

大気汚染物質の化学と分析

島山 史郎

1 はじめに

大気汚染は古くて新しい環境問題である。かつては光化学スモッグや四日市喘息などのいわゆる大気関連の公害問題が大きな問題としてクローズアップされ、水俣病やイタイイタイ病などと並ぶ公害問題の代表的な項目の一つであった。一酸化炭素 (CO) や二酸化硫黄 (SO₂) など、人間活動から直接排出される一次汚染物質と、それらが大気中で化学反応を起こした結果生成する二次汚染物質 (光化学オキシダントがその代表である) など様々な大気汚染物質に対して環境基準が設定され、これを計測するための測定法や測定機が開発され、また市販されるようになった。ここにおいては、これら様々な物質に対する化学分析が重要な役割を果たすこととなった。ガス状大気汚染物質にとどまらず、空气中に浮遊する微小な粒子状の物質 (エアロゾル) に対しても環境基準が設定されている。

環境基準の設定に際しては、これに対応する公定の測定法が付記されている。主要ガス状大気汚染物質の環境基準と、公定の測定法について表1に示した。当初は主に溶液を用いたいわゆる wet chemistry による測定が

中心であり、光化学オキシダントや SO₂、二酸化窒素 (NO₂) などの主要なガス状大気汚染物質もそれぞれ溶液を用いた分析が行われていた。大気汚染のモニタリングが地方自治体を中心に幅広く行われるようになると、これら溶液を用いた分析も自動化され、非常に精巧な測定機が構築されていった。しかし、溶液を用いた分析では、試薬の補充や、廃液の回収が必要であるため、長期間の測定には人手がかかるという問題点があった。その後、気相における蛍光や化学発光など光学的な手法を取り入れた、いわゆる乾式の測定法が進歩し、安定的な測定が可能になるにつれて、これらによるモニタリングが普及し、公定の大気汚染測定法にも乾式機器による分析が追加されるようになり、現在ではほとんどのガス状大気汚染物質が乾式測定法で測定されるようになっている。

一方、大気汚染問題は単なるローカルな大気汚染現象にとどまらず、より広域の環境問題として認識されるようになった。これには酸性雨、成層圏オゾン層破壊、地球温暖化などが大気にかかわる地球環境問題として含まれる。これら地球規模大気汚染とも言うべき環境問題の解析には、ローカルな大気汚染のモニタリングとは異なる、広域をカバーすることのできる計測、分析が必要とされることは言うまでもないであろう。このような目的から航空機や人工衛星を用いた計測や、多地点におけるネットワーク観測などが行われるようになった。レーザーを用いた広域をカバーする遠隔計測や、インターネットを介した遠方のデータの迅速な取得、コンピュータシミュレーションを用いた解析との突き合わせなど、大気汚染現象の解析には、化学分析にとどまらない、様々な解析手法、解析手段の組み合わせが必要とされるようになった。筆者は、「大気化学」が現在の専門であるが、常々「大気化学」とは単なる化学の一分野ではなく、気象学や地球物理学、農学や工学も含めた非常に幅広い学際的な科学であると認識している。分析化学も上記のような化学分析以外の解析手法・手段についても分析化学に含めるという視点に立てば、非常に学際的な科学であると言うことができよう。

2 大気汚染問題の現状

個々のガス状および粒子状大気汚染物質に関する分析化学上の詳細は、これ以降各解説記事に記載されるので、本稿ではガス状および粒子状の大気汚染物質に関す

表1 ガス状大気汚染物質に対する環境基準と測定方法

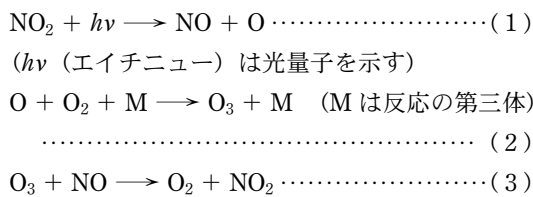
物質	環境上の条件 (設定年月日等)	測定方法
二酸化硫黄 (SO ₂)	1時間値の1日平均値が0.04 ppm以下であり、かつ、1時間値が0.1 ppm以下であること。(48.5.16 告示)	溶液導電率法又は紫外線蛍光法
一酸化炭素 (CO)	1時間値の1日平均値が10 ppm以下であり、かつ、1時間値の8時間平均値が20 ppm以下であること。(48.5.8 告示)	非分散型赤外分析計を用いる方法
二酸化窒素 (NO ₂)	1時間値の1日平均値が0.04 ppmから0.06 ppmまでのゾーン内又はそれ以下であること。(53.7.11 告示)	ザルツマン試薬を用いる吸光光度法又はオゾンを用いる化学発光法
光化学オキシダント (OX)	1時間値が0.06 ppm以下であること。(48.5.8 告示)	中性ヨウ化カリウム溶液を用いる吸光光度法若しくは電量法、紫外線吸収法又はエチレンを用いる化学発光法

