの道路沿道における粒径分布や組成についての観測結果を解析し、排出量推計結果と併せて各種削減対策の効果を評価する。

2 方法

2.1 調査地点

図1に調査区域周辺図を示す。川崎市池上新町にある川崎臨港警察署前交差点(以降、池上とも呼ぶ。)を中心に測定を行った。当該交差点は、東西に産業道路があり、南北には川崎駅と工場地帯を結ぶ道路が直交し、さらに産業道路に重層して首都高の高架道路がある。この交差点の北側には、住宅街が広がっている。南西側には池上新田公園が面しており、その一角の交差点に近い場所に観測小屋がある。この観測小屋は独立行政法人国立環境研究所(以降、国環研と呼ぶ。)が2003年に設置し、それ以来大気質のモニタリング等¹⁻³⁾を行っているもので、この観測小屋を利用した。この観測小屋から産業道路沿いを西に100mほど行ったところに自排局(池上新田公園前)がある。また、産業道路から直交距離で160m離れた所に中留公園(以降、中留とも呼ぶ。)があり、その一角にも一部期間で観測小屋を設置して測定を行った。なお、2011年に交差点の交通量調査を行ったところ、平日5日間の平均として24時間の総交通量は52,000台、大型車混入率は25%であった。

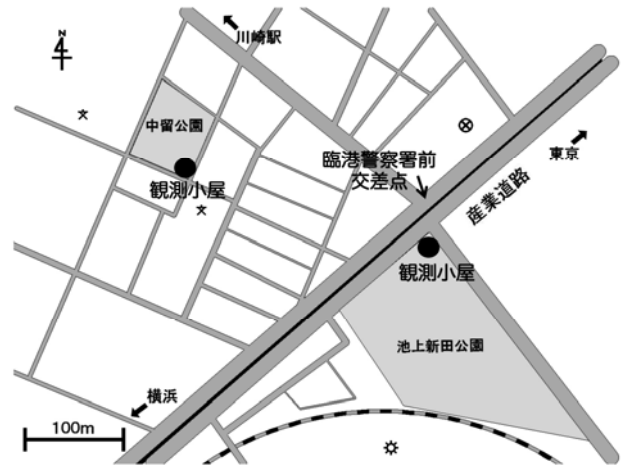


図1 調査区域周辺図

2.2 測定実施項目および解析対象期間

解析した池上新町の観測データは2014/11/1から2015/2/9のデータとした。中留公園の観測は2015/1/7-2/9(集中観測期間)まで行い、その間のデータの解析を行った。粒径別の粒子数は走査型モビリティパーティクルサイザー(Scanning Mobility Particle Sizer: SMPS)および空気力学的粒径分布測定装置(Aerodynamic Particle Sizer: APS)によって測定した。SMPS、APSは3分間で1データを取得した。他の測定項目は1分毎にデータを習得した。これらのデータを1時間平均して解析に用いた。PM_{2.5}の連続測定装置はベータ線吸収方式であり、標準測定法との等価性を有する装置として評価された機種(東亜 DKK、FPM-377B-1)を用いた。その装置は屋外に設置し、SPM インレットを地面から3mの高さになるように設置した。その下流にPM_{2.5}カットのVSCサイクロンを経て測定部に導入した。それ以外の装置への試料空気の導入は、最長2.7mの銅管、タイゴンチューブ、テフロンチューブ等を用い、取り込み口を外に突きだして採気した。同じ測定項目の場合は、池上と中留で同じ材質、管径、長さのものとした。

