都内の微小粒子($PM_{2.1}$)の発生源寄与濃度の推移について

（浮遊粒子状物質合同調査の結果（1989-2007年）から）

秋山 薫　吉岡 秀俊　上野 広行　石井 康一郎
鎌滝裕輝*　飯村文成*
（*東京都環境局環境改善部）

１　はじめに

南関東の一都三県（東京都、神奈川県、埼玉県及び千葉県）において浮遊粒子状物質の環境基準達成率が芳しくない状況にあった1981年に、この地域内の政令指定都市（横浜市及び川崎市）も加えた６研究機関の浮遊粒子状物質関連担当者が一都三県公害防止協議会のもとに、この状況を改善する目的で浮遊粒子状物質合同調査を開始した。合同調査開始当初は、各研究機関の浮遊粒子状物質担当者間の浮遊粒子状物質等に係わる情報交換と併せて、広域的な浮遊粒子状物質の汚染実態の把握及び汚染機構の解明に資するための基礎的な情報を集積することを目的として実施された。その後、合同調査は夏期と冬期の２季節に拡大され、加えて浮遊粒子状物質の発生源寄与の推定、及び二次生成粒子の生成機構の解明に資することなどが目的に加えられた。この合同調査は、PM2.5を対象として現在実施している調査に変わる2007年まで継続して続けられた。この間に、浮遊粒子状物質の合同調査に係わる実施団体は、2000年には一都三県公害防止協議会から関東地方環境対策推進本部大気環境部会に変わり、これに合わせて、これまでの研究機関の浮遊粒子状物質担当者に加えて行政部署の担当者も加わり、組織も拡大されて来た。

この合同調査への参加自治体も当初の南関東地域の一都三県二市から徐々に拡大し、浮遊粒子状物質を対象とした合同調査が終了する2007年までには、北関東地域（群馬県、栃木県及び茨城県）に加えて、山梨県、長野県及び静岡県の、いわゆる甲信静地域も参加していた。また、合同調査に参加している県内の政令指定都市（千葉市、さいたま市及び静岡市）も合同調査に加わっている。

東京都の東京都環境科学研究所は当初からこの浮遊粒子状物質合同調査に参加し、都内における調査を実施してきた。都内の調査地点は、湾岸部に位置する江東区新砂（東京都環境科学研究所）、郊外にあたる多摩市愛宕（多摩測定局）及び山間部の奥多摩町小河内（小河内貯水池管理事務所）の３地点である。

ここでは、浮遊粒子状物質合同調査の調査方法がほぼ固まった1989年から浮遊粒子状物質に関する調査が終了する2007年までの調査結果を基に、浮遊粒子状物質のうち、人への健康影響がより大きいと言われている、いわゆる微小粒子（中央粒径が2.1μm以下の粒子）について検討対象とした。この19年間の調査期間には、微小粒子は後述のように徐々に濃度が低下している。

そこで、この微小粒子について発生源対策の効果の検証と新たな課題である$PM_{2.5}$の低減対策に資するために、リセプターモデルの一つであるCMB法で都内３調査地点における発生源寄与等を推定した。なお、各年の調査期間が４日間と短いこともあり、調査年により寄与濃度の推定値に変動が認められるが、寄与濃度の推移の検討には概ねの傾向は把握されていると考え、これらの結果から発生源寄与濃度と寄与割合の特徴と19年間の推移について検討し、幾つかの知見を得たので報告する。

２　調査方法

(1) 捕集方法

浮遊粒子状物質の捕集は、アンダーセンローボリウムサンプラーで行った。その際、中央粒径が2.1μm以下の微小粒子と、2.1μm以上11μm以下の粗大粒子とに分けて捕集した。また、捕集にあたっては、アンダーセンローボリウムサンプラーを２台用意し、一方には石英繊維ろ紙を、他方にはポリフロン繊維ろ紙を装着して同時捕集した。

捕集期間は、概ね夏期が７月の終わりから８月初めにかけての、冬期が11月の終わりから12月初めにかけての、それぞれ月曜日から金曜日の、平日の４日間である。こ

の期間は、夏期は二次生成の起こりやすい、冬期は高濃度日の出現しやすい時期にあたる。

(2) 分析方法

① 炭素成分

有機炭素と元素状炭素の分析は、先に示した石英繊維ろ紙について熱分離法で分析した。両成分の分離温度は600℃であり、ヘリウム気流中でこの温度までに生成した二酸化炭素相当分を有機炭素とし、その後酸素を加えて800℃以上で生成する二酸化炭素分を元素状炭素と見做した。なお、当初の1989年と1990年は同じくヘリウム気流中ながら熱分離温度は550℃で行い、同様に1991年から1994年にかけては、熱分離温度は800℃で実施している。

② 水溶性成分

水溶性成分としては、Cl^-、NO_3^-及びSO_4^{2-}の陰イオン成分、Na^+、K^+、Mg^+、Ca^+及び$NH4^+$の陽イオン成分を分析対象とした。これら水溶性成分の分析は、ポリフロン繊維ろ紙について純水に微量のエタノールを加えて超音波抽出し、ろ液をイオンクロマトグラフ法で行った。なお、当初の1989年と1990年については、Na+、K+、Mg+及びCa+は原子吸光光度法で、NH4+はインドフェノール法で測定している。

③ 金属成分

金属成分としては、V、Al、Mn、Cl、Na、Ca、Cu、Br、Ti及びMgを分析対象とした。これら金属成分の分析は、ポリフロン繊維ろ紙について中性子放射化分析法で行った。なお、Cu、Br、Ti及びMgについては、分析対象としていない年もある。

