



PM2.5と化学反応

京都大学大学院エネルギー科学研究科

亀田 貴之



本日の内容

- ・PM2.5はどのようにしてできるか？
～一次粒子および二次粒子生成～
- ・粒子上の化学成分は大気中でどうなっていく？
～多環芳香族化合物の変質と二次生成～

中国大気汚染、北京で初の最高「赤色警報」

🕒 2015年12月8日

🔗 共有する



北京で大気汚染の「赤色警報」が発令されるのは初めて



の煙霧に覆われた中国・江蘇省南京市。IMAGINECHINA提供 (2015年12月22日撮影)。(c)IMAGINECHINA

色の煙霧でネット騒然、中国・南京 大気汚染の影響が

5年12月24日 08:45 発信地：北京/中国

【12月24日 AFP

台湾各地で大気汚染 あすまで影響
社フォーカス台湾 12月15日(火)17時42分配信

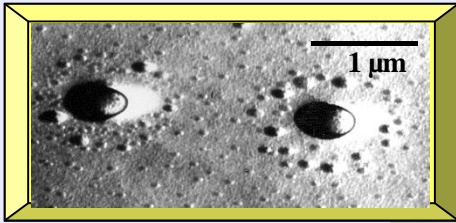
北京を超える大気汚染最
2015年12月25日05時02分 朝日新聞デジタル

上海市の大気汚染悪化、PM2.5が1月半ば以来の高濃度に
ロイター 12月15日(火)17時21分配信
12月15日、中国の上海市では、大気汚染によるスモッグが今年1月以来の高い濃度となり、臨時休校や屋外活動の禁止を余儀なくされた。写真は濃いスモッグに覆われた上海。11月撮影 (2015年ロイター)

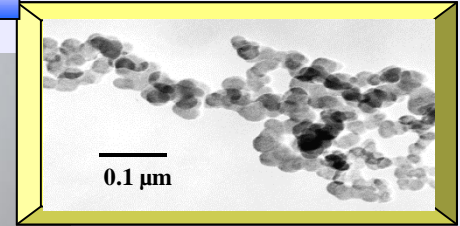
北京市「大気汚染日」2015年は半分近く
12月6日(水)12時7分配信
最高レベルの大気汚染警報「赤色警報」を
AFPBB News

<PM2.5>九州北部で高濃度「不要な外出を控えるよう」
毎日新聞 1月4日(月)19時31分配信
九州北部佐賀県小倉北区で2016年1月4日午後2時

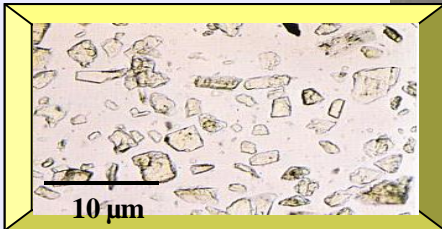
PM (大気エアロゾル)とは？



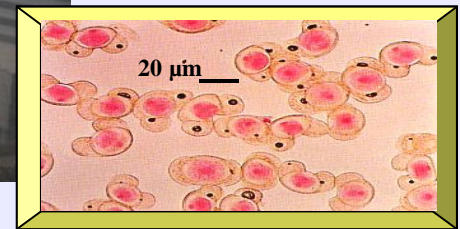
硫酸ミスト



ディーゼル
排気微粒子

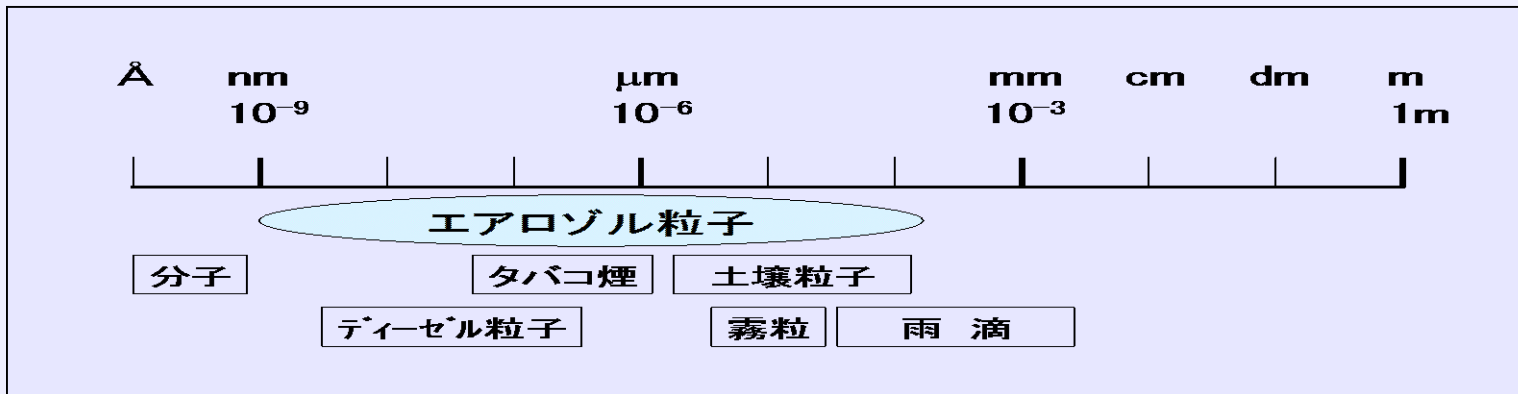


鉱物粒子(黄砂)



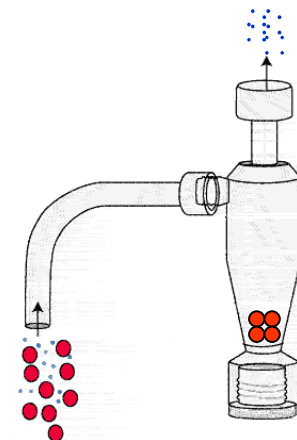
松の花粉

空気中に浮遊する
粒子状の物質

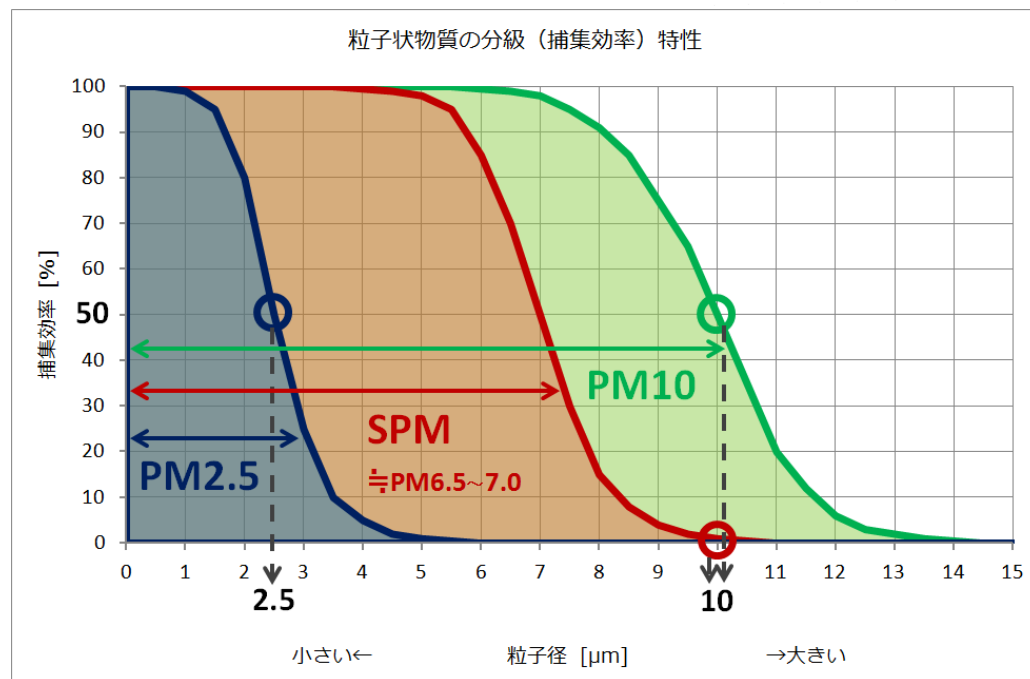
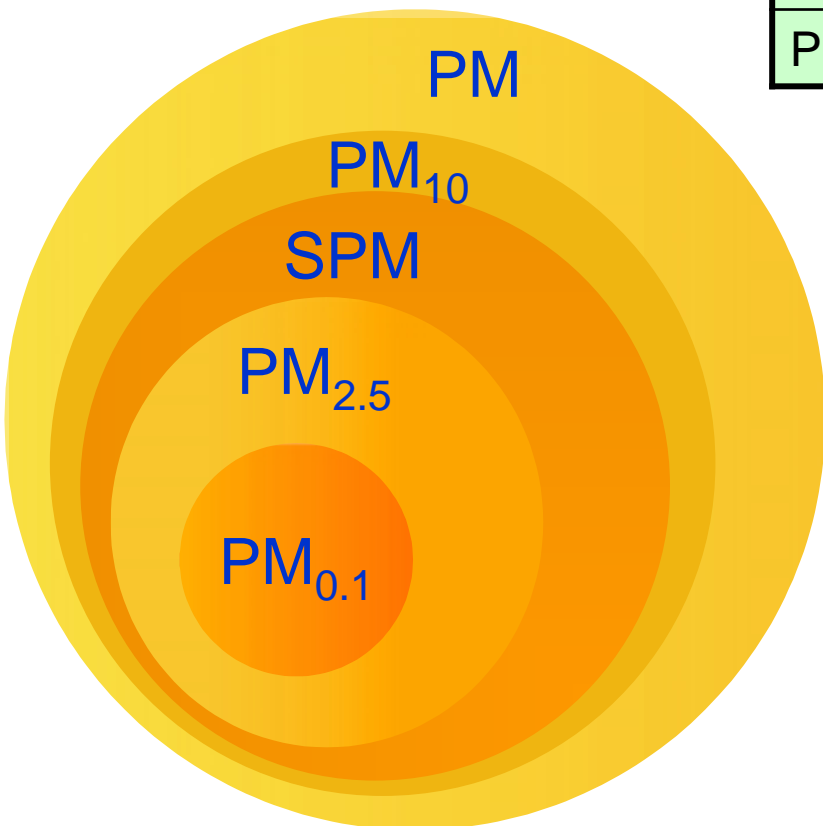


