

道路交差点における大気汚染対策及び  
大気粒子の特徴に関する研究

Study on the Measure for the Air Pollution and  
Characterization of Atmospheric Particles at Road Crossings

2017年11月

松井敏彦

Toshihiko MATSUI



## 目 次

第1章 序 論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 幹線道路の交差点における局地汚染対策	5
1.3 本研究の目的	7
1.4 本論文の構成	9
参考文献	11
第2章 高活性炭素繊維 (ACF) による局地汚染対策の研究	13
2.1 緒 言	13
2.2 ACF ユニット	14
2.3 室内・屋外での除去性能試験	17
2.4 ACF ユニット改良のための比較試験	24
2.5 市岡元町3丁目交差点に施工した大気汚染対策の内容とその効果	26
2.6 結 言	41
参考文献	42
第3章 道路交差点における大気中浮遊粒子の化学成分と形態の特徴	45
3.1 緒 言	45
3.2 調査方法	46
3.3 調査結果及び考察	50
3.4 結 言	56
参考文献	58
第4章 街路樹の葉を用いた沿道大気中浮遊粒子の評価	60
4.1 緒 言	60
4.2 調査方法	60
4.3 調査結果と考察	64
4.4 結 言	71
参考文献	74

第5章	パッシブサンプラー法によるガス状元素状水銀濃度の測定	76
5.1	緒言	76
5.2	調査方法	77
5.3	調査結果と考察	82
5.4	結言	85
	参考文献	87
第6章	結論	89
	研究業績	97
	謝辞	101

## 第1章 序 論

### 1.1 研究の背景

#### (1) 日本の公害の歴史

1955年頃から積極的な産業基盤整備のための公共投資や民間設備投資が行われ、臨海地帯にコンビナート等の建設が始まった。一方、戦前からの工業地帯である川崎、尼崎、北九州等でも大規模な発電所やコンビナート等が新たに建設され、急速な環境の悪化をもたらした。

こうした深刻な環境汚染は、人の健康にまで被害を及ぼし、1950年代から1960年代にかけて、工場廃水に含まれていた有機水銀による「水俣病」（熊本県水俣市）や「新潟水俣病」（新潟県阿賀野川流域）、鉱山の廃水に含まれていたカドミウムによる「イタイイタイ病」（富山県神通川流域）、工場の煙突から排出された硫黄酸化物等による「四日市ぜんそく」（三重県四日市）の発生を招いた。その後、公害対策を求める世論や社会的関心の高さに応じて、1967年には「公害対策基本法」が成立した。1970年には臨時国会（公害国会）が開かれ、公害対策基本法の改正案をはじめとする公害関係の14法案が可決成立し、公害問題に関する法令の抜本的な整備が行われた<sup>1)</sup>。

大気汚染については、環境基準の設定や汚染物質の排出規制により、固定発生源による大気汚染は大幅に改善された。一方で、1970年代後半には、移動発生源、すなわち自動車から排出される大気汚染物質により都市部、特に幹線道路沿道の大気環境は悪化し、大阪（西淀川）、川崎、尼崎、名古屋、東京、広島で公害裁判が起こされた。これらの裁判の多くは、原告（住民）と被告（国や道路管理者）の間で和解がなされたが、大気環境の改善が強く求められている。例えば、西淀川公害裁判では、原告（住民）と被告（国や道路管理者）の間で結ばれた和解条項（1998年）の中で、大気汚染対策として「光触媒をモデル的にガードレール・遮音壁等に塗布し、窒素酸化物等の大気汚染物質の分解」及び、環境監視として「微細粒子状物質については適切な測定方法を検討し、測定データの解析手法等を見極めた上で本件対象道路沿道においてその状況把握に着手」が求められている。また、東京公害裁判の和解条項（2007年）においても「自動車排出ガスによる大気汚染が特に著しく、重点的な対策を実施することが必要な地点について、効果的な局地汚染対策の検討」及び「PM<sub>2.5</sub>のモニタリングの実施」が求められている<sup>2)~4)</sup>。

自動車による大気汚染対策については、1963年から自動車の排出ガス規制が開

始され、現在に至るまで強化されてきた。また、自動車から排出される窒素酸化物による大気汚染が著しい地域を対象として、「自動車から排出される窒素酸化物の特定地域における総量の削減等に関する特別措置法」（以下「自動車 NO<sub>x</sub> 法」という。）が 1992 年に公布された。さらに、2001 年、粒子状物質の削減を図るために、「自動車から排出される窒素酸化物及び粒子状物質の特定地域における総量の削減等に関する特別措置法」（以下「自動車 NO<sub>x</sub>・PM 法」という。）が成立した<sup>5)</sup>。

## (2) 都市部の幹線道路の交差点近傍の NO<sub>2</sub> 濃度

自動車 NO<sub>x</sub>・PM 法の取り組みにより、自動車排出ガス測定局（以下「自排局」という。）においても環境基準達成局は年々増えてきており、2014 年度（平成 26 年度）の自動車 NO<sub>x</sub>・PM 法の対象地域内の NO<sub>2</sub> 濃度<sup>6)</sup>については、自排局 216 局中 214 局（99.1%）で環境基準（1 時間値の 1 日平均値が 0.04ppm から 0.06ppm までのゾーン内又はそれ以下であること）が達成されている。非達成局は、東京都大田区の環七通り松原橋局（日平均値の年間 98% 値：0.063ppm）及び川崎市川崎区の池上新田公園前局（同 0.061ppm）であり、いずれも都市部の幹線道路の交差点近傍に設置された自排局である。また、同じく都市部の幹線道路の交差点近傍の東京都世田谷区の玉川通り上馬局（0.059ppm）、東京都板橋区の中산道大和町局（同 0.058ppm）及び大阪市東成区の今里交差点局（0.058ppm）では、依然として環境基準のゾーンの下限（0.04ppm）を大幅に超え、環境基準のゾーンの上限（0.06ppm）に近い大気汚染濃度が観測されている。しかし、環境省の統計に含まれていない測定局、例えば、東京の湾岸地区に設置された大井中央陸橋下交差点局（東京都品川区が管理）では、2014 年度（平成 26 年度）においても、環境基準を大幅に超える NO<sub>2</sub> 濃度（同 0.070ppm）<sup>7)</sup>が観測されている（写真 1.1.1 参照）。

2011 年 3 月に自動車 NO<sub>x</sub>・PM 法が改正され、その中で「2020 年度までに対策地域において二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>) 及び浮遊粒子状物質 (SPM) に係る環境基準を確保すること。」が規定され、自排局に限定せず、すべての沿道での環境基準の達成が求められている<sup>5)</sup>。



写真 1.1.1 大井中央陸橋下交差点局近傍の幹線道路と沿道に立地する中高層の住宅(写真の幹線道路は首都高速 1 号羽田線)

### (3) 都市部の交差点近傍の浮遊粒子 (PM) 濃度

大気中の浮遊粒子については、我が国では粒径  $10\mu\text{m}$  以下の粒子を浮遊粒子状物質 (SPM、空気動学的粒径  $10\mu\text{m}$  以上の粒子を 100%カット)、粒径  $2.5\mu\text{m}$  以下の粒子を微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>、空気動学的粒径  $2.5\mu\text{m}$  以上の粒子を 50%カット) と定義し、SPM は 1973 年、PM<sub>2.5</sub> は 2009 年にそれぞれ環境基準が定められた。自動車 NO<sub>x</sub>・PM 法の対象地域内の SPM 濃度<sup>6)</sup> については、2014 年度 (平成 26 年度)、自排局 208 局のうちすべての局 (100%) で環境基準を達成している。しかし、PM<sub>2.5</sub> については、自排局 196 局のうち長期基準 ( $15\mu/\text{m}^3$ ) 及び短期基準 ( $35\mu/\text{m}^3$ ) の両方を満たした環境基準達成局は 88 局 (44.4%) であり、特に都市部の沿道で環境基準の達成率は極めて低い。中央環境審議会<sup>8)</sup> は、「現状では発生源に自動車がどの程度寄与しているのか不明確であるため、早急な測定体制の整備や成分分析を実施し、それらのデータを活用して発生源の把握や生成機構の解明等を進める必要がある。」としている。

### (4) 都市部の大気中の水銀 (Hg) 濃度

国際連合環境計画 (UNEP) は、大気中水銀の実態把握が国際的に重要な課題であるとして、2013 年 1 月にジュネーブ (スイス) で開催された政府間交渉委員会第 5 回会合 (INC5) において国際的な水銀条約に関する条文案が合意された。2013 年 10 月に熊本市及び水俣市で開催された「水銀に関する水俣条約外交会議」において包括的な水銀抑制が討論され、「水銀に関する水俣条約」が決定<sup>9)</sup> され、本条約は 2017 年 8 月 16 日に発効した。

日本における水銀の大気中への放出量は、環境省によると 19~24t/年と推定<sup>10)</sup> されている。自動車については、燃料のガソリンや軽油から水銀が大気中に放出されており、平成 22 年度ベースで 0.07 t/年と推計<sup>10)</sup> されている。環境省は、1998 年度 (平成 10 年度) から大気中の水銀濃度を調査しており、過去 10 年 (2005~2014 年) の水銀濃度は概ね  $0.0015\sim 0.0025\mu\text{g}/\text{m}^3$  の範囲<sup>11)</sup> で推移している。大気中の水銀の環境基準は設定されていないが、指針値 (年平均値 :  $0.04\mu\text{g}/\text{m}^3$  以下) が設定されており、調査結果はすべて指針値以下となっている。しかし、沿道の調査地点は 32 地点あるものの、都市部の幹線道路での測定は非常に少なく、幹線道路の道路交差点近傍の実態は不明である。



## 1.2 幹線道路の交差点における局地汚染対策

### (1) 沿道の大気汚染対策の現状

自動車の排出ガス規制（単体規制）の効果により、沿道の大気汚染濃度は現状傾向にあるが、都市部の幹線道路、特に交差点近傍においては、NO<sub>2</sub> 及び PM<sub>2.5</sub> の環境基準を超える濃度が観測されている。

幹線道路の沿道の大気汚染対策、特に交差点近傍を対象とした局地汚染対策については、環境省や道路管理者等で検討されてきた。例えば、2006年（平成18年）、中央環境審議会の自動車排出ガス総合対策小委員会（第10回）<sup>12)</sup>では、局地汚染対策実施に当たっての課題が討議されている。これによると「局地汚染対策は、道路交差点に適応されるメニューだけでは効果が少なく、都市構造・交通の円滑化といった対策と合わせて実施すべきである。しかし、都市計画、土地利用や広域的な交通ネットワークにかかわる中長期的な課題があるため、非常に短期的な対応が求められている箇所に対して、「大気中の汚染物質を除去する」という局地汚染対策を進めるべきである。」としている。また、2012年（平成24年）の中央環境審議会の答申<sup>8)</sup>によると、「自動車の排出ガス規制（単体規制）が実施されても、大気の数値シミュレーションを実施した17万地点のうち、交差点近傍でNO<sub>2</sub>の環境基準値を超過する地点が2020年度時点で135地点残る。」と予測されており、都市部の幹線道路の交差点近傍を対象として効果的なNO<sub>2</sub>の大気汚染対策が求められている。

PM<sub>2.5</sub>は、様々な起源をもつ複雑な混合物で、無機成分及び有機成分などから構成されている。そのため、PM<sub>2.5</sub>を総合的に実態把握することは難しく、効果的な環境改善対策を取りにくい現状にある。環境省は、微小粒子状物質対策を推進するには、微小粒子状物質やその前駆物質の大気中の挙動等に関する知見が十分ではないことから、「効果的な微小粒子状物質対策の検討のため、粒子状物質の二次生成機構を含む微小粒子状物質及びその前駆物質の大気中の挙動等の科学的知見の収集を始めた<sup>13)</sup>。平成23年7月に「微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）の成分分析ガイドライン」<sup>13)</sup>をとりまとめ、常時監視局において測定を開始した。調査地点は2014年（平成26年）で180地点であり、そのうち、道路沿道での調査は39地点である<sup>14)</sup>が、自動車の排出ガスによる影響が大きい都市部の幹線道路の交差点近傍での測定は実施されていない。

## (2) 局地汚染対策の技術

局地汚染対策メニュー<sup>15)</sup>は、①自動車単体からの排出量を低減する、②大気中の汚染物質を除去する、③交通量の集中化を回避する、④風の流れを利用し汚染物質の拡散を促す、に分類される。また、独立行政法人環境再生保全機構の環境改善調査研究レポート<sup>16)</sup>では、上記メニューに加えて、道路構造対策を挙げている。具体のメニューとしては、車線数削減、交差点改良(右・左折専用レーンの設置・滞留車線長の延伸)、交差点の立体化(高架化・地下化)がある。

以上のメニューを整理すると、局地汚染対策に資すると考えられるメニューは、表 1.2.1 に示すとおりとなる。なお、表中の「高活性炭素繊維を用いた沿道排ガス削減技術」<sup>15) 16)</sup>は、新技術として、2006年当時には注目されていた技術であるが、室内実験が行われている段階であった。

表 1.2.1 局地汚染対策に資すると考えられるメニュー

対策メニュー	具体策
自動車単体からの排出量を低減する	排出ガス低減に向けた運行
大気中の汚染物質を除去する	土壌を用いた大気浄化施設の稼働
	電気集塵システムによる大気浄化装置
	高活性炭素繊維を用いた沿道排ガス削減技術
	杉間伐材チップを用いた沿道排ガス削減技術
	光触媒を用いた大気浄化
交通量の集中化を回避する	樹木の大气浄化能力を利用した大気浄化
	バイパスの整備などによる道路のネットワーク化
	共同集配
	公共交通機関活用へのシフト
	ロードプライシング
風の流れを利用し汚染物質の拡散を促す	高速道路の利用促進
	オープンスペースの確保
道路構造対策	換気施設の設置(高架道路橋脚にジェットファンの設置)
	車線数削減
	交差点改良(右左折専用レーンの設置・滞留車線長の延伸)
	交差点立体化(高架化・地下化)

道路構造対策については土地の買収を伴う場合が多く、都市部の道路交差点での適応は難しいため、「大気中の汚染物質を除去する対策」として、一般的に採用

されている技術は、光触媒、土壌脱硝である<sup>17)~19)</sup>。海外<sup>20)~24)</sup>では、光触媒による大気汚染対策が実施されているが、その他の技術に関する施工例は確認できない。

光触媒は、塗料を遮音壁、ガードレール等に塗布するため施工が容易で、都市部の幹線道路に大気汚染対策として本格的に採用<sup>17)</sup>されたのは、2001年（平成13年）年の国道43号であるが、そのNO<sub>x</sub>の浄化効果は小さい。土壌脱硝の技術は、2002年（平成14年）年に国道43号の沿道に施工されたが、その技術は都市部の交差点で設置可能な場所は少なく、維持管理費が非常に高額であるため、今までの施工実績<sup>25)</sup>は、9例（トンネル部分での施工2例を含む）のみとなっている。

### 1.3 本研究の目的

自動車の排出ガス規制や自動車NO<sub>x</sub>・PM法の効果により、沿道の大気汚染濃度は減少傾向にある。しかし、都市部の幹線道路、特に道路交差点近傍においては、NO<sub>2</sub>及びPM<sub>2.5</sub>の環境基準を超える濃度が観測されている。そのため、非常に短期的な対応が求められている箇所に対して、大気中の汚染物質を除去するという局地汚染対策が必要であり、NO<sub>2</sub>については、光触媒、土壌脱硝という技術が適応されてきた。一方、PM<sub>2.5</sub>は、様々な起源をもつ複雑な混合物で、無機成分及び有機成分などから構成されている。そのため、発生源解析として、レセプターモデルを用い、道路粉じん・排気ガス起因の粒子の比率等の推定<sup>26)</sup>が試みられているが、交差点近傍と後背地との粒子構成等の差に着眼した比率ではないため、交差点を走行する自動車による影響を考察することは難しく、幹線道路の交差点を対象とした効果的な環境改善対策を取りにくい現状にある。

PM<sub>2.5</sub>の発生メカニズム<sup>27)</sup>は図1.3.1に示すとおりであり、紫外線によってNO<sub>x</sub>からオゾンが生成され、さらに二次生成物質としてPM<sub>2.5</sub>となる。そのため、道路交差点でのNO<sub>x</sub>の削減対策はPM<sub>2.5</sub>対策でもあるが、一方、NOはオゾン(O<sub>3</sub>)と反応しNO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>になるため、オゾンを減少させる効果(タイトレーション効果)がある。このNOの減少によりO<sub>3</sub>濃度が増え、VOCを前駆物質とする二次粒子が生成されることが知られている<sup>28)</sup>。

以上のように、NO<sub>x</sub>及びPM<sub>2.5</sub>濃度は密接に関係しており、幹線の交差点での大気汚染対策は、この2つの物質を対象として、総合的に実施されなければならない。

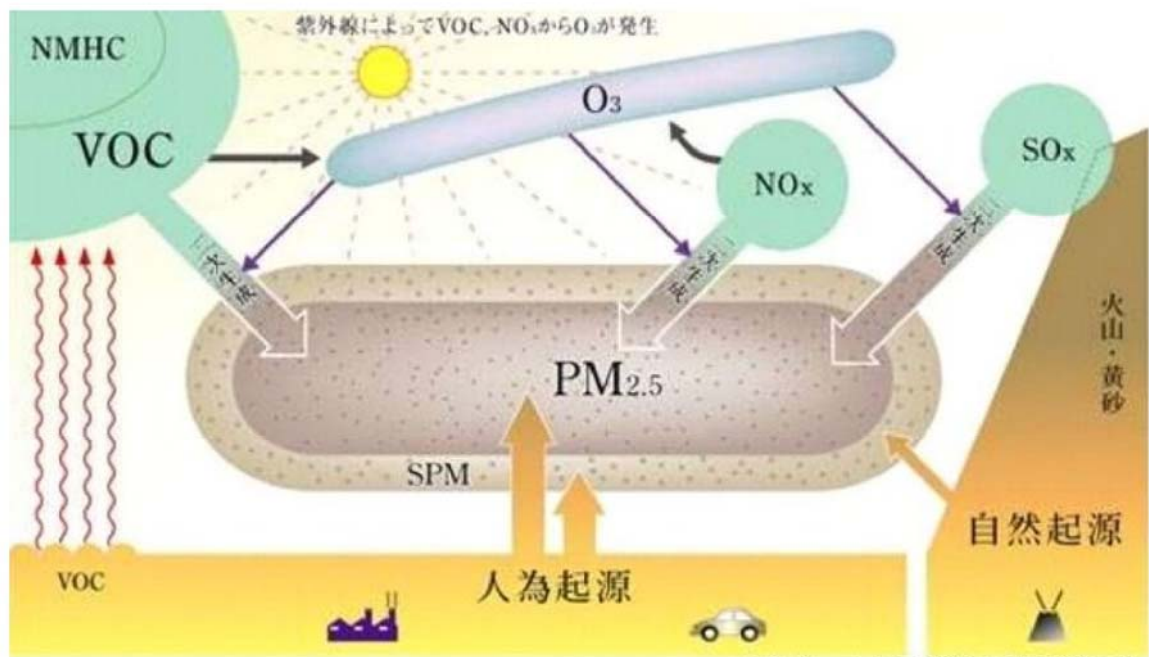


図 1.3.1 PM<sub>2.5</sub>の発生メカニズム<sup>27)</sup>

本研究の目的は、以下の3点である。

- ① NO<sub>x</sub>を除去する対策として、幹線道路の交差点近傍の道路敷地内で適応でき、施工後の維持管理費が高額にならない技術・方法を確立させることである。
- ② PM<sub>2.5</sub>については、今後、効果的な環境改善対策が検討できるように、道路交差点における大気粒子の特徴を把握する必要があるため、新しい視点として街路樹の葉に付着した粒子の形態観察と大気中の浮遊粒子の化学成分とを調査し、大気粒子の特徴を把握することである。
- ② 水銀に関する水俣条約をきっかけに大気中の水銀濃度が注目されているが、幹線道路の交差点での観測例がないため、大気粒子の特徴を把握するための調査と同じ道路交差点を対象に、電源がない箇所でもサンプリングが可能な新しい方法(パッシブ法)<sup>29)</sup>を用いて、その手法を評価することである。

## 1.4 本論文の構成

本論文は以下に示す6章から構成されている。

第1章 序 論

第2章 高活性炭素繊維(ACF)による局地汚染対策の研究

第3章 道路交差点における大気粒子の化学成分と形態の特徴

第4章 道路交差点における街路樹の葉の元素分布と付着粒子の形態

第5章 パッシブサンプラー法によるガス状元素状水銀濃度の測定

第6章 結 論

各章の概要は、以下のとおりである。

第1章では、「研究の背景」(1.1節)、「道路交差点における局地汚染対策の現状」(1.2節)、「本研究の目的」(1.3節)及び「本論文の構成」(1.4節)を整理し、本研究の位置づけを明確にした。

第2章では、NO<sub>2</sub>の局地汚染対策の新技术としてACF(Activated Carbon Fiber: 高活性炭素繊維)に着目し、環境基準を大幅に超過する国道43号の市岡元町3丁目交差点(大阪市港区)への適応を目的としてACF収納装置(ACFユニット)の開発研究を行い、市岡元町3丁目交差点での対策工事実施前後の大気環境調査結果からその対策効果について述べた。

第3章では、大阪市の中心市街地の道路交差点(今里交差点局)とその近傍(国設大阪局)で大気中浮遊粒子を捕集し、粒子の成分組成とエネルギー分散型X線付き走査型電子顕微鏡(SEM-EDX: Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)による粒子形態の分析を行い、道路交差点における大気中の浮遊粒子の特徴を述べた。

第4章では、大阪市の中心市街地における今里交差点の街路樹とその背後地である城南公園の植栽樹を対象に、葉表面に付着した粒子の形態的分析結果と、マイクロPIXE(Particle Induced X-ray Emission, 粒子線励起X線)分析装置を用いた葉の元素組成及びその分布(元素マップ)の分析結果から、道路交差点における大気中浮遊粒子の特徴を述べ、街路樹の葉に付着した粒子成分を用いたバイオモニターの可能性を示した。

第5章では、八幡平(岩手県、森林地域)、土浦(茨城県、東京の郊外の幹線道路沿道)、川崎(神奈川県、京浜工業地帯の幹線道路沿道と一般地域)、大阪

（大阪府、都市部の幹線道路沿道と一般地域）においてガス状元素状水銀（GEM 濃度）を測定し、都市地域等と森林地域での GEM 濃度の違いを考察した。測定はパッシブサンプラー（水銀の吸着材として金でコーティングされた石英フィルターを充填）による方法を基本としたが、アクティブサンプラー（加熱気化－金アマルガム－冷原子吸光法）による測定も実施し、これらの測定値を比較することにより、パッシブサンプラーの有効性についても評価した。

第6章では、本研究で得られた知見を総括し、今後の展望を述べた。

## 参考文献

- 1) 独立行政法人環境再生保全機構;日本の大気汚染の歴史, <<http://www.erca.go.jp/yobou/taiki/rekishu/index.html>>, (参照 2015.7.28)
- 2) 独立行政法人 環境再生保全機構;記録で見る大気汚染と裁判, <<http://nihon-taikiosen.erca.go.jp/taiki/index.html>>, (参照 2015.7.28)
- 3) 独立行政法人環境再生保全機構;西淀川大気汚染公害裁判, <[http:// nihon-taikiosen.erca.go.jp/taiki/nisiyodogawa/saiban/](http://nihon-taikiosen.erca.go.jp/taiki/nisiyodogawa/saiban/)>, (参照 2015.7.28)
- 4) 首都高速道路;東京大気汚染訴訟の和解成立について, <<http://www.shutoko.co.jp/company/press/h19/data/8/0808/>>, (参照 2015.7.28)
- 5) 環境省;自動車 NO<sub>x</sub>・PM 法について, <<http://www.env.go.jp/air/car/noxpm.html>>, (参照 2015.7.28)
- 6) 環境省;平成 26 年度大気汚染状況, <<http://www.env.go.jp/air/osen/>>, (参照 2017.3.13)
- 7) 東京都品川区;大気環境(大井中央陸橋下交差点測定局), <<http://www.city.shinagawa.tokyo.jp/hp/menu000017400/hpg000017334.htm>>, (参照 2017.3.13)
- 8) 中央環境審議会;今後の自動車排出ガス総合対策の在り方について(答申), 平成 24 年 11 月, <<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=16024>>, (参照 2015.8.11)
- 9) 環境省;水銀に関する水俣条約の概要, <<http://www.env.go.jp/chemi/tmms/convention.html>>, (参照 2017.1.11)
- 10) 環境省;水銀大気排出インベントリー(平成 22 年度ベース), <<http://www.env.go.jp/press/16475.html>>, (参照 2015.8.11)
- 11) 環境省;有害大気汚染物質モニタリング調査結果, <<http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring>>, (参照 2017.1.11)
- 12) 環境省;中央環境審議会 大気環境部会 自動車排出ガス総合対策小委員会(第 10 回)議事録, <<http://www.env.go.jp/council/former2013/07air/y076-10a.html>>, (参照 2015.9.19)
- 13) 環境省;微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)の成分分析ガイドライン, <[https://www.env.go.jp/air/osen/jokyo\\_h26/rep08\\_h26.pdf](https://www.env.go.jp/air/osen/jokyo_h26/rep08_h26.pdf)>, (参照 2017.10.11)
- 14) 環境省;微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)の成分測定結果, <<https://www.env.go.jp/air/osen/pm/monitoring/data/h26.html>>, (参照 2017.10.11)
- 15) 環境省;局地汚染対策に資すると考えられるメニューの具体例と効果, <[www.env.go.jp/council/former2013/07air/y076-10/mat06.pdf](http://www.env.go.jp/council/former2013/07air/y076-10/mat06.pdf)>, (参照 2015.9.3)
- 16) 一般社団法人環境情報科学センター;局地的大気汚染対策に係る調査研究の体系的レビューとその成果を活用した局地的対策パッケージに関する調査研究,独立行政法人環境再生保全機構 平成 26 年度 環境改善調査研究レポート, 2014
- 17) 国土交通省近畿地方整備局、阪神高速(株);第 15 回最終回 国道 43 号・阪神高速道路沿道環境に関する連絡会資料—国道 43 号及び阪神高速神戸線に係る環境対策の取り組みについて(平成 24 年 6 月 28 日), <<http://www.kkr.mlit.go.jp/hyogo/communication/43renrakukai/43hankou/2012-06->

- 28.html>, (参照 2015. 9. 3)
- 18) 伊藤忠彦, 黒瀧義則; 沿道における局地的環境対策について, JICE report (1), 32-37, 2002
  - 19) 近畿地方整備局大阪国道事務所記者発表資料; 光触媒のフィールド実験の結果について(平成 14 年 5 月 28 日), <[http://www.kkr.mlit.go.jp/osaka/press/index\\_press.html](http://www.kkr.mlit.go.jp/osaka/press/index_press.html)>, (参照 2009. 3. 3)
  - 26) Fujita; 土壌を用いた大気浄化システム, <<http://www.fujita.co.jp/solution-and-technology/detail/eap.html>>, (参照 2017. 3. 27)
  - 20) Jimmy Chai-Mei Yu; Deactivation and Regeneration of Environmentally Exposed Titanium Dioxide(TiO<sub>2</sub>) Based Product Testing Report, June, 2003
  - 21) Daniel H. Chen & KuyenLi; Photocatalytic Coating on Road Pavements /Structures for NO<sub>x</sub> Abatement, January 26, 2007
  - 22) Marwa M. Hassan, Heather Dylla, Louay N. Mohammadb; Evaluation of the durability of titanium dioxide photocatalyst coating for concrete pavement, Construction and Building Materials 24 ,2010
  - 23) G. Hu<sup>〃</sup>sken, M. Hunger, H. J. H. Brouwers; Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification, Building and Environment 44, 2009
  - 24) Elia Boonen, Anne Beeldens; Recent Photocatalytic Applications for Air Purification in Belgium, Coatings, 4, 443-573, 2014
  - 25) Fujita; 土壌を用いた大気浄化システム, <<http://www.fujita.co.jp/solution-and-technology/detail/eap.html>>, (参照 2017. 3. 27)
  - 26) 高橋克行, 伏見暁洋, 森野悠, 飯島明宏, 米持真一, 速水洋, 長谷川就一, 田邊潔, 小林伸治; 北関東における微小粒子状物質のレセプターモデルと放射性炭素同位体比を組み合わせた発生源寄与率推定, 大気環境学会誌, 46, 3, 156-163, 2011
  - 27) 環境省; 微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)に関する情報, <<http://www.env.go.jp/air/osen/pm/info.html>>, (参照 2017. 10. 12)
  - 28) 環境省; 光化学オキシダント調査検討会報告書, <<http://www.env.go.jp/press/103870.html>>, (参照 2017. 10. 12)
  - 29) 國木里加, 川上智規, 加賀谷重浩, 井上隆信, Elvince Rosana, 永淵修; 大気中の水銀濃度の測定-パッシブサンプラーの開発-, 環境工学研究, 46, 355-359, 2009



## 第2章 高活性炭素繊維 (ACF) による局地汚染対策の研究

### 2.1 緒言

大気汚染の元凶の一つである道路沿道における局地汚染に関しては、地域住民と道路管理者との法廷闘争が行われている。1978年(昭和53年)に提訴された大阪府の西淀川公害裁判では1998年(平成10年)に和解となったが、その和解条項の中で、道路管理者に対して「国道43号沿道の大気環境を改善させるための施策として光触媒等による大気汚染対策」<sup>1)</sup>を求められた。また、1996年(平成8年)に提訴された東京都の東京公害裁判では、西淀川公害裁判と同様に2007年(平成19年)に和解となったが、国道、都道、首都高速道路の沿道において「大気環境が著しい箇所に対する局地汚染対策の検討」が要求された<sup>2)</sup>。

このように、公害訴訟の和解条件には局地汚染対策が含まれており、その手法の一つとして、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の除去に効果的な光触媒や土壌脱硝の技術が一般的に用いられていた<sup>3)4)5)6)</sup>が、光触媒は浄化能力が低く<sup>7)8)</sup>、土壌脱硝の場合は交差点近傍に設置するスペースが必要<sup>7)9)</sup>であり、高額な維持管理費が問題となっていた。このため、光触媒や土壌脱硝の技術に代わる技術として、高い浄化性能を有する高活性炭素繊維 (ACF : Activated Carbon Fiber) が注目<sup>10)</sup>された。