2.3 粒子の捕集

粒子の捕集は2015/1/19(月)-23(金)に池上新町交差点と中留公園で同時に行った。本研究ではPM_{2.5}の捕集はFRM サンプラー(Thermo社製あるいはR&P社製、Model 2000)を各場所に2台ずつ、計4台用いた。本体は屋外に設置し、SPM インレットを地面から3mの高さになるように設置した。その下流にPM_{2.5}カットのVSCサイクロンを経てフィルターに捕集した。サンプリング開始時刻は11時、終了時刻は次の日の10時半とし、23.5時間、16.7 L min⁻¹で採気した。粒径別試料の採取は、低圧多段分級インパクター(NanoMoudi II、Model 125B、MSP社製)を各場所に2台ずつ、計4台用いて行った。本装置の50%カット径は、10、18、32、56、110、180、290、560、1000、1800、2100、6200、9900 nmであり、バックアップフィルターと合わせて、14粒径区分の試料が捕集できる。1/19の13時に捕集を開始し、1/23の13時に終了した。その間の96時間、10.2 L min⁻¹で採気した。NanoMoudi IIは室内に設置し、銅管(長さ2.6m、内径6mmφ)を用いて屋外大気を吸引し試料を採取した。FRM サンプラーにはテフロンフィルター(47mmφ、TFH-47R、HORIBA)および石英繊維フィルター(47mmφ、Pallflex 2500QAT-UP、Pall)を用いた。NanoMoudi IIのインパクション面の捕集材には金ホイル(47mmφ、厚さ17μm、三菱マテリアル)

およびポリカーボネートフィルター(47 mmφ、Nuclepore Track-Etch Membrane Filtration Products、Whatman)を用い、バックアップフィルターにはそれぞれ石英繊維フィルターおよびテフロンフィルターを用いた。金ホイルはアセトンで洗浄した後、サンプリングに使用した。石英繊維フィルターは、ガス状成分の余分な吸着を避けるため、加熱処理せずそのままサンプリングに用いた。インパクション部やフィルター押さえリング、ノズル部等はサンプリング前に有機溶媒で洗浄した。

2.4 試料の化学分析

PM_{2.5}試料および分級試料の化学分析を行った。テフロン、石英、金ホイルを用いて採取した試料の粒子質量を、サンプリング前後の捕集材の秤量値の差から算出した。秤量は温度 21.5°C、相対湿度 35%に調整されたチャンバー(CHAM-1000、HORIBA)内で、電子天秤(UMX2、Mettler Toledo、最小表示 0.1 μg)を用いて行った。1つのサンプルにつき2回秤量を行い、その平均値を秤量値とした。ただし、2回の秤量値の差が2 μg(テフロン)、4 μg(石英)、0.5 μg(金ホイル)を超えた場合には再度秤量を行い、許容誤差以下となった2つの秤量値を平均した。石英繊維フィルターのサンプルはチャンバー内で24時間以上恒量したが、金ホイルのサンプルは、捕集材自身の吸湿性は無視し得るため、秤量前の恒量は行わなかった。炭素分析は金ホイル、石英繊維フィルター試料で行った。元素状炭素(EC)と有機炭素(OC)の分析は、熱分離・光学補正式炭素分析計(DRI Model 2001 Carbon Analyzer、以下「Carbon Analyzer」)を用いて行った。Carbon Analyzerでは段階的に試料を加熱し、揮発温度の差を利用してECとOCを分離・定量する。分析中に試料の反射光・透過光をモニターすることで、OCの炭化を補正することができるが、金ホイルサンプルに対しては正確な光学補正ができないため補正は行わなかった。分析条件にはIMPROVEプロトコル(OC1: 120°C、OC2: 250°C、OC3: 450°C、OC4: 550°C(以上、He雰囲気)、EC1: 550°C、EC2: 700°C、EC3: 800°C(以上、2%O₂/98%He雰囲気))を用いた。なお、OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4、EC = EC1 + EC2 + EC3、TC = OC + ECとする。NanoMoudi IIのインパクターサンプルは、ブランクを一定にするためまずホイルを28 mmφに打ち抜き、その一部を扇状に切り取り分析し、面積比に基づき各ステージの定量値を算出した。NanoMoudi IIのバックアップフィルターサンプルは、8 mmφに打ち抜き分析し、面積比に基づき定量値を算出した。水溶性のイオン成分はテフロンフィルターおよびポリカーボネートフィルターの試料をイオンクロマトグラフィーにより分析した。元素成分はテフロンフィルターおよびポリカーボネートフィルターの試料をParticle Induced X-ray Emission (PIXE)法により定量した。

