

第 2 章 都内大気中 PM_{2.5} 中の硫酸アンモニウムの実態調査

1 目的

本研究では、PM_{2.5} 中の主な塩の一つと考えられる硫酸アンモニウムに着目し、硫酸イオン及びアンモニウムイオンの濃度を測定するとともに、両者が結合した硫酸アンモニウムの濃度を把握することを目的として分別定量法の検討を行った。次に、都内 6 か所の大気汚染常時監視測定局において、1 年間、毎月の大気採取を行い、開発した分別定量法を用いて PM_{2.5} 中の硫酸アンモニウム濃度を調査した。

2 方法

(1) 大気中 PM_{2.5} 中硫酸アンモニウムの分別定量法の開発

ア イオンクロマトグラフの分析条件の検討

PM_{2.5} 中のイオン成分の分析には、イオンクロマトグラフを用いた。陰イオンの分析については、水酸化カリウムを移動相とし、空気中の二酸化炭素に由来する炭酸イオン（以下 CO₃²⁻と略す）のピークと硝酸イオン（以下 NO₃⁻と略す）及び硫酸イオン（以下 SO₄²⁻と略す）のピークを分離するためのグラジエント条件を検討した。陽イオンの分析については、20 mmol/L メタンサルホン酸ナトリウムを移動相として分析する条件について検討した。なお、測定対象は、陰イオンについては、フッ化物イオン（以下 F⁻と略す）、酢酸イオン（以下 CH₃COO⁻と略す）、ギ酸イオン（以下 HCOO⁻と略す）、塩化物イオン（以下 Cl⁻と略す）、亜硝酸イオン（以下 NO₂⁻と略す）、CO₃²⁻、臭化物イオン（以下 Br⁻と略す）、NO₃⁻、SO₄²⁻及びリン酸イオン（以下 PO₄³⁻と略す）、陽イオンについては、リチウムイオン（以下 Li⁺と略す）、ナトリウムイオン（以下 Na⁺と略す）、アンモニウムイオン（以下 NH₄⁺と略す）、カリウムイオン（以下 K⁺と略す）、マグネシウムイオン（以下 Mg²⁺と略す）及びカルシウムイオン（以下 Ca²⁺と略す）とした。

イ 大気採取用フィルターの選定

大気調査で一般に使用されている 3 種のフィルターについて、ブランク値の比較及び各種アンモニウム塩のフィルター上での安定性を検討した。使用したフィルターは、石英繊維フィルターの 2500QAT-UP（以下 QAT フィルターと略す）、フッ素バインダーガラス繊維フィルターの TX40HI20-WW（以下 TX フィルターと略す）、フッ素樹脂処理ガラス繊維フィルターの T60A20（以下 T60 フィルターと略す）であった（いずれも東京ダイレック社製、直径 35 mm）。

ブランク値の比較では、各フィルターをプラスチック製遠沈管に入れ、蒸留水 5 mL を加えた後、10 分間、超音波処理により、イオン成分を抽出した。その後、振とう攪拌し、2,500 rpm で 20 分間遠心分離した後、上清をイオンク

ロマトグラフで分析し、フィルター1枚当たりのイオン量を求めた (n=3)。

各種アンモニウム塩のフィルター上での安定性の検討では、都内大気中PM_{2.5}の主要成分の測定結果から¹⁾、PM_{2.5}中にアンモニウム塩として存在する可能性が考えられる物質として、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウム及び塩化アンモニウムを想定し、それぞれの水溶液 (5,000 µg/mL) を各フィルターに 10 µL 添加した。添加は1枚のフィルターに1物質とし、室温 (25°C) で1時間静置して風乾後、蒸留水 5 mL を加えた後、超音波処理により抽出した。その後、遠心分離し、上清をイオンクロマトグラフで分析して、各イオンの残存率を求めた (n=3)。

ウ 加熱処理による硫酸アンモニウム分別法の検討

前述の4種のアンモニウム塩 (硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウム及び塩化アンモニウム) について、揮発性の違いを利用した硫酸アンモニウム分別定量法を検討した。それぞれの蒸気圧を表1に示す²⁻⁵⁾。

各アンモニウム塩の蒸気圧には差があり、硝酸アンモニウム及び塩化アンモニウムの蒸気圧は、硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムに比べて10¹⁰倍以上高く、揮発しやすいことがわかる。また、硫酸アンモニウムと硫酸水素アンモニウムの関係については、硫酸アンモニウムは、加熱によってアンモニアと硫酸水素アンモニウムに分解することが知られている⁶⁾。そこで、各塩の蒸気圧の違いを利用して、加熱処理により硫酸アンモニウムを分別する条件を検討することとした。

表 1. アンモニウム塩の蒸気圧

物質名	化学式	蒸気圧 (mmHg)
硫酸アンモニウム	(NH ₄) ₂ SO ₄	1.3 × 10 ⁻¹⁸ at 25°C ²⁾
硫酸水素アンモニウム	(NH ₄)HSO ₄	1.9 × 10 ⁻²⁷ at 25°C ³⁾
硝酸アンモニウム	NH ₄ NO ₃	1.1 × 10 ⁻⁵ at 25°C ⁴⁾
塩化アンモニウム	NH ₄ Cl	4.9 × 10 ⁻⁵ at 35°C ⁵⁾

(ア) 加熱処理条件の検討 1 – 各塩を個別に用いた実験 –

4種のアンモニウム塩の5,000 µg/mL水溶液をQATフィルターに10 µL添加し、室温 (25°C) で約1時間静置して風乾した。アンモニウム塩の添加は、1枚のフィルターに1物質とした。これを40°C、70°C、100°C、130°C、150°C、170°C、190°C及び210°Cの各温度で30分間加熱した (n=3)。加熱処理後のフィルターは、プラスチック製遠沈管に入れ、蒸留水 5 mL を加えた後、10

分間超音波処理により抽出した。その後、振とう攪拌し、2,500 rpm で 20 分間遠心分離した後、上清をイオンクロマトグラフで分析し、添加量との比から各イオンの残存率 (%) を算出した。

(イ) 加熱処理条件の検討 2 - 混合塩を用いた実験 -

4 種のアンモニウム塩の混合水溶液 (各 1,000 µg/mL) を QAT フィルターに 50 µL 添加した後、室温 (25°C) で約 2 時間静置して風乾した。これを 50°C から 210°C まで 10°C ずつ温度を変えて、30 分間加熱処理した (n=3)。また、加熱処理しないものを室温 (25°C) で 30 分間静置した (n=3)。その後のフィルターの抽出、イオンクロマトグラフによる分析及び各イオンの残存率 (%) の算出は、(ア) と同じ方法で行った。

(ウ) 硫酸アンモニウム以外の硫酸塩を対象とした加熱処理

PM_{2.5} 中に含まれる主要成分の測定結果から¹⁾、硫酸アンモニウム以外の主な硫酸塩を推定し、加熱処理による減量が見られるかを調査した。対象とした塩は、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム及び硫酸カルシウムの 3 種である。各塩の 5,000 µg/mL 水溶液を QAT フィルターに 10 µL 添加し、室温 (25°C) で約 1 時間静置して風乾した。各塩の添加は 1 枚のフィルターに 1 物質とし、各塩につき 3 枚のフィルターを 110°C 及び 150°C で 30 分間加熱処理した (各 n=3)。その後のフィルターの抽出、イオンクロマトグラフによる分析及び各イオンの残存率 (%) の算出は、(ア) と同じ方法で行った。

エ 硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムの添加回収試験

大気採取時の通気によって、フィルター上で硫酸アンモニウムが消失しないことを確認するため、添加回収試験を行った。また、硫酸水素アンモニウムについても捕集効率を確認するため、同様の試験を行った。

方法は、QAT フィルターに硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムの 5,000 µg/mL 水溶液を 10 µL 添加して、室温 (25°C) で約 1 時間静置して風乾後、3 段インパクター (NWPS-35H、柴田科学製) の下段にセットし、未使用の QAT フィルターにより除塵した室内空気を流速 2.5 L/分で通気した。アンモニウム塩の添加は、1 枚のフィルターに 1 物質とした。通気の期間は、3 日間 (通気量 10.8 m³)、5 日間 (通気量 18.0 m³) 及び 7 日間 (通気量 25.2 m³) とした (各 n=3)。同時に、アンモニウム塩を添加しない QAT フィルターについても同様の通気を行い、通気によるブランク値の変化を確認した (各 n=3)。また、通気については温湿度を変え、低温条件は、温度 14.8±2.1°C、相対湿度 53.2±7.6% (7 日間平均)、高温条件は、温度 29.7±0.38°C、相対湿度 45.2±0.85% (7 日間平均) で通気を行った。通気後のフィルターの抽出及びイオンクロマトグラフによる分析は、ウ (ア) と同じ方法で行い、硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムの回収率 (%) を算出した。

(2) 大気中 PM_{2.5} 中硫酸アンモニウム等の測定

ア 都内大気中 PM_{2.5} の採取

都内 6 か所の測定局で大気 PM_{2.5} 中硫酸アンモニウムの調査を行った。大気採取は平成 29 年 4 月から平成 30 年 3 月に毎月 7 日間行い、採取地点は、一般局が中野区若宮（以下若宮と略す）、町田市金森（以下金森と略す）及び中央区晴海（以下晴海と略す）の 3 か所、自排局が京葉道路亀戸（以下亀戸と略す）、日光街道梅島（以下梅島と略す）及び環七通り松原橋（以下松原橋と略す）の 3 か所であった。

採取装置には、各測定局で 2 台の 3 段インパクター（NWPS-35H）を用い、流速は 2.5 L/分で行った。3 段インパクターでは、粒子を 3 区分しており、それぞれの粒径範囲(カット特性)は大きい方から順に、上段が 10 μm 以上(100%カット)、中段が 10 μm から 2.5 μm (50%カット)、下段のバックアップフィルターが 2.5 μm 以下である。フィルターには、QAT フィルターを用い、上段及び中段には直径 25 mm、下段のバックアップフィルターには直径 35 mm のものを使用した。なお、下段で捕集された粒子が PM_{2.5} に相当する。

6 か所の測定局以外に、東京都健康安全研究センター（新宿区百人町）において、硫酸アンモニウムの粒径分布を測定するため、大気採取を行った。採取は、平成 29 年 4 月、7 月、10 月及び平成 30 年 1 月に、各測定局における大気採取日と同日に 7 日間実施した。採取装置には Electrical Low Pressure Impactor（Dekati 製、以下 ELPI と略す）を用い、流速は 10 L/分で行った。ELPI では、10 μm から 0.007 μm の粒子を 12 の Stage に区分しており、それぞれの Stage で捕集される粒子の粒径は、大きい方から順に、表 2 のとおりである。なお、フィルターは、Stage 1 から Stage 11 には直径 25 mm の QAT フィルター、バックアップフィルターには直径 47 mm のテフロンフィルター(PALL 製)を用いた。

表 2. ELPI の各 Stage に捕集される粒子の粒径

Stage No.	粒径範囲 (μm)	平均粒径 (μm)
11	10 - 4.0	6.3
10	4.0 - 2.4	3.1
9	2.4 - 1.6	2.0
8	1.6 - 0.95	1.2
7	0.95 - 0.61	0.77
6	0.61 - 0.38	0.49
5	0.38 - 0.26	0.32
4	0.26 - 0.16	0.20
3	0.16 - 0.094	0.12
2	0.094 - 0.055	0.072
1	0.055 - 0.028	0.039
バックアップ	0.028 - 0.007	0.021