(3) 使用データ

発生源寄与濃度の推定にあたって使用したデータは、公表済みの、1989年から2007年までの各年度の浮遊粒子状物質合同調査報告書[1)]に拠った。

CMB法の計算では、報告書の値の有効数字の桁数などはそのままの値を用いた。ただし、検出下限値以下の値はその下限値の1/2の値を用いた。なお、数値の読み取れない、例えば、＜0.00　のような表示は、計算の上では0として取り扱った。また、明らかに間違いと思われる個所、例えば、小数点と思われる個所がカンマとなっている場合には小数点として数値を読み取った。

(4) 発生源寄与の推定方法

発生源寄与の推定は、リセプターモデルの一つであるCMB法で行った。CMB法の計算にあたっては表１の発生源プロファイル[2)]を用いて、線形計画法（６発生源、７項目及び([質量濃度]-[無機二次生成粒子濃度])）で行った。ここで、([質量濃度]-[無機二次生成粒子濃度])を加えたのは、算定された各発生源寄与濃度と無機二次生成粒子濃度との和が質量濃度を超えないように推定するためである。また、ここで言う無機二次生成粒子濃度とは、塩素イオン（Cl^-）、硝酸イオン（NO_3^-）、硫酸イオン（SO_4^{2-}）及びアンモニウムイオン（$NH4^+$）の各実測濃度の和を表している。なお、1989年から2007年までの19年間には人為起源の発生源では発生源プロファイルは変化していると考えられるが、ここでは発生源寄与の推定は各年とも、表１の発生源プロファイルを用いている。

表１　発生源プロファイル（%）

	自動車	重油燃焼	廃棄物焼却	鉄鋼工業	道路粉塵	海塩
元素状炭素	49.4	30	5	0.5	1.28	0.0000028
バナジウム	0.000725	0.638	0.0027	0.0125	0.0108	0.0000058
カリウム	0.0197	0.085	20	1.32	1.27	1.1
マンガン	0.00193	0.012	0.033	2.2	0.106	0.0000058
アルミニウム	0.157	0.21	0.42	0.999	6.11	0.000029
カルシウム	0.146	0.085	1.1	4.51	5.52	1.17
ナトリウム	0.00764	1	12	1.36	1.25	30.4
有機炭素	24.7	0	0	0	6.9	0

３　結果

(1)　浮遊粒子状物質中の微小粒子濃度の推移

発生源寄与濃度の推定対象とした、都内３地点の浮遊

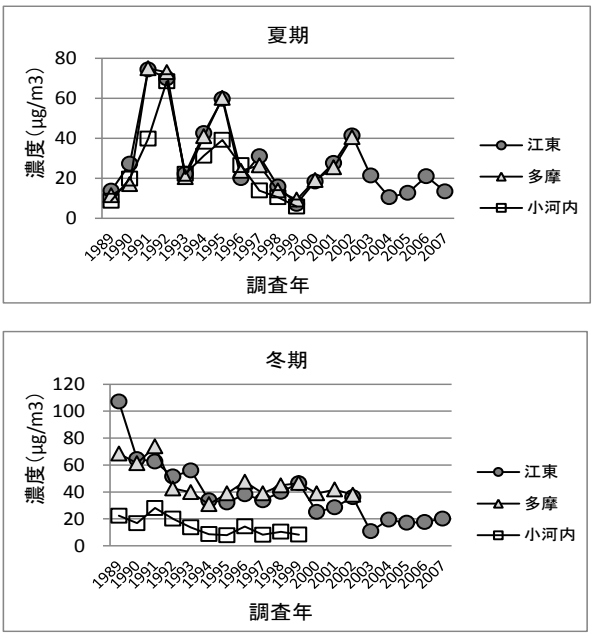

図１　浮遊粒子状物質中の微小粒子の濃度推移

粒子状物質中の微小粒子の濃度推移を図１に示した。調査年による濃度変化も大きいが、夏期及び冬期とも、また調査した３地点の都市部、郊外及び山間部とも、微小粒子の濃度は低下傾向にあった。

(2)　自動車寄与の推移

①　寄与濃度

浮遊粒子状物質中の微小粒子の自動車寄与濃度の推移を図２に示した。都内3地点における自動車寄与濃度は夏期、冬期とも低下傾向にあった。山間部の小河内では冬期の場合、江東及び多摩に比べて低濃度であった。江東では、自動車の寄与濃度はこの19年間で1/3程度に低下している。

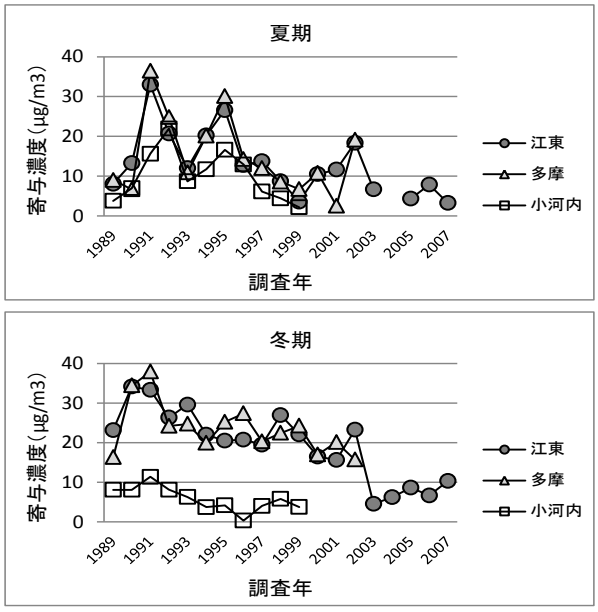

図２　微小粒子の自動車寄与濃度の推移

②　寄与割合

都内３地点における浮遊粒子状物質中の微小粒子の自動車寄与割合の推移を図３に示した。自動車寄与割合に大きな変化は見られないが、江東の場合、2000年以降は若干ながら減少する傾向が見て取れる。