3 結果および考察

図2にPM_{2.5}濃度、個数粒径分布(10-500 nm)、NO_x濃度の時系列を示す。本解析期間の池上におけるPM_{2.5}の平均値は15.3 μg m⁻³(集中観測期間15.0 μg m⁻³)であった。中留公園の集中観測期間におけるPM_{2.5}の平均値は11.9 μg m⁻³であった。PM_{2.5}はスパイク状に濃度が高くなる場合が多い。このスパイク状の現象は、池上と中留で同期し、さらに川崎市内の常時監視局や茨城県つくば市の国立環境研究所敷地内でも同期して高いことから、局所的な現象ではなく、広域的な現象と考えられる。沿道におけるNO_xはディーゼル車の排気の指標となる。PM_{2.5}濃度が高い場合にNO_x濃度も高い場合もあるが、必ずしも同期しているわけではない。本解析期間の池上におけるPM_{2.5}とNO_xの相関係数は0.39であった。

本解析期間の池上における粒子個数濃度は3.7×10⁴個 cm⁻³(集中観測期間4.2×10⁴個 cm⁻³)であった。中留公園の集中観測期間における粒子個数濃度は9.8×10³個 cm⁻³であった。朝方7時台に個数濃度が高く、特に粒径20-30 nmの個数が増えている。本解析期間の池上におけるNO_xと個数濃度の相関係数は0.85と高く、沿道環境における個数濃度はディーゼル車の排気の影響を強く受けていると言える。また、PM_{2.5}濃度が低い期間(例えば11/14-15や12/25-27)でも個数濃度が高いことから、個数濃度とPM_{2.5}の挙動は異なることが分かった。PM_{2.5}とSMPSおよびAPSの10-2458 nmの測定値から球形を仮定して計算した粒子体積濃度は、高い相関(池上 $r = 0.89$ 、中留 $r = 0.90$)があり、いずれの地点も

両者の測定値に矛盾がないことが確認できた。また、それらの関係を用いて粒子密度をそれぞれ 1.8、1.1 とすると、粒子体積から算出した質量濃度と PM_{2.5} 濃度が一致した。両地点で粒子密度が大きく異なっている可能性がある。沿道における風向による影響であるが、平均風速が 0.8 m sec⁻¹ と弱く、大部分の時間帯は自然風よりも自動車による攪乱が卓越する条件下であった。粒子個数、ガス濃度は若干道路の風下側になると高い傾向が見られたが、PM_{2.5} は風向と無関係であった。