イ PM_{2.5} 中硫酸アンモニウム等の測定方法

各測定局で大気を採取した 3 段インパクター（2 台）の下段フィルター（2 枚）は、それぞれ 1/2 にカットし、フィルターの各半分は 110°C、30 分の加熱処理、残り 2 片のうち 1 片は 150°C、30 分の加熱処理、もう 1 片は加熱処理をせずプラスチック製遠沈管に入れた。ELPI の各フィルターについては、110°C、30 分の加熱処理を行った後に遠沈管に入れた。その後、遠沈管に蒸留水を加え、10 分間、超音波処理により抽出し、振とう攪拌後、2,500 rpm で 20 分間遠心分離した。蒸留水の液量は、3 段インパクターの試料では 5 mL、ELPI の試料では 3 mL とした。遠心後の上清はイオンクロマトグラフで分析し、採取空気量から、各イオンの大気中濃度を算出した。硫酸アンモニウム濃度については、110°C と 150°C の加熱処理で生じた NH₄⁺ の差を硫酸アンモニウムの NH₄⁺ の半量とし、式量の比から硫酸アンモニウム濃度を算出した。また、硫酸水素アンモニウムについては、110°C と 150°C の加熱処理で生じた NH₄⁺ の差を 2 倍した値（硫酸アンモニウム由来の NH₄⁺ 全量）を、110°C 加熱後の NH₄⁺ から差し引き、得られた値を硫酸水素アンモニウム由来 NH₄⁺ として、式量の比から濃度を算出した。計算に用いた式量は、(NH₄)₂SO₄ が 132.14、(NH₄)HSO₄ が 115.11、NH₄ が 18.04、(NH₄)₂ が 36.08、SO₄ が 96.06 である。

空气中濃度の定量下限値は、ブランク値の 3 倍より求め、SO₄²⁻ は 0.040 µg/m³、NH₄⁺ は 0.025 µg/m³ であった。また、硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムの定量下限値については、NH₄⁺ の定量下限値（0.025 µg/m³）及び式量の比より計算し、有効数字 2 桁目を四捨五入して求めた。それぞれの定量下限値は、硫酸アンモニウムが 0.09 µg/m³（0.025/36.08×132.14 = 0.092）、硫酸水素アンモニウムが 0.20 µg/m³（0.025/18.04×115.11 = 0.16）であった。

3 結果

（1）大気中 PM_{2.5} 中硫酸アンモニウムの分別定量法

ア イオンクロマトグラフの分析条件

イオンクロマトグラフの分析条件のうち、陰イオン用を表 3 に、陽イオン用を表 4 に、それぞれの混合標準溶液を分析したクロマトグラムを図 1 に示す。陰イオンの分析では、移動相の水酸化カリウムの初期濃度を 3 mmol/L とし、12 分かけて 30 mmol/L まで濃度を上昇させることで、CO₃²⁻ と NO₃⁻ 及び SO₄²⁻ のピークを分離することが可能であった。なお、図 1 の陰イオンのクロマトグラムにおいて、CO₃²⁻ は Br⁻ の直前に出現し、Br⁻ と重なっている。しかし、これまでの報告では、大気中 PM_{2.5} 中から Br⁻ は検出されていないため、分析上の支障となることはないと考えられた。陽イオンの分析では、カラムに内径 2mm のマイクロボアカラムを用いることで高感度な分析が可能であった。

表 3. 陰イオン用イオンクロマトグラフの分析条件

装置	Dionex ICS-1000
カラム	Dionex IonPac™ AG11-HC (4×50 mm) Dionex IonPac™ AS11-HC (4×250 mm)
移動相	KOH 3 mmol/L (1 min)-12 min-30 mmol/L (7 min)
カラム温度	35°C
流量	1.0 mL/min
検出器	電気伝導度 (サプレッサーAERS 500、4 mm 使用)
注入量	50 μL

表 4. 陽イオン用イオンクロマトグラフの分析条件

装置	Dionex AQUION
カラム	Dionex IonPac™ CG12A (2×50 mm) Dionex IonPac™ CS12A (2×150 mm)
移動相	20 mmol/L メタンサルホン酸
カラム温度	35°C
流量	0.25 mL/min
検出器	電気伝導度 (サプレッサーCERS 500、2 mm 使用)
注入量	10 μL

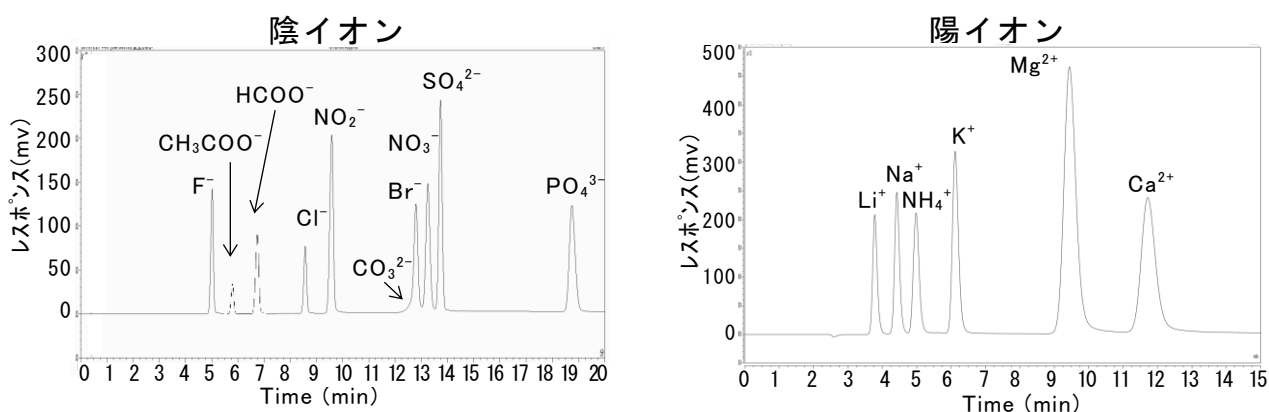


図 1. 混合標準溶液のクロマトグラム

イ 大気採取用フィルターの選定

3種のフィルターについて、ブランク値を測定した結果を図2に示す。各イオン成分の合計量が最も少なかったのは、QATフィルターであった。TXフィルター及びT60フィルターについては、F⁻、Ca²⁺、Na⁺が主に検出された。なお、SO₄²⁻は、少ないものから順に、TXフィルター (0.14±0.06 ng) < QATフィルター (0.54±0.13 ng) < T60フィルター (2.7±0.39 ng) であり、NH₄⁺は、TXフィルター (0.1 ng 未満) < QATフィルター (0.26±0.02 ng) < T60

フィルター ($0.40 \pm 0.08 \text{ ng}$) の順であった。

各種アンモニウム塩のフィルター上での安定性について検討した結果を図3に示す。4種のアンモニウム塩をフィルターに添加して風乾後、残存率を測定した結果では、全てのアンモニウム塩でQATフィルターの残存率が最も高かった。他の2種のフィルターでは、 NH_4^+ が減少する傾向が見られ、硫酸アンモニウムの NH_4^+ では、QATフィルターの残存率が $99.1 \pm 3.0\%$ であったのに対し、TXフィルターでは $72.0 \pm 3.3\%$ 、T60フィルターでは $87.9 \pm 3.3\%$ であった。一方、 SO_4^{2-} は、いずれのフィルターでも残存率が高く95%以上であった。以上の結果から、フィルターにはQATフィルターを用いることとした。

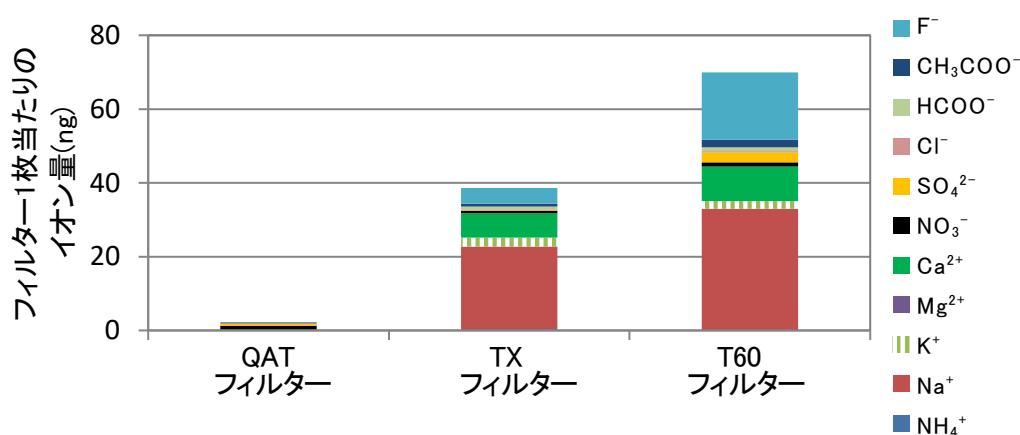


図2. 各フィルターのブランク比較

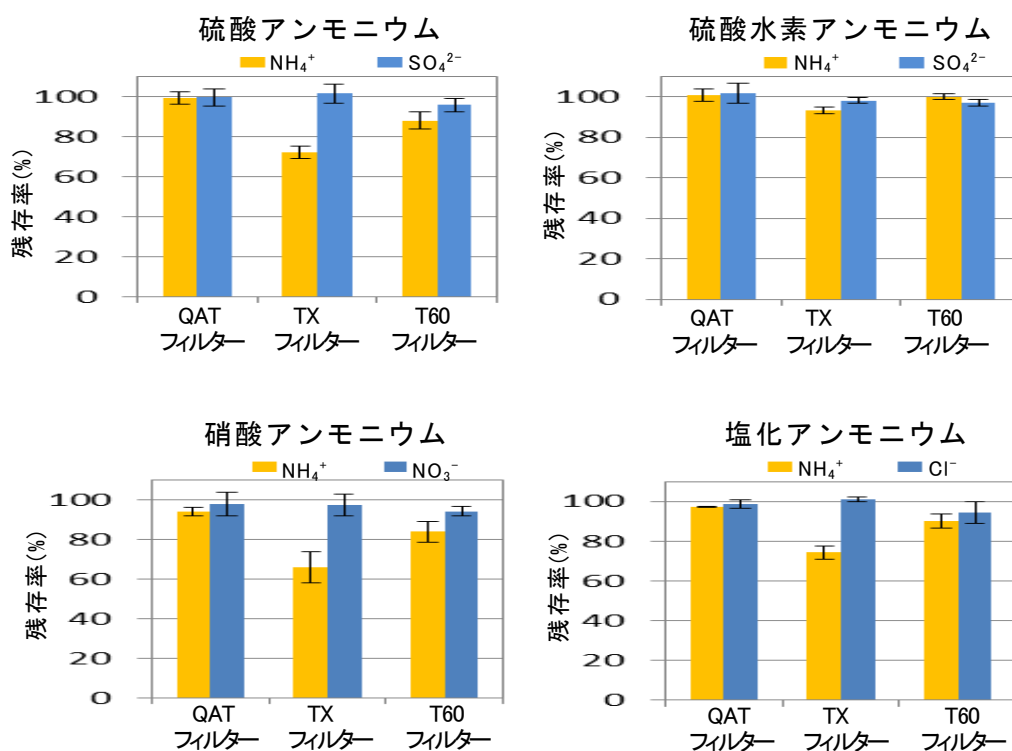


図3. 各フィルター上での4種のアンモニウム塩の安定性

ウ 加熱処理による硫酸アンモニウム分別法の検討

(ア) 加熱処理条件の検討 1—各塩を個別に用いた実験—

4種のアンモニウム塩をそれぞれ単独で QAT フィルターに添加し、各温度で加熱処理を行った結果を図4に示す。硫酸アンモニウムは、130°Cで NH_4^+ が減少し始め、150°Cでは $51.5 \pm 1.7\%$ と、 NH_4^+ が約5割に低下した。一方、 SO_4^{2-} は170°Cまでは残存率が95%以上であったが190°Cでは $85.4 \pm 2.1\%$ に減少した。硫酸水素アンモニウムは、170°Cまでは、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ ともに残存率が95%以上であったが、190°Cではいずれも85%程度に低下した。なお、170°C以上の残存率の推移については、硫酸アンモニウムと硫酸水素アンモニウムで、おおむね一致した傾向が見られた。硝酸アンモニウム及び塩化アンモニウムは、100°C以上で残存率が大幅に低下し、100°Cにおける残存率は、硝酸アンモニウムでは、 NO_3^- が $6.6 \pm 2.7\%$ 、 NH_4^+ が $1.5 \pm 1.3\%$ 、塩化アンモニウムでは、 Cl^- が $1.0 \pm 0.3\%$ 、 NH_4^+ が $1.3 \pm 1.3\%$ であった。以上の結果より、約100°Cの加熱処理で、塩化アンモニウム及び硝酸アンモニウムは大部分が揮発し、150°Cでは硫酸アンモニウムから半量の NH_4^+ が失われて、そのほとんどが硫酸水素アンモニウムに変化すると推察された。