2005~2006年(平成17年~18年)時点のACFを用いた空気浄化試験は、ガラス管内にACFを充填させて排気ガスを通す室内実験や地下駐車場での実験が主であり<sup>11)</sup>、幹線道路での適応知見は見当たらない。そのため、幹線道路の沿道でACFを適応するには、ACFを素材として収納するACFユニットを浄化性能・施工性を含めて研究開発する必要性が叫ばれるようになった。なお、日本における大気汚染対策技術として、幹線道路沿道でのフィールド実験もしくは施工実績がある技術は、土壌脱硝、換気設備<sup>7)</sup>及び光触媒であり、特に土壌脱硝及び光触媒は、公共工事等における新技術活用システムNETIS<sup>12)</sup>に登録されている技術である。

一方、欧米では光触媒を用いた大気浄化システムの研究が実証実験として行われている<sup>13)~17)</sup>。実証実験は、コンクリート舗装面や舗装ブロックに光触媒塗料を塗布する例が多く、その効果は日本でのフィールド実験結果と同程度となっている<sup>13)14)</sup>。日本では、幹線道路の沿道での光触媒塗料の塗布は、遮音壁やガードレールを対象とすることが多い。

そこで、ACFによる大気浄化の実用化を目指して、本研究では筆者らが開発したACFユニットの室内・屋外での除去性能評価を行い、西淀川公害裁判の対象区間に

含まれている国道 43 号沿道の大阪市港区市岡元町 3 丁目交差点において、局地汚染対策効果の実証試験を行った。本研究の主眼は、局地汚染対策としての ACF の有効性を評価することにある。

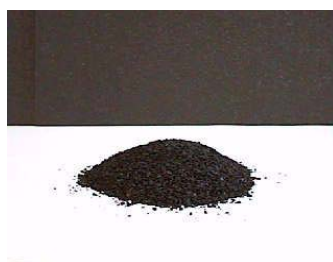
## 2.2 ACF ユニット

ACF の原料は、石炭系ピッチ (PITCH) や PAN (Polyacrylonitrile: ポリアクリロニトリル) などを加熱溶融して紡糸した繊維であり、不活性ガス中で熱処理し、繊維内にもともと含まれている含酸素官能基及び窒素官能基の数を調整することにより、窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) の浄化性能を高めている。ACF と粒状活性炭の外観は写真 2.2.1 に、繊維の粒径や細孔構造等は表 2.2.1 に示すとおりであり、活性炭に比べて ACF 繊維表面には非常に細かい孔 (ミクロポア) が形成されている<sup>25)</sup>。



活性炭素繊維

Activated Carbon Fibers (ACF)


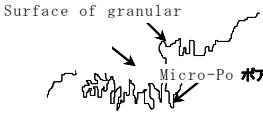


粒状活性炭

Granular Activated Carbon (GAC)

写真 2.2.1 活性炭素繊維 (ACF) 及び粒状活性炭 (GAC) の比較

表 2.2.1 ACF 及び GAC (粒状活性炭) の構造比較

	ACF	GAC
粒 径	10 ~ 20 μm	1 ~ 3 mm
有効表面積 (m <sup>2</sup> /g)	700 ~ 2000	900 ~ 1200
孔 (ミクロポア) の径 Pore (nm)	2.0 以下	2.0 ~ 50
孔 (ミクロポア) の構造	Surface of 	Surface of granular 



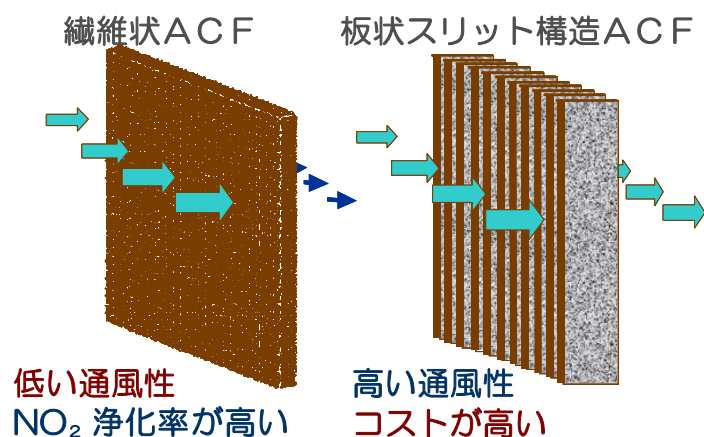


図 2.2.1 下原らによる繊維状緻密充填構造とスリット構造の検討<sup>4)</sup>

試作したスリット構造の ACF は、アルミ製のボックス（大きさ：50×50×20cm、ACF：約 1kg、総重量：約 3kg）に収納することとした（P17 の写真 2.2.2 参照）。なお、ACF ユニットの大きさについては、歩道での施工や重量も考えて決めたものである。フェルト厚さ、スリット間隔を変えたタイプ（B～E タイプ）と試作品（A タイプ）との浄化性能の比較結果は、「2.4 ACF ユニット改良のための比較試験」の項で述べる

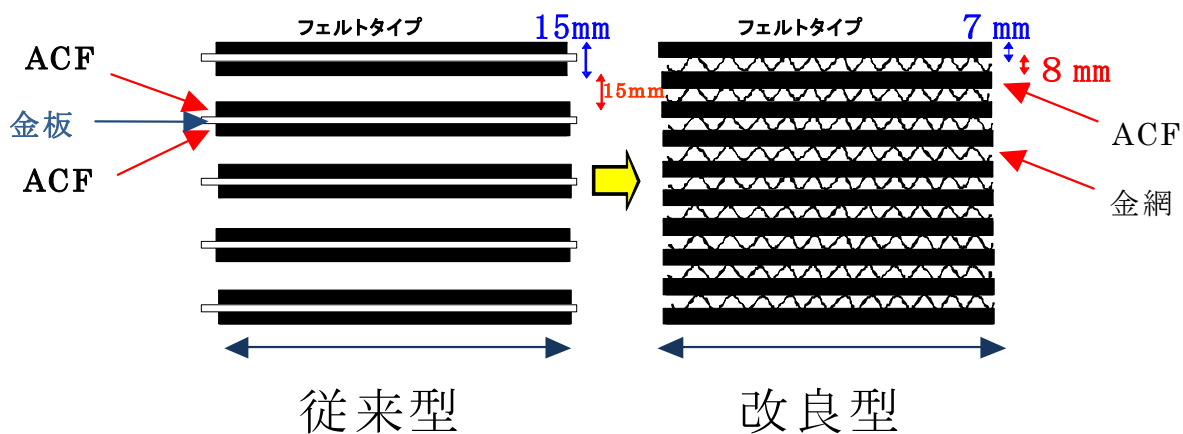


図 2.2.2 下原らによる構造（従来型）と本研究で試作（改良型）したスリット構造の比較

## 2.3 室内・屋外での除去性能試験

### (1) 室内での除去性能試験

#### (a) 試験方法

室内試験装置は写真 2.3.1 に示すとおりである。試験は、道路沿道から吸引した試料ガスを小型送風機で ACF ユニットに送った。試験施工を実施する箇所での予備調査結果（10 分間の平均風速）では、概ね  $1\text{m/s}$  以下の風速の出現が大半であったため、風速は  $0.2\sim 1.3\text{m/s}$  の間で変化させ、ACF ユニットの前面と背面で風速と  $\text{NO}_x$  濃度を 1 分ごとに測定した。

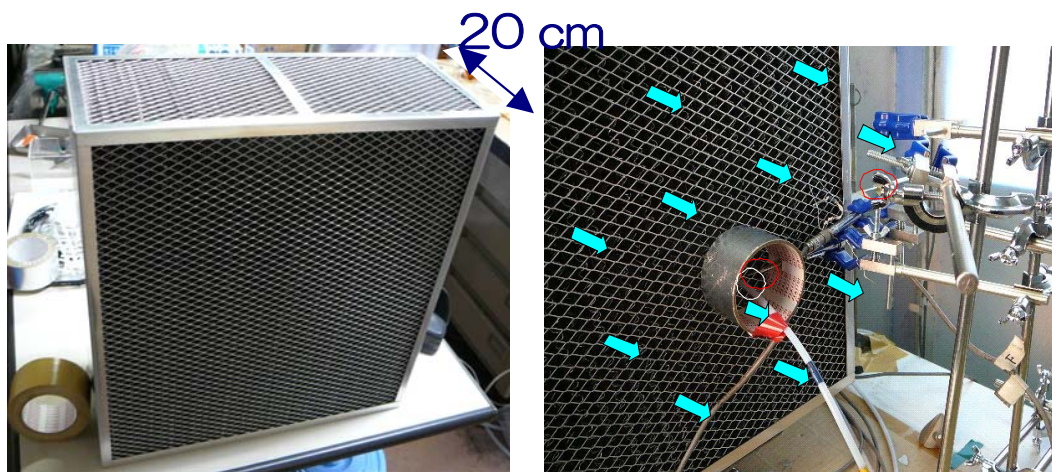


写真 2.3.1 ACF ユニット除去性能の室内試験装置

#### (b) 試験結果

室内試験結果は図 2.3.1 に示すとおりであり、通風率（ユニット入口と出口の風速比）は  $20\sim 35\%$ 、 $\text{NO}_2$  の平均除去率は  $95\%$ 、 $\text{NO}$  の平均除去率は  $30\%$ であった。

風速を大きくすると、 $\text{NO}$  の除去率は低下するが、 $\text{NO}_2$  については入口風速が  $1\text{m/s}$  以上になっても除去率の低下は確認できなかった。

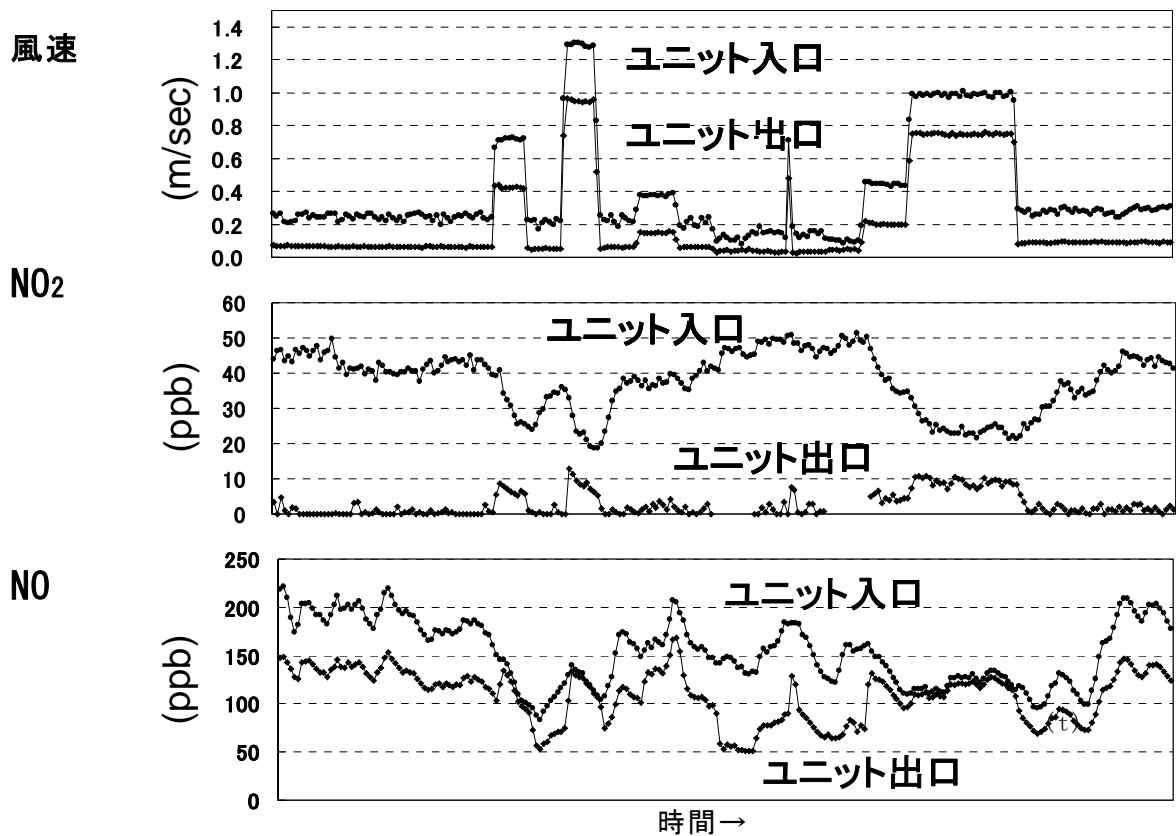


図 2.3.1 室内試験結果（1 ドット：1 分間値）

## (2) 屋外での除去性能試験

### (a) 試験方法

開発した ACF ユニットの国道 43 号(大阪市西淀川区出来島地区)の高架下にて ACF フェンスを試験施工した(写真 2.3.2 参照)。施工規模は、国道 43 号の上り車線側に 18m、下り車線側に 14m、高さは 1.9m (ACF ユニット高さ 0.5m×3 段+基礎 0.4m) であり、使用した ACF ユニットは 192 個である(図 2.3.2 参照)。

<国道 43 号上り車線側>



<国道 43 号下り車線側>



写真 2.3.2 国道 43 号に試験施工した ACF ユニット (大阪市西淀川区出来島)

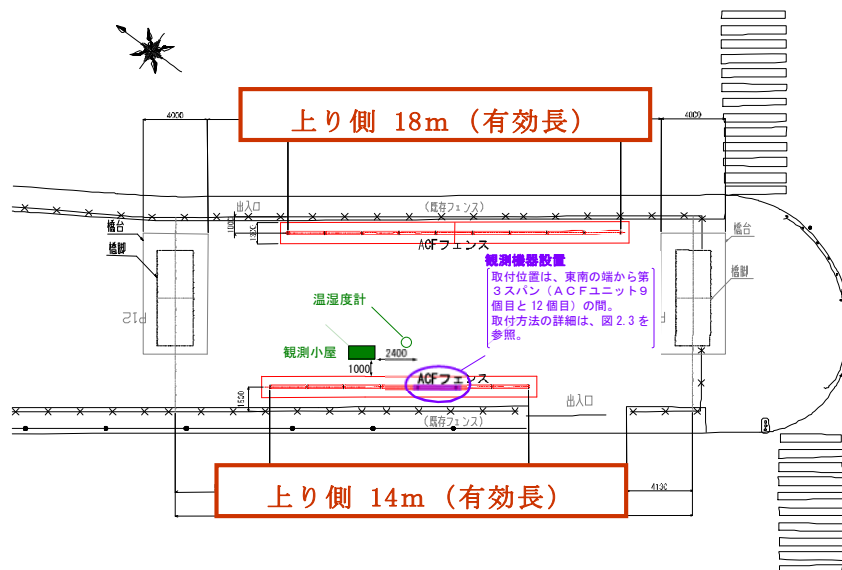


図 2.3.2 国道 43 号に試験施工した ACF フェンス (大阪市西淀川区出来島)

屋外の試験装置は、写真 2.3.3 及び図 2.3.3 に示すとおりであり、試験期間は 2007 年 4 月 12 日～6 月 8 日までの約 7 週間である。

NO<sub>x</sub> 濃度 (NO+NO<sub>2</sub>) については、沿道のバックグラウンド濃度を把握するために ACF フェンス頂部に NO<sub>x</sub> 計の採取口を設置した。ACF ユニットを通過する NO<sub>x</sub> 濃度を測定するために、ACF ユニットの背面にも採取口を設置した。ACF ユニットを通過する平均的な NO<sub>x</sub> を採取するために、採取口は三又とした。背面からの大気を採取しないようアルミテープで背面の一部を塞いだ。

風速については、ACF フェンスの頂部に 3 次元超音波風向風速計を設置するとともに、ACF ユニットを通過する風速を測定するために、背面に熱線式風速計を設置した。また、温度・湿度計を 1 ヲ所に設置した。

測定は、2 箇所 (写真 2.3.3 の ACF-1 と ACF-2) で行い、ACF-1 では試作した ACF ユニットを対象に、NO<sub>x</sub> 及び風速を連続して測定した。

ACF-2 では、試験施工に用いた ACF ユニット (ACF フェルト厚さ 7mm、スリット幅 8mm) とは異なるフェルト厚さ・スリット幅の ACF ユニット作成し、最適な浄化性能が得られる ACF ユニットの構造の比較試験を実施した。この結果については、「2.4 ACF ユニットの改良のための比較試験」の項で述べる。

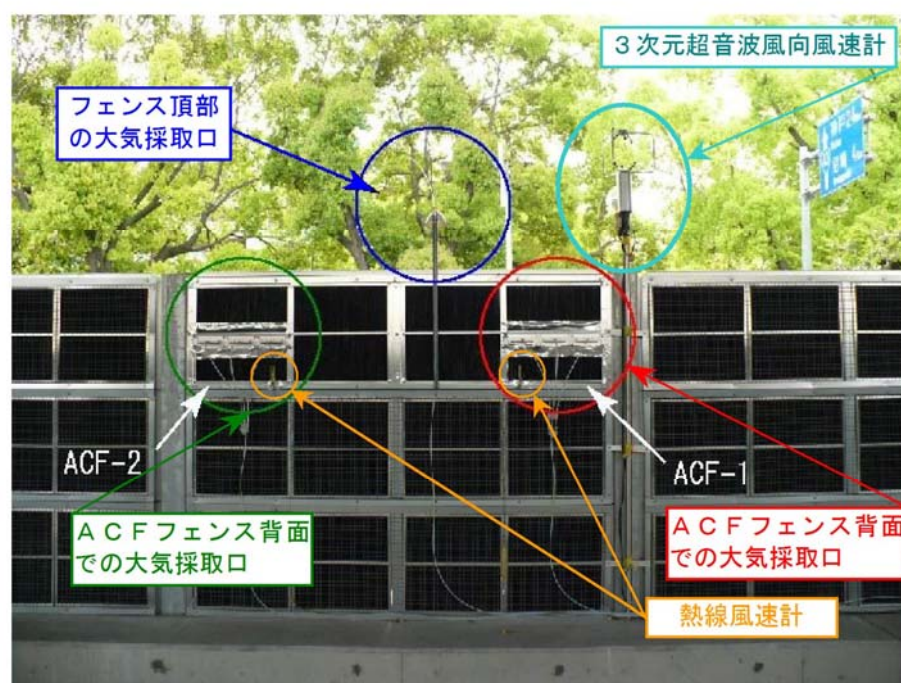


写真 2.3.3 ACF ユニット除去性能の屋外試験装置



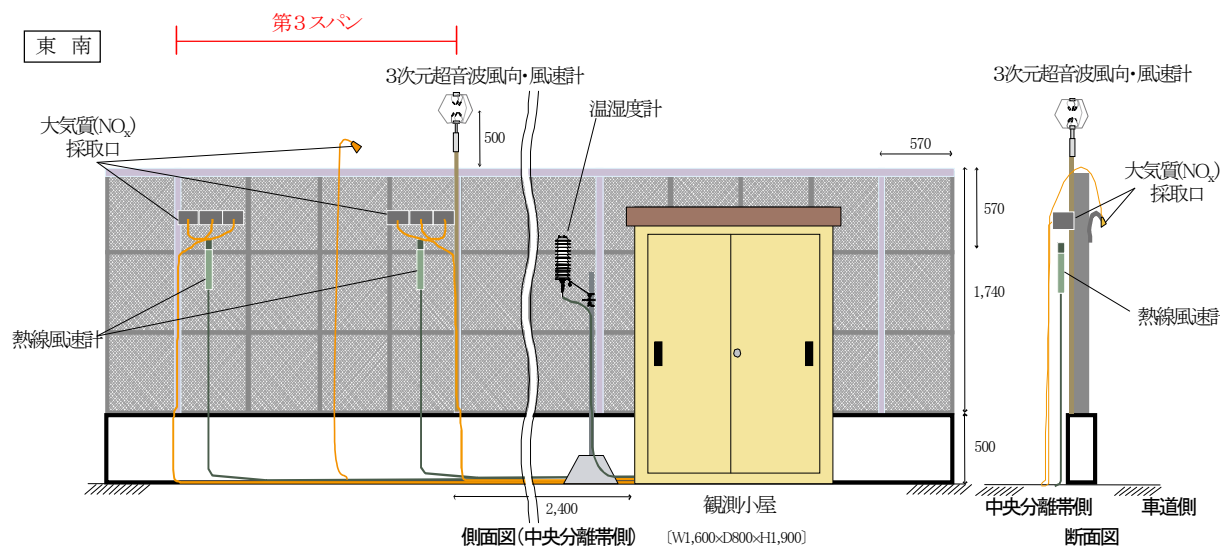


図 2.3.3 ACF ユニット除去性能の屋外試験装置

(b) 試験結果及び考察

ACF フェンスの頂部での風向・風速(1 分間値)は、図 2.3.4 に示すとおりである。大型車の通過時には、1m/s 以上の走行風が観測されたが、車両が通過しないときは、0.5m/s 以下の風速となっていた。

10 分間値(1 分間値の 10 個平均)でみると、平均風速は概ね 1 m/s 以下であった。データ解析は、1 分間値でみて道路方向から安定して吹く時間帯のデータを抽出し、10 分間値(10 個の 1 分間値の平均)について解析した。NO<sub>2</sub> 及び NO の除去率は、ACF フェンス頂部と ACF ユニット背面での濃度から算出した。

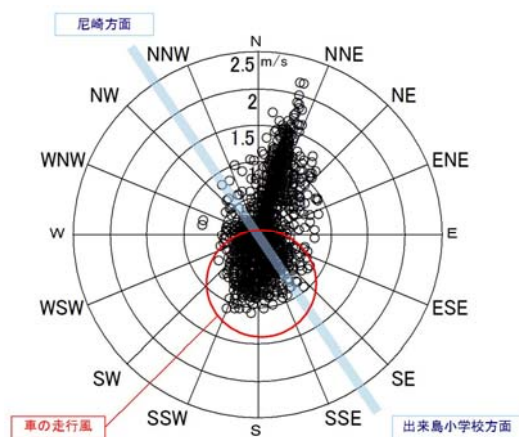


図 2.3.4 ACF フェンス頂部での風向・風速の 1 分間値  
(図中の赤○が道路方向からの風向)

解析結果は図 2.3.5 に示すとおりであり、データにばらつきはあるものの、平均通風率は 22%、NO<sub>2</sub> の平均除去率は 84%、NO の平均除去率は 19%であった。

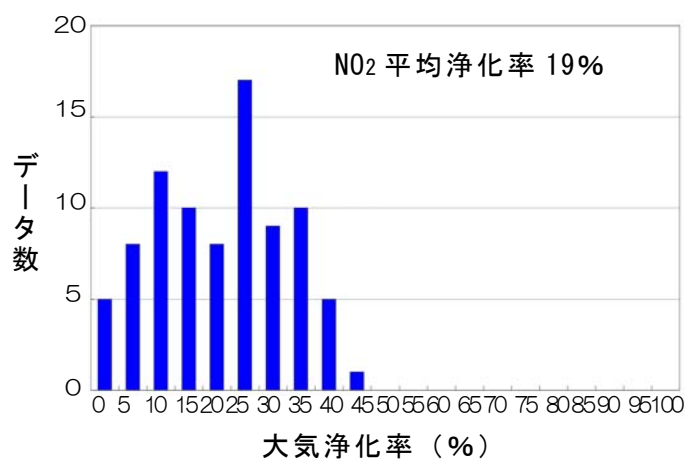
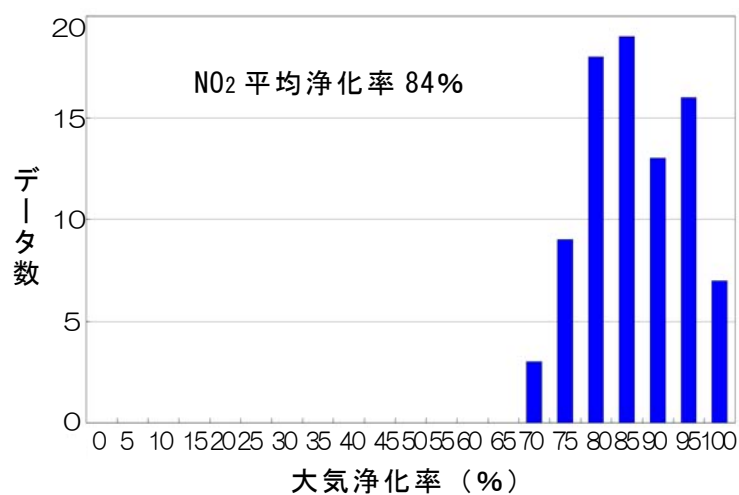
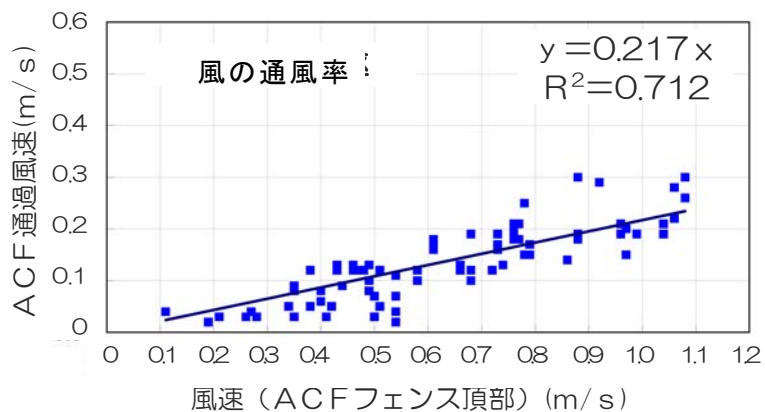


図 2.3.5 屋外試験結果

屋外試験結果（通率は 22%、NO<sub>2</sub> の平均除去率は 84%、NO の平均除去率は 19%）と図 2.3.1 に示した室内試験（通風率 20~35%、NO<sub>2</sub> の平均除去率 95%、NO の平均除去率 30%）と比べると、屋外試験の方が屋内試験より通風率・除去率ともにやや小さくなっている。

通風率の差は、室内試験では ACF ユニットに対して直角に風を当てたのに対して、沿道では直角風より斜行風が多いことに起因しているものと考えられる。

除去率の差については、背面からの大気を吸わないようにアルミテープで採取口背面を塞いでいたが、反対車線の車両が信号で滞留する時、これらの車両の排気ガス ACF フェンスの背面側に回り込み、背面側と沿道側での濃度差が小さくなったことが、除去率が室内試験より小さくなったものと考えられる。

室内試験結果では、風速が大きくなると除去率が低くなることが確認されているが、屋外試験では明確な差は確認できなかった。

ACF ユニットの NO<sub>x</sub> 除去量は、式(2.3)より算出することができる。

$$Q_1 = (C_{in} - C_{out}) D_{ACF} U^* \cdot 10^{-6} \frac{46}{0.0224} \cdot 3600 \quad (2.3)$$

ここで、 $Q$  : NO<sub>x</sub> の除去量 (g/時)  
 $C_{in}$  : ACF 前面 (ACF フェンス頂部) NO<sub>x</sub> 濃度 (ppm)  
 $C_{out}$  : ACF 背面の NO<sub>x</sub> 濃度 (ppm)  
 $D_{ACF}$  : ACF フェンス面積 (m<sup>2</sup>)  
 $U^*$  : 通過風速 (m/s)

今回の試験結果を式(2.3)を用いて ACF ユニット 1 個 (0.5m × 0.5m = 0.25m<sup>2</sup>) 当たり・1 時間当たりの NO<sub>x</sub> 除去量を算出すると、最大 0.045g (平均 0.015g) であった。1 日当たり 1m<sup>2</sup> 当たりに換算すると、平均除去量は 1.4g/日・m<sup>2</sup> となる。

NO<sub>x</sub> 除去量は、設置箇所の NO<sub>x</sub> 濃度、風速によって異なり、NO<sub>x</sub> 濃度が高いほど、風速が強いほど、浄化量は増えるものと考えられる。今回の屋外試験は 4 月末~6 月初めの比較的 NO<sub>x</sub> 濃度が低い時期に実施したものであり、冬季~早春の濃度が高い時期ならば、除去量は上記値より大きくなるものと考えられる。

## 2.4 ACF ユニット改良のための比較試験

室内及び屋外試験に用いた ACF フェルトの厚さ及びスリット幅は、それぞれ 7mm と 8mm（表 2.4.2 の A タイプ）であるが、ACF のフェルト厚さ及びスリット幅を調整すれば、NO<sub>x</sub> 除去量が最大となる ACF ユニットを開発することは可能と考えた。

比較試験に用いた ACF ユニットは、表 2.4.1 及び写真 2.4.1 に示すとおりであり、ACF フェルトの厚さとスリット幅を変えた 5 タイプとした。比較試験は前述の屋外試験と合わせて、写真 2.3.3（P20 参照）の ACF-2 の箇所で実施した。

比較試験結果は、図 2.4.1 に示すとおりであり、D タイプ（スリット幅：8 mm）が最も NO<sub>x</sub> 除去量が多く、屋外試験に用いた A タイプより約 25% 高くなっている。また、スリット幅を大きくすると NO の除去量が小さくなり、C タイプ（スリット幅：16 mm）では NO の除去はほとんど確認できなかった。これは、NO 分子は水分子と共に ACF 上に競争的に吸着するため、NO は NO<sub>2</sub> 分子に比べて ACF 表面に吸着されにくいことによるものであり、「NO は、NO<sub>2</sub> と比べて ACF との接触がより長く必要である」という知見<sup>11)18)</sup>と一致する結果である。市岡元町地区で実施する交差点改良では、NO<sub>x</sub>（NO<sub>2</sub>+NO）が最も多く浄化される D タイプを採用することとした。

表 2.4.1 改良比較試験に用いた ACF ユニットの仕様

タイプ	ACF 素材の種類	スリット形状の ACF の仕様			開口率 (%)
		厚さ (mm)	幅 (mm)	枚数	
A	ピッチ	7	8	35	56
B	ピッチ	6	13	24	62
C	ピッチ	6	16	23	74
<b>D</b>	<b>ピッチ</b>	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>40</b>	<b>64</b>
E	PAN	4	8	45	72