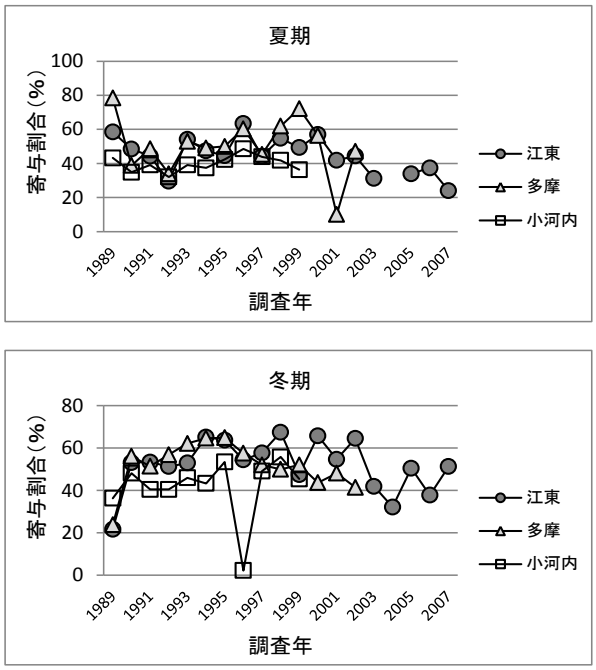

図３　微小粒子の自動車寄与割合の推移

(3)　重油燃焼寄与の推移

①　寄与濃度

微小粒子の重油燃焼寄与濃度の推移を図４に示した。都内3地点の重油燃焼寄与濃度は、この19年間では低下傾向にあることが窺える。東京湾の湾岸部に位置し、重油燃焼施設等の発生源の近い江東の場合には、重油燃焼寄与濃度は自動車寄与濃度と同様にこの19年間で1/3程度に低下している。

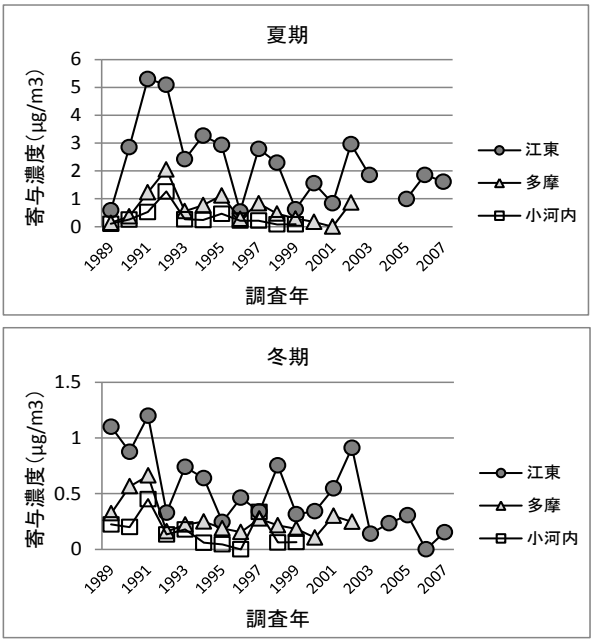

図４　微小粒子の重油燃焼寄与濃度の推移

②　寄与割合

微小粒子の重油燃焼寄与割合の推移を図５に示した。この発生源の寄与割合は調査年による変化が大きいが、都内3地点とも、夏期の場合はこの19年間で重油燃焼寄与割合は余り変わっていないように見える。しかし、冬期の江東の場合は、ここ5､6年では減少傾向にあることが窺われる。

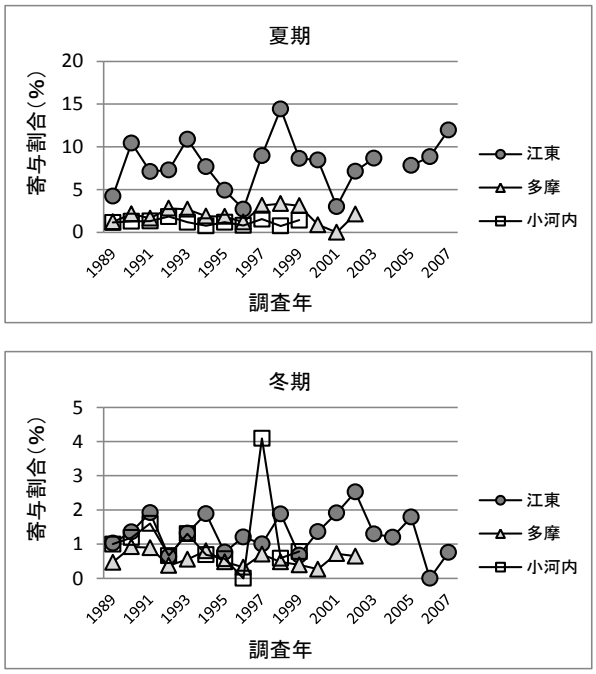

図５　微小粒子の重油燃焼寄与割合の推移

(4)　廃棄物焼却寄与の推移

①　寄与濃度

微小粒子の廃棄物焼却寄与濃度の推移を図６に示した。この発生源の寄与濃度は相対的に高くはないが、都内３地点の夏期及び冬期とも、概略として低下傾向にあると考えられる。

