

2. 粒子状物質の特性に関する知見の整理

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、発生源、環境動態、大気中濃度測定法について述べる。

2.1. 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。

2.1.1. 粒径の定義

自然に発生する大気中の粒子状物質の幾何学的粒径は、大部分 0.001～100 μ m 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 2.1.1 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 (V_t) 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 μ m 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

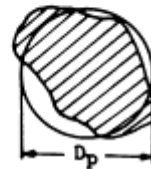
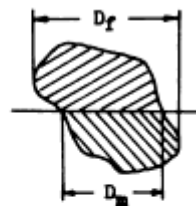


図 2.1.1 非球形粒子の幾何学的粒径の定義 (Yeh ら (1976))

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

2.1.2. 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状を有するので、粒径に関しての統一的取り扱いが必要となる。大気汚染粒子の粒径を表す単位として空気動力学径がある。これは、対象粒子と同一の終末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 2.1.2)。

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 2.1.3)。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。

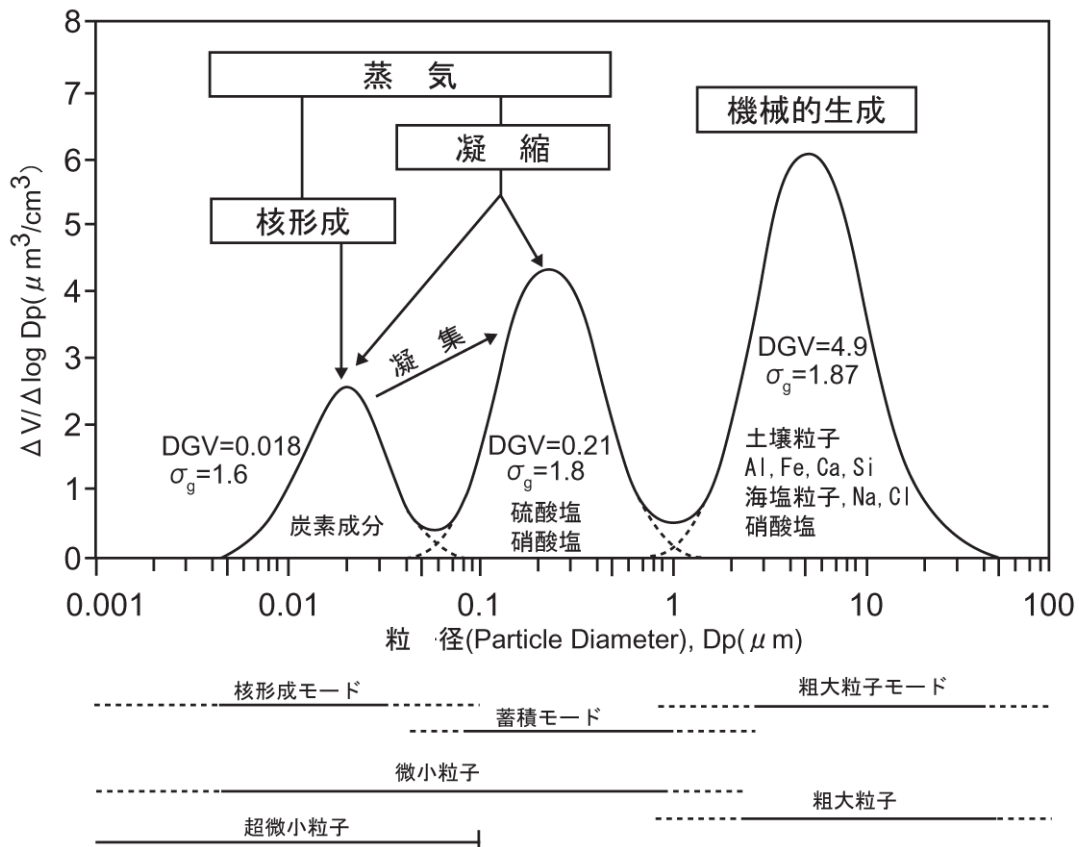


図 2.1.2 大気粒子の粒径分布及び代表的な組成例
(Whitby (1978)に基づき作図)

