

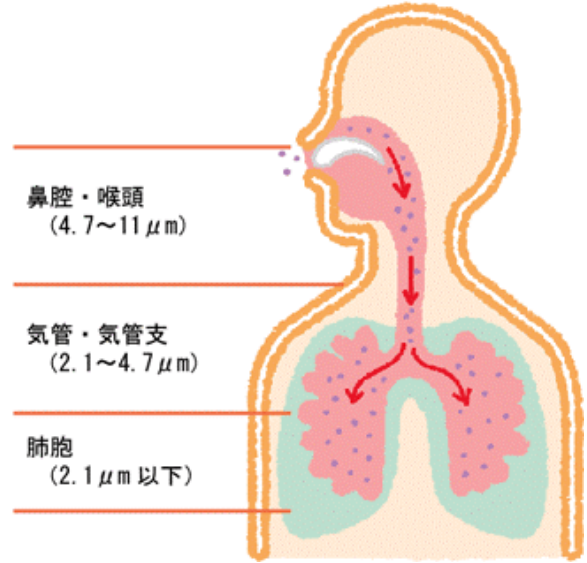
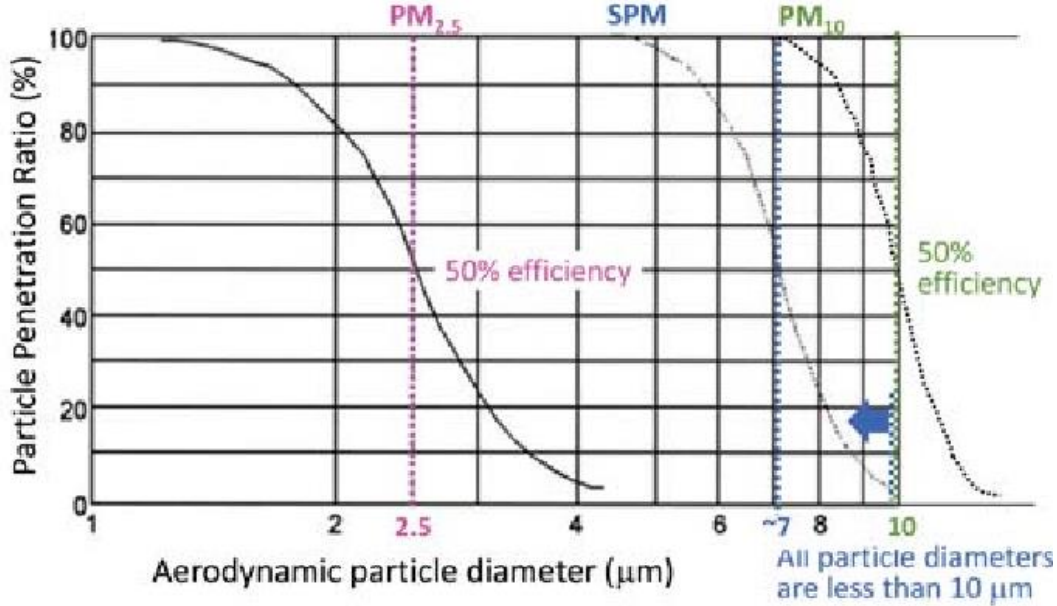
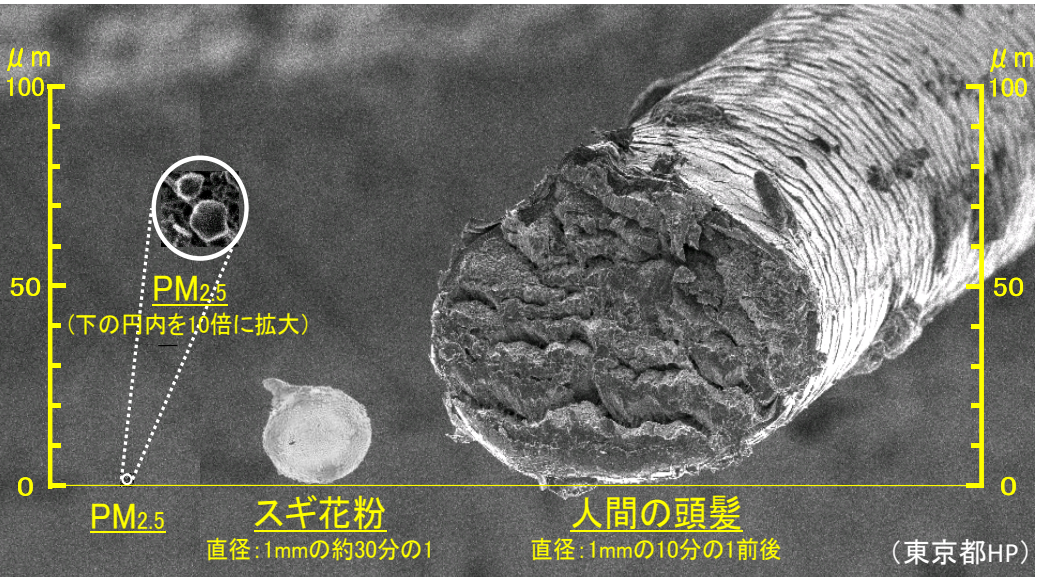
# 硝酸アンモニウム粒子の生成に起因した PM<sub>2.5</sub>の高濃度化現象