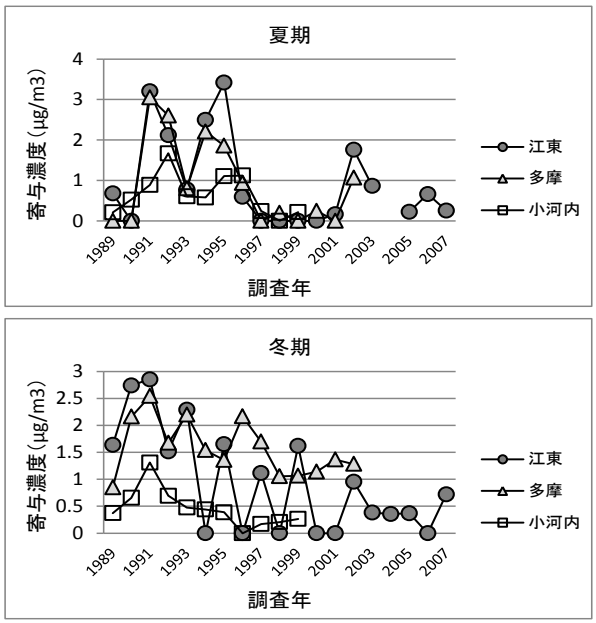

図６　微小粒子の廃棄物焼却寄与濃度の推移

②　寄与割合

微小粒子の廃棄物焼却寄与割合の推移を図７に示した。この19年間では、寄与濃度ほどではないが、都内3地点の廃棄物焼却寄与割合も夏期、冬期とも減少傾向にあると考えられる。

