

本資料は、現段階における議論のたたき台として提示するものであり、今後、本検討会でのご意見及びWGでの議論を踏まえ、さらに修正を行います。

粒子状物質の特性に関する知見の整理

大気中微小粒子状物質の特性

粒子状物質は、他の大気汚染物質（SO₂、NO₂、CO 及び有害大気汚染物質等）とは異なり、単独の化学物質ではなく、例えば硫酸塩、硝酸塩、炭化水素等から構成される混合物である。このため、物理的、化学的な性質や発生源も様々であり、粒径や組成は広い範囲に亘る。

本章では、粒子状物質の物理的な特性、化学組成、生成機構、大気中挙動、発生減、環境動態、大気中濃度測定法について述べる。

1. 物理的な特性

空気中に浮遊して存在する微小な液体及び固体粒子を大気粒子と言う。大気粒子の性状のうち物理的な特性は、粒子の発生機構や生成過程と密接な関係があり、粒子の大きさ（粒径）、形状、密度等によって決まる。

1.1. 粒径の定義

自然に発生する大気中の PM の幾何学的粒径は、大部分 0.001～100 μm の範囲内にある。球形粒子では、その粒径は幾何学的粒径として定義される。非球形粒子では、その粒径は図 1.1.1 に示すように幾種類かの球形粒子によって定義される（Yeh ら（1976）、National Council on Radiation Protection and Measurements（1997））。投影面積粒径（ d_p ）はしばしば幾何学的粒径と呼ばれ、最も一般的に用いられるが、粒径の表現には粒子の運動挙動や粒子の捕集法に基づく重要なものがある。それらは粒子の慣性に基づく粒径であり、ストークス径（ d_{st} : Stokes diameter）及び空気動力学径（ d_{ae} : Aerodynamic diameter）である。ストークス径は、問題とする非球形粒子と同じ密度と終末沈降速度（Vt）の球形粒子粒径として、また、空気動力学径は密度が 1 で終末沈降速度が問題とする粒子と同じ球形粒子径として定義される等価粒径である。空気動力学径は粒子の輸送、捕集及び呼吸器官内沈着に対して重要である。大気粒子の粒径は空気動力学径で表されることが一般的である。ここで取り上げる微小粒子 PM_{2.5} は、空気動力学径が 2.5 μm 以下の粒子のことである。

Martin's diameter (D_M) - horizontal segment which divides the projected area into two equal parts

Ferret's diameter (D_F) - largest dimension in horizontal direction of the projected area

Projected area diameter (D_p) - the diameter of a sphere that has the same projected area as the particle in question

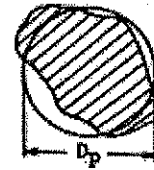
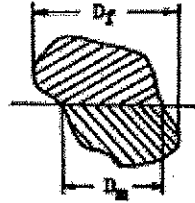


図 1.1.1 非粒径粒子の幾何学的粒径の定義 (Yeh ら (1976))

Martin's diameter (D_M): horizontal segment which divides the projected area into two equal parts

Ferret's diameter (D_F): largest dimension in horizontal direction of the projected area

Projected area diameter (D_p): the diameter of a sphere that has the same projected area as the particle in question

1.2. 粒径分布

環境大気中に存在する粒子は、燃焼で生成するもの、機械的な破碎で生成するもの、気体から粒子に変化したもの等、様々な生成過程を経たものの混合体であるため、広い範囲に粒径が分布する。粒径の範囲は、 $1 \text{ nm} (10^{-9} \text{ m}) \sim 1 \text{ mm} (10^{-3} \text{ m})$ の 6 桁に及び、質量濃度に関しては $\text{pg/m}^3 (10^{-12} \text{ g/m}^3)$ から $\text{mg/m}^3 (10^{-3} \text{ g/m}^3)$ まで 9 桁に及ぶ。

大気粒子は様々な密度や形を有するので、粒径に関しての統一的处理が必要となる。大気汚染粒子の径を表す単位として空気動力学径がある。これは、対象粒子と同一の重力沈降速度を有する単位密度 (1 g/cm^3) の球形粒子径をいう (図 1.2.1)。