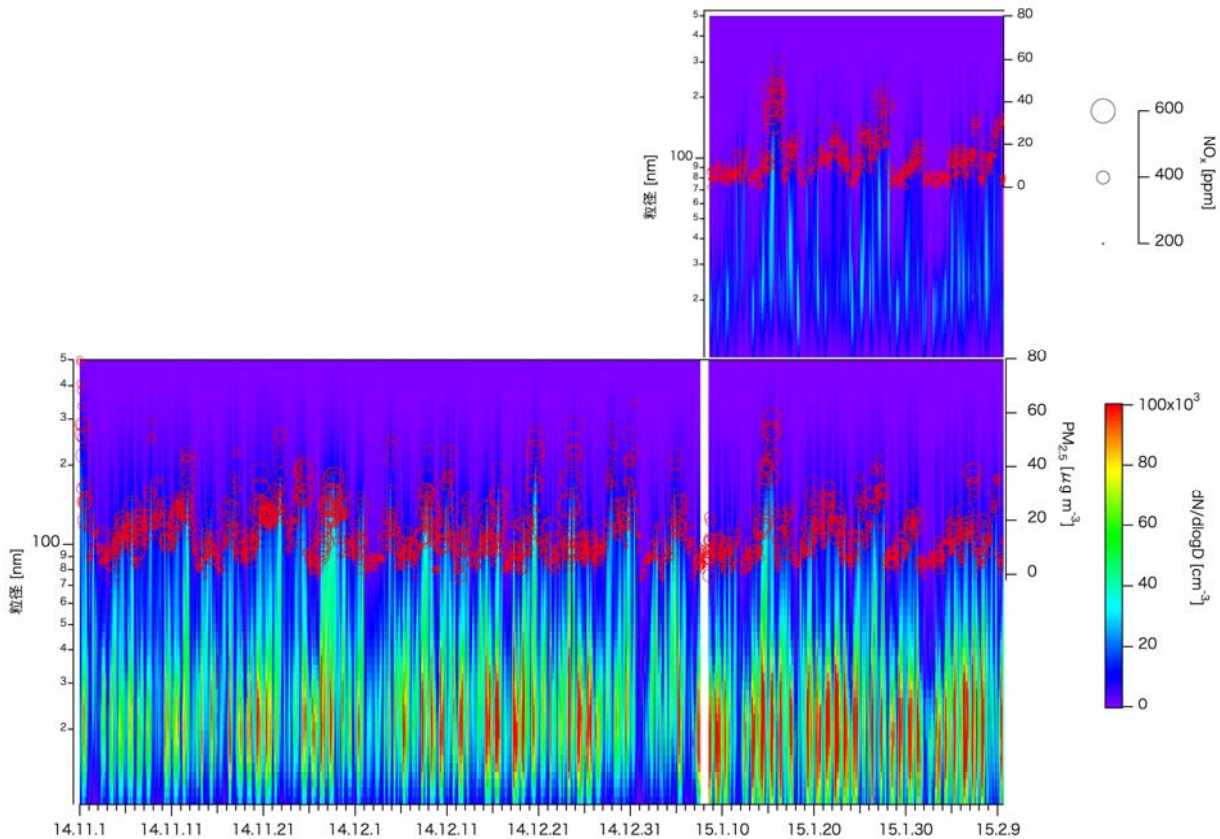


図2 川崎臨港警察署前交差点（下）および中留公園（上）における2014年11月1日から

図3に集中観測期間2015年1月から2月のデータを平均化して得られたPM_{2.5}濃度、NO_x濃度、粒子個数濃度の日内変動を示す。沿道において、高濃度が続く時間帯に相違があるものの、NO_x濃度と粒子個数濃度は似たような変動をしている。粒子個数濃度は8時台前後に最も多く、一旦12時台に少し濃度が高くなるものの、減少していく。NO_xも7—11時台で濃度が高止まりとなり、正午に急に濃度が下がり、その後段階的に減少していく。沿道におけるPM_{2.5}濃度の日内変動はNO_x濃度や粒子個数濃度の日内変動に比べて小さな変動であり、後背地との差が小さかった。10時台と15時台に濃度が比較的高くなり、正午前後では一旦濃度が下がるパターンであった。汚染物質濃度の両地点の差分は自動車の走行に起因する大気中濃度の増加分と考えて良い。NO_x濃度、粒子個数濃度差分の日内変動については、沿道と後背地の濃度差が大きいため、池上における濃度の日内変動のパターンと大きな差はみられない。一方、PM_{2.5}濃度の差分をとると、NO_x濃度や粒子個数濃度の日内変動に近くなった。沿道と後背地で濃度差が小さく、絶対濃度では見えにくかったが、差分をとれば他の汚染物質と同様の日内変動をしていることが明らかになった。一方、2011年2月に川崎臨港警察署前交差点で行われた交通量調査の結果では、総交通量は6時台に急増し、日中は走行量を維持し18時台から減少していた。大型車の走行量は夕方の走行量の減少が総交通量のように明確でないものの、概ね同様な変化である。大型車や全車両の走行量と汚染物質濃度の両地点の差分の日内変動を比較すると、沿道における汚染物質の朝方の差分の増加のパターンは同期している。一方、午後になると走行量は維持されている

が大気中濃度は下がる。両地点の個数濃度差分と NOx 濃度差分の比をとると、ほぼ一定の値となることから、自動車からの総排出量が下がったわけではなく、大気境界層の発達によって大気中濃度が低下したからと考えられる。以上のように、沿道の NOx 濃度、粒子個数濃度、PM_{2.5}濃度の日内変動は自動車排ガスの影響を受け、交通量に影響を受けていることが示唆された。