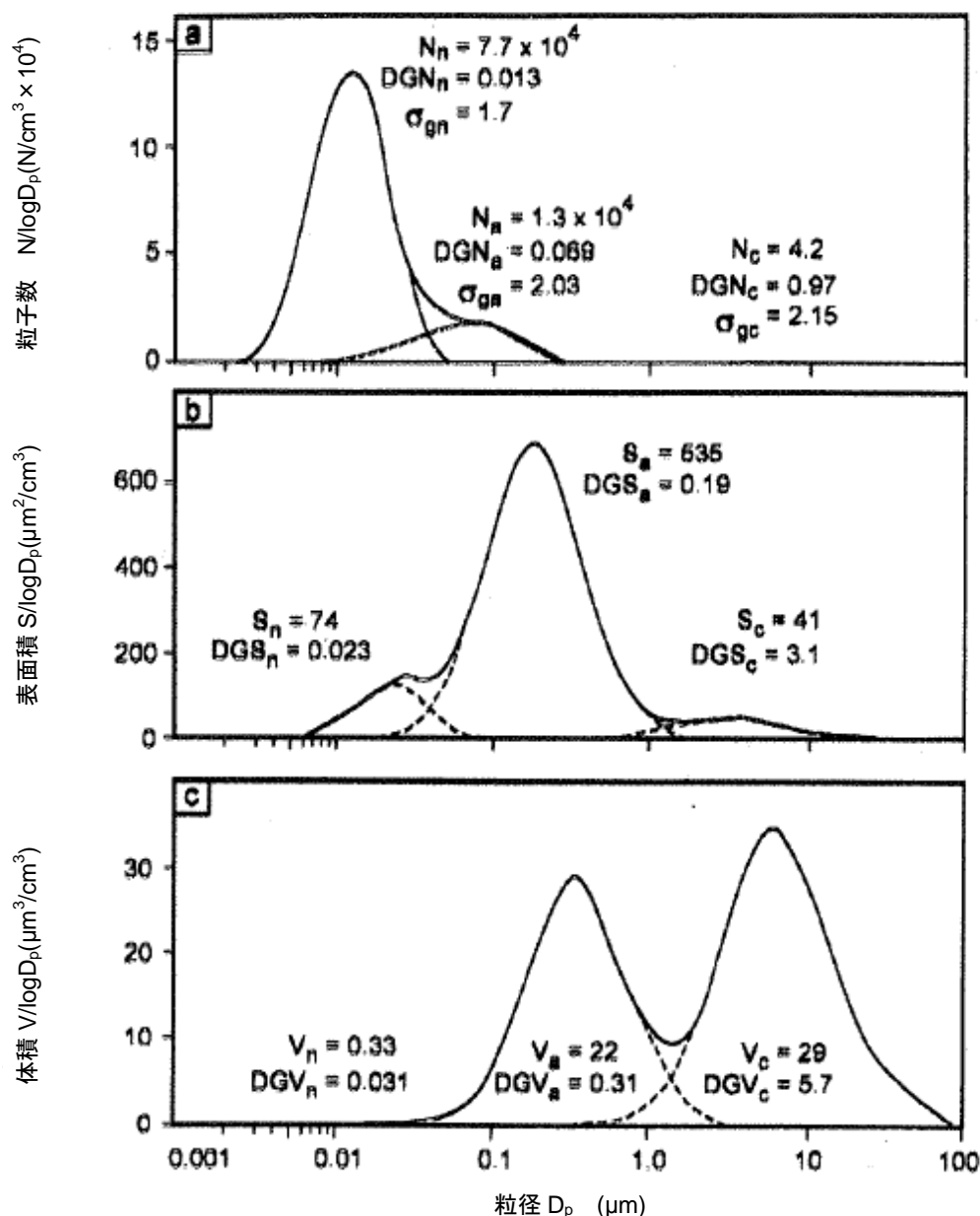


図 2.1.3 粒子状物質の粒子数・表面積濃度・体積（質量）濃度分布 (Whitby (1978))

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。

$\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ を対象とした調査であったこと、カットポイントを $2.5\mu\text{m}$ 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挙げられる。

2.1.3. 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の発生物質や生成過程の相違で複雑な形状を示している。例えば、ディーゼル排気粒子 (DEP) では粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微小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、球形に相当する粒径 (equivalent diameter) を適用する等、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る場合、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、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。

2.1.4. 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 $0.1\sim 10\text{g/cm}^3$ 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、動力的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。

2.1.5. 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 ($0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$) 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 $1\sim 3\mu\text{m}$ 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。

2.2. 化学組成

2.2.1. 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、土壌成分等がある。

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、破砕過程において生成され、粗大粒子領域である $5\sim 30\mu\text{m}$ 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、微小粒子領域である $0.015\sim 0.04\mu\text{m}$ にピークを持つ核形成モードがある。

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 2.1.2 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 2.2.1 に記す。

表 2.2.1 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	核形成 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） しぶきの蒸発 粉じんの浮遊 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、アンモニウム塩、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 等の化合物 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フライアッシュ 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、ブレーキパット、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

2.2.2. 無機成分

無機粒子の代表的なものとして、硫酸塩粒子、硝酸塩粒子が挙げられる。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領域に多く含まれる。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倍近く水に溶け易いので、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。

2.2.3. 炭素成分・有機成分

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されており、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挙げられる。

環境大気中炭素成分の代表的なものとして、EC、OCが挙げられる。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及び硫黄化合物から構成されている。

2.2.4. 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、空気動力学径のモード（最頻値）は 5~7 μm 程度であるが(独立行政法人 国立環境研究所 (2003))、日本でのモードは 3~5 μm 程度である(石坂(1991))。

2.3. 生成機構

2.3.1. 粒子形成機構

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 2.3.1)。

なお、粒子のエー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等が生ずる。

・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す、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 2.1.2 に示す 0.015~0.04 μm にピークを持つ核形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及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。

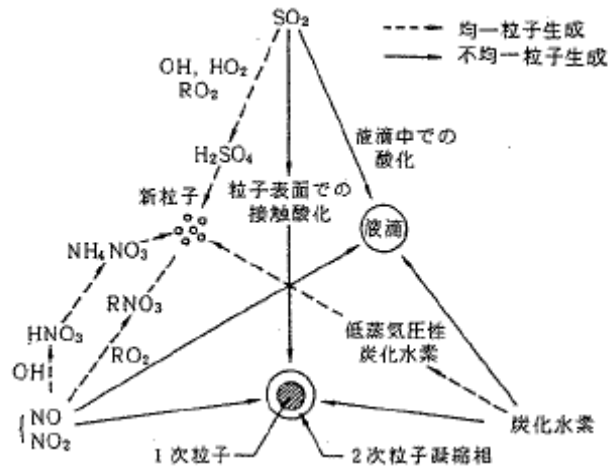


図 2.3.1 ガスから粒子への変換過程 (笠原(1992))

2.3.2. 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、物の破碎や研磨等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等の燃焼によって、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 2.3.2)。

一次粒子として、土壌起源粒子及び花粉等の自然起源粒子も挙げられる。物の破碎や研磨等により生じる粒子は、図 2.1.2 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。

