

## 金沢外環状道路近傍とトンネル内で採取されたナノ粒子の特性

畑 光彦<sup>1</sup>, 白 雲鶴<sup>2</sup>, 吉川文恵<sup>3</sup>, 福本将秀<sup>4</sup>, 大谷吉生<sup>5</sup>, 関口和彦<sup>6</sup>, 田島奈穂子<sup>7</sup>, 古内正美<sup>1</sup>

2008年9月22日受付, Received 22 September 2008  
2008年11月22日受理, Accepted 22 November 2008

### Characteristics of Aerosol Nano-particles Sampled at Road Tunnel and Roadside in Kanazawa Outer Ring

Mitsuhiko HATA<sup>1</sup>, Yunhe BAI<sup>2</sup>, Fumie YOSHIKAWA<sup>3</sup>, Masahide FUKUMOTO<sup>4</sup>, Yoshio OTANI<sup>5</sup>, Kazuhiko SEKIGUCHI<sup>6</sup>, Naoko TAJIMA<sup>7</sup> and Masami FURUUCHI<sup>1</sup>

#### Abstract

A newly developed nano-particle sampler based on “inertial filter” was used to evaluate the status of airborne nano-particles beside a heavy traffic road in Kanazawa: inside the Sakiura-Wakunami tunnel and at the Tagami cross. Mass concentration and PAHs characteristics of size fractionated particles including nano-particles smaller than 100 nm were discussed in relation to influences of traffic and site locations. Nano-particle concentration in the road tunnel was constantly at about two times larger than a background concentration. A peak concentration of PAHs was in the range of 1 - 0.1 $\mu$ m. PAHs mass fraction in the road tunnel showed the largest in the nano-size range.

#### 1. はじめに

大気中浮遊粒子状物質を粒子径別に捕集・測定し、発生源寄与や健康影響に関する検討はこれまで広範に行われており、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>など多くの報告があるが (e.g., Spurny, 1999; Seinfeld and Pandis, 1998), 最近では個数濃度の高さと人体への侵入の容易性及び体内の滞留時間の長さといった物理的な特性だけでなく、発ガン性の多環芳香族化合物 (PAHs) をはじめとする種々の有害物質を多く含む可能性が高いこ

とから、健康影響の観点で直径100nm以下のナノ粒子の重要性が指摘されている (e.g., Maynard and Pui, 2007)。

ナノ粒子は、都市域の主要な大気汚染物質発生源であるディーゼル車の排ガスに多量に含まれる一方、圧倒的台数のガソリン車もディーゼル車の1/1000オーダーの粒子排出が報告されており (木下ら, 2005), 自動車はボイラー等の固定発生源と並んでナノ粒子の主要な発生源と考えられている (e.g., 久保ら, 2006)。トンネルや沿道での観測からこれら自動

<sup>1</sup>金沢大学理工研究域環境デザイン学系 〒920-1192 石川県金沢市角間町 (School of Environmental Design, College of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan)

<sup>2</sup>東莞理工学院 (中国) (Dongguan University of Technology, 1 University Rd., Songshan Lake, DongGuan, Guangdong, China)

<sup>3</sup>金沢工業大学基礎教育部 〒921-8501 石川県石川郡野々市町扇が丘7-1 (Division of Practical Engineering Education, Kanazawa Institute of Technology, 7-1 Ougigaoka, Nonoichi, Ishikawa, Ishikawa, 921-8501, Japan)

<sup>4</sup>金沢大学大学院自然科学研究科 〒920-1192 石川県金沢市角間町 (Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192, Japan)

<sup>5</sup>金沢大学理工研究域自然システム学系 〒920-1192 石川県金沢市角間町 (School of Natural System, College of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan)

<sup>6</sup>埼玉大学大学院理工学研究科 〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保255 (Graduate School of Science and Technology, Saitama University, 255 Shimo-ohkubo, Sakura-ku, Saitama, Saitama, 338-8570, Japan)

