

首都圏地域における粒子状物質の挙動と 原因物質排出量抑制効果に関する研究

学位論文内容の要旨

わが国では 1978 年に、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子状物質を対象とした環境基準が設けられ大気中濃度の監視が行われている。近年、より小さい微小粒子がその強い健康影響から関心を集めており、新たな環境基準の導入に向けた検討が進められている。微小粒子は、無機炭素、SIA(二次生成無機成分)、SOA(二次生成有機成分)などから成る。近年、微小粒子濃度は減少傾向にあるが、これはおもに元素状炭素と塩化物の減少によるところが大きい。このことは、今後の粒子状大気汚染問題においては二次粒子の重要性が増大することを示唆している。特に、二次粒子の硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩といった SIA 成分は、原因物質が明確に知られているにもかかわらず、その排出量と環境濃度の関係は明らかにされていない。これを定量的に解明することで、効果的な排出量対策を可能とするための科学的根拠となる。そのためには、粒子状大気汚染が深刻な首都圏において実態を把握することが不可欠である。また、それと同時に、粒子状物質の広域輸送性からして、バックグラウンド地域での実態も把握する必要がある。そこで本研究では、まず、首都圏において粒子状物質の濃度を連続観測し、実態の把握を行うとともに、わが国バックグラウンド地域における粒子状物質の挙動の解明を試み、得られた知見およびデータを活用することでモデルの再現性を検証し、SIA 成分を対象に、首都圏の排出量対策と環境濃度の関係を定量的に明らかにすることを目的とした。

第 1 章では、粒子状大気汚染を取り巻く状況を概観し、汚染低減に向けた研究の必要性を整理した。次いで、粒子状物質の広域輸送性と化学反応性から、濃度評価のための観測およびモデルに求められる仕様を抽出した。

第 2 章では、東京都狛江市においてガス状および粒子状物質を日単位で長期間連続して採取し、濃度データを得た。SIA 成分については、揮発成分のガス・粒子分配を正確に把握するため、 $\text{PM}_{2.5}$ 分粒器付きのデニューダ・フィルタパックにより試料を採取した。その結果、1998 年から 2006 年の間で $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度は経年的に減少したが、これは冬を中心とした現象であることがわかった。1999 年夏に $\text{PM}_{2.5}$ 濃度が著しく減少したのは、例年より北に位置した太平洋高気圧により太平洋からの清浄な空気が連続して流入したためであった。SIA 成分では $\text{nss} - \text{Cl}^-$ 濃度が減少したが、その他の成分については経年的な変化傾向は見られなかった。 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度は依然として高いレベルにあり、今後の対策においては SIA が重要視されると考えられた。

NO_3^- の全(ガス態 + 微小粒子態 + 粗大粒子態)濃度は季節的な変化傾向を示さなかったが、各態への分配割合は冬に微小粒子態が卓越し、夏にガス態が増加する顕著な季節変化を示した。 NH_4^+ の全濃度と分配割合はともに季節的な変化傾向を示さなかった。これら半揮発性成分は、微小粒子

において $nss - SO_4^{2-}$ とともにほぼ当量関係にあった。その $nss - SO_4^{2-}$ は、全濃度が夏季に高く冬季に低い濃度の季節変化を示したが、ほぼ常に微小粒子に分配されていた。こうした観測結果を単成分系と多成分系のガス・粒子平衡モデルにより解析したところ、粒子が冬季は外部混合状態、それ以外は内部混合状態にあることが示された。

第3章では、わが国バックグラウンドの粒子状物質の動態を明らかにするため、九州北西海域に位置する韓国済州島での既往の観測データを解析した。この解析では、粒子を微小粒子と粗大粒子の二粒径区分に分け、それらがガスと平衡状態にあるとするモデルを考案し、適用した。その結果、現状では、半揮発性の NH_4^+ は SO_4^{2-} とともに微小粒子に、 NO_3^- と Cl^- は粗大粒子にあるが、東アジアにおける SO_x, NO_x, NH_3 の発生量が増加すると、海塩からの脱塩素反応が進むとともに、SIA 成分の生成により微小粒子濃度が増加すると予想された。また、済州島の観測データにはガス態濃度の項目がない。そこで、初めての試みとして、同じ九州北西海域に位置する五島列島福江島に首都圏の観測と同じ $PM_{2.5}$ 分粒器付デニューダ・フィルタパックサンブラを持ち込み、観測を行った。2000年から2002年の観測結果から、広域輸送が活発化する春季(3月および4月)のデータを解析したところ、済州島データの解析結果から推測された特徴を確認することができた。また、黄砂ダストと汚染物質の間に濃度増加の“時差”を認めたと、流跡線解析からその“時差”を説明するのは困難であった。

第4章では、首都圏における原因物質の排出量と SIA 濃度の関係をシミュレーション計算により調べた。その結果、排出量抑制は SIA 濃度の低減に有効であるが、冬季の濃度は上昇する場合があることがわかった。こうした SIA 濃度の変化は、おもに NO_3^- 濃度の変動によりもたらされていた。 $nss - SO_4^{2-}$ は、首都圏領域内での排出量抑制は効果が小さく、 NH_4^+ は酸性成分の中和により粒子化、生成するため、酸性成分(特に、 NO_3^-)濃度に応じて変動した。 NO_3^- 濃度と NO_x 排出量の関係が非線形なことが確認され、排出量と濃度の関係を求めるには、排出量を徐々に変化させながらシミュレーション計算を繰り返すことが必要と考えられた。