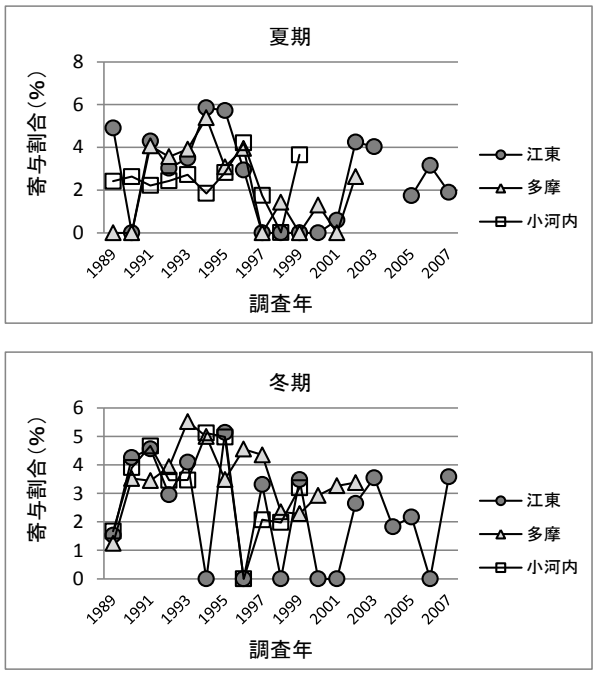

図７　微小粒子の廃棄物焼却寄与割合の推移

(5)　鉄鋼工業寄与の推移

①　寄与濃度

微小粒子の鉄鋼工業寄与濃度の推移を図８に示した。

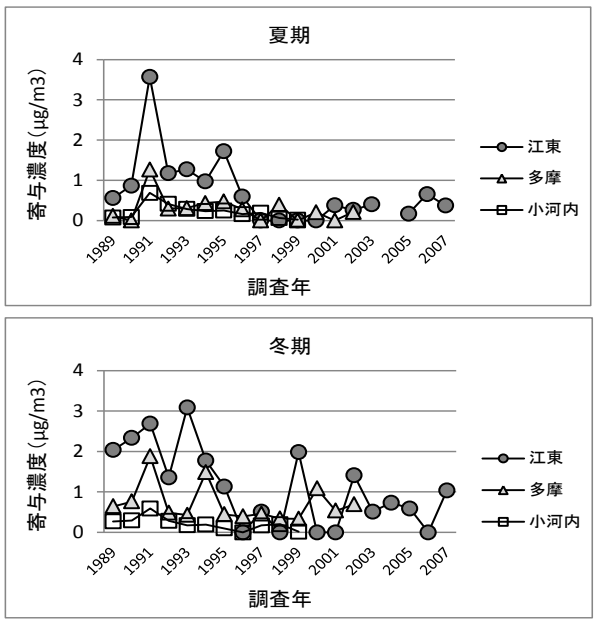

図８　微小粒子の鉄鋼工業寄与濃度の推移

江東の場合が顕著であるが、都内の３地点では夏期、冬期とも、鉄鋼工業寄与濃度は低下傾向と考えられた。

② 寄与割合

微小粒子の鉄鋼工業寄与割合の推移を図９に示した。鉄鋼工業寄与割合は特に減少傾向にあるとは認められなかった。この寄与割合は大きくはなく、数パーセント程度であった。

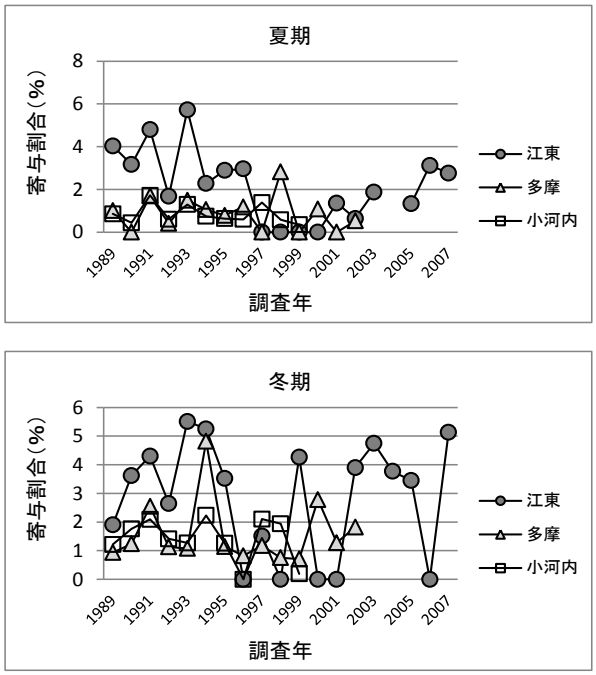

図９　微小粒子の鉄鋼工業寄与割合の推移

(6) 道路粉塵寄与の推移

① 寄与濃度

微小粒子の道路粉塵寄与濃度の推移を図10に示した。道路粉塵は粗大粒子側での寄与濃度は大きいが、微小粒子側の寄与濃度は小さく、その濃度推移も余り経年的な変化は認められなかった。

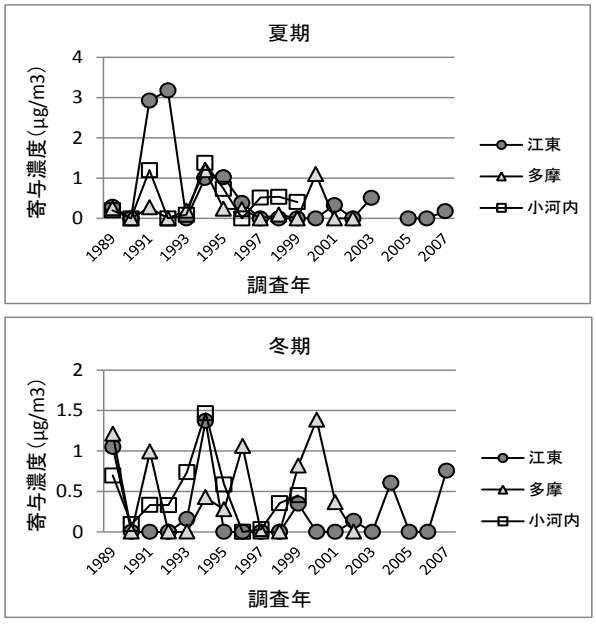

図10　微小粒子の道路粉塵寄与濃度の推移

② 寄与割合

微小粒子の道路粉塵寄与割合の推移を図11に示した。微小粒子の道路粉塵の寄与割合は小さい傾向が続いている。このため、この寄与割合の年推移も目立った傾向は見られなかった。

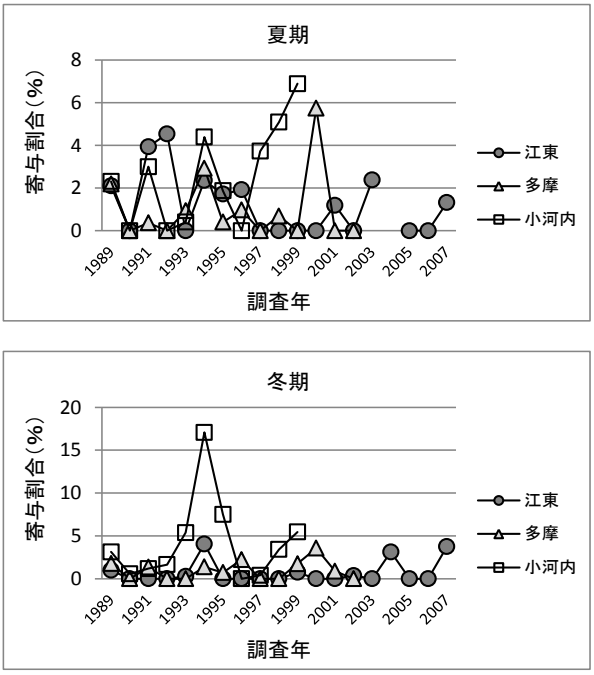

図11　微小粒子の道路粉塵寄与割合の推移

(7) 海塩寄与の推移

① 寄与濃度

微小粒子の海塩寄与濃度の推移を図12に示した。こちらも粗大粒子では寄与濃度の大きな発生源であるが、微小粒子側では大きくはない。海を発生源とする、自然起源の粒子であるが、この19年間では、湾岸部の江東の場合、夏期、冬期とも海塩寄与濃度が減少傾向にあるように見える。

② 寄与割合

微小粒子の海塩寄与割合の推移を図13に示した。微小粒子側では海塩は寄与割合の小さな発生源であるが、冬期の江東の場合、この寄与割合が増加しているようにも見受けられる。先に示したように、この時期の海塩寄与濃度は減少傾向にあるように見えるが、微小粒子濃度がそれ以上に濃度低下をしているために、海塩の寄与割合はこのような結果となっていると考えられる。

