

都内で観測された PM_{2.5} の秋冬季高濃度の発生要因

齊藤伸治・長田和雄*・鶴丸 央・星 純也

(*名古屋大学)

【要約】 秋冬季における PM_{2.5} の高濃度現象について発生要因を検討するため、主要成分である硝酸アンモニウムとその前駆体であるアンモニアガスと硝酸ガスの連続観測を実施した。アンモニアと硝酸の濃度積を観測データから求め、温度の関数として理論的に求まる硝酸アンモニウムの平衡定数と比較したところ、秋冬季には濃度積が平衡定数を上回り、硝酸アンモニウムが生成しうる状況であることがわかった。

【目的】

我が国における PM_{2.5} 濃度は近年低減傾向にあるが、東京都では秋冬季に高濃度の PM_{2.5} がたびたび発生しており、環境基準を安定的に達成するには至っていない。秋冬季の高濃度は数時間のうちに濃度が急増するため、従来の 24 時間を基本とするフィルタ採取法では発生要因を捉えることができなかった。本研究では、秋冬季の PM_{2.5} の主要成分である硝酸アンモニウム (NH₄NO₃) について、前駆体である硝酸ガス (HNO₃) やアンモニアガス (NH₃) を含めた高時間分解能測定を実施した。ここでは、2018 年の夏季から秋冬季にかけて得られた観測データと気象データを用いて NH₄NO₃ の生成条件について検討した結果を報告する。

【方法】

観測は東京都環境科学研究所 (江東区新砂) の屋上 (地上約 24 m) において実施した。HNO₃ は、NaCl デニューダ差量/化学発光法²⁾ により測定した。PM_{2.5} 中の硝酸イオン (NO₃⁻) は、大気エアロゾル化学成分連続自動測定装置 (ACSA-14, 紀本電子工業) を用いて測定した。NH₃ と PM_{2.5} 中のアンモニウムイオン (NH₄⁺) は、リン酸デニューダ差量法³⁾ により測定した。取得したデータは、それぞれ 1 時間値として整理した。

【結果の概要】

- (1) 2018 年 7 月から 2019 年 2 月にかけての PM_{2.5} 質量濃度と NO₃ 濃度の一時間値の推移を図 1 に示す。夏季の PM_{2.5} は数日かけて濃度が上昇しており、その間の一時間値は 30~35 μg/m³ で推移していた。一方、秋冬季の PM_{2.5} は 1 時間値が 40 μg/m³ を超える事例が多く、短時間で濃度が急増していた。また、PM_{2.5} 中の NO₃ 濃度が高く、PM_{2.5} とほぼ一致した挙動を示していることから、秋冬季における PM_{2.5} の高濃度は NH₄NO₃ の急速な生成が主な原因と考えられる。
- (2) 2018 年 7 月から 2019 年 2 月にかけての HNO₃ と NH₃ 濃度の一時間値の推移を図 2 に示す。HNO₃ は夏季に高く、冬季に低い季節変化をしており、観測期間全体を通して概ね 5 ppbv 以下で推移していた。一方、NH₃ は明瞭な季節変化は見られなかった。図 1 との比較から、前駆体である HNO₃ や NH₃ 濃度の増減が NH₄NO₃ の濃度変化に対応していないことから、NH₄NO₃ の生成については気温等の気象要因も含めて検討する必要があると考えられる。
- (3) NH₃、HNO₃ と NH₄NO₃ は、実大気温度の変動範囲において次式で示すように可逆的に変化する；



式(1) で示される気-固平衡が成立するとき、NH₄NO₃ の解離平衡定数 K_p は次のように表される⁴⁾；

$$\ln K_p = 84.6 - (24220/T) - 6.1 \times \ln (T/298) \quad (2)$$

実測した気温を用いて式(2) に基づき算出した平衡定数を K_p (Calc) とし、NH₃ と HNO₃ の濃度積: K_p (Meas) = [NH₃]×[HNO₃] と比較することで NH₄NO₃ の生成状況を考察した。図 3 に示すように、夏季は K_p 比が 1 を下回っているのに対し、秋季以降は 1 を上回っていることから、NH₄NO₃ 粒子が生成しうる状況と考えられる。このように、秋冬季の PM_{2.5} 対策を考える際に、NH₃ や HNO₃ の必要低減量を K_p 比に基づいて検討することは有効と考えられる。

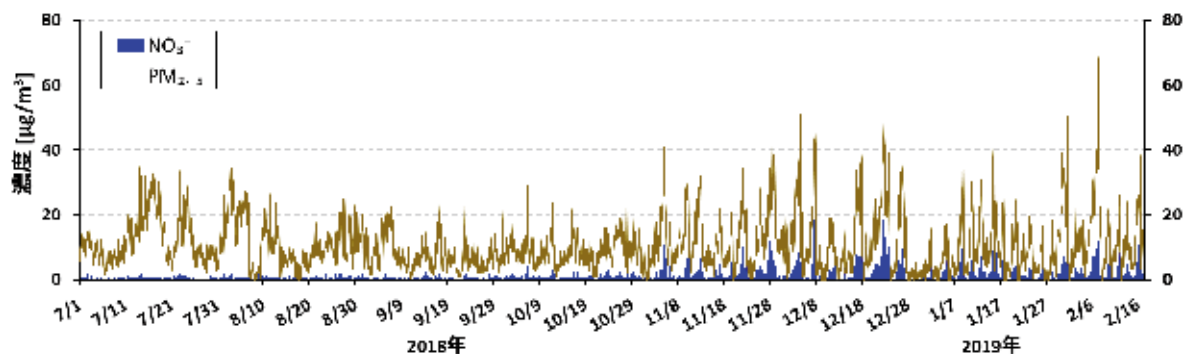


図1 PM_{2.5}質量濃度とPM_{2.5}中の硝酸イオン(NO₃⁻)濃度の一時間値の推移

秋冬季はPM_{2.5}中のNO₃⁻濃度が高く、PM_{2.5}とほぼ一致した挙動を示していることから、硝酸アンモニウム(NH₄NO₃)の形成に起因した高濃度現象であると考えられる。

