

粒子状物質の大気・体内中の挙動に関する整理

(1) 粒子状物質の特性の整理

1) 粒子状物質の物理・化学的性質

環境大気中に存在する粒子には、堆積物など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一次発生粒子と、固定発生源、移動発生源等における燃焼に伴って発生する硫黄酸化物、窒素酸化物、塩化水素等などのガス状物質が、主として大気中での化学反応により蒸気圧の低い物質に変化して粒子化した二次生成粒子がある。このように粒子状物質は様々な生成過程を経たものの混合体であり、粒子の化学組成は、無機成分 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl)、炭素成分 (有機炭素(OC)、元素炭素(EC)、炭酸塩炭素等(CC))、金属成分、土壌成分などに分類される。また、二次生成粒子の前駆物質としては、硫黄酸化物、窒素酸化物、塩素化合物、 NH_3 、揮発性有機化合物(VOC)が挙げられる。

環境中に存在する粒子は広い粒径範囲に分布しているが、質量(体積)濃度分布は、粒子径(直径)が空気動力学径で約 $1\mu\text{m}$ に谷をもつ二峰型を示し、粒径の大きい方を粗大粒子、小さい方を微小粒子と呼ぶ。また、微小粒子はさらに分類され、約 $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子を超微小粒子と呼ぶことがある。質量(体積)濃度では、約 $6\mu\text{m}$ 付近と約 $0.3\mu\text{m}$ 付近にピークを持つ二峰性分布を示すが、表面積濃度分布では、約 $0.2\mu\text{m}$ の所にピークを持つ単峰性分布を示し、個数濃度分布では約 $0.01\mu\text{m}$ の所にピークを持つ一山分布を示す。主として粗大粒子は機械的な破碎や磨耗等により微細化して発生し、非球形の様々な形態で存在するが、微小粒子は燃焼に伴う高温蒸気からの形成や気体からの二次生成によるもので球形粒子として存在している。

