

## 新しい大気汚染 Beijing Winter Severe Haze ——科学的理解を深めるには何が必要か?

豊田 岐聡

大気中に浮遊する微粒子は、一般に「大気エアロゾル」と呼ばれるが、特に粒径が  $2.5 \mu\text{m}$  以下の微小粒子は、人体への強い健康影響のために「PM<sub>2.5</sub>」と呼ばれる。PM<sub>2.5</sub> は健康影響だけでなく、太陽光を散乱・吸収したり、太陽光を遮る雲の生成量や特性を変化させることで、地球全体の放射エネルギー収支を変動させ、地球気候システムに大きな影響を与える。それゆえ、PM<sub>2.5</sub> は、21 世紀の重要な環境問題の 1 つである。

近年、北京市など中国都市部において観測されている高濃度 PM<sub>2.5</sub> イベントは、PM<sub>2.5</sub> 濃度が約  $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  にも達する（東京では通常  $15\text{-}40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）という希に見る高濃度であるだけでなく、従来の大気汚染とは全く異なる特徴を持つことが明らかとなっている。例えば、ロンドンスモッグでは、石炭燃焼によって放出された SO<sub>x</sub> ガスが大気中で変質することで硫酸エアロゾルが生成され、それが高濃度に大気中に滞留したことが原因である。またロサンゼルスの光化学スモッグは、春～夏の昼間に太陽光によって誘起された光化学反応によって、車や発電所などから放出された NO<sub>x</sub> や揮発性有機化合物（VOCs）が原料物質となって、有害な光化学オキシダントが生成されることが原因であることが明らかとなっている。これに対して、中国北京での高濃度 PM<sub>2.5</sub> イベントは、光化学反応が起こらない冬季の夜間に起こり、しかも石炭燃焼の影響を示唆する硫酸エアロゾルの特異的な濃度増加も観測されていない。また、従来の発生メカニズムを用いた先端シミュレーションモデル計算では、観測された PM<sub>2.5</sub> の約 20% 程度しか説明できていない。

中国での高濃度 PM<sub>2.5</sub> イベントは、これまで考慮されなかった化学物質や全く新しい大気中での化学反応が原因である可能性を示唆している。

都市域において、PM<sub>2.5</sub> の主組成である硫酸塩、硝酸塩、有機成分は、そのほとんどが、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、VOCs といった一化石・バイオ燃料の燃焼によって放出される一“ガス状”物質が、大気化学反応によって蒸気圧の低い“粒子態”物質に変質することで二次的に生成される。これらの化学成分のサイズ分布や濃度変動は、北京で 2013 年 1 月に発生した高濃度 PM<sub>2.5</sub> イベントにおいても観測されており、硫酸塩、硝酸塩、有機エアロゾルは、それぞれ 20-30%、15-25%、50-80% を占めていることが報告されている（ただし粒径 1 μm 以下の微小粒子 (PM<sub>1.0</sub>) 成分に対して)<sup>(1)</sup>。この時の中国・東南アジア域における PM<sub>2.5</sub> 濃度分布が、鶴野らによって 3 次元化学輸送モデルを用いてシミュレーションされている<sup>(2)</sup>。しかし、この先端化学輸送モデルをもってしても、北京で観測された PM<sub>2.5</sub> の約 20% 程度しか再現できておらず、また、硫酸塩、硝酸塩、有機エアロゾルの寄与比もそれぞれ 10-25%、35-45%、15-20% と、現場観測値と全くかけ離れていた。比較的良好に再現されていた硫酸塩濃度との比較から、有機エアロゾル成分のモデル計算値は、観測データに比べて 100-200% も過小評価されている可能性を示している。有機エアロゾルの過小評価の原因としては、前駆物質（原料）である VOCs の大気中濃度の過小評価、VOCs が大気化学反応によって変質し粒子化する収率や反応速度の過小評価、あるいは現在の化学輸送モデルでは考慮されていない VOCs や大気化学反応の存在などが考えられる。

しかし、従来の VOCs や有機エアロゾル物質分析技術では、限られた範囲の VOCs・有機エアロゾル物質しか同定・観測できていない。例えば、北京での高 PM<sub>2.5</sub> イベントの観測にも用いられた先端エアロゾル組成測定装置であるエアロゾル質量分析計によって、有機エアロゾルの総質量濃度やサイズ分布を、その場で連続して観測可能であるが、有機物質はイオン化の際に分解されてしまうため、フラグメントイオンのパターンから「酸化有機物」「炭化水素様有機物」「半揮発性有機物」などに区別できるが、有機物質の分子組成や化合物情報は得ることができない<sup>(3)</sup>。そのため VOCs や有機エアロゾ

ルの分子組成・化合物組成分析には、現在でもガスクロマトグラフィー(GC)法や液体クロマトグラフィー(LC)法が広く用いられている。しかし、これらの手法では、分離カラムや測定条件の選択によって検出できる VOCs や有機化合物の物質群が制限されるだけでなく、標準試料のない物質に関しては物質同定も定量も困難であり、「測れるもの・解かるものだけ測る」が現状である。He らは、北京郊外でフィルター捕集した大気エアロゾルサンプルを実験室に持ち帰り、水で抽出した後に誘導体化し、GC 法でジカルボン酸など同定可能な 32 種の有機分子の濃度を明らかにしている<sup>(4)</sup>。ジカルボン酸化合物は、分子組成が明らかとなっている有機エアロゾル物質のうち、最も濃度が高い有機化合物であるが、この 32 種のジカルボン酸関連有機物質によってもエアロゾル中の全有機物質の約 5% しか説明できていない。

このような状況下において、PM<sub>2.5</sub> に対する対策をとっていくためには、どうすればいいのだろうか？原因物質の排出を規制するしかないが、PM<sub>2.5</sub> 生成の原因物質やメカニズムが分からないことには、何を規制すればよいか分からない。工場の排出ガスなのか、自動車排ガスなのか？無闇に規制をかけると、経済活動の停滞を招いたり、不必要な不便さを要求してしまうことになってしまう。一般市民の理解も得られない。したがって、まずは、現場での PM<sub>2.5</sub> 化学成分や PM<sub>2.5</sub> 前駆物質を大気観測することで～それも従来法では測定できなかった化学物質類も含めて、可能な限り全ての化学物質を測定する網羅的に観測し～、実際の大气中で起こっている PM<sub>2.5</sub> 生成反応やそれに関与する化学物質群を探るところから始めていくことが必須である。

そこで当グループは、清華大学などと協力し、当グループが有する先進質量分析技術により、大気中にどのような有機分子がどれだけ存在しているかをオンサイト（現場）で計測し、PM<sub>2.5</sub> 生成メカニズムを解明しようとする試みを開始している（古谷のポスター参照）。

(注)

<sup>(1)</sup>Zhang *et al.*, Characterization of submicron aerosols during a serious pollution month in Beijing (2013) using an aerodyne high-resolution aerosol mass spectrometer, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 13 (2013), 19009.

- (2) 鵜野ら, 何故 2013 年冬季の中国で  $\text{PM}_{2.5}$  が高濃度になったのか, 大気環境学会誌, 48, (2013), 274.
- (3) Jimenze *et al.*, Evolution of organic aerosols in the atmosphere, *Science*, 326 (2009), 1525.
- (4) He *et al.*, Diurnal variations of total carbon, dicarboxylic acids, ketoacids and  $\alpha$ -dicarbonyls in aerosols in the northern vicinity of Beijing, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 13, (2013), 16699.