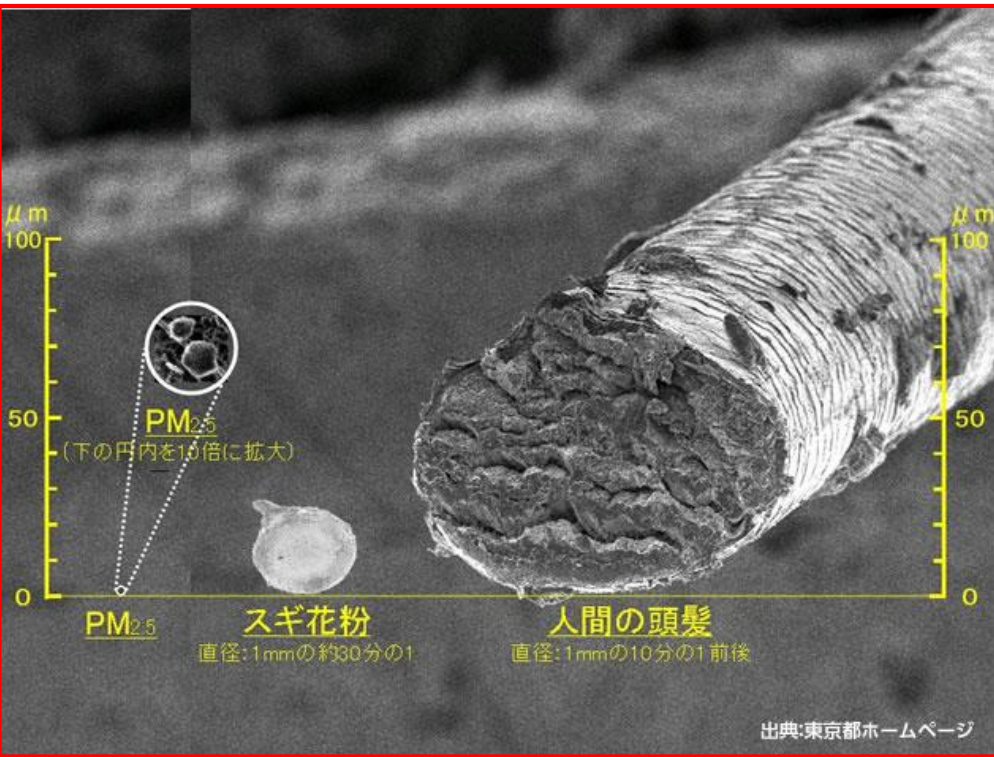
SPM, PM₁₀, PM_{2.5}

略語	50%cut-off 径
SPM	~7μm
PM ₁₀	10μm
PM _{2.5}	2.5μm

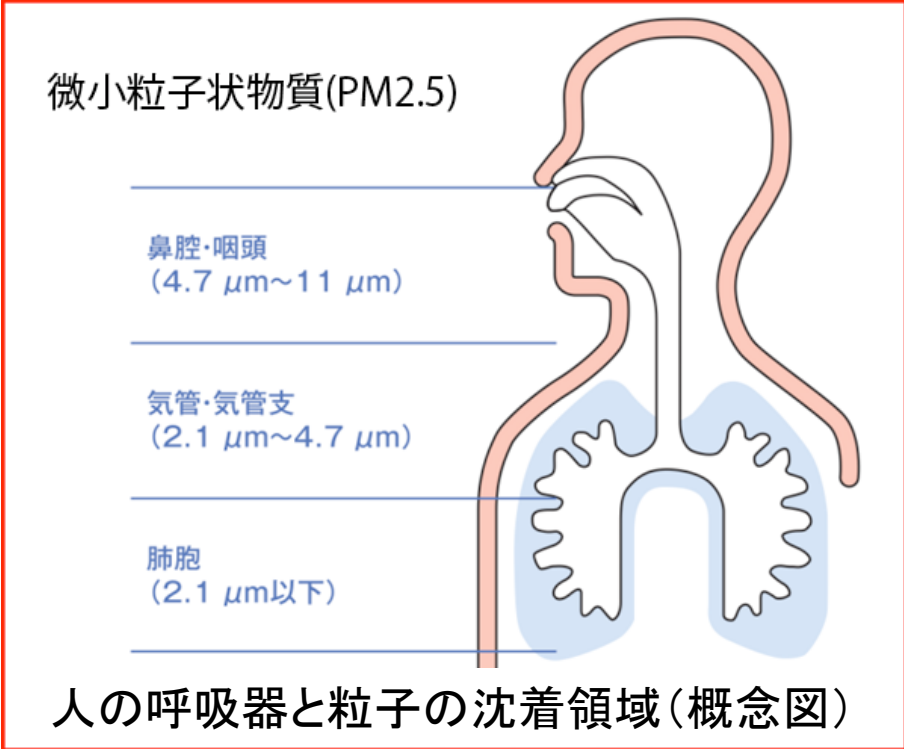


● = Particles > 2.5 μm ● = Particles < 2.5 μm



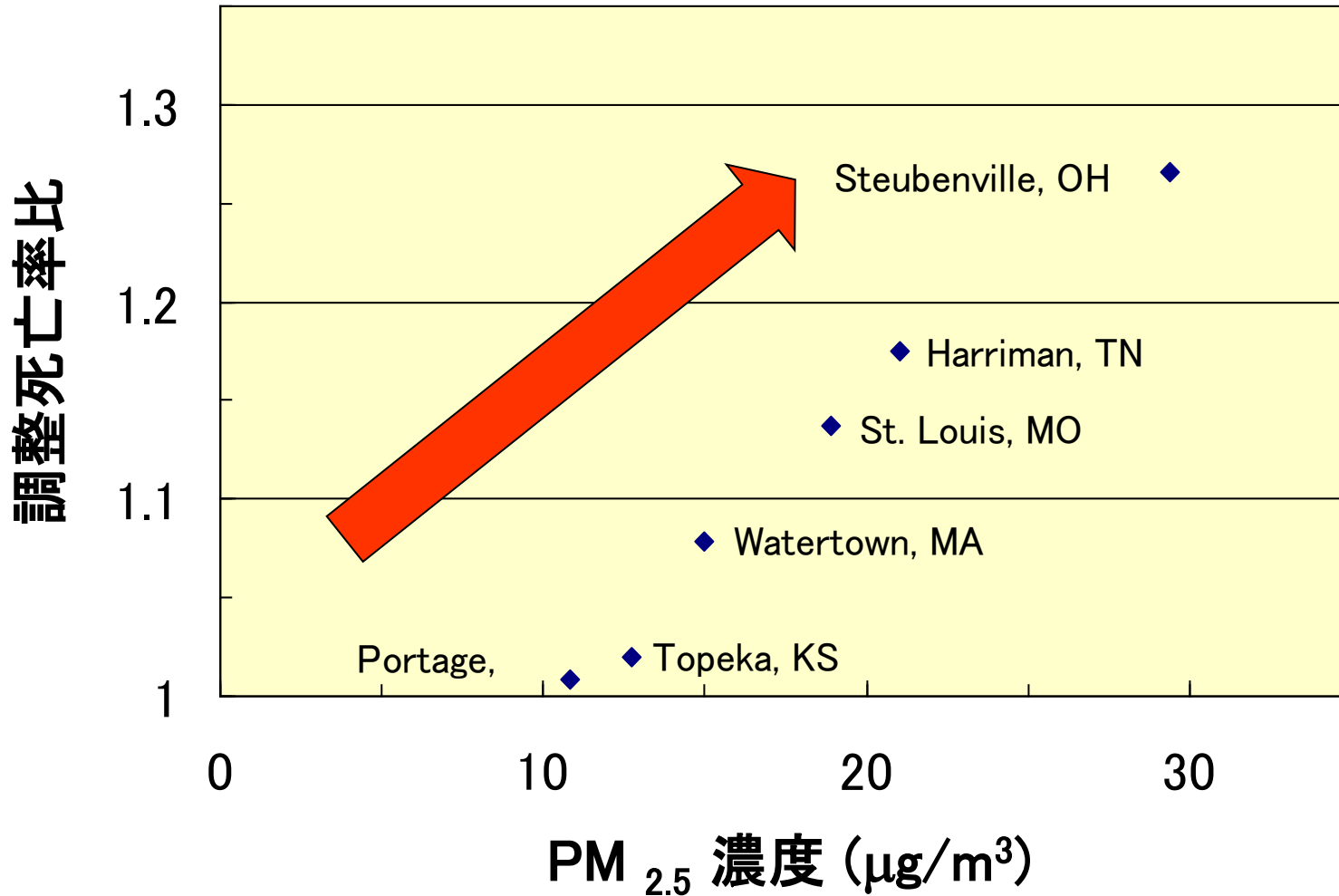


PM2.5と人髪や花粉との大きさの比較(概念図)



日本自動車工業会(2011) 「PM2.5 微小粒子状物質」より

米国6都市におけるPM_{2.5}濃度と死亡率の関係調査結果



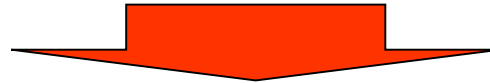
- 1974～77年に25～74歳の8111人白人を無作為抽出
- その後14～16年間(1991年前半まで)毎年追跡調査. PM_{2.5}濃度は各都市の1979～85年の年平均値を平均

米国の粒子状物質の大気環境基準

1997

PM ₁₀	短期基準	24時間平均	150 µg/m ³	24時間平均値の年間99パーセントイルの3年平均値
	長期基準	年平均	50 µg/m ³	3年平均値
PM _{2.5}	短期基準	24時間平均	65 µg/m ³	24時間平均値の年間98パーセントイルの3年平均値
	長期基準	年平均	15 µg/m ³	日平均値を年算術平均した値の3年平均値

2006



PM ₁₀	短期基準	24時間平均	150 µg/m ³	24時間平均値の年間99パーセントイルの3年平均値
	長期基準	年平均	廃止	
PM _{2.5}	短期基準	24時間平均	35 µg/m ³	24時間平均値の年間98パーセントイルの3年平均値
	長期基準	年平均	15 µg/m ³	日平均値を年算術平均した値の3年平均値

わが国におけるPM_{2.5} 環境基準 (2009.9.9告示)