排気微小粒子の生成

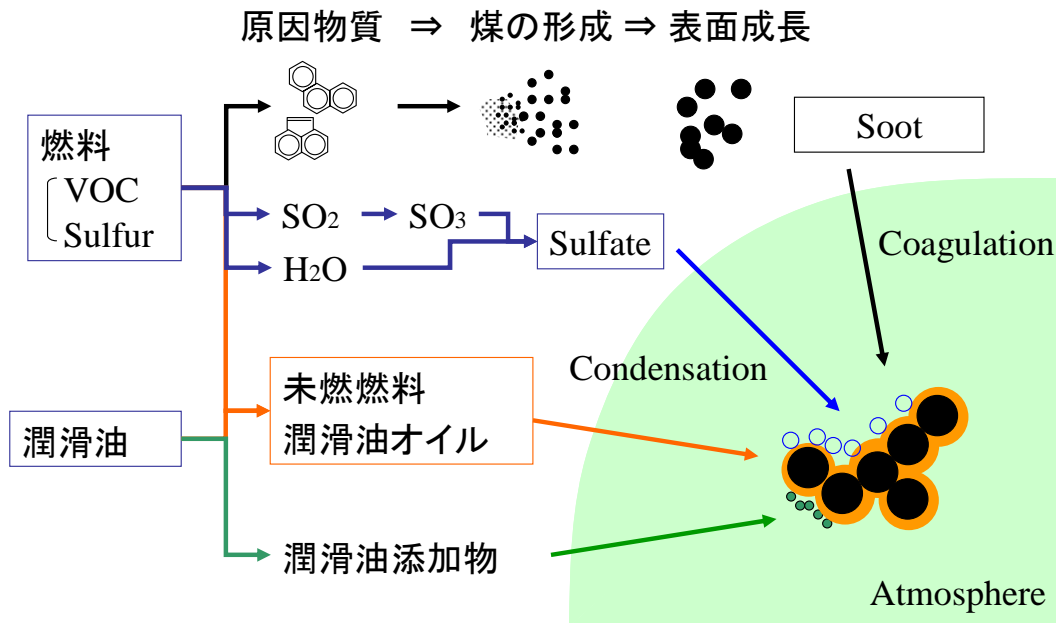


図 2.3.2 自動車から排出される微小粒子の生成

2.3.3. 二次粒子生成

二次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 SO₂ 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）、NH₃ 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、O₃ 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 等、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。

2.4. 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。

2.4.1. 拡散と移流

2.4.1.1. 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。

大気の運動や温度等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、大気の熱的成層に大きく依存する。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℃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、空気の混合が起り易くなり、この状態を不安定という。逆にこれより小さい場合は空気の混合が抑制され、安定という。このような静的な大気安定度（atmospheric stability 大気の垂直温度分布）によって、煙の拡散のパターンや混合の程度が異なる。

地上付近より、その上層で気温が高くなることがある。このような状態を気温逆転といい、逆転の生じている層を逆転層という。逆転層が発生すると大気汚染物質の拡散が抑制され、高濃度大気汚染の発生と持続をもたらす。生成機構として幾つかのメカニズムが知られているが、代表的なものとして、沈降性逆転と放射性（接地）逆転がある。

沈降性逆転は、太平洋高気圧や移動性高気圧の中で空気が乾燥断熱的に下降し昇温することにより、上空に気温の逆転が発生することにより生成する。一般に、地上付近には、乱流や日射による対流があるので、この空気塊は対流の盛んな低層までは達せず、最も低下しても地上から数百メートルの高度に止まる。沈降する空気は極めて安定な逆転層を形成し、この層より下層と、上層の空気の交換は極端に抑制される。

一方、放射性（接地）逆転は、地表面からの放射冷却により発生する。比較的、風が弱く、夜間晴天が続くと、地表面は放射により、温度が下がる。このため、地上から上空に向かって冷却が進み、逆転層が形成される。放射性逆転は地上からの高さ 300m程

度までに存在することが多く、接地逆転ともいう。この逆転は、晴天、弱風の夜間に、特に郊外において高い確率で発生する。時間変化を見ると、日没と共に、地表面からの放射で接地層から逆転が始まり、24 時頃まで、逆転層の厚さが増す。これより日の出まで逆転層の強さ（温度差）が増す。日の出と共に接地層から逆転が解消する。

大気粒子の環境大気中での挙動には気象条件と化学反応が大きな影響を及ぼす要因である。気象条件としては、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）等が大気粒子の移動・拡散及び混合に影響する。

大気粒子の立体分布に最も大きな影響を及ぼす気象因子は風速と大気安定度である。風速が弱ければ大気拡散能が小さいため、大気中に生成した一次生成大気粒子の濃度減衰は小さい。また、垂直方向の気温減衰率を大気安定度というが、垂直方向の標準的な気温減衰率より減衰が少ない安定な大気の場合もまた濃度の拡散減衰が小さい。特に逆転層が発生した時には、大気の拡散が抑制され大気汚染粒子濃度が高濃度となる。気温逆転とは、例えば、冬に弱風で晴天の夜間に地表面が放射冷却により冷やされて、地上付近の方が、それより上空に比べて気温が低くなるような現象である。このような気象条件が多く発生する年には、SPM 濃度が高くなる。

大気の上層が安定で下層が不安定になっている気象条件時には、煙源からの煙が不安定層で良く混合され、上層には安定層の蓋があるので、大気の拡散が抑制され、大気汚染濃度が高まる。この現象をフュミゲーション（燻し現象）という。空気が海岸から内陸に進入する時には、海上と陸上での表面粗度の違いにより、海岸から内陸方向に内部境界層が発達する。海岸付近の煙突から出た煙は、上空の安定層を、あまり拡散せずに流れ、内陸に運ばれるが、内部境界層の高度にぶつかると、急激に境界層内に混合・拡散し、地上での高濃度をもたらす。この層に、高煙突からの煙流がとりこまれ、混合により地上付近に達する現象を内部境界層フュミゲーションという。このような状況時には急激な大気粒子濃度の上昇が発生する場合がある。