<Aタイプ(出来島地区の屋外試験施工に使用したタイプ)>



<Bタイプ>



<Dタイプ 市岡元町地区で使用した改良タイプ>

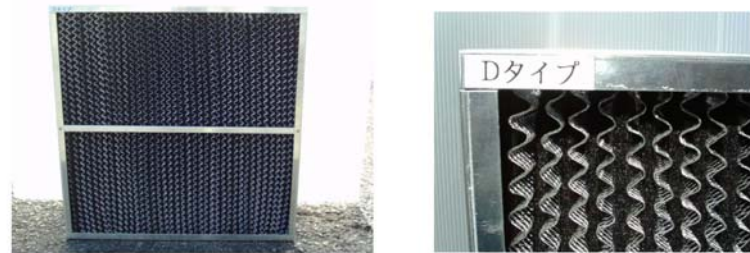


写真 2.4.1 改良比較試験に用いた ACF ユニットの写真 (一部)

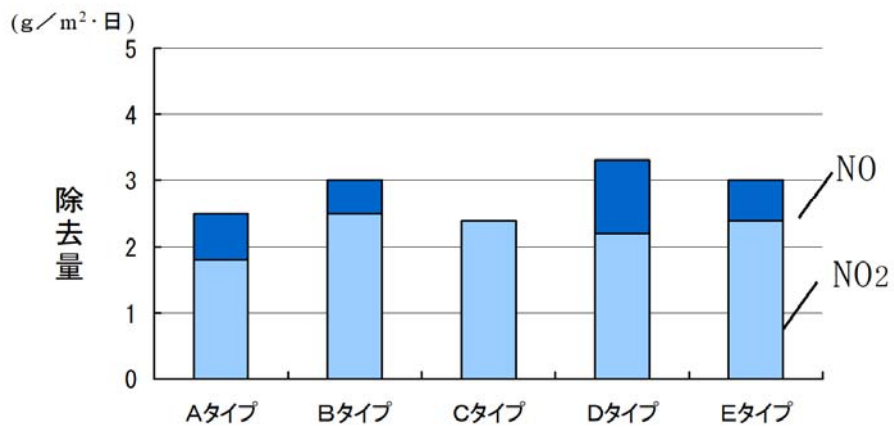


図 2.4.1 比較試験に用いた ACF ユニットの NO<sub>x</sub> 除去性能

ACF の除去性能の維持期間に関して、下原ら<sup>11)</sup>は、内径 8 mm のガラス管に ACF を繊維状にほぐして充填し、酸素濃度 21%、相対湿度 40% の条件下で NO<sub>2</sub> の標準ガス (20ppm) を 300mL/分 で通気させ、除去性能の維持時間を算出している。これによると、破過 (標準 NO<sub>2</sub> ガスをガラス管に充填した ACF に通気させた場合、出口で NO<sub>2</sub> ガスの吐き出しが確認される時点) までの吸着量は、ACF 1kg 当たりに換算すると 180~240g (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>換算) とある。ただし、破過後も NO<sub>2</sub> の吸着が続き、飽和状態になっても浄化性能は維持 (除去率: 約 25%) され、これは触媒機能による浄化を示唆するものと考察している。また、破過後であっても簡易水洗で回復することを室内実験で確認している。

ここで、前述の「破過まで ACF 1kg 当たり 180~240g (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>換算) の NO<sub>x</sub> が吸着」と、屋外試験で得られた「NO<sub>x</sub> の平均除去量 1.4g/m<sup>2</sup>・日」及び「ACF の充填量: 4kg/m<sup>2</sup>」から、最大浄化性能継続期間を試算すると、約 1 年~1 年半程度となる。ただし、この試算は、雨による浄化性能の回復効果を見込んでいないこととユニット内の ACF が平均的に NO<sub>x</sub> 除去に使われるという前提に基づく結果であることに注意する必要がある。

## 2.5 市岡元町 3 丁目交差点に施工した大気汚染対策の内容とその効果

### (1) 市岡元町 3 丁目交差点の大気汚染状況及び高濃度が観測される要因等

#### (a) 市岡元町 3 丁目交差点の大気汚染状況

市岡元町 3 丁目交差点は、大阪市の南西 (大阪市港区) に位置し、国道 43 号と国道 172 号との交差点である (図 2.5.1)。国道 43 号 (平面道路) の上には阪神高速西大阪線 (高架道路) があり、いわゆる複層の道路構造となっている。

平成 17 年度道路交通センサス<sup>20)</sup>によると、した時期の日交通量は、国道 43 号で 293 百台/日 (大型車混入率 32%)、国道 43 号の上の高架道路 (阪神高速) で 325 百台/日 (大型車混入率 25%)、国道 172 号で 209 百台/日 (大型車混入率 14%) である。

市岡元町 3 丁目交差点の北東側には、国土交通省が管理する市岡元町局 (写真 2.5.1 参照) があり、NO<sub>2</sub> の日平均値の年間 98% 値<sup>21)</sup> は、2005 年度 (平成 17 年度) 0.073ppm、2006 年度 (平成 18 年度) 0.076ppm、2007 年度 (平成 19 年度) 0.074ppm となっている。環境省が公表する NO<sub>2</sub> 濃度が高い上位の自排局の濃度<sup>22)</sup> と比べると、2007 年度 (平成 19 年度) 当時、市岡元町局は全国ワースト 1 位に相当する高濃度となっていた (表 2.5.1 参照)。

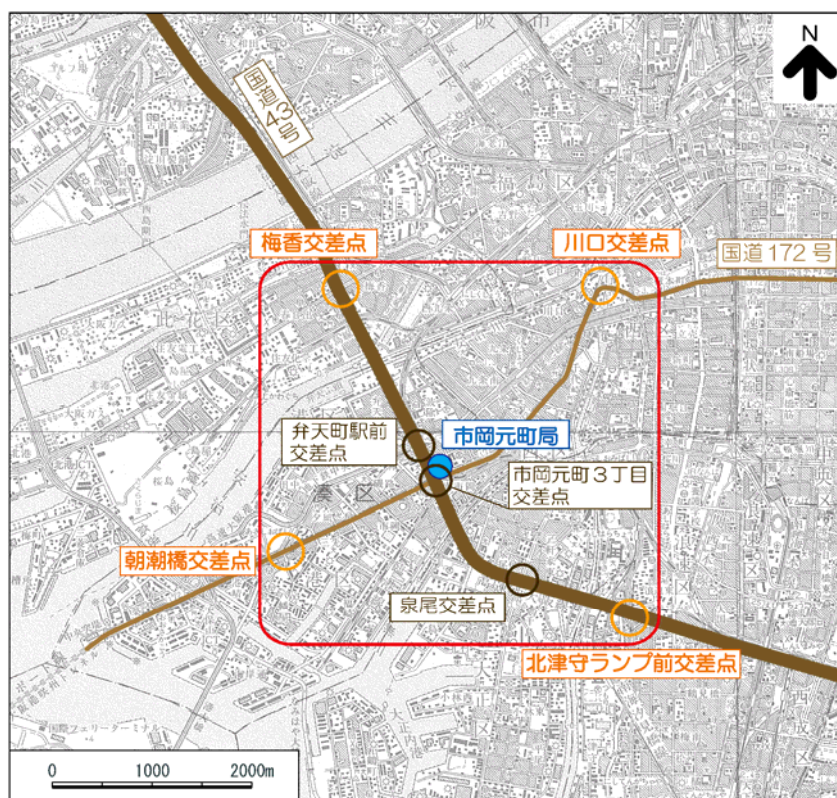


図 2.5.1 市岡元町 3 丁目交差点の位置 (大阪市港区)

表 2.5.1 環境省が公表する NO<sub>2</sub> 濃度が高い上位の自排局 (2007 年:平成 19 年度) 及び市岡元町局 (国土交通省) の NO<sub>2</sub> 濃度

測定局名	都道府県	市区町村	日平均値の 年間 98% 値 (ppm)	環境基準
大平 (インター出入口)	愛知県	岡崎市	0.074	非達成
<b>市岡元町 (国土交通省) *</b>	<b>大阪府</b>	<b>大阪市</b>	<b>0.074</b>	<b>非達成</b>
環七通り松原橋	東京都	大田区	0.073	非達成
玉川通り上馬*	東京都	世田谷区	0.072	非達成
中山道大和町*	東京都	板橋区	0.071	非達成
遠藤町交差点*	神奈川県	川崎市幸区	0.071	非達成
北品川交差点*	東京都	品川区	0.069	非達成
池上新田公園前*	神奈川県	川崎市川崎区	0.069	非達成
納屋 *	三重県	四日市市	0.069	非達成
日光街道梅嶋	東京都	足立区	0.067	非達成
栄町	兵庫県	宝塚市	0.065	非達成
天神*	福岡県	福岡市中央区	0.065	非達成

備考 1) 環境基準: 1 時間値の 1 日平均値が 0.04ppm から 0.06ppm までのゾーン内又はそれ以下であること。

2) 評価方法: 1 日平均値の年間 98% 値を環境基準と比較する。

3) 測定局名の\*は、道路交差点であることを示す。



写真 2.5.1 国道 43 号沿道に設置されている市岡元町局

(b) 市岡元町 3 丁目交差点で高濃度が観測される要因

市岡元町 3 丁目交差点で高濃度の  $\text{NO}_2$  が観測される要因は、慢性的な交通渋滞と道路構造が複層であることによる大気汚染物質の拡散阻害と推定される。

2007 年（平成 19 年）11 月 27 日及び 12 月 5 日に実施した現地調査（渋滞長、隣接交差点通過後、市岡元町 3 丁目交差点通過に要する平均時間）は図 2.5.2 に示すとおりであり、最大渋滞長及び最大通過時間をみると、特に国道 43 号の流入部での渋滞が激しい交差点となっている。渋滞要因は、以下の 3 点が原因と考えられた。

- ① I・II の交差点流入部に右折専用車線及び右折専用現示がないこと。
- ② I・IV の交差点流入部では大型車の左折が困難であること。
- ③ I・II の交差点流入部は信号が別現示となっており、特に II については青現示の時間が短いこと。



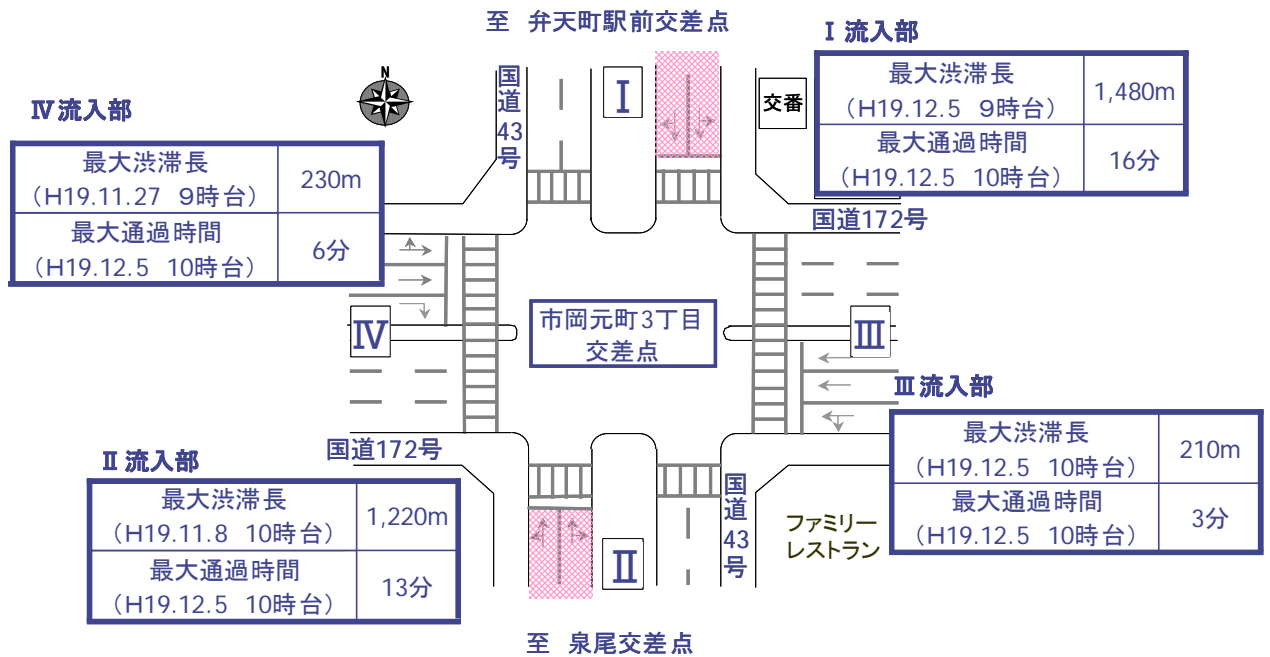


図 2.5.2 市岡元町3丁目交差点の渋滞状況

(c) 道路構造が複層であることによる大気汚染物質の拡散阻害

市岡元町3丁目交差点の高架下の状況は写真 2.5.2 に示すとおりであり、高架下は大阪市の「撤去自転車の一時預かり場」になっており、そのフェンスと高架道路が高架下の風通しを妨げている。



写真 2.5.2 市岡元町交差点3丁目交差点近傍の高架下の状況(平成18年当時)

道路構造が複層である箇所、かつ、沿道に中高層の建築物が連担している場合や高架道路の下部に風通しを妨げる構造物がある場合は、大気汚染物質の拡散が抑制され、道路空間内（幹線道路沿道の第一列）に高濃度が出現しやすいことが知られている。

例えば、上馬交差点（写真 2.5.3 参照）を対象とした風洞実験<sup>23),24)</sup>によると、幹線道路沿道に比較的高い建築物が連担している場合、沿道の建築物列と道路がひとまとまりになった街路空間としての流れ場が形成されるため、道路と平行な風が吹く場合、高濃度が出現しやすいとある。道路に直交する風向の風が吹く場合、高架道路があると沿道の大気汚染物質は風下側の建築物に沿う強い下降流によって風上に押し出されるものの、高架道路に上昇を阻まれ、沿道の建築物端部から外へ高濃度の汚染物質が押し出される。しかし、高架道路がないときにはストリートキャニオンに渦が生じ、それによって地上の汚染物質が上方に運ばれ沿道の汚染はキャニオン全体に広がるため、高架道路がある場合に比べて高濃度は生じにくいと述べられている。



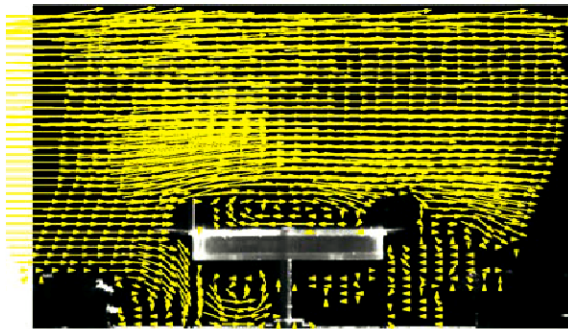
写

真 2.5.3 上馬交差点の状況

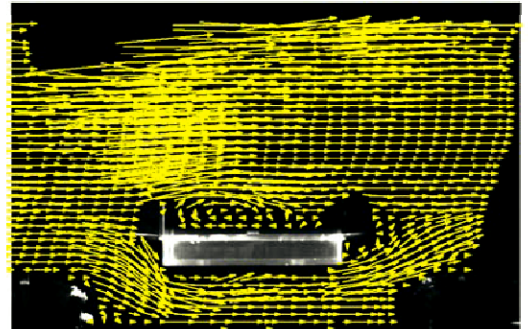
川崎市の臨港警察署前交差点（写真 2.5.4 参照）では、首都高速の下部に騒音対策で設置された遮音壁（グリーンウォール）がある。国立環境研究所<sup>25)</sup>によると、グリーンウォールが無いとき、流れはスムーズに高架道路の下を通り抜け、地上道路の大気汚染物質は強く攪拌されずに風下後背地に運び出される。同時に、高架道路下部の風速が増加しているため濃度の増加は抑えられる（図 2.3.3 の右図参照）。一方、グリーンウォールがあると高架道路下の流れは前後に遮断されている。高架道路の下部、グリーンウォール風上側には高架道路の躯体前面で分岐した下降流が流れ込み、比較的強い渦が形成されるので濃度は高くない。しかし、グリーンウォール風下側の風速は小さくなり、自動車排気ガスがこのよどみに滞留するため、風下側に高濃度が生じると述べられている（図 2.5.3 の左図参照）。



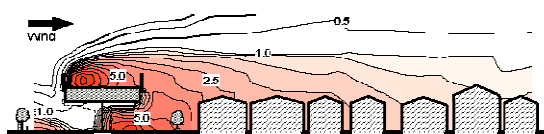
写真 2.5.4 臨港警察署前交差点の状況



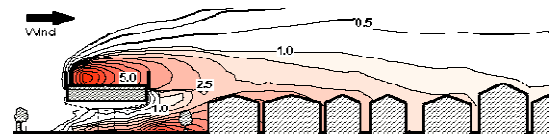
グリーンウォールがある場合の幹線道路鉛直断面流れ・中立時 (PIV計測)



グリーンウォールが無い場合の幹線道路鉛直断面流れ・中立時 (PIV計測)



グリーンウォールがある場合の幹線道路および後背地の鉛直断面濃度分布・中立時



グリーンウォールが無い場合の幹線道路および後背地の鉛直断面濃度分布・中立時

図 2.5.3 グリーンウォールがある場合と無い場合の風の流れと鉛直断面濃度分布の比較<sup>25)</sup>

## (2) 市岡元町3丁目交差点の改良工事内容

交差点改良工事は、2008年（平成20年）に実施された。具体の対策内容は、図2.5.4に示すとおりである。

ACFフェンスの設置位置（図2.5.1参照）は、NO<sub>x</sub>除去量が大きくなるように、NO<sub>x</sub>濃度が最も高いと考えられる中央分離帯に設置した。その延長は上り下り合計で約220m、使用したACFユニットは376個である。ACFフェンスの高さは、ドライバーからの視距に配慮し約1m高さの低層とした。

	対策項目	場 所	備 考
渋滞対策	折専用レーンの設置	中央分離帯	国道 43 号
	交差点の捲き込みの改善	交差点	北と東側の 2 ヲ所
環境対策	大気浄化壁 (ACF) の設置	中央分離帯	ACF ユニット : 376 個 延長 : 221m
	低層遮音壁の設置	歩 道	延長 : 186m

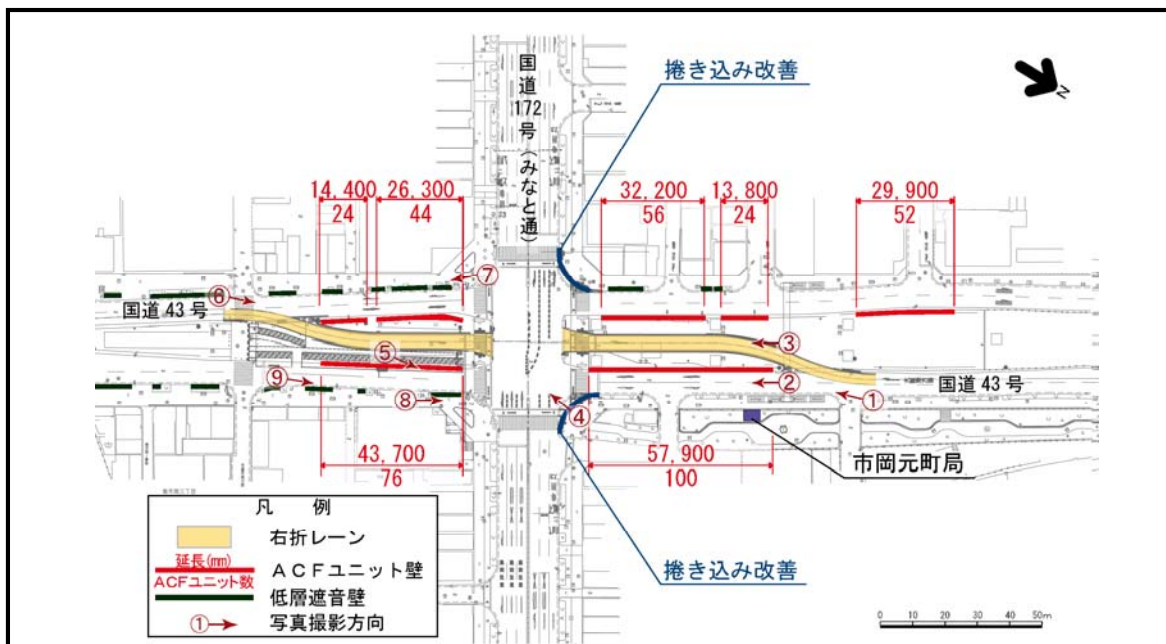


図 2.5.4 交差点の改良工事の内容

ACF ユニットの設置工事は、写真 2.5.5 に、右折レーン工事は写真 2.5.6 に示すとおり実施された。

なお、交差点改良による整備効果（渋滞対策、大気汚染対策）は、国土交通省近畿地方整備局大阪国道事務所から記者発表<sup>26)</sup>されたが、根拠となるデータは本研究の成果に基づいたものである。大気汚染対策効果については、「(2) 交差点改良の整備効果の評価」で述べる。

整備効果のうち、交通渋滞の解消に関する効果は図 2.5.5 に示すとおりであり、交差点の流入交通量は改良前後で最大 640 台の増加（約 23%の増加）となっていたが、渋滞長は交差点改良前の最大 480m に対し、交差点改良後は 150m と大幅に改善している。



写真 2.5.5 ACF ユニットの設置工事

<工事前>



<工事後>



写真 2.5.6 右折レーン工事(2008年3月撮影)

渋滞長の調査日時

・改良前 H19.11.27(火)~11.28(水)、12.5(水) 6:00 ~11:00

・改良後 H20.11.25(火)~11.27(木) 6:00 ~11:00



※渋滞長の値は、改良前・後とも、3日間の平均値を示します。



図 2.5.5 市岡元町3丁目交差点の改良工事前後の渋滞状況の比較<sup>26)</sup>

### (3) 交差点改良の整備効果の評価

#### (a) 評価方法

NO<sub>x</sub> 濃度に関する交差点改良の整備効果は、施工前調査（平成 19 年 11 月 21 日～12 月 19 日）と施工後調査（平成 20 年 11 月 18 日～12 月 16 日）での NO<sub>x</sub> 濃度を比較することで評価した。

調査は図 2.5.6 の範囲で実施し、調査項目は NO<sub>x</sub> (NO<sub>2</sub>、NO) である。調査地点は、沿道の官民境界 42 点、背後地 32 点、高架下 4 点であり、調査方法は、PTIO 法(簡易測定法)<sup>27)</sup>とした。

なお、PTIO 法(簡易測定法)と公定法(自動測定機：オゾンを用いる化学発光法)との整合を確認することを目的として、高架下、市岡元町局、周辺の測定局(出来島局、大和田西交差点局)の 4 ヶ所で PTIO 法による並行測定を行った。並行測定の結果、NO<sub>2</sub> 及び NO ともに、PTIO 法と公定法で得られた測定値には、リニアな関係と高い相関 ( $R^2=0.941\sim0.947$ ) があることを確認できたが、測定値は PTIO 法の方が公定法より若干高くなっていたため、それぞれ得られた回帰式を用いて、PTIO 法による NO<sub>x</sub> (NO<sub>2</sub>、NO) 濃度を補正した。





## (b) 評価結果

NO<sub>2</sub>濃度及びNO<sub>x</sub>濃度（NO<sub>2</sub>濃度＋NO濃度）の結果（1週間値の4個平均）から濃度分布図を作成した。NO<sub>2</sub>の濃度分布及びNO<sub>x</sub>濃度分布は、それぞれ図2.5.7及び図2.5.8に示すとおりである。

改良工事後のNO<sub>2</sub>濃度は、改良工事前に比べて最大で6ppb低減していた。特に、渋滞が大幅に改善したAゾーン（交差点の北東角付近）で濃度の低減が大きい。交差点改良後の背後地のNO<sub>2</sub>濃度は、改良前に比べて1～2ppb程度低減しているため、これをバックグラウンド濃度の差と考えると、NO<sub>2</sub>の低減濃度は4～5ppbとなる。

NO<sub>x</sub>濃度については、改良前に比べて背後地で数ppb程度増加している地点もあるが、沿道部では改良前に比べて最大で15ppb低減している。

交差点改良の整備効果（道路構造の改良による渋滞対策・ACFフェンスによる大気汚染対策）を大型車の削減台数で表すと、約2,000台の削減効果が得られたものと推察された。算出方法は、図2.5.9（P40参照）に示すとおりである。

なお、国土交通省近畿地方整備局大阪国道事務所による記者発表<sup>26)</sup>では、NO<sub>2</sub>の測定結果と大型車の削減台数のみを公表しており、バックグラウンド濃度の差は考察されていない。

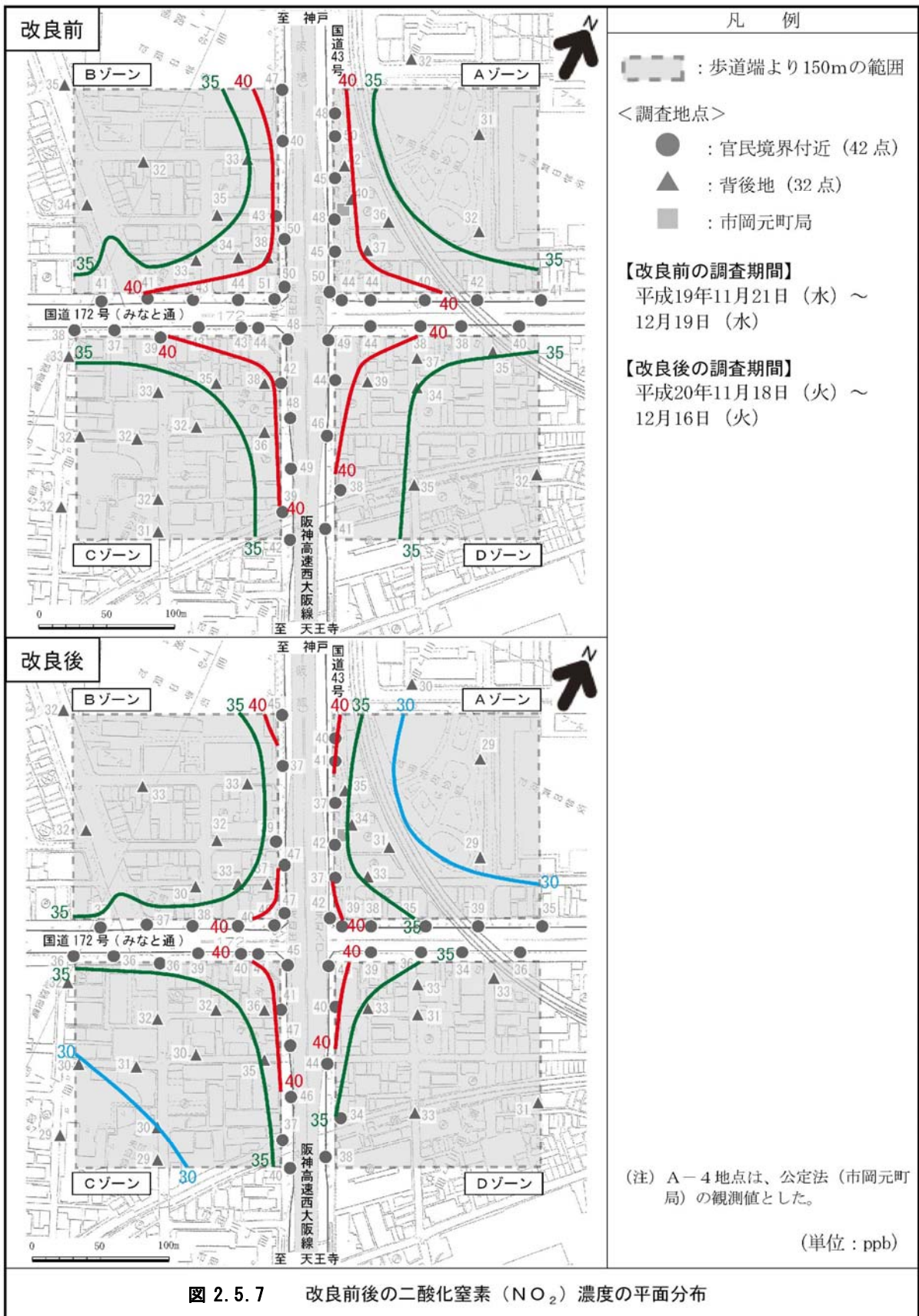


図 2.5.7 改良前後の二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>) 濃度の平面分布

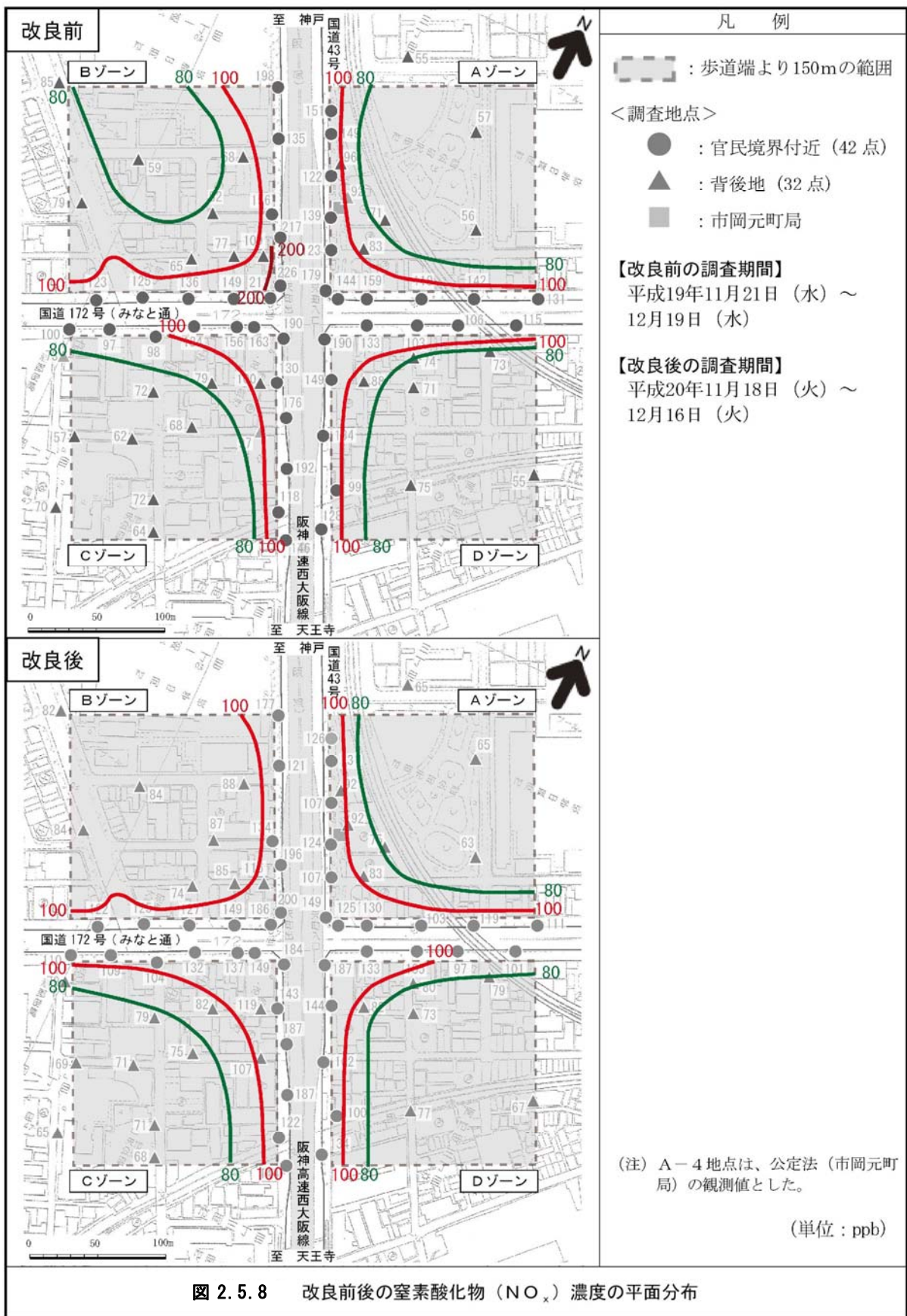
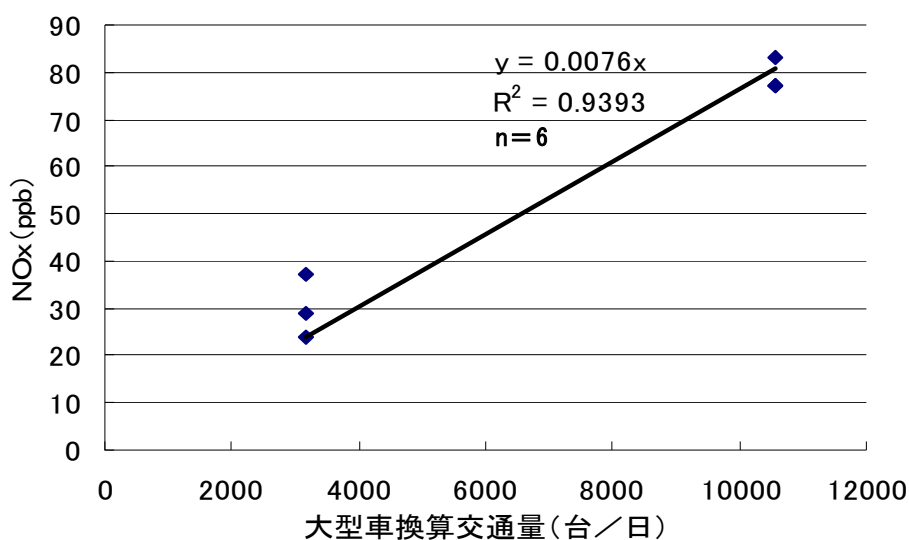