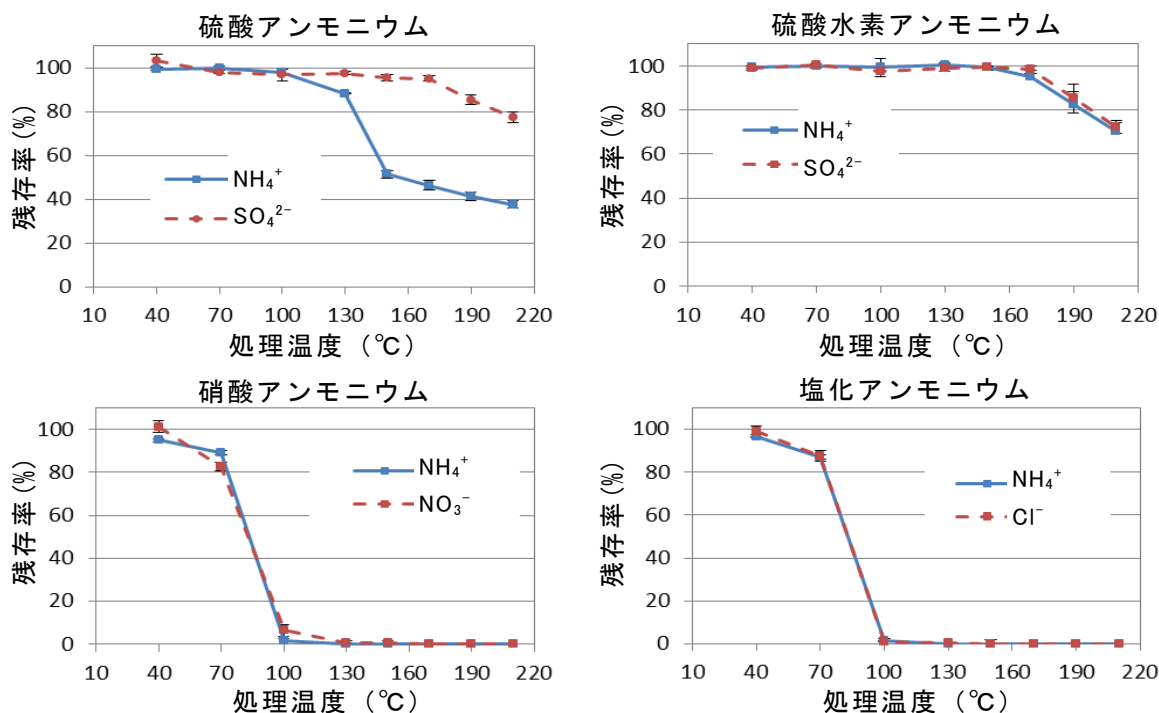


図 4. QAT フィルターに添加した 4 種のアンモニウム塩の加熱処理による残存率変化 (n=3)

各フィルターに 1 物質を添加して風乾後、30 分間加熱処理

(イ) 加熱処理条件の検討 2 - 混合塩を用いた実験 -

4種のアンモニウム塩の混合水溶液を QAT フィルターに添加し、温度を 10℃ ずつ変えて加熱処理を行った。結果を図 5 に示す。各アンモニウム塩を単独で加熱処理した場合と合致する結果が得られ、 SO_4^{2-} は、170℃ の加熱で、残存率が $94.0 \pm 1.0\%$ であったが、 NO_3^- 及び Cl^- は、70℃ から 100℃ の加熱処理で残存率が大幅に減少し、100℃ 以上ではほとんどが消失していた。一方 NH_4^+ は 70℃ から減少が見られ、100℃ から 120℃ でいったん減少が止まったが、130℃ 以上では再び減少した。

以上の結果より、加熱処理によって硝酸アンモニウム及び塩化アンモニウムが消失し、硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムのみが残存する温度について、「 NO_3^- 及び Cl^- の残存率が 1% 未満に低下し、残存した SO_4^{2-} と NH_4^+ のモル濃度比が 1:1.5 に最も近くなる温度」と定義したところ、110℃ が最適であることがわかった。110℃ で 30 分加熱処理した後の各イオンの残存率は、 SO_4^{2-} が $97.3 \pm 1.4\%$ 、 NO_3^- が $0.63 \pm 0.27\%$ 、 Cl^- が $0.84 \pm 0.14\%$ 、 NH_4^+ が $66.8 \pm 1.1\%$ であった。また、残存した SO_4^{2-} 及び NH_4^+ のモル濃度は、 SO_4^{2-} が $0.158 \pm 0.001 \text{ mmol/L}$ 、 NH_4^+ が $0.233 \pm 0.003 \text{ mmol/L}$ であり、その比は 1:1.48 であった。次に、加熱処理によって硫酸アンモニウム中の NH_4^+ が半量失われ、硫酸水素アンモニウムに変化する温度について、「 SO_4^{2-} の残存率が 95% 以上であり、残存した SO_4^{2-} と NH_4^+ のモル濃度比が 1:1 に最も近くなる温度」と定義したところ、150℃ が最適であることがわかった。150℃ で 30 分加熱処理した後の各イオンの残存率は、 SO_4^{2-} が $97.3 \pm 1.6\%$ 、 NH_4^+ が $43.6 \pm 1.0\%$ であった。また、残存した SO_4^{2-} 及び NH_4^+ のモル濃度は、 SO_4^{2-} が $0.153 \pm 0.002 \text{ mmol/L}$ 、 NH_4^+ が $0.150 \pm 0.004 \text{ mmol/L}$ であり、その比は 1:0.98 であった。

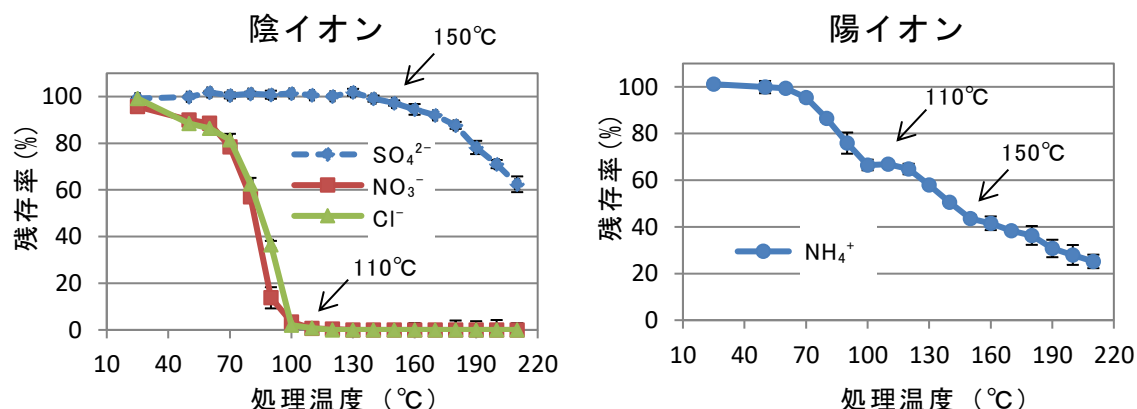


図 5. QAT フィルターに添加したアンモニウム塩の加熱処理による残存率変化 (n=3)

各フィルターに 4 種混合水溶液を添加して風乾後、30 分間加熱処理

(ウ) 硫酸アンモニウム以外の硫酸塩を対象とした加熱処理

検討対象の3種の硫酸塩を加熱処理した結果を表5に示す。残存率が最も低かったのは、150℃加熱時の硫酸カリウムの SO_4^{2-} であったが、その割合は $95.9 \pm 2.8\%$ と、95%以上であった。各塩に含まれる SO_4^{2-} は110℃、30分及び150℃、30分の加熱処理では減少しなかったことから、 $\text{PM}_{2.5}$ 中の硫酸アンモニウムの分別定量には、 SO_4^{2-} を利用できないことが判明した。

以上の結果より、各種塩が混在している大気中 $\text{PM}_{2.5}$ を110℃、30分間加熱処理した後に残存する NH_4^+ と、150℃、30分間加熱処理した後に残存する NH_4^+ の差が、硫酸アンモニウム中の NH_4^+ の半量に相当し、この NH_4^+ 濃度を測定することにより、式量の比を用いて硫酸アンモニウム濃度を求めることが可能と考えられた。また、硫酸水素アンモニウムについては、計算により求められた硫酸アンモニウム由来の NH_4^+ を、110℃加熱後の NH_4^+ から差し引き、得られた値を硫酸水素アンモニウム由来 NH_4^+ として、式量の比から濃度を求めることが可能と考えられた。

表5. 各種硫酸塩の加熱処理後の残存率

物質名	陰イオン		陽イオン	
		残存率 (%)		残存率 (%)
110℃加熱処理				
硫酸ナトリウム	SO_4^{2-}	102 ± 4.2	Na^+	103 ± 1.3
硫酸カリウム	SO_4^{2-}	98.5 ± 2.2	K^+	99.6 ± 1.5
硫酸カルシウム	SO_4^{2-}	100 ± 3.5	Ca^{2+}	103 ± 2.4
150℃加熱処理				
硫酸ナトリウム	SO_4^{2-}	99.6 ± 2.9	Na^+	99.6 ± 1.5
硫酸カリウム	SO_4^{2-}	95.9 ± 2.8	K^+	97.3 ± 1.8
硫酸カルシウム	SO_4^{2-}	98.8 ± 1.4	Ca^{2+}	97.8 ± 1.4

エ 硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムの添加回収試験

QAT フィルターに硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムを添加し、3段インパクターを用いて、除じん空気を流速 2.5 L/min で7日間まで通気した後の回収率を表6に示す。3日間から7日間の通気における回収率は、低温条件及び高温条件のいずれにおいても、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ ともに95%以上と良好であった。また、硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムを添加しないで通気したフィルターについては、通気による SO_4^{2-} 及び NH_4^+ のわずかな増加が認められたが、このフィルターを110℃で30分加熱したところ、 SO_4^{2-} 及び NH_4^+ は不検出となった。通気による SO_4^{2-} 及び NH_4^+ の増加分が、硫酸水素アンモニ

ウムあるいは硫酸アンモニウムであった場合は、110℃、30分の加熱処理では消失しないと考えられることから、通気によるフィルター上での硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムの生成は無いと考えられた。