2.4.1.2. 局地気象と大気汚染

局地風（local wind）とは、海陸の分布等、地形の影響、あるいはこれによって生じる熱的不均一性が原因となって生成する風である。海陸風（sea and land breeze）、山谷風が代表例として挙げられる。都市や市街地、道路の形状、及び熱的な特性によって発生する風も局地風的一种と考えられる。都市風、ヒートアイランド（heat island）へ吹き込む風、市街地風、沿道風等も局地風である。

最も代表的な局地風としては海陸風がある。陸地では気温の日変化が大きい海上では小さい。このことにより、日中は海から陸へ、夜間は陸から海に向かって吹く風が生じる。これが海陸風である。海陸風等の局地風が存在する場合には、風の進行に伴い弱風域や渦状の循環流が発生し、大気汚染の滞留をもたらす。海風や陸風が進行するに伴って風向の不連続が発生しゆっくり移動する場合が多い。この不連続線は海陸風前線と呼ばれる。海陸風前線の発生する場所で大気汚染濃度が高くなる。純粋な海陸風のスケ

ールは 20 km 程度であるが、これに、他の要因が重なり大規模海風が発生し、大気汚染物質が広域的に運ばれる。日本の場合は、風向が日中と夜間で反対になる現象はかなり内陸にまでおよぶ。この原因として山岳地域の存在が挙げられる。例えば、関東地域の場合には長野県の松本盆地に発生する熱的な低気圧部に海からの風が吸い込まれ、200km 以上に亘る海風が発生する。これを大規模海風と呼ぶ。この大規模海風の影響で微小粒子は内陸深くまで輸送される。

ヒートアイランド現象もまた、大気汚染に重要な影響を及ぼす局地気象である。都市の気温がその周辺よりも高いことは昔から知られていた。夏季の大気汚染への悪影響が懸念されている。夏季のヒートアイランドと大気汚染については、弱風の発生と、大気汚染物質拡散の抑制、海風の進入の阻止と空気の対流・滞留、低気圧部への汚染物質の取り込み、大気汚染発生の促進、海陸風の強さを弱める等の働きがあると考えられる。

2.4.2. 沈着

大気粒子の除去過程には、①降雨や降雪等による除去、②拡散や泳動、慣性衝突等による除去、③重力沈降による除去等が挙げられる。①の降水による除去を湿性沈着、②、③の過程を乾性沈着と呼ぶ。化学的、物理的に反応・変質した粒子はこれら湿性と乾性の沈着により、環境大気中から除去され消失する（図 2.4.1）。

降雨等の湿性沈着は、粒子が降水に取り込まれて大気から除去される過程であり、地表面の性状による影響をほとんど受けないが、乾性沈着の場合には粒子が地表面と接触してそこに捕捉される過程であることから、沈着面の種類や性状に依存し、さらには粒子の大きさや風速、大気の乱れ等の気象条件の影響を受ける。