図 2.5.8 改良前後の窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) 濃度の平面分布

平成 17 年度～19 年度の平日・休日の NO<sub>x</sub> 濃度(6 つの年平均値データ)と、平日・休日の国道 43 号の大型車換算交通量との関係は、図 2.5.9 に示すとおりである。

ここで、NO<sub>x</sub> 濃度は、市岡元町局と周辺的一般局である此花区役所局との濃度差(道路寄与濃度)である。大型車換算交通量とは、大型車と小型車の NO<sub>x</sub> の排出係数の比 17 倍(20km/h の排出係数)<sup>28)</sup>から、小型車を大型車の台数に換算したものである。



NO<sub>x</sub> : (市岡元町局) - (此花区役所局)

図 2.5.9 交通量と道路寄与濃度との関係

- $y=0.0076x$  (図2.5.9参照)  
ここで、 $y$  = 道路寄与濃度 (ppb)  
 $x$  = 大型車換算交通量 (台/日)
- 大型車を 1000 台削減した場合の窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) 濃度の低減は、回帰式の傾き 0.0076ppm (7.6ppb) である。
- 上記の関係から、「NO<sub>x</sub> が 15ppb の低減した」ということは、大型車 2,000 台の削減に相当する。

## 2.6 結 言

本研究で得られた知見は、以下に示すとおりである。

- 1) ディーゼル自動車の排出ガス規制の強化により道路沿道の大気汚染は低減傾向にある。しかし、幹線道路の交差点近傍では、NO<sub>2</sub>濃度が0.07ppmと環境基準値(0.06ppm)を大幅に超えている箇所(局地汚染地域)がある。特に、道路構造が複層である場合、沿道に中高層の建築物が連担している場合や高架道路の下部に遮音壁がある場合は、大気汚染物質の拡散が抑制され、道路空間内(幹線道路の沿道の第一列)に高濃度が出現しやすいと考えられる。
- 2) ACFのNO<sub>2</sub>浄化性能は既存研究で実証されているが、その構造をスリットにすることでNO<sub>2</sub>及びNOの浄化性能が向上し、ユニット化で施工性も向上した。
- 3) ACFユニットの浄化性能の室内試験結果(ユニットを通過した大気中のNO<sub>x</sub>除去率)は、NO<sub>2</sub>で95%、NOで20~25%である。屋外試験結果は、上記の結果よりやや小さく、NO<sub>2</sub>で84%、NOで19%であった。
- 4) ACFユニットのNO<sub>x</sub>除去量は、屋外試験結果によると、1.4g/m<sup>2</sup>/日であった。この調査は比較的濃度の低い時期に実施したものであり、高濃度出現時期では、上記数値以上の浄化性能が期待される。
- 5) ACFユニットのACFフェルトの厚さを7mmから5mmにし、ACFユニットに収納するACFフェルトを35枚から40枚に増やすと、NO<sub>x</sub>除去量(NOとNO<sub>2</sub>の合計)は、約25%向上することが分かった(市岡元町3丁目交差点で使用)。
- 6) 市岡元町3丁目交差点改良工事後のNO<sub>2</sub>濃度は、改良工事前に比べて最大で6ppb低減していた。特に、渋滞が大幅に改善した交差点流入部での低減が大きい。交差点改良後の背後地のNO<sub>2</sub>濃度は、改良前に比べて1~2ppb程度低減しているが、それを考慮してもNO<sub>2</sub>の低減濃度は4~5ppbと大きい。
- 7) 交差点の構造改良及びACFフェンスによる局地汚染対策効果を大型車の削減台数で表すと、約2,000台の削減効果に相当すると推定した。
- 8) ACFを降雨による浄化が期待できる場所に設置する場合、大気浄化性能は長期間維持できるものと考えられた。
- 9) ACFによる大気浄化は窒素酸化物に関する効果は実証されたが、ACFの構造からして、ポーラスポールに粒子が付着するが可能性が考えられる。こうした点を考慮し、次のステップとして大気中の粒子を含めた大気浄化試験を行う必要があると考える。

## 参考文献

- 1) 独立行政法人環境再生保全機構;西淀川大気汚染公害裁判,  
<<http://nihon-taikiosen.erca.go.jp/taiki/nisiyodogawa/saiban/>>,  
(参照 2015. 7. 28)
- 2) 首都高速道路;東京大気汚染訴訟”の和解成立について,  
<<http://www.shutoko.co.jp/company/press/h19/data/8/0808/>>,  
(参照 2017. 9. 14)
- 3) 近畿地方整備局;沿道環境の保全・創造(新たな技術に関する取り組み)-西淀川区における新たな環境改善の取り組み(平成 18 年 3 月)から-, <[http://www.kkr.mlit.go.jp/road/h18\\_road\\_yosan/gai05.html](http://www.kkr.mlit.go.jp/road/h18_road_yosan/gai05.html)>, (参照 2015. 09. 04)
- 4) 国土交通省関東地方整備局東京国道事務所;大気環境への取り組み,  
<<http://www.ktr.mlit.go.jp/toukoku/kankyo/air/index.htm>>,  
(参照 2015. 9. 3)
- 5) 国土交通省近畿地方整備局, 阪神高速道路株式会社;国道 43 号及び阪神高速神戸線に係る環境対策の取り組みについて(平成 24 年 6 月 28 日,  
<<http://www.kkr.mlit.go.jp/hyogo//communication/43renrakukai/43hankou/data/2012-06-28-01-2.pdf>>), (参照 2017. 10. 15)
- 6) 竹内浩士;光触媒による環境大気の浄化・修復技術, 大気環境学会誌, 33(3), 139-150, 1998
- 7) 国土交通省近畿地方整備局・阪神高速道路株式会社;国道 43 号及び阪神高速神戸線に係る環境対策, <<https://www.kkr.mlit.go.jp/hyogo/communication/43renrakukai/43hankou/data/2006-05-22-01.pdf>>,  
(参照 2014. 12. 24)
- 8) 伊藤忠彦, 黒瀧義則;沿道における局地的環境対策について,  
JICE report (1), 32-37, 2002
- 9) 国土交通省近畿地方整備局兵庫国道事務所: 国道 43 号における土壌を用いた大気浄化実験施設のフィールド実験結果について(平成 18 年 12 月),  
<[https://www.kkr.mlit.go.jp/hyogo/introduction/press/data\\_2003/040326.pdf](https://www.kkr.mlit.go.jp/hyogo/introduction/press/data_2003/040326.pdf)>, (参照 2015. 09. 03)
- 10) 環境省;局地汚染対策に資すると考えられるメニューの具体例と効果,  
<[www.env.go.jp/council/former2013/07air/y076-10/mat06.pdf](http://www.env.go.jp/council/former2013/07air/y076-10/mat06.pdf)>,  
(参照 2015. 09. 03)

- 11) 福岡県;高活性炭素繊維を用いた沿道排ガス削減技術に関する調査研究, 平成18年度環境改善に関する調査研究レポート, 2006
- 12) 国土交通省; NETIS(新技術情報提供システム),  
< <http://www.netis.mlit.go.jp/NetisRev/Explanation/MainExplanation.asp>> (参照 2017. 10. 15)
- 13) Jimmy Chai-Mei Yu; Deactivation and Regeneration of Environmentally Exposed Titanium Dioxide(TiO<sub>2</sub>) Based Product Testing Report, June, 2003
- 14) Daniel H. Chen & KuyenLi; Photocatalytic Coating on Road Pavements /Structures for NO<sub>x</sub> Abatement, January 26, 2007
- 15) Marwa M.Hassan, Heather Dylla, Louay N. Mohammadb; Evaluation of the durability of titanium dioxide photocatalyst coating for concrete pavement, Construction and Building Materials 24 ,2010
- 16) G. Hu "sken, M.Hunger, H.J.H.Brouwers; Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification, Building and Environment 44,2009
- 17) Elia Boonen, Anne Beeldens;Recent Photocatalytic Applications for Air Purification in Belgium, Coatings, 4, 443-573, 2014
- 18) 下原孝章, 新谷俊二, 三苫智子, 吉川正晃, 北田敏廣;高活性炭素繊維 (ACF) を用いた大気浄化技術— I . ACF の NO<sub>x</sub> 浄化特性と強制採気による大気浄化技術—, 大気環境学会誌, 46, 3, 187-195, 2011
- 19) 松井敏彦, 下原孝章, 吉川正晃, 平塚彰;高活性炭素繊維 ACF による局地汚染対策, 実験力学, 9, 216-223, 2009
- 20) 大阪市;"大阪市内の道路の交通量について(平成 17 年度道路交通センサス)",  
<<http://www.city.osaka.lg.jp/kensetsu/page/0000023927.html>>,  
(参照 2017. 3. 21)
- 21) 国土交通省近畿地方整備局;大気常時観測局の平成 17~19 年度測定結果について, <[http://www.kkr.mlit.go.jp/road/ir/kisya\\_pdf/19\\_n\\_x/0426.pdf](http://www.kkr.mlit.go.jp/road/ir/kisya_pdf/19_n_x/0426.pdf)>,  
(参照 2015. 9. 4)
- 22) 環境省;平成 19 年度大気汚染状況, <<http://www.env.go.jp/air/osen/>>,  
(参照 2014. 12. 24)
- 23) 上原清, 林誠司, 吉川康雄, 山尾幸夫, 若松伸司, 森川多津子, 松本幸雄;実在交差点周辺の大気汚染濃度分布に関する風洞実験—高架道路の存在影響, 幹線道路からの距離による濃度の減衰, フィールド観測値と風洞実験の比較—, 大気環境学会誌, 37, 343-356, 2002
- 24) 国立環境研究所;大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) ・ディーゼル排気粒子 (DEP) 等の大気中粒子状物質の動態解明と影響評価プロジェクト (中間報告), 国

立環境研究所特別研究報告 SR-59, 2003

- 25) 国立環境研究所;大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) ・ディーゼル排気粒子 (DEP) 等の大気中粒子状物質の動態解明と影響評価プロジェクト (終了報告), 国立環境研究所特別研究報告 SR-74, 2006
- 26) 近畿地方整備局大阪国道事務所記者発表資料;国道 43 号市岡元町 3 丁目交差点改良に伴い、交通渋滞が最大約 70%の減少し、沿道環境が改善されました(平成 21 年 3 月 26 日), <[http://www.kkr.mlit.go.jp/osaka/press/index\\_press.html](http://www.kkr.mlit.go.jp/osaka/press/index_press.html)>, (参照 2015. 9. 3)
- 27) 平野耕一郎, 前田裕行, 松田啓吾;短期曝露用拡散型サンプラーを用いた環境大気中の NO、NO<sub>2</sub> 及び SO<sub>2</sub> 濃度の測定方法 (YERI METHOD-1996), 横浜市環境科学研究所, 環境研資料No.128, 1997
- 28) 国土技術政策総合研究所;自動車排出係数の算定根拠, 国土技術政策総合研究所資料, No.141, 2003



### 第3章 道路交差点における大気中浮遊粒子の化学成分と形態の特徴

#### 3.1 緒言

大気中浮遊粒子は、炭素成分、硝酸塩、硫酸塩、無機成分等から構成される混合物で、その粒径範囲は数 nm～100  $\mu$  m である。大気中浮遊粒子の発生源は工場・事業場のばい煙、自動車からの排煙、海塩粒子、ガス状物質が物理・化学変化により生成する粒子（二次生成粒子）、土壌由来粒子など様々である。また、大気中浮遊粒子は、粒径によって成分組成や発生源が異なり、気象条件等により時々刻々と変化する。

我が国では、大気中浮遊粒子のうち粒径 10  $\mu$  m 以下の粒子を浮遊粒子状物質 (SPM、空気動力的粒径 10  $\mu$  m 以上の粒子を 100% カット)、粒径 2.5  $\mu$  m 以下の粒子を微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>、空気動力的粒径 2.5  $\mu$  m 以上の粒子を 50% カット) と定義し、SPM は 1973 年に、PM<sub>2.5</sub> は 2009 年にそれぞれ環境基準が定められた。SPM と PM<sub>2.5</sub> は、自動測定機により連続的に質量濃度の 1 時間値が測定され、環境基準との適否が行われている。

本研究で対象とした道路交差点において大気試料を捕集した 2013 年度 (平成 25 年度) の全国における SPM 濃度<sup>1)</sup>は、一般局の 1324 局のうち 1288 局 (97.3%)、自排局の 393 局のうち 372 局 (94.7%) が環境基準を達成しており、年平均値は緩やかに減少して一般局では 0.020mg/m<sup>3</sup>、自排局では 0.022mg/m<sup>3</sup> と一般局と自排局の濃度差は 0.02mg/m<sup>3</sup> 程度と小さい。

一方、PM<sub>2.5</sub> 濃度<sup>1)</sup>では、一般局の 492 局のうち 79 局 (16.1%)、自排局の 181 局のうち 24 局 (13.3%) しか環境基準を達成しておらず、年平均値では一般局 (492 局) は 15.3  $\mu$  g/m<sup>3</sup>、自排局 (181 局) は 16.0  $\mu$  g/m<sup>3</sup> と、一般局、自排局とも年平均値は環境基準の年平均値 (15  $\mu$  g/m<sup>3</sup>) を上回っている。都市部における環境基準達成状況は、東京都の一般局は 10.0%、自排局は 0%、愛知県では一般局は 6.7%、自排局は 0%、大阪府では一般局・自排局ともに 0% と極めて低い。このように PM<sub>2.5</sub> に関しては、特に都市部の沿道において環境基準の達成率は極めて低く、PM<sub>2.5</sub> の成分組成と粒子形態を含めた実態を把握することは、PM<sub>2.5</sub> の効果的な対策を講じる上で重要な情報となる。

そこで、本研究では、PM<sub>2.5</sub> の環境基準達成率が極めて低い大阪市の市街地の道路交差点とその近傍を対象に、大気中浮遊粒子を捕集し、化学成分と粒子形態の分析を行い、道路交差点における大気中浮遊粒子の特徴を捉える研究を実施した。本研究の主眼は、道路交差点とその近傍で捕集した大気中浮遊粒子の物理・化学

的特徴を比較して、自動車走行に伴う粒子特徴と指標元素を見出すことにある。自動車走行に伴う指標元素としてはブレーキパットに含まれるアスベスト由来とされているアンチモン (Sb)<sup>2)</sup>が知られている。しかし、現在はブレーキパットにはアスベストは使用されておらず、新たな指標元素を見出すことは急務である。また、粒子形態からの粒子発生源推定は、筆者の知る限り報告例は見当たらない。

### 3.2 調査方法

#### (1) 調査地点とその概要

大気中浮遊粒子の捕集は、大阪市中心部の今里交差点自排局 (A 地点、以下「今里交差点局」という。) と、その周辺並びに、大阪市中心部の市街地を代表する一般局の国設大阪局 (B 地点、以下「国設大阪局」という。) で行った (図 3.2.1 参照)。今里交差点局は 1973 年、国設大阪局は 1966 年から自動測定機による大気質測定が開始されている。

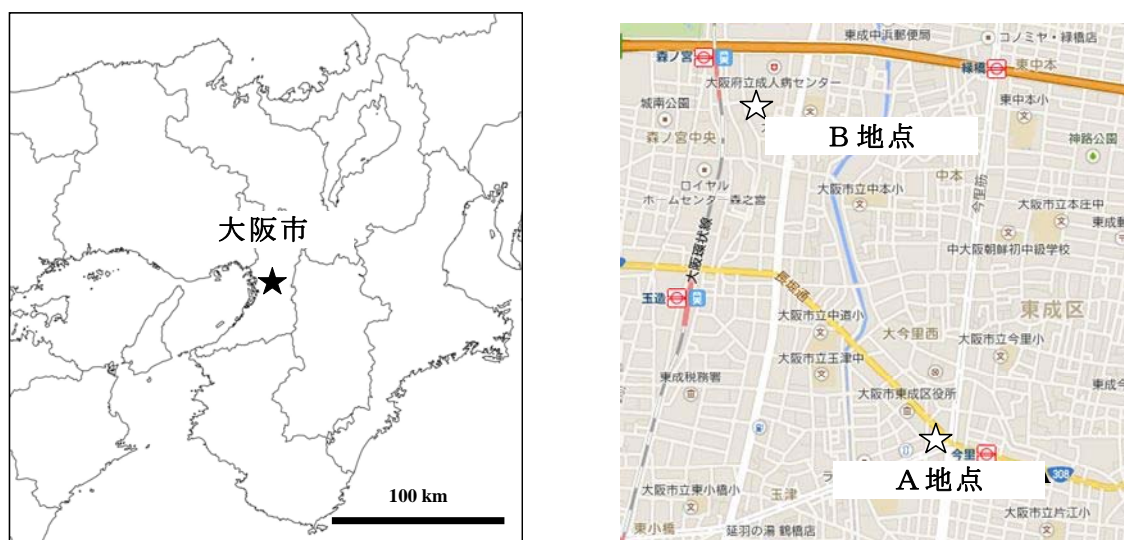


図 3.2.1 大気中浮遊粒子の捕集地点 (大阪市東成区)

〔 A 地点：今里交差点局 (自排局)  
B 地点：国設大阪局 (一般局) 〕

今里交差点局は、大阪市の中央部からやや東方に位置し、今里筋 (市道大阪環状線・府道大阪八尾線)、千日前通 (府道大阪枚岡奈良線)、長堀通 (国道 308 号) が交わる五叉路の今里交差点の南側に位置する (写真 3.2.1)。今里交差点に流入する交通量<sup>3)</sup>は、昼間 12 時間交通量で 5 万 6 千台、昼夜率による日交通量換算

値では7万6千台であり、大型車混入率は7～10%となっている。



写真 3. 2. 1 今里交差点の状況(大阪市東成区)

大阪市には自排局として11測定局があり、そのうちの4測定局が交差点に設置されている。今里交差点局では $\text{NO}_x$ 、SPM、COの測定が行われており、2013年度(本研究で大気試料を捕集した年度)の年平均値は $\text{NO}_x$ が0.057ppm、SPMが0.033 $\text{mg}/\text{m}^3$ 、

COが0.6ppmと11測定局の中で最も高い値となっている<sup>4)</sup>。今里交差点局ではPM<sub>2.5</sub>の測定は行われていないが、大阪市内の自排局におけるPM<sub>2.5</sub>/SPM比は平均で0.76である。したがって、今里交差点局におけるPM<sub>2.5</sub>の年平均値は25 $\mu$ g/m<sup>3</sup>と推定される。この値は、PM<sub>2.5</sub>の年平均値の環境基準(15 $\mu$ g/m<sup>3</sup>)を大きく超えている。

国設大阪局は、大阪城公園の南東に位置する大阪府環境情報プラザの屋上に設置されている。2013年度の年平均値<sup>4)</sup>は、NO<sub>x</sub>が0.026ppm、SPMが0.022mg/m<sup>3</sup>、PM<sub>2.5</sub>が19.2 $\mu$ g/m<sup>3</sup>となっており、PM<sub>2.5</sub>は環境基準の年平均値を上回っている。

## (2) 試料捕集の方法

試料捕集は、2個の試料ホルダーを有する東京ダイレック製小型デュアルサンプラーを用いて行った。試料ホルダーには、炭素成分分析用として石英繊維フィルタ(PALL製500QAT-UP)、無機イオン成分及び元素成分分析用としてPTFEフィルタ(HORIBA TFH-47R)を装着した。試料の捕集は2地点とも2013年8月27日14時から8月28日14時の24時間で、サンプラーの流量は10L/minである。

## (3) 化学成分の分析法

### (a) 炭素成分の分析法

炭素成分は、石英繊維フィルタ試料から1cm<sup>2</sup>を切り出し、熱分離光学補正法のSunset製Carbon Analyzerを用いてIMPROVEプロトコル<sup>5)</sup>により分析した。IMPROVEプロトコルでは、有機炭素(OC)は4成分(OC1、OC2、OC3、OC4)、元素状炭素(EC)は3成分(EC1、EC2、EC3)にそれぞれ分離されて検出される。また、光学補正によって熱分解補正有機炭素値(pyOC)が得られる。OCとECの値は以下の式(3.1)～(3.2)で算出される。

$$OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + pyOC \quad (3.1)$$

$$EC = EC1 + EC2 + EC3 - pyOC \quad (3.2)$$

### (b) 無機イオン成分の分析法

無機イオン成分については、PTFEフィルタ試料の1/4カットを15mLのポリプロピレン製チューブに入れ、超音波装置を用いて10mLの超純水(比抵抗:18.2M $\Omega$ cm)に抽出し、イオンクロマトグラフィー分析の試料を作成した。イオンクロマトグラフィー分析の際には、抽出液を親水性PTFEのメンブレンフィルタ(DISMIC-13HP

0.45mm φ、ADVANTEC) でろ過した。

分析対象の陰イオンは、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、陽イオンは、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ とした。分析に用いたイオンクロマトグラフは、陰イオン、陽イオンともMetrohm製IC850(陰イオンカラム:Shodex IC SI-90 4E、陽イオンカラム:Shodex IC YK-421)で、抽出液の注入量は $200\mu L$ とした。検出したイオン成分の定量は、0.0005、0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1.2mg/Lの混合標準溶液を5回繰返し測定して作成した相対感度係数(RF)によった。混合標準溶液は、和光純薬製の1000mg/L標準液を、陰イオンと陽イオンのそれぞれについて超純水で希釈・混合して調整した。検出下限値は $S/N=3$ 、定量下限値はRFで求めた定量値と混合標準溶液との隔たりが $\pm 10\%$ 以内で、定量値が最小となる値とした。

#### (c) 元素成分の分析法

元素成分については、PTFE フィルタ試料の1/4カットを15mLのポリプロピレン製容器に入れ、1% $HNO_3$ を10mL加えて、超音波装置とヒートブロック分解装置を用いて酸分解と1% $HNO_3$ に抽出する超音波—ヒートブロック法<sup>6)、7)</sup>によりICP-MSの分析試料を作成した。

分析対象の元素は、Li、B、Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Rb、Sr、Y、Zr、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Pb、Th、Uの54元素とした。分析に用いたICP-MSは、Agilent Technologies製7700xであり、分析試料を直接注入した。検出した元素成分の定量は、0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1、10、100、1000 $\mu g/L$ の標準溶液を5回繰返し測定して作成した相対感度係数(RF)によった。標準溶液は、SPEX製とSCP SCIENCE製の標準液を1% $HNO_3$ で希釈して調整した。検出下限値は $S/N=3$ 、定量下限値はRFで求めた定量値と混合標準溶液との隔たりが $\pm 10\%$ 以内で、定量値が最小となる値とした。

#### (4) 形態観察の方法

PTFE フィルタに捕集した大気中浮遊粒子の形態観察と元素組成分析は、エネルギー分散型X線付き走査型電子顕微鏡(SEM-EDX)で行った。使用したSEMは日本電子製のJSM-6490LV、EDXはアメックス製のGenesisである。SEM-EDX分析では、

カーボンテープを貼り付けたアルミ製試料台に PTFE フィルタ試料の一部を貼り付け、白金をスパッタ蒸着したものを観察・元素組成分析試料とした。SEM による粒子の形態観察は、15kV の加速電圧の条件で、まず試料台に貼り付けた試料の全体を 1000 倍程度の低倍率で行い、次いで特徴的な粒子を 1000～10000 倍で行った。SEM で形態観察した特徴的な粒子については、EDX により元素組成分析を行った。

### 3.3 調査結果及び考察

#### (1) 大気粒子の化学成分

今里交差点局と国設大阪局において 2013 年 8 月 27 日～28 日に捕集した大気中浮遊粒子の質量濃度と炭素成分、無機イオン成分及び元素成分の分析結果の概要を図 3.3.1 に示した。質量濃度は温度 21.5℃、湿度 35% による秤量結果に基づくもので、今里交差点局では  $14.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、国設大阪局では  $7.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。これらの測定局における 8 月 27 日～28 日の SPM 平均値は  $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と質量濃度に比べて約 2 倍の値となっている。SPM の値が質量濃度に比べて高い要因の一つとして、質量濃度は温度 21.5℃、湿度 35% の環境中での秤量値であるのに対し、SPM はテープ状ガラス繊維フィルタに 1 時間毎に捕集される粒子の  $\beta$  線による計測で、計測値は測定局舎内の温度、湿度に左右されることによると考えられる。

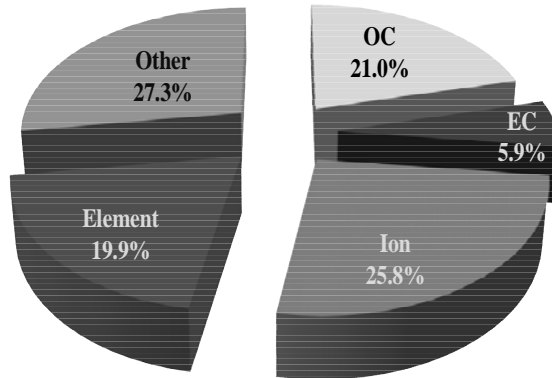
ちなみに、2013 年 8 月 27 日～28 日の平均気温は 27℃、平均湿度は 57% となっている<sup>8)</sup>。国設大阪局では PM<sub>2.5</sub> の測定も行われており、2013 年 8 月 27 日～28 日の 2013 年 8 月 27 日～28 日の平均値は  $11.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。

質量に対する炭素成分、無機イオン成分、元素成分の割合は、今里交差点局では 26.9%、25.8%、19.9%、国設大阪局では 31.3%、28.4%、18.4% と両者にほとんど違いはみられない。また、3 成分で質量のそれぞれ 72.6%、78.1% を占めている。

炭素成分は、今里交差点局では OC が  $3.1 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ 、EC が  $1.8 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ 、国設大阪局ではそれぞれ  $0.86 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ 、 $0.51 \mu\text{gC}/\text{m}^3$  と今里交差点局の方が国設大阪局より OC、EC とも 1.7 倍となっている。TC (OC+EC) に対する EC の比率 (EC/TC 比) は、今里交差点局、国設大阪局とも 0.37 である。長谷川ら<sup>9)</sup>によると、沿道の EC/TC 比は 0.5 以上、一般都市環境と郊外では 0.32～0.49 であったと報告されている。国設大阪局の EC/TC 比は都市環境に対応しているが、今里交差点局のそれは沿道の比より低くなっている。その要因の一つとして、大型車混入率が 7～10% と低いことが考えられる。