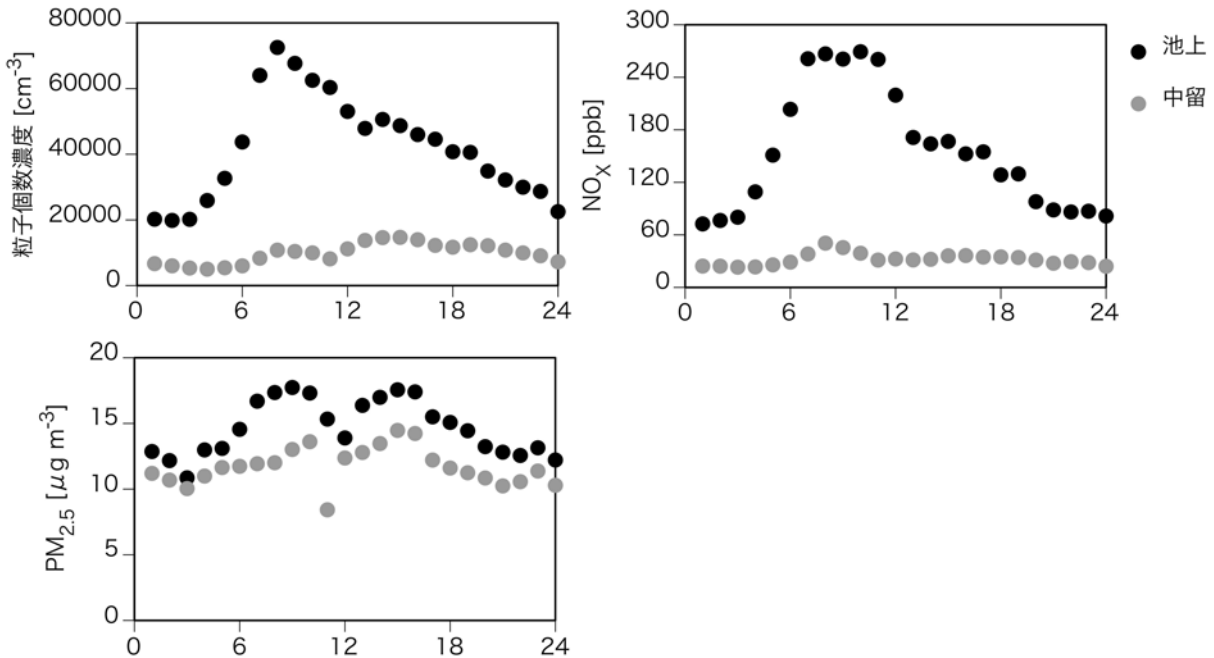


図3 沿道と後背地の濃度の日内変化の平均値 集中観測期間 2015年1月から2月

図4に粒子質量濃度の結果を示す。NanoMoudi IIは4つの粒径区分にまとめて示した。10-56 nm はナノ粒子領域、100-320 nm はディーゼル排気に含まれる微粒子 (DEP)、いわゆるスス粒子が最も含まれている粒径領域であり、微小粒子の小粒径側、560-1800 nm は微小粒子の大粒径側の粒径領域、3200-10000 nm は粗大粒子として区切った。いずれの地点も微小粒子が最も濃度が高く、粗大粒子、ナノ粒子の順であった。FRM サンプラーによる捕集結果はフィルターメディア別に示しているが、テフロンフィルターと石英繊維フィルターの結果はほぼ同等であった。PM_{2.5}の平均濃度は沿道、後背地それぞれ