個数濃度分布では、粒径が空気動力学径で $0.01 \mu \text{ m}$ 程度の所にピークを持つ単峰型分布を示す。また、表面積濃度分布では、 $0.1 \mu \text{ m}$ 程度の所にピークを持つ単峰型分布を示し、質量 (体積) 濃度分布では、粒子径が空気動力学径で $1 \mu \text{ m}$ 付近に谷を持つ二峰型を示す (図 1.2.2)。なお、環境大気中に存在する粒子は広い粒径範囲に分布するが、質量 (体積) 濃度分布では、粒子径が $1 \mu \text{ m}$ 付近に谷を持つ二峰型を示し、この峰のうち粒径の大きい方が粗大粒子、小さい方が微小粒子に相当する。微小粒子よりさらに小さい粒子の定義については、研究領域により異なるが、道路沿道等を対象とした大気環境に関する分野では、微小粒子のうち粒径が $0.1 \mu \text{ m}$ 以下の粒子を超微小粒子 (Ultra-fine particles)、さらに $0.05 \mu \text{ m}$ 以下の粒子をナノ粒子 (Nano-particles) としている。

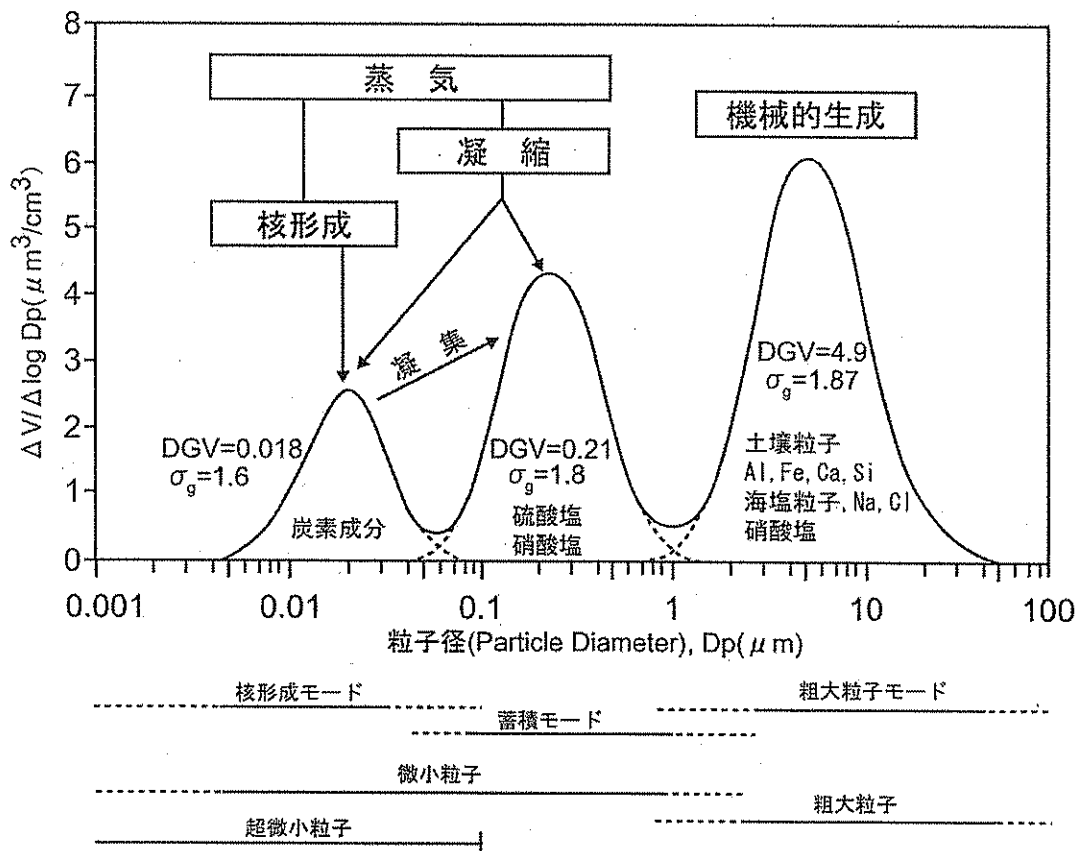


図 1.2.1 大気粒子の粒径分布及び代表的な組成例
(Whitby (1978)に基づき作図)