今里交差点局  
質量濃度

Mass concentration: 14.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$



国設大阪局  
質量濃度

Mass concentration: 7.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

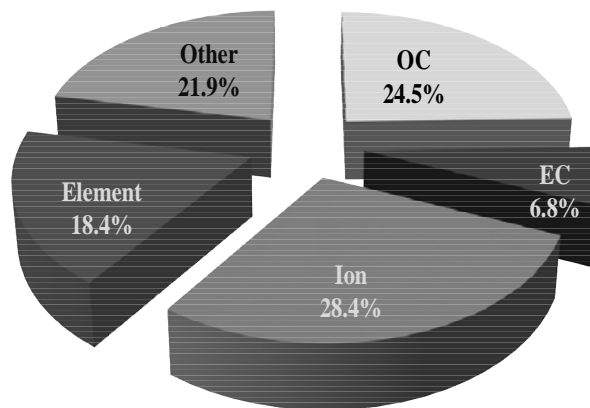


図 3.3.1 大気中浮遊粒子の成分組成割合

無機イオン成分については、 $\text{Br}^-$ を除く 11 成分を検出した。表 3.3.1 に検出した 11 成分の定量値を示す。 $\text{NO}_2^-$ と  $\text{PO}_4^{3-}$ を除く無機イオン成分濃度は、国設大阪局に比べて今里交差点局の方が 1.5~2.1 倍高い値を示しているが、質量濃度の今里交差点局/国設大阪局の比が 1.95 であることから、無機イオン成分からみて両者の大気中浮遊粒子の形成要素、つまり発生源にはほとんど違いはないと考える。しかし、 $\text{PO}_4^{3-}$ については、今里交差点局からしか検出されておらず、ディーゼル

エンジンオイル由来粒子には  $\text{PO}_4^{3-}$  が含まれている<sup>10)</sup>。したがって、今里交差点局の大気中浮遊粒子には、国設大阪局のそれよりも多少ディーゼル排気粒子 (DEP) の影響が大きいものと推察される。

表 3.3.1 大気中浮遊粒子の無機イオン成分濃度  
( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

イオン	今里交差点局	国設大阪局
$\text{F}^-$	0.058	0.040
$\text{Cl}^-$	0.215	0.135
$\text{NO}_2^-$	0.027	0.030
$\text{NO}_3^-$	0.778	0.474
$\text{PO}_4^{3-}$	0.014	ND
$\text{SO}_4^{2-}$	1.144	0.584
$\text{Na}^+$	0.264	0.161
$\text{NH}_4^+$	0.383	0.192
$\text{K}^+$	0.104	0.050
$\text{Mg}^{2+}$	0.073	0.042
$\text{Ca}^{2+}$	0.711	0.423

備考 ND は、不検出を示す。

元素成分については、Sc、Ag、Eu、Tb、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ta を除く 44 元素を検出した。表 3.3.2 に検出した 44 成分の定量値を示す。主要元素は今里交差点局、国設大阪局とも、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Fe、Zn であった。Zn 以外の元素は土壌由来粒子の主体元素であり、Zn は燃焼由来粒子の主体元素である。今里交差点局と国設大阪局の質量濃度比 1.95 よりも明らかに高い濃度比の元素は、B、Cr、Co、Zr、Ba、Ce、Hf である。Ba は  $\text{BaSO}_4$  として Zr とともに、自動車ブレーキパットの摩擦調整剤の材料に用いられている<sup>11)</sup>。この他、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (アルミナ)、 $\text{CaCO}_3$  も摩擦調整剤の材料となっている<sup>11)</sup>。こうしたことから、今里交差点局の大気中浮遊粒子には自動車ブレーキ由来の粒子が含まれていると考えられる。



表 3.3.2 大気中浮遊粒子の元素成分濃度

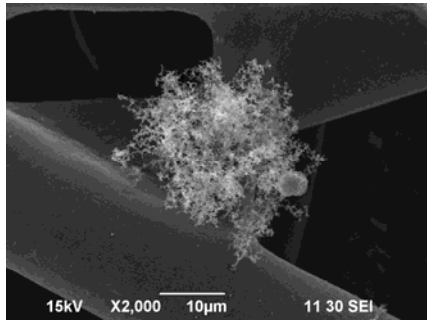
(ng/m<sup>3</sup>)

元素	今里交差点局	国設大阪局	元素	今里交差点局	国設大阪局
Li	0.31	0.11	Rb	0.35	0.22
B	30	7.1	Sr	2.6	1.4
Na	550	320	Y	0.071	0.043
Mg	84	49	Zr	1.1	0.29
Al	280	120	Mo	1.6	0.80
Si	560	220	Cd	0.29	0.22
P	19	ND	Sn	1.9	1.1
K	250	140	Sb	2.1	1.2
Ca	590	290	Cs	0.048	0.037
Ti	11	7.1	Ba	40	13
V	3.0	1.5	La	0.14	0.066
Cr	3.3	0.67	Ce	0.27	0.093
Mn	12	6.9	Pr	0.029	0.012
Fe	310	130	Nd	0.11	0.051
Co	0.27	0.090	Sm	0.015	ND
Ni	2.2	1.2	Gd	0.013	ND
Cu	18	9.2	Dy	0.017	0.008
Zn	120	58	Hf	0.040	0.010
Ga	0.09	0.06	W	0.15	0.09
Ge	0.06	0.04	Pb	10	5.5
As	0.78	0.54	Th	0.018	0.009
Se	0.61	0.39	U	0.008	ND

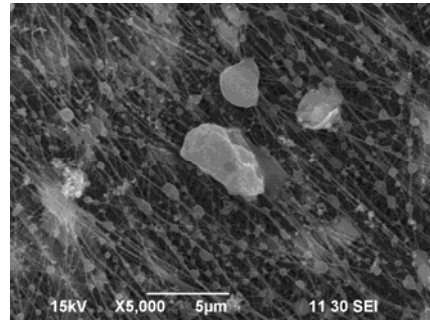
備考 ND は、不検出を示す。

## (2) 大気粒子の形態と組成

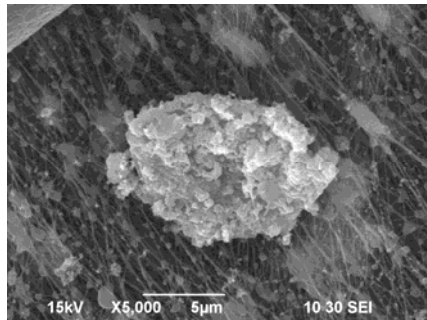
今里交差点局と国設大阪局において捕集した大気中浮遊粒子の形態観察結果、特徴的な粒子形態を図 3.3.2 (今里交差点局)、図 3.3.3 (国設大阪局) に示す。今里交差点局の大気中浮遊粒子からは、元素状炭素主体凝集粒子の集合体、Si・Ca 主体のキュービック粒子及び凝集したキュービック粒子、Al 主体の凝集したキュービック粒子の他、Si 主体の小球体が検出された。また、元素状炭素の凝縮粒子が多数みられた。一方、国設大阪局の大気中浮遊粒子からは、元素状炭素主体凝集粒子の集合体、Si・Ca 主体のキュービック粒子及び凝集したキュービック粒子、元素状炭素の凝縮粒子の他、Mg・Al・Si 主体の凝集したキュービック粒子、元素状炭素の粒子も確認された。



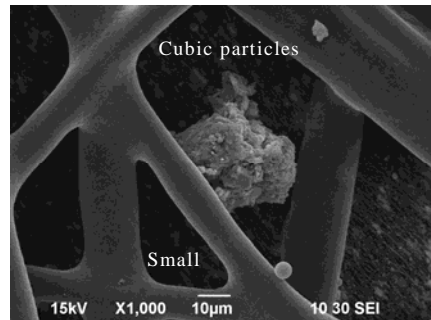
元素状炭素主体凝集粒子の集合体



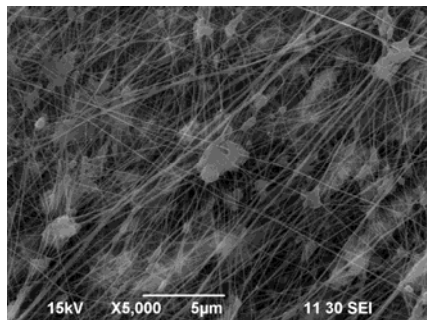
Si・Ca 主体のキュービック粒子



Al 主体の凝集キュービック粒子



Si・Ca 主体の凝集キュービック粒子と Si 主体の小球体



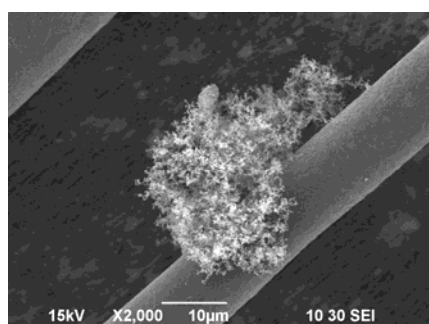
元素状炭素主体の凝縮粒子

図 3.3.2 今里交差点局で捕集した大気中浮遊粒子の特徴的な SEM 画像

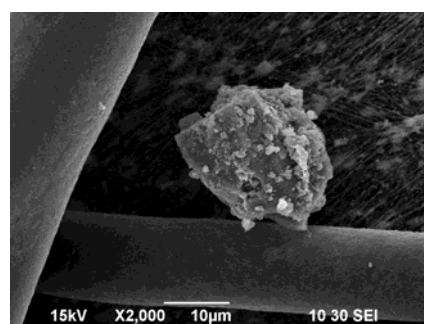
元素状炭素主体凝集粒子の集合体と類似したものが、大型ディーゼル車が卓越する沿道環境及び都市環境中の超微小粒子から検出されており、ディーゼル排気粒子 (DEP) と同定されている<sup>12),13)</sup>ことから、元素状炭素主体凝集粒子の集合体は DEP である可能性が高いと推定される。Si 主体の小球体は高温燃焼由来<sup>14)</sup>で、樹氷や雪に含まれている粒子からも検出されている<sup>15)</sup>。この Si 主体の小球体は、フライアッシュ球体と呼ばれている<sup>16)</sup>。Al 主体の凝集したキュービック粒子は、

EDX 分析の結果ではアルミナと推定されることから、自動車ブレーキ由来粒子の可能性が高いと考える。

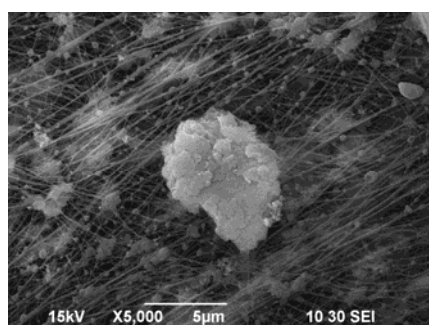
SEM-EDX 分析の結果、今里交差点局及び国設大阪局の大気中浮遊粒子は、ミネラル成分を主体としたキュービック粒子、DEP に加えて、元素状炭素粒子及びその凝縮が主体的であると考えられる。今里交差点局の大気中浮遊粒子には、これらの粒子に自動車ブレーキ由来の粒子が加わっていると推察される。



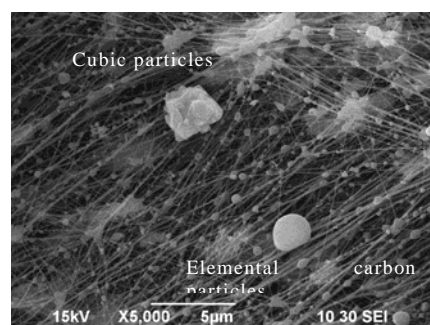
元素状炭素主体凝集粒子の集合体



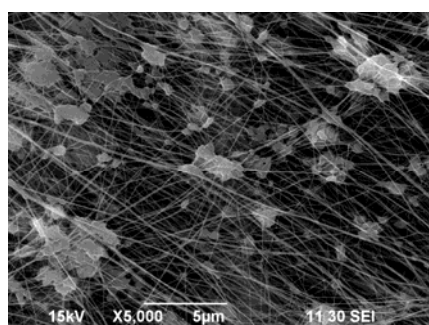
Si 主体のキュービック粒子



Mg・Al・Si 主体の凝集キュービック粒子



Si 主体のキュービック粒子と元素状炭素の粒子



元素状炭素主体の凝縮粒子

図 3.3.3 国設大阪局で捕集した大気中浮遊粒子の特徴的な SEM 画像

### 3.4 結 言

本研究で得られた知見をまとめると、以下のとおりである。

- 1) 大気中浮遊粒子の質量に対する炭素成分、無機イオン成分、元素成分の割合は、今里交差点局では 26.9%、25.8%、19.9%、国設大阪局では 31.3%、28.4%、18.4%と両者にほとんど違いはみられない。
- 2) 炭素成分については、今里交差点局の方が国設大阪局より OC、EC とも 1.7 倍となっていた。TC (OC+EC) に対する EC の比率 (EC/TC 比) は、今里交差点局、国設大阪局とも 0.37 であった。長谷川ら<sup>8)</sup>によると、沿道の EC/TC 比 0.5 以上、一般都市環境と郊外では 0.32~0.49 であったとしている。国設大阪局の EC/TC 比は一般都市環境に対応しているが、今里交差点局のそれは沿道の比より低い。その要因の一つとして、大型車混入率が 7~10%と低いことによるものと考えられた。
- 3) 無機イオン成分については、今里交差点局及び国設大阪局の大気中浮遊粒子の形成要素、つまり発生源にはほとんど違いはないと考える。しかし、ディーゼルエンジンオイル由来粒子である  $\text{PO}_4^{3-}$  については、今里交差点局からしか検出されなかったことから、今里交差点局の大気中浮遊粒子には国設大阪局のそれよりもディーゼル排気粒子 (DEP) の影響が大きいと推察される。
- 4) 元素成分については、今里交差点局及び国設大阪局ともに、主要元素は Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Fe、Zn であった。Zn 以外の元素は土壌由来粒子の主体元素であり、Zn は燃焼由来粒子の主体元素である。今里交差点局と国設大阪局の質量濃度比 1.95 よりも明らかに高い濃度比の元素のうち、Ba は  $\text{BaSO}_4$  として Zr とともに、自動車ブレーキパットの摩擦調整剤の材料に用いられている。この他、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (アルミナ)、 $\text{CaCO}_3$  も摩擦調整剤の材料となっている。こうしたことから、今里交差点局の大気中浮遊粒子には自動車ブレーキ由来の粒子が含まれていると考えられる。
- 5) 粒子形態については、今里交差点局の大気中浮遊粒子からは、元素状炭素主体凝集粒子の集合体、Si・Ca 主体のキュービック粒子及び凝集したキュービック粒子、Al 主体の凝集したキュービック粒子の他、Si 主体の小球体が検出された。また、元素状炭素の凝縮粒子が多数みられた。一方、国設大阪局の大気中浮遊粒子からは、元素状炭素主体凝集粒子の集合体、Si・Ca 主体のキュービック粒子及び凝集したキュービック粒子、元素状炭素の凝縮粒子の他、Mg・Al・Si 主体の凝集したキュービック粒子、元素状炭素の粒子も確認され

た。元素状炭素主体凝集粒子の集合体と類似したものが、大型ディーゼル車が卓越する沿道環境及び都市環境中の超微小粒子から検出されており、ディーゼル排気粒子（DEP）と同定されている<sup>11), 12)</sup>ことから、元素状炭素主体凝集粒子の集合体は DEP である可能性が高いと推定される。A1 主体の凝集したキュービック粒子は、EDX 分析の結果ではアルミナと推定されることから、自動車ブレーキ由来粒子の可能性が高いと考える。

- 6) 以上の結果を総括すると、今里交差点局及び国設大阪局の大気中浮遊粒子は、ミネラル成分を主体としたキュービック粒子及び DEP に加えて、元素状炭素粒子及びその凝縮が主体的であると考ええる。今里交差点局の大気中浮遊粒子には、これらの粒子に自動車ブレーキ由来の粒子が加わっていると推察された。

## 参考文献

- 1) 環境省;平成 24 年度大気汚染状況, <<http://www.env.go.jp/air/osen/>>, (参照 2014. 12. 24)
- 2) Iijima A., Sato K., Yano K., Tago H., Kato M., Kimura H., Furuta N.; Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter, *Atmospheric Environment*, 41, 4908-4919, 2007
- 3) 国土交通省道路局;”平成 22 年度全国道路・街路交通情勢調査(道路交通センサス)”, <<http://www.mlit.go.jp/road/census/h22-1/>>, (参照 2015. 01. 12)
- 4) 大阪府;大気汚染常時測定局測定結果, <<http://taiki.kankyo.pref.osaka.jp/taikikanshi/>>, (参照 2014. 12. 24).
- 5) Chow, J. C., Watson, J. G., Pritchett, L. C., Pierson, W. R., Frazier, C. A. and Purcell, R. G.; The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. air quality studies, *Atmos. Environ.* 27A, 1185-1201, 1993
- 6) 齊藤勝美, 熊岡俊二, 今村好孝, 脇将太;超音波—ヒートブロック/ICP-MS 法の NIST Air Particulate on Filter Media による定量性の評価, 第 19 回大気環境学会北海道東北支部学術集会講演要旨集, 24, 2012
- 7) 齊藤勝美, 熊岡俊二, 山口正詞, 世良耕一郎;NIST Air Particulate on Filter Media を用いた PIXE と ICP-MS の定量値の比較, 第 28 回 PIXE シンポジウム, 8, 2012
- 8) 気象庁;”過去の気象データ”, <<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/>>, (参照 2014. 12. 24)
- 9) 長谷川就一, 若松伸司, 田邊潔, 小林伸治;都市域におけるエアロゾル中炭素成分の実態, *エアロゾル研究*, 21, 312-321, 2006
- 10) Fushimi A., Saitoh, K., Fujitani, Y., Hasegawa S., Takahashi K., Tanabe, K. and Kobayashi S.; Organic-rich nanoparticles (diameter: 10-30 nm) in diesel exhaust: Fuel and oil contribution based on chemical composition, *Atmos. Environ.*, 45, 6326-6336, 2011
- 11) ミノルインターナショナル;”ブレーキパットの材料(摩耗調整剤リスト)”,

- < <http://bm-zone.com/product/basic/adjust.html>>, (参照 2014.12.21)
- 12) 酒井俊史, 野島雅, 二瓶好正; 電子線マイクロアナリシス法による都市大気環境中の超微小粒子の粒別分析, BUNSEKI KAGAKU, 56, 631-637, 2007
  - 13) 藤谷雄二, 坂本哲夫, 三澤健太郎, 平野靖史郎; 大型ディーゼル車が卓越する沿道環境中における超微小粒子の粒子凝集状態に基づくヒトの肺胞における粒子表面積負荷量, 大気環境学会誌, 49, 5, 224-231, 2014
  - 14) Mcelroy, M. W. , Carr, R. C. , Ensor D. S. Markowski G. R. ; Size distribution of fine particles from coal combustion, Science, 215, 13-18, (1982)
  - 15) Saitoh, K., Kodama, H., Sera, K., Yoshimura, K. and Nagafuchi, O. ; Chemical components in rime on Mt. Moriyoshi in Northern Japan, International Journal of PIXE, 15, 211-219, 2005
  - 16) Rose, N. L. ; Inorganic fly-ash spheres as pollution tracers, Environmental Pollution, 91, 245-252, 1996

## 第4章 街路樹の葉を用いた沿道大気中浮遊粒子の評価

### 4.1 緒言

浮遊粒子状物質（SPM）及び微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）の質量濃度測定や化学的成分分析、粒子形態のためのフィルタ上への捕集には、一般的に自動測定機及びローボリューム・エアサンプラーなどが用いられるが、これらには電源設備や設置する場所が必要である。しかし、SPM 及び PM<sub>2.5</sub> が高濃度になりやすい沿道、特に交差点においては、測定機器及び捕集機材を設置するスペースや電源の確保が困難な場合が多い。

ガス状物質の場合には、電源を必要としないパッシブサンプラー<sup>1)~4)</sup>による手法を用いることによって、測定機器及び捕集機材を設置するスペースや電源の確保が困難な場所での測定が可能となる。しかし、大気中浮遊粒子の場合は、パッシブサンプラーに類似する装置は見当たらず、コケ・地衣類や樹木の樹皮もしくは葉に付着する粒子の金属成分や形態観察により粒子の特徴の把握が試みられている<sup>5)~10)</sup>。

そこで、本研究では、沿道における大気中浮遊粒子の特徴を検討するために、沿道に植樹された高木（街路樹）に着目し、葉の表面に付着した粒子の形態的分析と葉の元素組成及びその分布（元素マップ）の分析を行った。本研究の主眼は、沿道大気中浮遊粒子の特徴を街路樹の葉表面に付着した粒子から捉えることと、葉表面に付着した粒子が周辺大気中の浮遊粒子の状況を反映している可能性があることから、バイオモニタリングの手法としての可能性を検討することにある。街路樹の葉表面に付着する粒子に関しては、日本では直物に対するエアロゾルの影響<sup>11)</sup>として、海外では付着粒子をマーカーとしてのバイオモニタリング<sup>12)~14)</sup>が行われているが、その手法は定まっているわけでもでもない。日本でも最近バイオモニタリングへの気運が高まりつつあり、モニタリング手法を検討することは重要なことであると考えられる。

### 4.2 調査方法

#### (1) 調査地点とその概要

調査地点は、「3章 道路交差点における大気中浮遊粒子の化学成分と形態の特徴」の調査地点と同じ今里交差点と、今里交差点から北西に約 1.4km 離れた城南公園を今里交差点の背後地として調査地点に選定した。今里交差点と城南公園の位置は図 4.2.1 に示すとおりである。



今里交差点の南側には自排局（今里交差点局）があり、2013年度のSPM濃度の年平均値<sup>15)</sup>は $0.033\text{mg}/\text{m}^3$ であり、大阪市内の自排局では最も高い値を示している。今里交差点局ではPM<sub>2.5</sub>の測定は行われていないが、大阪市内の11の自排局におけるPM<sub>2.5</sub>/SPM比は平均で0.76である。したがって、今里交差点局におけるPM<sub>2.5</sub>の年平均値は $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ と推定される。この値は、PM<sub>2.5</sub>の年平均値の環境基準（ $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を大きく超えている。

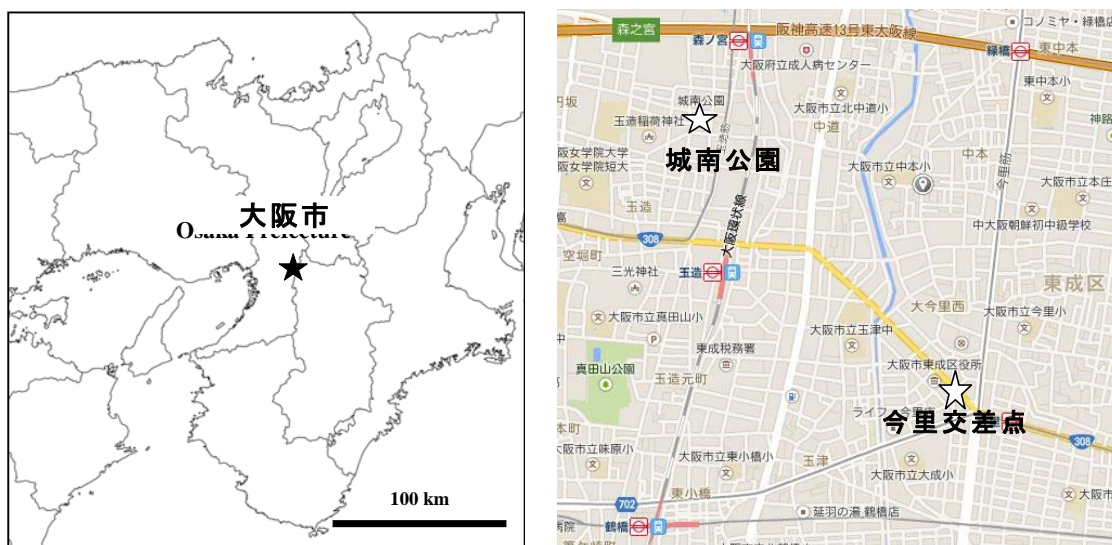


図 4.2.1 今里交差点と城南公園の位置

## (2) 試料採取の方法

今里交差点周辺には、ケヤキ（落葉高木：*Zelkova serrate*）及びクスノキ（常緑高木：*Cinnamomum Camphora*）が街路樹として植樹されている。葉を採取した樹木は今里交差点の北側のケヤキ（A-1地点）と南側のクスノキ（A-2地点）であり、地上から約3m高さの葉を採取した。また、城南公園については、植栽されているイチョウ（落葉高木：*Ginkgo biloba*、B-1地点）とソメイヨシノ（落葉高木：*Prunus × yedoensis Matsumura*、B-2地点）から、地上約3mの高さの葉を採取した。これらの樹木の位置は、図4.2.2及び写真4.2.1に示すとおりである。

葉の採取は、2013年の4月22日（春季）、8月27日（夏季）、11月14日（秋季）の3回行った。



図 4.2.2 葉を採集した街路樹及び植栽樹の位置 (A-1 地点：今里交差点北側ケヤキ、A-2 地点：今里交差点南側クスノキ、B-1 地点：城南公園イチョウ、B-2 地点：城南公園ソメイヨシノ)

A-1 地点（ケヤキ）



A-2 地点（クスノキ）



B-1 地点（イチヨウ）



B-2 地点（ソメイヨシノ）



写真 4.2.1 葉を採集した街路樹

### (3) 葉付着粒子の形態観察方法

採取した葉に付着した粒子の形態観察と元素組成分析は、エネルギー分散型 X 線付き走査型電子顕微鏡（SEM-EDX）で行った。使用した SEM は日本電子製の JSM-6490LV、EDX はアメックス製の Genesis である。SEM-EDX 分析では、カーボンテープを貼り付けたアルミ製試料台に風乾した葉の一部を貼り付け、白金をスパッタ蒸着したものを観察・元素組成分析試料とした。

SEM による粒子の形態観察は、15kV の加速電圧の条件で、まず試料台に貼り付けた試料の全体を 1000 倍程度の低倍率で行い、次いで特徴的な粒子を 1000～10000 倍で行った。SEM で形態観察した特徴的な粒子については、EDX により元素組成分析を行った。

#### (4) 葉の元素マップの分析方法

葉の元素マップの分析については、今里交差点のケヤキと城南公園のイチョウの葉を対象に、国立研究開発法人放射線医学総合研究所のマイクロ PIXE (Particle Induced X-ray Emission、粒子線励起 X 線) 分析装置<sup>16)</sup>を用いた。マイクロ PIXE 分析では、ケヤキは風乾した葉の中心部と縁部から、イチョウは中心部からそれぞれ 10×10 mm を切り取り、これをマイクロ PIXE 用の試料ホルダにカーボンテープを用いて貼りつけて照射試料とした。照射試料の 2.5×2.5mm の範囲を、2.6MeV のプロトンビーム (ビーム径：約 1 μm×1 μm) で走査しながら照射し、特性 X 線スペクトルを得た。照射した電荷量の積算値は 20 nC、特性 X 線スペクトルの解析には OM-DAQ2007 データ収集システム (Oxford Microbeams Ltd. UK)<sup>17)</sup>を用いた。測定対象とした元素は、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Br、Rb、Sr 及び Pb の 19 元素である。

### 4.3 調査結果と考察

#### (1) 葉付着粒子の形態と元素組成

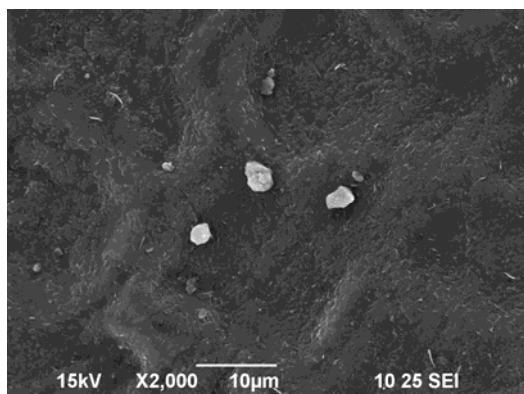
今里交差点の街路樹と城南公園の植栽樹から採取した葉の表面に付着した粒子の形態観察した結果、特徴的な粒子形態を図 4.3.1 (今里交差点)、図 4.3.2 (城南公園) に示す。今里交差点における街路樹のケヤキとクスノキの葉表面からは、元素状炭素の凝集粒子とその凝集及び集合体の他、Mg・Al・Si 主体、Al・Si 主体及び Al 主体のキュービック粒子と凝集粒子が確認された。城南公園のイチョウとソメイヨシノの葉表面からは、今里交差点のケヤキとクスノキの葉表面で確認された元素状炭素の凝集粒子とその凝集及び集合体、Al・Si 主体のキュービック粒子と凝集粒子の他、K・Ca 主体と Al・Si・Fe 主体のキュービック粒子及び凝集粒子が観察された。

葉表面の付着粒子について、葉の採取時期及び採取地点の比較をすると、採取時期では今里交差点、城南公園とも元素状炭素の凝集粒子とその凝集及び集合体は春季<夏季<秋季の順に観察数が増加する傾向がみられ、特に城南公園のソメイヨシノは顕著である。一方、Al・Siなどを主体としたキュービック粒子及びその凝集粒子は採取時期による違いはなかった。また、葉の採取地点による付着粒子の違いもなかった。

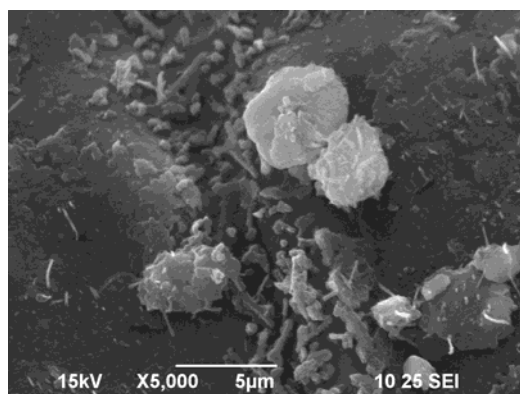
葉表面の付着粒子は、葉表面への付着と降雨などによる脱離を繰り返していると推定される。したがって、付着粒子は葉の採取時期よりは葉の採取までの天候

に左右されると推定される。元素状炭素粒子の場合、キュービック粒子と異なり春季<夏季<秋季の順に観察数が増加する傾向がみられる要因の一つとして粒子径が小さく、葉表面から比較的脱離しにくいことによると推定される。

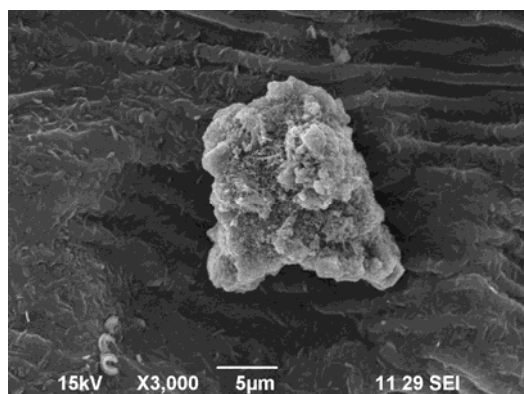
2013年8月に今里交差点に設置されている自排局と城南公園に近接している一般局の国設大阪局でフィルタに大気中浮遊粒子を捕集し、SEM-EDXにより粒子の形態観察を行っている。この粒子の形態観察結果<sup>18)</sup>と葉表面の付着粒子の形態観察結果を比較すると、ほぼ同じであった。このことは、葉表面に付着する粒子が周囲の大気環境を反映していることを意味する。