る現在の問題点について簡単に紹介することにしたい。

2・1 ガス状大気汚染物質の現状

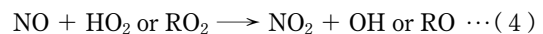
我が国においてはSO₂やNO₂については、かつての大気汚染状況から脱して、環境基準はほぼ達成されている。これに対して光化学オキシダント（その大部分はオゾンであり、上記環境基準に記載されている乾式の測定法で測定された値はオゾンそのものの濃度である）については環境基準の達成率（1時間値の年間最高値が0.06 ppmを超えない測定局数の割合。年間に1回でも0.06 ppmを超えると非達成ということになるので、非常に厳しい値であるとは言える）は依然1%以下である。図1に示すように、全国平均のオキシダント濃度は依然増加傾向にある。なお、図中の一般局とは一般環境大気測定局の略称で、一般環境大気の汚染状況を常時監視する測定局であり、2012年度には616市町村に1178局が設置されていた。また自排局とは自動車排出ガス測定局の略称で、自動車走行による排出物質に起因する大気汚染の考えられる交差点、道路及び道路端付近の大気を対象にした汚染状況を常時監視する測定局のことであり、2012年度には25市町村に30局が設置されていた。

対流圏大気中の光化学反応によるオゾンの生成に直接関与する前駆物質は窒素酸化物（NO_x）中のNO₂であり、以下の反応でオゾンが生成する。



式(1)～式(2)に示すようなNO₂の光分解による酸素原子の発生に始まり、酸素原子と酸素分子の結合によりオゾンが生成する。成層圏においては短波長の紫外線による酸素分子そのものの光分解による酸素原子の生成と、その後の酸素分子との結合によるオゾンの生成が主なオゾンの発生源であり、成層圏オゾン層の由来となるが、対流圏においてはオゾンの生成は唯一NO₂の光分解によるものである。したがって窒素酸化物の濃度を下げればオゾン濃度も下がるように感じるが、実際は一筋縄ではいかないのである。実際国内の平均窒素酸化物濃度は図2に示したように、低下を続け、かなり低い濃度レベルで推移しているにもかかわらず、図1に示したようにオキシダント濃度は上昇しているのである。

オゾン生成にかかわる前駆物質としてもう一つ重要な役割を果たしているのが炭化水素（HC）ないしは揮発性有機化合物（VOC: volatile organic compounds）である。空気中にNO_xしか存在しないときには、式(1)～式(3)の反応系において式(3)の反応が生成したオゾンを再度分解（NOによるタイトレーション効果と呼ぶ）するため、オゾン濃度はある定常値に達することになり、光化学スモッグ時のような高濃度をもたらすことはない。しかし、大気中にHCなどのVOCが存在すると、これらがOHラジカルによる光化学反応を受けることにより生成するHO₂ラジカルやRO₂ラジカル（Rはアルキル基を示す）などの過酸化ラジカルが、以下の式(4)の反応により



