

道路沿道における微小粒子中元素の挙動と粒径別特徴

長谷川就一¹⁾，若松伸司^{1,4)}，斉藤勝美²⁾，小林伸治¹⁾

田邊 潔¹⁾，伏見暁洋¹⁾，世良耕一郎³⁾

¹⁾ 国立環境研究所

305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2

²⁾ 秋田県健康環境センター

010-0874 秋田県秋田市千秋久保田町 6-6

³⁾ 岩手医科大学サイクロトロンセンター

020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

⁴⁾ (現所属) 愛媛大学農学部

790-8566 愛媛県松山市樽味 3 丁目 5-7

1. はじめに

日本の都市部における大気中浮遊粒子状物質(Suspended Particulate Matter; SPM)は、いまなお環境基準を十分達成おらず、都市大気汚染の主要な問題の1つとして残されている。特に、交通量の多い幹線道路近傍では、自動車排ガス由来と考えられる高濃度の SPM が観測されている。自動車排ガス由来の粒子状物質は、質量ベースでは主にサブミクロン領域の微小粒子に多く存在しているが、この領域では自動車排ガス以外にも、工場排煙等の固定発生源由来や光化学反応などによる二次生成由来の粒子も含まれていることから、化学組成や汚染メカニズムは複雑である。一方、近年、50nm 程度より小さい、いわゆるナノ粒子が幹線道路沿道では個数ベースで非常に高濃度に存在していることが明らかとなっており¹⁻³⁾、健康影響の面から自動車排ガス由来のナノ粒子に関心が寄せられている。

そこで本研究では、道路沿道における微小粒子観測の一環として、微小粒子中に含まれる元素の時間的挙動と粒径別特徴を把握するため、道路沿道において 2.5 μm 以下の粒子 (PM_{2.5}) を 1 時間間隔で捕集し、PIXE を用いて多元素同時分析をおこなった。さらに、低圧カスケードインパクターで粗大粒子からナノ粒子までを分級捕集した粒子を対象として、同様に PIXE を用いて多元素同時分析をおこなった。

2. 方法

2. 1 観測・試料採取

微小粒子の観測は、川崎市川崎区池上町の池上新町交差点 (以下、川崎) と、東京都千代田区北の丸公園

の北の丸大気常時監視測定局（以下、北の丸）でおこなった（図1）。川崎では、産業道路の交通量が非常に多く、また、交差する道路は南東方面にある沿岸工場地帯に通じているため、産業道路横浜方面からこの道路へ右折、およびこの道路から産業道路横浜方面へ左折する大型車が多い。このため、走行状態は、減速・停止、発進・加速、定常走行が混在している。一方、北の丸は、首都高速道路沿いに位置しており、走行状態は渋滞時を除けば定常走行である。



図1 観測地点 (左) 川崎, (右) 北の丸

試料採取には2つの方法を用いた。1つは、PM_{2.5}インパクター付きベータ線吸収式PM計（堀場製作所, APDA-361）を用いて、超薄膜のテープ状PTFEフィルター（堀場製作所, TFH-01）上に1時間ごとのPM_{2.5}スポット試料を採取した。また、低圧多段分級インパクター（DEKATI, LPI）を用いて、25mmφのポリカーボネートフィルター（Nuclepore, pore size 0.03 μm）上に粒径別試料を24時間採取した。PMは、12段のインパクターにより6.7μmから0.028μmまで分級される。試料採取は、2003年10月以降、冬季および夏季に集中的に実施してきたが、ここでは2003年11月の結果を示す。なお、両地点では、Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)による粒子の個数濃度および粒径分布、汚染物質濃度（NO_x, SPM）、および気象要素（気温、相対湿度、風向、風速）を常時測定している。