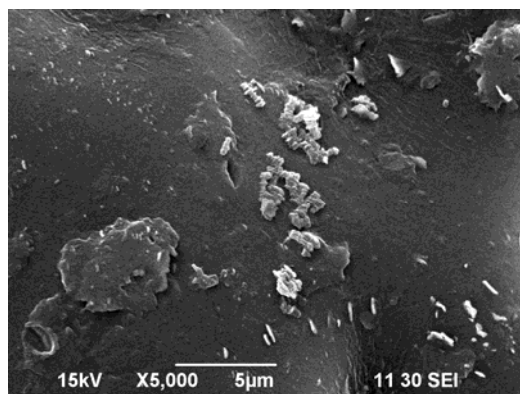
Al・Si 主体のキュービック粒子  
(2013年4月22日採取葉)



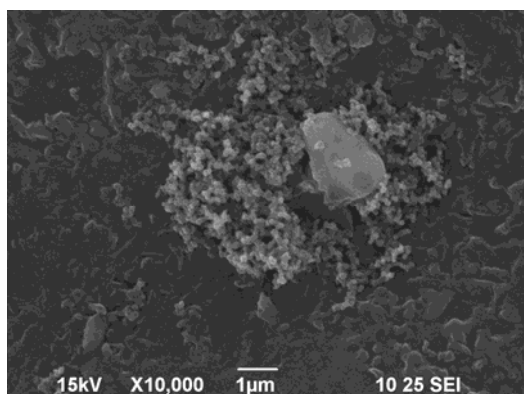
Mg・Al・Si 主体の凝集キュービック粒子と元素  
状炭素主体凝集粒子 (2013年4月22日採取葉)



Al 主体の凝集キュービック粒子  
(2013年8月27日採取葉)

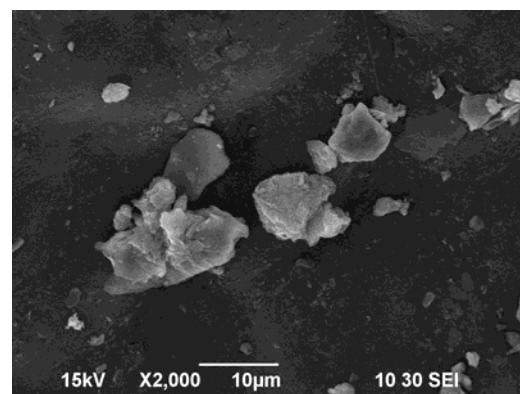


元素状炭素主体凝集粒子  
(2013年8月27日採取葉)



元素状炭素主体凝集粒子と Si 主体のキュービッ  
ク粒子 (2013年11月14日採取葉)

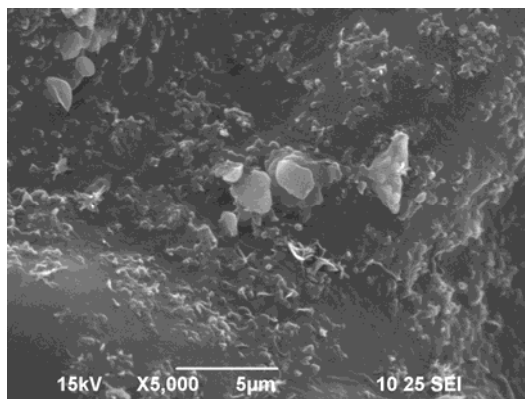
ケヤキの葉の付着粒子



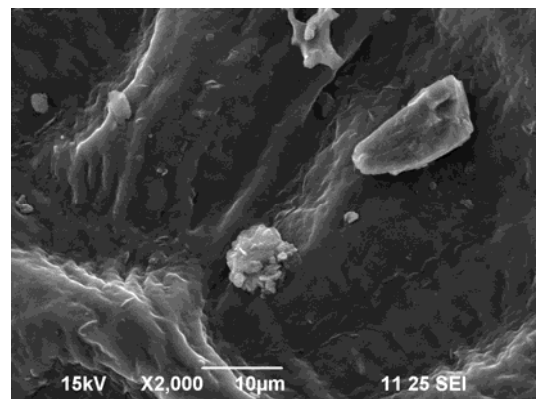
Al・Si 主体の凝集キュービック粒子  
(2013年11月14日採取葉)

クスノキの葉の付着粒子

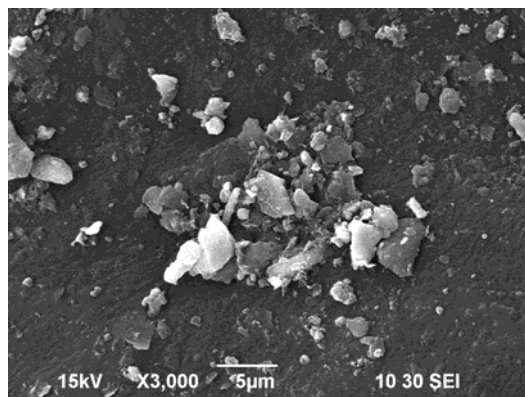
図 4.3.1 今里交差点街路樹の葉表面における付着粒子の特徴的な SEM 画像



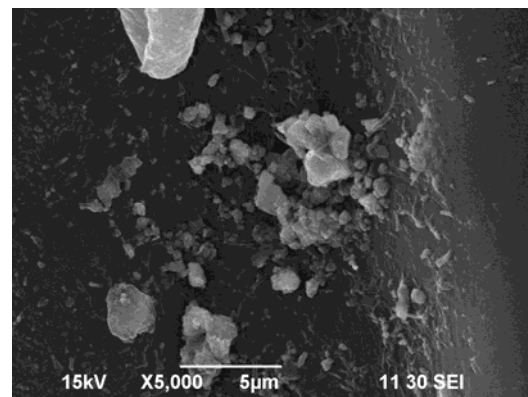
K・Ca 主体のキュービック粒子と元素状炭素主体凝集粒子 (2013年4月22日採取葉)



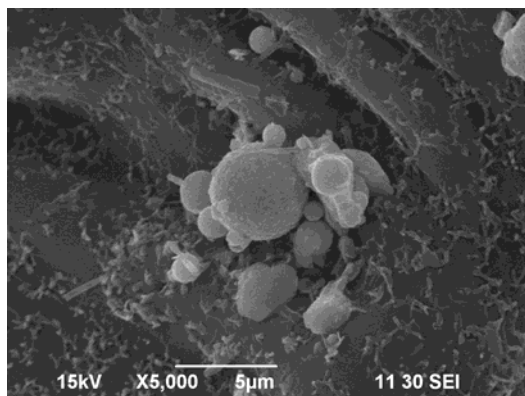
Al・Si 主体の凝集キュービック粒子 (2013年4月22日採取葉)



Al・Si 主体の凝集キュービック粒子 (2013年8月27日採取葉)

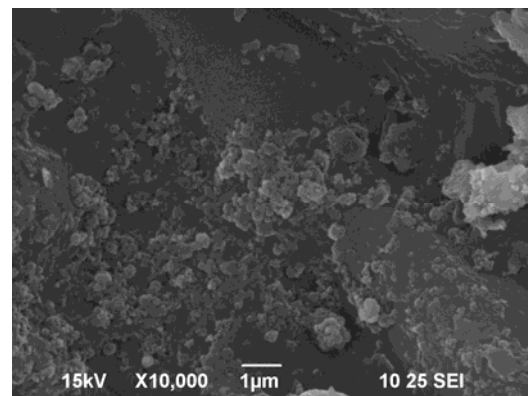


Al・Si・Fe 主体の凝集キュービック粒子と元素状炭素主体凝集粒子 (2013年8月27日採取葉)



Al・Si 主体の凝集キュービック粒子と元素状炭素主体凝集粒子 (2013年11月14日採取葉)

イチヨウの葉の付着粒子



元素状炭素主体凝集粒子 (2013年11月14日採取葉)

ソメイヨシノの葉の付着粒子

図 4.3.2 城南公園植栽樹の葉表面における付着粒子の特徴的な SEM 画像

## (2) 葉の元素マップ

今里交差点におけるマイクロ PIXE 分析装置による元素マップ分析は、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Br、Rb、Sr 及び Pb の 19 元素を対象に行った。

Mg、Al、P、S、Cl、K、Ca、Si、Ti、Mn 及び Fe については明瞭な元素のマップが得られた。Al、Si、Mn 及び Fe の元素マップでは斑点がみられ、Si、Mn 及び Fe は斑点が顕著である (図 4.3.3)。この斑点は葉表面に付着した粒子が集積したことによると推定されている<sup>19)</sup>。葉の採取時期を比較すると、秋季が他の季節に比べて明らかに斑点が多く、濃度を示す強度 (青色<黄色<赤色の順に強度は強い) が強く、元素の蓄積が認められる。

城南公園のイチヨウ葉の元素マップでは、ケヤキ葉で明瞭な元素のマップが得られた Mg、Al、P、S、Cl、K、Ca、Si、Ti、Mn 及び Fe に加えて Cu も明瞭なマップであった。イチヨウ葉では、ケヤキ葉でみられた斑点が殆どなく、Si と Fe で確認できる程度であった (図 4.3.4)。イチヨウ葉の SEM-EDX による葉表面の粒子の形態観察では、Al・Si 主体のキュービック粒子と凝集粒子が多数確認されている。しかし、このキュービック粒子と凝集粒子がケヤキ葉のように Si マップの斑点として現れてはいない。

イチヨウ葉に付着した Al・Si 主体のキュービック粒子の粒径サイズは、ケヤキ葉に付着している粒子の粒径よりも小さく 2~3  $\mu\text{m}$  の粒子が占めている。マイクロ PIXE 分析装置のプロトンビームは 1  $\times$  1  $\mu\text{m}$  のサイズであることから、粒径 2~3  $\mu\text{m}$  の粒子ではその集積度が高くなければ、斑点を示す元素マップは得られにくいと考える。こうしたことから、イチヨウ葉の元素マップにはケヤキ葉のように斑点が現れなかったと推定される。



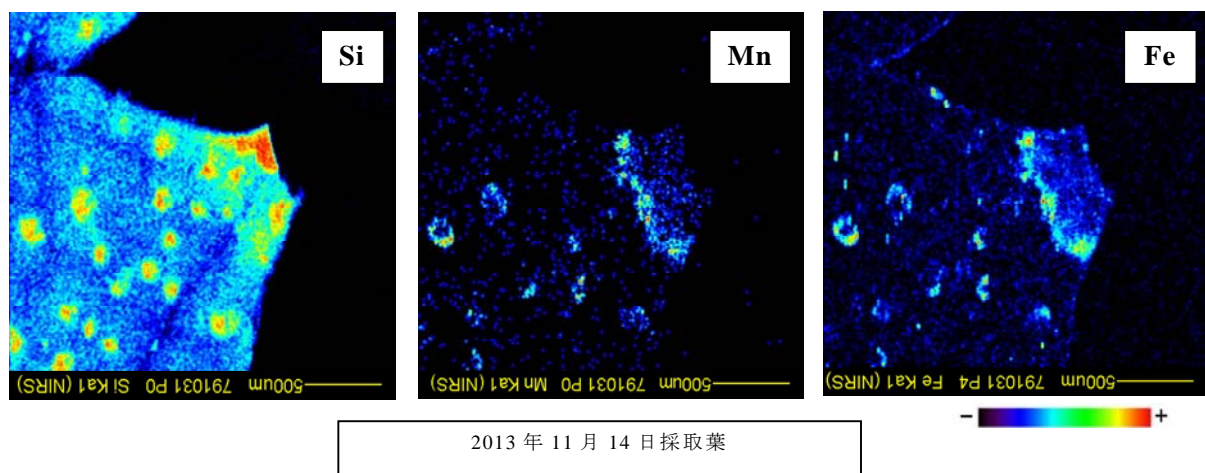
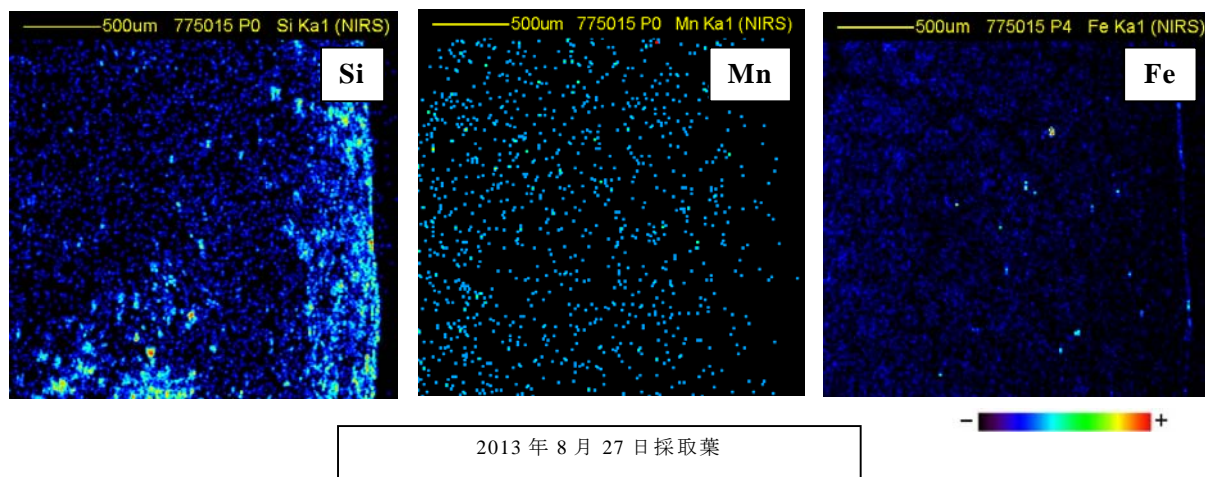
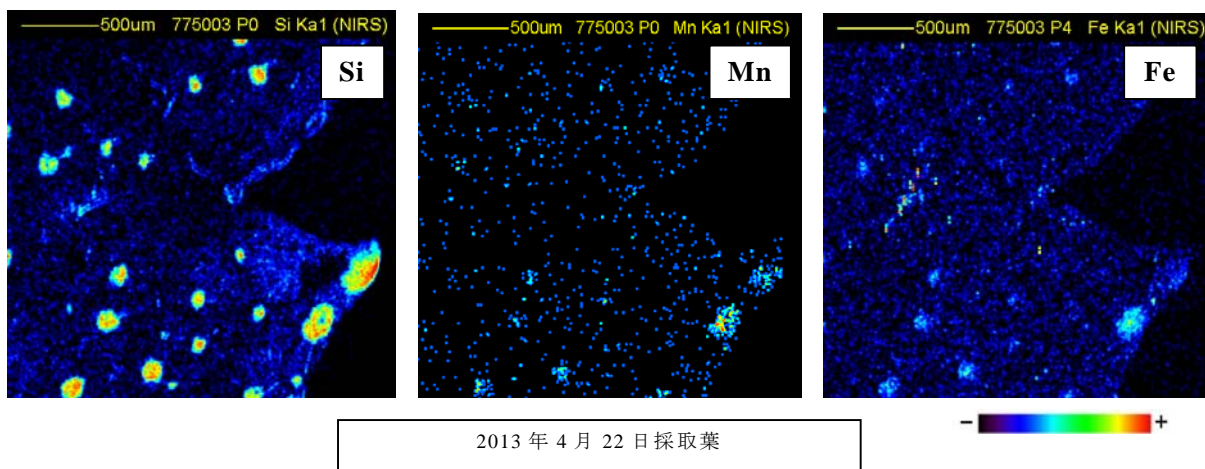


図 4.3.3 今里交差点のケヤキ葉のマイクロ PIXE 分析装置による元素マップ

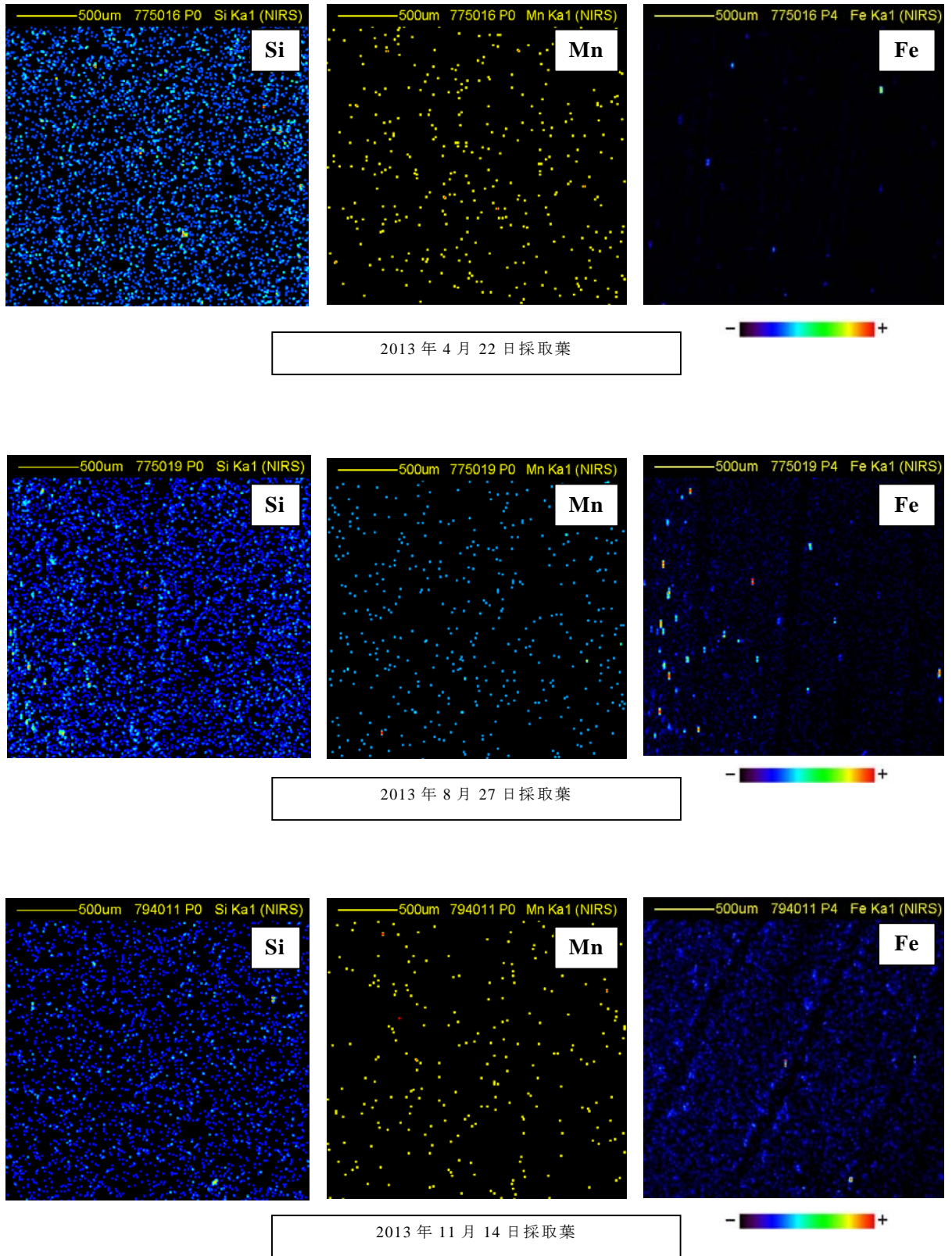


図 4.3.4 城南公園のイチヨウ葉のマイクロPIXE分析装置による元素マップ

### (3) 葉付着粒子の特徴

今里交差点の街路樹の葉表面には、元素状炭素の凝集粒子とその凝集及び集合体の他、Mg・Al・Si 主体、Al・Si 主体及び Al 主体のキュービック粒子と凝集粒子の付着が確認され、城南公園の植栽樹の葉表面からは、今里交差点で確認された粒子以外に、K・Ca 主体と Al・Si・Fe 主体のキュービック粒子及び凝集粒子が観察されている。

これらの粒子は、2013 年 8 月に今里交差点に設置されている自排局と、城南公園に近接している一般局の国設大阪局において、フィルタ上に捕集した大気中浮遊粒子の形態<sup>18)</sup> とほぼ同じであることから、元素状炭素の凝集粒子はディーゼル車から排出されるディーゼル排気粒子 (DEP) が主体的と推定される。Al・Si などのミネラル成分を主体としたキュービック粒子及び凝集粒子は、形態及び元素組成からして土壌由来の粒子と推定されるが、今里交差点付近には裸地はないことから、道路面に堆積した粉じんと推定される。したがって、今里交差点の街路樹の葉表面に付着したミネラル成分を主体としたキュービック粒子及び凝集粒子は、自動車走行や風に巻き上げられた道路粉じんと考えられる。城南公園の場合には、公園内は微細な砂を含む土壌で覆われており、それらが風に巻き上げられて植栽樹の葉表面に付着したと推測される。城南公園のミネラル成分を主体としたキュービック粒子の粒子サイズは、今里交差点のキュービック粒子の粒子サイズと異なることから、道路粉じんが含まれている可能性は低いと推定される。

## 4.4 結 言

本研究で得られた知見をまとめると、以下のとおりである。

- 1) 今里交差点における街路樹のケアキとクスノキの葉表面からは、元素状炭素の凝集粒子とその凝集及び集合体の他、Mg・Al・Si 主体、Al・Si 主体及び Al 主体のキュービック粒子と凝集粒子が確認された。城南公園のイチヨウとソメイヨシノの葉表面からは、今里交差点のケアキとクスノキの葉表面で確認された元素状炭素の凝集粒子とその凝集及び集合体、Al・Si 主体のキュービック粒子と凝集粒子の他、K・Ca 主体と Al・Si・Fe 主体のキュービック粒子及び凝集粒子が観察された。
- 2) 今里交差点、城南公園とも元素状炭素の凝集粒子とその凝集及び集合体は、春季<夏季<秋季の順に観察数が増加する傾向がみられた。一方、Al・Siなどを主体としたキュービック粒子及びその凝集粒子は採取時期による違いはみあたら

ない。葉表面の Al・Siなどを主体としたキュービック粒子及びその凝集粒子は、葉表面への付着と降雨などによる脱離を繰り返していると推測される。一方、元素状炭素粒子の場合、キュービック粒子と異なり春季<夏季<秋季の順に観察数が増加する傾向がみられる要因の一つとして粒子径が小さく、葉表面から比較的脱離しにくいことによると推察される。

- 3) 今里交差点におけるケヤキ葉の元素マップ分析では、Mg、Al、P、S、Cl、K、Ca、Si、Ti、Mn 及び Fe については明瞭な元素のマップが得られた。Al、Si、Mn 及び Fe の元素マップでは斑点がみられ、Si、Mn 及び Fe は斑点が顕著である。この斑点は葉表面に付着した粒子が集積したことによると推定されている。葉の採取時期を比較すると、秋季は他の季節に比べて明らかに斑点が多く、元素の蓄積が認められた。一方、城南公園のイチョウ葉の元素マップでは、ケヤキ葉でみられた斑点が殆どなく、Si と Fe で確認できる程度であった。
- 4) 今里交差点に設置されている自排局と一般局である国設大阪局においてフィルタに大気中浮遊粒子を捕集し、SEM-EDX により粒子の形態観察を行っている（第二章参照）。この粒子の形態観察結果と葉表面の付着粒子の形態観察結果とを比較するとほぼ同じであった。このことから、元素状炭素の凝集粒子はディーゼル車から排出されるディーゼル排気粒子（DEP）が主体的と推察される。Al・Si などのミネラル成分を主体としたキュービック粒子及び凝集粒子は、形態及び元素組成からして土壌由来の粒子と推定されるが、今里交差点付近には裸地はないことから、道路に堆積した粉じんと推定される。したがって、今里交差点の街路樹の葉表面に付着したミネラル成分を主体としたキュービック粒子及び凝集粒子は、自動車走行や風に巻き上げられた道路粉じんと考えられる。

以上の結果は、葉表面に付着する粒子が沿道における大気環境を反映していることを示すものであり、バイオモニタリング手法としての進展を示すものと考えられる。ただし、今回行った樹木の葉表面の付着粒子の形態観察や元素マップの情報は、採取した樹木の葉の周辺大気環境中浮遊粒子の状況を把握する上で十分なものと考えられるが、葉表面の付着粒子は、葉表面への付着と降雨などによる脱離を繰り返していると推測されることから、蓄積性を評価するまでには至っていない。

今後の展望として、粒子または汚染物資の蓄積性を評価することが可能になれば、葉の採取時期と大気環境の状態がリンクし、季節的あるいは月別の大気

環境の変化を捉えることができると考えられる。そのためには、葉中の元素存在量の経過時間による変化などから指標となる元素を見出す研究が必要と考える。

## 参考文献

- 1) 山田悦, 吉田大作, 胡連春, 山田武; パッシブサンプラーを用いる山間部における大気中二酸化窒素及び二酸化硫黄の簡易測定法, BUNSEKI KAGAKU, 45, 1083-1088, 1996
- 2) 斉藤勝美, 平野耕一郎, 児玉仁; 白神山地における大気環境中ガス状物質濃度とその特徴, 大気環境学会誌, 32, 315-322, 1997
- 3) Lan, T.T.N., Nishimura, R., Tsujino, Y., Imamura, K., Warashina, M., Hoang, N.T. and Maeda, Y. ; Atmospheric concentrations of sulfur dioxide, nitrogen oxides, ammonia, hydrogen chloride, nitric acid, formic and acetic acids in the South of Vietnam measured by the passive sampling method, ANALYTICAL SCIENCES, 20, 213-217, 2004
- 4) 山田智美, 内山茂久, 稲葉洋平, 瀬戸博, 櫻田尚樹; 空气中化学物質測定用拡散サンプラーの安定性評価及び実試料測定への応用, BUNSEKI KAGAKU, 62, 603-609, 2013
- 5) Saito, M. and Otsuka, N. ; study on simple monitoring method for atmospheric environment by using leaves of roadside trees, J. Jpn. Soc. Atmos. Environ, 38, 26-34, 2003
- 6) Szczepaniak K, Biziuk M.; Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution, Environmental Research, 93, 221-230, 2003
- 7) Moreno, E., Sagnotti, L., Dinarès-Turell, J., Winkler, A. and Cascella, A. ; Biomonitoring of traffic air pollution in Rome using magnetic properties of tree leaves, Atmospheric Environment, 37, 2967-2977, 2003
- 8) Urbat, M., Lehndorff, E., Schwark, L. ; Biomonitoring of air quality in the Cologne conurbation using pine needles as a passive sampler—Part I; magnetic properties, Atmospheric Environment, 38, 3781-3792, 2004
- 9) Tomašević, M., Vukmirović, Z., Rajšić, S., Tasić, M., Stvanović, B. ; Characterization of trace metal particles deposited on some deciduous tree leaves in an urban area, CHEMOSPHERE, 61, 753-760, 2005
- 10) Martínez-Carrillo, M.A., Solís, C., Andrade, E., Isaac-Olivé, K., Rocha, M., Murillo, G., Beltrán-Hernández, R.I., Lucho-Constantino, C.A. ; PIXE

- analysis of *Tillandsia usneoides* of air pollution studies at an industrial zone in Central Mexico, *Microchemical Journal*, 96, 386-390, 2010
- 11) 伊豆田猛; 植物に対するエアロゾルの影響に関する研究, *エアロゾル研究*, 26, (2), 120-126, 2011
  - 12) Nelzair A. Vianna, Daniel Gonçalves, Flavia Brandão, Roberta, P. de Barros, Gilberto M. Amado Filho, Rodrigo O. Meire, João Paulo M. Torres & Olaf Malm, Argemiro D' Oliveira Júnior, Leonardo R. Andrade; Assessment of heavy metals in the particulate matter of two Brazilian metropolitan areas by using *Tillandsia usneoides* as atmospheric biomonitor, *Environ Sci Pollut Res*, 18, 416-427, 2011
  - 13) Haapala H., Kikuchi R.; Biomonitoring of the Distribution of Dust Emissions by Means of a New SEM/EDX Technique, *ESPR - Environ. Sci. & Pollut. Res.* 7 (4), 189-190, 2000
  - 14) Zhang C., Huang B., Piper J.D.A., Lo R.; Biomonitoring of atmospheric particulate matter using magnetic properties of *Salix matsudana* tree ring cores, *Science of the Total Environment*, 393, 177-190, 2008
  - 15) 大阪府; 大気汚染常時測定局測定結果,  
<<http://taiki.kankyo.pref.osaka.jp/taikikanshi/>>, (参照 2014.12.24).
  - 16) Imaseki, H. and Yukawa, M.; Introduction of PIXE analysis system in NIRS, *Int. J. PIXE*, 10, 77-90, 2000
  - 17) Oxford Microbeams Ltd. ; <<http://www.microbeams.co.uk/download.html>>, (参照 2015.07.09).
  - 18) 松井敏彦, 齊藤勝美, 近藤明; 大阪今里交差点における大気中浮遊粒子の特徴, *環境技術*, 44, 9, 515-521, 2015
  - 19) Saitoh, K., Imaseki, H., Yukawa, M., Nagafuchi, O.; Application of micro-PIXE in atmospheric environmental science research: Elemental map of leaves, *Int. J. PIXE*, 12, 231-236, 2002

## 第5章 パッシブサンプラー法によるガス状元素状水銀濃度の測定

### 5.1 緒言

大気中の水銀は、主に、①ガス状元素状水銀：gaseous elemental mercury（以下「GEM」という。）、②ガス状二価水銀：gaseous oxidized mercury（以下「GOM」という。）、③粒子に吸着あるいは取り込まれた粒子状水銀：particulate bound mercury（以下「PBM」という。）の形態で存在していることが知られている。そのうち、GEMは大気中における全水銀量の95%を占めている<sup>1),2)</sup>。