式(3)のようにオゾンを壊すことなくNOをNO₂に戻すため、これによって再生したNO₂が再び式(1)と式

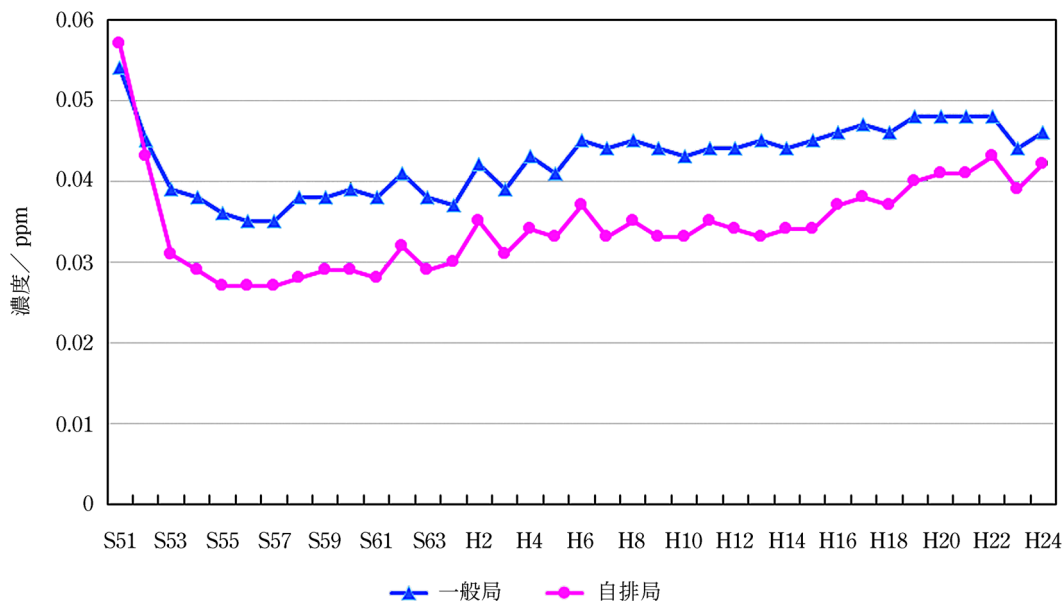


図1 光化学オキシダント（昼間の日最高1時間値）の年平均値の推移（環境省 H24 大気汚染状況報告書より）

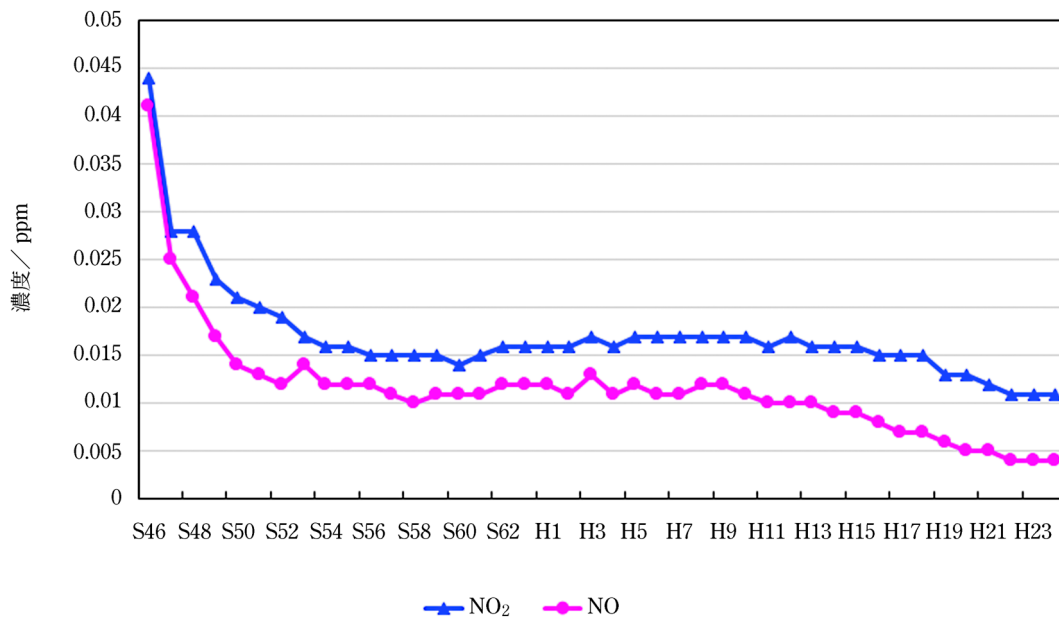


図2 一般局における二酸化窒素および一酸化窒素濃度の年平均値の推移（環境省 H24 大気汚染状況報告書より）

(2)の反応によってオゾンを生成する。この反応が、光化学スモッグ時に見られるような高濃度オゾンを生成するのである。したがって、対流圏におけるオゾンの生成には VOC も強く関係している。

