

## 【5-1604】都市型 PM<sub>2.5</sub> の高濃度化現象の原因解明と常時監視データ補正法

(2016～2018 108,097 千円)

研究代表者 長田 和雄 (名古屋大学)

### 1. 研究実施体制

- (1) ガス状・粒子状のアンモニアと硝酸に関する研究 (名古屋大学)
- (2) 濃尾平野の都市型 PM<sub>2.5</sub> 発生要因に関する研究 (名古屋市環境科学調査センター)
- (3) 関東平野の都市型 PM<sub>2.5</sub> 発生要因に関する研究  
(東京都環境公社東京都環境科学研究所)
- (4) PM<sub>2.5</sub> 質量濃度に与える吸湿性粒子の影響評価 (東京理科大学)

### 2. 研究開発目的

本研究では、既に実績のある観測手法をベースに独創的研究手法を新たに加え、都市域での PM<sub>2.5</sub> 高濃度化に寄与する発生源の実態を解明することと、常時監視局で測定される PM<sub>2.5</sub> 濃度の 1 時間値の解釈を補助する手法を提案することを目的とする。そのために、観測地域を関東平野と濃尾平野に設定し、①アンモニアや硝酸等のガス状先駆物質の観測・解析から、冬季の二次粒子生成に関する知見を得ること (主にサブテーマ (1) と (3) が担当)、②湾岸部と内陸部で特別の大気サンプリング、湾岸部で風向別の大気サンプリングをおこない、有機マーカ成分や指標元素の分析・解析から、高濃度の PM<sub>2.5</sub> をもたらす発生源について知見を得ること (主にサブテーマ (2) と (3) が担当)、③光散乱式粒子計数器など非集積的な手法を用いて、湿度と粒子体積、主要化学成分との関係から、常時監視局で測定される PM<sub>2.5</sub> 濃度の 1 時間値の解釈を補助する手法を提案すること (主にサブテーマ (4) と (1) が担当)、の 3 つを具体的な目標とする。

### 3. 本研究により得られた主な成果

#### (1) 科学的意義

PM<sub>2.5</sub> 濃度の冬季急増イベントについて、ガス状の NH<sub>3</sub> と HNO<sub>3</sub> 濃度、粒子状の NH<sub>4</sub><sup>+</sup> と NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度などから硝酸アンモニウムの成因や NH<sub>3</sub> の排出源について考察した。粒子状 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> とガス状先駆物質濃度の平衡濃度積比を検討したところ、名古屋・東京ともに気温が低くなる 12 月～2 月を中心に粒子状 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> が生成可能であることがわかった。特に東京では、自動車排出ガス由来の NH<sub>3</sub> と NO<sub>x</sub> が粒子状 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> を形成することにより、PM<sub>2.5</sub> 濃度の冬季急増に大きく寄与していることがわかった。冬季の東京における光学的黒色炭素 (OBC) 濃度との関係式と、「平成 27 年度都内自動車排出ガス量等算出調査委託報告書」の情報から自動車由来の NH<sub>3</sub> 排出量を試算したところ、四輪車 1 台当たりの仮想的な NH<sub>3</sub> 排出率として 3.7 mg/台 km を得た。

濃尾平野における夏の海風に伴う事例を解析したところ、湾岸部の重油燃焼が原因で

硫酸イオン濃度や OBC 濃度が増加し、その結果、日中の PM<sub>2.5</sub> が上昇していることがわかった。また、冬季の PM<sub>2.5</sub> 高濃度イベントについて高時間分解能試料の有機マーカ成分の分析から、郊外でのバイオマス燃焼やプラスチック燃焼に起因して都市部の PM<sub>2.5</sub> が高濃度化する場合のあることがわかった。名古屋と東京での試料に多種類の有機マーカ成分を分析することで、人為起源 VOC 由来の二次生成の寄与が 3~4 割と大きいこと、両都市ともに人為起源 VOC の削減が WSOC の削減に大きく寄与する可能性を示した。風向別や高時間分解能での試料採取や SO<sub>2</sub> 濃度の高密度観測、さらに有機マーカ成分の分析手法の改良やサンプリングアーテファクトの検討、新規の有機マーカ成分の探索など、観測と化学分析の手法においても成果があった。

東京における種々の硝酸態窒素を含む窒素酸化物の総合的観測から、硝酸の生成要因が季節により異なることを明らかにした。夏季は光化学的な生成によりガス態としての存在が優勢であるのに対し、冬季は二酸化窒素から五酸化二窒素を経る夜間の生成により粒子態としての存在が優勢であることがわかった。しかし冬季の日中で相対湿度が高い状況において、粒子態の硝酸が急増する事例も見られており、主要な生成プロセス以外についても検討する必要があることが示唆された。

東京において風向別に採取した PM<sub>2.5</sub> 試料の解析から、化石燃料由来の直鎖アルカンは南風で高く、植物由来の直鎖アルカンは北風で高くなる傾向にあり、特に冬季に顕著であった。サブ(2)で実施した PMF 解析の結果と併せて解釈すると冬季の北風時にバイオマス燃焼の寄与が高まっていることが示唆された。