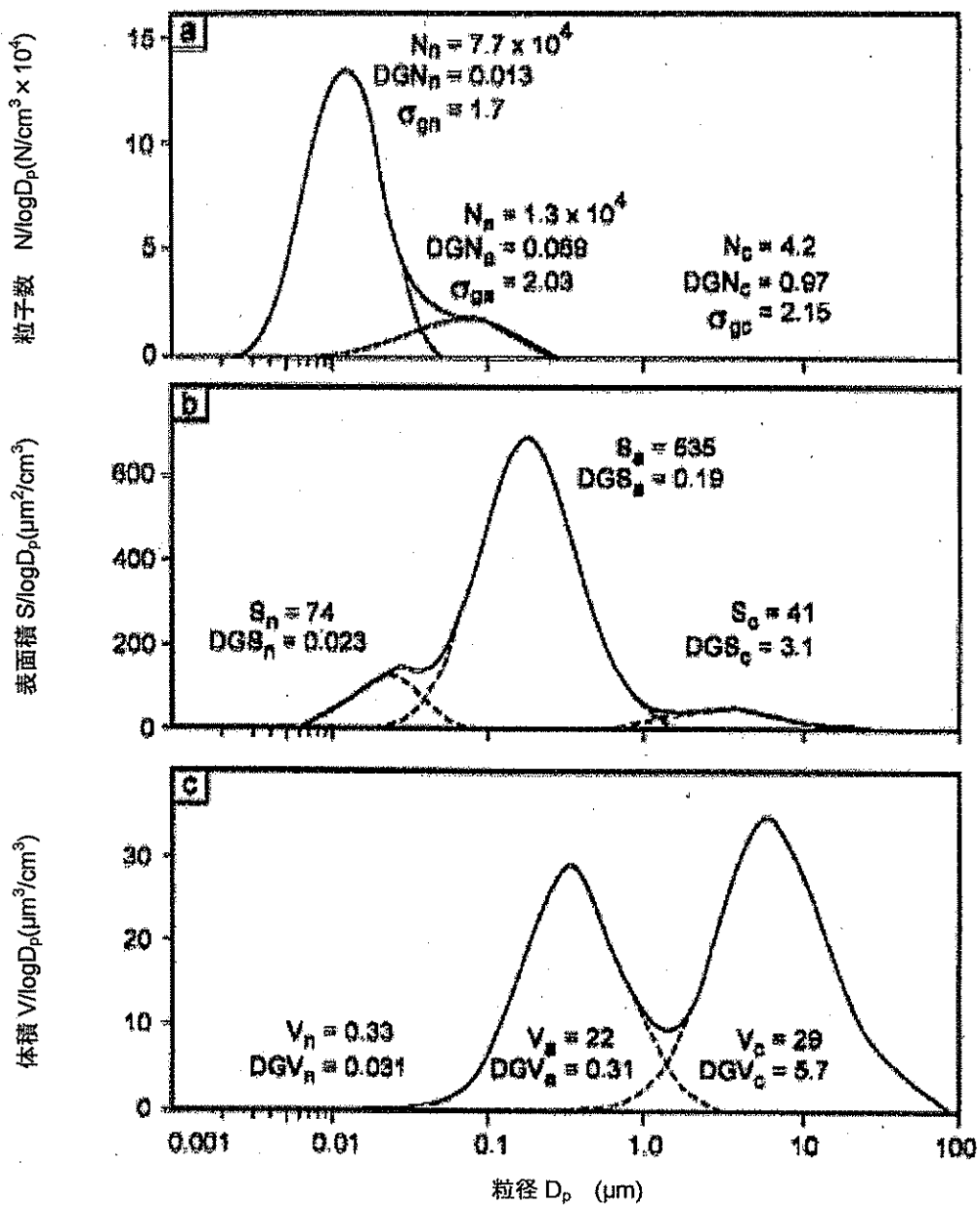


図 1.2.2 粒子状物質の粒子数・表面積濃度・体積（質量）濃度分布

日本の浮遊粒子状物質（SPM）は空気動力学径が $10 \mu\text{m}$ 以上の粒子が 100% カットされる粒径（以下、カット特性という）の粒子を評価の対象としているが、米国の PM_{10} や $\text{PM}_{2.5}$ では、それぞれ空気動力学径が $10 \mu\text{m}$ 、 $2.5 \mu\text{m}$ におけるカット特性が 50% であるため、日本のデータとの比較にあたっては、注意が必要である。なお、SPM を PM_{10} と同じ基準で表した場合は PM_7 程度である。

PM_{2.5} が米国の環境基準として採用された理由としては、微小粒子状物質に係る疫学的知

見の多くが PM_{2.5} を対象とした調査であったこと、カットポイントを 2.5 μm にすることにより、より小さな粒径をカットポイントとして選定する場合に比べ、蓄積モードの粒子をより完全に捕集することが可能であること、さらに一部の小さな粗大粒子モードの粒子も捕集することが可能であることがあげられる。