発生源近傍では、沈着・除去過程の中でも乾性沈着の比率が大きく、発生源から離れるに従って、湿性沈着の比率が高まるのが一般的である。

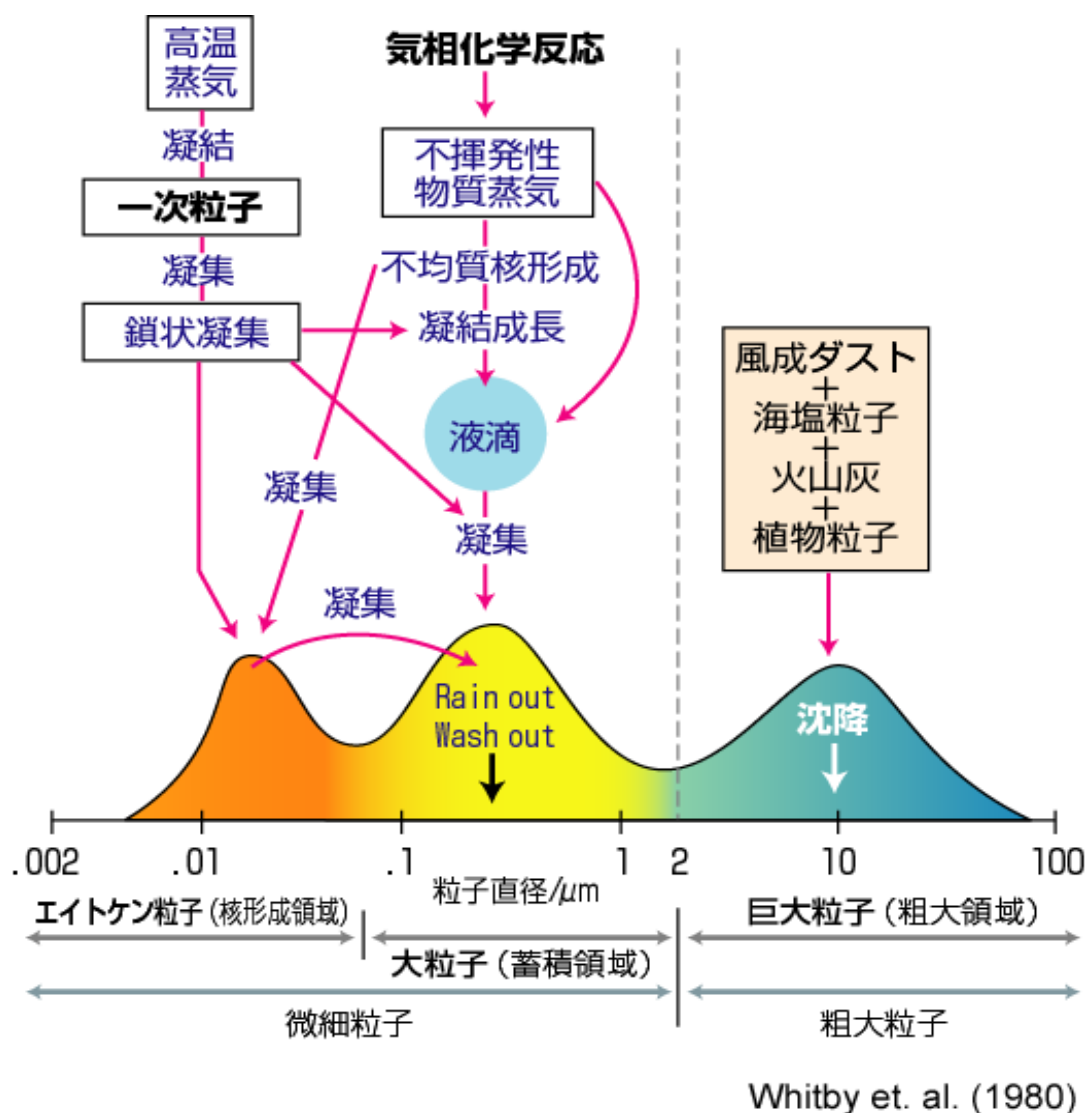


図 2.4.1 粒子状物質の大気中からの除去

2.4.3. 滞留

大気粒子の大気での滞在時間には、気象条件と高さが大きく影響する。大気粒子が地表付近にある場合は乾性沈着により、降水がある場合は湿性沈着により大気中から除去される比率が高まる。対流圏での大気粒子の寿命は 4~5 日から一週間程度であると言われているが、成層圏では、一週間以上にわたり存在する事もある。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、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、自然や人間に様々な影響を及ぼすと考えられる。

2.4.4. その他

微小粒子は大気中での滞留時間が長いので、様々なスケールの気象影響を受ける。すなわち、総観規模 (Synoptic scale meteorology、地球規模、大陸規模)、領域規模 (Regional scale meteorology)、都市規模 (Urban scale meteorology、都市スケール)、局所規模 (Local scale meteorology、沿道や煙突周辺等) の気象学が大気汚染気象学 (Air

pollution meteorology) の全分野を構成する。地球の空気の流れは、赤道低圧帯における強い上昇気流と成層圏への流れ、成層圏から対流圏への空気の動き（春季における O₃ の下降、Stratospheric folding）、低気圧や寒冷前線に伴う地上からの輸送（黄砂現象）、熱帯低気圧、局所的な熱低気圧、温帯低気圧、移動性高気圧等に伴う空気の流れ、等があり、微小粒子は、広域的には、この空気の流れの中で、輸送される。

気象現象には竜巻のような時間的・空間的スケールの小さなものからブロッキング高気圧のように大規模かつ長期にわたる現象まで様々なスケールの現象がある。このうち空間的スケールが数 10 k m から数千 k m の現象は中規模現象と呼ばれており、数日から 1 週間程度継続する。梅雨前線に伴う低気圧や台風等がこれに該当する。こうした中規模現象の影響を考えれば 2 週間程度以上の継続した測定が必要であると言える。

2.5. 発生源

2.5.1. 粒子状物質の発生源

発生源の情報は、地域における微小粒子状物質の発生実態を把握できるとともに、微小粒子状物質の汚染構造を解析する上での基礎資料となるため、整理する必要がある。実質的には、シミュレーションモデルの構築作業を通じてインプット情報の確認と個別情報の精度を高めることが必要である。

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、土壌起源、海塩粒子等がある（図 2.5.1）。

また、農耕や遊牧に起因するもののほか、砂漠化した地域からの土壌飛散や森林火災等のように、人為起源か自然起源か区別の難しい場合もある。さらに、都市地域において見られるようなコンクリート構造物からの飛散、自動車走行に伴うタイヤ摩耗や道路堆積物の飛散、農耕地域で見られる野焼き等、発生量の把握が難しい発生源も数多く存在する。

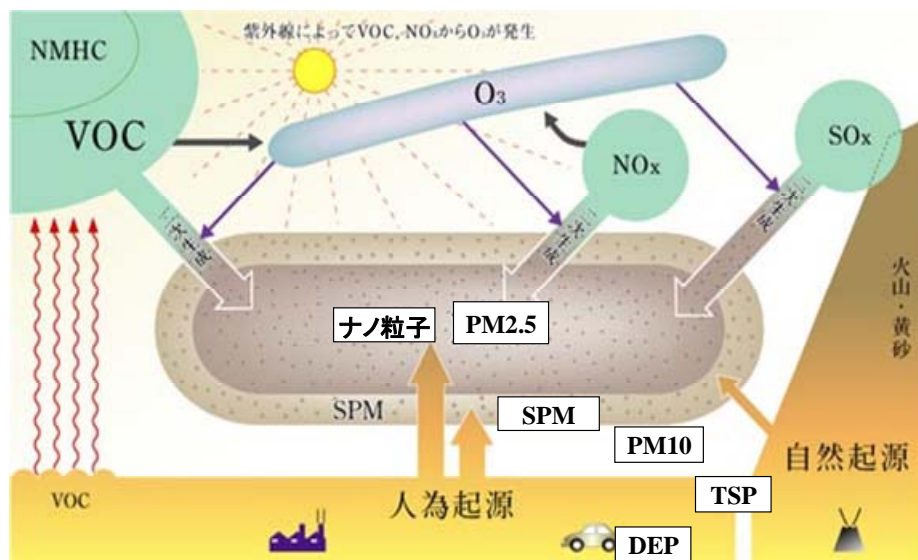


図 2.5.1 粒子状物質の発生源

2.5.2. 人為起源

2.5.2.1. 固定発生源

固定発生源としては、ボイラー、焼却炉等のばい煙を発生する施設や、コークス炉、鉍物の堆積場等の粉じんを発生する施設等が挙げられる。その他、個々の発生源を特定することが困難である、一般家庭、小型ボイラー等が挙げられる。