東京都環境科学研究所  
齊藤伸治

## 本日の発表内容

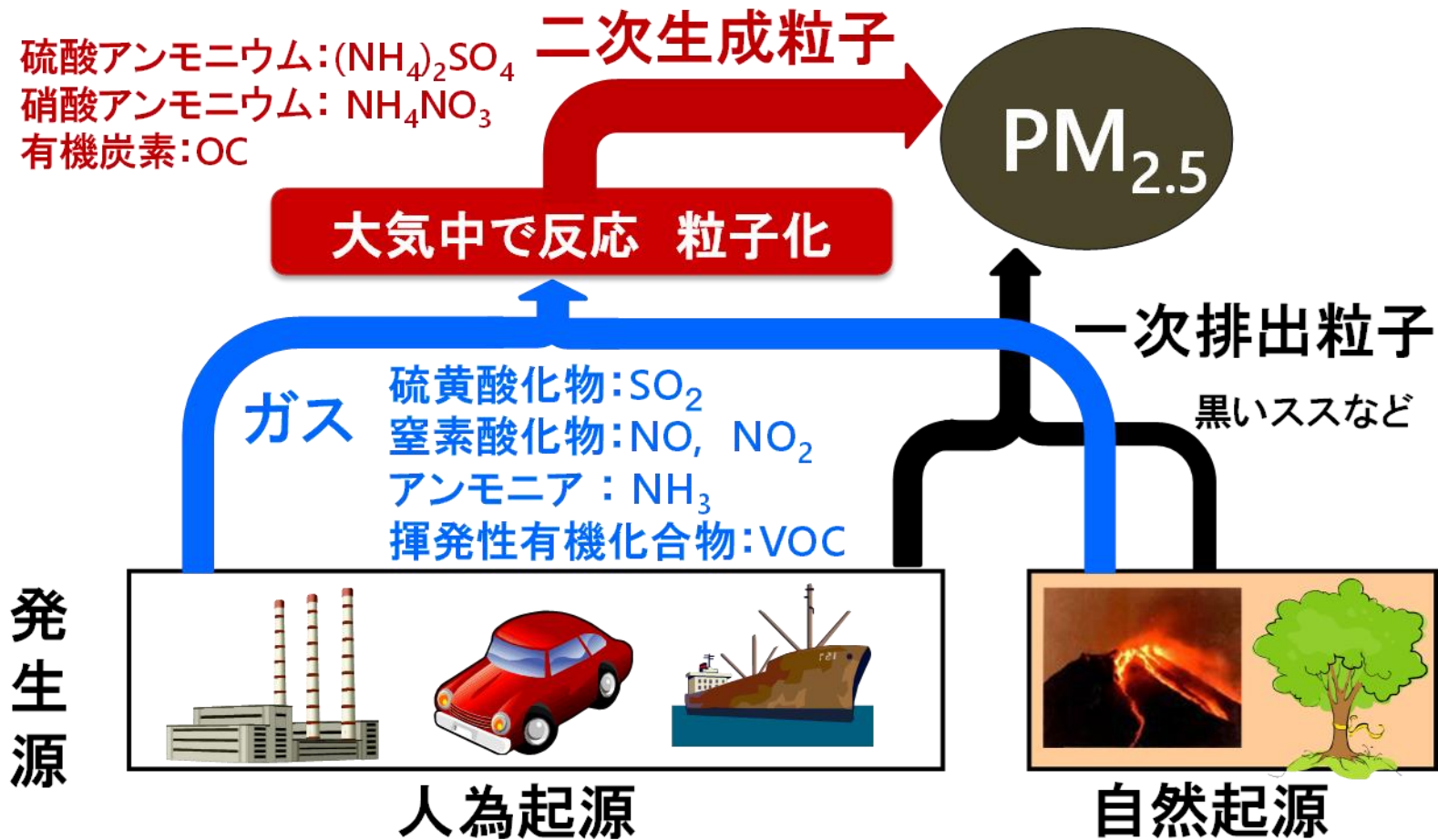
- (1) 東京都におけるPM<sub>2.5</sub>の現況
- (2) 硝酸アンモニウム粒子によるPM<sub>2.5</sub>の高濃度化現象
- (3) 自動車排出ガス起源のアンモニア