以上をまとめると、次のように結論される。首都圏内で発生源対策は、SIA 濃度の低減にある程度の効果がある。夏季は NO_3^- 濃度が減少することで SIA 濃度が低下し、次第に圏外から流入する SO_4^{2-} 濃度に近づいていく。一方、わが国には、おもに SO_4^{2-} と NH_4^+ からなる微小粒子と NO_3^- を含む粗大粒子が流入している。その一部が首都圏に到達しているのであれば、今後、東アジアでの原因物質排出量の増加にともなって SO_4^{2-} 濃度が上昇し、 NO_3^- と NH_4^+ からなる微小粒子が増加すると、首都圏内の発生源対策が効かなくなる可能性がある。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 太 田 幸 雄

副 査 教 授 朝 倉 國 臣

副 査 准教授 村 尾 直 人

学 位 論 文 題 名

首都圏地域における粒子状物質の挙動と 原因物質排出量抑制効果に関する研究

わが国では1978年に、粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の粒子状物質を対象とした環境基準が設けられ大気中濃度の監視が行われている。しかし近年、より小さい粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下の粒子(微小粒子)が健康に強い悪影響をもたらすことから、新たな環境基準の導入が検討されている。この微小粒子は、元素状炭素、二次生成無機成分および二次生成有機成分などから成る。この微小粒子濃度は近年減少傾向にあるが、これはおもに元素状炭素と塩化物が減少しているためであり、今後の粒子状物質による大気汚染対策においては、二次生成粒子成分に対する対策が重要となる。特に二次生成粒子中の硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩などの無機成分は、原因物質が確定されているにもかかわらず、原因物質の排出量と環境濃度の関係は明らかにされていない。

そこで著者はまず、粒子状物質による大気汚染が深刻な首都圏における実態の把握を目的として、東京都狛江市において日単位でガス状および粒子状物質濃度の3年間にわたる連続を行った。この測定に先立って、ガスと粒子の長期連続採取方法を検討し、粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を分離できる分粒器つきのデニューダ・フィルタパック方式が最適であることを確認している。このようなデニューダを用いたガス成分、微小粒子および粗大粒子の同時捕集による長期連続測定は、これまでに例がない。今回の観測の結果、半揮発性成分の形態別濃度と濃度比の季節変化や経年変化および成分間の関係が明らかになった。また観測結果に対して、単成分系と多成分系のガス・粒子平衡を考慮したモデルを新たに考案して解析した結果、粒子が冬季は外部混合状態にあり、それ以外の季節では内部混合状態にあることを見いだしている。

一方、粒子状物質は広域に輸送され、首都圏にも輸送されてくる可能性があることから、バックグラウンド地域での実態把握も必要となる。そこで著者は、韓国済州島における観測データの解析を行った。なお、この解析においては粒子を微小粒子と粗大粒子に分け、それらがガスと平衡状態にあるとする新たなモデルを考案し適用した。その結果、現状では半揮発性の NH_4^+ は SO_4^{2-} とともに微小粒子にあり、一方 NO_3^- と Cl^- は粗大粒子にあるが、今後東アジア地域における SO_2 、 NO 、 NO_2 および NH_3 の発生量が増加すると、海塩からの脱塩素反応が進むとともに二次生成無機成分が増加して、微小粒子濃度が増加することが予想された。ただしこの済州島の観測ではガス態の濃度測定が行われていない。そこで著者は、九州北西海域に位置する五島列島福江島において、3年間にわたって、インパクト付デニューダ・フィルタパックサンプラ-を用いてガスおよび粒子状物質の連続

観測を実施した。その結果、広域輸送が活発化する春季(3月および4月)において、済州島における観測から得られた特徴をあらためて確認している。また、黄砂ダストと汚染物質の間に濃度増加の“時差”があることも見いだした。

これらの結果をもとに、著者は、首都圏地域における粒子状汚染物質濃度の低減を目指して、汚染原因物質の排出量の抑制と二次生成無機粒子濃度の関係をシミュレーションにより検討した。その結果、首都圏の排出量を抑制すると、二次生成無機粒子濃度は夏季に減少し、特に濃度の高い群馬県で大きく減少した。この減少は主に NO_3^- 濃度の減少によるものである。ただし NO_3^- 濃度は冬季には増加する場合もある。一方、非海塩起源 SO_4^{2-} の濃度は、首都圏領域内での排出量抑制による効果は小さく、ほとんど変化しない。また NH_4^+ は、酸性成分の中和により粒子化し生成されるため、酸性成分(特に NO_3^-)の濃度に応じて変動した。このように首都圏における発生源対策は、夏季に NO_3^- 濃度を減少させることから、二次生成無機粒子濃度を低減させる効果がある。一方わが国には東アジア地域から主として SO_4^{2-} と NH_4^+ からなる微小粒子と NO_3^- を含む粗大粒子が流入しており、それらの一部が首都圏に到達して影響を及ぼしている。それゆえ今後、首都圏地域での排出源対策だけでなく、東アジア地域における排出量削減のための国際的な取り組みが必要である。

これを要するに、著者は、首都圏地域における粒子状物質濃度の低減を目的として、ガス状および粒子状物質の長期連続観測を実施してそれらの動態を解明し、さらにモデル計算により原因物質排出量抑制と二次無機粒子生成量との関係を明らかにしており、その成果は大気環境保全工学の進展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。