発生源の把握のためには、環境省による大気汚染物質排出量総合調査等を用いて、必要な情報を整理する必要がある。整理すべき基礎的情報を下記に示す。

- ① 発生源の種類（ばい煙発生施設、一般粉じん発生施設等）
- ② 煙突の高さ及び位置
- ③ 排出量
- ④ 使用燃料
- ⑤ 処理装置の有無 等

排出量を算出するには、ばい煙発生施設の主要な施設（ボイラー、焼却炉等）について、施設規模ごと、使用燃料ごとに微小粒子状物質の排出係数を文献調査等により導出し、その排出係数ごとに施設数を乗ずることにより行う。

2.5.2.2. 移動発生源

移動発生源としては、自動車、船舶、航空機等が挙げられる。

発生源情報を把握するためには、国土交通省等による統計調査及び地方自治体に対するアンケート結果を活用し、発生源の種類（例 自動車：約 8 種類、船舶：約 7 種類、航空機：4 種類）ごとに、必要な情報を整理する必要がある。整理すべき基礎的情報を下記に示す。

- ① 発生源ごとの排出係数
- ② 使用燃料
- ③ 道路座標、交通量
- ④ 港湾位置、入港隻数
- ⑤ 空港位置、航空機発着回数 等

2.5.3. 自然起源

自然発生源としては、土壌粒子、海塩粒子、火山噴煙等が挙げられる。特に、四方を海に囲まれた我が国では、海岸線に沿って都市が発達していることから、季節特有の風系により飛散する海塩粒子の影響を多分に受けていることから注意が必要である。

2.5.4. 越境移流

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等の乾燥、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。黄砂と一般に呼ばれる現象は、このような鉱物・土壌粒子が大気中に多量に巻き上げられ、徐々に下降する現象を指し、そのような鉱物・土壌粒子そのものを黄砂と呼ぶこともある。

大気中微小粒子状物質濃度に及ぼす黄砂の寄与は SPM に及ぼす影響に比べて相対的に小さいが、黄砂構成粒子の粒径は黄砂発生地域からの距離により異なり、輸送距離が長い場合には微小粒子の比率が大きいケースもある。

また、黄砂が大気境界層内を輸送される場合が多く、この場合には黄砂に大気汚染物質が付着する。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。その他、大気汚染物質（SO_x、CO、光化学オキシダント）が輸送されて来る場合もある点にも留意が必要である。

2.6. 環境動態

大気粒子の環境動態は、時間的にも空間的にも広い範囲に及んでおり、時間的には、数分から 100 年以上のオーダー、空間的には数 m から地球全体の規模を含む。環境動態には、発生源の分布と強さ、気象条件、化学反応条件が複合的に影響を及ぼす。

2.6.1. 日内変化

大気微小粒子の時間・空間変化には発生源条件、気象条件、化学反応条件が同程度に影響を及ぼす。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、沿道大気汚染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。この時間帯においては一次大気汚染物質の寄与が大きい。早朝や夕方には、接地逆転層や凧等の大気が拡散しにくい安定な気象条件が発生する事も濃度を上昇させる要因となる。

一方、日中には、混合層が発達し、日射量が強くなり、気温も上昇するので、光化学反応が起こり、二次生成微小粒子が発生する。特に夏季には、この影響が大きい。

粒子状物質は、他の大気汚染物質（SO₂、NO₂、CO、光化学オキシダント）とは異なり、単独の化学物質ではなく混合物であるが、朝夕と日中では、その内容が異なる。

2.6.2. 週内変化

平均的には大気微小粒子濃度は平日の方が高い。平日と祝祭日における発生源の構成や強さには大きな違いがあり、この事が大気環境濃度に影響を及ぼす。一般に祝祭日においては、生産活動が低下するので、大型車の走行が少なくなり、このため沿道大気汚染濃度は低減する。

一方、光化学オキシダント濃度は都市域において週末に高くなる事があり、ウィークエンドオゾンと呼ばれている。これには、光化学 O₃ の生成と消滅のバランスや原因物質である炭化水素と NO_x の比率、原因物質の地域的な分布等、複雑な要因が関係しており、都市によって現れ方が異なる。また同じ都市でも地域によっても違いがある。（神成 2007）

2.6.3. 季節間変化

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（地上数十 m から 2~300m 程度）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（地上 2~4km 程度）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。この為、冬季には接地層付近に存在する炭素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無機粒子が多いのに対し、夏季には有機粒子が多く存在する。有機粒子の中に占める二次粒子の比率は特に夏季に高くなり、最大で 70% に達する。最近の季節変化の特徴としては、冬季の高濃度の出現が少なくなって来た事や、夏季における有機粒子の比率が相対的に増加している事が上げられる。

一方、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。黄砂飛来時には微小粒子濃度の上昇も認められる。

2.6.4. 経年変化

経年変化には、気象条件と発生源条件が影響を及ぼす。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為であった。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、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、ダイオキシン対策特別措置法による対策等が効果を上げたと考えられる。

2.6.5. 統計的特性

日本においては微小粒子に関する統計的なデータは不十分であるが、SPMに関しては、平均値と頻度分布の解析が行われている(神成と若松(2004))。解析結果によれば、高濃度の低下傾向よりも、平均値の低下傾向の比率が小さい。この事は平均値と2%除外値の関係が経年的に変化して来ている事を示している。