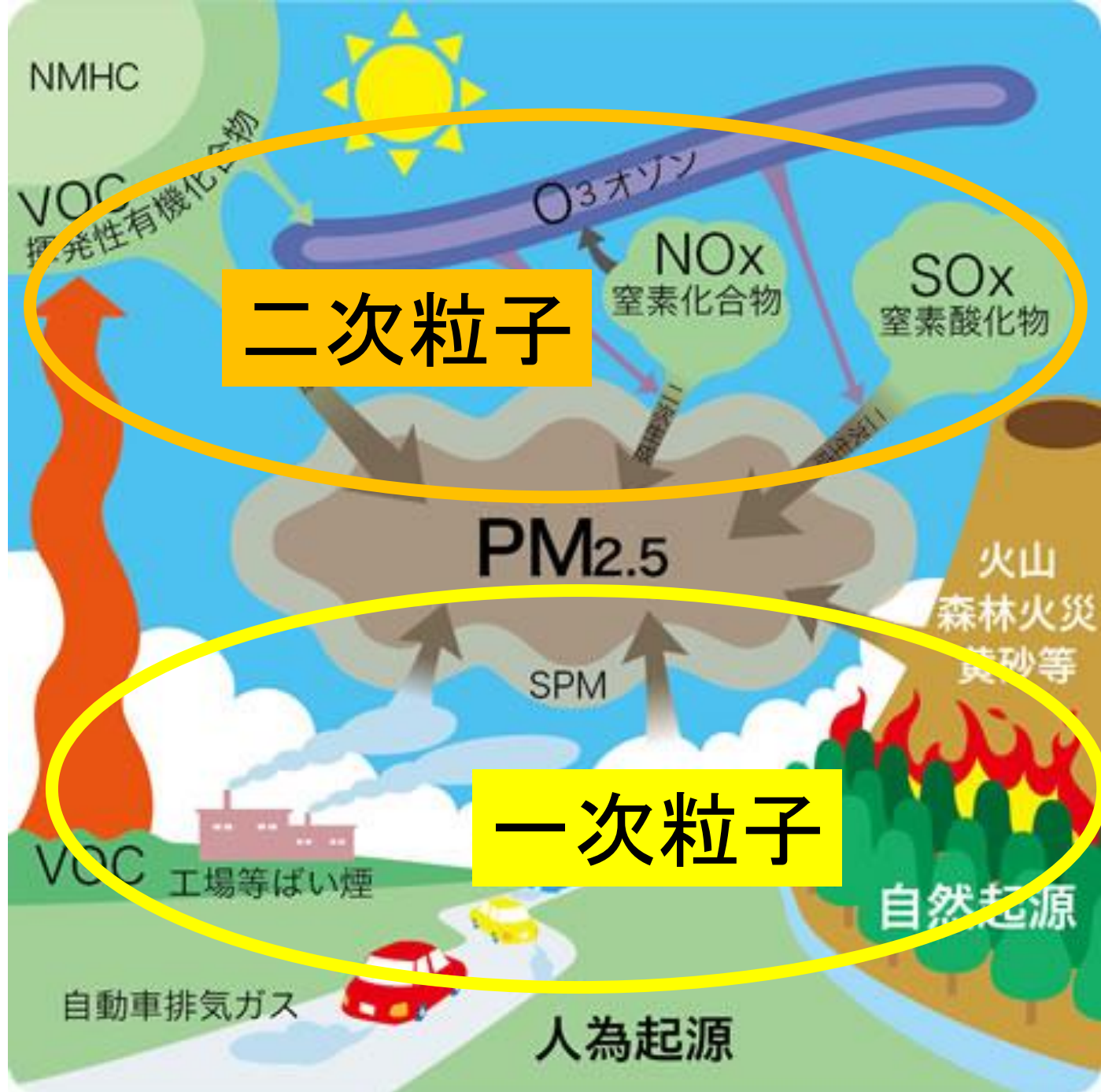
➡ 環境上の条件

1年平均値が15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であり、かつ、1日平均値が35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であること

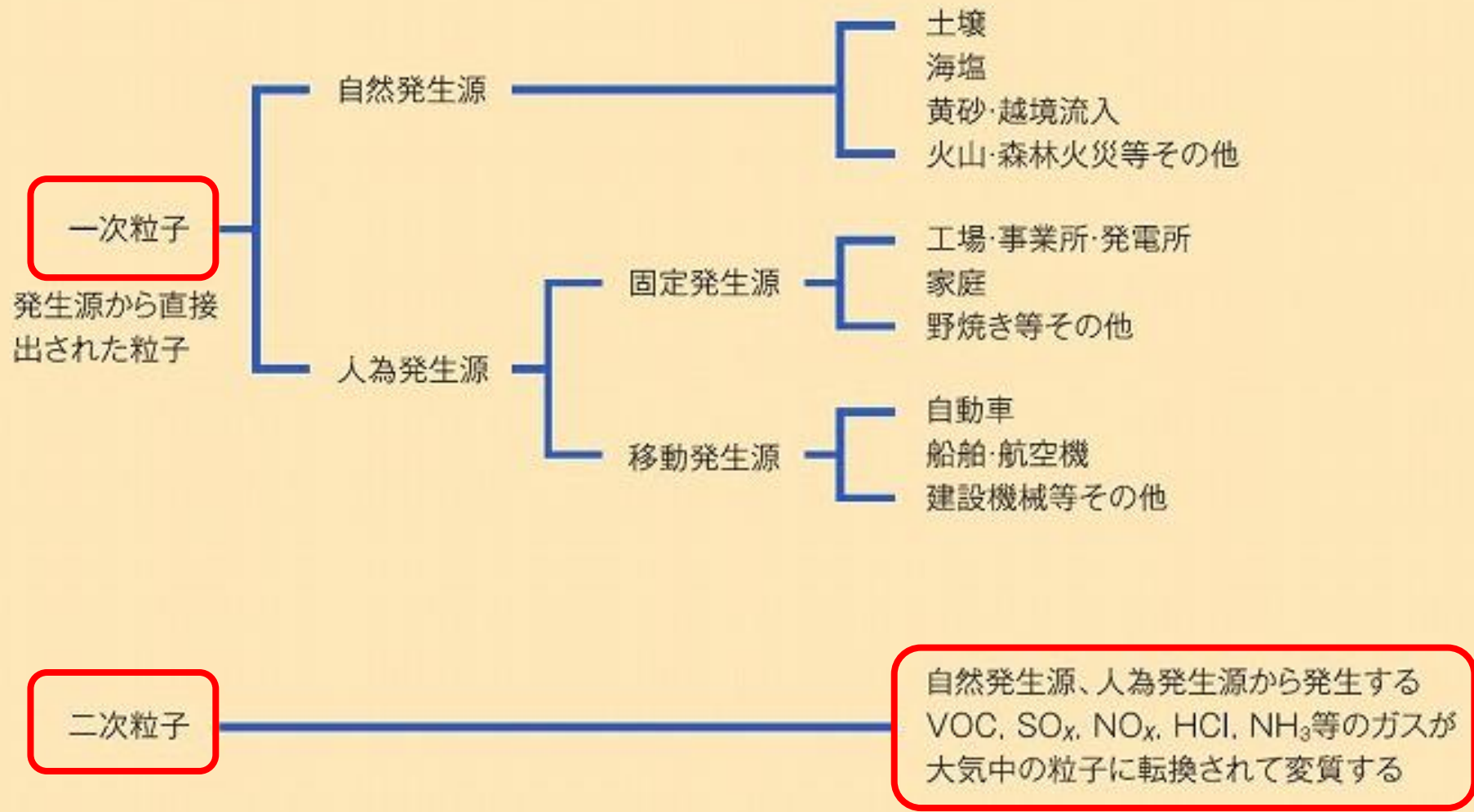
➡ 測定法

微小粒子状物質による大気の汚染の状況を的確に把握することができると認められる場所において、濾過捕集による質量濃度測定方法又はこの方法によって測定された質量濃度と等価な値が得られると認められる自動測定機による方法

PM2.5の 生成メカニズム



PM2.5の生成メカニズム



(出典: 一般社団法人日本自動車工業会「微小粒子状物質SPMからPM2.5へ」)

2次粒子の生成機構

➤ 2次粒子

(1) 有機エアロゾル

VOCの酸化物が粒子化

(2) 硫酸塩エアロゾル

SO₂の気相酸化で生成した硫酸ガスの粒子化

SO₂、硫酸ガスと粒子との不均一反応(水滴、海塩、土壌)

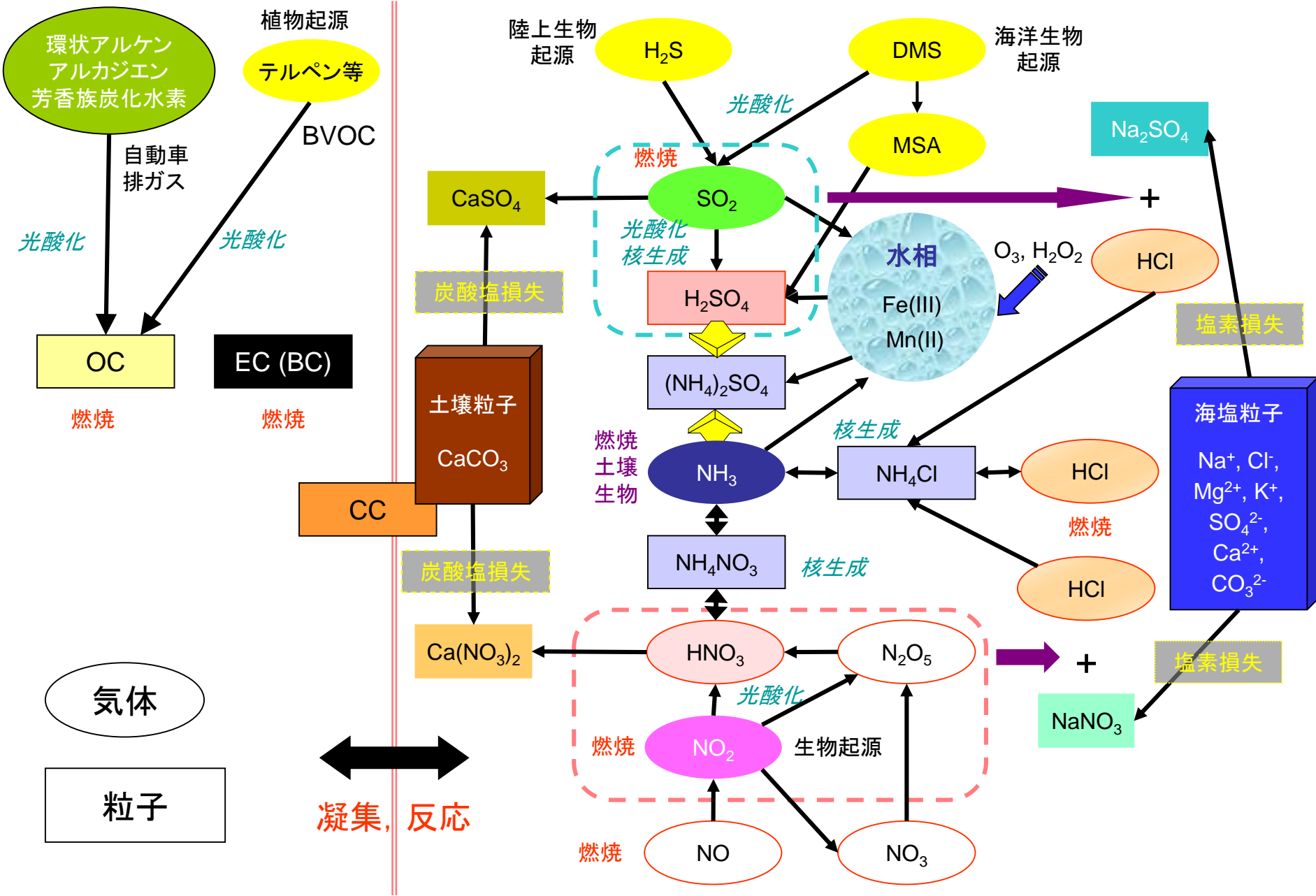
硫酸ガスとNH₃との反応による粒子化

(3) 硝酸塩エアロゾル

硝酸ガスと他の気体との反応生成物の粒子化

硝酸ガスと粒子との不均一反応(水滴、海塩、土壌)