1.3. 形態・構造

形状については一般に液体粒子は球形であるのに対し、固体粒子では生成した粒子がその発生物質や生成過程の相違で複雑な性状を示している。例えば、ディーゼル排気粒子では粒径 0.1 μm 以下の極微小な粒子が凝集した形態が、また石炭や石油燃焼ボイラーからのフライアッシュでは様々な粒径の球形粒子とともに中空粒子も見られる。土壌性粒子では鉱物の結晶が観測され、特にアスベストでは針状の形状が特徴的である。また、燃焼粒子の化学成分濃度を粒径別に測定したところ、揮発性の高い成分が粒子表面に凝縮していることが明らかにされている (Natusch ら (1974))。

このように固体粒子は複雑な非球形の形状をしているが、大気粒子の特性に関する理論を展開する際には、近似的には球形として扱うことが多い。この場合、非球形粒子に対しては、球形に相当する径 (equivalent diameter) を適用するなど補正に留意が必要である。

また、粒子状物質の組成に複数の成分が検出され場合、物理的な構造として、一つ一つの粒子に複数の成分が混合している内部混合と成分の異なる粒子が混合した外部混合が考えられる。内部混合粒子の構造としては、例えば炭素粒子の核があり、その周辺を $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が覆っている粒子が例として挙げられる。

1.4. 密度・重さ

粒子の密度は粒子の単位体積当たりの質量を表わすもので、その範囲が 0.1~10 g/cm^3 程度と個々の粒子間において差があるものの、分散媒体である空気の密度に比較して、いずれの粒子の密度も極端に大きいといえる。したがって、粒子の密度は性状を決定する因子としては固有のものではないが、動力学挙動を決定する際には少なからず影響を与える因子である。

1.5. 吸湿性・潮解性

粒子成分によっては、水溶性のもの、吸湿性や潮解性を有するものがある。例えば吸湿性が高く、潮解性を示す物質としては、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 等がある。これらの性質により粒子同士が結合し、高湿度の場合は水分を吸収して粒径が大きくなる。粒子は蓄積モード (0.1 μm ~1 μm) の範囲で成長するが、相対湿度の高い状態下では、吸湿性の蓄積モード粒子は、粗大粒子モード粒子のサイズである 1~3 μm 及び場合によってはそれより大きい粒子に成長する。

吸湿性を有する粒子では、相対湿度が約 40% を超えると粒径が増大し、相対湿度が 100%

に近づくと粒径は5倍まで成長するという報告もある。

このように化学的性質が粒子の凝集過程や構造にも影響を及ぼすことから、質量基準で大気粒子を測定する場合には水分の影響についても考慮する必要がある。

2. 化学組成

2.1. 粒子状物質の化学組成の概要

大気粒子は化学組成的には、無機成分 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 等)、炭素成分 (有機炭素 (OC)、元素状炭素 (EC)、炭酸塩炭素 (CC) 等)、有機成分 (揮発性有機化合物 (VOC) 等)、金属成分、土壌成分などがある。

粒径分布にはモードと呼ばれる3つのピークが存在し、一般に、破碎過程において生成され、粗大粒径領域である $5\sim 30\ \mu\text{m}$ にピークを持つ粗大粒子モード、凝縮や凝固によって形成され、 $0.15\sim 0.5\ \mu\text{m}$ にピークを持つ蓄積モード、また、主に燃焼過程から出る粒子で、微小粒径領域である $0.015\sim 0.04\ \mu\text{m}$ にピークを持つ核生成モードがある。

粒径としては、炭素成分は核形成モードに、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 は蓄積モードに存在するが、 NH_4NO_3 は粗大粒子モードにも存在する。粒子の粒径分布と、それぞれの関連性、及び組成例は前出の図 1.2.1 に示すとおりである。

土壌粒子や海塩粒子は強風に伴う土壌の巻き上げや海水の飛散により生成するが、核形成モードや蓄積モードの粒子の多くは、最初は蒸気の状態で存在し大気中で凝集や凝縮により粒子化する。核形成モードの粒子は、凝集により、速やかに蓄積モード粒子へと移行する。微小粒子 (超微小粒子+蓄積モード) 及び粗大粒子それぞれの生成過程、成分、発生源等の比較について、表 2.1.1 に記す。

