

大規模都市人工空間内の大気浮遊粒子状物質の粒別分析

Source Apportionment of Airborn Suspended Particulates in Artificially Space by Individual Particle Analysis

富安文武乃進*・荒井直昭**・劉国林***・
尾張真則*・二瓶好正*

Bunbunoshin TOMIYASU, Naoaki ARAI, Guo-LIN, Masanori OWARI and Yoshimasa NIHEI

1. はじめに

都市人工空間は人間活動に基づく多様な汚染発生源を内包するため、人工空間内の大気にはさまざまな人為起源の汚染物質が含まれると予想される。また、公共的な人工空間の大気は能動的かつ受動的に換気され、都市の外部大気からもさまざまな汚染物質が取り込まれる。人工空間内の大気浮遊粒子状物質 (Suspended Particulate Matters: SPM) はこのように空間内外に多様な発生源を有し、その組成も発生源によりまったく異なるため、SPM がもたらす健康影響を把握するためには、単にその重量濃度のみを測定するだけでは不十分であり、個々の粒子の組成を解析することが必要となる。さらに人工空間内の大気環境の質の改善には、空間内に存在する汚染物質それぞれの発生源を探索することが必要である。

本研究では、人工空間内の不特定の人が立ち入り、あるいは通行する場所、すなわちリセプターサイトにおける SPM を解析することにより、その地点の大気に影響を及ぼしている発生源の特定と、種々の発生源の寄与の割合を求めめるための方法の確立を目的とした。そのためのアプローチとして、大がかりな捕集作業を行うことができない都市人工空間特有の事情に対応できる捕集法の検討、捕集された SPM の分析法の検討、分析結果の解析法の検討を行うとともに、開発した手法を典型的な都市人工空間である大規模地下街と地下駐車場構内の SPM の解析・起源探索に適用した。

2. 捕集法の検討

2.1 都市人工空間における試料捕集

SPM の捕集には、ハイボリュームエアサンプラーやローボリュームエアサンプラーが広く用いられているが、

*東京大学生産技術研究所 第4部

**石川島検査計測

***沖電気工業 八王子工場

これらの装置を都市人工空間内での SPM の捕集に用いるには、大きさ、騒音、必要とする電力、機動性などの点において適当ではない。しかしながら、これらの問題点を有しつつも本装置が用いられてきた背景には、これまでの SPM の測定対象が主として屋外環境大気に向けられ、人の通行を考慮する必要があまりなかった点と、SPM に関する計測が秤量や絶対感度があまり高くない分析手法によるものであり、計測に必要なとする試料の絶対量が数 mg~数10mg 以上であった点があげられる。

本研究においては、不特定多数の人が滞在し、あるいは通行する都市人工空間を対象としているため、このような従来法は不相当であり、新しい計測評価法を考案し、開発する必要がある。そこで、小型、軽量、可搬、電池動作が可能であるという要件を満たす装置として、SPM の重量濃度測定のためにピエゾバランス粉塵計を、分析用試料捕集のためにパーソナルエアサンプラーを選び、適用性について検討を行った。

2.2 ピエゾバランス粉塵計

用いたピエゾバランス粉塵計は日本カノマックス社製、3511型である。本装置は、捕集時間120秒で分解能 $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ の重量濃度を得ることができ、肩にかけられる程度のものであるため、任意の場所で使用できる。

また、東京都内の地下鉄駅構内で公定法であるローボリュームエアサンプラーを用いて30分間 SPM を捕集し、同時に同地点でピエゾバランス粉塵計を用いて数回測定した濃度の平均値と比較した¹⁾。両者は $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ 以内で一致し、ピエゾバランス粉塵計を用いることにより、信頼できる値が得られることが確認された。

2.3 パーソナルエアサンプラー

分析試料の捕集に用いたパーソナルエアサンプラーは柴田科学器械社製、労研 PS-47型である。本装置は、ベルトで腰に装着する蓄電池と吸引ポンプ、任意の場所に装着できるサンプラーヘッドから構成されている。

フィルター材料として、孔径 $1\mu\text{m}$ のポリ四フッ化エ

チレン (PTFE) 製メンブランフィルターを使用した。

パーソナルエアサンプラーを30分間運転することにより、 0.075m^3 の空気を吸入することになり、SPM濃度が $0.04\text{mg}/\text{m}^3$ の場合には $3\mu\text{g}$ の捕集量となる。この捕集量は、従来の計測法で必要とされる捕集量の1,000分の1~10,000分の1の量に相当するものであるが、次に述べる電子プローブマイクロアナライザー (Electron Probe Microanalyzer: EPMA) 法を用いた粒別分析を行うには十分な量であり、都市人工空間におけるSPMの捕集と粒別分析には本機器が適当であることがわかった。

