

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 二次生成粒子の挙動に関する文献調査結果 (概要)

1. 概要

PM_{2.5} 削減対策の検討のためには、二次生成粒子の実態解明が欠かせないことから、環境省が平成 25 年 12 月に取りまとめた「PM_{2.5}に関する総合的な取組 (政策パッケージ)」においても、二次生成機構の解明が、取組の基盤となる事業として位置づけられている。

二次生成粒子については、2008 年に実施された東京都や JATOP¹による PM_{2.5} 調査研究等においても、PM_{2.5} の 60%以上を占めることが報告されており、今後の PM_{2.5} 対策を検討するためには、いまだに十分に解明されたとは言えない二次粒子の均一系ならびに不均一系生成機構を含めた挙動解明が不可欠である。特に、二次生成粒子のうち有機成分である二次有機エアロゾル (SOA) について、大気中には前駆物質となりうる人為起源ならびに自然起源の揮発性有機化合物 (VOC) が数百種類以上存在し、さらに未解明な部分の多い半揮発性有機化合物 (SVOC) もそれに加わっている。このため、SOA の起源や生成機構は極めて複雑である。また、無機成分由来の二次粒子についても硝酸塩や硫酸塩の観測値が季節によっては、シミュレーション結果と乖離している等の課題がある。

本調査では、これらの課題を解明するため、国内外における二次生成粒子ならびに生成機構に関する調査研究について、主に 2000 年以降の国内外の研究論文等のべ 369 報から最新の知見を広く収集し、(1) 二次生成粒子の生成機構・動態解明のためのフィールド観測、(2) レセプターモデルによる発生源の推計、(3) チャンバー実験と燃焼排気計測、(4) 化学輸送モデルの 4 項目に分類して整理した。

2. 調査結果

(1) 二次生成粒子の生成機構・動態解明のためのフィールド観測

<フィルタ法 (オフライン法) による観測>

都市部の人為起源 (移動発生源、固定発生源) から直接放出される一次有機エアロゾル (POA) や、気体として放出された後に粒子化する SOA の動態調査のために、国内外においてフィールド観測が行われている。

本調査では、二次生成粒子の生成機構や動態を解明するためのフィールド観測事例の中から、まず PM_{2.5} 捕集のオフライン法としてのフィルタ捕集方法を整理し、これらの方法により採取した試料について人為起源由来 SOA (ASOA)、バイオマス燃焼由来 SOA、植物由来 SOA、およびそれ以外の発生源由来の SOA に分類して、知見の収集を行った。

都市部の移動発生源、固定発生源に由来する POA、SOA の動態調査が多くなされている。その中で、ソウルにおける観測において多環芳香族炭化水素 (PAHs) から誘導される SOA 濃度が夏よりも冬に高くなることを見出されている。これは、冬季における一次排出の増加に加えて、ガス・粒子分配を示す SOA が冬季の低温によりガス・粒子分配が粒子側に偏ったためであるとしている

¹ JATOP (Japan Auto-Oil Program) : 経済産業省の支援を受け、一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施しているプログラム。高精度な大気質推計モデルの開発を実施。

が、冬季でも光化学反応が無視しえないことを示している。

焼き畑、森林火災などのバイオマス燃焼は、SOA の主要な発生源の一つであり、バイオマス燃焼に伴い発生する一次、二次有機エアロゾル及びそのトレーサーとの関係から二次有機エアロゾルの動態が調べられている。一次粒子であるレボグルコサンに対する二次粒子コハク酸の相対濃度の増加は、バイオマス燃焼により発生した煙プルームが輸送される過程で、SOA を生成していることを示している。

自然由来の植物起源 VOC (BVOC) であるイソプレン、テルペン等からの SOA トレーサーの分析により、多くの地域で BVOC 由来の SOA の明確な存在が明らかにされつつある。また、エアロゾルの酸性度の増加は BVOC 由来の SOA 生成量を増加させることが指摘されており、この結果は SOA 生成に対する不均一反応の重要な寄与を示唆している。また、有機マーカーの寿命と変質についての物理的、化学的特性も研究されており、半揮発性の有機マーカーを発生源解析に用いる場合には、ガス粒子分配と化学反応の両方を考慮すべきであるとの指摘もなされている。

<エアロゾル質量分析計等によるオンライン観測>

挙動解明のために重要となる高時間分解能の観測手法としてエアロゾル質量分析計 (AMS) などのオンライン観測についても、新たな技術の開発がなされており、今後さらに動態解明が進むことが期待される。