<sup>7</sup>日本カノマックス (株) 〒565-0805 大阪府吹田市清水2-1 (Kanomax.inc, 2-1 Shimizu, Suita, Osaka, 565-0805, Japan)

車由来の粒子状物質に及ぼすディーゼル車の影響が大きいことが報告されてきた (e.g., 上野ら, 2004 ; Marr *et al.*, 1999) が, これまでのところ, 自動車排出ガス中のものを含めて, 大気環境中ナノ粒子の実態と発生源との対応関係について得られた情報は非常に限られている。大きな理由の一つに, 従来の方法では, 圧力損失などの影響をできるだけ排除して, ナノオーダーの超微粒子の化学的な特性を詳細かつ正確に把握することが困難な点がある。

著者らは, この状況に対応するため, 「慣性フィルタ」(Otani *et al.*, 2007) の特性を利用して圧損による揮発損失を最小化した上で化学分析に必要な量のナノ粒子を比較的短時間で捕集できる「ナノ粒子サンプラ」を開発し, 大気中ナノ粒子特性の予察的調査と装置改良を行ってきた (Furuuchi *et al.*, 2006, 2007 ; 白ら, 2008 ; 畑ら, 2008)。

本研究では, 「ナノ粒子サンプラ」を使用し, 2006年4月15日に全線開通した金沢外環状道路山側幹線道路近傍の2地点でナノ粒子を含めた沿道大気環境調査を行い, 道路近傍で捕集される道路交通起源ナノ粒子の特性を発生源影響が少ないバックグラウン

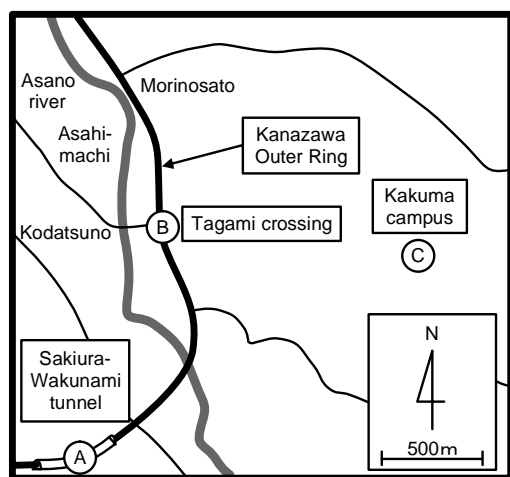


Fig.1 Sampling locations.

ド値と比較した結果から, 道路近傍ナノ粒子汚染の実態と道路交通起源ナノ粒子の特性を考察した。以下では, 主にナノ粒子を含む粒子状物質の濃度と粒子中の多環芳香族化合物について得られた結果を報告する。

## II. 調査方法

### 1) 観測点と観測期間

観測点の位置をFig.1に示す。観測点は石川県金沢市の金沢外環状道路山側幹線沿線(A)崎浦・涌波トンネル (全長667m, 二車線道路幅7m, 歩道幅3.5m, 断面積90.0m<sup>2</sup>, 換気設備なし) 内, 大桑側入口から田上側出口へ抜ける本線のほぼ中間地点の歩道上と, 同トンネル北端から北北東に約1kmにある (B)同環状道路・田上交差点南西角の歩道上の2地点である。また, 里山を挟んでB地点から東に約1.3km離れた (C)金沢大学角間南地区・自然科学研究科棟6階で粒子状物質観測を継続している。周辺に特定の発生源が無くほぼバックグラウンドとみなせる観測点Cのデータを比較対象とした。

観測時期とサンプリング期間をTable1に示す。沿道観測点A, Bでは, 朝夕のピークを含む交通量が多い時間帯 (約15時間), トンネル内では, 夜間を含む1~4日間のサンプリングを実施した。また, 比較対象である観測点Cの結果は, 非黄砂時期のデータをまとめた。

### 2) 観測装置および方法

粒子状物質の測定には凝縮粒子数计数器 (CPC) (TSI, CPC Model 3007), オンライン質量濃度測定装置 (TEOM) (R&P, Model1400, PM<sub>10</sub> inlet), ハイボリウムエアサンプラ (以下HV, 柴田科学HV-500F), ナノ粒子サンプラ (以下NS, 試作) を使用し, CPCとTEOMでそれぞれ1μm以下の粒子の個数濃度と

Table1 Sampling period and duration.