表 2.1.1 微小粒子（超微小粒子+蓄積モード粒子）と粗大粒子の比較

	微小粒子		粗大粒子
	超微小粒子	蓄積モード粒子	
生成過程		燃焼、高温処理、大気反応	大きな固体/小滴の破壊
生成方法	核生成 凝縮 凝集	凝縮 凝集 粒子内又は粒子上での気体の反応 気体が溶けて反応した霧と雲滴の蒸発	機械的崩壊（破碎、粉碎、表面の擦過） しぼきの蒸発 粉塵の浮遊 粒子内外の気体の反応
成分	硫酸塩 元素状炭素 金属化合物 大気温度での飽和蒸気圧がきわめて低い有機化合物	硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム、酸性大気粒子 元素状炭素 多岐にわたる有機化合物 金属：Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Feなどの化合物 粒子結合水	浮遊土壌や街路の粉塵 石炭、油、木材の非管理状態の燃焼による飛灰 HNO ₃ /HCl/SO ₂ と粗大粒子の反応からの硝酸塩/塩化物/硫酸塩 地殻元素の酸化物 (Si, Al, Ti, Fe) CaCO ₃ 、CaSO ₄ 、NaCl、海塩 花粉、カビ、真菌孢子 植物や動物の断片 タイヤ、プレーキパット、道路摩耗破片
水への溶解度	おそらく蓄積モードより溶けない	きわめてよく溶ける、吸湿性、融解性	ほとんど溶けない、非吸湿性
発生源	燃焼 大気での SO ₂ と一部の有機化合物の変化 高温による変化	・石炭、オイル、ガソリン、ディーゼル燃料、精錬・製鉄等の人為起源 ・生物由来有機物（例：テルペン）等の自然起源	工場のばいじんと道路や街路土壌の再浮遊 廃棄した土からの浮遊（例：農業、鉱山、舗装してない道路） 生物起源
大気中での半減期	数分から数時間	数日から数週間	数分から数時間
除去過程	蓄積モードに成長 雨滴に拡散	雲滴を形成し、雨を降らす 乾性沈着	落下による乾性沈着 雨滴による洗浄
移動距離	<1 km から数 10 km	数 100 km から数 1000 km	<1 km から数 10 km

出典：Wilson と Suh (1997)から引用和訳・一部修正

2.2. 無機成分

無機粒子の代表的なものとして、硫酸塩粒子、硝酸塩粒子が上げられる。これと共に、海塩粒子や炭酸塩粒子がある。硫酸塩粒子、硝酸塩粒子は微小粒子領域に、海塩粒子や炭酸塩粒子は粗大粒子に多く含まれる。硝酸塩粒子は、温度によりガス状と粒子状との間に異なった平衡状態が成立する。

・硫酸アンモニウム

(NH₄)₂SO₄ の生成については、SO₂ が大気中で水と反応するとともに、気相では OH ラジカルと反応し、H₂SO₃ や H₂SO₄ となる。更に、NH₃ と反応し、硫酸アンモニウム塩を形成する。大気粒子には、H₂SO₄ と硫酸塩が共存する。NH₃ は SO₂ よりも 60 倍近く水に溶解易いので、SO₂ が無ければ、水と反応して沈着するが、H₂SO₄ 粒子がある場合には、硫酸アンモニウム塩となって長距離輸送される。

・硝酸アンモニウム

NO_x は SO_x に比べ、水との反応が 1/100 程度であるため、硫酸粒子とは挙動が異なる。NO は O₃ や RO₂ ラジカルと反応し、NO₂ になる。日中には、光解離して O₃ を発生させるが、これと共に OH ラジカルと反応して NO₃ を形成する。HNO₃ は、日中ばかりではなく夜間にも生成する。この HNO₃ は、NH₃ と反応して硝酸アンモニウム塩を形成する。硝酸アンモニウム塩は粒子であるが、温度が上がると再び HNO₃ と NH₃ になり、ガスと粒子の間で可逆的に変化する。大気中に NaCl が存在する時は HNO₃ が反応して NaNO₃ 粒子が生成し、Cl は HCl となり沈着除去されるので粒子中にクロロロス（ナトリウムに比べて塩素の比率が少ない粒子）が発生する。

2.3. 炭素成分、有機炭素

炭化水素は炭素を含む多くの成分の総称であり、大気中で比較的安定な CH₄ と光化学反応等に寄与する活性な非メタン炭化水素に分類される。人為起源からの炭化水素は、塗料や有機溶剤を使用する工場のほか、石油貯蔵・出荷・給油施設、及び自動車からの排出ガスにも含有しており、多種多様な発生源から排出されている。自然起源の代表的なものとしては植物からのテルペンがあげられる。