3. 分析法の検討

フィルター上に捕集されたSPMを粒別に分析するためには、顕微鏡の機能を有し、その視野内で特定した個々の粒子について分析を行う装置を用いる。現在このような機能を有する分析装置でもっとも普及しているものとしては、走査型電子顕微鏡とX線分析装置を組み合わせたEPMA法があり、本研究でもこれを採用した。

試料は、両面粘着テープを用い、フィルター上の5mm四方程度の部分に付着している粒子を一括してはぎ取り、試料ホルダーに固定し、帯電防止のため試料固定後表面に炭素を蒸着した。測定には日立S-700走査型電子顕微鏡とKEVEX7000エネルギー分散型X線分析システムで構成されるEPMA装置を、加速電圧20kV、スペクトル測定範囲0~20keVで用いた。分解能および感度は $0.1\mu\text{m}$ 、1%である。また、X線検出器の窓にBe薄膜を用いており、窓による吸収のため、原子番号10以下の元素の特性X線は検出されない。X線スペクトルからNa, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Cu, Zn, Baの各元素について特性X線強度を求めた。EPMA法による測定では各元素のX線強度が粒子の大きさ、形状、バルク組成等に依存するため、微小粒子の組成を定量的に求めることが難しい。また、得られたX線スペクトルには、制動放射によるバックグラウンドが含まれているが、スペクトル強度全体に占めるバック

グラウンドの強度は、検出されない軽元素の存在量を反映すると考えられ、組成に関連する情報を含んでいる。後述のように、個々の粒子の分析結果から組成の類似した粒子群を見いだすために、データ解析法としてクラスター分析法を採用したが、その際用いる個別粒子の組成を表す指標とし、図1に示した方法で求めた値を用いた。すなわち、粒子ごとに異なる絶対強度に対する規格化を行い、その対数値をとることにより、低濃度成分における粒子間の濃度差を適切に評価した。この指標値から、次に述べるクラスター分析を行った。

4. データ解析法の検討¹⁾

4.1 リセプターモデルによるデータ解析

SPMなどの環境汚染物質について発生源寄与を解明する方法として、拡散モデルとリセプターモデルがある。拡散モデルは、環境濃度と発生量との関係を明らかにすることができ、環境アセスメントや環境基準を維持するための総量規制に利用できる利点がある。しかしSPMに拡散モデルを適用する場合には、自然発生量の見積り、あるいは、人為起源についてもすべての発生源について精度よく把握することが必要となるが、これは一般に困難である。一方、リセプターモデルによればリセプターサイトにおいて捕集されたSPMの化学組成からその起源と寄与率を求めることが出来る。ただしリセプターモデル法には以下に述べる2種類のアプローチがある。

第一の方法は捕集した試料についてその平均的な化学組成を求め、主成分分析法やケミカルマスバランス法などの多変量解析手法により起源を解析し、それらの寄与率を求めるものである。これらの方法は、リセプターサイトにおいて測定したデータから起源を解析する方法として広く応用されてきた。しかし、測定データに対し解析不可能な部分が相当残るといふ欠点があると共に、試料の一括分析の結果を用いるため多量の試料が必要であり、さらに同時に推定可能な発生源種はたかだか4~6種以内であるなどの問題点を有している。

本研究ではもう一つのアプローチである粒別分析データに基づくクラスター分析法を採用した。SPMの基本単位は個別の粒子であり、個々の粒子が独自に起源の情報を持つものと考えられる。試料の一括分析ではこれら個々の粒子の持つ組成情報が見落とされるのに対し、粒別分析ではより多くの情報が得られると考えられる。そこで、捕集した試料について、一定数の粒子をEPMA法により粒別分析し、得られた個々の粒子のX線スペクトルパターンに基づくクラスター分析を行い、分類した各粒子群の組成パターンと形状等の情報に基づいてSPMの起源解析を行った。

