

# PM2.5 の濃度上昇要因に関する研究

齊藤 伸治 ・ 鶴丸 央

## 要 旨

東京都環境科学研究所（江東区）で実施しているPM2.5及びPM2.5の二次生成原因物質の連続測定によって得られたデータに基づき、2020～2022年度におけるPM2.5質量濃度と化学成分の濃度変動特性を整理した。また、2022年度に発生した季節ごとのPM2.5濃度上昇事例について、気象条件やガス状前駆物質の挙動も併せて解析することにより、PM2.5の二次生成についての考察を行った。2020～2022年度のPM2.5については、都内すべての測定局で長期基準を満たしており、短期基準を超過する日もなかった。春季から夏季にかけては東京都のバックグラウンドサイトに位置する檜原測定所と区部一般局との間に濃度差はほとんど見られなかったが、秋季から冬季にかけて濃度差が生じていた。PM2.5中の主要化学成分の連続データから、区部のほうが檜原よりも高濃度となる理由として、硝酸塩の生成が考えられた。季節ごとに高濃度となった事例を解析したところ、どの季節も硝酸アンモニウムを主要成分とする濃度上昇が見られた。硝酸ガスやアンモニアガスと硝酸アンモニウム粒子の平衡状態や湿度の状況を検討したところ、PM2.5の濃度上昇事例の発生時には硝酸アンモニウムが粒子化しやすい気象条件となっていることがわかった。

キーワード：微小粒子状物質、硝酸アンモニウム、二次生成

## 1 はじめに

東京都におけるPM2.5濃度は2019年度に都内にある全ての常時監視測定局で環境基準を達成し、その後も減少傾向が続いている。東京都では2026年度までに全測定局において年平均値10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下とすることを新たな目標として設定したことから<sup>1)</sup>、更なる濃度低減に向けた効果的な対策を講じる必要がある。PM2.5の濃度上昇要因は様々であるが、発生した事例ごとに化学成分組成の変化を高時間分解能で追うことにより発生要因についての手がかりを得ることができる。本研究では2020～2022年度に測定したPM2.5質量濃度及び成分組成データを用いて季節ごとの濃度変動特性をまとめるとともに、2022年度に発生したPM2.5濃度上昇事例について、気象条件や二次生成に寄与するガス状前駆物質の挙動も併せて解析することにより、高濃度発生メカニズムについての考察を行った。

にてPM2.5及び原因物質の観測を実施した。観測は現在も継続中である。気象データについては気象庁東京管区气象台（北の丸公園）の特別データを使用した。それぞれの測定地点の場所を図1に示す。



図1 測定地点

## 2 方法

### 2.1 測定地点及び調査期間

江東区新砂に位置する都環研の屋上（地上23.5m）

## 2.2 測定装置

大気中 PM2.5 の試料採取はローボリウムエアサンプラー (Thermo Fisher Scientific, 2025i) を用い、0 時～翌 0 時の 24 時間採取を実施した。採取に使用したフィルターは、石英繊維フィルター (PALL 社製 Pallflex, 2500QAT-UP) で、450℃で 5 時間の加熱処理をしたものを用いた。採取後のフィルターは 4 等分し、そのうちの 1/2 片を水溶性成分の分析に使用した。イオン成分の分析にはイオンクロマトグラフ法 (Thermo Fisher Scientific, Integrion RFIC) を用いた。炭素成分については、サーマルオプティカル・リフレクタンス法 (Sunset, Model 5) を用い、IMPROVE プロトコルにより元素状炭素と有機炭素を測定した。PM2.5 中の化学成分の 1 時間値については、大気エアロゾル化学成分連続自動測定装置 (紀本電子工業, ACSA-14) を用いて測定した。ガス態の硝酸は NaCl デニューダ/化学発光 (SD-CL) 法により測定した<sup>2)</sup>。ガス態及び粒子態のアンモニアについてはリン酸デニューダ差量法 (紀本電子工業, ANH-16<sup>3)</sup> により測定した。

## 3 結果と考察

### 3.1 都内における PM2.5 濃度

2020 年 4 月から 2023 年 3 月にかけて都環研で測定された PM2.5 質量濃度を区部一般局平均、多摩部一般局平均、及び、檜原測定所と併せて図 2a に示す。また、都環研における PM2.5 主要化学成分濃度の推移を図 2b に