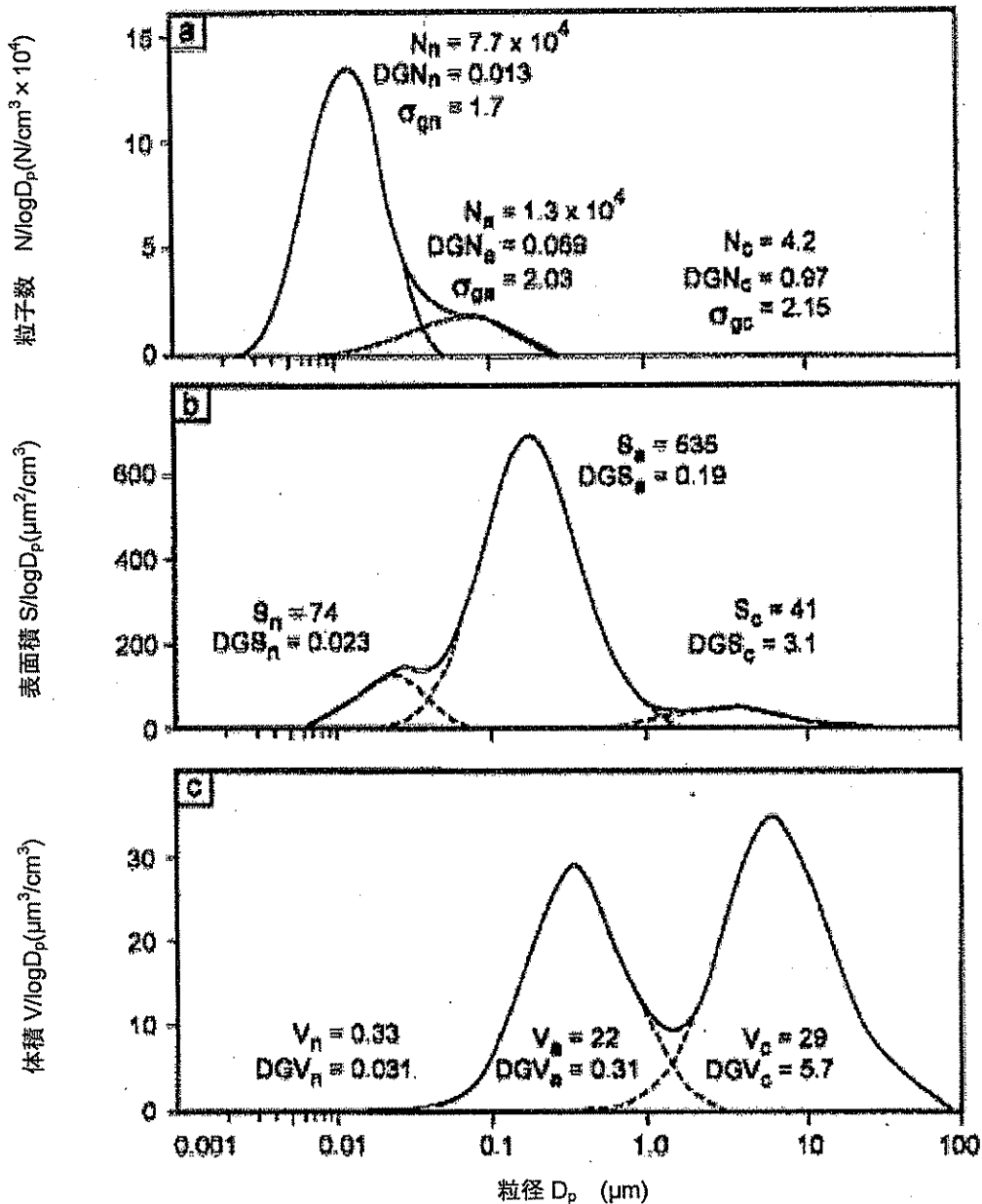


図 1.1 粒子状物質の粒子数・表面積濃度・質量（体積）濃度分布

粒子状物質の発生源としては、人為起源と自然起源に大別され、人為起源には、固定発生源（工場・事業場等）と移動発生源（自動車、船舶、航空機等）がある。

自然発生源としては、土壌粒子、海塩粒子、火山噴煙等がある。特に、四方を海に囲まれ、海岸線に沿って都市が発達しているわが国では、季節特有の風系により飛散する海塩粒子の影響に留意する必要がある。

国外より越境移流する代表的な粒子状物質として、黄砂が挙げられる。中国内陸部のタクラマカン砂漠、ゴビ砂漠や高度高原などの乾燥、半乾燥地域で風によって巻き上げられた鉱物・土壌粒子は偏西風によって運ばれ、しばしば日本にまで飛来する。日本においては、黄砂は一般的に3月～4月に多く観

測され、11月にも観測される場合がある。

大気粒子は、発生後、風速、風向、気温、相対湿度、日射量、気温垂直分布、大気安定度、混合層高度、局地気象（海陸風、不連続線・前線、ヒートアイランド）等の気象条件の影響を受けて、拡散・輸送および混合され、反応・変質過程を繰り返しながら、降水を伴う湿性沈着ならびに土壌、草木、水面、建造物表面等へ乾性沈着して除去される。

粒子状物質の大気中での滞留時間には、気象条件と粒径が大きく影響する。降雨がある場合は、乾性や湿性沈着により大気中から除去される比率が高まる。また、それぞれの粒子がもつ粒径に由来する拡散係数と重力沈降にも支配される。粗大粒子は主として、重力沈降、超微小粒子は拡散による沈着や凝集による微小粒子への成長により除かれていくが、拡散や重力沈降の影響を受けにくい微小粒子は大気中での滞留時間が最も長く、降水に伴う除去が主要機構となるため数週間の寿命を持っている。よって、超微小粒子や粗大粒子の大気中での半減期は数分から数時間であるのに対し、微小粒子(蓄積モード粒子)は数日から数週間に亘り大気中に存在し、微小粒子による環境や人への健康に大きく影響することになる。