2. 2 PIXE分析

PM_{2.5}スポット試料の元素分析は、(社)日本アイソトープ協会仁科サイクロトロンセンター(NMCC)のPIXE装置でおこなった。PIXE分析の照射試料は、テープ状PTFEフィルターに1時間毎に捕集されたスポット試料をステンレス製のハサミで切り離し、スポット試料の半分をマイラー製のターゲットフレームに貼り付けて作成した。PIXE分析では、スモールサイズのサイクロトロンからの2.9MeV陽子を真空チャンバー内で照射試料に照射し、これにより発生した特性X線を軽元素用と重元素用の2台のシリコンリチウム半導体検出器で同時に測定した。検出した特性X線は波高分析器でエネルギーを分別してパーソナルコンピュータに取り込み、特性X線スペクトルから検出元素の特性X線のピーク面積を解析するにはSeraら⁴⁾が開発した解析プログラムSAPIXを用いた。検出元素のピーク面積から定量値（ng/cm²）を求める際はNuclepore-Br法⁵⁾によった。なお、照射試料に照射した2.9MeV陽子のサイズは3mmφである。

粒径別試料の元素分析は、PM_{2.5}の元素分析と同じく、NMCCのPIXE装置でおこなった。LPIで捕集された粒径別試料は、フィルター表面に多点スポット状に捕集されるため、PIXE分析の照射試料はフィルターから数スポットをステンレス製のハサミで切り離し、これをポリプロピレン製のバックリング膜を貼り付けたマイラー製のターゲットフレームに載せ、10%コロジオン液で固定して作成した。PIXE分析の条件はPM_{2.5}の分析と同じであるが、照射試料のPM中元素の全量を測定するために、6mmφサイズの2.9MeV陽子を照射試料に照射した。特性X線のピーク面積の解析、定量法はPM_{2.5}の分析と同じであるが、定量値は絶対量（ng）で求められる。

3. 個数濃度および粒径分布の挙動

SMPS によって測定された個数濃度と粒径分布の概要を述べる。個数濃度を曜日別に見ると、平日 > 土曜日 > 日曜日・休日となった。これは、観測地点直近の平日と日曜日の日中 12 時間の交通量を比較すると、トラックやバスが日曜日に激減していることから、個数濃度にはディーゼル車が大きく寄与していると考えられる。一方、粒径分布について平均的に見ると、20nm 付近に明確なピークがあり、また、それに比べて個数濃度が低いので明確には現れていないが、60~80nm 付近にも第 2 のピークが存在した。このような分布の形状は、曜日にかかわらず同様であった。

個数濃度の経時変化を見ると、その変動パターンは NO, NO_x, SPM と同様に、朝のラッシュアワー時に高濃度となった。これはトラック・バスの交通量の増加と一致していた。粒径 50nm 以下の粒子の個数濃度と、NO, NO₂, SPM との関係を見ると、個数濃度は特に NO と強い相関があることから、ディーゼル車の排気ガスの影響が示唆される。ただし、トラック・バスの交通量は午後にかけて横ばい傾向にもかかわらず、個数濃度は低下する。これは、風速の上昇および混合層高度の上昇にともなう拡散によるものと推測される。

4. PM_{2.5} の時間的変動

川崎における 2003 年 11 月 19 日 16 時~21 日 17 時までの 1 時間ごとの 50 試料について分析した結果を示す。NMCC の PIXE 装置では Na~U まで検出可能であるが、PM_{2.5} スポット試料からは Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Sr, Y, Nb, Mo および Pb の 22 元素が定量され、主要元素は Na, Al, Si, S, K, Ca, Fe および Zn の 8 元素であった。なお、使用したテープ状 PTTE フィルターには、酸化チタンが%オーダーで含まれているため、Ti と V, Cr の定量はできない。

図 2 に主要元素等と PM_{2.5} の時刻別濃度の変化を示す。PIXE 法で定量した元素の合計値の時刻別濃度パターンと類似している元素は Ca, S および Fe で、S は元素合計値の約半分を占めている。Zn の時刻別濃度パターンは Cl と K の濃度パターンと、Pb の時刻別濃度パターンは Na の濃度パターンと類似している。Al と Si の時刻別濃度パターンは異なっており、これらの濃度パターンは S, Zn, Pb の濃度パターンとも類似していない。

ベータ線吸収によって測定された PM_{2.5} の時刻別濃度パターンは元素の濃度パターンと異なっており、特に 19 日 16~24 時と 21 日 10~17 時が顕著である。PM_{2.5} に占める元素の割合は 3~15% と少なく、PM_{2.5} の時間変動を検討するには PM_{2.5} の主体成分である元素状炭素・有機炭素とイオン種成分の 1 時間データと合わせて行う必要がある。また、元素、元素状炭素、有機炭素、イオン種成分の 1 時間データを因子分析することにより池上交差点で PM_{2.5} を支配している発生源およびその寄与割合を推定できると考えられる。