表 6. 硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムの回収率

通気日数	回収率 (%)	
	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
低温条件* (温度:14.8±2.1℃、相対湿度:53.2±7.6%)		
硫酸アンモニウム		
3日	99.3 ± 1.8	98.9 ± 1.8
5日	98.8 ± 3.2	98.5 ± 1.0
7日	99.1 ± 2.6	98.4 ± 0.80
硫酸水素アンモニウム		
3日	97.0 ± 2.3	98.9 ± 4.3
5日	99.0 ± 4.0	100 ± 4.7
7日	96.8 ± 3.8	100 ± 3.5
高温条件* (温度:29.7±0.38℃、相対湿度:45.2±0.85%)		
硫酸アンモニウム		
3日	98.7 ± 1.4	99.4 ± 1.6
5日	99.2 ± 1.0	97.0 ± 1.2
7日	99.0 ± 0.34	96.2 ± 0.93
硫酸水素アンモニウム		
3日	96.4 ± 1.0	97.8 ± 1.5
5日	96.1 ± 1.8	99.7 ± 2.0
7日	95.2 ± 3.2	97.8 ± 1.8

* 温度及び相対湿度は、7日間の平均値

(2) 大気中 PM_{2.5} 中硫酸アンモニウム等の測定

都内6か所の測定局における大気採取日を表7に示す。

表 7. 都内6か所の測定局における大気採取日

採取月	開始日－終了日	採取月	開始日－終了日
平成29年4月	4/20(木)－4/27(木)	10月	10/19(木)－10/26(木)
5月	5/25(木)－6/1(木)	11月	11/24(金)－12/1(金)
6月	6/22(木)－6/29(木)	12月	12/20(水)－12/27(水)
7月	7/20(木)－7/27(木)	平成30年1月	1/18(木)－1/25(木)
8月	8/24(木)－8/31(木)	2月	2/21(水)－2/28(水)
9月	9/21(木)－9/28(木)	3月	3/15(木)－3/22(木)

ア 硫酸アンモニウムの濃度

硫酸アンモニウムは全ての測定局において毎月検出され、検出率は 100%であった。各測定局において得られた PM_{2.5} 中硫酸アンモニウム濃度の平均値を図 6 に示す。1 年間の濃度平均値は、一般局では、若宮が 1.9±0.85 μg/m³、金森が 2.0±0.81 μg/m³、晴海が 2.1±0.92 μg/m³、一般局平均が 2.0±0.86 μg/m³、自排局では、亀戸が 2.0±0.87 μg/m³、梅島が 2.2±0.93 μg/m³、松原橋が 2.2±0.90 μg/m³、自排局平均が 2.2±0.90 μg/m³であった。一般局の 3 か所の比較では、若宮の濃度が低く、若宮と金森 (p<0.01)、若宮と晴海 (p<0.05) で有意差が見られた。また、自排局では、亀戸の濃度が低く、亀戸と梅島 (p<0.05)、亀戸と松原橋 (p<0.05) で有意差が見られた。一般局平均と自排局平均を比較すると、自排局平均の方が有意に濃度が高かった (p<0.05)。各測定局における硫酸アンモニウム濃度の月別推移を図 7 に示す。一般局及び自排局ともに類似した推移を示し、5月から6月に最も高く、10月に最も低かった。

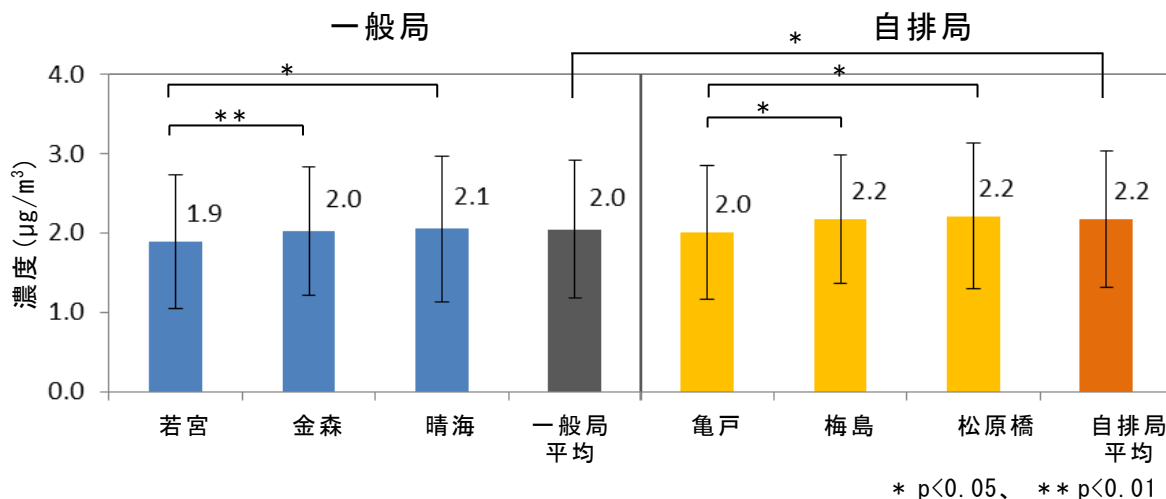


図 6. PM_{2.5} 中の硫酸アンモニウム濃度
平成 29 年 4 月から平成 30 年 3 月までの平均値

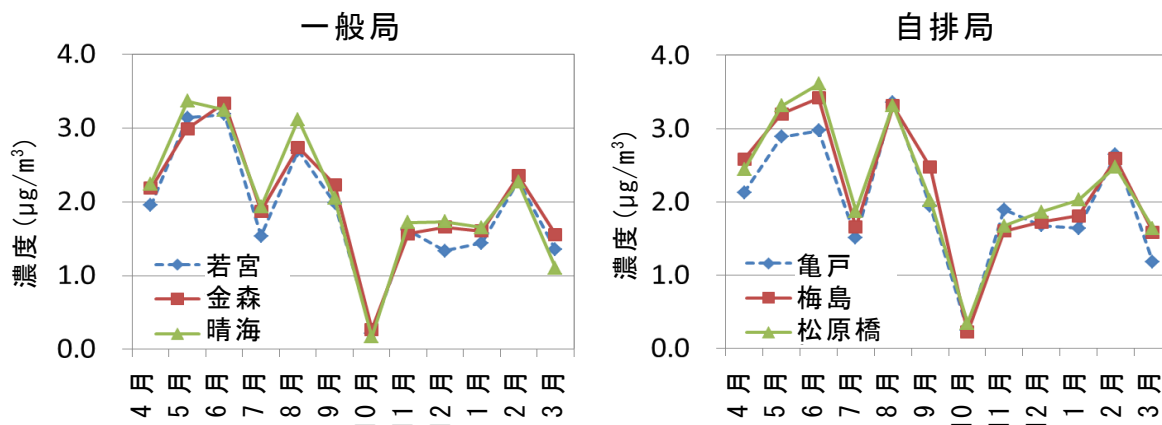


図 7. PM_{2.5} 中硫酸アンモニウム濃度の月別推移

イ 硫酸アンモニウムと PM_{2.5} 及び硫酸イオンとの比率

大気採取を行った 6 か所の測定局では、PM_{2.5} を観測していることから、大気採取期間中の PM_{2.5} 濃度の平均値を求め、硫酸アンモニウムが PM_{2.5} に占める割合を算出した。各測定局における 1 年間の平均値を図 8 に示す。一般局平均は 15.7±5.5%、自排局平均は 14.3±5.0% で、一般局平均の方が有意に高かった (p<0.01)。また、測定局別では、自排局の亀戸と松原橋で有意差が見られ (p<0.05)、松原橋の方が有意に高かった。一般局平均及び自排局平均の月別推移を図 9 に示す。硫酸アンモニウムが PM_{2.5} に占める割合は、自排局、一般局ともに、5 月が最も高く 10 月が最も低かった。

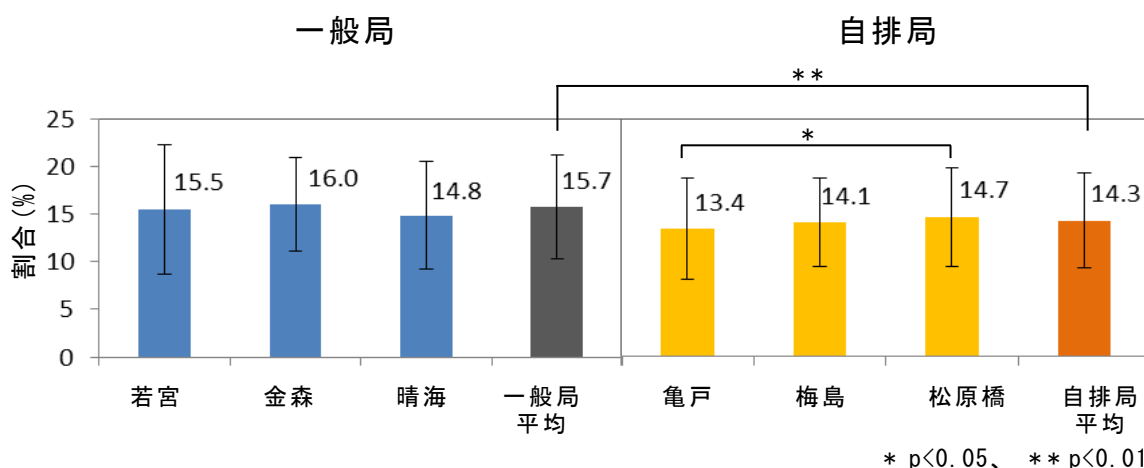


図 8. 硫酸アンモニウムが PM_{2.5} に占める割合 (年間平均値)

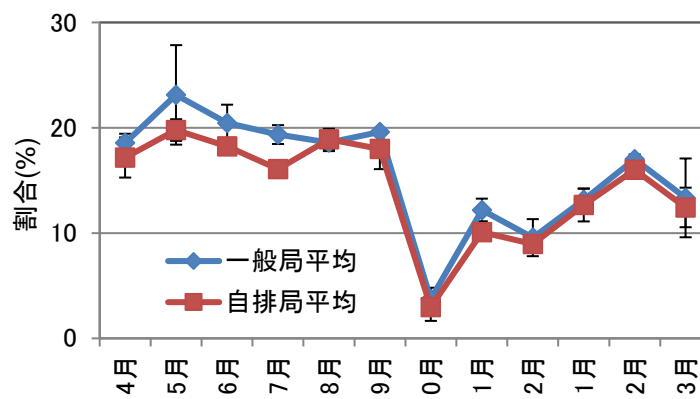


図 9. 硫酸アンモニウムが PM_{2.5} に占める割合の月別推移

次に、硫酸アンモニウム中の SO₄²⁻ が PM_{2.5} 中の SO₄²⁻ に占める割合を算出した。各測定局における 1 年間の平均値を図 10 に示す。一般局平均は 62.5±13.7%、自排局平均は 62.1±13.4% で、有意差は見られなかった。また、測定局別では、亀戸が 58.2±13.8% と最も低く、梅島が 64.3±17.2% と最も高かったが、いずれも有意差は見られなかった。一般局平均及び自排局平均の月別