GEMは、GOM及びPBMとは異なり降水による除去がされにくく、乾性沈着速度も小さいことから大気中に長期間滞留し、放出源から地表に到達するまでに数千 km も輸送されることがある<sup>3),4)</sup>。また、GEMの一部は、GOMもしくはPBMに変化する。GOMとPBMは降水等による湿性沈着や乾性沈着により大気中から除去されやすいが、水域に沈着したHgの一部は生体毒性の強いメチル水銀の生成に寄与する<sup>5)</sup>。

こうしたことから、国連環境計画（UNEP）は、大気中Hgの実態把握が国際的に重要な課題であるとして、2005年にHgに関するDecision 23/91Vを採択し、各国に対して大気中の水銀の環境モニタリングデータの提供を求めるとともに、環境に対する水銀の放出量及び健康リスクの低減を求めた。また、2010年6月には第25回UNEP管理理事会（GC25）の決定に基づき政府間交渉委員会（INC）において水銀に関する条約交渉が開始された<sup>6)</sup>。

これにより、2013年10月に「水銀に関する水俣条約外交会議」が日本の熊本市及び水俣市で開催され、水銀に関する水俣条約が全会一致で採択された。条約は50カ国が締結してから90日後に発効<sup>7)</sup>することになっているが、2017年5月18日付けで締約国数が50カ国に達したため、本条約は2017年8月16日に発効した。

GEMは大気中Hgの95%を占め、長期間大気中に滞留することからメゾスケールの大気中の水銀濃度と長期・短期的変動を捉える上で重要な手掛かりとなる。また、GEMの濃度分布から水銀の発生源ゾーンを見いだすことも可能であると考えられる。メゾスケールのGEM濃度を捉えるには、沿道を含めた都市地域や森林地域などの多様な地域で観測する必要がある。

日本では、大気中の水銀濃度は、1998年度（平成10年度）から環境省が実施しており、過去10年の水銀濃度は概ね $0.0015\sim 0.0025\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲<sup>8)</sup>で推移している。沿道の調査地点は32地点（平成26年度）あるものの、都市地域の幹線道路の沿道での測定は非常に少なく、幹線道路の交差点近傍の実態は不明である。

GEMを測定する方法としては、一般的に珪藻土粒子等の表面に金をコーティング



した捕集剤に GEM を捕集し、加熱脱着後に冷原子吸光分析計 (cold vapor-atomic absorption spectrometry: CVAAS) で分析する加熱気化-金アマルガム-冷原子吸光法 (heating evaporation-gold amalgamation-cold vapor atomic absorption spectrometry method)<sup>9),10)</sup> が用いられている。この方法では捕集剤に GEM を吸着させるために、ポンプにより大気試料を吸引する必要があり、電源供給が必須条件である。最近、商用電源を必要とせず乾電池によりポンプを駆動させる捕集装置 (アクティブサンプラー) が開発<sup>11)</sup> されているが、森林地帯において観測に用いるには困難である。それに対して、パッシブタイプの捕集装置 (パッシブサンプラー)<sup>12)</sup> の場合は電源を必要とせず、森林地帯や多地点で同時観測することも可能である。さらに、パッシブサンプラーを用いれば、道路交差点近傍の GEM 濃度について、平面・鉛直分布の観測 (多点同時観測) が可能となる。

以上のことから、メゾスケールの GEM 濃度を捉えるには、森林地域を含めた多様な地域での観測が必要なことから、パッシブサンプラーを用いて観測するのが適切と考える。しかし、パッシブサンプラーで測定される分析値 (ng/日) は、大気濃度 (ng/m<sup>3</sup>) に換算するために係数 (以下「換算係数 (day/m<sup>3</sup>)」という。) が必要である。國木ら<sup>12)</sup> は、換算係数を得るためにパッシブサンプラーとアクティブサンプラーによる並行測定を行っているが、その換算係数は示されていない。そこで、本研究では、森林地域と幹線道路の沿道を含めた都市地域等においてパッシブサンプラーを用いて観測をすると同時に、アクティブサンプラーによる測定も実施し、換算係数についても検討を行った。

## 5.2 調査方法

### (1) 調査地域とその概要

調査地域は図 5.2.1 に示すとおり、八幡平 (岩手県、森林地域: A 地点)、土浦 (茨城県、東京の郊外の幹線道路沿道: B 地点)、川崎 (神奈川県、京浜工業地帯の幹線道路沿道: C-1 地点と一般地域: C-2 地点)、大阪 (大阪市の中心部の幹線道路沿道 D-1 地点と一般地域 D-2 地点) の 4 地域 7 地点である。

採取時期は、2015 年 7~8 月であり、採取地点の概要及び試料数等は表 5.2.1 に、サンプラーを取り付けた位置は図 5.2.2 に示すとおりである。

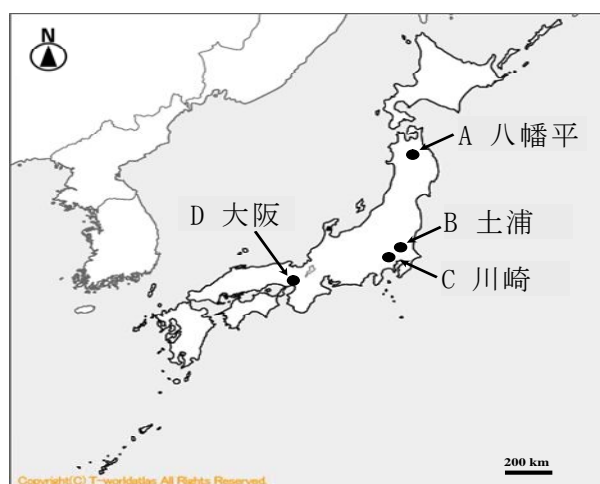
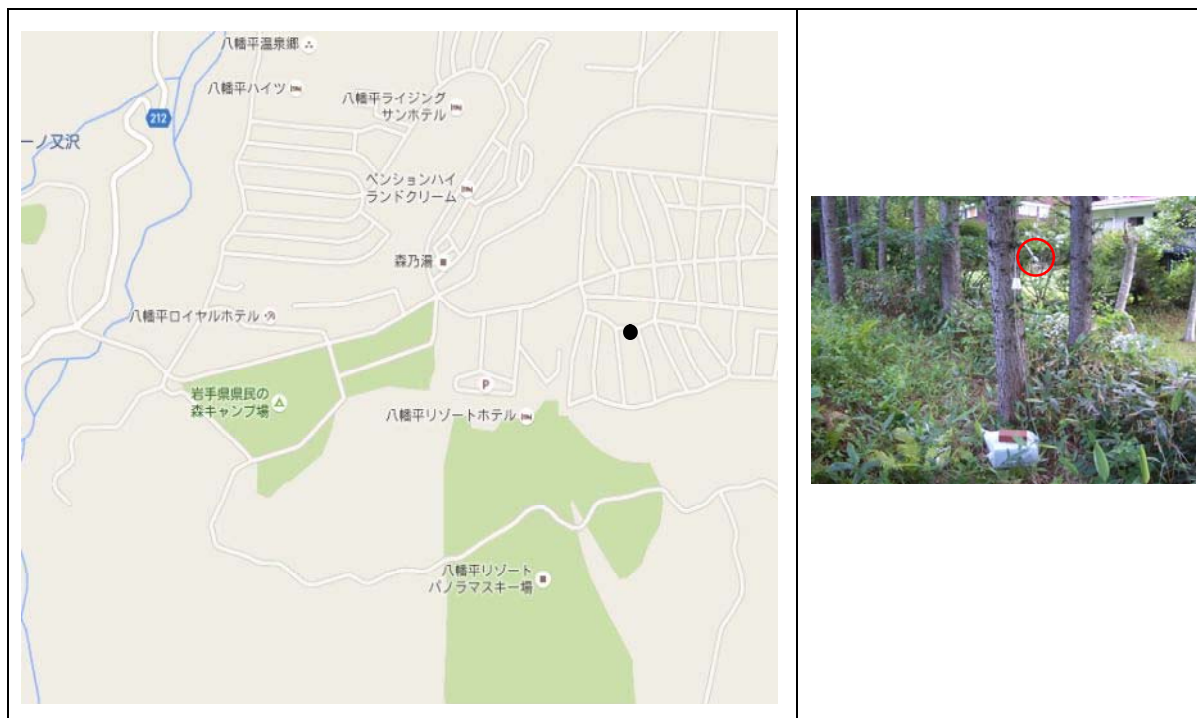


図 5.2.1 調査地域

表 5.2.1 調査地域の概要及び採取試料数等

調査地域	地点	試料数	地域属性	調査地域の概要
八幡平 (森林地域)	A	7	一般地域	岩手山(標高 2038m)の麓にある自然豊かな高原(標高 1610m)
土浦 (都市郊外)	B	3	幹線道路沿道	東京の北方約 50 kmにある都市(茨城県土浦市)にある国道 6 号沿道(道路構造:切土)。日交通量は約 4 万 4 千台、大型車混入率は 18%。
川崎 (工業地域)	C-1	2	幹線道路沿道 【臨海警察署前 交差点】	臨海部には鉄鋼業や化学工業の工場がある京浜工業地帯に隣接する道路交差点。主要地方道 6 号東京大師横浜線(産業道路)と市道 3009 号皐橋水江町線が平面構造で交差している。産業道路の上部に高架構造である首都高速神奈川 1 号横羽線がある。交差点の日交通量は約 14 万台、大型車混入率は約 40%。
	C-2	2	一般地域	池上新町(臨港警察署前交差点)から約 200m 離れた一般地域
大阪 (都市地域)	D-1	6	幹線道路沿道 【今里交差点】	大阪市の中央部に位置する道路交差点。今里筋、千日前通、長堀通(国道 308 号)が交わる五叉路。交差点の日交通量は、7 万 6 千台、大型車混入率は約 8%。
	D-2	4	一般地域	大阪市の北部(新大阪駅周辺)に位置するビジネス地域。試料採取は 8 階建てビルの屋上庭園内。

<A 地域：八幡平（森林地域）>

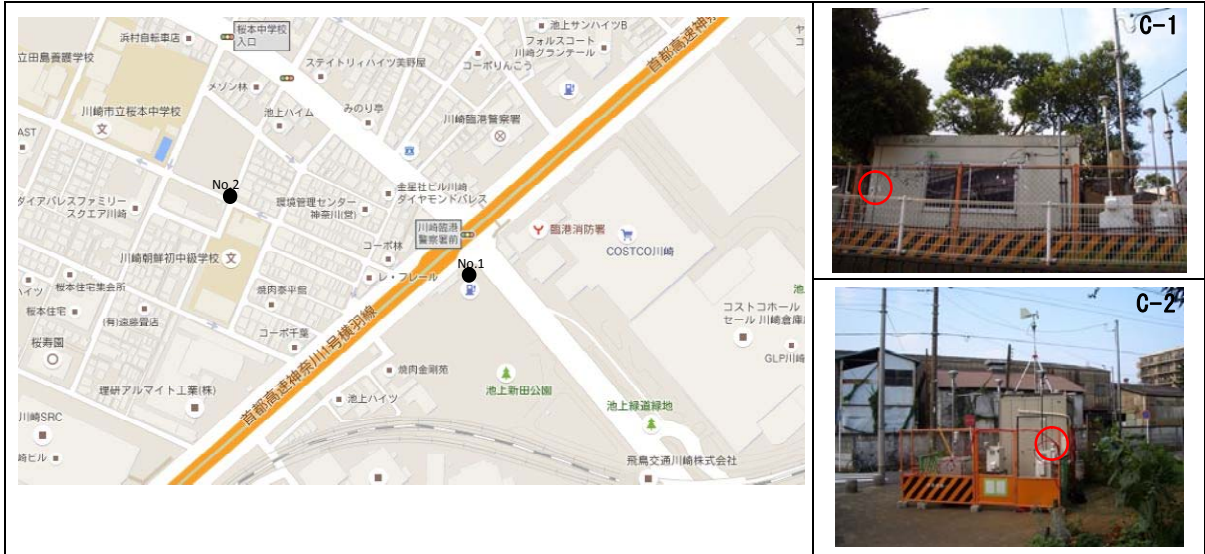


<B 地域：土浦（都市郊外の幹線道路沿道）>



図 5.2.2(1) 試料の採取地点（A～B 地域）

<C 地域：川崎（工業地域の幹線道路沿道【NO.1】と一般地域【NO.2】）>



<D 地域：大阪（都市地域の幹線道路沿道【NO.1】と一般地域【NO.2】）>

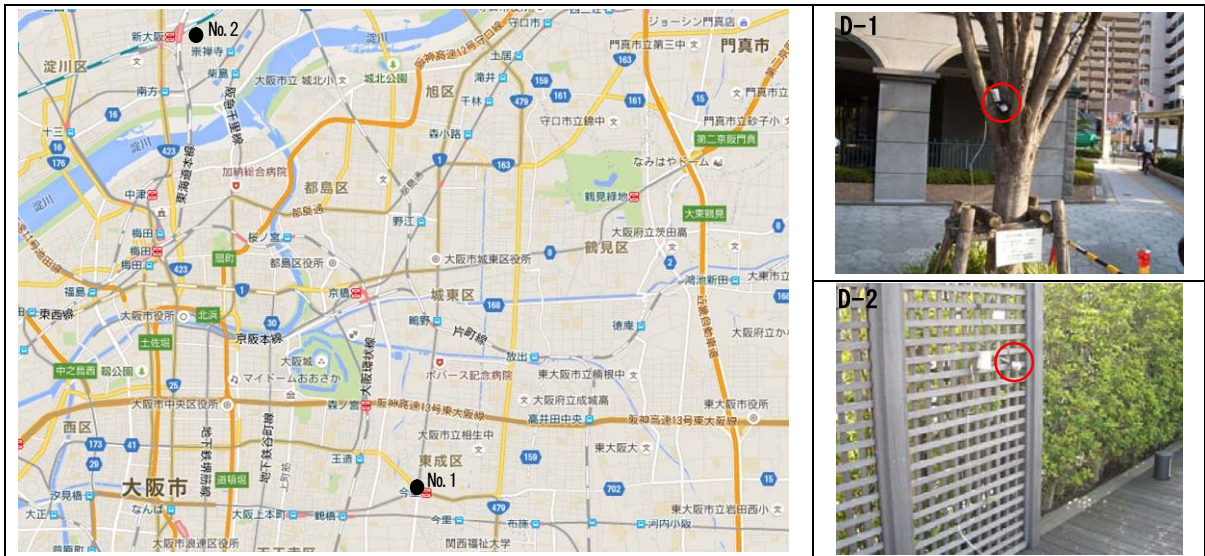


図 5.2.2(2) 試料の採取地点（C～D 地域）

## (2) 試料の採取及び分析方法

GEM の採取は、國木らによって開発されたパッシブサンプラー<sup>12)</sup>と Kagaya らによって開発されたアクティブサンプラー<sup>11)</sup>を用いた(写真 5.2.1 参照)。

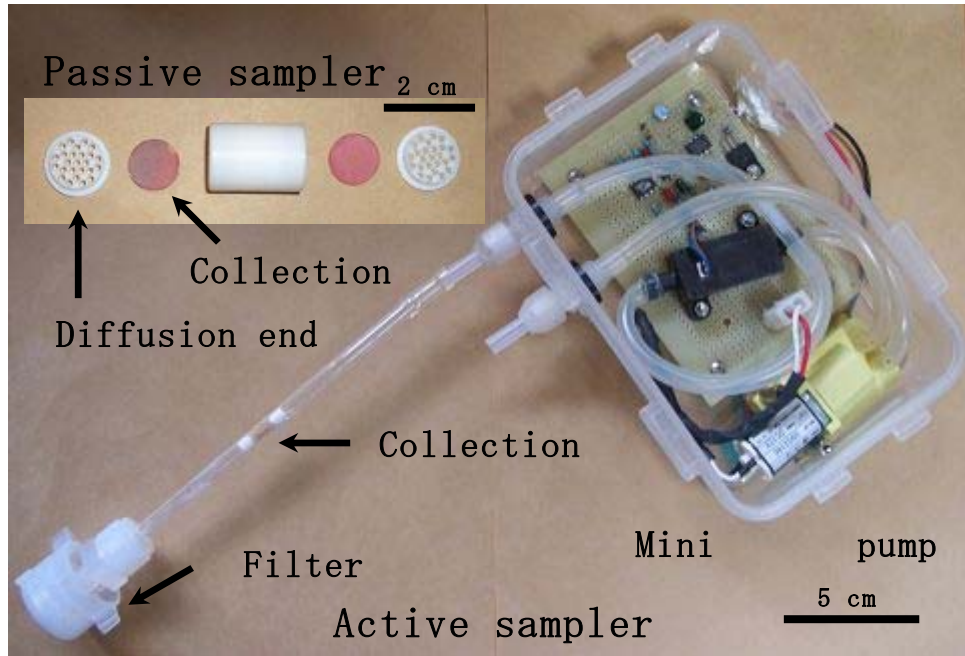


写真 5.2.1 パッシブサンプラー及び アクティブサンプラーの仕組み

パッシブサンプラーとアクティブサンプラーを用いた試料の採取時間は、大阪の道路沿道 (D-1 地点) を除いて 1 日である。大阪の道路沿道 (D-1 地点) における試料の採取時間は半日である。なお、パッシブサンプラーは GEM のみが採取されるのに対して、アクティブサンプラーは GEM と PBM を同時の採取することができるが、本研究では GEM を対象として換算係数の検討を行った。

採取高さは、地上 (約 1.5m 高さ) を基本としたが、大阪の一般環境 (D-2 地点) については、8 階建てビルの屋上 (約 30m 高さ) である。

パッシブサンプラーは大気中の GEM を測定するために、水銀の吸着材として金でコーティングされた石英フィルター (東京ダイレック社製 : 15 mm  $\phi$ 、PALLEFLEX 2500 QAT-UP) が装填されている。金のコーティング厚さは 30 nm であり、サンプラーの外径は 2cm、長さは 3cm である。サンプラーは 2 つの空洞部があり、それぞれに捕集フィルターが装填されている。GEM による汚染を防止するために、サンプラーの材質は、酸で洗浄が可能な PTFE 製 (ポリテトラフルオロエチ

レン (polytetrafluoroethylene)である。試料採取後は、パッシブサンプラーは外気と触れないようにしっかりとパッキングした。

アクティブサンプラーの GEM 用の捕集管は、M-160 (日本インスツルメンツ株式会社製) であり、PBM 用の石英フィルターは、東京ダイレック社製の 25 mm 、PALLEFLEX 2500 QAT-UP であり、フィルターホルダー(PFA-25、ADVANTEC®)に装着されている。フィルターホルダーは、コネクターで捕集管と接続されている。捕集管のもう一方は、ミニポンプ装置 (10×16 cm) とトアロンチューブ (toalon® tube) で接続されている。採取流量は 0.5 L/分とし、採取後は専用のケースに収納した。

パッシブサンプラー及びアクティブサンプラーで採取した試料は、加熱気化式の原子吸光分析計(日本インスツルメンツ株式会社製：model MA-2000)で分析を行った。検出限界は 0.01 ng である。

### 5.3 調査結果と考察

パッシブサンプラーの GEM の分析値 (Exposure values) は、表 5.3.1 に示すとおりである。表中の分析値はサンプラーの 2 つのフィルターによる分析値の平均とし、サンプリング時間による差を、ng/day に規格化して示したものである。

表 5.3.1 パッシブサンプラーの GEM の分析値

調査地域	地点	地域属性	試料数	分析値 (ng/day)		
				最小 (Min) ~ 最大 (Max)	平均 (Mean)	標準偏差 (SD)
八幡平 (森林地域)	A	一般地域	7	0.077~0.253	0.147	0.058
土浦 (都市郊外)	B	幹線道路沿道	3	0.140~0.236	0.177	0.052
川崎 (工業地域)	C-1	幹線道路沿道	2	0.192~0.247	0.220	—
	C-2	一般地域	2	0.186~0.335	0.261	—
大阪 (都市地域)	D-1	幹線道路沿道	6	0.212~0.534	0.311	0.135
	D-2	一般地域	4	0.145~0.232	0.174	0.040

水銀のパッシブサンプラーに関しては、硝酸塩や硫酸塩のように、分析値 (ng/day) から大気中の濃度 (ng/m<sup>3</sup>) に換算する方法が確立していないため、アクティブサンプラーによる測定値との比較が必要である。パッシブサンプラーとアクティブサンプラーによる並行測定は、大阪の D-1 地点及び D-2 地点で実施した (計

10回)。

測定値の比較結果は図 5.3.1 に示すとおりである。比較したパッシブサンプラーの測定値の範囲は 0.121~0.247 ng/day、アクティブサンプラーの測定値の範囲は 0.600~1.068 ng/day である。

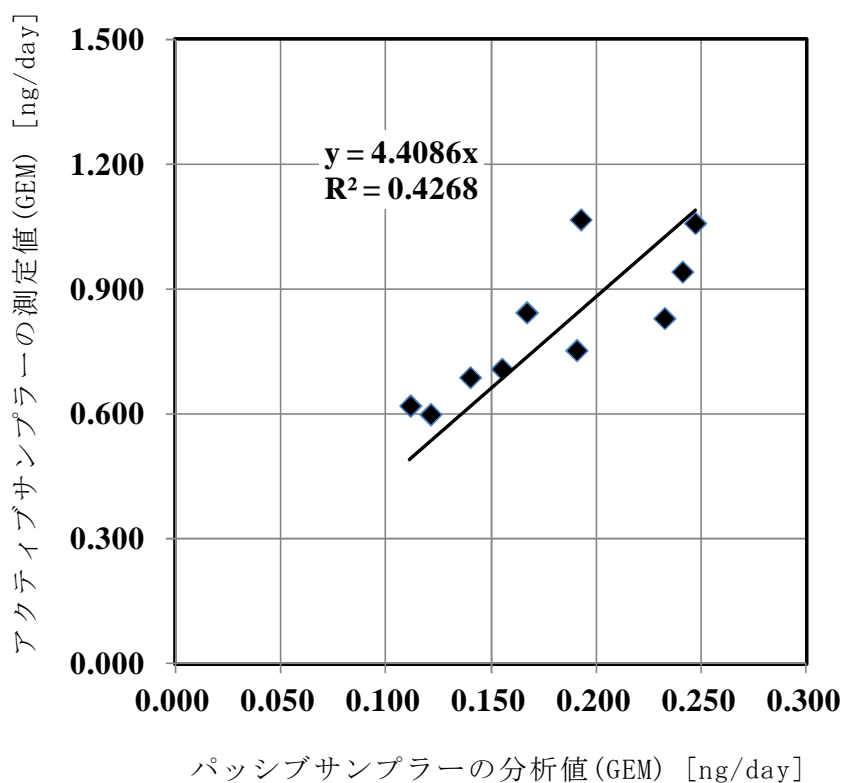


図 5.3.1 パッシブサンプラーのアクティブサンプラーの測定値との関係

パッシブサンプラーの分析値 (Pvalue) とアクティブサンプラーの測定値 (Avalue) との関係は直線性があり、 $R^2$  は 0.4268 であった。関係式は以下のとおりである。

$$Avalue \text{ (ng/day)} = 4.4086 \times Pvalue \text{ (ng/day)} \quad (5.1)$$

ここで、採取流量が 0.5 L/分 (0.72m<sup>3</sup>/day) であるので、アクティブサンプラーの Avalue (ng/day) に 1.39 を乗ずると大気中の GEM 濃度 (ng/m<sup>3</sup>) になる。したがって、Pvalue (ng/day) に 6.13 (day/m<sup>3</sup>) を乗じるとパッシブサンプラーによる GEM 濃度 (PGEM : ng/m<sup>3</sup>) が得られる。この 6.13 (day/m<sup>3</sup>) がパッシブサンプラーの分析

値から大気中の GEM 濃度に換算する係数に相当する。

$$PGEM \text{ (ng/m}^3\text{)} = 6.13 \text{ (day/m}^3\text{)} \times P\text{value (ng/day)} \quad (5.2)$$

分析値に換算係数を乗じて求めた大気中の GEM 濃度は、表 5.3.2 に示すとおりである。

表 5.3.2 パッシブサンプラーによる GEM 濃度

調査地域	地点	地域属性	試料数	GEM 濃度 (ng/m <sup>3</sup> )		
				最小 (Min)～最大 (Max)	平均 (Mean)	標準偏差 (SD)
八幡平 (森林地域)	A	一般地域	7	0.472～1.551	0.901	0.356
土浦 (都市郊外)	B	幹線道路沿道	3	0.858～1.447	1.085	0.319
川崎 (工業地域)	C-1	幹線道路沿道	2	1.177～1.514	1.349	—
	C-2	一般地域	2	1.140～2.054	1.600	—
大阪 (都市地域)	D-1	幹線道路沿道	6	1.300～3.273	1.906	0.828
	D-2	一般地域	4	0.889～1.422	1.067	0.245

大規模な工業地域の川崎では、幹線道路の沿道 (C-1 地点) で 1.349 ng/m<sup>3</sup>、一般地域 (C-2 地点) で 1.600 ng/m<sup>3</sup>であった。都市地域の大阪の幹線道路沿道 (D-1 地点) では 1.906 ng/m<sup>3</sup>である。都市郊外の土浦の幹線道路沿道 (B 地点) では 1.085 ng/m<sup>3</sup>であった。

これらの測定値と八幡平 (A 地点) の測定値と比較すると、大阪の一般地域 (D-2 地点) と土浦 (B 地点) の測定値は、ほぼ同じ 1.2 倍であるが、川崎 (C-1 地点) や大阪 (D-1 地点) の幹線道路沿道では、それぞれ 1.5～1.8 倍、2.1 倍である。

日本の水銀のバックグラウンド濃度については、2007 年以降、環境省が辺戸岬 (沖縄：26° 52' N、128° 15' E)<sup>13)</sup> で観測を実施しており、2007 年から 2015 年の年間平均 GEM 濃度は 1.5～2.2 ng/m<sup>3</sup>である。森林地域の八幡平の GEM 濃度 (0.901 ± 0.356 ng/m<sup>3</sup>) は、辺戸岬での観測値と比較して 40～60%低くなっている。

一方、北半球における GEM のバックグラウンド濃度<sup>14) 15)</sup>は、1996 年ではおおよそ 1.7 ng/m<sup>3</sup> であり、2009 年にはおおよそ 1.4 ng/m<sup>3</sup> と 20%の低減をみせている。すなわち、1996 年から 2009 年の間に北半球の GEM 濃度 0.024 ± 0.005 ng/m<sup>3</sup>/年 が減少したとしている。この GEM の減少傾向が 2015 年まで継続されたとした場合、



2015年には $1.25 \text{ ng/m}^3$ となる。また、2009年の南半球におけるGEM濃度<sup>14) 15)</sup>はおおよそ $0.9 \text{ ng/m}^3$ であり、南半球の減少率( $0.034 \pm 0.005 \text{ ng/m}^3/\text{年}$ )から2015年の値を求めると $0.7 \text{ ng/m}^3$ になる。森林地域の八幡平(A地点)での測定値( $0.901 \pm 0.356 \text{ ng/m}^3$ )は、北半球と南半球の平均値とほぼ同じ程度である。

また、環境省の平成26年度のモニタリング調査結果<sup>8)</sup>によると、沿道34地点の大気中の水銀濃度(全水銀:THg)は、 $1.2 \sim 2.8 \text{ ng/m}^3$ である。全水銀(THg)は、GEMに加えてGOMとPBMを含むため、本研究で得られたGEM濃度と直接比べることはできないが、GEMは大気中における全水銀量の95%を占めていること<sup>1),2)</sup>を考えると、本調査結果は、環境省の平成26年度のモニタリング調査結果よりやや小さい値となっている。

#### 5.4 結 言

メゾスケールの大気中GEM濃度の分布を捉えるファーストステップとして、幹線道路沿道を含めた都市地域、工業地域、都市郊外と森林地域でのGEM濃度の違いをみるために、パッシブサンプラーを用いて観測をした。また、パッシブサンプラーの測定に加えてアクティブサンプラーによる測定も実施し、これらの測定値を比較し、換算係数を算出した。得られた知見は以下のとおりである。

- 1) パッシブサンプラーとアクティブサンプラーの測定値には直線的な関係があり、パッシブサンプラーの分析値( $\text{ng/day}$ )に6.13を乗じると大気中のGEM濃度( $\text{ng/m}^3$ )が得られることが分かった。
- 2) 森林地域の八幡平(A地点)での測定値は $0.901 \pm 0.356 \text{ ng/m}^3$ で、この値は環境省が日本のバックグラウンド濃度として辺戸岬で観測しているGEM濃度より小さく、北半球と南半球におけるGEMのバックグラウンド濃度の平均値とほぼ同じであった。
- 3) 都市郊外の土浦の幹線道路の沿道(B地点)では、 $1.085 \text{ ng/m}^3$ であった。都市地域である大阪におけるGEM濃度は、幹線道路の沿道(D-1地点)で $1.906 \pm 0.828 \text{ ng/m}^3$ 、一般地域(D-2地点)で $1.067 \pm 0.245 \text{ ng/m}^3$ であった。大規模な工業地域の川崎では、幹線道路の沿道(C-1地点)で $1.349 \text{ ng/m}^3$ 、一般地域(C-2地点)で $1.600 \text{ ng/m}^3$ であった。
- 4) これらの都市地域の測定値と森林地域の八幡平の測定値と比較すると、八幡平の測定値は大阪の一般地域と土浦の測定値とほぼ同じであるが、川崎(幹

線道路の沿道、一般地域)や大阪の幹線道路の沿道は、それぞれ八幡平の1.5～1.8倍、2.1倍である。

- 5) 本調査結果は、環境省の平成26年度のモニタリング調査結果よりやや小さい値となっており、今後のデータを蓄積しての検討が必要である。

今後の展望としては、測定時期を変えるなど、多様なパッシブとアクティブによるGEMの観測データをさらに収集し、硫酸塩や硝酸塩等のガス状物質のように、GEMでもパッシブサンプラーの分析値(ng/day)から大気中のGEM濃度(ng/m<sup>3</sup>)に換算する手法が確立すれば、パッシブサンプラーによる測定値の信頼性が向上し、森林地域などアクティブサンプラーで容易に測定することのできない地域や、道路交差点近傍の平面・鉛直濃度の多点同時観測が可能となり、大気中GEMの濃度分布の把握に寄与するものとする。