Location	Sampling period	Sampling duration (Start-stop)	Number of samples
(A)Sakiura-Wakunami tunnel	October 23(Tue), 24(Wed), 2007	15h(6:20am-9:20pm)	3
	November, 14(Wed)-16(Thu), 2007	48h(6:20am-6:20am)	
(B)Tagami crossing	July 22(Tue)-24(Thu), 2008	15h(6:30am-9:30pm) 24h(9:30pm-9:30pm)	3
	October 16(Tue), 17(Wed), 2007	12h(6:00am-6:00pm)	
(C)Kakuma campus	June - September, 2007	240	14
	May - July, 2008		9

PM<sub>10</sub>粒子の質量濃度のオンライン測定（測定間隔各1分）、HVで全浮遊粒子、NSで粒子径別サンプルを捕集した。ここで、NSは3段の直列インパクトと「慣性フィルタカートリッジ」で構成され、慣性フィルタ下流のバックアップフィルタと合わせて、空気力学径相当で>10 $\mu$ m、2.5-10 $\mu$ m、1-2.5 $\mu$ m、0.1-1 $\mu$ m、<0.1 $\mu$ mの5段階の分級・捕集ができる。慣性フィルタカートリッジは、内径4mm、長さ8mmの円形ノズルを持つ円筒型樹脂カセット（直径10mm、高さ12mm）のノズル部にウェブ状SUS繊維（平均繊維径8 $\mu$ m）を充填（充填率<0.01）したもので、分離径は空気力学径で約100nm（ろ過速度50m/s）である（Otani *et al.*, 2007）。無機ガス成分（CO、CO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>）をガス吸接管（Gastec, Passive Dosimeter）で測定し、Tenax-TA吸着管（GL Sciences, AERO TD GL-Tube Tenax-TA）でガス・蒸気状有機化合物を捕集（流量0.3L/min、総サンプリング量12L）後、GC-MSで分析した。2008年7月の調査では、トンネル内の自然換気の状態を把握するため、気象観測装置（Agriweather, Weather Bucket）を設置（道路端、地上約1.5m）してトンネル内の風向・風速を測定すると共に、通過交通をビデオカメラで撮影して、発生源である車の通過台数と車種を整理した。

既報（Toriba *et al.*, 2005）の方法にしたがい、石英繊維フィルタに捕集された粒子をエタノールベンゼン混合液中で超音波抽出した後、以下のPAHs成分を高速液体クロマトグラフィー（HPLC）で分析した。すなわち、Naphthalene (Nap), Acenaphthene (Ace), Phenanthrene (Phe), Anthracene (Ant), Fluorene (Flu), Fluoranthene (Flu), Pyrene (Pyr), Benz[a]anthracene (BaA), Chrysene (Chr), Benzo[e]pyrene (BeP), Benzo[a]pyrene (BaP), Benzo[b]fluoranthene (BbF), Benzo[k]fluoranthene (BkF), Dibenz[a,h]anthracene (DBA), Benzo[ghi]perylene (BghiPe), Indeno[1,2,3-cd]pyrene (IDP)の16成分である。

### Ⅲ. 結果および考察

#### 1) トンネル交通量と平均風速の経時変化

トンネル内全通過台数の30分平均値の変化をFig.2に示す。観測期間中の再現性は高く、8時と18時前後には通勤交通に対応する明瞭なピークがあり、いずれも20台/minを超える。通勤時間帯以外の変動は少なく、昼間は13台/min前後で推移し、最少となる3～5時には昼間の1/10程度になる。なお、日平均車種内訳は、乗用車（軽自動車を含む）90.1%、トラック8.0%、バス0.3%、二輪1.5%であった。自動車