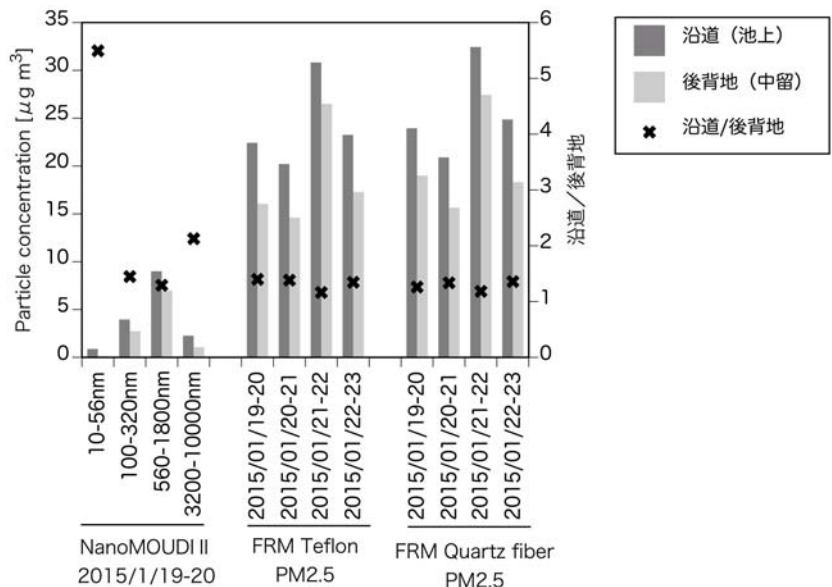


図4 粒子質量濃度および沿道と後背地の比較 2015年1月

24.9 µg m⁻³、19.4 µg m⁻³であり、いずれの試料も環境基準を下回っていた。

沿道(池上)と後背地(中留)の比較をすると、ナノ粒子領域で沿道の濃度が 5.5 倍近く高くなっている。ナノ粒子領

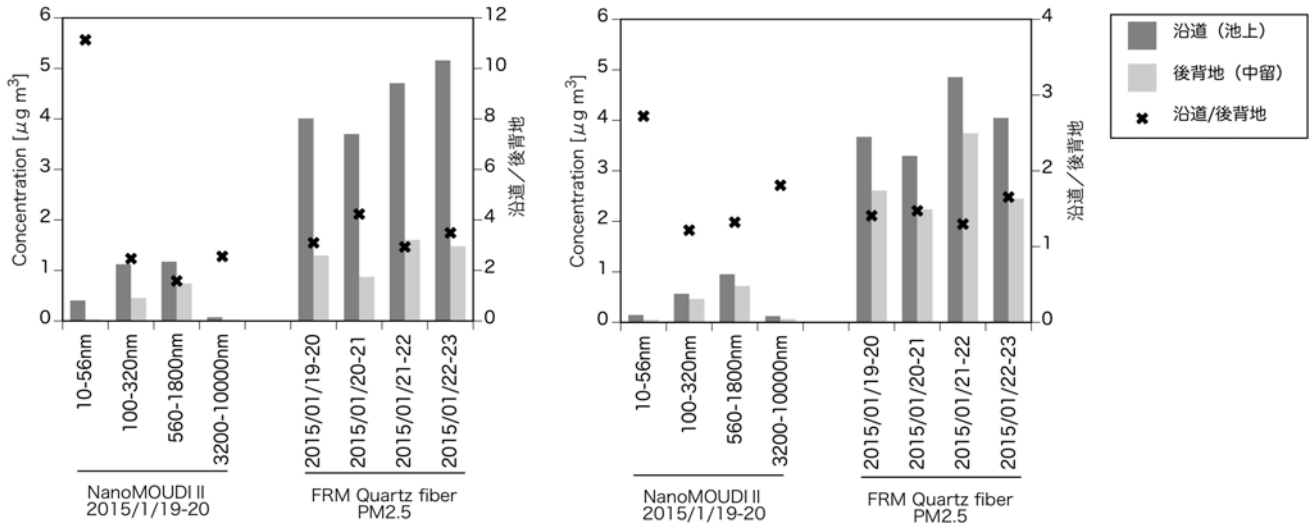


図5 元素状炭素濃度 (左) 有機炭素濃度 (右) および沿道と後背地の比較 2015年1月

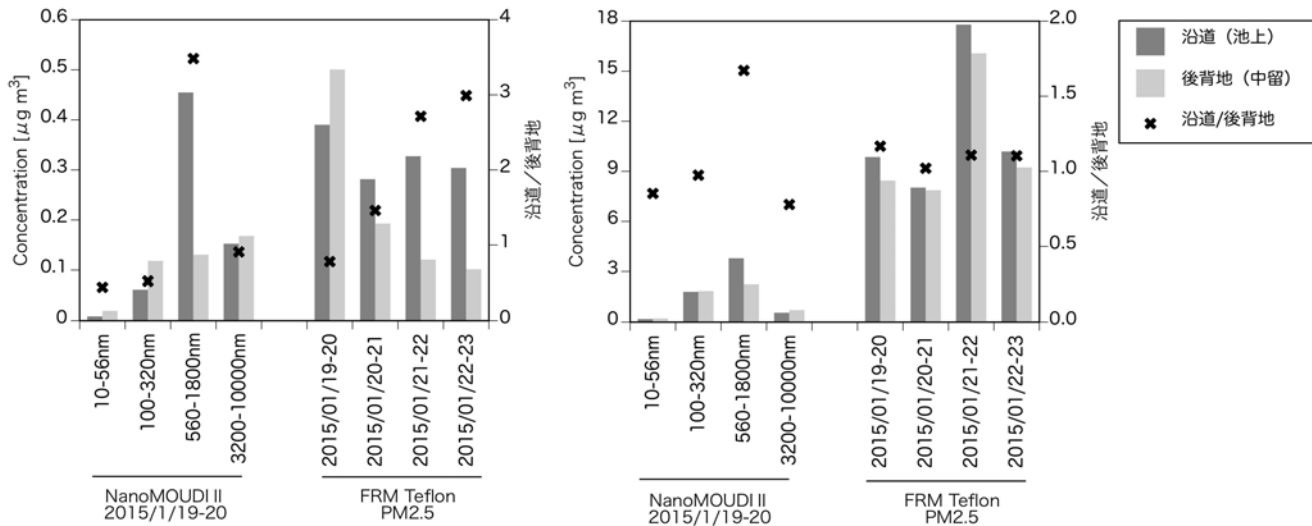


図6 元素濃度 (左) 水溶性イオン成分濃度 (右) および沿道と後背地の比較 2015年1月

域である 20-30 nm の個数濃度が排気と同期していることも考慮すると自動車の排気の影響を受けたと考えられる。ついで粗大粒子が 2.1 倍となっているが、これは道路上の巻き上げ粉じんが原因となっている可能性がある。NanoMoudi II による微小粒子、FRM サンプラーによる PM_{2.5} については 1.4 倍前後であった。DEP に特徴的な粒径領域にも関わらず、ナノ粒子や粗大粒子の粒径区分と比べて濃度比は大きくなかった。これは PM_{2.5} でみるとバックグラウンドの影響があり、自動車排気の影響が見えにくいからと考えられる。図 5 に元素状炭素 (EC)、有機炭素 (OC) の濃度、および沿道と後背地の濃度比を示す。池上における PM_{2.5} 中の EC 濃度と OC 濃度は平均 4.4 µg-C m⁻³、4.0 µg-C m⁻³ であった。