AMS は燃焼発生源やチャンバーでの SOA 生成などに加え、大気環境での適用例も大幅に増えてきており、有機エアロゾル (OA) の起源寄与解析に関して、都市郊外で観測した OA に対し、OC/BC トレーサー法、正値行列因子分解 (PMF) 法、化学質量収支 (CMB) 法による解析で良く一致した結果が得られ、新しい知見を次々と提供している。また、AMS とサーモデニューダ²による OA の大気中での寿命と関連して重要な揮発性の測定や、エイジングによる POA の酸化・質量の増加についてまとめられている。さらに、揮発性成分だけでなくススを測定できる Soot Particle-AMS も開発され、大気観測などに適用されはじめている。

AMS 以外の手法によるオンライン測定としては、オンライン加熱脱着ガスクロマトグラフ質量分析計 (TD-GC/MS) 法、Thermal Desorption Aerosol Gas Chromatography (TAG) やエアロゾル飛行時間型質量分析計 (ATOFMS) が二次有機エアロゾルの動態観測に利用されている。TD-GC/MS 法は、大気粒子を一旦捕集した後、自動で加熱脱着し、粒子中の個別の有機成分の濃度を 1 時間程度の時間分解能で連続的に定量する手法である。ATOFMS は AMS の場合に比べ、強いイオン化法 (レーザーを使用) を適用することで、元素組成を測定できるという特長を有するが、化合物の情報は失われやすい。粒子液化捕集装置 (PILS) は、大気粒子を溶液中に自動で連続的に取り込む装置であり、2 台の PILS を用いて、粒子相の化学反応やガス成分の取り込みに影響を及ぼす重要な因子である粒子の液相 pH (水素イオン指数) を求める方法も報告されている。

(2) レセプターモデル

² サーモデニューダ：試料中の揮発性成分を分離して評価するために試料大気導入管を加熱させる装置

観測結果から発生源に特徴的な指標成分を見出し、その結果に統計的な計算を適用して発生源寄与割合を推計するレセプターモデルによる研究も多く行われている。

それらの研究事例の中から、分子マーカーを利用して二次有機エアロゾルの起源推定をしている事例に焦点をあてて知見を収集した。

観測結果から OA の発生源寄与解析を目的としたレセプターモデルによる研究では、モデルへの分子マーカーの投入により従来法よりも明確な発生源の割り当てが可能になったとの報告が多くなされている。特に、SOA の発生源寄与について知見が得られるようになったことは、OA の動態解明に貢献する重要な成果である。BSOA については多数の分子マーカー成分の発見により、異なる前駆体ガスへの寄与の割り当てが可能になってきているが、その一方で ASOA の発生源割り当てに関しては今のところトルエン由来の分子マーカーに限定されている。現状では、個々の発生源対策に結びつけられる知見が十分ではないため、今後、個別の VOC を前駆体とする ASOA の生成メカニズムとともに分子マーカーに関する調査研究、および前駆体である VOC の発生源に関して更なる知見の集積が必要である。

また、レセプターモデルの代表例である CMB 法および PMF 法を用いた研究事例についてもレビューを行った。多くの研究により人為起源への対策の重要性が示されているが、生物起源の影響も正確に捉えていくことが不可欠である。

なお、レセプターモデルは多岐にわたる OA の発生源を同定し、寄与を定量できるパワフルなツールであるが、個別の推定結果については用いる解析手法の特徴や限界を理解したうえで取り扱うことが重要である。また、フォワードモデルも含めた複数の解析手法による結果を相互に比較し、信頼性を保証していくことが必要である。

(3) チャンバー実験と燃焼排気計測

SOA の動態を解明するため、研究室内での基礎的な研究（チャンバー実験等）が行われ、これまで説明できなかった現象についても解明が進みつつある。

個別の VOC からの SOA 生成収率³がチャンバー実験によって調べられてきているが、得られた情報を積み上げて予測される SOA 濃度は実際の観測結果よりも低く、その違いが何かを解明することが近年課題となっている。一方、自動車やバイオマス燃焼などの燃焼排気からの SOA 生成を実験で調べることによって排出セクターごとの SOA 生成能を評価し、直接対策に役立てようとする取り組みもある。また燃焼排気からの SOA 生成と関連して、高温の排ガスが冷却されることによって発生する凝縮性粒子の問題もある。

本調査では、主にラボ実験や発生源の測定による研究についてレビューしており、個別の VOC のチャンバー実験、燃焼排気のチャンバー実験、および凝縮性粒子の問題に分けて整理した。