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。

2.7. 大気中濃度測定方法

2.7.1. 概要

現在、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 時間ごとの測定が可能な β 線吸収法、光散乱法及び圧電天秤法が環境基準を評価する自動測定法として定められている。しかし、これら自動測定機の較正や試験はフィルタ法による測定との並行試験によって行われている。また、米国において定められている PM_{2.5} 環境基準は、フィルタ法による測定を標準測定法 (FRM) として日平均値及び年平均値が定められており、フィルタ捕集による質量測定法は質量濃度測定方法の基本となる測定方法であると考えられる。

一方、PM_{2.5} の測定においても現行の 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が有用であるが、米国ではこれまでのところ、FRM 及び FRM と同等の性能を有するとされる連邦等価法 (FEM) に認定された自動測定機はないことから、諸外国において、PM_{2.5} の各種自動測定機の開発や改良が活発に行われている状況にある。

なお、大気環境中の PM_{2.5} 濃度に関して調査を行う場合の参考として活用されることを目的として、平成 12 年に大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 質量濃度測定マニュアル(環境庁(2000))が作成されている。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(環境省(2007))が作成され、併せて成分測定マニュアル(環境省(2007))も作成されたところである。

2.7.2. 粒径別測定方法

大気粉じんは、さまざまな発生源から生じ、広範な形態学的、化学的、物理的、熱学的な性質を持っている。大気粉じん中には、無機イオン、金属化合物、炭素元素、有機化合物、地殻化合物等、様々な起源の粒子が存在する。そのような粒子群は、空気動力学径に従いサイクロンやインパクタによって分離測定・捕集される。

米国では、PM₁₀、PM_{2.5} のそれぞれの分離径を対象としたモニタリングが実施されている。PM₁₀ を測定するための FRM (Code of Federal Regulations (2001b)、Code of Federal Regulations (2001a)) では、粒子を透過効率 50%、空気動力学径(Da)10±0.5 μ m で慣性作用を利用して分離することがサンプラの規格として定義されている(図 2.7.1)。

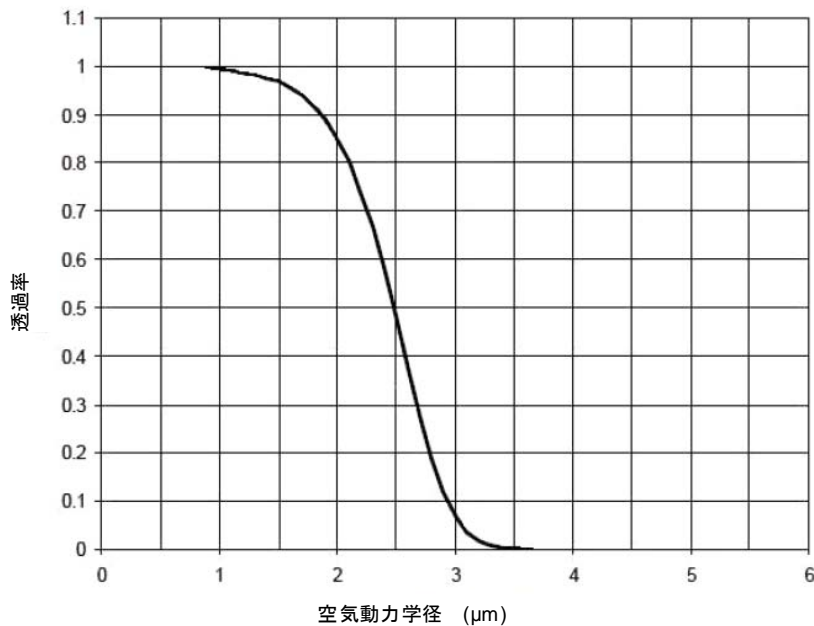


図 2.7.1 PM_{2.5}分粒装置の透過率特性
 米国 FRM WINS (Well Impactor Ninety-Six) インパクトタ
 (U.S.EPA (2000)より引用和訳)

機器メーカーは、複数による 24 時間の並行フィールドテストで、大気中濃度が 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の場合、測定値間のばらつきが $\pm 5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以内に入ること、80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える場合はそのばらつきは平均値の 7%以内におさまることを実証するよう規定されている。一方、PM_{2.5}を測定するための FRM サンプラは、大気吸引口のあとに PM₁₀と PM_{2.5}のインパクトタを直列にして FRM 本体につないだ導入部と粒子収集効率が 99.7%以上の 47mm ポリテトラフルオロエチレン(以降「PTFE」(Poly-TetraFluoroEthylene)と表記)製フィルタ捕集部から成る。サンプリングの持続時間は 24 時間で、その間の捕集試料の温度と周辺気温との差は 5 $^{\circ}\text{C}$ 以内とされている。試料を採取した後、試料は温度 20~23 $^{\circ}\text{C}$ ($\pm 2^{\circ}\text{C}$)、相対湿度 30~40%($\pm 5\%$)の範囲で 24 時間エイジングを行う。フィルタの質量測定は、同じ温度と相対湿度の条件下で行うこととされている。周辺相対湿度 30%以下で行われたサンプリングについては、秤量において、相対湿度 20%まで許容されている(Code of Federal Regulations (2001b))。

我が国では、大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定暫定マニュアル(環境省(2007))の中で、その捕集方法が記述されている。その中で、試料大気の導入口、分粒器、大気導入管、デニューダ、フィルタ保持部、流量制御部、吸引ポンプ、表示記録部及び温度計部等が定められている(図 2.7.2、図 2.7.3、図 2.7.4)。特に分粒器は、サイクロン式、バーチャルインパクトタ式またはオイル無しタイプのインパクトタ式で、米国 EPA の FRM (WINS インパクトター式による)で定めた分級特性と同等の性能をもつものと規定されている。大