また、微小粒子は、EC、OC、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、水溶性や吸湿性の高い成分との結合水などから構成されており、その濃度や存在割合は都市部、後背地、交通量、季節などにより大きく変化する。しかし、粒子と気体との平衡が存在しない EC、硫酸塩などは、大気中での滞留時間が長いいため微小粒子成分として普遍的に存在している。

大気微小粒子の時間・空間変化には発生源条件、気象条件、化学反応条件が影響を及ぼす。多くの都市では、ラッシュアワー時間帯に粒子状物質の発生量が多くなるので、特に、沿道の自動車排ガス測定局では朝夕に大気微小粒子濃度のピークが発生する。

また、大気微小粒子濃度は、一般に生産活動や大型車の走行が多い平日の方が高く、それらからの発生が減少する祝祭日には濃度が低い。

冬季と夏季とでは、大気微小粒子生成に及ぼす気象条件に違いがあるので微小粒子の構成物質が大きく異なる。冬季において高濃度が発生する主要因は接地逆転層の発生と弱風であるのに対し、夏季においては沈降性逆転層内における活発な空気の混合と光化学反応が主要要因である。このため、冬季には接地層付近に存在する炭素状成分を主体とした一次生成微小粒子が主構成要素であるのに対し、夏季には二次生成微小粒子が主構成要素となる。冬季に微小粒子濃度が高濃度になる時には炭素粒子や気温に依存するガスと粒子間の平衡に関わる NH_4NO_3 や NH_4Cl が多いのに対し、夏季には有機粒子が多く存在する。春季には黄砂飛来による SPM の上昇があり、この事が特に日本の西部地域での SPM 環境基準未達成の大きな要因となっている。

経年変化には、気象条件と発生源条件が影響を及ぼす。例えば、1999年に一年間だけ SPM 濃度が全国的に多く低減したが、その主要因は夏季における気圧配置パターンが通常の年とは大きく異なり、北太平洋高気圧の中心が仙台沖まで北上して強風が卓越したためであった。一方、1999年以降、SPM 濃度は明瞭に低減の傾向にあり、この背景としては、自動車の単体規制、ダイオキシン対策特別措置法、首都圏を中心としたディーゼル車規制や、自動車 NO_x ・PM 法規制等による効果が考えられる。

気象は周期的に変化するので野外調査での環境動態把握には、この周期よりも長い期間の観測が必要

となる。例えば、春季には低気圧と移動性高気圧の1サイクルが1週間程度の事が多いので、平均的な状況を知るためには少なくとも2週間程度の期間に亘る統計値取得が望ましい。

2) 粒子状物質の測定方法

現在、諸外国においてPM_{2.5}標準測定法として定められている方法は、米国EPAのFRMの規定に代表されるフィルタ法による質量濃度測定のみである。

我が国においてはSPM濃度の環境基準が1時間値及び1時間値の1日平均値で定められており、1時間毎の測定が可能なβ線吸収法、光散乱法、圧電天びん法が環境基準を評価する方法として定められている。

一方、米国において定められているPM_{2.5}の環境基準値は日平均値及び年平均値であり、1時間値の基準値は設定されていない。しかしながら、現行のSPMと同様、時間変動をリアルタイムに確認できる自動測定機は有用であると考えられており、わが国を含む諸外国において、PM_{2.5}自動測定機、特にTEOM、β線吸収法及び光散乱法による各種自動測定機の開発が活発に行われている。PM_{2.5}ではSPM以上に高性能が要求されるため、それぞれの装置のいずれも改良が実施されている。

TEOM、β線吸収法では水分や半揮発性成分の影響を受けやすく、特に日本では米国に比べ湿度が高い傾向にあることから湿度影響の程度を把握するとともに影響の低減を図るための改良を行う必要がある。一方で、PM_{2.5}を測定する場合にはフィルタ法による質量濃度測定が最も信頼性が高い測定法であるが、1時間値の測定ができないこと、フィルタの測定にあたっては温度、湿度のコントロールが可能な計測環境が必要である。このように、PM_{2.5}測定機は機械的な構造改良の途上であり、低濃度域における測定精度の確認が必要であること、PTFE製フィルタの吸湿性は低いが、高温多湿であるわが国の夏季において、測定値に正の誤差を生じやすいこと、また、気温やPM_{2.5}の組成等により程度の差はあるが、試料採取時の半揮発性物質の揮散による負の誤差を生じることから、これらの測定値に与える影響の把握、ならびに正確な濃度を測定するため、誤差の解消に向け、さらなるデータの蓄積や測定機器の改良等が今後の課題と言える。