このため、2005年には大気汚染防止法の一部が改正され、VOCの排出に対しても規制が加えられることになり、翌年から規制が始められた。最近の報告¹⁾²⁾では少なくとも関東の南部地域（東京都、神奈川県）や関東平野中央部においてはVOCの削減が光化学オキシダントの低減に一定の効果を示したとされている。また、Kiryamaら³⁾は、夏季の関東地方を対象としてモデルシミュレーションを行い、2000年から2005年にかけてのNO_xとVOCの排出削減により、オゾンの日中最高濃度が東京湾沿岸の一部を除いた関東全域で減少することを示した。しかし感度解析の結果は、関東平野内においても場所によってNO_xやVOCの削減の効果が違うことが示され、オゾン生成反応が前駆物質の濃度や排出量に対して線形の応答を示すものでないことが改めて示された。このようにVOC濃度の減少によるオゾン濃度の低下は特定の地域ではみられるものの、国内の非メタン炭化水素（オゾン生成に大きくかかわらないメタンを除いた、メタン以外の炭化水素類の総称）の濃度はこの規制以前から減少を続けており、現在も減少している。このような、NO_xおよびVOC濃度の減少にもかかわらず、図1に示したように、オキシダントの全国平均値は上昇しておりその原因の解明はなかなか困難である。

環境省の光化学オキシダント調査検討会での検討によれば⁴⁾、光化学オキシダントの平均濃度の長期上昇には、「NOによるタイトレーション効果の低下」が強く影響していることが示唆された。また、春季におけるオ

キシダント濃度の上昇が関東、東海、阪神、九州と大陸に近い西へゆくほど大きいことから、光化学オキシダント濃度の上昇に「越境汚染の増加」が影響していることが示唆された。今後もさらに検討を進めることが必要である。

2・2 微小粒子状物質

東アジア地域で排出される多量の二酸化炭素やNO_x、SO₂等の酸性ガス、粒子状物質は、発生源近傍の大気汚染はもとより、周辺国への広域越境汚染、さらには北半球全体にも及ぶ広がりをもって、気候変動にも影響するなど、地域規模～地球規模の大気環境問題の顕在化につながっている。しかし、エアロゾルの空間的分布、生成機構、環境影響の定量的評価については未解明な点が多い。エアロゾル粒子のうち、ガスの粒子転換により生成する二次粒子は粒径2.5 μm以下のPM 2.5と呼ばれる微小粒径域に存在し（図3）、人間の健康に大きくかかわっている。アジアでは一次汚染物質による環境汚染が依然深刻であるが、二次粒子やオゾンなどの二次生成物の越境大気汚染も重要な問題となりつつあり、広域な影響評価、地球温暖化対応策と連動した削減方策の提言と実行は喫緊の課題である。

2013年1月～2月に中国の北京を中心とする中国の広い地域でPM 2.5が日本の環境基準（1日の平均値で35 μg/m³）をはるかに超える高濃度で観測されたため、日本でもその影響が広く関心を集めた。

なぜPM 2.5が問題になるのであろうか？ 我が国では従来、浮遊粒子状物質（SPM：Suspended Particulate Matter）として、10 μm以下の粒子状物質に対しての環境基準が設けられ、監視や規制が行われてきたが、

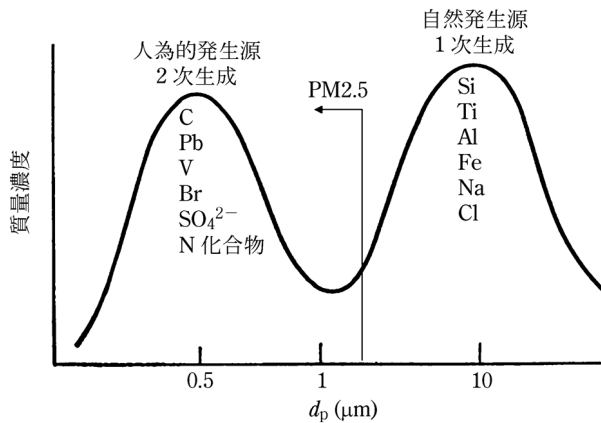


図3 エアロゾル質量濃度の粒径分布とPM_{2.5} (文献5より改変)