硝酸ガスとNH₃との反応による粒子化

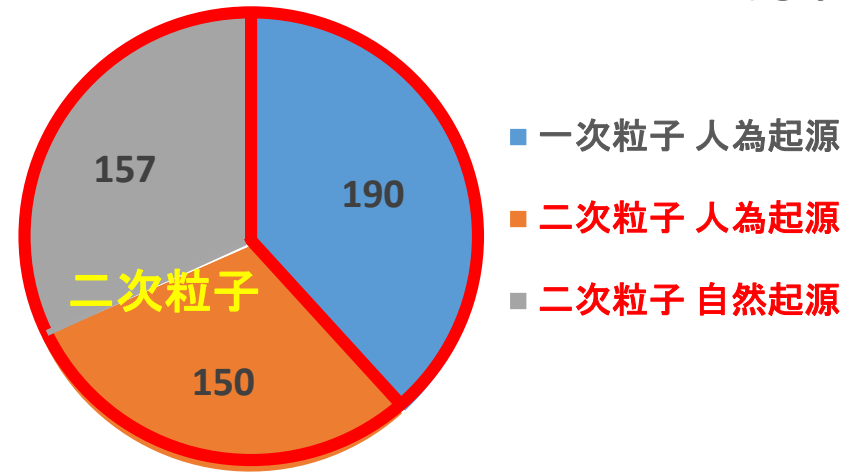


大気中における2次粒子生成過程の模式図

地球規模でみた粒子状物質発生量

発生源	推定発生量 (Tg/yr)		粒度	
	範囲	最尤値		
自然起源	1次粒子			
	土壌粒子	1,000-3,000	1,500	おもに粗大
	海塩粒子	1,000-10,000	1,300	粗大
	火山ダスト	4-10,000	33	粗大
	有機粒子	26-80	50	粗大
	2次粒子			
	生物活動由来硫酸塩	60-110	90	微小
	火山性 SO ₂ 由来硫酸塩	4-45	12	微小
	生物活動 VOC 由来有機物質	40-200	55	微小
	NO _x からの硝酸塩	10-40	22	おもに粗大
小合計	2,144-23,475	3,062		
人為起源	1次粒子			
	工場等(すすを除く)	40-130	100	粗大, 微小
	すす	5-25	10	おもに微小
	バイオマス燃焼	50-140	80	微小
	2次粒子			
	SO ₂ からの硫酸塩	120-180	140	微小
	NO _x からの硝酸塩	20-50	40	おもに粗大
生物活動 VOC 由来有機物質	5-25	10	微小	
小合計	240-550	380		
合計	2,384-24,025	3,442		

微小粒子推定発生量 (Tg/yr)



硫酸塩, 硝酸塩はアンモニウム塩として推定,

VOC: 揮発性有機炭素

粒度:

<1 μ m = 微小

>1 μ m = 粗大

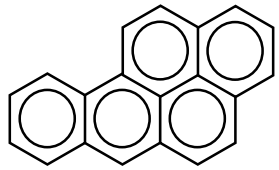


本日の内容

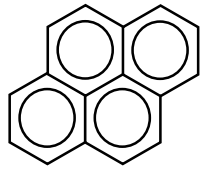
- ・PM2.5はどのようにしてできるか？
～一次粒子および二次粒子生成～
- ・粒子上の化学成分は大気中でどうなっていく？
～多環芳香族化合物の変質と二次生成～

多環芳香族炭化水素 (PAH): 2個以上の芳香環を有する炭化水素

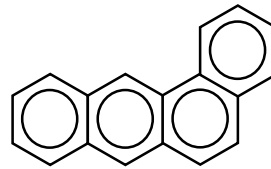
ニトロ多環芳香族炭化水素 (NPAH): ニトロ基を有するPAH



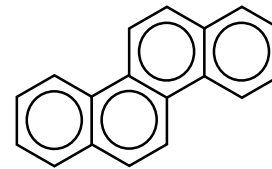
Benzo[a]pyrene
(BaP)



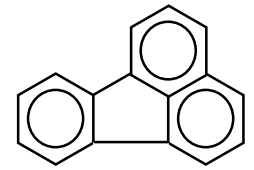
Pyrene
(Py)



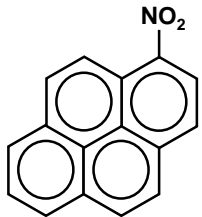
Banz[a]anthracene
(BaA)



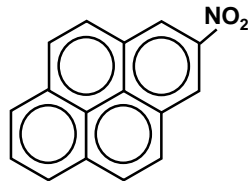
Chrysene
(Ch)



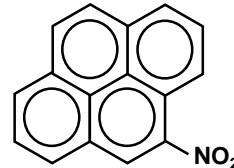
Fluoranthene
(Flra)



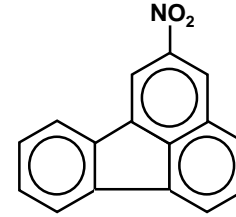
1-Nitropyrene
(1-NP)



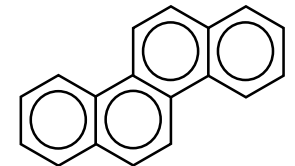
2-Nitropyrene
(2-NP)



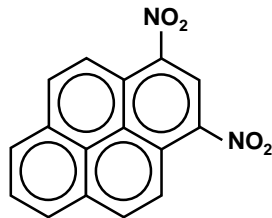
4-Nitropyrene
(4-NP)



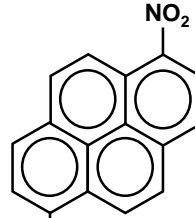
2-Nitrofluoranthene
(2-NFR)



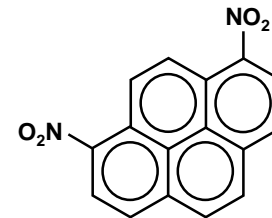
6-Nitrochrysene
(6-NC)



1,3-Dinitropyrene
(1,3-DNP)



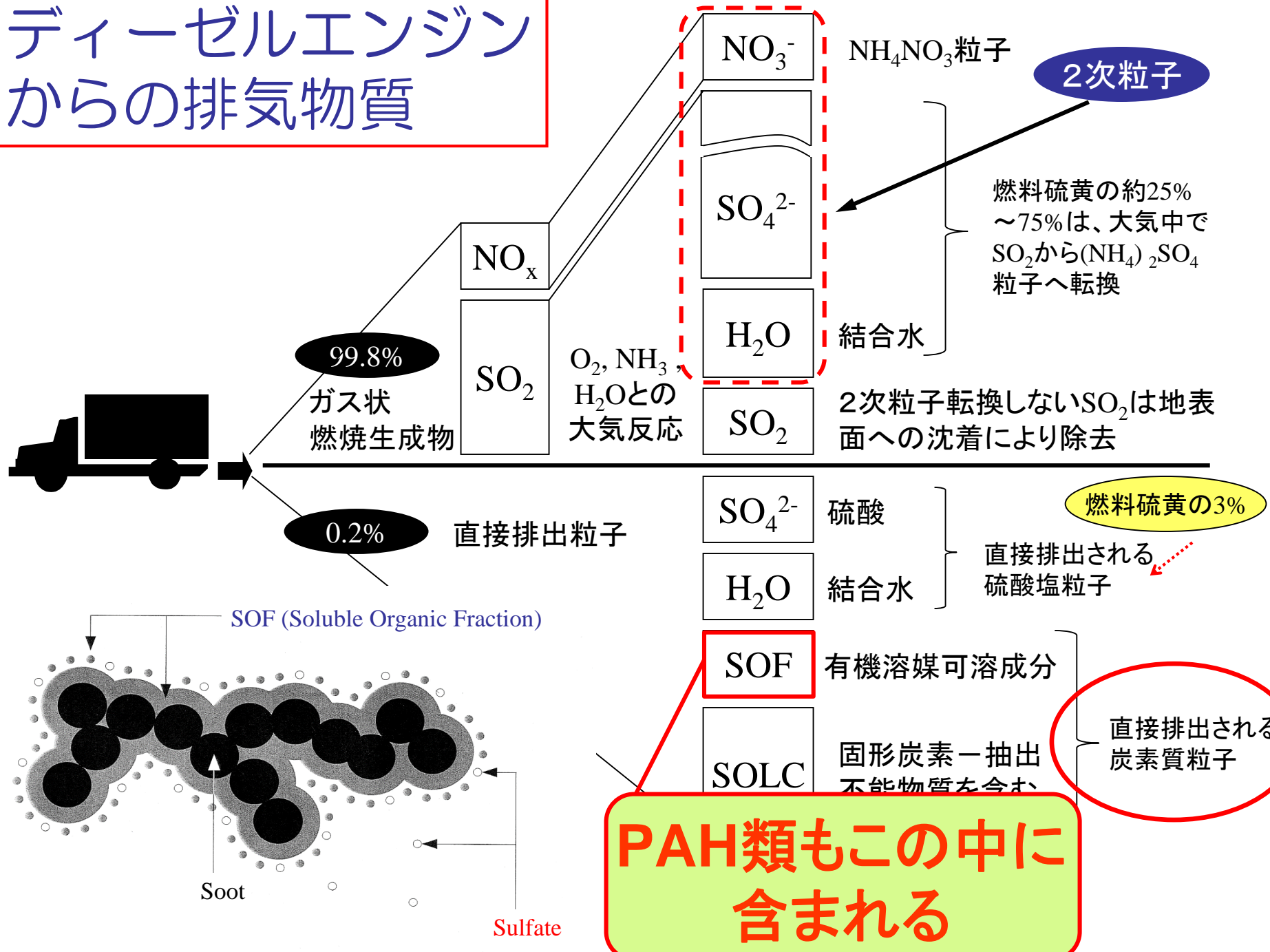
1,6-Dinitropyrene
(1,6-DNP)



1,8-Dinitropyrene
(1,8-DNP)