なお、我が国では大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})質量濃度に関して調査を行う場合の参考として、平成12年に測定マニュアルが作成され、さらに平成19年には同マニュアル作成以降に収集されたPM_{2.5}計測技術に関する情報等をもとに、同マニュアルの改訂版が作成され、併せて成分測定マニュアルも作成されている。

また、日本の浮遊粒子状物質(SPM)は空気動力学径で10μm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PM₁₀やPM_{2.5}では、それぞれ空気動力学径が10μm、2.5μmにおけるカット特性が50%である。なお、SPMをPM₁₀と同じ基準で表した場合はPM₇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、カットポイントを2.5μmにすることにより、微小粒子(蓄積モード粒子)をより完全に捕集することが可能であること、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があげられる。

(2) 曝露評価の整理

1) 大気環境データの現状

日本では、環境省が平成 13～18 年にかけて、PM_{2.5} および大気環境基準の対象となっている浮遊粒子状物質 (SPM) を対象とし、それぞれ 35、31 地点で測定を実施した。SPM は B 線式粉塵濃度計で、PM_{2.5} は 50℃加熱方式 TEOM による連続測定 (2001～2006 年、平成 13～18 年) を行った。いずれも自動車排ガス測定局で顕著な濃度低下がみられ、都市部一般局では初期に減少したが最近では横ばい傾向、非都市部一般局では全体にわたって横ばいであった。PM_{2.5}/SPM 比が冬季に最も低くなる傾向にあったが、地域差は認められなかった。高温多湿の夏季におけるそれぞれの測定機器 (方法) の違いによるものと思われ、SPM と PM_{2.5} の本質的な粒子特性とは考えられない。

平成 13～18 年度に観測した粒子状物質質量濃度の全平均粒径分布をみると、微小粒子側の 0.5 μ m と粗大粒子側の 5 μ m の粒径をピークとし、1～2 μ m が谷となる二峰型の分布となり、自排局では微小粒子側の粒径の濃度が一般局に比べやや高くなった。一般局の都市部と非都市部での比較では微小粒子、粗大粒子ともに都市部の方で濃度が高くなっており、特に微小粒子側でその差が大きくなっている。

PM_{2.5} の主要成分である炭素成分について、EC は 0.5 μ m 以下の微小粒子側の粒径に偏在し、OC は 0.6 μ m 付近にピークをもつ濃度分布形を示す。都市部の一般局及び自排局では 4 μ m 付近の粒径でも EC と OC 濃度がやや高くなる傾向がある。

2) 発生源影響

大気中微小粒子の評価を行うためには、各種発生源から排出される粒子状物質 (一次粒子) の排出量を把握することに加えて、大気中粒子の約半分を占める二次生成粒子の原因となる前駆物質に関する排出量を把握する必要がある。

粒子状物質に関する排出量の推計に当たって、排出量を把握することが望ましい物質としては PM、NO_x、CO、SO_x、NMVOC、NH₃、HCl があげられる。

各種発生源からの大気汚染物質排出量を算出する方法としては、排出量の実態調査をもとに排出量を算出する方法と原単位法と呼ばれる排出係数に活動量を乗じて間接的に推計する方法とがある。

実態調査に基づく排出量の算出では、環境省が実施している大気汚染物質排出量総合調査 (以下、マップ調査) が良く知られている。この調査は、ある規模以上の事業所からの排出量の実態を反映したものであるが、大気汚染に係わる全ての発生源を網羅している訳ではないことに加えて、二次粒子の前駆物質である NMVOC、NH₃、HCl 等については調査対象外である。そのため、大気環境評価予測モデルの入力データとしての排出インベントリの作成には、実態調査に基づく方法と原単位法が併用されている。