5. 微小粒子の粒径別特徴

川崎において 2003 年 11 月 19 日 15 時~20 日 15 時、2003 年 11 月 20 日 17 時~21 日 17 時に LPI によって採取した試料について述べる。図 3 には 19~20 日の試料に関する粒径別濃度、図 4 にその粒径別組成を示す。2 つの粒径別試料からは、Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Br, Sr, Y, Zr, Hg および Pb の 26 元素が定量され、主要元素は Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe および Zn の 11 元素であった。各粒径における PM 総質量濃度に占める元素の合計質量濃度の割合は、粗大領域 (1.6μm 以上) 及びナノ領域 (0.056μm 以下) で相対的に高くなっている。粗大領域では Al, Si, Ca, Fe が多く存在していることから、粗大粒子は土壌起源と推測される。また、サブミクロン領域では、PM 総質量濃度に占める元素の合計質量濃度の割合は相対的に低いものの S が高くなっており、SO₄²⁻起源と推測される。これは、PM_{2.5} において定量された元素の主要成分が S であったことと矛盾しない。一方、ナノ領域では、Na, Mg, S の 3 元素が全体の 90% 以上を占めているが、Cr, Ni, Cu, Ga, Br, Pb などの元素も検

出されている。この領域に含まれる有機化合物は、自動車のエンジン潤滑油に類似していることが示されている⁶⁾。ここでも、自動車の潤滑油に含まれる可能性のある元素が複数検出されており、沿道におけるナノ粒子に対して自動車の潤滑油の影響があることが示唆された。しかし、こうしたナノ領域の有機化合物や元素が排気管から沿道大気の間でどのように生成するのか、まだ明らかではない。このため、個々の粒子の形態や組成などの物理的・化学的性状についても調べていくことが課題である。