示す。区部一般局、多摩部一般局、及び、檜原測定所は東京都の常時監視測定局データを使用した<sup>4)</sup>。PM2.5 質量濃度については区部一般局と都環研がほぼ一致した傾向にあり、多摩部一般局、檜原測定所の順に濃度が高かった。東京都のバックグラウンドサイトである檜原においては、春季から夏季にかけて 5~10 µg/m<sup>3</sup> の濃度範囲で推移しているのに対し、秋季から冬季にかけては 5 µg/m<sup>3</sup> 以下へと低下する季節変化を示した。一方、都環研を含む区部では、春季から夏季は檜原と同程度の濃度であるのに対し、秋季から冬季にかけては濃度が上昇する傾向にある。このことは、秋季から冬季にかけては人間活動由来の PM2.5 の濃度上昇要因があることを示唆している。

PM2.5 化学成分濃度の推移を見ると、春季から夏季にかけては硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)が優勢であり、秋季から冬季では硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)が優勢であることが分かる。すなわち、檜原と区部とで生じる秋冬季の濃度差は硝酸塩粒子の生成が要因であると考えられる。以下では、各季節に発生した PM2.5 濃度上昇事例について、それぞれの発生要因を検討した。

### 3.2 春季に発生した PM2.5 濃度上昇事例

2022 年 4 月 10 日から 11 日にかけて都内の PM2.5 質量濃度は上昇が見られた。4 月 11 日 3 時における PM2.5 の全国濃度分布を図 3 に示す。関東平野では 35 µg/m<sup>3</sup> を超える地点が見られており、全国的にも多数の地点で

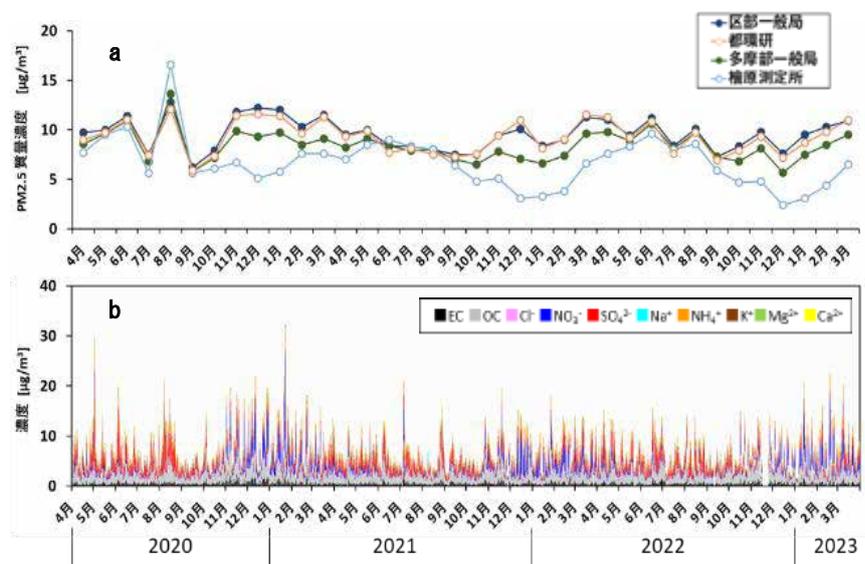


図 2 2020 年 4 月～2023 年 3 月にかけての都内 PM2.5 質量濃度 (a) と都環研における PM2.5 化学成分組成 (b)

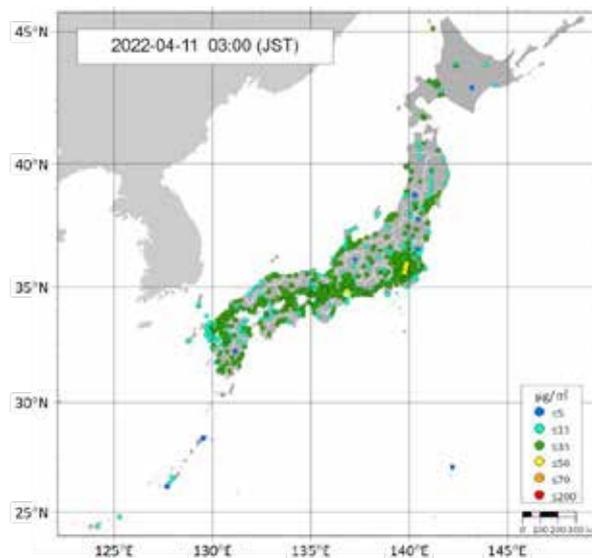


図3 2022年4月11日03:00における全国の大気汚染常時監視測定局（一般局）で測定されたPM2.5の濃度分布。なお、使用したデータ（環境省大気汚染物質広域監視システム<sup>6)</sup>）は速報値。