原単位法では、単位活動量当たりの排出係数を設定し、各種統計資料等より求めた活動量に乗じて排出量を算出するが、特に我が国では、排出係数の情報は少なく、数少ない測定値や諸外国における値を使用しているのが実状であり、その代表性や活動量との対応については、注意が必要である。

粒子状物質に関する我が国の排出インベントリについては、これまで、推計例が幾つか存在するが、

その推計には①排出量総合調査の対象施設以外の発生源データの整備、②排ガス性能が大きく変化している新しい車両の排気組成に関する情報収集、③植物起源のエミッションインベントリの整備の課題が残されている。これらの課題を踏まえた推計精度の高い排出インベントリの早急な整備が望まれる。

3) モデルによる推計

大気汚染物質制御の最適政策を展開するために汚染質の発生源寄与濃度の把握が必須であり、様々なモデルを用いて推定される。その代表的なアプローチにはシミュレーションモデルとレセプターモデルがある。

シミュレーションモデルでは発生源インベントリから出発し、汚染質の輸送と変質をシミュレートして最終地点での大気質への影響を推定する。他方、レセプターモデルの出発点は環境大気の測定であり、そこから逆に辿って発生源寄与濃度が推定される。

レセプターモデルは CMB モデルと多変量モデルに大別される。CMB モデルでは、発生源プロファイルと呼ばれる発生源粒子の化学成分データが必要である。この発生源プロファイルを利用することによって1組の環境測定データによっても簡便に発生源寄与を推定できる。しかし、対象地域での主要な発生源とその代表的な発生源プロファイルを必要とすることは、CMB 法の大きな短所である。これに対して、多変量モデルでは、多数個の環境測定データを統計的に解析処理して、主要発生源数とそれら発生源プロファイル及び寄与濃度を同時に導出しようとするものである。

また、主要成分の分析値から再構築した質量濃度とフィルタ秤量法で測定された微小粒子濃度との一致性を調べるマスクロージャーモデルにより精度管理された精度の良い環境データの提供は、CMB 法等による発生源寄与濃度の推定に大いに貢献している。

シミュレーションモデルで発生源別寄与濃度を算出するためには、発生源から排出される一次粒子ならびに二次粒子の前駆ガスが大気中で輸送・変質・沈着する複雑な物理化学過程をシミュレートする必要があり、不確実性は大きい。しかし、シミュレーションモデルは、発生源別寄与濃度の時空間分布を計算できること、発生源地域や個々の発生源からの寄与濃度を推計できること、対策効果の評価や将来予測に使用できること、といったメリットがある。

国内で PM を対象としたシミュレーションモデルは、行政調査用には解析型モデルが、研究用には数値型モデルが使用されることが多い。一般的に、解析モデルは SPM 年平均濃度の再現性が高く、少ない情報で環境濃度を推計でき計算も容易である。その一方、モデルが単純であり、粒子の変質や粒径分布を考慮していない、簡略な二次粒子生成モデルを使用している、領域外からの流入は一定値を用いている、単純な拡散場・輸送場を仮定している、などの課題がある。また、国内で使用されている解析モデルは、国際的に充分、認知されていないと考えられる。一方、数値モデルは解析モデルよりも大気の状態を詳細にモデル化でき、排出データや気象データが正確であれば、より確かな結果が得られる。特に、発生源対策により一次粒子が低減し、相対的に二次粒子の割合が増加している現状を考慮すると、数値モデルの必要性・重要性が増加している。しかし、数値モデルは、解析モデルに比べて計算負荷が大きく、例えば、年平均値のような長期評価や多数ケースの感度解析を行う場合に問題となることがある。また、粒子濃度の現況再現性が不十分な場合があり、その一つとして、二次生成有機粒子(SOA)を

過少評価することがあげられる。

なお、国内において一次粒子の発生源別寄与率をシミュレーションモデルで評価した場合、レセプターモデルによる結果と大きな乖離が生じる可能性がある。国内では、このような比較資料が皆無であるため、早急に両者の比較研究を実施することが重要であり、その結果も踏まえて、排出インベントリの改良を進める必要がある。