高い有害性(がん・変異原性など)を示す

ディーゼルエンジンからの排気物質



燃焼過程におけるPAHの生成機構

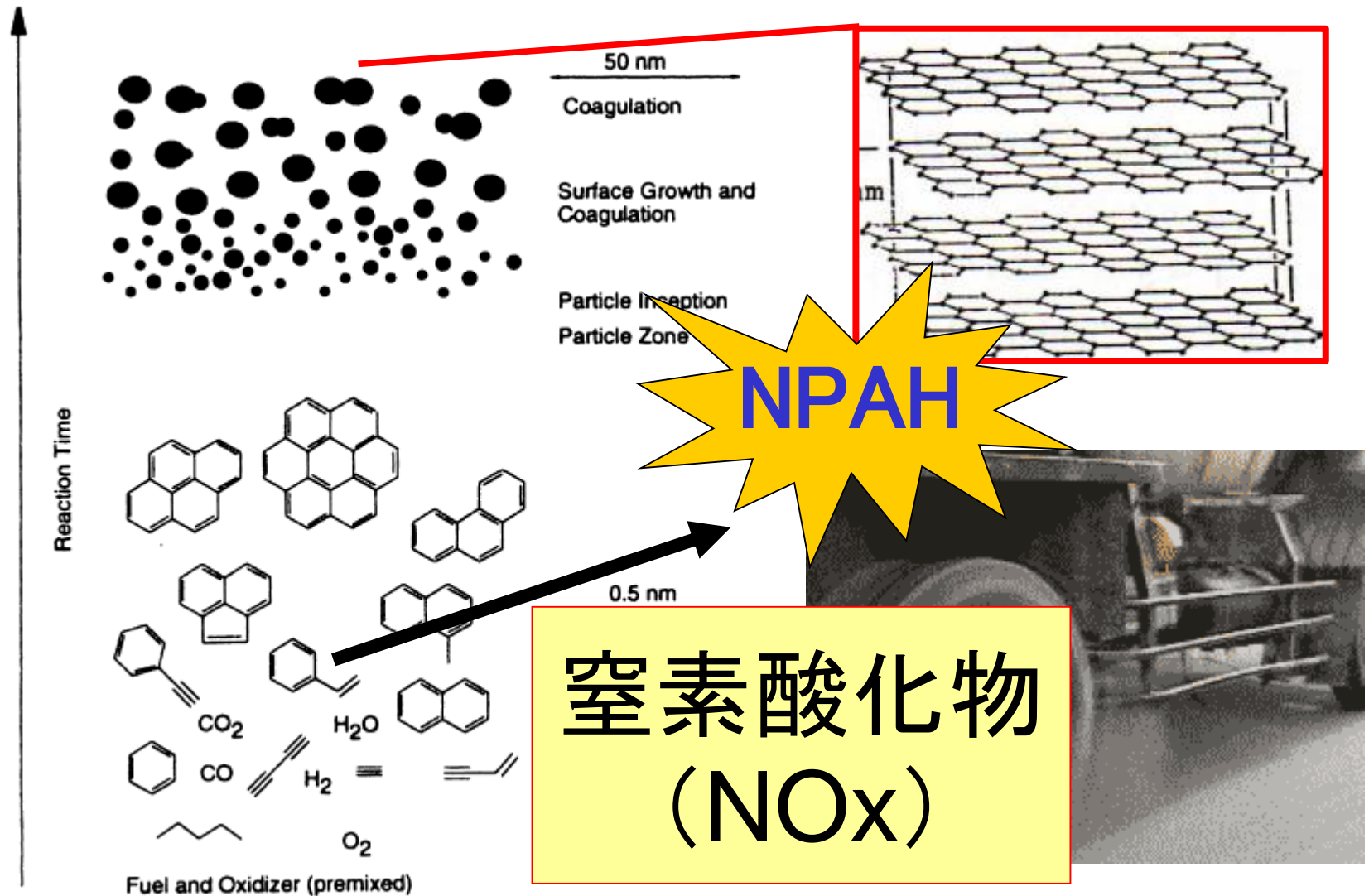
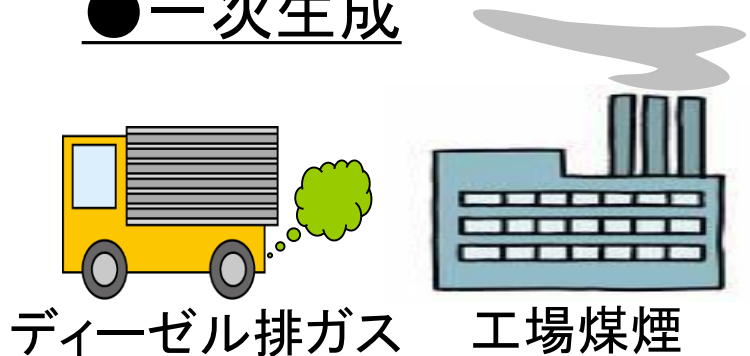


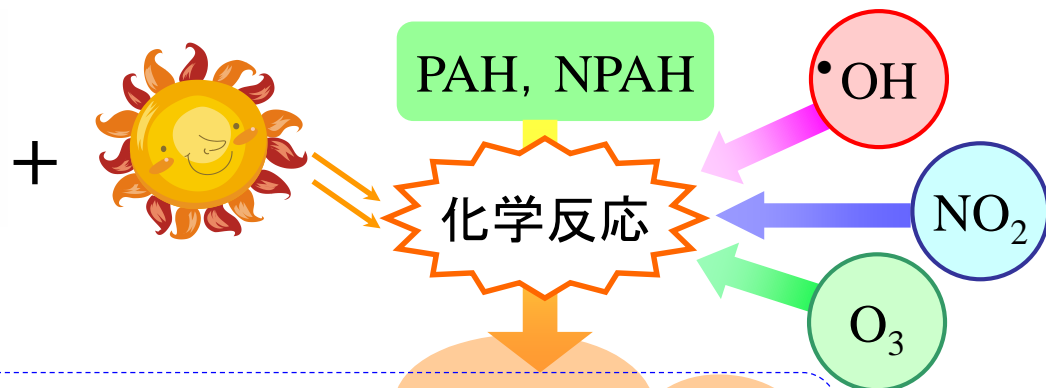
Fig. 1. A rough picture for soot formation in homogeneous mixtures (premixed flames) (Bockhorn [15]).

多環芳香族 (PAH) 類の発生過程

● 一次生成

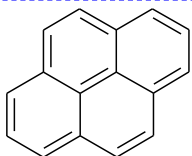


● 二次生成

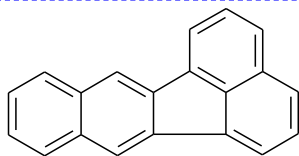


多環芳香族化合物

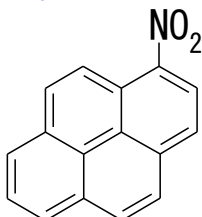
多環芳香族炭化水素 (PAH)
ニトロ多環芳香族炭化水素 (NPAH)



Pyrene (Py)



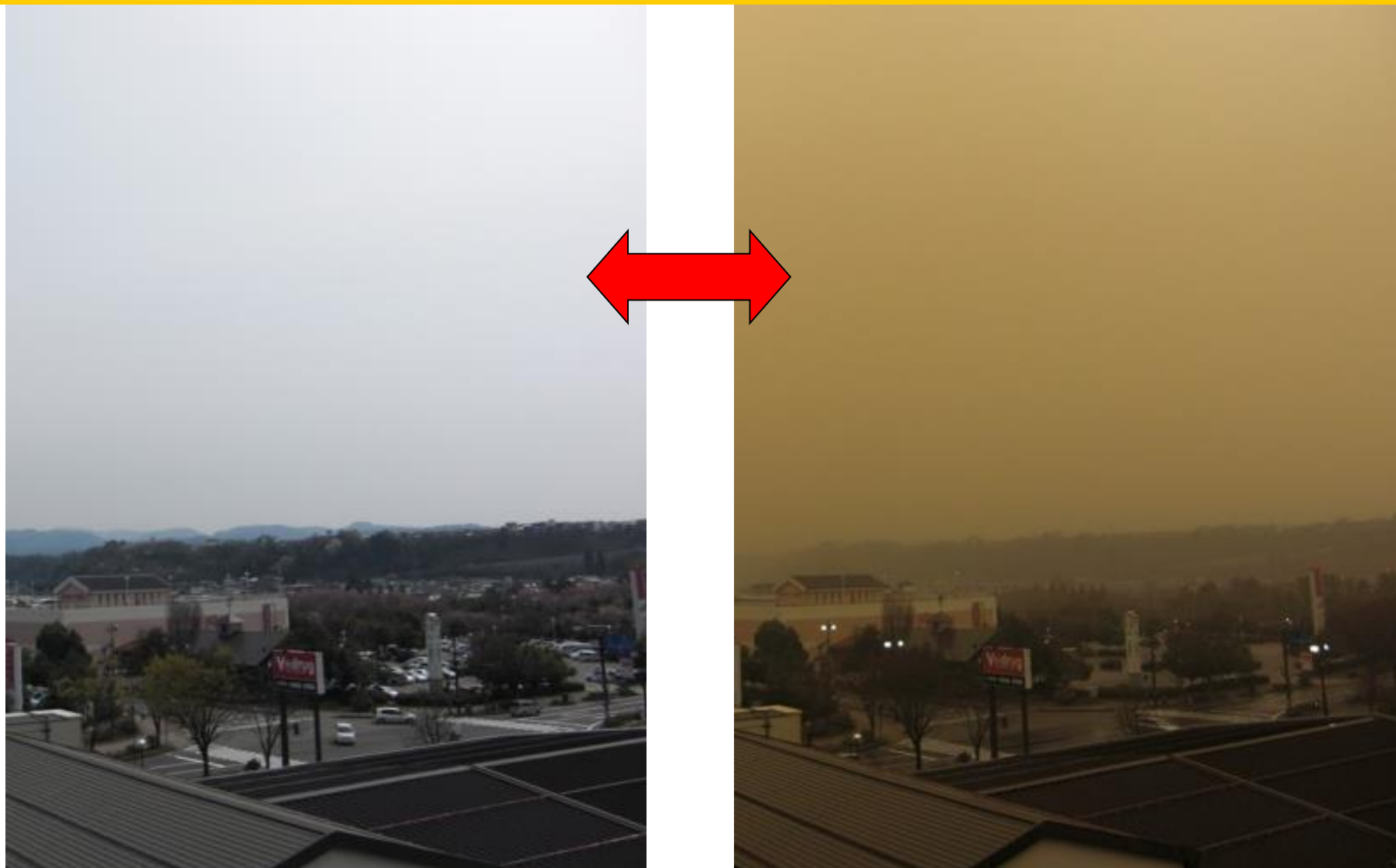
Benzo[k]fluoranthene (BkF)



1-Nitropyrene (1-NP)