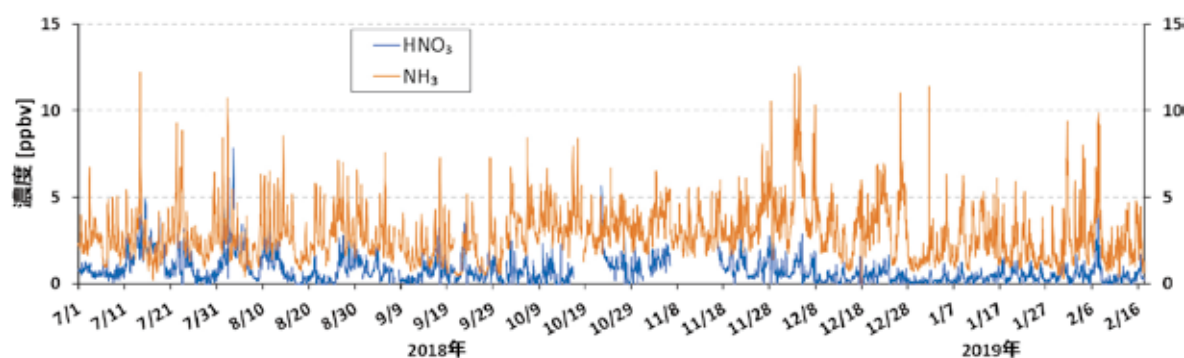


図2 硝酸ガス(HNO₃)とアンモニアガス(NH₃)濃度の一時間値の推移

HNO₃は夏季に高く、冬季に低い季節変化をしており、概ね5 ppbv以下で推移していた。一方、NH₃は明瞭な季節変化は見られなかった。図1との比較から、前駆体であるHNO₃やNH₃濃度の増減がNH₄NO₃の濃度変化に対応していないことから、気象要因を含めてNH₄NO₃の生成条件を検討する必要があると考えられる。

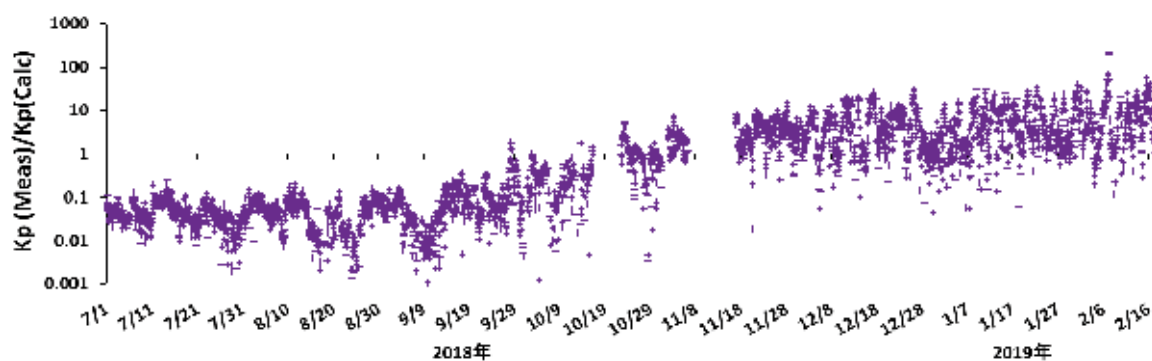


図3 硝酸アンモニウム(NH₄NO₃)の解離平衡定数K_p(Calc)と実測で得られたアンモニアガス(NH₃)と硝酸ガス(HNO₃)濃度から求めた濃度積K_p(Meas)との比の推移

NH₃、HNO₃とNH₄NO₃とが平衡状態にあるとき、解離平衡定数K_p(Calc)とガスの濃度積K_p(Meas)は一致する。K_p(Meas)がK_p(Calc)を上回る(K_p比>1)秋冬季では、NH₄NO₃粒子が生成しうる状況と考えられる。秋冬季のPM_{2.5}対策を考える際に、NH₄NO₃の前駆体であるNH₃やHNO₃の必要低減量をK_p比に基づいて検討することは有効であると思われる。

【謝辞】本研究の一部は(独)環境再生保全機構・環境研究総合推進費(5-1604)により実施された。

【参考文献】1) 齊藤伸治, 上野広行: 東京都環境科学研究所年報, p. 68-69 (2013). 2) Sadanaga et al.: Analytical Sciences, 24, 967-971 (2008). 3) Osada et al.: Aerosol and Air Quality Research, 11, 170-178 (2011). 4) Seinfeld, J.H., Pandis, S.N.: Atmospheric Chemistry and Physics, p. 473 (2006).