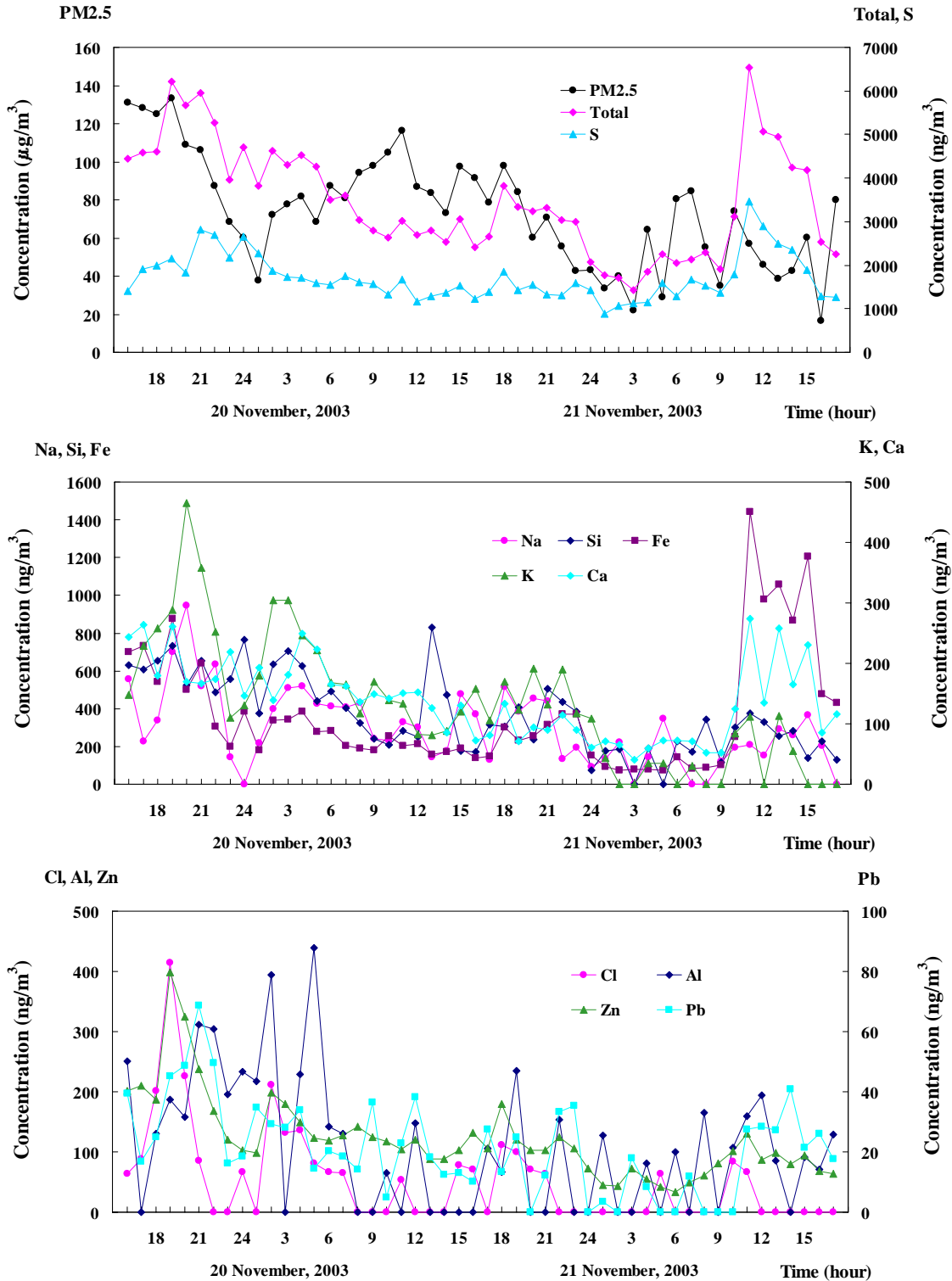


図2 PM_{2.5}濃度, 元素濃度の合計値, 各元素濃度の経時変化

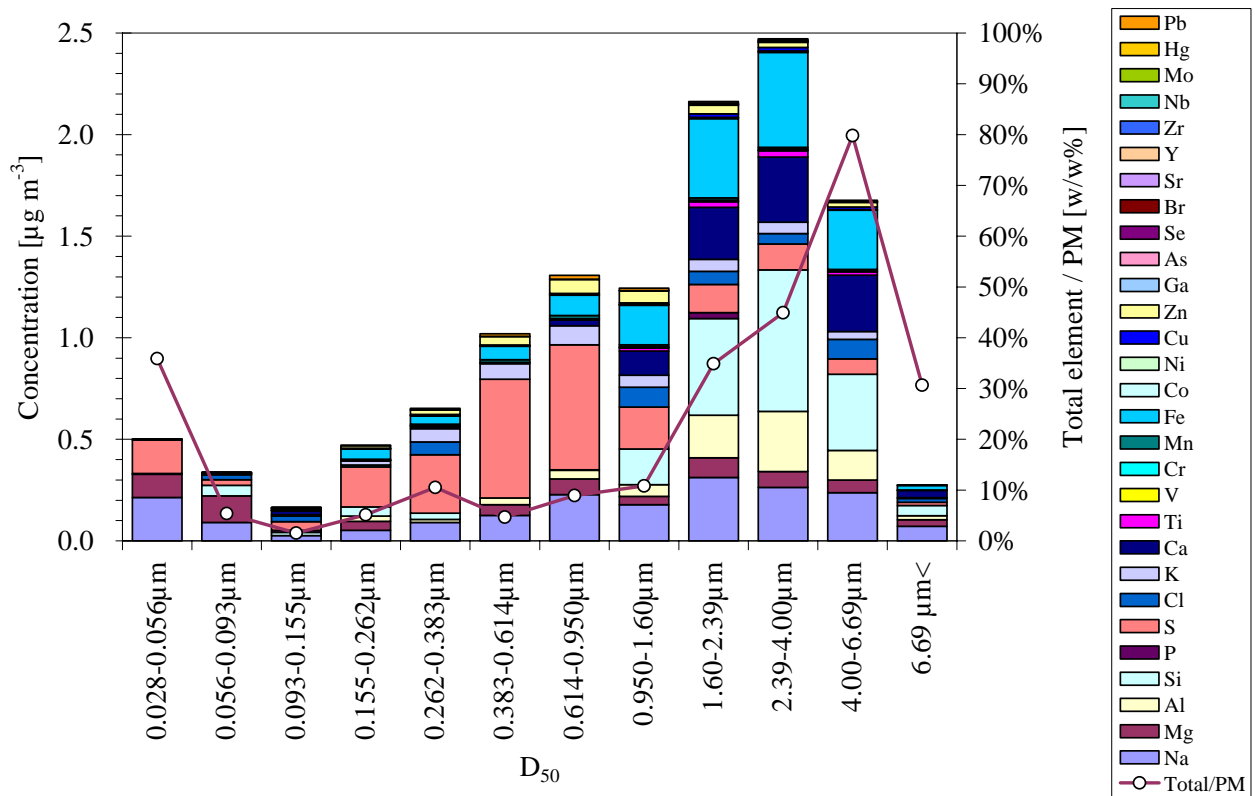


図3 2003年11月19日15時~20日15時に川崎で採取されたPM中元素の粒径別濃度および各粒径におけるPM総質量濃度に占める元素の合計質量濃度の割合

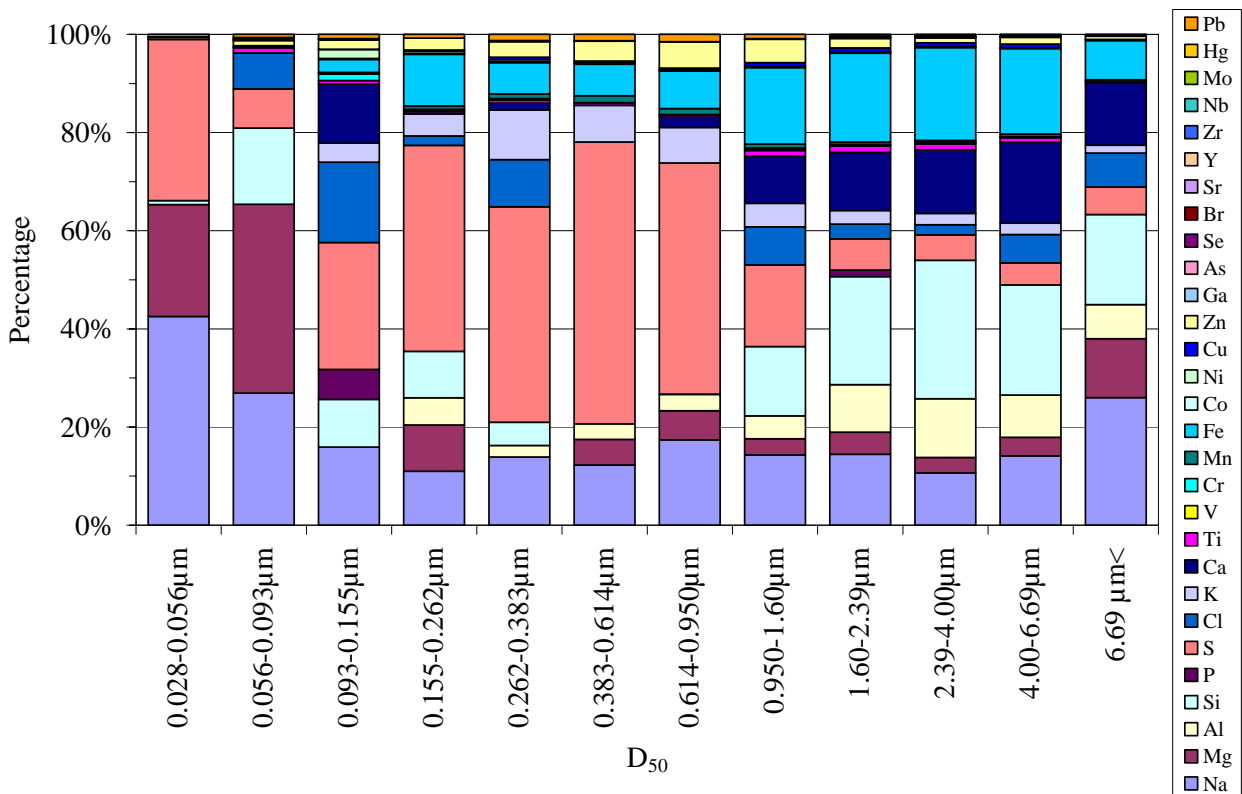


図4 2003年11月19日15時~20日15時に川崎で採取されたPM中元素の粒径別組成

参考文献

- 1) S. Hasegawa, M. Hirabayashi, S. Kobayashi, Y. Moriguchi, Y. Kondo, K. Tanabe, S. Wakamatsu: Size Distribution and Characterization of Ultrafine Particles in Roadside Atmosphere. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, Vol.A39, No.10, 2671-2690 (2004).
- 2) Y. Kondo, S. Kobayashi, K. Tanabe, S. Hasegawa, Y. Moriguchi, S. Wakamatsu : Comparison of Size Distributions of Ultra Fine Particles in Roadside Atmosphere and Diesel Exhaust. 2003 JSAE/SAE International Spring Fuels & Lubricants Meeting, Yokohama, Japan (2003).
- 3) 小林伸治, 近藤美則, 田邊潔, 長谷川就一, 森口祐一, 若松伸司: 自動車から排出される微小粒子の排出特性 - 排気中および道路沿道大気中における粒径分布の比較 -, 自動車技術会論文集, Vol.35, No.3, 71-76 (2004).
- 4) K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Hutatukawa, Y. Saitoh, S. Suzuki, H. Orihara: Bio-PIXE at the Takizawa facility (Bio-PIXE with a baby cyclotron), *International Journal of PIXE*, 2, 325-330 (1992).
