

PM_{2.5} 短期基準超過要因となる成分組成に関する研究

齊藤伸治・鶴丸 央・星 純也・長田和雄*

(*名古屋大学)

【要 約】

大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) について、秋冬季の高濃度要因物質である硝酸アンモニウムに着目しガス状前駆物質を含めた連続観測を継続することで二次粒子の生成メカニズムの詳細を検討した。秋冬季の高濃度事例解析では、PM_{2.5} 高濃度のピークが出現する数日前に粒径 20 nm 程度の粒子数濃度の増加が見られた。また、二酸化硫黄 (SO₂) 濃度や日射量等から推定した硫酸ガス濃度も同時に高かったことから、硫酸が新粒子の核形成として寄与し、その後の粒子成長によって PM_{2.5} の高濃度がもたらされたと考えられた。

【目 的】

都内における PM_{2.5} については、これまでの観測結果から秋冬に硝酸アンモニウムを主要成分とする高濃度が発生することが明らかとなっており、ガス態のアンモニアや硝酸を含めた高時間分解能測定による実態把握と高濃度をもたらす PM_{2.5} の生成条件を検討してきた¹⁾。ここでは従来の観測データと PM_{1.0} 及び粒径別個数濃度の観測結果を併せて PM_{2.5} 高濃度現象を総合的に考察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 23.5 m) において実施した。PM_{2.5} 質量濃度及びガス態、粒子態のアンモニア、硝酸の測定方法については既報を参照されたい¹⁾。PM_{1.0} 質量濃度については、紀本電子工業社製 PM714 を用いた連続測定を 2017 年 11 月から継続中である。粒径別個数濃度については、MSP 社製 WPS1000XP を用いて粒径 10 nm から 10000 nm の個数濃度を 5 分間隔で計測した。

【結果の概要】

秋冬季における PM_{2.5} 高濃度現象の主要成分である硝酸アンモニウム (NH₄NO₃) について、ガス状前駆物質 (アンモニア、硝酸) 及び相対湿度と NH₄NO₃ 粒子濃度との関係を図 1 に示す。ここで、横軸はアンモニアと硝酸の反応の平衡定数 ($Kp_{\text{calculated}}$) に対する実測の濃度積 (Kp_{measured}) の比、縦軸は NH₄NO₃ 粒子の潮解相対湿度 (DRH) に対する実測の相対湿度 (RH) の比である²⁾。ガス状前駆物質の濃度が高く、実測された濃度積が平衡定数を上回るとき ($Kp_{\text{measured}} / Kp_{\text{calculated}} > 1$) に NH₄NO₃ が高濃度となる傾向が見られた。また、 Kp 比が高い状況にあっても相対湿度が低い場合には高濃度となっていないことから、湿度が高いことも高濃度となる条件と推察された。次に、高濃度出現条件を満たす事例を選別し、高濃度が発生した事例と発生しなかった事例を比較した結果を図 2 に示す。高濃度発生事例 (2018/12/18~24) では、 Kp 比が 1 よりも高く、22 日には 10 を超えていたことから、NH₄NO₃ の形成が促進され PM_{2.5} が高濃度になったと考えられる (図 2a, b)。一方、非発生事例 (2018/10/22~25) でも Kp 比は 1 を超えていることから NH₄NO₃ 粒子が形成されうる状況にあったと思われるが、PM_{2.5} 質量濃度の増加は見られなかった。そこで、粒径ごとの個数濃度分布及び粒子総表面積を比較したところ、高濃度発生事例は、PM_{2.5} 質量濃度のピークを迎える 12/22 よりも数日前に粒径 20 nm 付近の粒子数が増加していることがわかった (図 2c)。また、粒子の総表面積が徐々に増加していることから、ガス状前駆物質から形成された新粒子が成長する過程が観測されたと考えられる (図 2d)。大気中でガス状の分子が粒子の核を形成する初期のプロセスにおいては、硫酸が重要な役割を果たしていることが知られている。そこで二酸化硫黄 (SO₂) から硫酸ガスの濃度を見積もったところ³⁾、12 月の高濃度発生事例では、粒子数の増加のあった 12 月 18 日、また、続く 19 日 20 日に硫酸濃度が高かったことから、硫酸が新粒子の核形成に寄与し、粒子数は増加しやすい状況だったと考えられる (図 2e)。一方、高濃度非発生事例では SO₂ や硫酸の濃度上昇は見られなかったことから、凝集する核となる新しい粒子が生成されなかったため粒子成長が起これば PM_{2.5} 質量濃度が増加しなかったと思われる。粒子の核形成については、硫酸以外の寄与も報告されていることから、今後は、新粒子生成イベントの事例を蓄積するとともに核を形成する成分を検討していく予定である。

