

連続自動分析装置で得られた PM_{2.5} 中アンモニウムイオンの時別観測結果

齊藤伸治・河野 文・星 純也

【要約】 フィルター採取した PM_{2.5} 試料中のアンモニウムイオンの実測値と連続自動分析装置で得られる陰イオン濃度からイオンバランスを仮定して算出したアンモニウムイオン濃度とを比較検証した。その結果、月ごとに作成した近似直線に基づく補正によりアンモニウムイオンの時別データを得ることができた。2018年3月に発生した高濃度事例については、濃度上昇時に硝酸イオン濃度とアンモニウムイオン濃度とで全体の7割以上を占めていることから濃度上昇の要因は硝酸アンモニウムの形成によるものと考えられた。

【目的】

アンモニア (NH₃) は大気中の主要な塩基性物質で硫酸化物や窒素酸化物など大気中の酸性物質の中和に大きな役割を果たしており¹⁾、大気中で二次生成される硝酸アンモニウム (NH₄NO₃) や硫酸アンモニウム ((NH₄)₂SO₄) は PM_{2.5} の主要成分となっている。NH₃ の発生源は家畜排泄物や化学肥料などが知られているが自動車等からも排出されるため、NH₃ の排出実態を把握し PM_{2.5} 生成への寄与を検討するにあたっては NH₃、NH₄⁺ とともに時間分解能高く測定する必要がある。ここでは PM_{2.5} 中の硝酸イオン (NO₃⁻) と硫酸イオン (SO₄²⁻) の濃度値を特別に観測できる自動分析装置で得られたデータを用いてアンモニウムイオン (NH₄⁺) 濃度を計算により求め、フィルター法による結果と比較検証した。また、得られた時別データから 2018年3月に発生した PM_{2.5} 高濃度事例を解析したので、その結果を報告する。

【方法】

PM_{2.5} の観測は東京都江東区の東京都環境科学研究所屋上で継続的に実施している。ここでは 2017年4月～2018年3月に取得した結果を用いた。PM_{2.5} 中化学成分 (NO₃⁻、SO₄²⁻) の時別データについては、紀本電子工業社製の ACSA-14 で得られた結果を用いた。フィルター法については、シーケンシャルサンプラー (Thermo Scientific, FRM 2025i) に石英繊維ろ紙 (Pall, 2500QAT-UP) をセットし、朝 10時から翌 10時まで毎日採取した試料を用いた。成分分析の方法については既報と同じである²⁾。

【結果の概要】

(1) フィルター法により得られた陰イオン成分 (Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻) と陽イオン成分 (Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺) のイオンバランスを図 1 a に、陰イオンを NO₃⁻、SO₄²⁻、陽イオンを NH₄⁺ のみにしたのを図 1 b に示す。イオンバランスは両者とも良好であり、NO₃⁻、SO₄²⁻ と NH₄⁺ だけでイオンバランスは成立していた。したがって、NO₃⁻、SO₄²⁻ 濃度から NH₄⁺ 濃度を算出することは可能と考えられる。

(2) NH₄⁺ の実測値と ACSA-14 で得られた NO₃⁻、SO₄²⁻ から求めた NH₄⁺ 計算値との関係を図 2 に示す。ACSA-14 の NH₄⁺ 計算値は実測値とおおよそ直線関係にあり、近似直線の傾きは 0.74 だった。両者を月ごとに比較すると、直線関係はさらに良くなることから (表 1)、各月の近似直線に基づいて ACSA-14 のデータを補正した。

(3) 都内で PM_{2.5} 短期基準を超過した日を含む 2018年3月 24～30 日の濃度変化を図 3 に示す。時間値で 80 μg/m³ を超える高濃度が出現していた。このとき、濃度上昇に伴い NO₃⁻ と NH₄⁺ の濃度が急増しており PM_{2.5} の 7割以上を占めていた。気象条件については、東京タワーの地上 4 m と 250 m の気温差から 3月 26日、27日、29日は逆転層が形成されており安定した大気状態にあったと考えられる。また、夜間の相対湿度は NH₄NO₃ の潮解相対湿度を超えていたことから NH₄NO₃ が水蒸気を吸収して急速に成長していたことが示唆される。

【参考文献】

- 1) 松本利恵ら：道路周辺のアンモニア・窒素酸化物濃度への自動車排ガスの影響，地球環境，Vol.15, 103-110 (2010)
- 2) 齊藤伸治ら：PM_{2.5} 短期基準超過日における化学成分組成の特徴，東京都環境科学研究所年報，68-69 (2013)