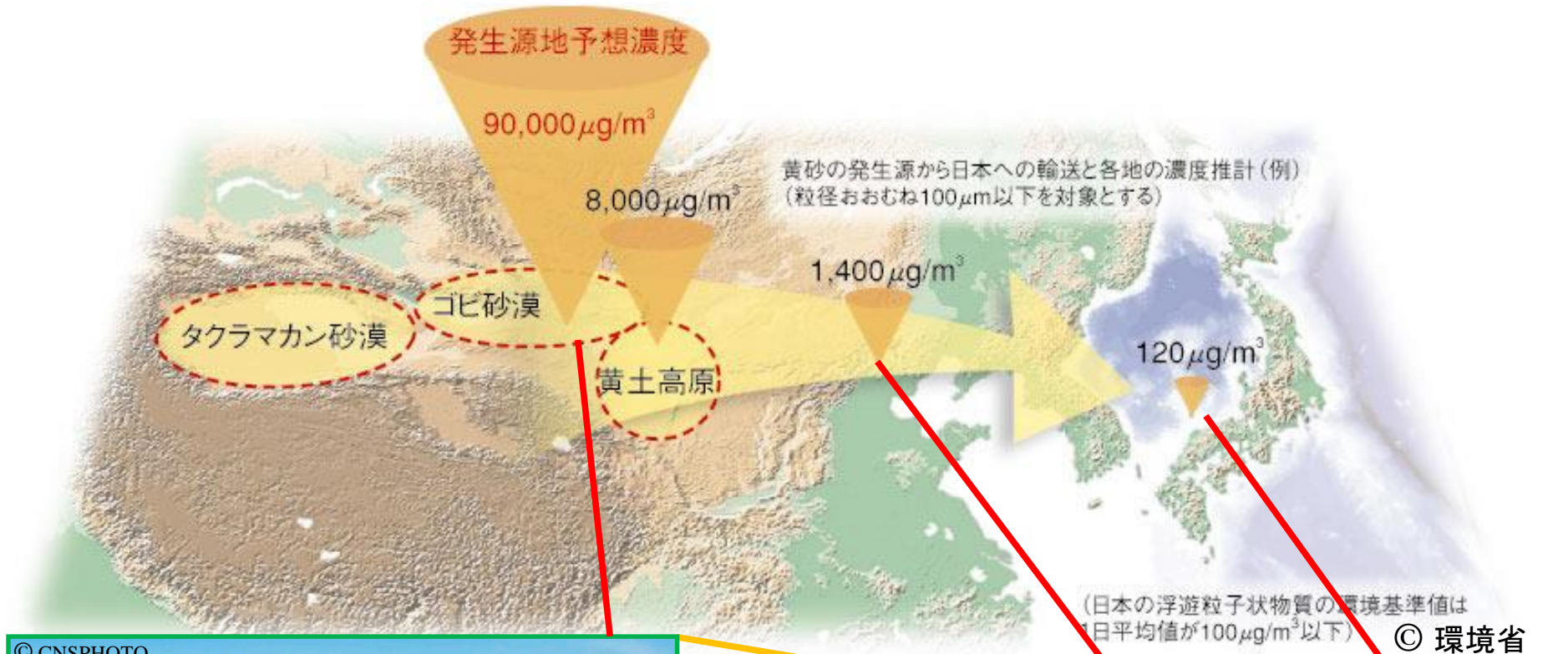
- ✓ 大気内における反応で PAH誘導体を二次生成
- ✓ 新たな有害性を獲得

黄砂表面におけるNPAHの二次生成



非黄砂時及び黄砂時の大気(金沢市内, 2010.3.21)

黄砂の発生・移動



© CNSPHOTO



© Record China



© 毎日新聞



2002年4月1日

偏西風

黄砂の健康被害

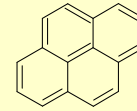
呼吸器系疾患、アレルギー性疾患、
心筋梗塞、高血圧や脳卒中の増加

原因は？

黄砂時の衛星写真

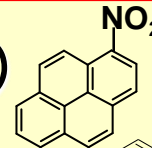
●中国における高濃度大気汚染物質

窒素酸化物(**NO_x**), 硫黄酸化物(**SO_x**),
オゾン(**O₃**), 多環芳香族炭化水素(**PAH**)

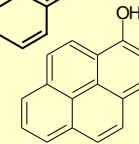


↓ 大気内二次生成

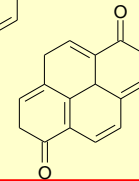
ニトロ化PAH(**発がん・変異原性**)



水酸化PAH(**内分泌かく乱活性**)



PAHキノン(**活性酸素生成・アレルギー**)



●黄砂

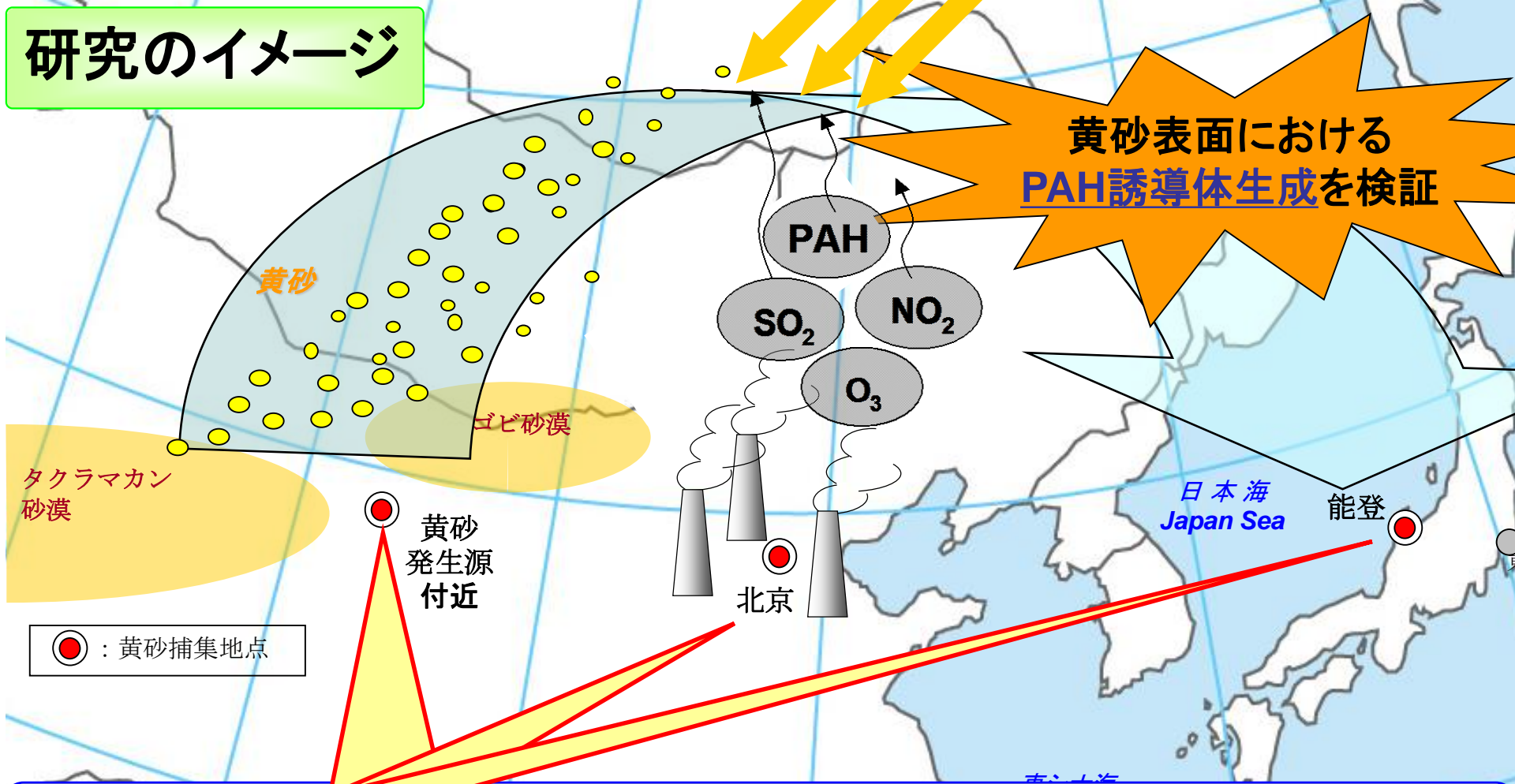
黄砂粒子表面反応

PAH誘導体二次生成を増進?

▪ **高活性の反応場**

→ 越境輸送
健康被害?

研究のイメージ



黄砂表面における
PAH誘導体生成を検証

黄砂

ゴビ砂漠

タクラマカン
砂漠

黄砂
発生源
付近

PAH

SO₂

NO₂

O₃

北京

日本海
Japan Sea

能登

● : 黄砂捕集地点

1) 多点観測による検証

(発生源→通過点→到達点)

→ 中国

・中国北京市

日本

・石川県輪島市(能登半島)

2) 室内実験による検証

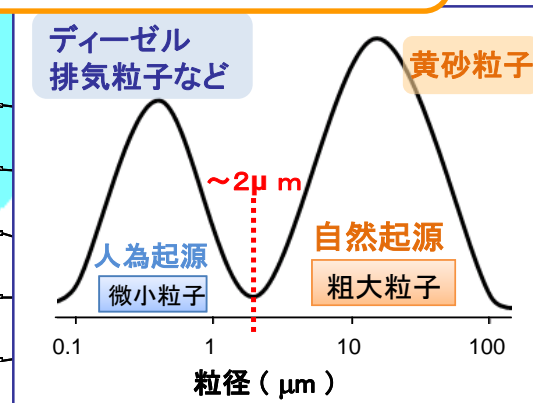
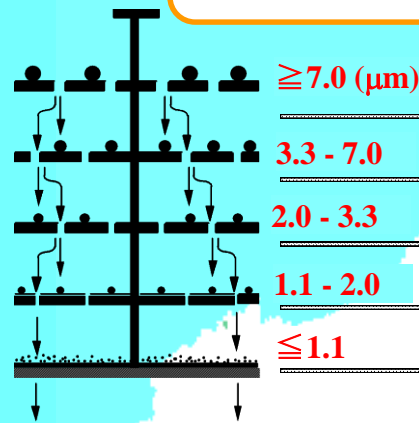
→ PAH担持黄砂-NO₂反応によるPAHニトロ化実験

① 観測による黄砂上PAHニトロ化の検証

北京・中国科学院生態環境中心



アンダーセンエア
サンプラーによる分粒捕集



北京

大規模な黄砂が確認された
2010年の結果を解析

金沢大学・輪島
大気観測ステーション



PAH, ニトロPAH分析

PAH (9種類)

1-Nitroarenes (4 ND)