4) 人への曝露様態

大気中の粒子状物質濃度と個人への粒子状物質の曝露の関係を明らかにするためには、1) モニタリングサイトで測定した広範囲の環境を代表する環境大気濃度と家屋近傍の屋外等のより居住空間に近い大気濃度との関係、2) 居住空間に近い大気濃度と家屋内の濃度との関係、3) 家屋内の濃度と個人曝露との関係を観察する必要がある。

環境省「微小粒子状物質曝露影響調査報告書」(平成19年7月)に7地域の調査結果が掲載されている。地域内の測定局に家屋内外の測定に用いたサンプラで同時に測定した結果、PM_{2.5}の屋外の平均濃度は測定局における濃度とほとんど一致していることが確認された。多くの場合屋内濃度の方が屋外濃度より低いか同じレベルであることがわかった。また、この調査に限らず欧米などの多くの調査でも屋内濃度と個人曝露量には強い相関があり、ほぼ同じ濃度であることも確認されている。特に、沿道など屋外濃度が高い場合には屋内の方が屋外より低い傾向があった。

よって、個人曝露濃度と環境濃度に関する相関関係の強さは、屋外濃度と屋内濃度に関する相関関係の強さを見ることで概ね推定できることになる。

個人の曝露には、屋外の一般環境から曝露される粒子状物質のほか、屋内で生成された粒子状物質による非環境大気成分、または個人の活動による屋外大気粒子状物質の濃度と良く相関性を示さないように思われる成分も含まれる。また、日本人は平日の生活時間の約90%を屋内で過ごしている等の統計も踏まえれば、個人曝露はほとんど屋内濃度によって決定されるのが現状である。屋内の人の行動は屋内大気中へ粒子状物質を発生させる原因でもあるが、屋内で靴を脱ぐなど欧米と異なる日本の生活習慣が、欧米に比べ屋内濃度を増加させない原因として考えられる。

米国における調査では、屋内への粒子状物質の侵入は換気率に依存するが、屋外環境の粒子は、0.5 μ m以上では粒径が大きくなるほど侵入率が低下し、0.1 μ m以下では小さくなるほど侵入率が低下し、夜間では0.1~0.5 μ mではほぼ90%から100%が屋外からの粒子であるという結果であった。また、屋内に侵入する環境PMは換気率が低い秋よりも換気率が高い夏に高くなっていた。

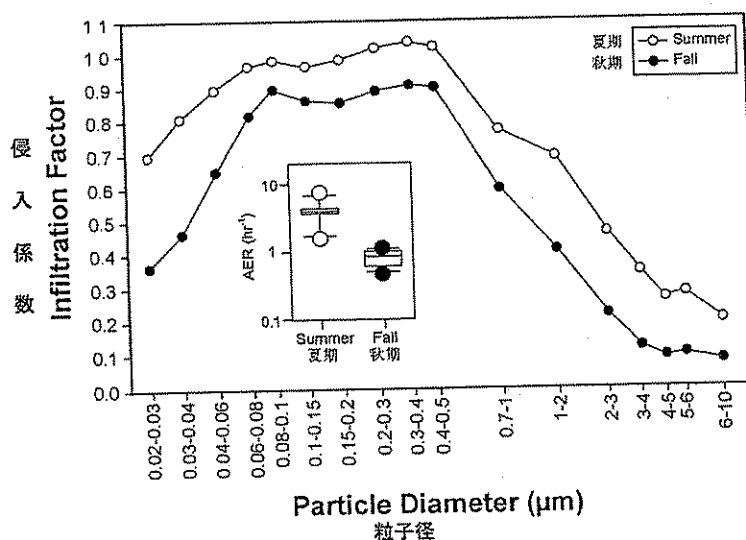


図 1.2 季節の夜間 1 時間ごとの非発生源データによる幾何平均侵入係数 (屋内/屋外比)

出典: Long ら (2001)