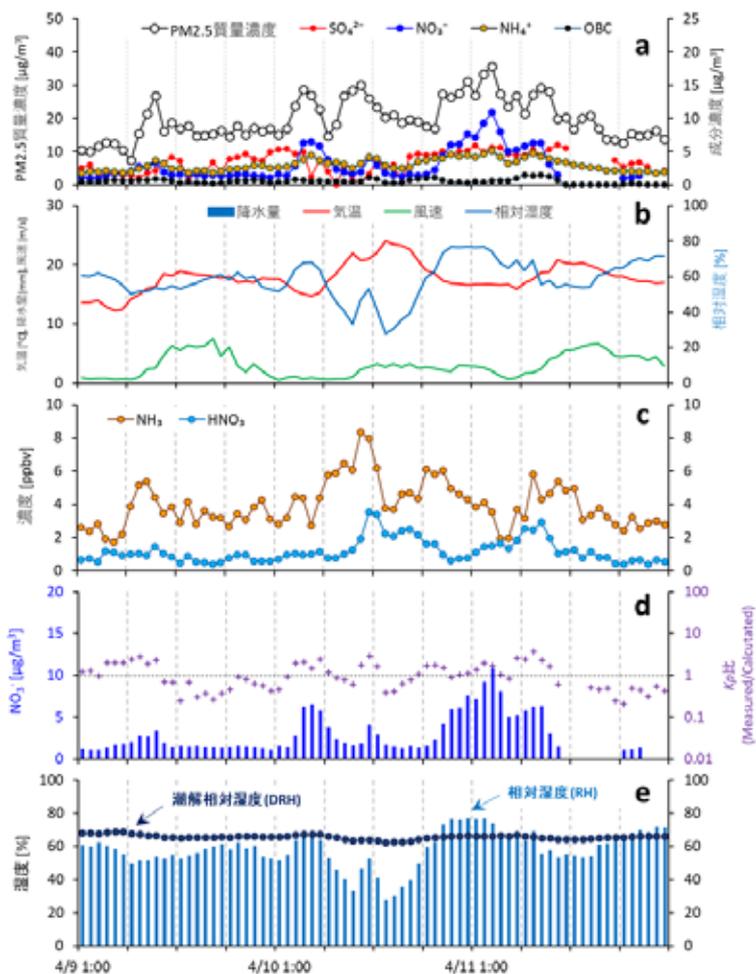


図4 2022年4月9～11日にかけて発生したPM2.5高濃度事例。a) PM2.5質量濃度、成分濃度の1時間値推移、b) 気象、c) アンモニアガスと硝酸ガス濃度、d) 平衡定数比 ( $\kappa$ 比) とPM2.5中硝酸イオン濃度、e) 相対湿度 (RH) と硝酸アンモニウムの潮解相対湿度 (DRH)。

15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える状況であった。2022年4月9日から4月11日にかけて都環研で測定されたPM2.5質量濃度、PM2.5中の化学成分濃度、気象、アンモニアガス ( $\text{NH}_3$ ) と硝酸ガス ( $\text{HNO}_3$ ) 濃度、硝酸アンモニウムの平衡定数比 ( $K_p$ )<sup>4)</sup>、硝酸アンモニウムの潮解相対湿度 (DRH) の1時間値の推移を図4に示す。主要化学成分の一つである硫酸イオンは5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  と一定程度存在しており (図4a)、そこに硝酸イオンの増加が重なって濃度上昇がもたらされたことが分かる。硝酸アンモニウムのガス状前駆物質である  $\text{NH}_3$  と  $\text{HNO}_3$  については、硝酸アンモニウム濃度がピークとなった4月11日の夜間に減少していることから (図4c)、粒子形成時に消費されたと考えられる。硝酸アンモニウムの生成条件の指標として  $K_p$  比を算出したところ、濃度のピーク時に1を上回っており (図4d)、硝酸アンモニウム粒子の生成されうる状況にあったことがわかる。また、濃度上昇時には相対湿度 (RH) が硝酸アンモニウムの潮解相対湿度 (DRH) を超えていたこともあり (図4e)、硝酸アンモニウム粒子が潮解して液滴となり、解離しにくくなったことが濃度上昇の一因となったと思われる。