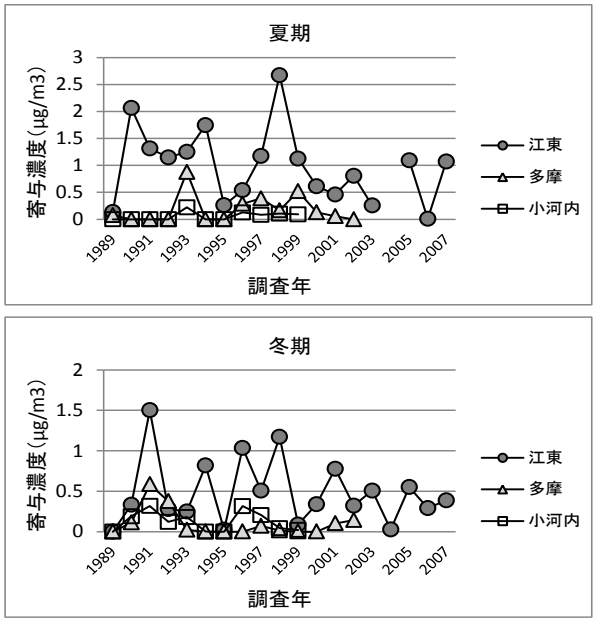

図12　微小粒子の海塩寄与濃度の推移

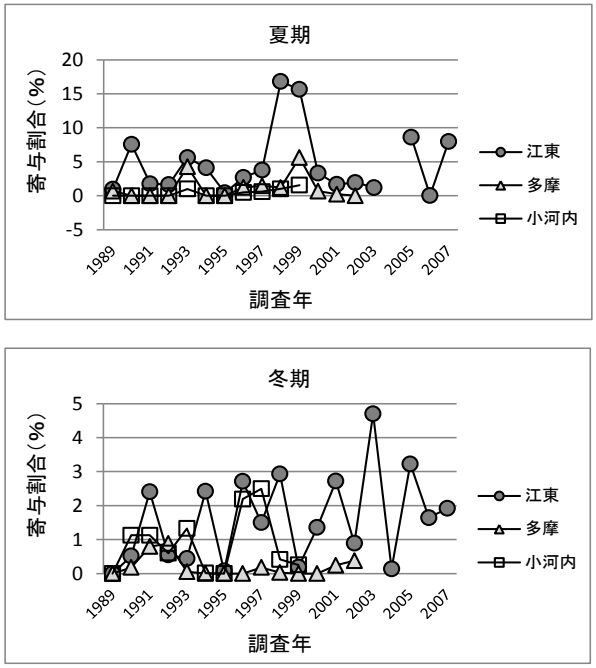

図13　微小粒子の海塩寄与割合の推移

(8)　無機二次生成粒子の推移

①　無機二次生成粒子の濃度

微小粒子の無機二次生成粒子濃度の推移を図14に示した。無機二次生成粒子濃度については、1990年代後半までは冬期の多摩を除けば低下傾向にあるように見える。しかし、江東では1990年代後半以降は濃度の低下傾向は収まり、ここ5、6年では、濃度は横ばいの傾向となっている。これは、無機二次生成粒子の主要な成分であり、図15に示した硫酸イオン濃度の19年間の傾向と概ね一致している。

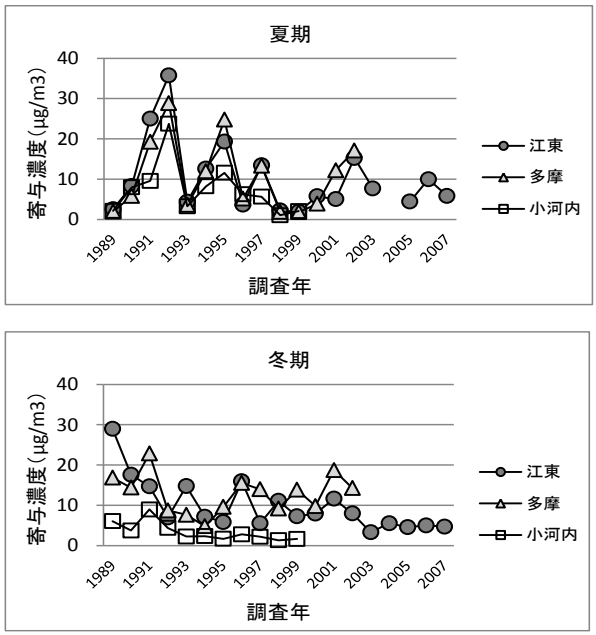

図14　微小粒子の無機二次生成粒子濃度の推移

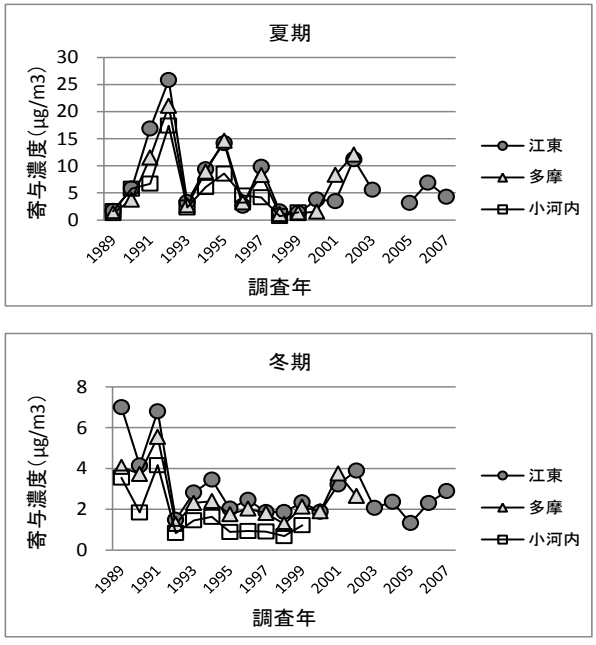

図15　微小粒子の硫酸イオン濃度の推移

②　無機二次生成粒子の割合

微小粒子の無機二次生成粒子の割合の推移を図16に示した。無機二次生成粒子の割合は夏期、冬期とも増加傾向にあることが窺われた。この傾向は、無機二次生成粒子の主要な成分である、図17に示した硫酸イオンの割