推移を図 11 に示す。一般局、自排局ともに、10 月には 30%程度に低下したが、その他の月では 50%から 80%の割合であった。

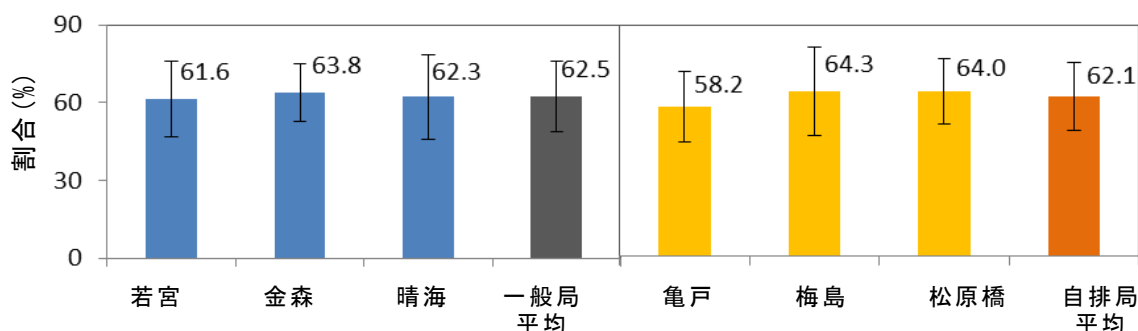


図 10. 硫酸アンモニウム中の SO_4^{2-} が $\text{PM}_{2.5}$ の SO_4^{2-} に占める割合 (年間平均値)

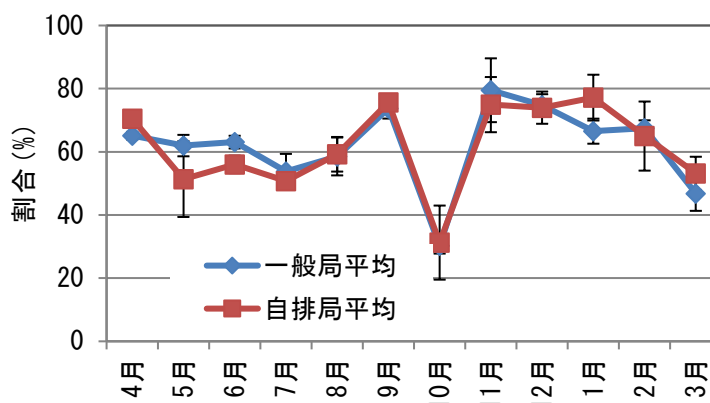


図 11. 硫酸アンモニウム中の SO_4^{2-} が $\text{PM}_{2.5}$ の SO_4^{2-} に占める割合の月別推移

ウ 硫酸アンモニウムの粒径分布

健康安全研究センターにおいて、ELPI を用いて平成 29 年 4 月、7 月、10 月及び平成 30 年 1 月に大気を採取し、硫酸アンモニウムの粒径分布を測定した。結果を図 12 に示す。10 月は、他の月に比べて硫酸アンモニウム濃度が低かったが、いずれの月も共通して $0.49 \mu\text{m}$ に最頻粒子径を有する分布を示した。なお、ELPI と同時に 3 段インパクターで大気採取を行っており、ELPI のフィルターの測定に先立ち、3 段インパクターの $\text{PM}_{2.5}$ について、硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムを測定した。その結果、いずれの月も硫酸水素アンモニウムは検出されなかったため、ELPI フィルターの加熱処理は、 100°C 、30 分間のみとし、加熱処理後に残存した NH_4^+ を全て硫酸アンモニウム由来として大気中濃度を算出した。なお、 $\text{PM}_{2.5}$ 中の硫酸アンモニウム濃度は、4 月が $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、7 月が $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、10 月が $0.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1 月が $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

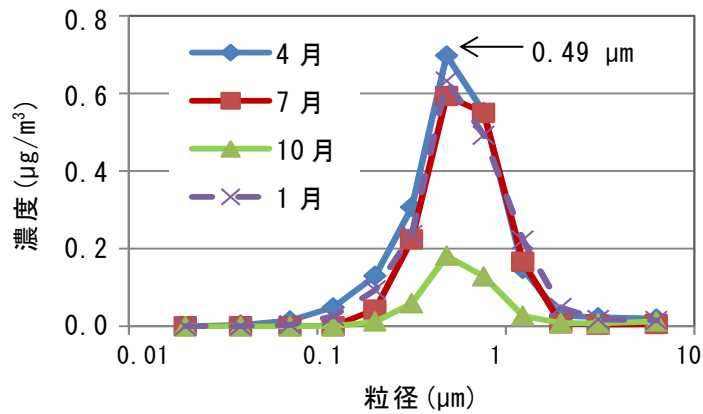


図 12. 大気中硫酸アンモニウムの粒径分布

エ 硫酸水素アンモニウムの濃度

硫酸水素アンモニウムは、平成 29 年の 5 月及び 6 月、平成 30 年の 2 月及び 3 月に、4 か所から 6 か所の測定局で検出された。結果を表 8 に示す。一般局平均及び自排局平均を求める際には、定量下限値未満 (nd) に定量下限値の 1/2 の値 ($0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を代入した。一般局平均は $0.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から $0.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、自排局平均は $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から $0.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。検出された濃度の最大値は、2 月の晴海における $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であったが、それ以外は $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 未満であった。各測定局における硫酸水素アンモニウムの検出率は、17%から 33%であった。

表 8. $\text{PM}_{2.5}$ 中の硫酸水素アンモニウム濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

大気採取地点	平成 29 年 5 月	平成 29 年 6 月	平成 30 年 2 月	平成 30 年 3 月
一般局平均	0.53	0.44	0.77	0.69
若宮	0.65	nd	nd	0.42
金森	0.48	0.88	0.96	0.74
晴海	0.46	0.33	1.3	0.92
自排局平均	0.53	0.25	0.51	0.46
亀戸	0.39	0.20	0.30	0.68
梅島	0.45	nd	0.49	0.59
松原橋	0.76	0.44	0.75	nd

nd 定量下限値未満

(3) 大気汚染物質等との関連

ア 硫酸アンモニウムと大気汚染物質との関連

主な大気汚染物質（SO₂、NO₂、SPM、PM_{2.5} 及び Ox）について、大気採取期間中の毎時データを抽出し、1年間の平均値を算出した。結果を図13に示す。なお、Oxについては、一般局のみで測定されており、自排局のデータは得られなかった。

SO₂については、年間平均値が0.42 ppbから2.9 ppbと測定局によって差があり、一般局では晴海（2.9±1.4 ppb）が若宮（0.83±0.40 ppb）及び金森（0.42±0.52 ppb）に比べて有意に高く（p<0.01）、自排局では松原橋（2.2±0.84 ppb）が亀戸（1.4±0.79 ppb）及び梅島（1.3±0.45 ppb）に比べて有意に高かった（p<0.01）。また、一般局平均（1.4±0.55 ppb）と自排局平均（1.6±0.62 ppb）では有意な差は見られなかった。

NO₂については、年間平均値が12.3 ppbから39.3 ppbで、一般局では晴海（22.7±4.7 ppb）、自排局では松原橋（39.3±7.6 ppb）が他に比べて有意に高く（p<0.01）、平均では、一般局平均（16.3±4.8 ppb）に比べて、自排局平均（29.6±5.0 ppb）が有意に高かった（p<0.01）。

SPMは、年間平均値が14.8 µg/m³から21.8 µg/m³で、一般局では晴海（17.9±5.1 µg/m³）、自排局では松原橋（21.8±5.9 µg/m³）が他に比べて有意に高く（p<0.01 または p<0.05）、平均では、一般局平均（16.4±4.6 µg/m³）に比べて、自排局平均（20.4±5.5 µg/m³）が有意に高かった（p<0.01）。

PM_{2.5}は、年間平均値が12.1 µg/m³から15.4 µg/m³で、一般局では晴海（13.4±3.3 µg/m³）が他に比べて有意に高く（p<0.05）、自排局では梅島（15.4±3.6 µg/m³）と松原橋（14.4±3.6 µg/m³）の間で有意差が見られた（p<0.05）。平均では、一般局平均（12.6±3.2 µg/m³）に比べて、自排局平均（15.0±3.4 µg/m³）が有意に高かった（p<0.01）。

Oxについては一般局のみのデータで、年間平均値が26.9 ppbから31.5 ppbであり、金森（31.5±10.3 ppb）の濃度が他に比べて有意に高かった（p<0.01）。

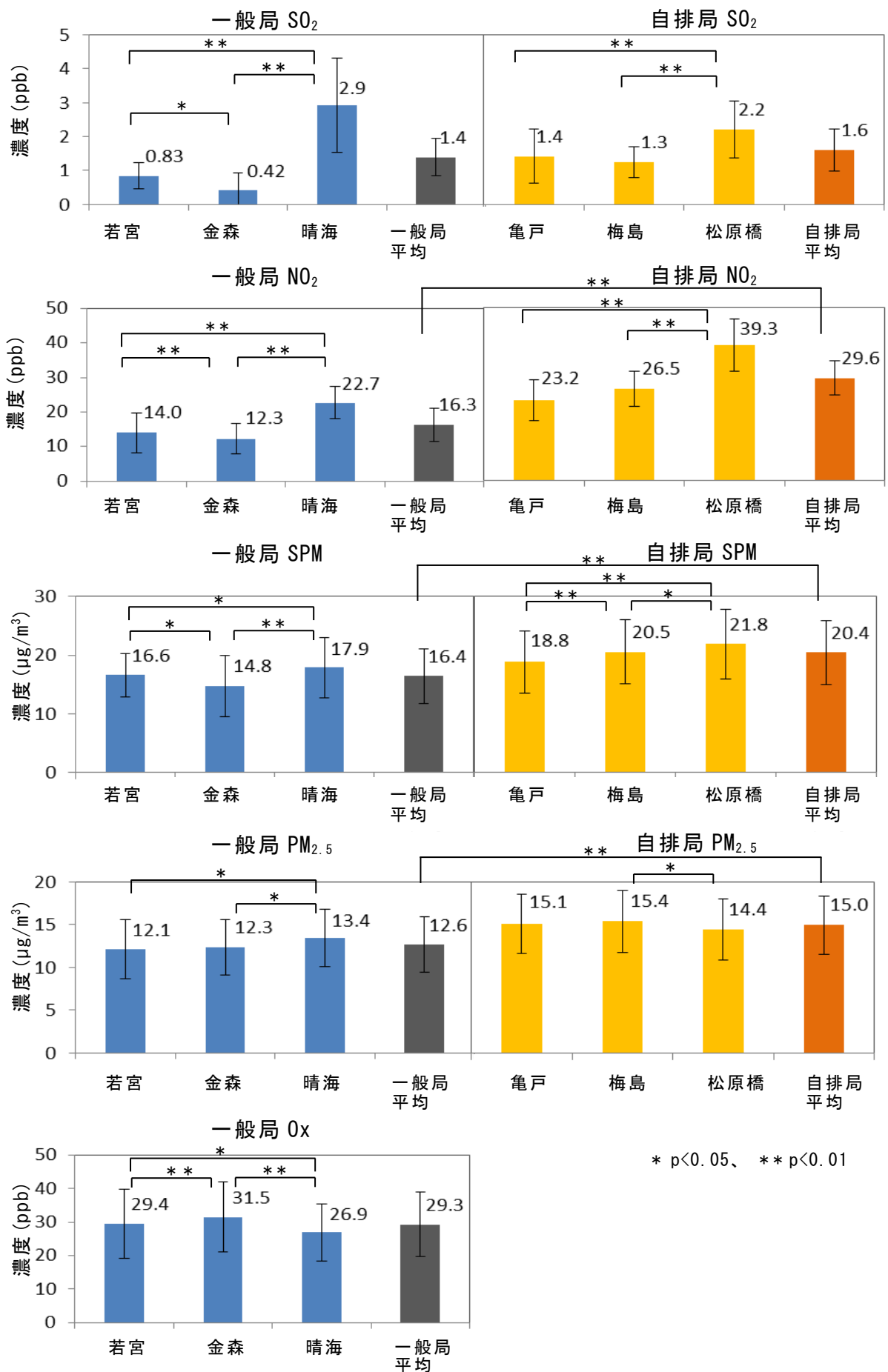


図 13. 大気採取期間中の大気汚染物質濃度（年間平均値）

大気汚染物質濃度の一般局平均及び自排局平均について、濃度の月別推移を図 14 に示す。各月の値は、大気採取期間中の毎時データを平均して算出した。SO₂は、4月から8月に高い傾向が見られ、6月が最も高濃度だった。NO₂については、自排局では4月から6月、また、自排局及び一般局で11月から2月に濃度が高い傾向が見られた。SPMについては、5月から6月及び8月に濃度が高く、PM_{2.5}についてもSPMと類似した濃度変動を示したが、PM_{2.5}では、11月から12月及び2月にも濃度上昇が見られた。Oxについては、4月から6月の濃度が高かった。