黄砂上でPAHがニトロ化？

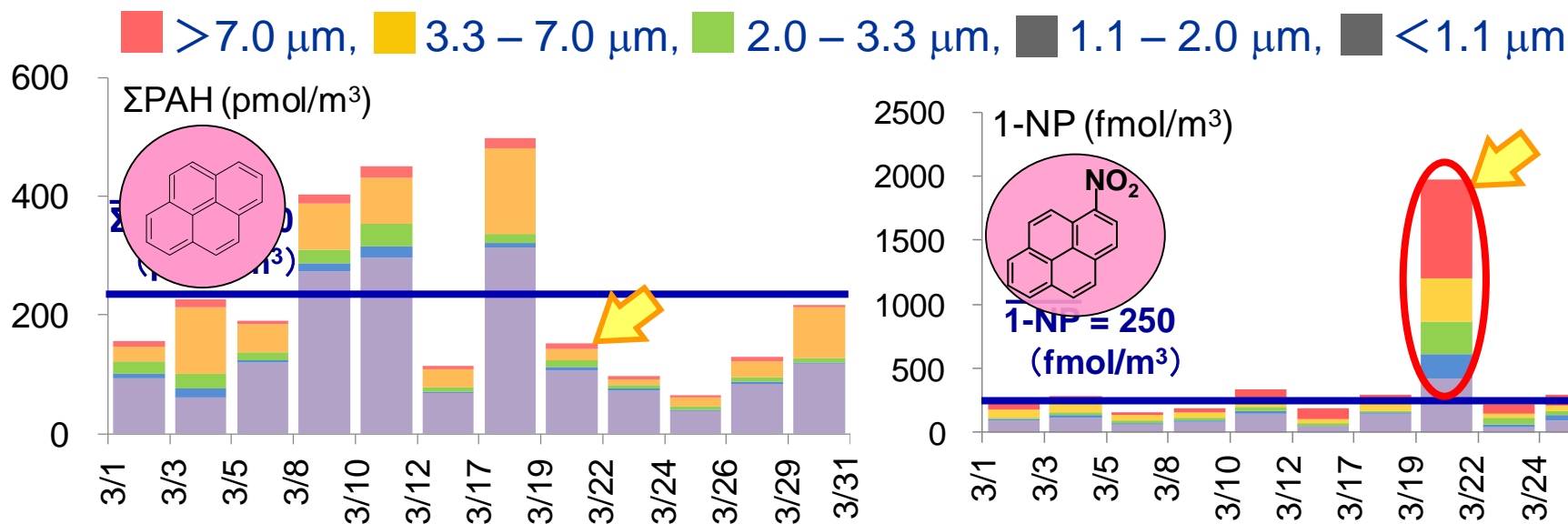
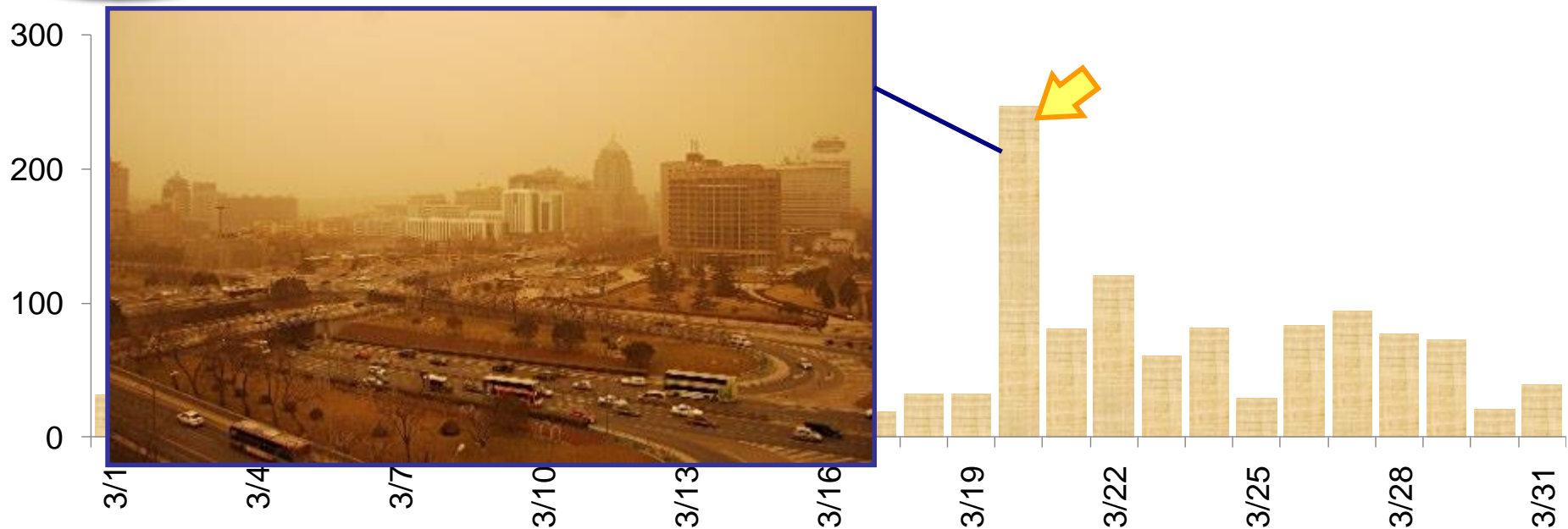
汚染物質: <2ミクロン 黄砂: >2ミクロン

→ 生成していれば同じ粒径範囲に見つかるはず

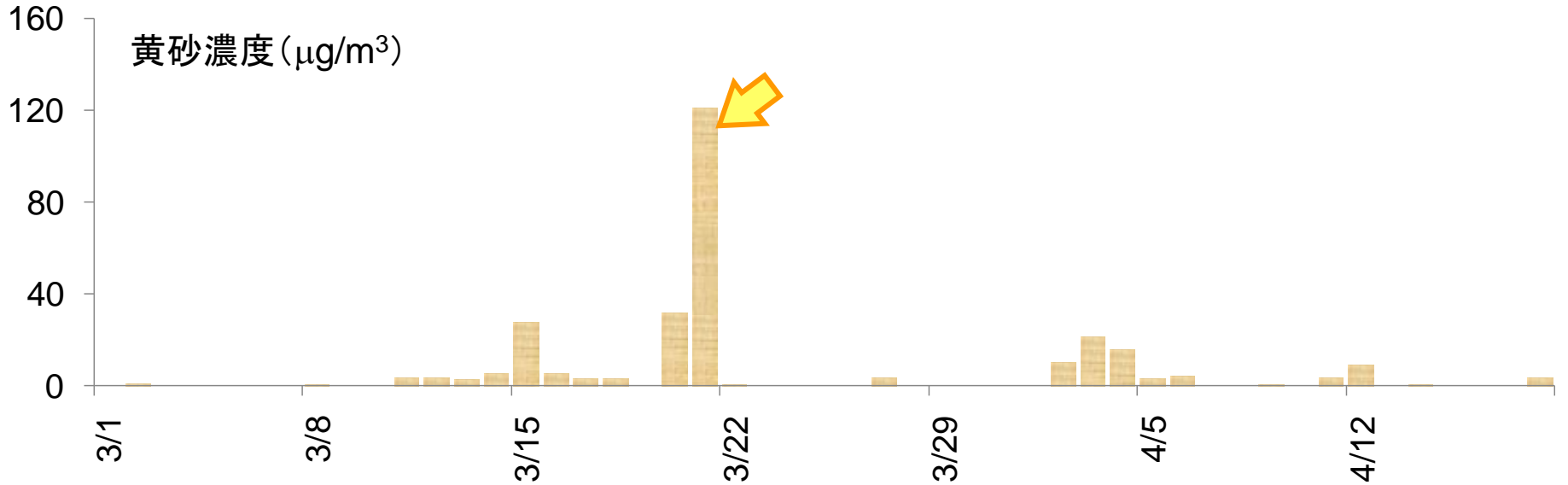
環境省黄砂飛来情報 (ライダー黄砂観測データ提供ページ
: <http://soramame.taiki.go.jp/dss/kosa/index.html>) より得た

結果①

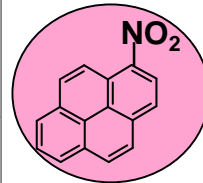
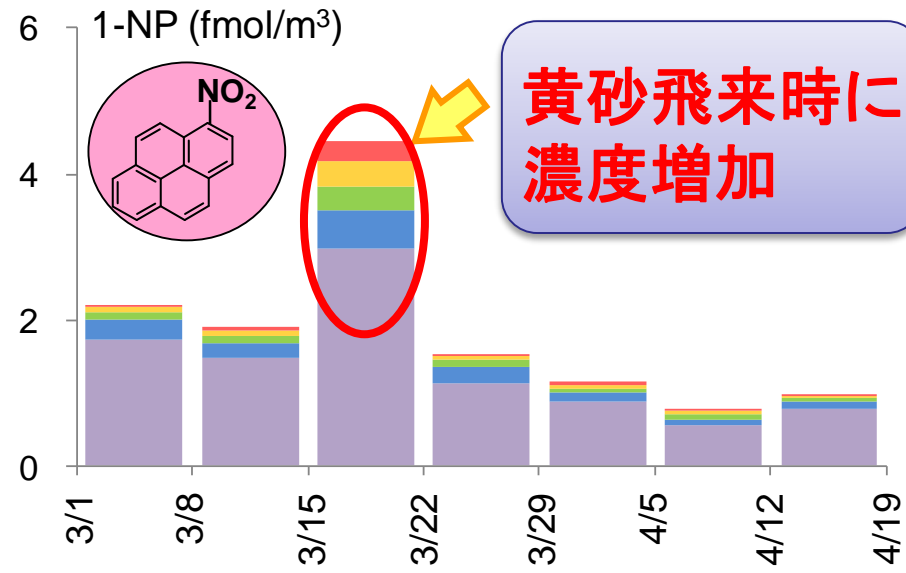
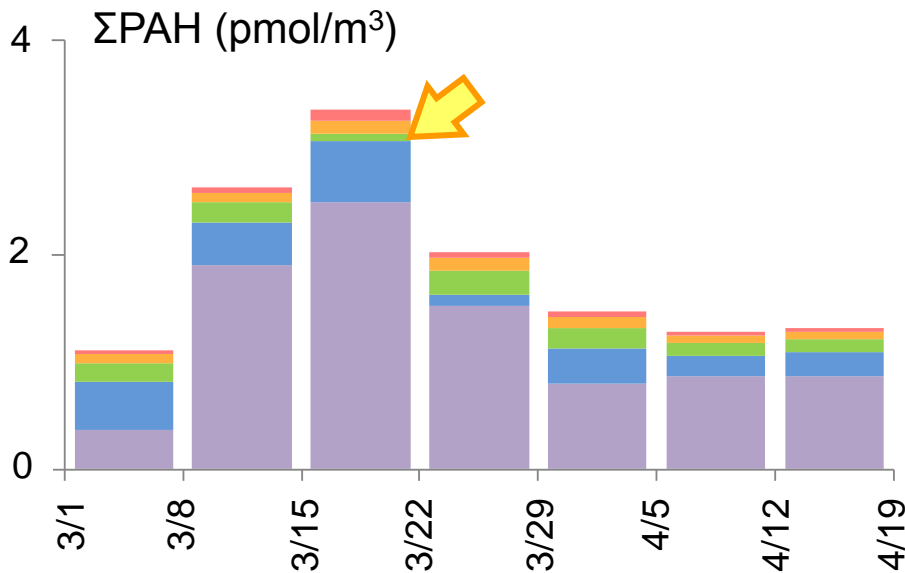
黄砂濃度および大気粒子中PAH, 1-NP濃度(北京2010)