## 参考文献

- 1) Lindqvist O. and Rodhe H.; Atmospheric mercury—a review. *Tellus* 37B, 136-159, 1985
- 2) Lindqvist O., Johansson K., Bringmark L., Timm B., Aastrup M., Andersson A., Hovsenius G., Håkanson L., Iverfeldt Å., Meili M. and Iess A. :Mercury in the Swedish environment—Recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water, Air, and Soil Pollution* 55, xi-261, 1991
- 3) Lindberg S.E. and Stratton W.J. ;Atmospheric mercury speciation: Concentrations and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air. *Environmental Science and Technology* 32, 49-57, 1998
- 4) Shia R.-L., Seigneur C., Pai P., Ko M. and Sze N.D. : Global simulation of atmospheric mercury concentrations and deposition fluxes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104, 23747-23760, 1999
- 5) Schroeder W. and Munthe J. :Atmospheric mercury—An overview. *Atmospheric Environment* 32, 809-822, 1998
- 6) UNEP; OVERARCHING FRAMEWORK UNEP GLOBAL MERCURY PARTNERSHIP, (2009)
- 7) 環境省;水銀に関する水俣条約の概要,  
<<http://www.env.go.jp/chemi/tmms/convention.html>>, (参照2015. 11. 20)
- 8) 環境省; 有害大気汚染物質モニタリング調査結果, <<http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring>>, (参照2017. 1. 11)
- 9) 福崎紀夫, 市川義夫;大気中の粒子状水銀測定法, *分析化学*, 33, 4, 178-182, 1984
- 10) 丸本幸治, 坂田昌弘;大気中の水銀に関する研究の現状地球化学, 34, 2, 59-75, 2000
- 11) Kagaya S., Amatani M., Nagai T., Tohda K. and Kawakami T. ;A simple method for determination of gaseous and particulate mercury in atmosphere. *Journal of Ecotechnology Research* 13, 241, 2007
- 12) 國木里加, 川上智規, 加賀谷重浩, 井上隆信, Elvince Rosana, 永淵修;大気中の水銀濃度の測定-パッシブサンプラーの開発-, *環境工学研究*, 46, 355-359, 2009
- 13) Ministry of the Environment, Japan, FY2014 result on background monitoring survey for atmospheric mercury concentration,

<<https://www.env.go.jp/en/chemi/mercury/bms.html>> (accessed January 2017.01.25)

- 14) Slemr F., Brunke E.-G., Ebinghaus R., Temme C., Munthe J., Wängberg I., Schroeder W., Steffen A., and Berg T.; Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977. GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS 30, 23-1-23-4, 2003
- 15) Slemr F., Brunke E.-G., Ebinghaus R. and Kuss J. ; Worldwide trend of atmospheric mercury since 1995. Atmos. Chem. Phys. 11, 4779-4787, 2011

## 第6章 結 論

自動車の排出ガス規制の実施や自動車  $\text{NO}_x \cdot \text{PM}$  法<sup>1)</sup>の施行により、沿道における  $\text{NO}_2$  及び  $\text{SPM}$  による大気汚染は改善されてきたが、都市部の幹線道路の交差点では、 $\text{NO}_2$  及び  $\text{PM}_{2.5}$  の環境基準は達成されていない。中央環境審議会は、交差点近傍で  $\text{NO}_2$  の環境基準を超過する地点が 2020 年度時点で 135 地点残ると予測<sup>2)</sup>しており、都市部の道路交差点近傍においては、 $\text{NO}_2$  を対象とした局地汚染対策が求められている。また、 $\text{PM}_{2.5}$  については、その成分組成と粒子形態を含めた実態を把握することが効果的な対策を講じる上で必要とされている<sup>2)</sup>。大気中水銀に関しては、実態把握が国際的に重要な課題であるとして、2013 年 10 月に熊本市及び水俣市で開催された「水銀に関する水俣条約外交会議」において、包括的な水銀抑制が討論され「水銀に関する水俣条約」が決定された。環境省によると、自動車の燃料中のガソリンや軽油から大気中に水銀が放出されており、その量は平成 22 年度ベースで 0.07 t/年と推定<sup>4)</sup>している。しかし、都市部の幹線道路沿道での水銀のモニタリング地点は少ないため、局地汚染が発生している幹線道路の交差点近傍における水銀濃度の現状把握が必要となっている。測定には、ポンプにより大気試料を吸引する電源が必要であり、電源設備のない森林地帯や多地点で同時観測することも難しいものとなっている。

本研究では、

- ①  $\text{NO}_x$  を除去する対策として、幹線道路の交差点近傍の道路敷地内で適応でき、施工後の維持管理費が高額にならない技術・方法を確立させること。
- ②  $\text{PM}_{2.5}$  については、今後、効果的な環境改善対策が検討できるように、道路交差点における大気粒子の特徴を把握する必要があるため、新しい視点として街路樹の葉に付着した粒子の形態観察と大気中の浮遊粒子の化学成分とを調査し、大気粒子の特徴を把握すること。
- ③ 水銀に関する水俣条約をきっかけに大気中の水銀濃度が注目されているが、幹線道路の交差点での観測例がないため、大気粒子の特徴を把握するための調査と同じ道路交差点を対象に、電源がない箇所でもサンプリングが可能な新しい方法(パッシブ法)を評価すること。

を目的とした。

各章の内容は、以下のとおりである。

第1章では、「1.1 研究の背景」、「1.2 道路交差点における局地汚染対策の現状」、「1.3 本研究の目的」について述べるとともに、本研究の方向性を明らかにして、「1.4 本論文の構成」を示した。

第2章では、高濃度のNO<sub>2</sub>が観測されている箇所を対象とした対策検討及びその効果の検証を目的として実施した調査結果から得られた知見は、以下に示すとおりである。

- 1) ACFのNO<sub>2</sub>浄化性能は既存研究で実証されているが、その構造をスリットにすることでNO<sub>2</sub>及びNOの浄化性能が向上し、ユニット化で施工性も向上した。
- 2) ACFユニットの浄化性能の室内試験結果（ユニットを通過した大気中のNO<sub>x</sub>除去率）は、NO<sub>2</sub>で95%、NOで20～25%である。屋外試験結果は、上記の結果よりやや小さく、NO<sub>2</sub>で84%、NOで19%であった。
- 3) ACFユニットのNO<sub>x</sub>除去量は、屋外試験結果によると、1.4g/m<sup>2</sup>/日であった。この調査は比較的濃度の低い時期に実施したものであり、高濃度出現時期では、上記数値以上の浄化性能が期待される。
- 4) ACFユニットのACFフェルトの厚さを7mmから5mmにし、ACFユニットに収納するACFフェルトを35枚から40枚に増やすと、NO<sub>x</sub>除去量（NOとNO<sub>2</sub>の合計）は、約25%向上することが分かった。
- 5) 市岡元町3丁目交差点改良工事後のNO<sub>2</sub>濃度は、改良工事前に比べて最大で6ppb低減していた。特に、渋滞が大幅に改善した交差点流入部での低減が大きい。交差点改良後の背後地のNO<sub>2</sub>濃度は、改良前に比べて1～2ppb程度低減しているが、それを考慮してもNO<sub>2</sub>の低減濃度は4～5ppbと大きい。
- 6) 交差点の構造改良及びACFフェンスによる局地汚染対策効果を大型車の削減台数で表すと、約2,000台の削減効果に相当すると推定した。
- 7) ACFユニットを降雨による浄化が期待できる場所に設置した場合には、大気浄化性能は長期間維持されることが考えられた。

第3章では、大阪市市街地の道路交差点（今里交差点局）とその周辺（国設大阪局）で捕集した大気中浮遊粒子化学成分と粒子形態の分析を行い、道路交差点における大気粒子の特徴について述べた。本研究で得られた知見をまとめると、以下のとおりである。

- 1) 大気中浮遊粒子の質量に対する炭素成分、無機イオン成分、元素成分の割合

は、今里交差点局では 26.9%、25.8%、19.9%、国設大阪局では 31.3%、28.4%、18.4%と両者にほとんど違いはみられない。

- 2) 炭素成分については、今里交差点局の方が国設大阪局より OC、EC とも 1.7 倍となっていた。TC (OC+EC) に対する EC の比率 (EC/TC 比) は、今里交差点局、国設大阪局とも 0.37 であった。長谷川ら<sup>4)</sup>によると、沿道の EC/TC 比 0.5 以上、一般都市環境と郊外では 0.32~0.49 であったとしている。国設大阪局の EC/TC 比は一般都市環境に対応しているが、今里交差点局のそれは沿道の比より低くなっている。その要因として、大型車混入率が 7~10%と低いことによる可能性が考えられた。
- 3) 無機イオン成分については、今里交差点局及び国設大阪局の大気中浮遊粒子の形成要素、つまり発生源にはほとんど違いはないと考える。しかし、ディーゼルエンジンオイル由来粒子である  $\text{PO}_4^{3-}$ については、今里交差点局からしか検出されなかったことから、今里交差点局の大気中浮遊粒子には国設大阪局のそれよりもディーゼル排気粒子 (DEP) の影響が大きいと推察された。
- 4) 元素成分については、今里交差点局及び国設大阪局ともに、主要元素は Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Fe、Zn であった。今里交差点局と国設大阪局の質量濃度比 1.95 よりも明らかに高い濃度比の元素のうち、Ba は  $\text{BaSO}_4$  として Zr とともに、自動車ブレーキパットの摩擦調整剤の材料に用いられている。この他、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (アルミナ)、 $\text{CaCO}_3$  も摩擦調整剤の材料となっている。こうしたことから、今里交差点局の大気中浮遊粒子には自動車ブレーキ由来の粒子が含まれていると考えられた。
- 5) 粒子形態については、今里交差点局の大気中浮遊粒子からは、元素状炭素主体凝集粒子の集合体、Si・Ca 主体のキュービック粒子及び凝集したキュービック粒子、Al 主体の凝集したキュービック粒子の他、Si 主体の小球体が検出された。また、元素状炭素の凝縮粒子が多数みられた。一方、国設大阪局の大気中浮遊粒子からは、元素状炭素主体凝集粒子の集合体、Si・Ca 主体のキュービック粒子及び凝集したキュービック粒子、元素状炭素の凝縮粒子の他、Mg・Al・Si 主体の凝集したキュービック粒子、元素状炭素の粒子も確認された。元素状炭素主体凝集粒子の集合体と類似したものが、大型ディーゼル車が卓越する沿道環境及び都市環境中の超微小粒子から検出されており、DEP と同定されている<sup>5),6)</sup>ことから、元素状炭素主体凝集粒子の集合体は DEP である可能性が高いと推定された。Al 主体の凝集したキュービック粒子は、EDX 分析の

結果ではアルミナと推定されることから、自動車ブレーキ由来粒子の可能性が高いと考えられた。

- 6) 今里交差点局及び国設大阪局の大気中浮遊粒子は、ミネラル成分を主体としたキュービック粒子及びDEPに加えて、元素状炭素粒子及びその凝縮が主体的であると考えられた。今里交差点局の大気中浮遊粒子には、これらの粒子に自動車ブレーキ由来の粒子が加わっていると推察された。

第4章では、今里交差点の街路樹とその背後地である城南公園の植栽樹に着目し、葉表面に付着した粒子のエネルギー分散型 X 線付き走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) による形態的分析結果と、マイクロ PIXE (Particle Induced X-ray Emission、粒子線励起 X 線) 分析装置を用いての葉の元素組成及びその分布 (元素マップ) から、沿道における大気中浮遊粒子の特徴を述べた。本研究で得られた知見をまとめると、以下のとおりである。

- 1) 今里交差点における街路樹のケアキとクスノキの葉表面からは、元素状炭素の凝集粒子とその凝集及び集合体の他、Mg・Al・Si 主体、Al・Si 主体及び Al 主体のキュービック粒子と凝集粒子が確認された。城南公園のイチヨウとソメイヨシノの葉表面からは、今里交差点のケアキとクスノキの葉表面で確認された元素状炭素の凝集粒子とその凝集及び集合体、Al・Si 主体のキュービック粒子と凝集粒子の他、K・Ca 主体と Al・Si・Fe 主体のキュービック粒子及び凝集粒子が観察された。
- 2) 今里交差点、城南公園とも元素状炭素の凝集粒子とその凝集及び集合体は、春季<夏季<秋季の順に観察数が増加する傾向がみられた。一方、Al・Siなどを主体したキュービック粒子及びその凝集粒子は採取時期による違いはみあたらない。葉表面の Al・Siなどを主体したキュービック粒子及びその凝集粒子は、葉表面への付着と降雨などによる脱離を繰り返していると推測された。一方、元素状炭素粒子の場合、キュービック粒子と異なり春季<夏季<秋季の順に観察数が増加する傾向がみられる要因の一つとして粒子径が小さく、葉表面から比較的脱離しにくいことによると推察された。
- 3) 今里交差点におけるケヤキ葉の元素マップ分析では、Mg、Al、P、S、Cl、K、Ca、Si、Ti、Mn 及び Fe については明瞭な元素のマップが得られた。Al、Si、Mn 及び Fe の元素マップでは斑点がみられ、Si、Mn 及び Fe は斑点が顕著であった。この斑点は葉表面に付着した粒子が集積したことによると推定されている。



葉の採取時期を比較すると、秋季は他の季節に比べて明らかに斑点が多く、元素の蓄積が認められた。一方、城南公園のイチヨウ葉の元素マップでは、ケヤキ葉でみられた斑点が殆どなく、Si と Fe で確認できる程度であった。

- 4) 今里交差点に設置されている自排局と一般局である国設大阪局においてフィルタに捕集した大気中浮遊粒子の形態観察結果と葉表面の付着粒子の形態観察結果とを比較するとほぼ同じであった。このことから、元素状炭素の凝集粒子はディーゼル車から排出されるディーゼル排気粒子 (DEP) が主体的と推察された。Al・Si などのミネラル成分を主体としたキュービック粒子及び凝集粒子は、形態及び元素組成からして土壌由来の粒子と推定されるが、今里交差点付近には裸地はないため、道路に堆積した粉じんと推定された。したがって、今里交差点の街路樹の葉表面に付着したミネラル成分を主体としたキュービック粒子及び凝集粒子は、自動車走行や風に巻き上げられた道路粉じんと考えられた。
- 5) 樹木の葉表面の付着粒子の形態観察や元素マップの情報は、採取した樹木の葉の周辺大気環境中浮遊粒子の状況を把握する上で十分なものと考えられるが、葉表面の付着粒子は葉表面への付着と降雨などによる脱離を繰り返していることと推測されることから、蓄積性を評価するまでには至っていない。今後の展開として、粒子または汚染物資の蓄積性を評価することが可能になれば、葉の採取時期と大気環境の状態がリンクし、季節的あるいは月別の大気環境の変化を捉えることができるものと考えられる。

第 5 章では、幹線道路沿道を含めた都市地域、工業地域、都市郊外及び森林地域での GEM 濃度の違いをみるために、パッシブサンプラーを用いて観測をした。また、パッシブサンプラーの測定に加えてアクティブサンプラーによる測定も実施し、これらの測定値を比較し、換算係数を算出した。本研究で得られた知見をまとめると、以下のとおりである。

- 1) パッシブサンプラーとアクティブサンプラーの測定値には直線的な関係があり、パッシブサンプラーの分析値 (ng/day) に換算係数  $6.13(\text{day} / \text{m}^3)$  を乗じると大気中の GEM 濃度 (ng/m<sup>3</sup>) が得られることが分かった。
- 2) 森林地域の八幡平 (A 地点) での測定値は  $0.901 \pm 0.356 \text{ ng/m}^3$  で、この値は環境省が日本のバックグラウンド濃度として辺戸岬で観測している GEM 濃度より小さく、北半球と南半球における GEM のバックグラウンド濃度の平均値とほぼ同じであった。

- 3) 都市郊外の土浦の幹線道路の沿道（B 地点）では、 $1.085 \text{ ng/m}^3$ であった。都市地域である大阪における GEM 濃度は、幹線道路の沿道（D-1 地点）で  $1.906 \pm 0.828 \text{ ng/m}^3$ 、一般地域（D-2 地点）で  $1.067 \pm 0.245 \text{ ng/m}^3$ であった。大規模な工業地域の川崎では、幹線道路の沿道（C-1 地点）で  $1.349 \text{ ng/m}^3$ 、一般地域（C-2 地点）で  $1.600 \text{ ng/m}^3$ であった。
- 4) これらの都市地域の測定値と森林地域の八幡平の測定値と比較すると、八幡平の測定値は大阪の一般地域と土浦の測定値とほぼ同じであるが、川崎（幹線道路の沿道、一般地域）や大阪の幹線道路の沿道は、それぞれ八幡平の 1.5～1.8 倍、2.1 倍である。
- 5) 本調査結果は、環境省の平成 26 年度のモニタリング調査結果よりやや小さい値となっており、今後、データを蓄積してその要因の検討が必要である。

本研究では、道路交差点における大気中浮遊粒子の特徴について、物理・化学的な特徴と自動車走行に伴う指標元素も明らかにした。また、街路樹の葉表面に付着している粒子の元素組成、形態の面からもアプローチし、大気中の水銀にも触れた。

本論文の内容は、交差点における大気中浮遊粒子の対策にもなりうる窒素酸化物の削減対策の検証をも含んだ総合的なもので、道路交差点を中心とした沿道における大気環境対策に資するものとする。また、窒素酸化物の浄化に有用な ACF に関しては、ACF の構造がポーラスボールであることから粒子を吸着している可能性が考えられる。こうした点を考慮して粒子影響と除去性能に着目した ACF の大気浄化試験を計画する必要性もあると考えられる。

本研究に用いた計測・分析技術は、現在においても最新の技術であり、同じ手法を用いて大気中浮遊粒子を捕集し、特に元素分析や粒子形態を観察することにより自動車走行に伴う影響の程度や影響の経時変化を捉えることが可能になると考える。ここで重要なのは、自動車走行に伴う指標元素が経時的に評価対象になりうるかなどの検討が必要と考える。また、街路樹のみならず山岳地域における樹木の葉表面に付着する粒子の元素組成、粒子形態を把握することにより、都市地域と大気が清浄な地域での浮遊粒子の特徴の違いや経時的な粒子特徴を捉えることが可能になると考える。

葉表面に付着する粒子を対象にしたモニタリングはバイオモニタリングと呼ばれており、このモニタリング手法は自動測定装置によるモニタリングを補完する

ものとして、特に欧米において期待されている。さらに、水銀のパッシブサンプラーによる測定技術を用いることにより、アクティブサンプラーで容易に測定することのできない地域や道路交差点近傍の平面・鉛直分布の観測が進み、大気中における水銀の詳細な濃度分布の把握が可能になると考える。

本研究で得られた知見や測定技術が多くの研究者や技術者に展開されることにより、測定データが蓄積され、多面的な大気環境対策に寄与するものと考えられる。

## 参考文献

- 1) 環境省;自動車 NO<sub>x</sub>・PM 法について,  
〈<http://www.env.go.jp/air/car/noxpm.html>〉, (参照 2015. 7. 28)
- 2) 中央環境審議会;今後の自動車排出ガス総合対策の在り方について(答申), 平成 24 年 11 月, 〈<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=16024>〉,  
(参照 2015. 08. 11)
- 3) 環境省;水銀大気排出インベントリー(平成 22 年度ベース), 〈<http://www.env.go.jp/press/16475.html>〉, (参照 2015. 8. 11)
- 4) 長谷川就一, 若松伸司, 田邊潔, 小林伸治;都市域におけるエアロゾル中炭素成分の実態, エアロゾル研究, 21, 312-321, 2006
- 5) 酒井俊史, 野島雅, 二瓶好正;電子線マイクロアナリシス法による都市大気環境中の超微小粒子の粒別分析, BUNSEKI KAGAKU, 56, 631-637, 2007
- 6) 藤谷雄二, 坂本哲夫, 三澤健太郎, 平野靖史郎;大型ディーゼル車が卓越する沿道環境中における超微小粒子の粒子凝集状態に基づくヒトの肺胞における粒子表面積負荷量, 大気環境学会誌, 49, 5, 224-231, 2014

## 研究業績

### 本研究に関係した論文

- ・ ○松井敏彦, 及川将一, 齊藤 勝美; 街路樹の葉を用いた沿道大気中浮遊粒子の評価—葉付着粒子の形態学的分析と葉の元素マップからのアプローチ—, 環境技術, 45, 2, 31-37, 2016
- ・ ○松井敏彦, 齊藤勝美, 近藤明; 大阪今里交差点における大気中浮遊粒子の特徴, 環境技術, 44, 9, 515—521, 2015
- ・ ○松井敏彦, 下原孝章, 吉川正晃, 平塚彰; 高活性炭素繊維 ACF による局地汚染対策, 実験力学, 9, 32-39, 2009
- ・ ○T. Matsui, N. Harail, K. Saitoh, K. Nakazawa, O. Nagafuchi; Measurement of gaseous elemental mercury concentration by passive sampler, Journal of Environmental Conservation Engineering, 46, 4, 2017

### 本研究に関係した特許

- ・ 吉川正晃, ○松井敏彦, 廣瀬清郎; 吸遮音性能を有する浄化ユニット、及びこれを用いた浄化構造体、特許第 4898757 号, 特願 2003-036191, 特開 2004-245708
- ・ 吉川正晃, ○松井敏彦, 廣瀬清郎; 吸遮音性能を有する浄化ユニット、及びこれを用いた浄化構造体、特許第 5474026 号, 特願 2011-239289

### 国内の学会等での発表

- ・ ○松井敏彦, 齊藤勝美; 東京と大阪の道路交差点における大気粒子の特徴—街路樹に付着した大気粒子の SEM-EDX による観察結果から—, 大気環境学会年会講演要旨集, 55, 2016
- ・ 三原幸恵, 村重陽志, 近藤明, 嶋寺光, 北島育美, 重吉実和, 原井信明, 松井敏彦, 世良耕一郎; バイオモニタリングを用いた大阪市における沿道大気汚染の解析(3) -元素成分の季節変動の解析-, 大気環境学会年会講演要旨集, 55, 2016
- ・ 村重陽志, 北島育美, 近藤明, 嶋寺光, ○松井敏彦, 重吉実和, 原井信明, 三原幸恵, 世良耕一郎; バイオモニタリングを用いた大阪市道路沿道の金属元素濃度解析, 第 32 回 PIXE シンポジウム 2016
- ・ 村重陽志, 北島育美, 嶋寺光, 近藤明, ○松井敏彦, 重吉実和, 原井信明, 世良耕一郎; バイオモニタリングによる大阪市道路沿道の金属元素濃度解析, 大気環境学

会近畿支部研究発表会, 2015

- ・ ○松井敏彦, 重吉実和, 原井信明, 北島育美, 村重陽志, 近藤明, 嶋寺光, 世良耕一郎, 齊藤勝美; バイオモニタリングを用いた大阪市における沿道大気汚染の解析(1), 大気環境学会年会講演要旨集, 56, 2015
- ・ 北島育美, 村重陽志, 近藤明, 嶋寺光, 世良耕一郎, ○松井敏彦, 重吉実和, 原井信明, 齊藤勝美; バイオモニタリングを用いた大阪市における沿道大気汚染の解析(2), 大気環境学会年会講演要旨集, 56, 2015
- ・ 近藤明, 北島育美, 嶋寺光, 齊藤勝美, ○松井敏彦, 重吉実和, 原井信明, 世良耕一郎, 水野裕介; バイオモニタリングによる道路近傍の環境濃度評価, 第21回 NMCC 共同利用研究成果発表会, 2015
- ・ 原井信明, 重吉実和, ○松井敏彦, 近藤明, 北島育美; 沿道大気汚染推定のためのバイオモニタリング手法の研究, 建設コンサルタント協会近畿支部第48回研究発表会, 2015
- ・ ○松井敏彦, 及川将一, 近藤明, 齊藤勝美; 街路樹の葉を用いた大気粒子のバイオモニタリングー葉の $\mu$ -PIXEとSEM-EDX分析(樹木の葉に付着した粒子の元素組成分析と元素マップ分析)ー, 放射線医学総合研究所第5回共用施設共同研究成果報告会, 2015
- ・ 北島育美, 酒井祥, 近藤明, 嶋寺光, 井上義雄, 齊藤勝美, ○松井敏彦, 重吉実和, 世良耕一郎, 水野祐介; イチョウの葉を用いたバイオモニタリングによる沿道大気汚染の推定手法, 大気環境学会近畿支部研究発表会, 2014
- ・ 北島育美, 酒井祥, 近藤明, 嶋寺光, 井上義雄, 齊藤勝美, ○松井敏彦, 重吉実和, 原井信明, 世良耕一郎, 水野裕介; PIXE分析を用いたバイオモニタリングによる沿道大気汚染の推定, 第30回PIXEシンポジウム, 2014
- ・ 酒井祥, 北島育美, 近藤明, 嶋寺光, 井上義雄, 齊藤勝美, ○松井敏彦, 重吉実和, 原井信明, 世良耕一郎, 水野裕介; イチョウの葉を用いたバイオモニタリングによる沿道大気汚染の推定, 大気環境学会年会講演要旨集, 55, 518, 2014
- ・ ○松井敏彦, 齊藤勝美, 美和千裕, 近藤明; ベトナムにおける大気粒子の特徴, 大気環境学会年会講演要旨集, 54, 2013
- ・ 橋本拓磨, ○松井敏彦, 中畑佳城; 微小粒子状物質対策の費用便益分析に関する一考察(2), 大気環境学会年会講演要旨集, 54, 2013
- ・ ○松井敏彦, 橋本拓磨, 中畑佳城; 微小粒子状物質対策の費用便益分析に関する一考察, 大気環境学会年会講演要旨集, 53, 2012

- ・ ○松井敏彦, 沢村英男, 橋本拓磨:大気常時監視局のデータを活用した局地汚染対策の効果検討手法, 大気環境学会年会講演要旨集, 51, 2010
- ・ 沢村英男, ○松井敏彦;交差点における局地汚染改善対策効果検討, 建設コンサルタツ協会近畿支部第 43 回研究発表会, 2010
- ・ ○松井敏彦;東京の局地汚染地区を歩く, 大気環境学会近畿支部気象拡散部会, 2010
- ・ ○松井敏彦, 下原孝章, 吉川正晃;高活性炭素繊維 ACF を用いた局地汚染対策, 大気環境学会年会講演要旨集, 50, 2009
- ・ ○松井敏彦, 栗田輝久;管路切断時のアスベスト飛散に関する模擬実験報告, 大気環境学会年会講演要旨集, 50, 2009
- ・ 下原孝章, 吉川正晃, ○松井敏彦, 北田敏廣;大気浄化向け高活性炭素繊維ユニットの耐久性評価, 大気環境学会年会講演要旨集, 50, 451, 2009
- ・ ○松井敏彦;新しい大気浄化技術(ACF)を用いた局地汚染対策及びその浄化性能, 大気環境学会近畿支部気象拡散部会, 2009
- ・ ○松井敏彦, 杉岡清博, 鴻野宏志, 下原孝章, 吉川正晃;高活性炭素繊維を用いた局地汚染対策, 大気環境学会年会講演要旨集, 49, 2008
- ・ 下原孝章, 吉川正晃, ○松井敏彦, 北田敏廣;沿道大気浄化向け活性炭素繊維ユニットの最適化, 大気環境学会年会講演要旨集, 49, 2008
- ・ 吉川正晃, ○松井敏彦;沿道大気汚染対策向け活性炭素繊維ユニットの開発, 大気環境学会年会講演要旨集, 48, 2007
- ・ ○松井敏彦, 吉川正晃;新技術「活性炭素繊維 (ACF) による大気汚染対策, 大気環境学会近畿支部気象拡散部会, 2007
- ・ 高木興一, 西田薫, 山本剛夫, ○松井敏彦;Inverse Gaussian 分布に基づくアローヘッドチャートについて, 大気汚染学会年会講演要旨集, 26, 1985
- ・ ○松井敏彦, 高木興一, 西田薫, 山本剛夫; Inverse Gaussian 分布を用いた大気汚染濃度分布の解析の試み, 大気汚染学会年会講演要旨集, 25, 1984

#### **国際学会等での発表**

- ・ N. Harai, ○ T. Matsui, M. Shigeoshi, A. Kondo, I. Kitajima: Research on Biomonitoring Using Roadside Tree Leaves for Assessing the Influence of Traffic-Related Particles, The International Conference on Applied & Engineering Physics, (2015)

- I. KITAJIMA, ○ T. MATSUI, S. SAKAI<sup>1</sup>, A. KONDO, K. SAITOH, *etc*; RELATION OF PARTICLE MATTER ON ROADSIDE TREE LEAVES WITH TRAFFIC DENSITY AND ROAD DUST, International Journal of PIXE, Vol. 25, Nos. 1 & 2 (2015)
- ○ T. Matsui, N. Harai, M. Shigeyoshi, A. Shiotani, M. Oikawa, C. Miwa, A. Kondo, K. Saitoh: Biomonitoring of atmospheric particles using roadside trees leaves-micro-PIXE and SEM-EDX analysis of leaves-, the 8th International Symposium on BioPIXE, (2014)
- ○ T. Matsui, T. Shimohara, M. Yoshikawa: The Measure for the Local Air Pollution by Activated Carbon Fibers, The Second International Conference on Environmental Pollution, (2013)



## 謝 辞

本論文をまとめるにあたり、滋賀県立大学の環境科学部の丸尾雅啓博士ならびに永淵修博士（現福岡工業大学客員教授）には、多大なご指導を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。また、須戸幹博士、後藤直成博士には副査として、有益なご指摘を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

イサラ研究所の齊藤勝美博士ならびに大阪大学工学研究科 環境・エネルギー工学教授の近藤明博士には、大気中の浮遊粒子の調査及び分析・解析に当たり、また、論文投稿や国際会議での発表など、多大なご指導と激励を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

幹線道路の沿道における大気汚染対策について、筆者が研究を始めたのは、「国道 43 号沿道の市岡元町 3 丁目交差点の大気汚染対策検討」に従事したことが契機となりました。当時、国土交通省近畿地方整備局大阪国道事務所が検討会を設置し、研究者や学識経験者のご指導を受けました。特に、福岡県保健環境研究所の下原孝章博士（現九州大学）、大阪ガス株式会社エネルギー技術研究所の吉川正晃博士には、ACF（高活性炭素繊維）に関する貴重な資料、データを提供して頂くとともに、共同研究者としても指導及び貴重なご意見を賜りましたことについて、深く感謝申し上げます。

最後に、本研究にかかわる業務や研究に携わることに関し、中央復建コンサルタント株式会社の藤森茂之博士をはじめとする会社の皆様に心より感謝申し上げます。