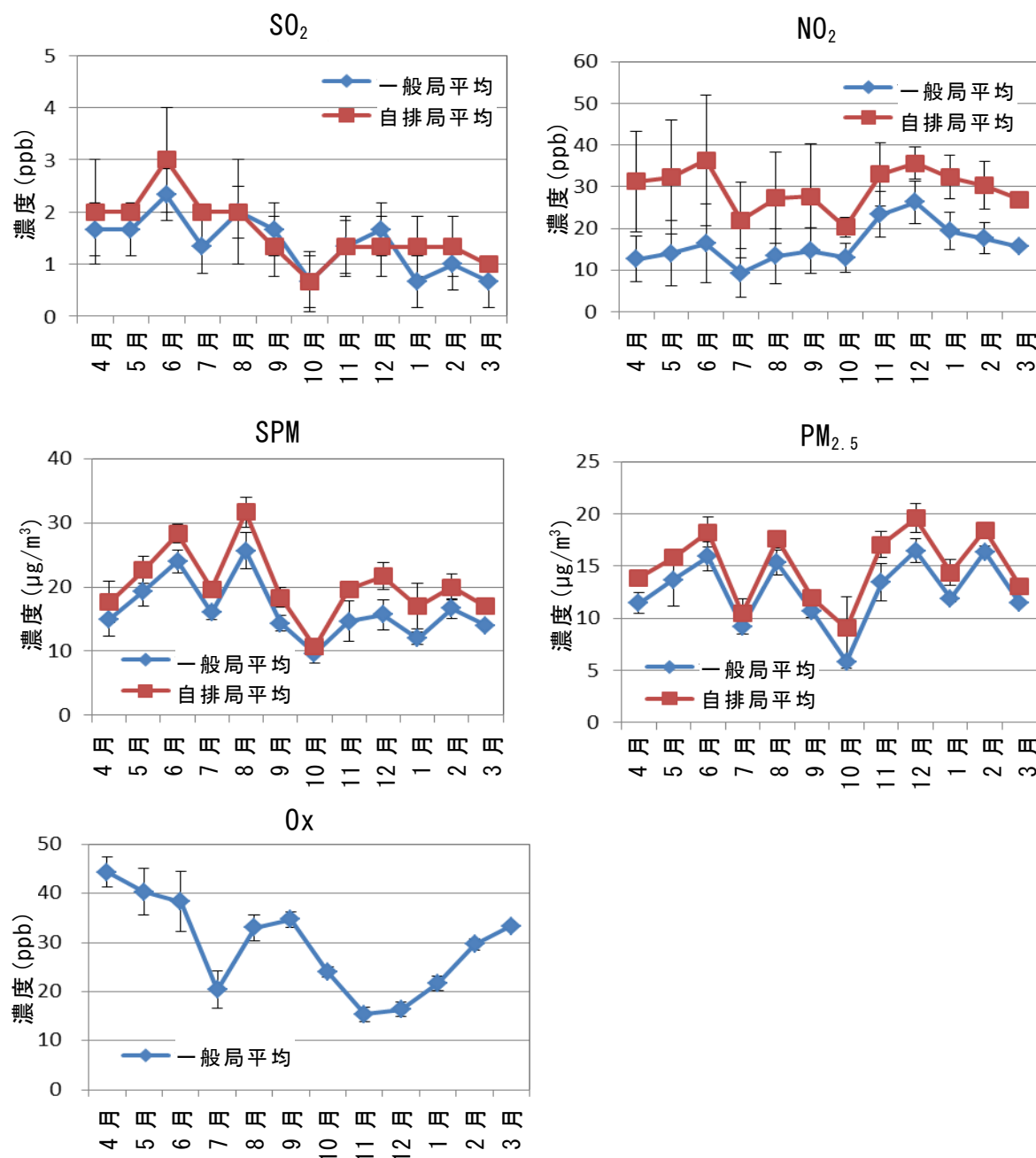


図 14. 大気汚染物質濃度の月別推移

大気汚染物質と硫酸アンモニウムとの関連について、単相関分析を行った結果を表 9 に示す。一般局については、一般局平均で、SO₂ (r=0.700、p<0.05)、SPM (r=0.841、p<0.01)、PM_{2.5} (r=0.722、p<0.01) 及び Ox (r=0.585、p<0.05) と硫酸アンモニウムとの間に有意な正の相関が見られ、SPM との相関が最も高かった。NO₂ については、硫酸アンモニウムとの有意な相関は見られなかった。なお、測定局によって異なる傾向を示した項目としては、SO₂ は、3 か所のうち晴海でのみ有意な相関が見られ (r=0.739、p<0.01)、若宮 (r=0.225) 及び金森 (r=0.463) では有意な相関は見られなかった。Ox については、若宮 (r=0.621、p<0.05) 及び金森 (r=0.657、p<0.05) で有意な相関が見られたが、晴海 (r=0.426) では有意な相関は見られなかった。自排局については、自排局平均で SO₂ (r=0.750、p<0.01)、SPM (r=0.838、p<0.01) 及び PM_{2.5} (r=0.659、p<0.05) と硫酸アンモニウムとの間に有意な正の相関が見られ、一般局と同様、SPM との相関が最も高かった。測定局によって異なる傾向を示した項目としては、SO₂ は、3 か所のうち亀戸 (r=0.734、p<0.01) 及び松原橋 (r=0.794、p<0.01) では有意な相関が見られたが、梅島 (r=0.375) では有意な相関は見られなかった。NO₂ については、松原橋のみで有意な相関が見られた (r=0.842、p<0.01)。PM_{2.5} については、3 か所のうち、梅島 (r=0.643、p<0.05) 及び松原橋 (r=0.752、p<0.01) では有意な相関が見られたが、亀戸 (r=0.439) では有意な相関は見られなかった。

表 9. PM_{2.5} 中硫酸アンモニウムと大気汚染物質との相関(単相関係数)

大気採取地点	SO ₂ ^{a)}	NO ₂ ^{a)}	SPM ^{a)}	PM _{2.5} ^{a)}	Ox ^{a)}
一般局平均	0.700*	-0.113	0.841**	0.722**	0.585*
若宮	0.225	-0.241	0.840**	0.443	0.621*
金森	0.463	-0.325	0.851**	0.786**	0.657*
晴海	0.739**	0.219	0.838**	0.733**	0.426
自排局平均	0.750**	0.540	0.838**	0.659*	-
亀戸	0.734**	-0.016	0.817**	0.439	-
梅島	0.375	0.465	0.798**	0.643*	-
松原橋	0.794**	0.842**	0.907**	0.752**	-

* p<0.05、 ** p<0.01

a) 東京都環境局 大気汚染物質データ

イ 硫酸アンモニウムと気象要素との関連

大気採取中の気温、相対湿度及び風速の毎時データを抽出し、1年間の平均値を算出した。結果を図 15 に示す。気温は、一般局平均が 16.2±8.5℃、自排

局平均が $16.6 \pm 8.7^\circ\text{C}$ で、自排局の方が有意に高かった ($p < 0.01$)。相対湿度は、一般局平均が $69.9 \pm 8.6\%$ 、自排局平均が $65.0 \pm 8.1\%$ で、一般局の方が有意に高かった ($p < 0.01$)。風速は、一般局平均が $1.9 \pm 0.3 \text{ m/s}$ 、自排局が $1.0 \pm 0.2 \text{ m/s}$ で、一般局の方が有意に高かった ($p < 0.01$)。なお、各測定局の風速計の設置高さは、一般局では若宮が 17.5 m、金森が 12 m、晴海が 12.5 m、自排局では亀戸が 5.5 m、梅島が 7.5 m、松原橋が 6.5 m であった。

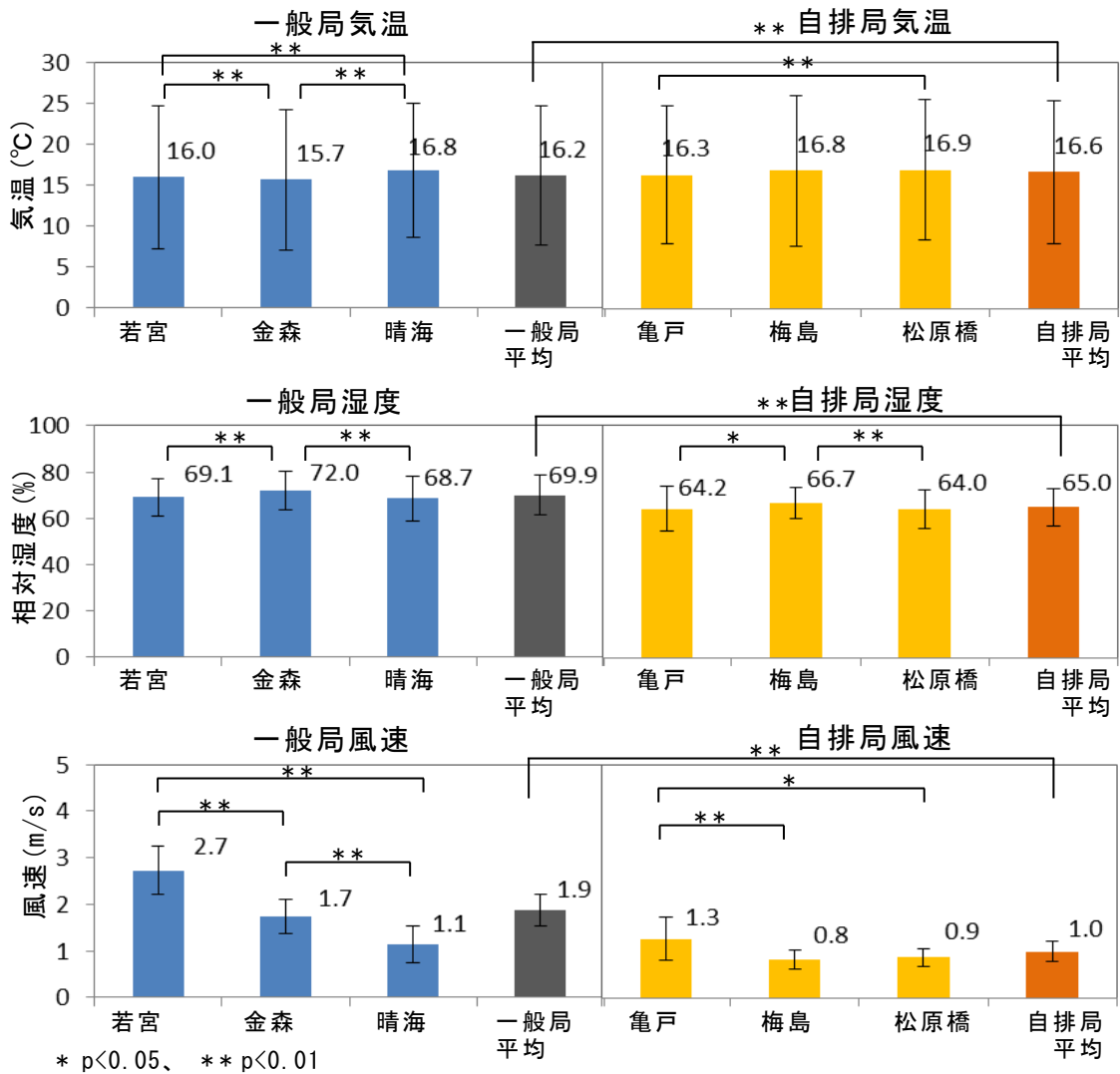


図 15. 気温、相対湿度及び風速の年間平均

一般局平均及び自排局平均の気温、相対湿度、風速及び降水量の月別推移を図 16 に示す。各月の値は、大気採取期間中の毎時データを平均して算出した。なお、降水量については、気象庁の地上観測地点「東京」(千代田区北の丸公園)のデータを用い、大気採取期間中の合計を算出した。気温及び相対湿度は夏期に高く、風速は、4月、7月、10月及び3月が他の月に比べて速かった。降水量は10月が特に多く、次いで、9月及び3月の雨量が多かった。