また、PM_{2.5} に該当する微小粒子は粗大粒子や超微小粒子に比べて地域内での濃度の差が小さいことも知られている。さらに、PM_{2.5} は、粗大粒子に比べ屋内に侵入しやすく、屋外濃度との差が小さいことから、PM₁₀ 以上に個人曝露濃度との相関が強く、PM_{2.5} の環境濃度は、個人曝露濃度の代替指標として適していることを示している。

(3) 体内沈着・動態の整理

1) 生体内沈着

粒子の呼吸器系への沈着部位や沈着量を決定する要素として、粒子の粒径、粒径分布、粒子の形、表面の性状、密度のほか吸湿性、水溶性などの物理・化学的性状や気道の構造、気道内での気流の状態や呼吸のパターン（口呼吸か鼻呼吸、呼吸回数や一回換気量等の換気因子）などがある。

沈着の機構としては、慣性による衝突、沈降、遮断、粒子荷電および拡散があり、粒子の大きさや形状などにより寄与が変わる。

上気道領域、気管支領域、肺泡領域における粒子沈着を詳細に分析しているモデルによって推計したところ、その粒子の沈着率の傾向として、沈着率の傾向として、上気道領域では 0.01~1μm(鼻呼吸)および 3μm(口呼吸)までの粒子は沈着率が低い。気管支領域では 0.05~2μm まで(口呼吸)、0.05μm より大きい粒子(鼻呼吸)の沈着率が低い。肺泡領域では 0.1~1μm、0.001μm あたりの超微小粒子、10μm 以上の粗大粒子の沈着率が低い。微小粒子に関して粒径の大きさや呼吸器系の部位によって沈着の挙動が異なることから、沈着率の観点から、粒子サイズ域を明確に区別するカットポイントを見つけるのは容易ではない。

また、蓄積モード粒子は肺内に沈着しにくいものの、一部の粒子は肺内の中で保持されている時に次第に沈着されるものもあり、呼吸器内の湿度の影響を受けて膨潤化して沈着するものもある。吸湿性が気道内粒子沈着パターンに影響を及ぼすことにも留意が必要である。

生物学的因子（性別、年齢、呼吸器疾患の有無）の沈着への影響に関し、1）男女差に明確な差があるとは言えないこと、2）小児は成人と比較すると、沈着する粒子の量の差はみられないが、肺の表面積あたりの呼吸数や分時呼吸量が大きく、吸入粒子に対してリスクが大きいかとも考えられること、3）呼吸器疾患の存在は、気道構造と換気パラメータに影響し健常人とは異なった沈着パターンを生じさせ、COPD患者では気道閉塞により全肺、特に気管支領域での沈着が増加すること、が示唆された。

また、多くの実験研究が実験動物を用いて行われているが、ヒトと実験動物では気道の構造、気道内の気流の状態や呼吸のパターンが異なることから、粒子状物質の沈着する部位や沈着量が異なるため、生体影響の比較を行う際に、生体内沈着の種差を考慮する必要がある。

2) 体内動態

呼吸器系に一旦、沈着した粒子は呼吸器系がもつ種々の機構により移行、除去される。鼻汁、粘液線毛輸送、咳、くしゃみ、肺胞マクロファージなどによる貪食と貪食後の移動、嚥下、痰、上皮細胞による飲作用、間質への浸透、血流中への移行、リンパ系への移行などの機構がある。また、粒子の物理・化学的性状（溶解性、形状、粒径等）や生物学的特性（タンパクなどとの結合、細胞内での動態等）も動態には影響を与える。

肺胞に沈着した粒子は、貪食と輸送という二つの機構により除去されるが、肺胞領域に沈着した粒子は一般に、粘膜線毛輸送で排出される気道に沈着した粒子より保持時間が長い。

体内動態における生物学的因子（性別、年齢）の差異に関しては、性別、年齢ともに明確な差はないと示されている。

ヒトや実験動物の粒子状物質による生体影響を考えると、沈着後のクリアランスにおける種差を考慮する必要がある。全体のおおまかなクリアランスのパターンは類似しているものの、気道の解剖学的構造やクリアランスに関わる細胞の構成や機能が異なることからクリアランス速度に差ができる。