### 3.2 夏季に発生したPM2.5濃度濃度上昇事例

2022年6月17日6時におけるPM2.5の全国濃度分布を図5に示す。PM2.5質量濃度の上昇は関東都市部においてのみ発生しており、その主要成分は硝酸アンモニウムだった (図6a)。17日の夜間においては  $\text{NH}_3$  と  $\text{HNO}_3$  のどちらも3~4 ppb程度存在しており (図6c)、 $K_p$  比は1近辺で推移していた (図6d)。この間に硝酸イオン濃度は20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  程度の増加が見られた。相対湿度も潮解相対湿度を超えており (図6e)、生成した硝酸アンモニウム粒子は潮解する状況にあることから、硝酸アンモニウムの粒子化が進んだ事例と思われる。

### 3.3 冬季に発生したPM2.5濃度上昇事例

2022年12月22日0時におけるPM2.5の全国濃度分布を図7に示す。夏季の事例と同様にPM2.5質量濃度の上昇は関東都市部においてのみ発生しており、その主要成分は硝酸アンモニウムだった (図8a)。冬季は硝酸アンモニウムを主要成分とした濃度上昇が周期的に見られることがこれまでの調査で分かっている。今回の事例

についても  $K_p$  比は1を大きく上回っており (図8d)、硝酸アンモニウム粒子が生成されうる状況であることが示された。ガス状前駆物質では  $\text{NH}_3$  が  $\text{HNO}_3$  よりも高い状況が継続していた (図8c)。これまでの事例では、相対湿度が硝酸アンモニウムの潮解相対湿度を超えているときに硝酸イオンの濃度上昇が見られるが、12月22日の夜間は降雨のために除去機構が上回っているようにみえる (図8b, e)。

## 4 まとめ

PM2.5および関連物質の観測体制を維持し、連続測定を実施した。得られたデータを用いて各季節で発生したPM2.5濃度上昇事例について発生要因を考察した。

- ・2022年度に都環研で測定したPM2.5については、長期基準を満たしており、短期基準を超過する日もなかった。
- ・秋季から冬季にかけて東京都のバックグラウンドサイトである檜原と区部との濃度差が生じていた。
- ・季節ごとに高濃度となった事例を解析したところ、どの季節も硝酸アンモニウムが主要成分の濃度上昇が見られた。その要因を考察するため、ガス状前駆物質と硝酸アンモニウム粒子の平衡定数比 ( $K_p$  比) や相対湿度と潮解相対湿度を比較したところ、硝酸アンモニウムが粒子化しやすい気象条件となっていることがわかった。

## 【引用文献】

- 1) 東京都:未来の東京戦略 version up 2023 (2023).
- 2) Sadanaga Y. et al.: A Gaseous Nitric Acid Analyzer for the Remote Atmosphere Based on the Scrubber Difference/NO-Ozone Chemiluminescence Method, *Analytical Sciences*, **24**, 967-971 (2008).
- 3) Osada K. et al.: Measurements of Gaseous  $\text{NH}_3$  and Particulate  $\text{NH}_4^+$  in the Atmosphere by Fluorescent Detection after Continuous Air-water Droplet Sampling, *Aerosol and Air Quality Research*, **11**, 170-178 (2011).
- 4) 東京都環境局ホームページ: [https://www.kankyo.metro.tokyo.lg.jp/air/air\\_pollution/torikumi/result\\_measurement.html](https://www.kankyo.metro.tokyo.lg.jp/air/air_pollution/torikumi/result_measurement.html)
- 5) 齊藤ら:都内で観測されたPM2.5の秋冬季高濃度の発生要因, 東京都環境科学研究所年報, p.38-39 (2019).
- 6) 環境省ホームページ: <https://soramame.env.go.jp/>