排出粒子の主な発生源と考えられる大型車両（バスとトラック）の毎分通過台数の30分平均値と同台数比率の変化をFig.3に示した。8時前後の通勤ピークは認められるが、全台数とは異なり、18時付近のピークは存在せず、14～15時の通過台数が多い。また、3～5時付近で台数比率が最大になる。

Fig.4はトンネル軸に沿う気流速度の30分平均値の経時変化である。観測期間中、有効な風向データの99.5%が車両通行方向±15度以内にあり、トンネル内の空気はトンネル軸に沿って大桑側から田上側へ流れていた。また、13～15時で最大（観測最大風速7.2m/s）、夜半過ぎは0.5m/s付近で増減し、観測期間を通じた日平均風速は2.3m/sであった。朝5～9時、夕方18～23時の再現性が高いが、日中と夜半過ぎに日変動がある。再現性の高い朝夕の通勤時間帯のトンネル内気流の発生は車両走行が主因と考えられるが、日全体と通しては、風速は交通量と必ずしも連動しない。一定以上の交通量増加に伴う走行速度の低下やトンネル両端付近の温度・気圧差、風速分布などの気象条件、トンネル傾斜の影響が推察される。

#### 2) トンネル内の粒子状物質濃度の経時変化

Fig.5にPM<sub>10</sub>質量濃度の30分平均値の経時変化を示す。PM<sub>10</sub>濃度は交通量の多い昼間に増加し、昼夜差は2倍程度に達するが、朝夕の明瞭な通勤ピークは見られない。図中には、観測点Cで同時期（2008年7月1日～7月12日）に観測されたPM<sub>10</sub>のバックグラウンド濃度の平均値を示したが、夜半以降のPM<sub>10</sub>濃度はバックグラウンド値に近づき、トンネル内は外気とほぼ同様の状態にあると推察される。一方、通勤ピークを含む昼間の時間帯は、交通量変化に応じた外気流入量の差に起因した比較的大きな変動があるものの、PM<sub>10</sub>濃度はバックグラウンド値よりも十分に大きく、道路粉塵も含めた道路交通起源の粒子が多く浮遊すると考えられる。また、Fig.6に示すように、交通量（総通過台数）とPM<sub>10</sub>濃度の間には直線的関係がある一方で、約16台/min以上では交通量が増加しても濃度が変わらない傾向がある。風速変化（Fig.4参照）から推察される交通量増に伴う走行速度の低下が、道路粉塵などPM<sub>10</sub>に含まれる比較的大側の粒子の巻き上げを抑制している可能性がある。排気ガスに含まれるディーゼル排気粒子などの1 $\mu$ m以下のサブミクロン微粒子の挙動はナノ粒子とも密接に関連していると推察され、道路粉塵などのミクロンオーダー以上の粗粒子とは区別した議論が必要である。Fig.7に1 $\mu$ m以下の微粒子個数濃度の観測期間の60分移動平均を示す。時間的な変動が大き

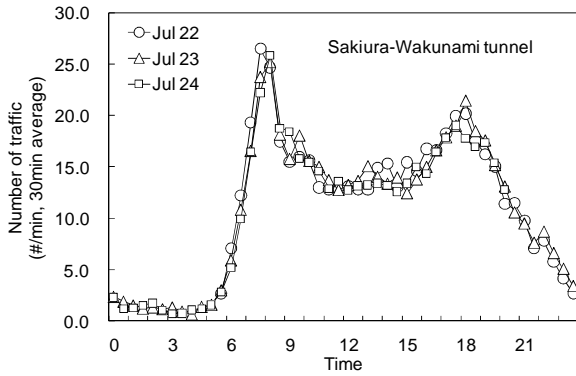


Fig.2 Total traffic amount through the tunnel (Jul 22-24, 2008).