一方、中留では、それぞれ 1.3 µg-C m⁻³、2.8 µg-C m⁻³ であった。池上と中留の濃度比についてみると、いずれの粒径区分においても EC が高く、特にナノ粒子領域で 11 倍となっていた。EC は依然としてディーゼル車をはじめとする自動車の排気から排出されていると言え、特にナノ粒子領域で沿道と後背地の濃度差が大きいことが分かった。なお、質量濃度に対する全炭素 (TC) 濃度は、池上、中留それぞれ平均で 33%、20% を占めていた。図 6 に元素濃度および水溶性イオン成分濃度、および沿道と後背地の濃度比を示す。元素およびイオン成分は全ての試料で沿道の方が高濃度というわけではなかった。元素別にみると、粒径 10-56 nm では Cr、Fe、Zn が沿道で 2 倍以上の濃度となっていた。560-1800 nm では、Al、Si、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Sr が沿道で 2 倍以上の濃度となっていた。3200-10000 nm では、Cr、Ti が沿道で 2 倍以上の濃度となっていた。これらの元素は、

PM_{2.5} のいずれの日の試料でも沿道濃度が高い結果となっていた。また、100-320 nm では後背地の方が高濃度となる元素が多かった。この粒径領域はスス粒子の影響が最も大きいものの、元素については影響が見えにくいことが分かった。イオン成分では、アンモニウムイオン、硝酸イオンが PM_{2.5} のいずれの日の試料でもコンスタントに沿道で濃度が高く、特に、100-320 nm、560-1800 nm において顕著に高濃度となる結果であった。2015年8月にも同様の測定を行い、季節による違いを評価する予定である。