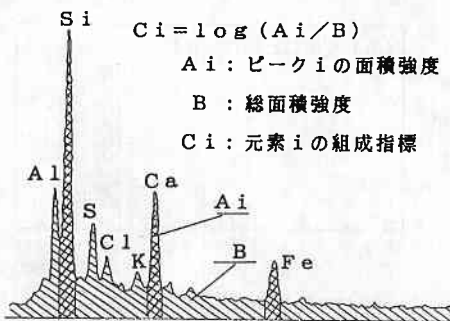


図1 各元素の組成指標値の計算

研 究 速 報

4.2 クラスタ分析法の検討

個別粒子の化学組成指標について、クラスタ分析を行うに当たって比較的低濃度の元素を指標として見落とすことのないように、まず試料ごとに測定した全粒子の組成指標を元素ごとに平均0、標準偏差1となるように正規化した。ついで、各粒子の正規化した組成指標を座標とする多次元空間上での距離に基づいてクラスタ分析した。階層的クラスタ分析法としてMedian法、非階層的クラスタ分類法としてSeed法のそれぞれについて比較検討した。両者の比較を行った結果、そのいずれによっても、類似の結果が得られた。Median法では粒子間の類似性が樹形図で視覚化できるという利点があるが、クラスタ分類の終了判定を機械的に行えないという欠点がある。Seed法では、各クラスタにどの粒子が含まれるかの判定は機械的に行えるが、クラスタ数の決定においてやや任意性があり、かつ粒子間の類似性の視覚化は困難であることがわかった。本研究では、類似性の視覚化を重視し、以下Median法を用いた。

5. 実 験

1992年2月20日12:45~13:15と22:45~23:15に、九州地区の大規模地下街、付随する地下駐車場、それらの換気口付近の外部路上でサンプリングを行った。パーソナルエアサンプラーのカット・オフ捕集板を取り除き、直接孔型1.0 μ mのフィルター上に、計6試料を捕集した。同時にローボリュームエアサンプラーで校正したピ

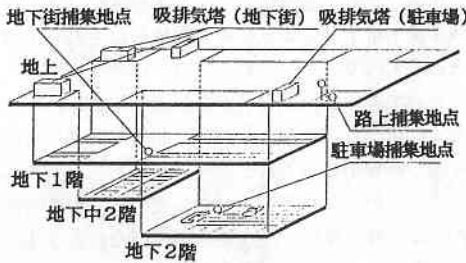


図2 試料捕集場所の概略図



図3 地下街の営業時間と換気システム運転時間

エゾバランス粉塵計で各地点のSPM濃度を測定した。捕集した試料それぞれについて、100粒子をEPMA法により粒別に分析し、クラスタ分析を行い、起源解析を行った。試料捕集場所の概略図ならびに地下街の営業時間と換気システム運転時間を図2と図3に示す。

6. 結果と考察

6.1 重量濃度

各地点、各時刻におけるSPMの重量濃度を表1に示す。地下街・地下駐車場ならびに外部路上におけるSPM濃度は10~40 μ g/ m^3 であり、東京都内における地下鉄駅構内ならびに沿道における濃度^{1),2)}と比較し、4分の1程度であった。また、地下街においては、昼間と夜間で濃度は変化していないのに対し、外部路上では、夜間、昼間の4分の1にまで減少していることがわかる。

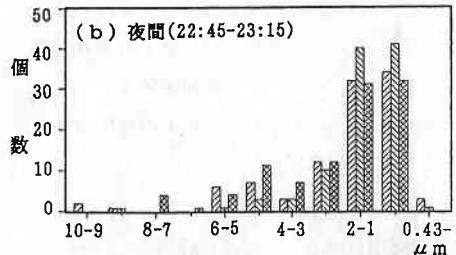
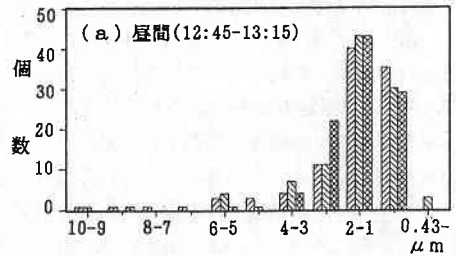
6.2 粒径分布

各試料の粒径分布(粒子数)をEPMA観察により求めた結果を図4に示す。いずれの試料においても2 μ m以下の粒径範囲に分布が集中しており、都内の沿道のものと比較して、3 μ m以上の粒子が少ないという特徴がみられる³⁾。都市におけるSPMの内、粒径の小さいも

表1 重量濃度

時刻	場所	駐車場	地下街	外部路上
12:45~13:15		40	40	40
22:45~23:15		20	40	10

(単位: μ g/ m^3)



▨ 地下駐車場 ▩ 地下街 ▧ 外部路上

図4 粒子の粒径分布(粒子数)

のは、主としてディーゼル自動車からの排出すす粒子であることが知られており、この粒径分布の結果から本試料にはすす粒子が多数含まれていることが予想される。

6.3 起源解析結果

図5に各試料の起源解析結果を示す。捕集地点3か所に共通して見られる特徴として、以下の点があげられる。どの地点のSPMにもすす粒子、鉄系粒子、土壌鉱物系粒子が共通して見いだされる。これは、人工空間内の空気が外部路上から取り込まれることにより、外気に含まれるSPMの影響を強く受けているためと解釈できる。