合の傾向と重なっているようである。夏期には無機二次生成粒子は40%を超える割合にもなり、この場合、硫酸イオンの割合は30%を超える値となった。

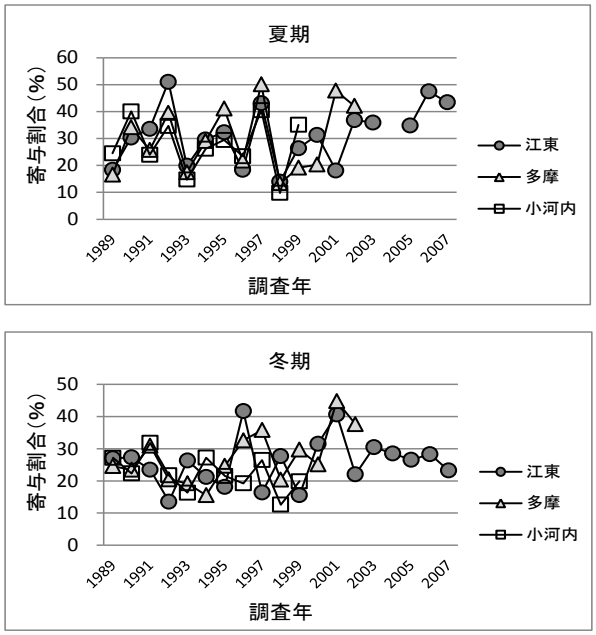

図16　微小粒子の無機二次生成粒子割合の推移

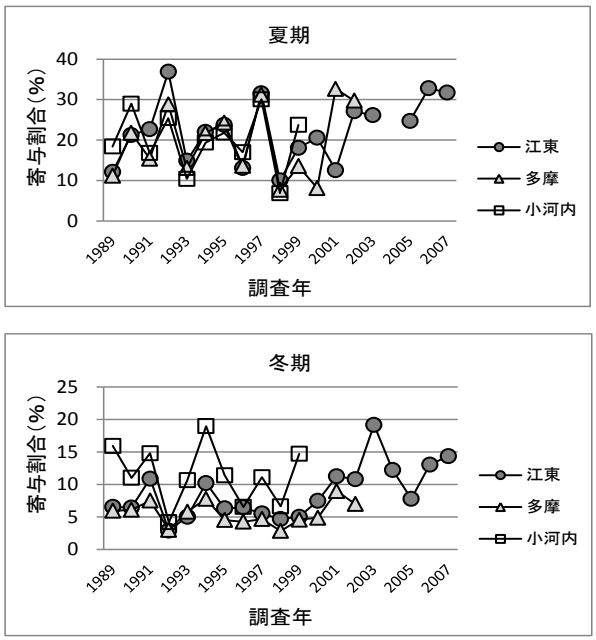

図17　微小粒子の硫酸イオンの割合の推移

(10)　6発生源以外の有機粒子の推移

①　有機粒子の濃度

微小粒子の６発生源以外の有機粒子濃度の推移を図18に示した。６発生源以外の有機粒子濃度の推定は前報[3)]と同様に、CMB法で推定した発生源寄与濃度と表1に示した有機炭素の発生源プロファイルとから算定し、ここで得られた有機炭素濃度を1.4倍[6)]して求めた。この有機粒子濃度は低下傾向と見られるが、江東及び多摩では1990年代後半以降、推定値に負の値が見られるなど低濃度で推移していて余り変化は見られない。