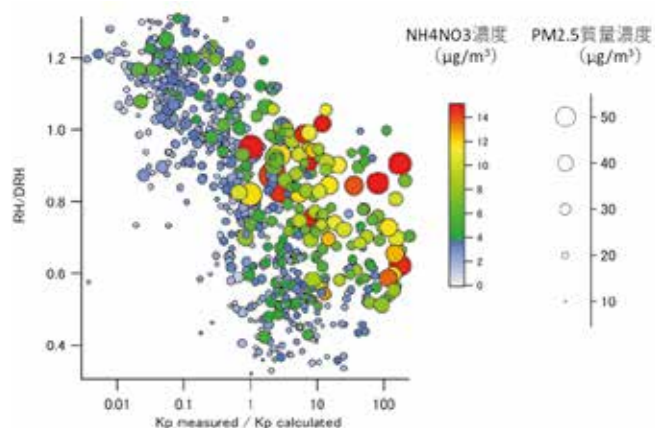


図1 硝酸アンモニウム (NH_4NO_3) のガス状前駆物質 (アンモニア、硝酸) 及び相対湿度と NH_4NO_3 粒子濃度との関係

横軸にアンモニアと硝酸の反応の平衡定数 ($K_{p_calculated}$) に対する実測の濃度積 ($K_{p_measured}$) の比を、縦軸に NH_4NO_3 粒子の潮解相対湿度 (DRH) に対する実測の相対湿度 (RH) の比をとり、プロットの色で NH_4NO_3 濃度を、プロットのサイズで $\text{PM}_{2.5}$ 濃度を示す。前駆物質の濃度が高いとき ($K_{p_measured} / K_{p_calculated} > 1$) に NH_4NO_3 が高濃度となる傾向が見られた。また、 K_p 比が高い状況にあっても相対湿度が低い場合 (例えば、 $\text{RH} / \text{DRH} < 0.6$ のとき) には高濃度となっていないことから、湿度が高いことも高濃度となる条件と推察された。

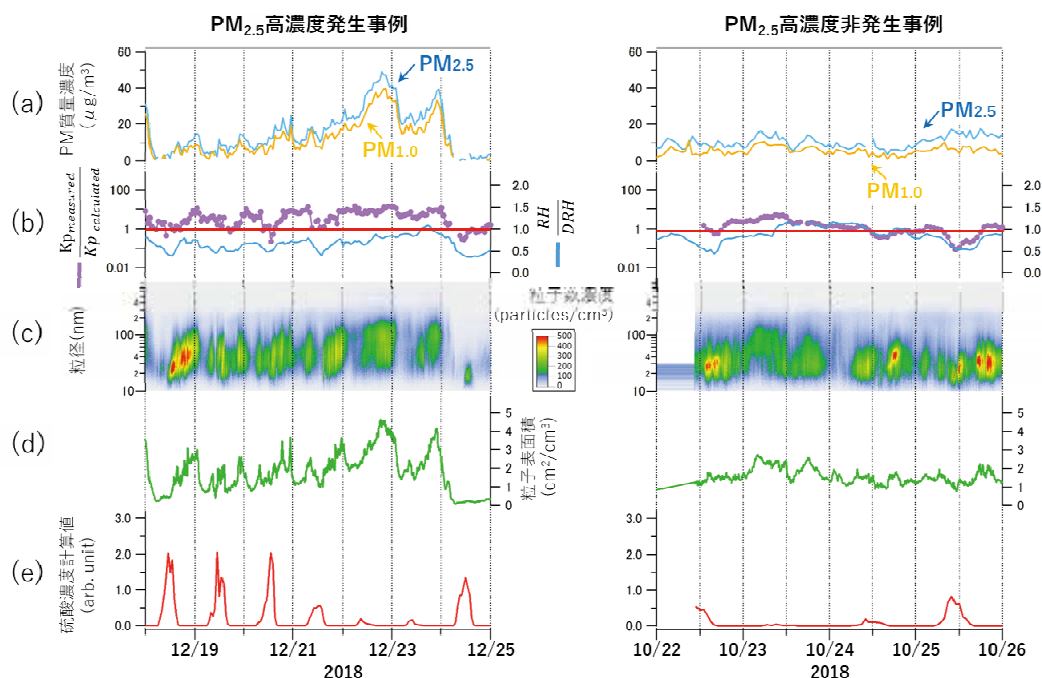


図2 $\text{PM}_{2.5}$ の高濃度が発生した事例(左)と発生しなかった事例(右)の比較

(a) 2018 年 12 月の高濃度発生事例では 1 時間値で $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度のピークが出現しているが、2018 年 10 月の非発生事例では $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えない状況であった。(b) どちらの事例についても、 K_p 比は 1 よりも高いことから、 NH_4NO_3 の形成されうる状況にあったと考えられる。(c) 粒径ごとの個数濃度分布及び (d) 粒子総表面積を比較したところ、高濃度事例は、 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度のピークを迎える 12/22 よりも数日前に粒径 20 nm 付近の粒子数が増加しており、粒子の総表面積も徐々に増加していることから、ガス状前駆物質から形成された新粒子が成長する過程が観測されたと思われる。(e) 二酸化硫黄 (SO_2) 濃度や日射量データ等を用いて硫酸ガス濃度を見積もったところ、12 月の高濃度発生事例では、粒子数の増加のあった 12 月 18 日から 20 日にかけて硫酸が高かったことが推定されたことから、硫酸が核形成に寄与することで粒子数の増加しやすい状況だったと考えられる。

【参考文献】 1) 齊藤ら: 東京都環境科学研究所年報, p.38-39 (2019). 2) Seinfeld, J.H., Pandis, S.N.: Atmospheric Chemistry and Physics (2006). 3) Mikkonen, S. et al.: A statistical proxy for sulphuric acid concentration. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 11319–11334 (2011).