- 5) K. Sera, S. Futatsugawa and K. Saitoh: Method of quantitative analysis making use of bromine in a Nuclepore filter, *International Journal of PIXE*, 7, 71-85 (1997).
- 6) A. Fushimi, S. Hasegawa, Y. Fujitani, K. Tanabe and S. Kobayashi: Organic composition of nanoparticles in roadside atmosphere in Japan, *European Aerosol Conference 2005*, Ghent, Belgium (2005).

Behavior and size-resolved characteristics of elements in fine particles in roadside atmosphere

Shuichi Hasegawa¹⁾, Shinji Wakamatsu^{1, 4)}, Katsumi Saitoh²⁾, Shinji Kobayashi¹⁾,
Kiyoshi Tanabe¹⁾, Akihiro Fushimi¹⁾ and Koichiro Sera³⁾

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

²⁾Akita Prefectural Research Center for Public Health and Environment
6-6 Senshu-Kubota, Akita, Akita 010-0874, Japan

³⁾Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

⁴⁾(Present address) Faculty of Agriculture, Ehime University
3-5-7 Tarumi, Matsuyama, Ehime 790-8566, Japan

Abstract

Atmospheric fine particles are of concern due to their potential to affect human health. Recently, it has been revealed that high concentrations of nanoparticles existed in diesel exhaust and roadside atmosphere. However, their chemical composition and the emission sources are not fully understood. In this study, time variation of elements in PM_{2.5} and elemental composition of size-resolved (nano- to micro-scale) particles at roadside were investigated respectively. Observation sites were located at Ikegami-Shincho Crossing in Kawasaki City, and Kitanomaru atmospheric pollution monitoring station in Tokyo. PM_{2.5} samples were collected on thin PTFE filters by a beta-ray attenuation PM mass monitor every hour. Size-resolved particles were collected on poly-carbonate filters by a cascade low-pressure impactor (LPI) for 24 hours. Elements were analyzed by Proton Induced X-ray Emission (PIXE) method at NMCC.

Na, Al, Si, S, K, Ca, Fe and Zn were the major elements in PM_{2.5} samples. S accounted for a half of mass concentration of total element. Mass concentrations of total element were 3-15% in PM_{2.5}, and temporal variations of element did not correspond with that of PM_{2.5}. Na, Mg, S were major elements in the particles of 0.028-0.056 μm, and Cr, Ni, Cu, Ga, Br, and Pb were also detected. Some of these elements might be contained by lubricating oil of automobiles. This result supports the existing knowledge that nuclei mode particles contained high amount of volatile compounds.