環境大気中炭素成分の代表的なものとして、EC、OC があげられる。EC は不完全燃焼過程で発生する炭素が主成分であり、OC は、炭素成分に有機粒子が付着したものである。炭酸塩粒子は主に CaCO₃ として、黄砂飛来や土壌巻き上げの影響が大きい時に粗大粒子に存在する。

また、DEP 粒子も多くの炭素成分、有機成分を含んでいる。エンジン燃焼後の燃料は、完全燃焼の場合には CO₂ と水になるが、局所的に空燃比が高い条件では炭素粒子、いわゆるススが形成される。このススに、燃料や潤滑油（エンジンオイル）の未燃成分が付着し

てエンジン排気粒子が形成される。エンジン排気中の粒子成分の中で可溶性有機成分をソフ (SOF: Soluble Organic Fraction) という。DEP 粒子は、微細な未燃炭素粒子が凝集して塊状になったものや、未燃の潤滑油に含まれる灰分とそれらに吸着された揮発性の炭化水素成分および硫黄化合物から構成されている。

2.4. 金属成分・土壌成分

粒子状物質に含まれる金属成分には Al、Na、Fe、K、Cu、Pb、Zn、V、Mn 等がある。このうち、Al は土壌粒子、Na は海塩粒子、Mn は鉄鋼工場、K は廃棄物焼却及び植物燃焼、V は石油燃焼の指標元素として知られており、Zn は潤滑油の添加物に由来するとされている。

一方、環境大気中には、土壌の舞い上がりによる粒子も存在する。黄砂はその代表例である。一般に黄砂粒子は粗大粒子の領域に粒径のピークを持つが、粒径分布は発生源からの距離により異なる。例えば、中国・北京では、空気力学粒径のモード（最頻値）は 5~7 μm 程度であるが、日本でのモードは 3~5 μm 程度である。

3. 生成機構

3.1. 粒子形成の機構

粒子を形成する機構としては、核形成、凝縮、凝集等様々なものが考えられる。粒子がどのような機構により生成されるかについては、環境大気中の温度、湿度、蒸気圧、濃度、粒子体積、粒径等によって決定される。

気体と気体との間で起こる反応を均一粒子生成 (homogeneous reaction) といい、気体が雲や霧等の液体や、大気浮遊粒子等の固体と接触して起こる反応を不均一粒子生成 (heterogeneous reaction) という。大気環境中での多くの化学反応は均一粒子生成であるが、気象条件や、発生源条件によっては不均一粒子生成の寄与も重要となる (図 3.1.1)。

なお、粒子のエイジングが進行することにより、粒径の変化、有機物の分解の促進、粒子の吸着性の変化、重合等による高分子量化などが生ずる。

・核形成

固定発生源、移動発生源等より発生するガス状物質 (分子) は、蒸気中において熱運動による衝突付着により、数個の分子が合体した集合体をつくる。この集合体はクラスター (cluster) あるいはエンブリオ (embryo) と呼ばれ、通常は、一旦生成されてもすぐに元の単分子に戻るが、分子の衝突頻度が高い場合は、クラスターの一部がさらに他の分子やクラスターと衝突を繰り返し、次第にその大きさを増すものが現れ、遂には微小粒子へと変換する。

通常、核形成は、図 1.2.1 に示す 0.015~0.04 μm にピークを持つ核生成モードにおいて観測される。

・凝縮

核形成による粒子量の増加とともに、次第に新しい粒子の生成は減少し、形成された核はさらに分子を取り込んで粒子に成長する。この機構を凝縮というが、ガス状物質の粒子への移行過程（凝縮）は、粒子表面におけるガス状物質の拡散輸送、熱運動に伴う拡散付着、化学反応等が考えられる。通常、凝縮は凝集とともに核形成モードおよび蓄積モードにおいて観測される。

・凝集

粒子が何らかの相互作用を受けて、衝突・合体し、粒子が成長する機構を凝集という。凝集の機構としては、微小粒子間の顕著なブラウン運動におけるもの、異符号に荷電した粒子間で生じる静電気によるもの等が考えられる。その他、気象条件の相違によって生ずる凝集として、 $1\mu\text{m}$ 以上の大きな粒子における顕著な乱流場におけるもの、流体の速度勾配に起因するもの等が考えられる。