10 μm内外の粗大粒子と異なり、2.5 μm以下の微細な粒子は鼻やのどの粘膜で止まらずに肺胞の中まで侵入するために、健康に対する影響が大きいということが明らかになってきたからである。また、図3に示したように大気中の粒子状物質の濃度の粒径分布を見ると、大きな粒子は主に自然起源の粒子であり、これを規制することは困難であるのに対して、PM_{2.5}に対応する粒子は主に人為起源から発生するものなので、規制することの効果も期待できる。

実際我々が長崎県の福江島や沖縄県の本島北端辺戸岬などで、エアロゾルを粒径別に捕集し、そのイオン成分を調べてみると、図4に示したように、2.5 μm以上の粗大粒子にはNa⁺やCl⁻のような海塩由来の成分が中心であるのに対して、1 μm以下の微小粒子は主に硫酸イオン(SO₄²⁻)とアンモニウムイオン(NH₄⁺)の人為起源成分が主成分となっていた。

我が国では2009年9月にPM_{2.5}に関する環境基準が定められ、1日の平均値で35 μg/m³以下、年間平均値で15 μg/m³以下と定められた。ただし、環境基本法に言う環境基準とは「第十六条 政府は、大気汚染、水質汚濁、土壌汚染及び騒音に係る環境上の条件について、それぞれ、人の健康を保護し、及び生活環境を保全する上で維持されることが望ましい基準を定めるものとする。」とあるように、「維持されることが望ましい基準」であり、行政上の政策目標であって、これは、人の健康等を維持するための最低限度としてではなく、より積極的に維持されることが望ましい目標として、その確保を図っていこうとするものである。環境基準を上回ったからすぐに健康に害があるという性格のものではないことに注意が必要である。また、測定法としては「濾過

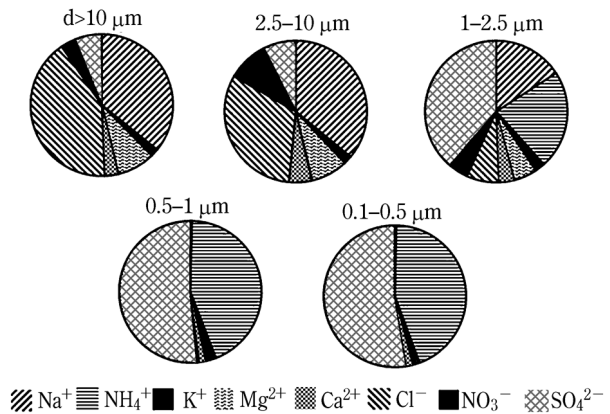


図4 沖縄辺戸岬で捕集したエアロゾルの粒径別成分濃度

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」とされた⁶⁾。いくつかの自動連続測定機が等価な値の得られる測定法として認定されたが、我々研究者がよく使用している連続測定機が認定されていない。特に1時間値の測定では市販の連続測定機と公定法との差があり、半揮発性物質の吸着の問題が大きいものと考えられている。これらの分析法についても今後更なる検討と開発が望まれる。

文 献

- 1) 星 純也, 石井康一郎: 大気環境学会誌, 48, 215 (2013).
- 2) 吉門 洋: 大気環境学会誌, 50, 52 (2015).
- 3) Y. Kiriya, H. Hayami, S. Itahashi, H. Shimadera, K. Miura, S. Nakatsuka, and T. Morikawa: *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, 50, 8 (2015).
- 4) 光化学オキシダント調査検討会: 光化学オキシダント調査検討会報告書～光化学オキシダントの解析と対策へ向けた指標の提言～ (http://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant/conf/chosa_h25.html より入手可能。2015年3月30日確認)
- 5) 高橋幹二編著: “応用エアロゾル学”, p. 58 (1984), (養賢堂).
- 6) 坂本和彦: 大気環境学会誌, 46, 61 (2011).



畠山史郎 (Shiro HATAKEYAMA)

東京農工大学大学院農学研究院 (〒183-8509 東京都府中市幸町3-5-8)。東京大学大学院理学系研究科化学専攻課程博士課程修了。理学博士。《現在の研究テーマ》越境大気汚染エアロゾルの化学成分の分析と輸送プロセス解析。《主な著書》“越境する大気汚染 中国のPM_{2.5}ショック”PHP新書。《趣味》軽登山, スキー, 卓球など。

E-mail: hatashir@cc.tuat.ac.jp