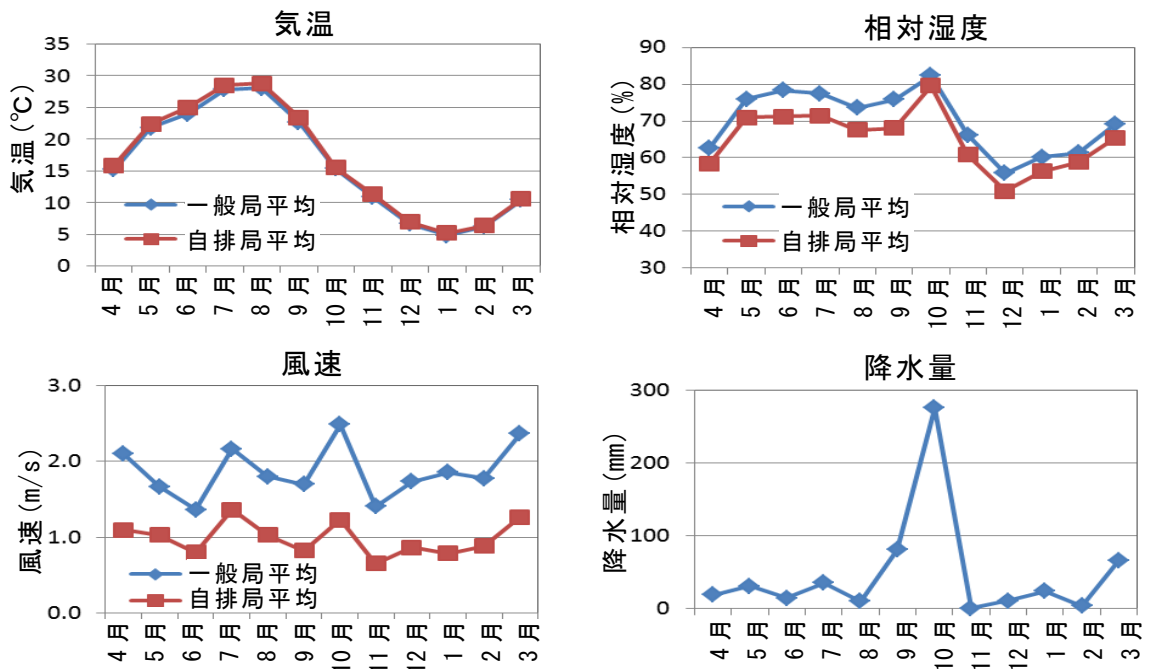


図 16. 気温、相対湿度、風速及び降水量の月別推移

気象要素と硫酸アンモニウム濃度との関連について単相関分析を行った。結果を表 10 に示す。なお、降水量については、千代田区北の丸公園のデータであることから、一般局平均及び自排局平均とのみ解析を行った。その結果、一般局では、一般局平均と風速 ($r=-0.649$, $p<0.05$) 及び降水量 ($r=-0.689$, $p<0.05$) について、硫酸アンモニウムとの有意な負の相関が見られた。測定局別に異なる傾向を示した項目としては、風速は、晴海でのみ有意な負の相関が見られ ($r=-0.820$, $p<0.01$)、若宮 ($r=-0.516$) 及び金森 ($r=-0.316$) では、有意な相関は見られなかった。自排局では、自排局平均と降水量の間に有意な負の相関が見られた ($r=-0.708$, $p<0.05$)。測定局別に異なる傾向を示した項目としては、風速は、梅島 ($r=-0.609$, $p<0.05$) 及び松原橋 ($r=-0.719$, $p<0.01$) で有意な負の相関が見られたが、亀戸 ($r=0.031$) では、有意な相関は見られなかった。気温及び湿度については、いずれの測定局においても、硫酸アンモニウム濃度との有意な相関は見られなかった。

表 10. PM_{2.5} 中硫酸アンモニウムと気象要素との相関(単相関係数)

大気採取地点	気温 ^{a)}	相対湿度 ^{a)}	風速 ^{a)}	降水量 ^{b)}
一般局平均	0.393	0.022	-0.649*	-0.689*
若宮	0.459	0.045	-0.516	-
金森	0.460	0.029	-0.316	-
晴海	0.489	0.131	-0.820**	-
自排局平均	0.358	-0.136	-0.324	-0.708*
亀戸	0.373	-0.122	0.031	-
梅島	0.440	-0.187	-0.609*	-
松原橋	0.435	-0.029	-0.719**	-

a) 東京都環境局 大気汚染物質データ * p<0.05、** p<0.01

b) 気象庁 地上観測地点「東京」(千代田区北の丸公園)データ

ウ 硫酸水素アンモニウムと大気汚染物質等との関連

硫酸水素アンモニウムが検出された5月、6月、2月及び3月は、黄砂が飛来する時期と重なることから、大気採取期間中の黄砂の飛来状況を確認した。気象庁の目視の観測では、いずれの月も黄砂は観測されていなかったが、ライダーによる観測では、5月、2月、3月にわずかな量が観測されていた。黄砂の飛来状況を表11に示す。なお、ライダーとは、レーザー光を用いたライダーで、上空を通過する黄砂をリアルタイムで計測できる機器である。黄砂は6月を除き、大気採取中に1日から2日、時間にして10時間から21時間の飛来が観測されていた。黄砂の飛来によりSO₄²⁻濃度が上昇するとの報告⁷⁾があることから、硫酸水素アンモニウムについても、黄砂が原因の一つである可能性が示唆された。また、6月には黄砂は確認されなかったが、大気汚染物質濃度の月別推移(図14)を見ると、6月はSO₂濃度が1年間で最も高く、NO₂、SPM、PM_{2.5}の濃度も上昇していたことから、SO₂を含む燃焼系排出ガスの影響があったと推察された。そこで、風向、風速を確認したところ、6月の風向は南から東の風が卓越風で(図17)、風速は弱かった(図18)。風向は、東京湾岸からの方向であることから、船舶の排出ガスや湾岸の石油コンビナートなど、SO₂を比較的多く含む排出ガスの流入によって、SO₂濃度が上昇し、硫酸水素アンモニウム濃度に影響を及ぼした可能性が推察された。

表 11. 硫酸水素アンモニウムが検出された月の黄砂飛来状況

大気採取月	大気採取期間	ライダーによる黄砂観測日時（濃度）
平成 29 年 5 月	5/25－6/1	5 月 30 日 1 時－21 時 (>0.1 mg/mm ³)
6 月	6/22－6/29	黄砂は観測されず
平成 30 年 2 月	2/21－2/28	2 月 24 日 11 時－21 時 (>0.1 mg/mm ³)
3 月	3/15－3/22	3 月 15 日 0 時－4 時、9 時－21 時 (>0.1 mg/mm ³) 3 月 16 日 19 時 (>0.1 mg/mm ³)

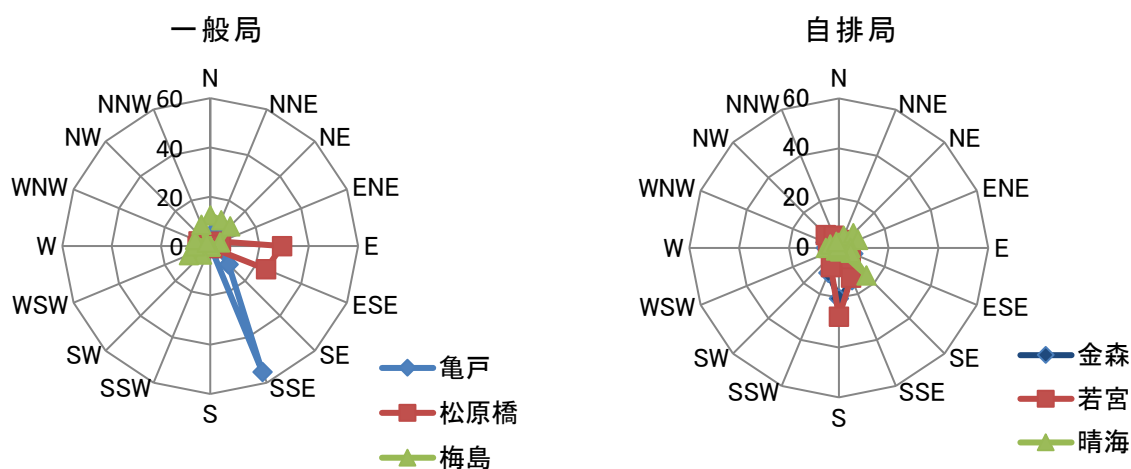


図 17. 平成 29 年 6 月大気採取中の風向

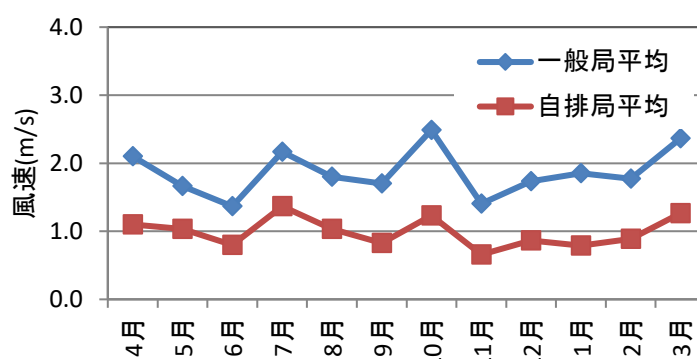


図 18. 風速の月別推移

4 考 察

本研究により確立した硫酸アンモニウムの定量法は、PM_{2.5}を採取したフィルターを加熱処理することにより、硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムを分別するものである。

硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウム及び塩化アンモニウムの4種のアンモニウム塩をフィルターに固着させ、110℃で30分加熱処理した場合、硝酸アンモニウム及び塩化アンモニウムはほとんど全てが揮発し、フィルターから消失したのに対し、硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムは変化がなかった。これは、 SO_4^{2-} を含むアンモニウム塩は、蒸気圧が 10^{-27} から 10^{-18} mmHgと低く、他の2種のアンモニウム塩に比べて揮発しにくいことが主な要因と考えられた。また、硫酸アンモニウムが、加熱により、硫酸水素アンモニウムに変化することは古くから知られており⁶⁾、今回確立した加熱処理を利用した分別定量法は、蒸気圧や熱分解性など、各種アンモニウム塩の熱に対する反応性の違いを利用した簡便な方法と考える。