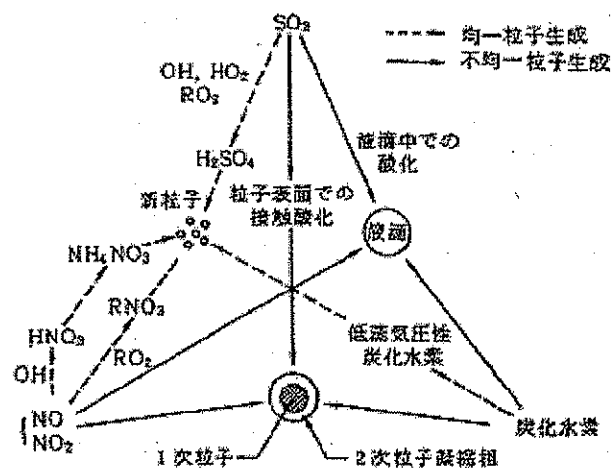


図 3.1.1 ガスから粒子への変換過程

3.2. 一次粒子生成

大気粒子には様々な成因があり、発生源から直接排出される粒子である一次粒子生成と、環境大気中で生成される粒子である二次粒子生成に大別され、一次粒子は、物の破碎や研磨などの細粒化や物の燃焼に伴って排出される。

物の燃焼に伴って生成される一次粒子の代表例には、石炭や石油系燃料の不完全燃焼により生じるススがある。物の燃焼に伴って排出される場合は、粒径が $2\mu\text{m}$ 以下である微小粒子領域に分布している。また、工場等の煙突から出た直後の高温のガスが冷却等により粒子化する「凝縮性ダスト」の存在もあり、微小粒子状物質の発生・生成のメカニズムは

複雑かつ多岐にわたっている。また、煙道から排出される時にはガス状であっても排出直後に大気との混合・冷却により凝縮し、粒子化する粒子を凝縮性ダストと言う。凝縮性ダストを構成する排ガス中の主な成分は、 H_2SO_4 ミスト、 SO_2 、炭化水素、 HCl 等のガス状物質や、 Zn 、 Pb 等の低沸点金属等である。道路沿道では、自動車の燃料や潤滑油などの燃焼によって、スス、硫酸塩、未燃燃料、潤滑油のオイルや添加物が発生し、それらが凝集、凝縮プロセスを経て、速やかに蓄積モードの粒子に移行する（図 3.2.1）。

一次粒子として、土壌起源粒子及び花粉などの自然起源粒子も挙げられる。物の破碎や研磨などにより生じる粒子は、図 1.2.1 に前掲するとおり、粒径が $10\ \mu\text{m}$ 付近を中心とした粗大粒子領域に分布している。