常時監視局でモニタリングされる PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の 1 時間値に標準測定法と等価な信頼性を付与するには、水分影響を取り除くための補正式が必要であるが、これまで利用されてきた経験式には理論的背景が乏しかった。そこで本サブテーマでは、PM<sub>2.5</sub> の吸湿成長による体積増加率を直接的に準リアルタイムに観測した。その結果、 $\kappa$ -Köhler 理論に基づく下記の水分影響補正式に用いる吸湿成長パラメータ ( $\kappa_v$ ) の値として、0.40 ± 0.11 を提案した。

$$\frac{V_{\text{total,PM2.5}}}{V_{\text{dry,PM2.5}}} = \frac{V_{\text{dry,PM2.5}} + V_{\text{w,PM2.5}}}{V_{\text{dry,PM2.5}}} = 1 + \frac{\text{RH}}{100 - \text{RH}} \kappa_v$$

さらに、光散乱式粒子計数器 (OPC) を用いた非集積的な観測を行い、PM<sub>2.5</sub> 濃度の 1 時間値を推定する手法の検討を行った。その結果、短期基準に対する注意喚起情報を提供するにあたり、簡易 OPC による観測から PM<sub>2.5</sub> 濃度の 1 時間値を推定し、有用な情報を提供できることを示した。

## (2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

環境省の平成 30 年度微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 等常時監視ワーキンググループにおいて、自動測定機のテープフィルタを用いた特別 PM<sub>2.5</sub> 解析により、固定発生源の推定を

行った事例の学会発表要旨が検討資料として採用された。東京都における  $\text{HNO}_3$  や  $\text{NH}_3$  データを用いた寒候期の硝酸アンモニウムに起因する  $\text{PM}_{2.5}$  高濃度現象に関する知見は、平成 29～30 年度に東京都環境局開催の「東京都大気中微小粒子状物質検討会」(座長 坂本和彦) においても活用された。また、本研究で構築した手法による有機マーカー分析の結果は同検討会におけるレセプターモデル解析に活用された。

#### <行政が活用することが見込まれる成果>

冬季の東京都心部では硝酸アンモニウム粒子の形成が  $\text{PM}_{2.5}$  濃度の急増につながっているため、自動車の排出ガス後処理装置から非意図的に生成される  $\text{NH}_3$  や  $\text{NO}_x$  について排出量のさらなる低減が必要である。また、本研究で得た  $\text{NH}_3$  と  $\text{HNO}_3$  に関連するガス・粒子分配の知見は、Future Earth 等における大気を介した窒素循環の研究にとって、日本における重要なデータセットである。船舶や湾岸部の大規模固定発生源由来の元素状炭素 (EC) と  $\text{SO}_4^{2-}$  は、付近の  $\text{PM}_{2.5}$  濃度の上昇に寄与している。EC の有害性を考えると、船舶等についてさらなる排出量削減が必要である。また近年、 $\text{PM}_{2.5}$  濃度が低下傾向であるにもかかわらず、成分別にみると濃度が低下していない有機炭素について、有機マーカー成分を用いての発生源推定は、人為起源 VOC 等の削減対策につながる有用なデータである。本研究で用いた観測・解析手法や、改良・開発した化学分析手法については、すでに多くは成果発表し、一部は出版済みである。これらの手法は、今後の発生源調査や環境応答の調査に役立つはずである。

本研究で構築した OPC を用いた吸湿特性観測システムは、従来用いられてきた手法より安価で扱いが容易であるため、多地点での同時観測や長期データの取得に適している。この手法を用いて多地点で吸湿成長パラメータを観測することで、 $\text{PM}_{2.5}$  の 1 時間値の評価方法の改善に貢献できる。また、粒径区分が少ない簡易 OPC であっても、 $\text{PM}_{2.5}$  濃度の短期基準に対する注意喚起情報を提供するにあたり有用な情報を提供できることを示した。簡易 OPC による手法は、 $\text{PM}_{2.5}$  濃度を安価に推定可能なため、途上国での大気汚染状態を把握する手法としても有用である。

#### 4. 委員の指摘及び提言概要

アンモニア体と硝酸体の窒素をガスと粒子同時に高時間分解能で測定・解析したことは特筆に値すると言える。硝酸アンモニウムの生成条件、ガス状・粒子状アンモニア・硝酸の役割が、実験及び観測データの蓄積、解析で明らかにされている。また、自動車からのアンモニア排出という重要な知見が提供されている。

高濃度化の原因について、関東と愛知の 2 カ所に共通する一般化に繋がる知見の記載がないことについての考察が不十分である。当初提案された、市域での  $\text{PM}_{2.5}$  高濃度化に寄与する発生源の実態の解明、 $\text{PM}_{2.5}$  濃度の 1 時間値の解釈を補助する手法 (常時監視データ補正法) の提案、については解明には至っていないと考える。

5. 評点

総合評点：A