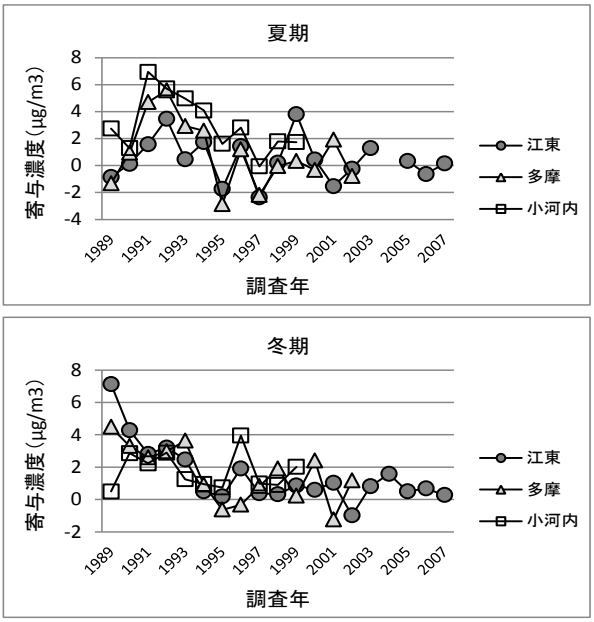

図18　6発生源以外の有機粒子濃度の推移

②　有機粒子の割合

微小粒子の６発生源以外の有機粒子割合の推移を図19に示した。６発生源以外の有機粒子の割合は山間部の小河内を除けば低い値で推移しており、1990年代後半以降も余り変わらない傾向であった。即ち、6発生源以外の有機粒子の割合はわずかであると言う結果となっている。しかし、PM2.5を対象とした前報では、都内における算定値として６発生源以外の有機粒子の割合は全有機粒子の8割弱と推定された。これは、発生源プロファイルは前報と同じものを使用していることから、$PM_{2.5}$と微小粒子（謂わば、$PM_{2.1}$）の捕集粒径範囲の違いによる成分特性の相違と言うよりは、炭素成分の分析方法が異なることに由来すると考えられる。即ち、浮遊粒子状物質の粒径分布[4)]によれば、粒径が2μm前後は二山型の粒径分布の谷の範囲にあたり、$PM_{2.5}$と$PM_{2.1}$の質量濃度差はその成分特性に違いが現れるほどの大きな差はないと考えられる。一方、炭素成分の分析は、前報では熱分離光学補正法[5)]で行っているが、この合同調査での炭素成分の分析は熱分離法で行っている。両者の分析法

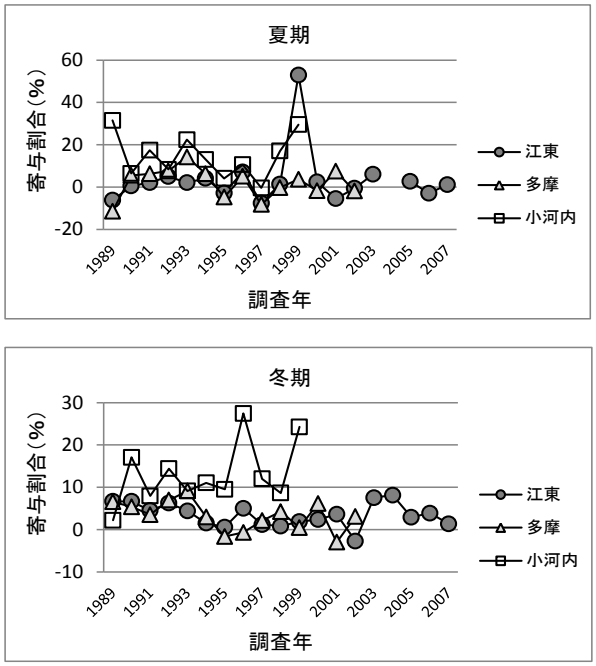

図19　6発生源以外の有機粒子割合の推移

の違いにより、主には前者では元素状炭素のフラクションに含まれる炭素分のうち、光学的に補正される炭素分を有機炭素として組み入れる操作をしていることから、有機炭素の分析値が前者は後者に比較して高く出ることが知られている。このために、先に述べたように６発生源以外の有機粒子の割合が前報における推定値よりも低い結果となっていると考えられる。

４　まとめ

(1)　自動車寄与濃度はこの19年間で大きく低下し、江東の場合には１/３程度に低下した。自動車寄与割合は大きな変化は見られないが、江東の場合には2000年以降はわずかながら減少傾向となっている。

(2)　重油燃焼寄与濃度は低下傾向にあった。江東ではこの19年間に１/３程度に低下し、冬期の場合には、寄与割合もこの6､7年では減少傾向が認められた。

(3)　廃棄物焼却は、寄与濃度、寄与割合ともに低くなる傾向にある。鉄鋼工業は、寄与濃度は低くなる傾向と見られるが、寄与割合に変化は認められなかった。

(4)　道路粉塵は、寄与濃度、寄与割合とも大きな変化は認められなかった。海塩の寄与濃度は低下する傾向が認められるが、寄与割合は、冬期の江東の場合、増加傾向にあると見られる。

(5)　無機二次生成粒子濃度は、1990年代後半までは冬期の多摩を除けば低下傾向と見られるが、その後ここ5､6年では横ばいとなっている。この粒子の占める割合は、増加する傾向にある。夏期の場合、その割合は40%を超えている。

(6)　６発生源以外の有機粒子は、山間部の小河内を除けば、濃度、割合ともに低く、1990年代後半以降では余り変わらない値で推移している。

終わりに、この報告にあたり、浮遊粒子状物質合同調査報告書（1989年から2007年)から都内３地点の測定結果を使用した。ここで、この浮遊粒子状物質合同調査に協力された､関東甲信静地域の１都９県５政令指定都市の調査会議担当者の皆様に深く感謝の意を表します。

参考文献

1)　１都３県公害防止協議会浮遊粒子状物質調査会議：浮遊粒子状物質合同調査報告書（1989年から1999年）及び関東地方環境対策推進本部大気環境部会浮遊粒子状物質調査会議：浮遊粒子状物質合同調査報告書（2000年～2007年）

2)　ムラタ計測器サービス株式会社：平成20年度　環境省請負業務結果報告書「平成20年度　微小粒子状物質等実測調査（データ解析（発生源寄与濃度の推計）報告書)」(2009)

3)　秋山薫ら、$PM_{2.5}$に含まれる炭素成分の発生源について、東京都環境科学研究所年報2011、PP.137-139

4)　秋山薫ら、東京都における浮遊粒子状物質の粒径分布とその特徴、東京都環境科学研究所年報1994、PP.16-26

5)　環境省、大気中微小粒子状物質（$PM_{2.5}$）測定方法暫定マニュアル　改訂版（2007）

6)　三好猛雄ら、CMB法による$PM_{2.5}$発生源寄与割合の推定、東京都環境科学研究所年報2011、pp16-22