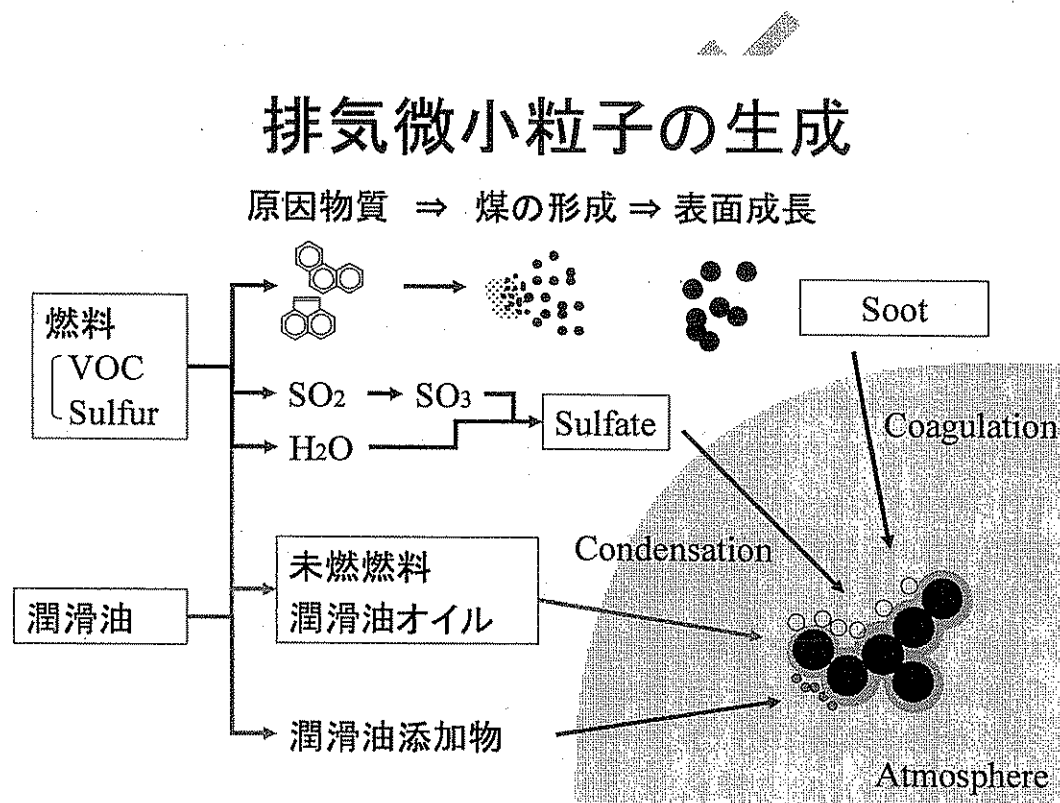


図 3.2.1 自動車から排出される微小粒子の生成

3.3. 二次粒子生成

二次生成粒子の代表例は光化学大気粒子である。光化学大気粒子は、 NO_x と炭化水素成分が紫外線のエネルギーを受けて光化学反応を起こすことにより生成する粒子であり、殆どが、微小粒子領域に存在する。また、自然起源粒子の中にも植物起源の有機粒子等の二次生成粒子が存在する。

実際の大气中においては前述のとおり、核形成、凝集等の過程を経て二次粒子が生成さ

れており、主なものとしてはガス状 SO_2 からの硫酸塩（粒子）、 NO_x からの硝酸物（粒子）、 HCl からの塩化物（粒子）、 NH_3 からのアンモニウム塩（粒子）及び炭化水素ガスからの有機粒子生成がある。二次生成粒子の生成には気温、湿度、紫外線強度等が影響する。

二次粒子である微小粒子状物質が生成される前駆物質としては、 SO_x 、 NO_x 、 Cl 化合物、炭化水素等が考えられる。特に VOC に着目すると、環境大気中の VOC は、OH ラジカル、 O_3 等と化学反応を起こし、揮発性の低い有機化合物を生成し、それらが自らまたは大気中にある既存の粒子の表面上に凝縮して粒子を生成する。また、VOC そのものまたは蒸気の反応により生成した物質が既存の微小粒子に吸着または吸収され、粒子の表面上・粒子内部で化学反応を起こし、さらに揮発性の低い有機化合物を生成することにより粒子を形成する。

さらに、VOC は上述の光化学オキシダントの生成を通じて、 SO_x や NO_x など無機化合物からの SPM の生成にも関与することが明らかになっている。

4. 大気中挙動

大気粒子は発生後、拡散・輸送され、反応・変質過程を繰り返しながら、土壌、草木、水面、建造物表面等へ沈着して除去される。

4.1. 拡散と移流

4.1.1. 大気中での物質の動き

発生源から大気中に出た大気汚染物質は、拡散・移流、反応、沈着等のプロセスを経て大気中から除去されるが、大気汚染物質濃度の水平方向と垂直方向の挙動を規定する主要な気象要因は風向、風速、安定度である。

大気の運動や温度などは地表面の影響を受けるが、地面に近い空気層ほど、その影響の程度は大きい。地表面からの影響を受ける層を大気境界層 (Atmospheric Boundary Layer) という。地表面摩擦の影響を受けない気層を自由大気といい、その高度の下限は約 1 km である。多くの大気汚染物質は、これより下層の地表面の性状が影響を及ぼす大気境界層 (数 100m~1,000m 以上) 内に留まる。

地表面の加熱、冷却の影響の及ぶ範囲を混合層 (Mixing Layer) という。晴天の日中は、地表面が日射により暖められ対流が起きる。このため空気の垂直方向の混合が盛んになり、地表面から上昇する空気の塊は断熱的 (空気塊が回りの大気との間で熱交換をしない) に上昇する。この上昇高度の上限の高さを混合層高度という。混合層の高さが、大気境界層の高さに達することが、多く観測される。混合層の発達過程と混合層高度は大気汚染濃度に最も影響する。

垂直方向の大気拡散の程度は、大気の熱的成層の大きく依存する。空気塊を断熱的に地上から上空に移動させると、100mあたり、 0.98°C 気温が低下する。この気温減率を中立という。これよりも気温減率が大きな場合は、空気の混合が起こり易くなり、この状態を不