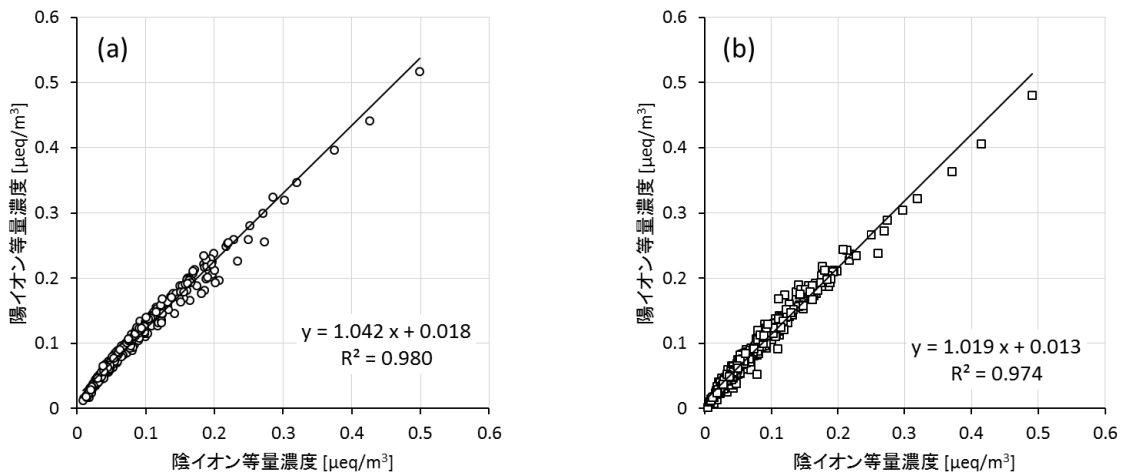


図1 2017年4月～2018年3月に採取したPM_{2.5}のイオンバランス

(a) 陰イオン (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) と陽イオン (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) でイオン当量は、ほぼ1:1の関係にある。(b) 陰イオンとしてNO₃⁻とSO₄²⁻、陽イオンとしてNH₄⁺のみとした場合でも良好な直線関係が見られたことからNO₃⁻とSO₄²⁻の濃度を用いてNH₄⁺濃度を算出することが可能と考えられる。

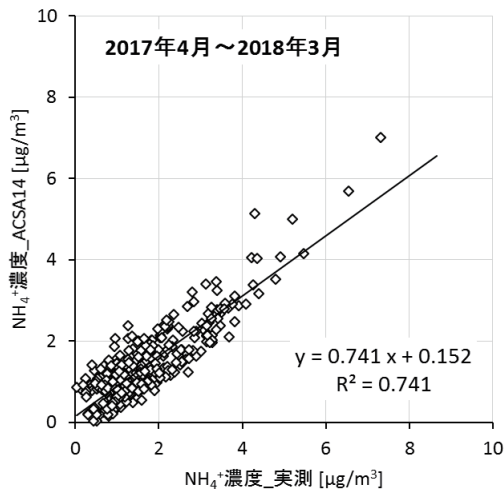


図2 年間を通じたNH₄⁺の実測値とACSA-14の計算値との比較

表1 NH₄⁺の実測値とACSA-14の計算値から求めた月別の近似直線y=ax+bと決定係数(R²)
年間の値の比較(図2)に比べ、各月とも良好な直線関係であった。

	a	b	R ²
2017年4月	0.772	-0.246	0.943
2017年5月	0.764	-0.314	0.872
2017年6月	0.716	-0.231	0.949
2017年7月	0.720	0.357	0.904
2017年8月	0.840	0.561	0.907
2017年9月	0.741	0.652	0.866
2017年10月	0.761	0.651	0.818
2017年11月	1.051	0.114	0.944
2017年12月	0.821	-0.197	0.918
2018年1月	0.854	-0.393	0.962
2018年2月	0.764	-0.306	0.977
2018年3月	0.956	-0.400	0.979

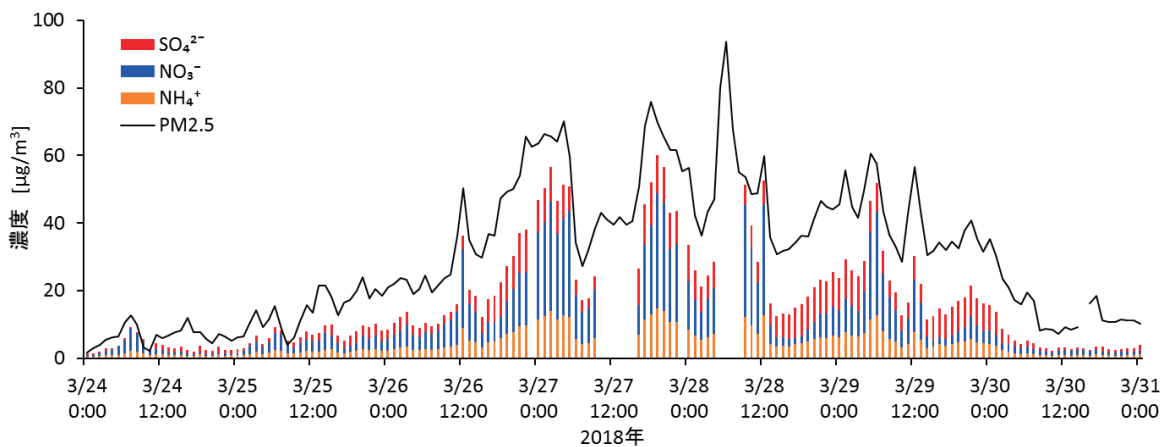


図3 2018年3月24日～30日におけるPM_{2.5}、SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺濃度の推移

濃度上昇時にはNO₃⁻とNH₄⁺の占める割合が7割以上を占めており濃度上昇の主要因は硝酸アンモニウム(NH₄NO₃)の形成と考えられる。