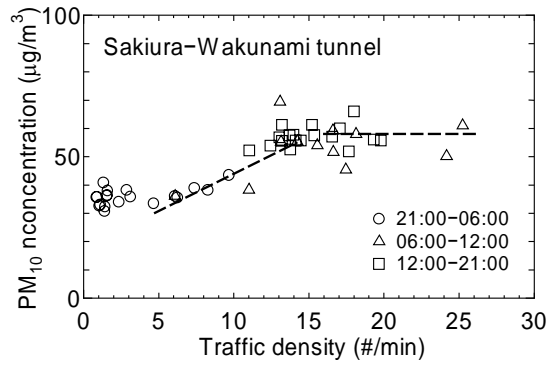


Fig.6 Relationship between total traffic amount and PM<sub>10</sub> concentration in the tunnel (Jul 22-24, 2008).

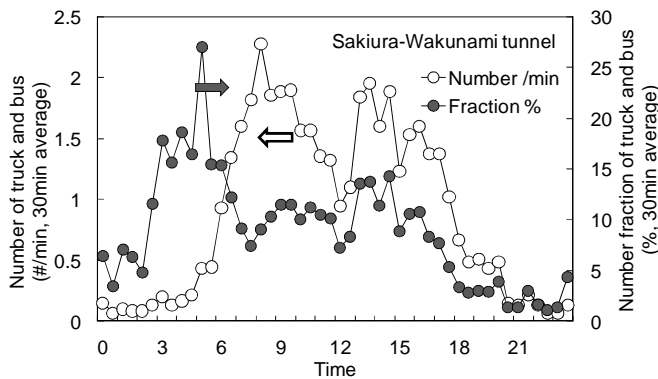


Fig.3 Traffic amount and fraction of heavy vehicles through the tunnel (Jul 22-24 ave., 2008).

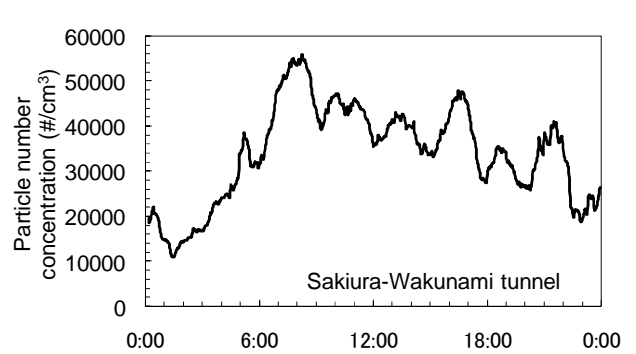


Fig.7 Time course of number concentration of fine particles (<1 μm) in the tunnel (Jul 22-24, 2008).

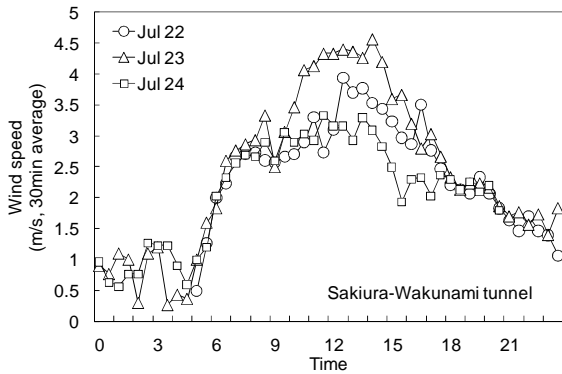


Fig.4 Time change of wind velocity along tunnel axis (Jul 22-24, 2008).

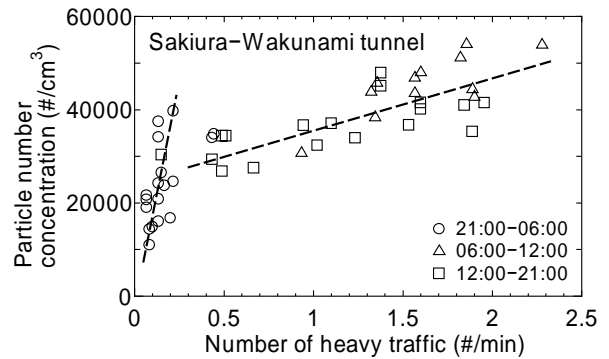


Fig.8 Relationship between traffic amount of heavy vehicles and number concentration of fine particles (<1 μm) in the tunnel (Jul 22-24, 2008).