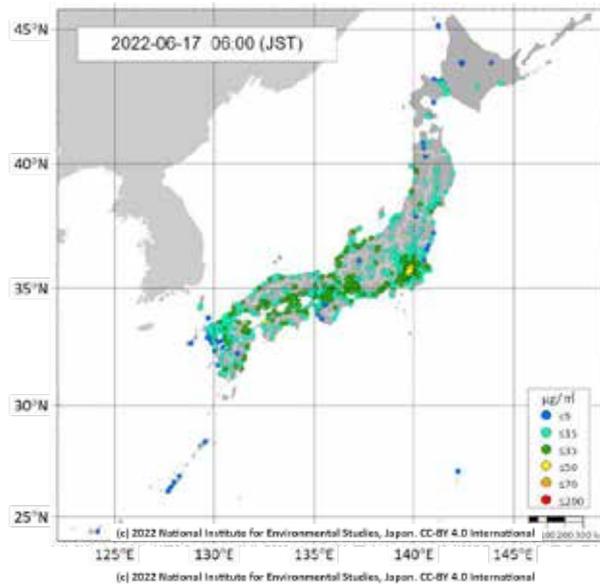


図5 2022年6月17日06:00における全国の大気汚染常時監視測定局（一般局）で測定されたPM2.5の濃度分布。なお、使用したデータ（環境省大気汚染物質広域監視システム）<sup>6)</sup>は速報値。

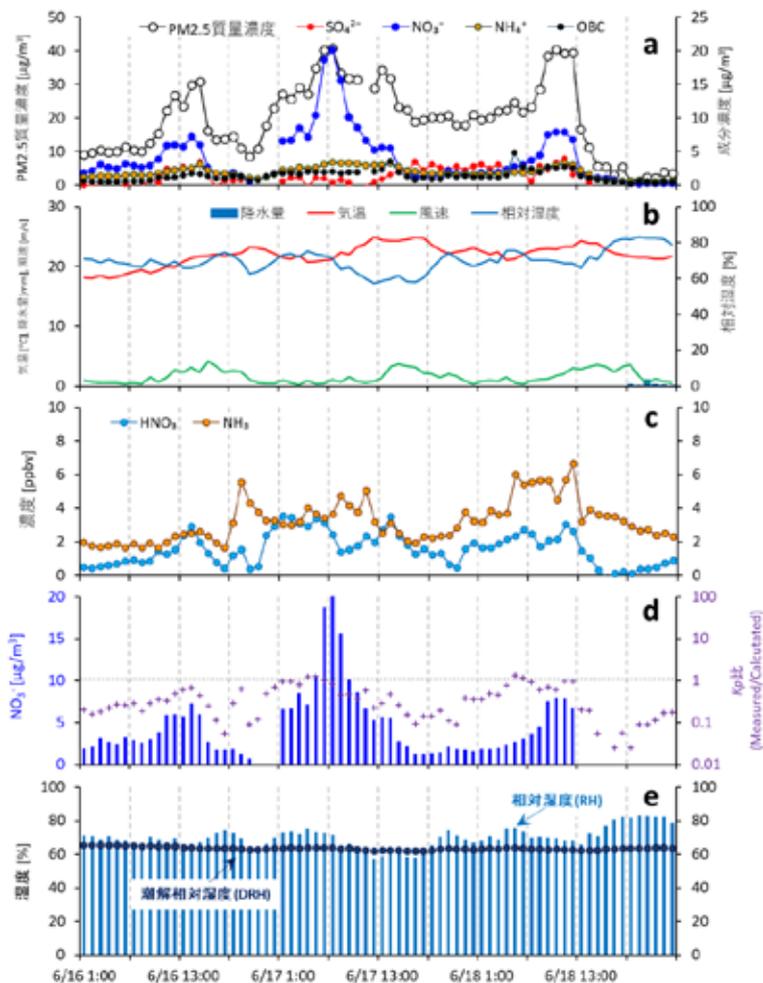


図6 2022年6月16～18日にかけて発生したPM2.5高濃度事例。a) PM2.5質量濃度、成分濃度の1時間値推移、b) 気象、c) アンモニアガスと硝酸ガス濃度、d) 平衡定数比 ( $Kp$ 比) とPM2.5中硝酸イオン濃度、e) 相対湿度 (RH) と硝酸アンモニウムの潮解相対湿度 (DRH)。