気流量については、世界的動向に対応し実流量とされている。従来、 20°C 、1気圧換算方式を用いていたため、過去のデータとの比較においては換算が可能となるよう、気象成分も同時に記録しておくことが望ましい。秤量条件は、 $21.5^{\circ}\text{C}\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $50\pm 5\%$ と規定されている。湿度に関する検証実験では、35%から 50%へ湿度を上げた場合、最大で $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の質量変化が生じるとの結果が得られている。近年は、吸湿性、潮解性を有する二次粒子の占める割合が相対的に高くなっており、湿度変化が $\text{PM}_{2.5}$ の質量濃度に及ぼす影響が大きくなっている。米国における FRM では、それらの湿度影響を排除するために、温度 $21.5\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $35\pm 5\%$ と規定されている。EU では、温度 $20^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $50\pm 5\%$ であるが、相対湿度を米国基準に移行する動きも見られる。

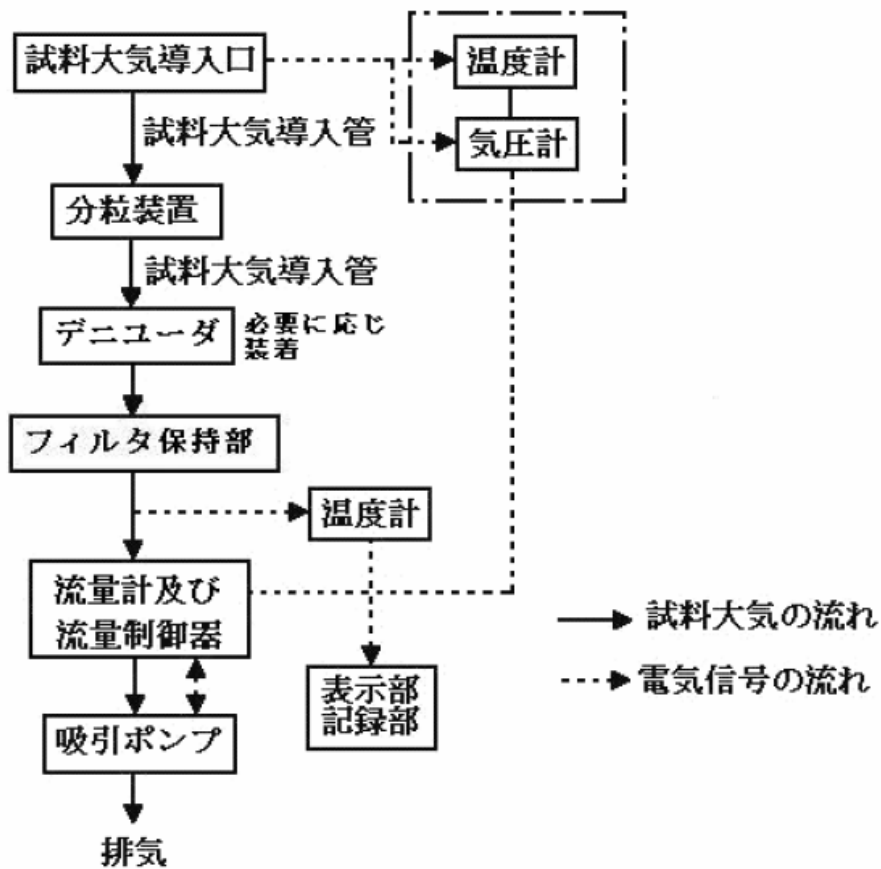


図 2.7.2 フィルタ法による採取装置の基本構成(環境省 (2007))

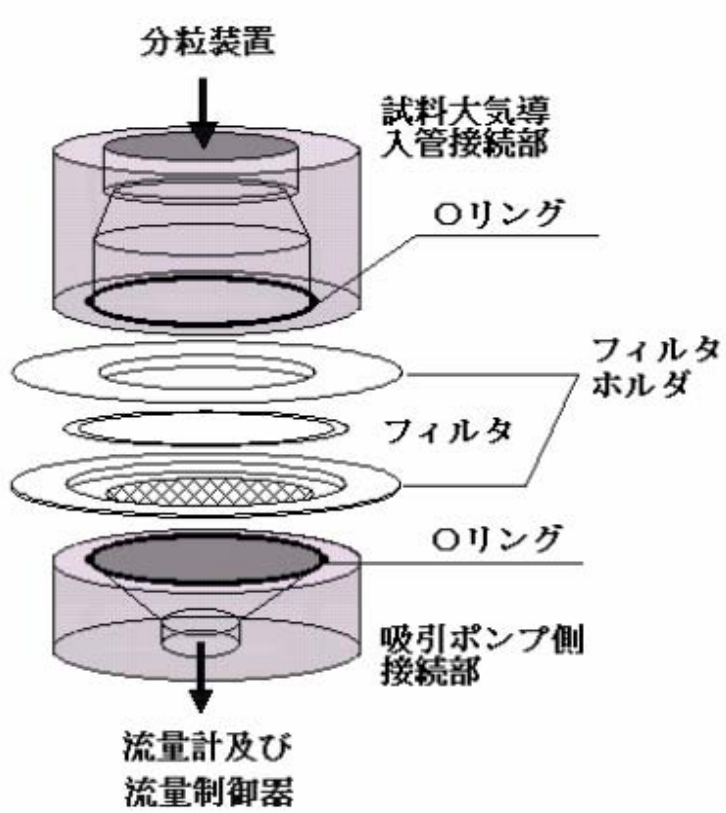


図 2.7.3 フィルタ保持部の図解(環境省 (2007))