<個別 VOC からの二次粒子生成>

SOA 生成の基本的な考え方としてガス粒子吸収分配モデルが重要である。一方で野外の含酸素有

³ SOA 生成収率 : 反応した VOC の質量濃度に対する、生成した SOA の質量濃度の比

機エアロゾル (OOA) はチャンバー実験で生成した SOA に比べて酸化が進んでおり、その違いは
大気中で進むエイジングのためと考えられるようになった。エイジングは 10 日程度の時間スケールで進む現象であるため、直接的に長時間のチャンバー実験を行って調べている例もあるが、新たな実験手法や反応装置の導入が盛んになっている。また、イソプレンや中揮発性有機化合物 (IVOC) のようにこれまで SOA を生成しないと考えられていた化合物も SOA を生成することが分かってきた。分子レベルの SOA の化学組成の知見も集積されつつある。また、水溶液相の反応については古典的な水溶液による方法、加湿したフローセルやバッチセルによる方法などがある。

<発生源からの二次粒子生成>

光化学スモッグチャンバー実験を用いた発生源ごとの SOA 生成の実態に関する情報が整理されているが、発生源排気からの SOA 生成は、複数の前駆物質から構成されるため、SOA としての有力な指標物質を検索することは困難である。このため、今後の研究の方向は、代表的な前駆物質、あるいは化学輸送モデルで採用されているカテゴリごとに分け (ランピング)、スモッグチャンバー実験において生成した SOA を VBS モデル⁴の情報として整理する、もしくは指標物質の情報を整理し、大気環境における評価や発生源解析へ展開していくものと推察される。

SOA の生成量について、自動車、蒸発ガス、野焼きなど、限られた発生源からの燃料あたりの排出量として情報が整備され始めている。現時点では、これらの情報だけでは二次粒子に対する発生源の寄与度を十分に議論できる段階に無い。より正確で中立的な評価を行うためには、植物起源からの SOA 生成、人為起源と植物起源の共存による SOA 生成影響を含めて、多くの科学的な知見を集積させていく必要がある。

<凝縮性ダストを含めた排出量の評価>

発生源施設からの排出量の見積もりは実際の大气状態での希釈を考えないと、その後の粒子ーガスの排出量の見積もりを誤る危険性がある。ISO では希釈率 20 倍以上、滞留時間 10 秒を規定しているが、それは実際の大气への放出よりはかなり低い希釈率であり、その結果を評価に使う場合には注意が必要かもしれない。凝縮性ダストを含めた煙源からの排出量を精度よく測定することは、シミュレーションモデルの精緻化のためにも重要である。さらにインベントリや粒子の化学組成の情報を体系的に蓄積する体制や、更新するしくみが早期に構築されることが望まれる。

(4) 化学輸送モデル

<二次有機エアロゾルモデルの開発・改良状況>

上記のような基礎的な研究により蓄積した知見から PM_{2.5}濃度をモデル計算により再現または予測する手法については、1990 年代に収率モデルが開発され、広く活用されてきたが、2000 年代以降に室内実験やフィールド観測で様々な知見が得られるに伴い、新たな二次有機エアロゾルモデル

⁴ VBS (Volatility Basis-Set, 揮発性基底関数)モデル: 有機物の揮発性を基底関数としたモデル。従来の 2 生成物モデルと異なり大気中でおこる有機物の揮発や酸化等の挙動を取り扱うことができる。

(SOA モデル) が開発されてきた。

さらに 2006 年に開発された VBS モデルは、POA の揮発や SVOC・IVOC の直接排出・エイジング反応を統合的に計算することができ、近年多くの大気シミュレーションモデルに導入されてきた。SVOC・IVOC の直接排出とエイジング反応の SOA 生成への寄与は大きいと見積もられており、今後ますます VBS モデルの利用は広がると考えられる。一方で、VBS モデルの入力データ（例えば SVOC・IVOC の発生源プロファイル）や物理化学変数（例えばエイジングの反応係数）などに、まだ大きな不確実性が残されていることに留意する必要がある。

＜二次有機エアロゾル (SOA) を含む 3 次元化学輸送モデルの実大気への適用＞

SOA に対する人為起源と生物起源の寄与は、対象とするスケールによって異なる。全球や北米の広域では、人為起源の寄与は小さく、生物起源を重要とする研究が多い。一方、メキシコや中国の都市部では、人為起源の重要性が指摘されている。日本においても、後者と同様に、人為起源の方がより重要であることが示唆されている。したがって、日本国内の SOA 濃度の過小評価を改善するためには、人為起源の SOA 生成の精度を高めることが求められる。そのためには、実態把握とモデルの検証を充実させることが必要である。