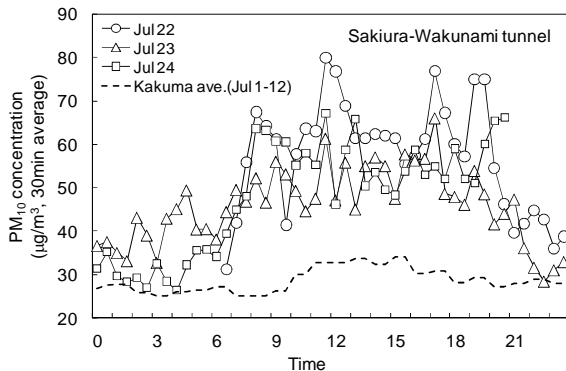


Fig.5 Time change of PM<sub>10</sub> concentration in the tunnel (Jul 22-24, 2008).

いが、昼夜差はPM<sub>10</sub>濃度と同じく2.5倍程度で、交通量が最大となる8時頃にピークがある。その後は14～15時前後に増加した後ゆるやかに減少するが、夕方の通勤ピークは存在しない。この傾向が大型車両の通過台数の変化と類似する点に着目し、大型車両通過台数と1 μm以下の微小粒子個数濃度の関係をFig.8のように整理した。ただし、風速と連動したトンネル換気状態の差を考慮し、深夜とそれ以外の時間帯を区別している。トンネル内気流が、90%以上を占めるガソリン車と気象条件等で引き起こされる

時間帯（6～21時）と、大型車の通行が比較的高い割合を占める時間帯（21～6時）では、後者の時間帯でより大型車通過量の影響が顕著であるが、いずれの時間帯も微粒子濃度と大型車通過台数の間には非常によい直線相関があることが分かる。

### 3) 粒子径分布とナノ粒子中のPAHs成分

上述した結果から、道路交通が多い時間帯にトンネル内に滞留する微粒子は、バスやトラックなどのディーゼル起源のものが卓越しており、ナノ粒子もこれと密接に関係すると予想される。以下では、粒子濃度と粒子径分布および粒子径別の多環芳香族化合物（PAHs）濃度の観点から、各観測点で得られるナノ粒子の特性を考察する。

朝夕の通勤ピークを含むが夜間を含まない15時間と48時間連続のトンネル内観測で得た粒子径別質量濃度を、交差点およびバックグラウンド点の結果と比較してFig.9に示した。15時間捕集時の道路端観測点では、道路粉じんが主因と考えられる2.5 $\mu\text{m}$ 以上の粒子濃度が高くなっており、特にトンネル内ではその比率が全体の6割を超えている。一方、48時間捕集時には粒子濃度が減少するが、2.5 $\mu\text{m}$ 超粒子の濃度低下が顕著な一方で、PM<sub>2.5</sub>（2.5 $\mu\text{m}$ 以下の粒子）の濃度変化は少なく、特にPM<sub>1</sub>（1 $\mu\text{m}$ 以下の粒子）濃度はほとんど変化していない。また、道路端のPM<sub>0.1</sub>（100nm以下のナノ粒子）濃度はいずれもバックグラウンド値の1.5～2倍程度であり、際だった差が無いことが注目される。

粒子径別の総PAHs濃度（4～6環成分）を、観測点別に比較してFig.10に示した。いずれの観測点でも0.1～1 $\mu\text{m}$ の範囲で総PAHs濃度が最大となり、PM<sub>1</sub>中のPAHsが全体の6割近くを占めている。また、道路近傍のPAHs濃度はバックグラウンド値の4～16倍に達している。交差点では、道路交通以外の発生源の影響と推察される傾向差が若干あるが、開放空間でより効果的な希釈を受けるにもかかわらずトンネル内と同程度の濃度になっている。ここでは記録・測定していないが、信号待ちや渋滞中の排出の影響が反映されている可能性がある。なお、ディーゼル排ガスからの凝集粒子は、一般的には0.1 $\mu\text{m}$ 付近に濃度ピークを持つと言われており（e.g. Leskinen *et al.*, 2007）、これをターゲットする場合は、慣性フィルタの分級径を0.2～0.3 $\mu\text{m}$ 程度とすることが考えられる。