謝辞

本研究は環境再生保全機構公害健康被害予防事業に係る調査研究「道路沿道環境における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 及びナノ粒子に及ぼす要因に関する調査研究」(平成26年度～平成28年度)および環境省委託業務「自動車から排出される粒子状物質の粒子数等排出特性実態調査」(平成26年度)の支援を受けて行われた。APSの代替器を東京ダイレックおよび電力中央研究所田中伸幸氏に貸与していただいた。また NanoMoudi II の一台は日本カノマックスに貸与していただいた。調査には、国立環境研究所の井原昌代氏、千葉真紀氏、菅谷裕氏、掘場テクノサービス藤井剛氏、今野秀徳氏の協力をいただいた。ここに謝意を示す。

参考文献

- 1) Hasegawa, S., Hirabayashi, M., Kobayashi, S., Moriguchi, Y., Kondo, Y., Tanabe, K., & Wakamatsu, S. (2004). Size distribution and characterization of ultrafine particles in roadside atmosphere. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 39, 2671-2690.
- 2) Fushimi, A., Hasegawa, S., Takahashi, K., Fujitani, Y., Tanabe, K., & Kobayashi, S. (2008). Atmospheric fate of nuclei-mode particles estimated from the number concentrations and chemical composition of particles measured at roadside and background sites. *Atmospheric Environment*, 42, 949-959.
- 3) Fujitani, Y., Kumar, P., Tamura, K., Fushimi, A., Hasegawa, S., Takahashi, K., Tanabe, K., Kobayashi, S., & Hirano, S. (2012). Seasonal differences of the atmospheric particle size distribution in a metropolitan area in Japan. *Science of the Total Environment*, 437, 339-347.

Study on the factors of fine particulate matter (PM_{2.5}) and nanoparticles in the roadside environment

Y. Fujitani¹, K. Saitoh^{1,2}, Y. Kondo¹, A. Fushimi¹, K. Takahashi³, H. Yamada⁴,
H. Yokota⁵, K. Tanabe¹, S. Kobayashi¹ and K. Sera⁶

¹Environmental National Institute for Environmental Studies
16-2 Onogawa, Tsukuba 305-8506, Japan

²Environmental Science Analysis & Research Laboratory
1-500-82 Matsuo-yosegi, Hachimantai, Iwate 028-7302, Japan

³Japan Environmental Sanitation Center
10-6 Yotsuyakami-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki 210-0828, Japan

⁴National Traffic Safety and Environment Laboratory
7-42-27 Jindaiji-Higashimachi, Chofu, Tokyo 182-0012, Japan

⁵Japan Society for Atmospheric Environment
1-29-8 Shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 160-0022, Japan

⁶Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

Abstract

This study (2014-2016) is planned to estimate the contribution of traffic source to the atmospheric PM_{2.5} at the roadside environment determined by two methods. First, size-resolved sampling is simultaneously conducted at roadside and background sites around the Rinko-keisatsusyo-mae traffic intersection in Kawasaki city, and chemical analysis is conducted and results are compared between two sites. Second, reanalysis of data of the nanoparticle monitoring at this traffic intersection conducted by the Ministry of the environment and the National Institute of Environmental Studies since 2004.

Observation in the roadside and background sites were simultaneously conducted in January to February 2015. The intraday variations of particle number concentrations, NO_x, and PM_{2.5} showed peaks in the morning and these peaks correspond to increase of the traffic volume. PM_{2.5} and size-resolved samples were also collected using low volume samplers and low pressure

cascade impactors at both sites. The samples were analyzed for mass, elemental carbon (EC), organic carbon (OC), water-soluble ionic components, and metals. The average $PM_{2.5}$ were $24.9 \mu\text{g m}^{-3}$ and $19.4 \mu\text{g m}^{-3}$ in roadside and background site, respectively. Although they were lower than environment standard value, the roadside concentrations were higher which may be due to impact of traffic. Comparing between roadside and background sites show EC was the most enrichment chemical component among other chemical species, especially in particle size of 10-56 nm. In this size range, the concentration of EC was 11 times higher in the roadside compare to background site. Also, concentrations of OC, Cr, Fe, and Zn in this size range were more than double in roadside site compare to background site. Their concentrations in roadside $PM_{2.5}$ were also higher than those in background site. These chemical species may be emitted from automobile exhausts and non-tail pipe emissions such as road dust. This study found the traffic is still influence on $PM_{2.5}$ and nanoparticle in roadside atmospheric environment.