3種のフィルターによるアンモニウム塩の安定性試験では、TXフィルター及びT60フィルターで、フィルターに添加したアンモニウム塩中の NH_4^+ が減少する傾向が見られた。これら2種のフィルターは、いずれもフッ素樹脂処理したガラス繊維から成り、フィルター中に Na^+ 、 K^+ 及び Ca^{2+} 等の陽イオンが存在している。試験では、各アンモニウム塩を水溶液としてフィルターに添加したことから、これらフィルター中の陽イオンが水に溶け、一部が SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及び Cl^- と反応したために、 NH_4^+ がアンモニアとなって揮発した可能性が推察された。

確立した方法を用いて実態調査を行った結果、都内大気 $\text{PM}_{2.5}$ 中の硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウム濃度が初めて明らかになった。また、硫酸アンモニウムが $\text{PM}_{2.5}$ に占める重量の割合は、年間平均で15%程度であり、 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} のうち約62%が硫酸アンモニウムとして存在することが判明した。

大気採取は一般局及び自排局の各3か所で行い、一般局平均に比べて自排局平均の硫酸アンモニウム濃度が有意に高かったことから、自動車排出ガスと硫酸アンモニウムの関連が示唆された。これまでの報告では、大気中における硫酸アンモニウムの生成は、 SO_2 が水分やOHラジカルと反応して亜硫酸や硫酸となり、更に NH_3 と反応する過程が支配的とされている⁸⁾。一方、自動車のうち三元触媒を装着した自動車については、走行条件により、多量の NH_3 を排出することが報告されており⁹⁾、尿素選択触媒（尿素SCR）を搭載したディーゼル車では、触媒の劣化により、 NH_3 の排出量が増加することが知られている¹⁰⁾。燃料に起因するイオウ分の存在を考え合わせると、大気中における二次生成に加えて、自動車由来する硫酸アンモニウム生成の可能性が推察される。ただし、自排局と一般局で硫酸アンモニウム濃度を比較するとその差は平均で1.1倍であり、それほど大きいものではなかった。

硫酸アンモニウム濃度の月別推移では、10月の測定値は他の月に比べて濃度が大幅に低下していた。この原因として、10月の大気採取期間中（平成29年10月19日から26日）に台風が関東を通過し、降水量が他の月に比べて非常に多かったことが一因と考えられた。硫酸アンモニウム等の塩類は水溶性であるため、一部が雨に溶解して $\text{PM}_{2.5}$ から失われた可能性が高いと考えられた。

硫酸アンモニウムが PM_{2.5} に占める割合（硫酸アンモニウム/PM_{2.5} 比）を算出したところ、自排局平均に比べ、一般局平均の方が有意に高かった。一方、PM_{2.5} 及び硫酸アンモニウムの濃度は、いずれも自排局平均の方が有意に高かった。PM_{2.5} 及び硫酸アンモニウムについて、自排局平均/一般局平均の濃度比をみると、PM_{2.5} は 1.2 (15.0/12.6)、硫酸アンモニウムは 1.1 (2.2/2.0) であり、PM_{2.5} の方が、硫酸アンモニウムよりも大きい。そのため、硫酸アンモニウム/PM_{2.5} 比を算出すると、一般局の方が高い値となった。図 19 に平成 29 年 11 月に各測定局で PM_{2.5} を採取したフィルターの写真を示す。フィルターの色を見ると、自排局は一般局に比べて黒色が濃いことがわかる。黒色は元素状炭素に起因するものと考えられ、自排局における PM_{2.5} の高値は、元素状炭素や燃料由来の有機炭素の寄与によるものと推察される。

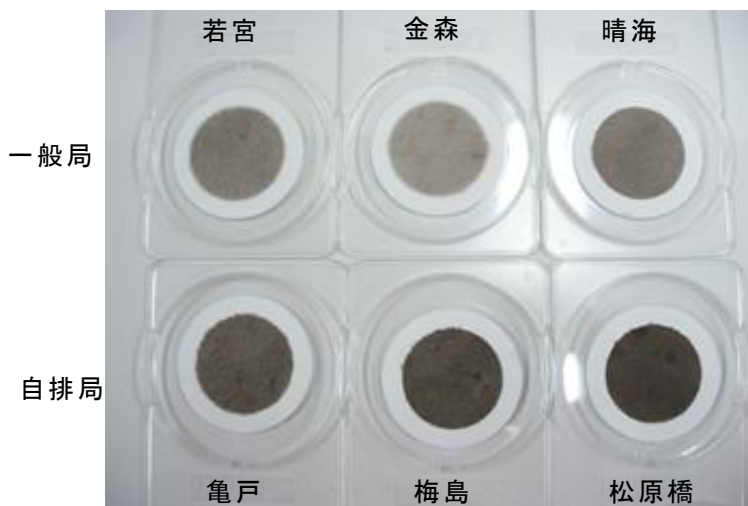


図 19. 大気中 PM_{2.5} を採取したフィルターの写真
平成 29 年 11 月採取（11 月 24 日から 12 月 1 日）

一般局の晴海では、全ての測定局の中で SO₂ 濃度が最も高かった (2.9 ppb)。この一因として、晴海は運河に面しており、晴海埠頭に近いことから、船舶の排出ガスの影響を受けている可能性が考えられた。船舶燃料については、硫黄分の規制強化が進められているが、調査実施当時の規制は硫黄分 3.5%以下であり¹¹⁾、自動車のディーゼル燃料の規制 (0.001%以下)¹²⁾ に比べて 3,500 倍高かった。また、晴海は東京湾岸に近く、臨海部に位置する発電所など、イオウ分を比較的多く含む燃料から発生する燃焼ガスが影響している可能性も推察された。大気汚染物質との関連では、晴海は他の一般局の測定点と異なり、硫酸アンモニウムと SO₂ との間に有意な相関 (r=0.739、p<0.01) が見られ、Ox との間には有意な相関は見られなかった (r=0.426)。なお、SO₂ と硫酸アンモニウムとの有意な相関は、晴海の

他に亀戸及び松原橋でも見られており、イオウ分を含む燃料の燃焼が硫酸アンモニウム濃度に影響を及ぼしている可能性も示唆された。

硫酸アンモニウムの粒径分布について季節毎に4回の測定を行ったが、いずれも、ELPIでStage 6（粒径範囲0.38 µmから0.61 µm、平均0.49 µm）に捕集された粒子において、硫酸アンモニウム濃度が最も高かった。大気中の硫酸アンモニウムは、主にガス状物質の反応により生成する2次粒子であり¹³⁾、2次粒子は、大気中で凝集し、粒径0.15 µmから0.5 µmで安定することが知られている¹³⁾。また、大気中のSO₄²⁻及びNH₄⁺の粒径分布については調査が行われており、両イオンともに、本研究で得られた硫酸アンモニウムの粒径分布と同様の分布であることが報告されている¹⁴⁾。なお、粒径分布の測定を行った健康安全研究センターは、近くに幹線道路は無く、自動車排出ガスの影響はそれほど大きくない立地であった。

硫酸水素アンモニウムについては、5月、6月、2月及び3月にのみ検出され、硫酸アンモニウムに比べて濃度及び検出率が低かった。化石燃料を大量に消費している中国の華北平原における調査では、PM_{2.5}のイオンバランスは陰イオンの方が多く¹⁵⁾、硫酸アンモニウムの他に硫酸水素アンモニウムの存在が示唆されている。また、大陸からの越境汚染の影響を受ける九州の北西地域においても、イオンバランスを考慮した結果、中国北部地方と同様に硫酸水素アンモニウムの存在が推察されている^{16,17)}。これに対して、九州北西部以外の日本各地における測定結果では、PM_{2.5}の陽イオン及び陰イオンのイオンバランスはほぼ1:1であるとの報告が多く¹⁸⁻²¹⁾、これらの地域では大部分が硫酸アンモニウムとして存在すると考えられる。以上のことから推察すると、中国から越境したアンモニウム塩の混合物は、九州地方を経由し、国内各地に輸送される間に、硫酸水素アンモニウムが大気中で更にNH₃と反応して硫酸アンモニウムに変化する可能性が考えられる。都内においては、大陸からの越境汚染の影響は小さく、硫酸アンモニウムが大部分を占めると考えられることから、今回の調査結果は、イオンバランスに関するこれまでの報告を支持するものである。

5 文 献

- 1) 環境省：微小粒子状物質の成分分析 | 大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアル，イオン成分測定法（イオンクロマトグラフ法）第2版。
- 2) Scott, W.D., Cattell, F.C.R.: *Atmos. Environ.*, **13**, 307-317, 1979.
- 3) Matsuda, S., Kamo, T., Kato, A., *et al.*: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 48-52, 1982.
- 4) Brandner, J.D., Junk, N.M., Lawrence, J.W., *et al.*: *Journal of Chemical and Engineering Data*, **7**, 227-228, 1962.
- 5) OECD: SIDS Initial Assessment Report for SIAM 17 AMMONIUM CHLORIDE, pp.6, UNEP PUBLICATIONS, Nairobi, 2004.
- 6) OECD: SIDS Initial Assessment Report for SIAM 19 AMMONIUM SULFATE, pp.58,

UNEP PUBLICATIONS, Nairobi, 2004.

- 7) 溝畑 朗, 伊藤憲男: エアロゾル研究, **10**, 127-143, 1995.
- 8) Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N.: Atmospheric chemistry and physics-From air pollution to climate change, John Wiley & Sons, New York, 2006.
- 9) 青井 透, 森 邦広, 池田正芳: 環境工学研究論文集, **40**, 713-720, 2003.
- 10) 鈴木央一, 山本敏朗, 山田恭平: 自動車技術会論文集, **45**, 43-48, 2014.
- 11) 国土交通省: 報道発表資料 「国際海事機関、世界の全海域での船舶燃料油の硫黄分規制を2020年から強化～ 国際海事機関第70回海洋環境保護委員会の審議結果について～」平成28年10月31日,
http://www.mlit.go.jp/report/press/kaiji07_hh_000058.html(令和2年3月10日現在。
なお本 URL は変更または抹消の可能性がある。)
- 12) 環境省: 自動車燃料品質規制,
<http://www.env.go.jp/air/car/nenryou/kisei.pdf>(令和2年3月10日現在。なお本 URL
は変更または抹消の可能性がある。)
- 13) 環境省: 微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書, 平成20年4月。
- 14) 内山茂久: 大気中の粒子状物質におけるイオン成分の粒度別季節変動, 大気汚染学会誌, **25**, 77-84, 1990.
- 15) Xu, W., Wu, Q., Tang, A., *et al.*: *Sci. Pollut. Res. Int.*, **23**, 1158-1172, 2016.
- 16) Shimohara, T., Oishi, O., Utsunomiya, A., *et al.*: *Atmos. Environ.*, **35**, 667-681, 2001.
- 17) Takami, A., Miyoshi, T., Shimono, A., *et al.*: *J. Geophys. Res.*, **112**, D22S31, doi:
10.1029/2006JD008120, 2007.
- 18) 三好猛雄, 秋山 薫, 上野広行, 他: 東京都環境科学研究所年報2010, 144-147, 2010.
- 19) 福島綾子, 酒井忠彰, 吉川昌範: 福井県衛生環境研究センター年報 **11**, 98-99,
2012.
- 20) 山内正信, 芝 和代, 兵藤大輔, 他: 平成24年度愛媛衛生環境研究所年報, **15**,
23-33, 2012.
- 21) 浅野勝佳, 菊谷有希, 浦西克維, 他: 奈良県景観・環境総合センター研究報告, **2**,
35-42, 2014.