Fig.11は粒子径別のPAHs質量比率を観測点間で比較したものである。同じ道路端でも、15時間捕集で得たトンネル内PM<sub>0.1</sub>粒子のPAHs質量比率が際立って大きい。排出直後で比較的凝集度が低く、燃焼生

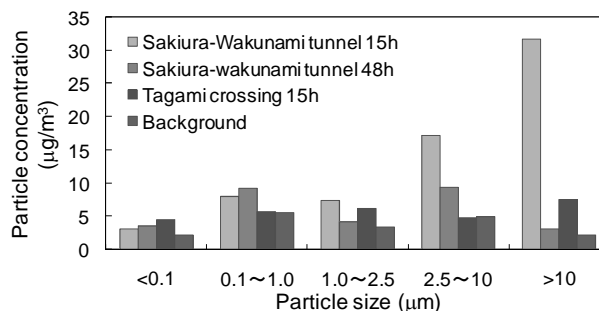


Fig.9 Particle concentration in each size range of particles.

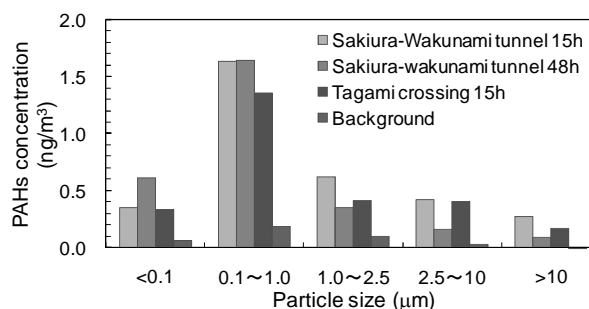


Fig.10 4-6 rings total PAHs concentration in each size range of particles.

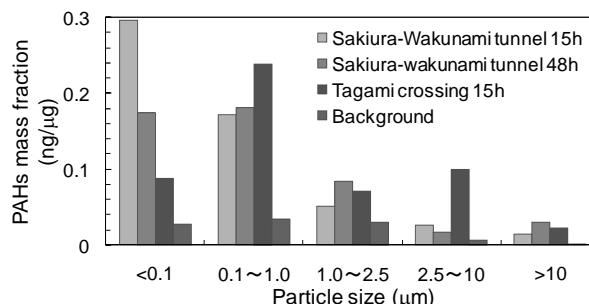


Fig.11 4-6 rings total PAHs mass fraction in each size range of particles.

成の特徴が明確に反映されたディーゼル排気粒子が、この粒子径範囲に選択的に捕集された可能性がある。一方、トンネル内PM<sub>0.1</sub>濃度の半分程度である（Fig.9）にも関わらず、バックグラウンドPM<sub>0.1</sub>中のPAHs質量比率がトンネル内の1/10～1/20程度である（Fig.10）ことから、直接的な道路交通起源のナノ粒子以外に、硝酸塩などの無機塩類の寄与が推察される。また、粒子径別の質量およびPAHs濃度、PAHs質量比率に現れる一連の48時間サンプルの特徴は、こうした他の発生源の影響を受けるバックグラウンド外気との混合が反映されていると考えられる。

#### IV. おわりに

道路交通起源の影響が顕著と考えられる道路端で観測されるナノ粒子の濃度とPAHs成分を分析するとともにPM<sub>10</sub>および1 $\mu$ m以下の微粒子濃度, 交通量, トンネル内風速, バックグラウンド値と比較検討した結果, 以下の結果を得た。