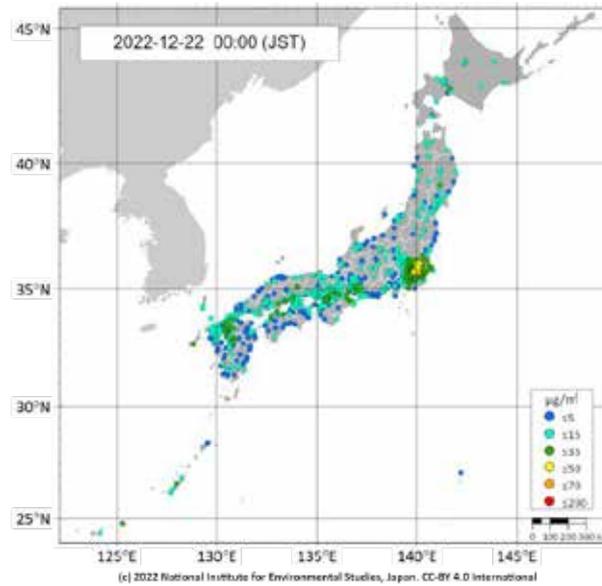


図7 2022年6月17日06:00における全国の大気汚染常時監視測定局（一般局）で測定されたPM2.5の濃度分布。なお、使用したデータ（環境省大気汚染物質広域監視システム<sup>6)</sup>）は速報値。

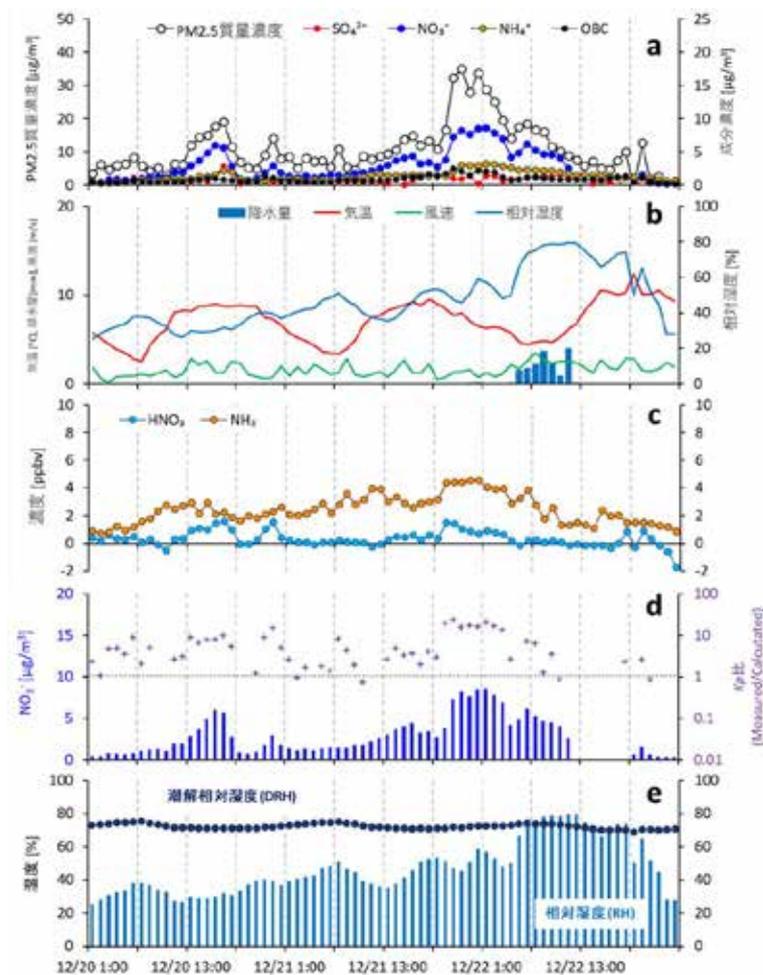


図8 2022年12月20～22日にかけて発生したPM2.5高濃度事例。a) PM2.5質量濃度、成分濃度の1時間値推移、b) 気象、c) アンモニアガスと硝酸ガス濃度、d) 平衡定数比 ( $k/p$ 比) とPM2.5中硝酸イオン濃度、e) 相対湿度 (RH) と硝酸アンモニウムの潮解相対湿度 (DRH)。