黄砂濃度および大気粒子中PAH, 1-NP濃度(輪島2010)



■ $>7.0 \mu\text{m}$,
 ■ $3.3 - 7.0 \mu\text{m}$,
 ■ $2.0 - 3.3 \mu\text{m}$,
 ■ $1.1 - 2.0 \mu\text{m}$,
 ■ $<1.1 \mu\text{m}$



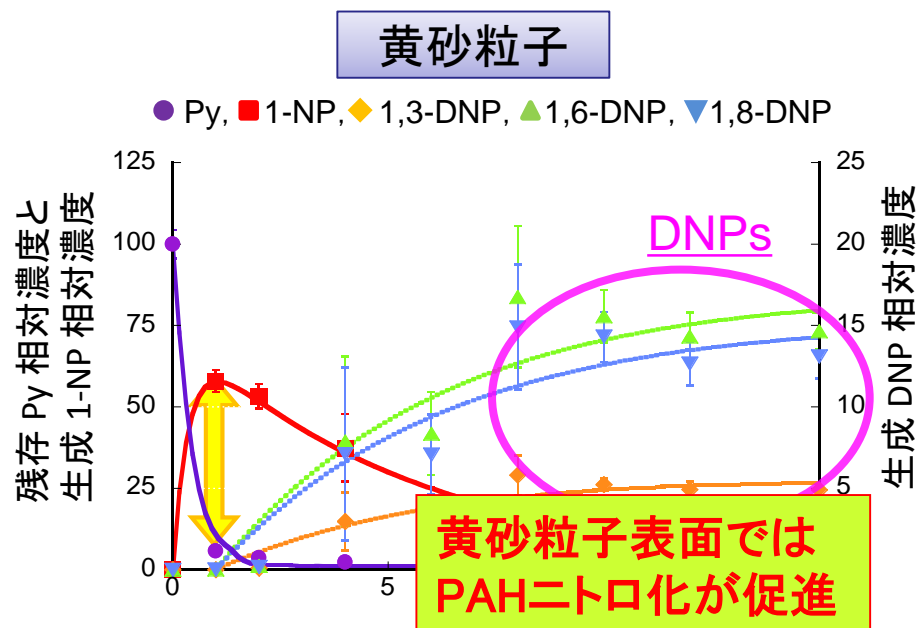
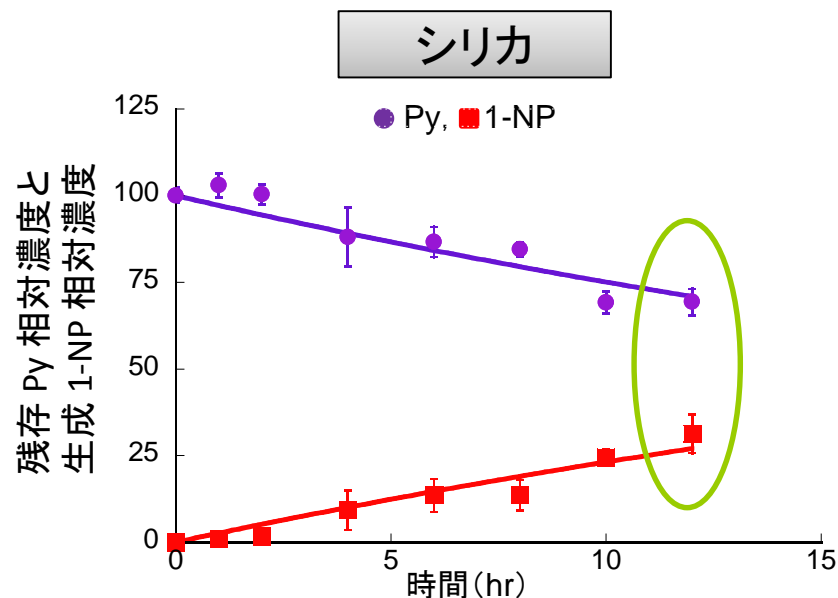
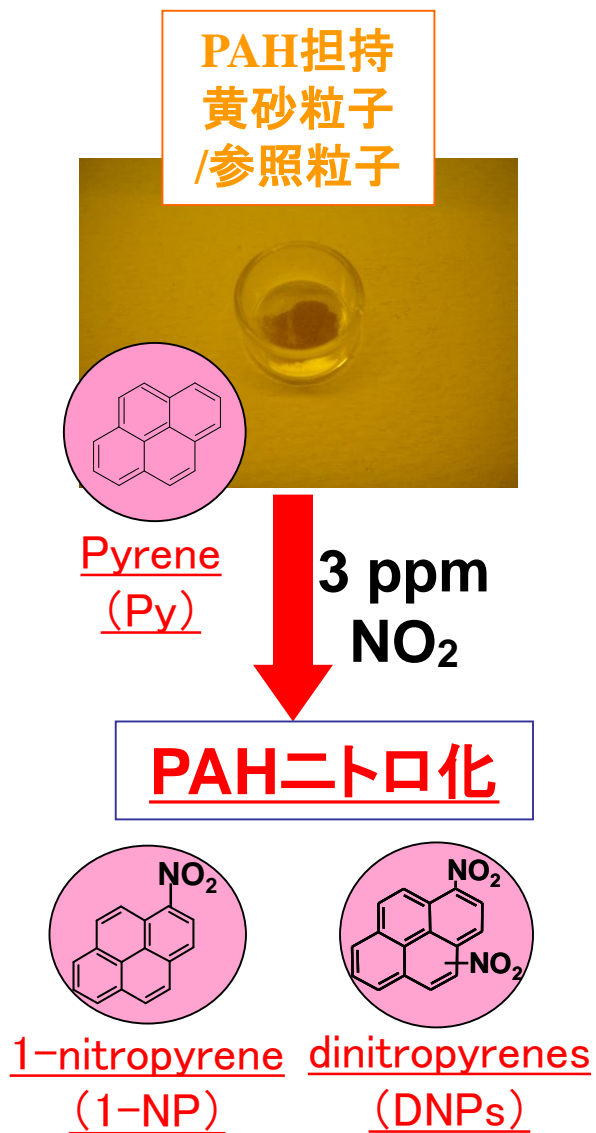
② 室内実験による黄砂上PAHニトロ化の検証



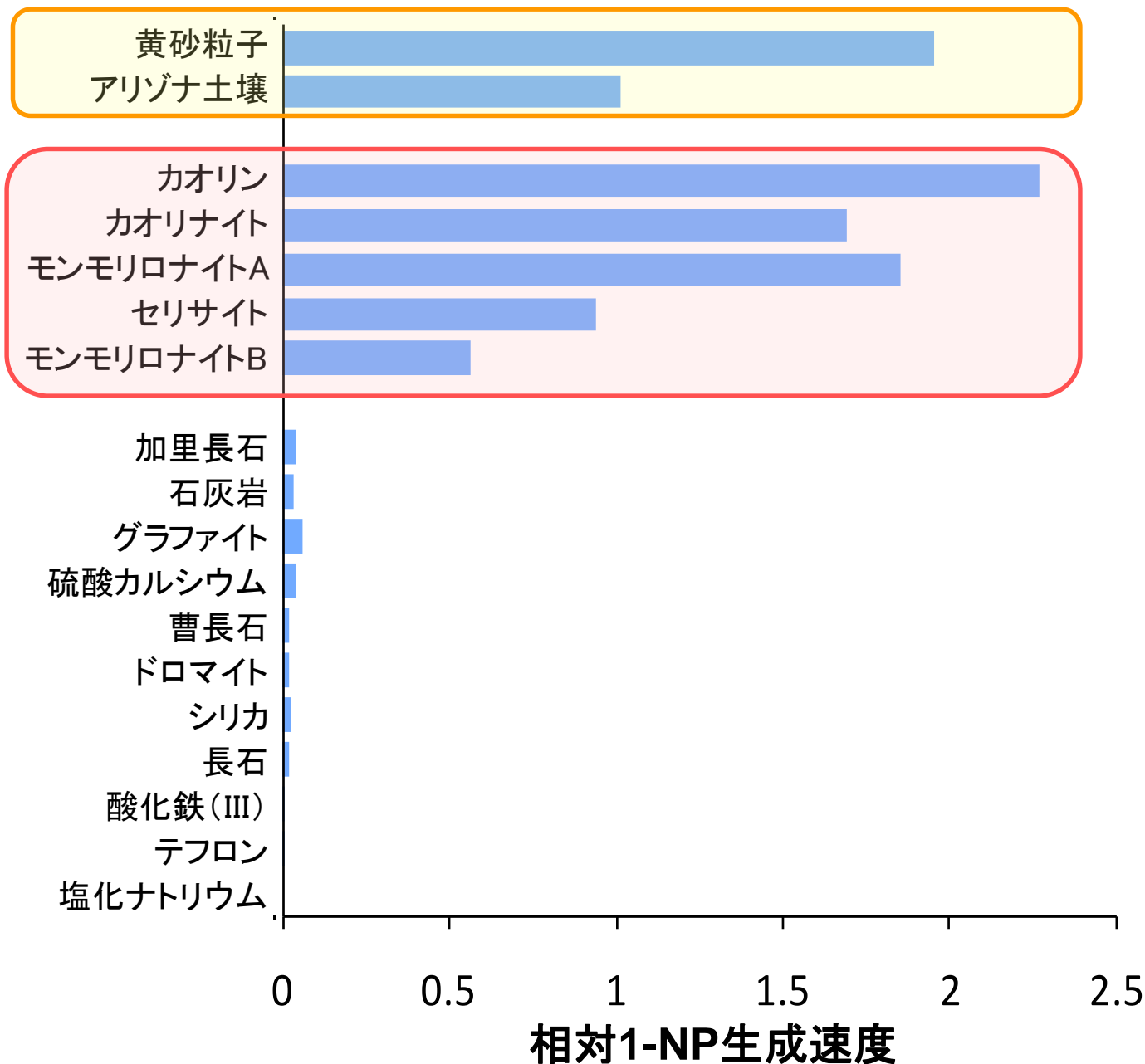
敦煌市街地から30km程度離れた砂漠地域，深さ約10cmのところから採取



【結果】 室内実験による黄砂上PAHニトロ化の検証



各粒子上反応における1-NP生成速度の比較



まとめ

・PM2.5の一次生成と二次生成

- 二次粒子の寄与が相対的に高い

・黄砂粒子表面におけるPAHのニトロ化

- 北京・輪島における実大気観測より、黄砂飛来時にNPAHが有意に上昇
- 模擬大気反応実験によりPAHのニトロ化促進を確認

→黄砂粒子表面におけるNPAH二次生成の可能性