- 1) PM<sub>1</sub>濃度はトラックやバスなどの大型車両の交通量との相関性が高い。一方, 道路粉じん等の粗大粒子を含むPM<sub>10</sub>濃度は, 交通量が一定以上に増加してもほぼ一定となった。
- 2) 道路近傍のナノ粒子 (PM<sub>0.1</sub>) 濃度はバックグラウンドの1.5~2倍程度で大きな差は無いが, PAHs濃度は5~6倍, PAHs質量比率は10~20倍と非常に高かった。
- 3) ディーゼル排気の影響が最も直接的で顕著と考えられるトンネル内で, PM<sub>0.1</sub>中のPAHs質量比率が全ての粒子径範囲で捕集時間に拠らず最大となった。

**謝辞:** 本研究を遂行するに当たり, 石川県県央土木事務所にはトンネル環境測定への深甚なるご協力をいただいた。また, 金沢大学・大気環境工学研究室の学生および卒業生には, 測定作業・分析への多大な助力を得た。記して謝意を表する。

#### 文 献

Furuuchi, M., Murase, T., Tsukawaki, S., Hang, P., Sieng S. and Hata, M., 2006: Characteristics of Air Pollutants in Angkor Monuments Area, Cambodia. *Proc. International Aerosol Conference (IAC)*, St. Poul, Minesota, USA, 1723-1724.

Furuuchi, M., Otani, Y., Nakao, Y., Tsukawaki, S., Hang, P. and Sieng, S., 2007: Characteristics of PAHs in Ambient Aerosol Particles Collected by PM<sub>0.1</sub> Sampler with Inertial Filter. *Proc. Asian Aerosol Conference (AAC) 2007*, Kaoshung, Taiwan, 41-42.

白雲鶴・古内正美・大谷吉生・畑光彦・中村早紀子・福本将秀・関口和彦・田島奈穂子, 2008: 道路近傍で採取さ

れたナノ粒子中の多環芳香族化合物の特性. 第25回エアロゾル科学・技術研究討論会および国際シンポジウム2008講演要旨集, 299-300.

畑光彦・福本将秀・大谷吉生・古内正美・白雲鶴・関口和彦・田島奈穂子, 2008: 慣性フィルタを用いたナノ粒子分級・捕集特性の検討. 第25回エアロゾル科学・技術研究討論会および国際シンポジウム2008講演要旨集, 253-254.

木下輝昭・横田久司・岡村整・中川智史・折原岳朗, 2005: ガソリン車からのナノ粒子の排出について. 東京都環境科学研究所年報2005, 82-90.

久保修一・中野道王・近藤照明・山本正美, 2006: ディーゼル車両排出ナノ粒子の生成特性. 日本機械学会論文集. B編, **72**, 2612-2618.

Leskinen, A.P., Jokiniemi, J.K. and Lehtinen, K.E.J., 2007: Transformation of diesel engine exhaust in an environmental chamber. *Atmospheric Environment*, **41**, 8865-8873.

Marr, L.C., Kirchstetter, H. and Harley, R.A., 1999: Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3091-3099.

Otani Y., Furuuchi, M., Tajima, N. and Tekasakul, P., 2007: Inertial Classification of Nanoparticles with Fibrous Filters. *Aerosol and Air Quality Research*, **7**, 343-352.

Toriba, A., Kuramae, Y., Chetiyakornkul, T., Kizu, R., Makino, T., Nakazawa, H. and Hayakawa, K., 2003: Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Human Hair by HPLC with Fluorescence Detection: A Biological Monitoring Method to evaluate the Exposure to PAHs. *Biomed. Chromatogr.*, **17**, 126-132.

上野広行・石井康一郎・星純也・栗田恵子・天野冴子・三矢律子・木下輝昭・中川智史・井原真理子, 2004: 自動車用トンネル調査による排出ガス規制の評価, 東京都環境科学研究所年報2004, 27-32.

Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N., *Atmospheric Chemistry and Physics* Wiley Interscience, New York, pp.111, 700-702.

Spurny, K. R., *Analytical Chemistry of Aerosols* Lewis Pub., New York, pp.61- 66.