ディーゼル機関を起源とするすす粒子が半数から9割を占めている。都内の高速道路沿道でアンダーセンエアサンプラーを用いて捕集した報告²⁾では、本研究の試料の多くが分布する粒径範囲ですす粒子が大半を占めており、本研究の結果と一致する。

夜間のすす粒子の割合が昼間と比較して減少している。夜間のSPM濃度が駐車場で2分の1、外部路上で4分の1となっていることを考慮すると、すす粒子の減少の割合が最も大きいのは外部路上であり、人工空間内では、外部路上ほどは減少していないことがわかる。外部路上では夜間交通密度が大きく減少するため、すす粒子が少なくなるのに対し、人工空間内では夜間における強制換気の停止などにより、密閉性が高くなり、またSPMのうち特に比重が軽く粒径の小さいものは滞留時間が長い。昼夜の変化が少なくなるものと思われる。

また、各地点ごとに見られる特色として、以下の点があげられる。地下駐車場では、タイヤ摩耗粉塵粒子が他の地点と比較して特に多く存在している。これは、狭い構内での駐車や移動のための多くのハンドル操作を必要とする、駐車場特有の条件に基づくものと推察される。

地下街におけるSPMは、他の地点のものには見られなかったさまざまな組成の粒子が含まれている。これは、多種類の店舗が雑居し、不特定多数の人が通行ないしは滞在するなどの、大規模地下商店街の特徴に由来するものと考えられる。また、地下街では海塩粒子ならびに鉄系粒子が多く検出されている。試料捕集を行った地下街に隣接して、沿岸を運行している鉄道車両が乗り入れる地下鉄駅があり、その車両がこれらのSPMの輸送媒体として寄与しているものと思われる。

7. ま と め

以上の解析結果より、地下街や地下駐車場のSPMには、外気に由来する粒子と、それぞれの空間に固有の起源を有する粒子のいずれもが含まれることがわかった。特に、SPMの組成解析、起源探索により、人工空間内のSPM組成に対する強制換気等による外部からの影響

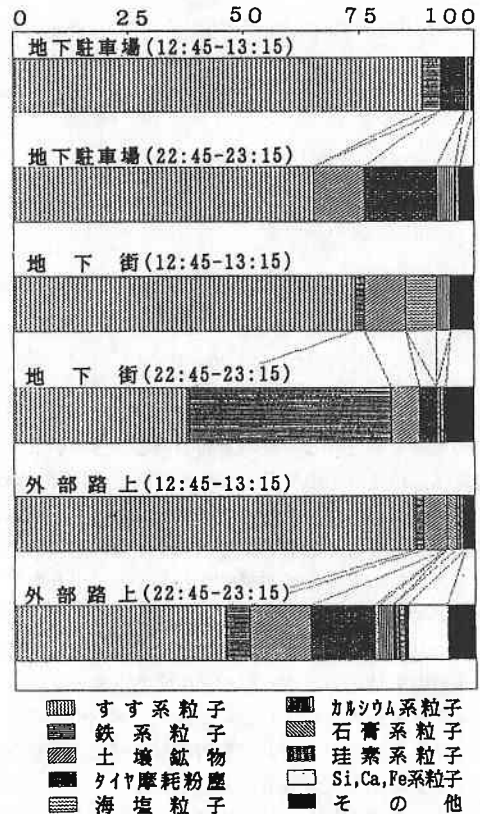


図5 起源解析結果 (粒子数)

が大きいことが明らかとなった。また、人工空間の構造や換気システムの設計ならびに運転方法が人工空間内の汚染を制御する上で重要な役割を担うことがわかった。

本研究で開発、検討した手法は、少量の試料でSPMの起源解析を行うことができ、さまざまな制約のある都市人工空間内での捕集作業に支障なく適用できることから大変重要である。さらに、短時間の捕集で十分な結果が得られるため、きめ細かい時間・空間変動を捕えることをも可能である。したがって、多様な都市人工空間のSPMの起源解析に幅広く適用することが出来る。

(1993年4月12日受理)

参考文献

- 1) 劉国林, 富安文武乃進, 尾張真則, 二瓶好正, 杉本伸幸, 内山俊一: 環境科学学会誌 (投稿中)
- 2) 劉国林, 尾張真則, 山田治彦, 鈴木周一, 二瓶好正: 大気汚染学会誌 25, 378 (1990).
- 3) 劉国林, 尾張真則, 二瓶好正, 山田治彦, 山本秀行, 鈴木周一: 環境科学学会誌 4, 273 (1991).