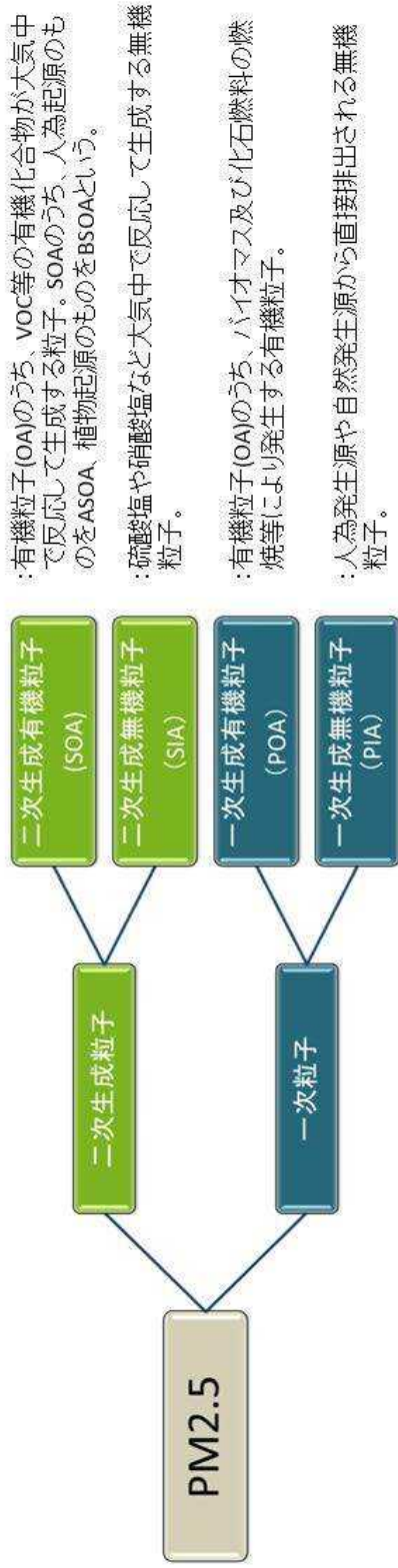
ここまでに示した様々な SOA モデルの検証において、有機トレーサー、揮発性分布、O:C 比 などの実測値が今後も重要な役割を果たすと考えられる。これらの研究は欧米が先行しているが、今後、わが国においても、OA 濃度のみでなく、様々な OA の物理化学特性と合わせて SOA モデルを検証していく必要があるだろう。また、今後は、排出量インベントリの中で、一貫性のない手法で計測された VOC と POA の排出量を個別に整備するのではなく、統一的なデータの扱いや整備が求められる。

平成 25 年度微小粒子状物質(PM_{2.5})二次生成粒子の挙動解明に関する文献調査検討会
名簿

氏名	所属
飯島 明宏	公立大学法人高崎経済大学 地域政策学部地域づくり学科 准教授
坂本 和彦 (座長)	埼玉県環境科学国際センター 総長
佐藤 圭	独立行政法人 国立環境研究所 地域環境研究センター 広域大気環境研究室 主任研究員
茶谷 聡	株式会社 豊田中央研究所 BR 社会システム研究部 環境・エネルギー研究室 研究員
萩野 浩之	一般財団法人 日本自動車研究所 エネルギー・環境研究部 環境評価グループ 研究員
伏見 暁洋	独立行政法人 国立環境研究所 環境計測研究センター有機計測研究室 主任研究員
森野 悠	独立行政法人 国立環境研究所 地域環境研究センター 大気環境モデリング研究室 主任研究員
米持 真一	埼玉県環境科学国際センター 大気環境担当 専門研究員
萩野 景規 (オブザーバー) (敬称略)	岡山大学大学院 医歯薬学総合研究科 教授

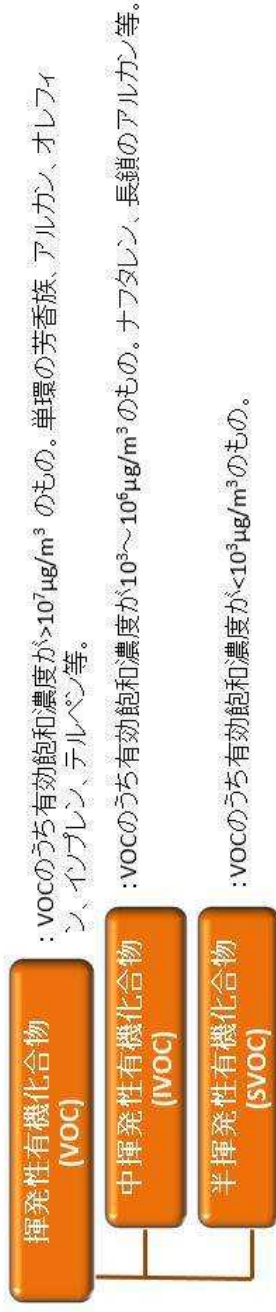
(参考) PM2.5及びVOCの分類

■PM2.5の分類



■VOCの分類

<揮発性の程度による分類>



<発生源による分類>