# 微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) : 空気動力学径2.5 μm以下の粒子



(Wakamatsu et al., 2013)

# PM<sub>2.5</sub>の一次排出源と二次生成



発生源は様々

# 大気汚染物質の人体への影響と環境基準

## 日本における大気汚染に係る環境基準

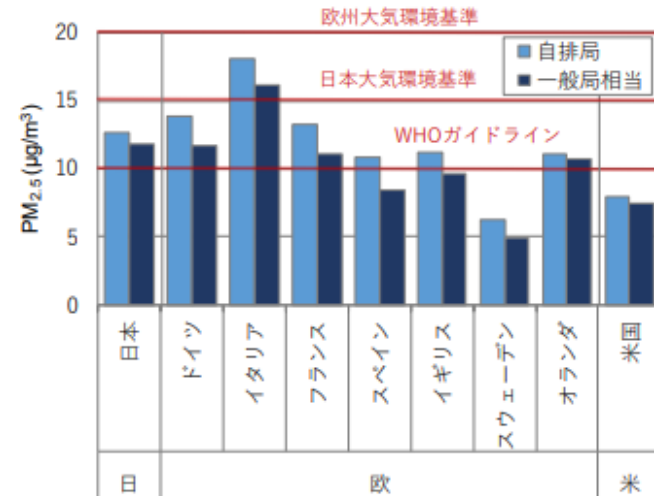
大気汚染物質	環境基準	人および環境に及ぼす影響
二酸化硫黄(SO <sub>2</sub> )	1時間値の1日平均値が0.04ppm以下であり、かつ、1時間値が0.1ppm以下であること。(48.5.16告示)	四日市喘息などのいわゆる公害病の原因物質であるほか、森林や湖沼などに影響を与える酸性雨の原因物質ともなる。
一酸化炭素(CO)	1時間値の1日平均値が10ppm以下であり、かつ、1時間値の8時間平均値が20ppm以下であること。(48.5.8告示)	血液中のヘモグロビンと結合して、酸素を運搬する機能を阻害するなど影響を及ぼすほか、温室効果ガスである大気中のメタンの寿命を長くすることが知られている。
浮遊粒子状物質(SPM)	1時間値の1日平均値が0.10mg/m <sup>3</sup> 以下であり、かつ、1時間値が0.20mg/m <sup>3</sup> 以下であること。(48.5.8告示)	大気中に長時間滞留し、肺や気管などに沈着して呼吸器に影響を及ぼす。
二酸化窒素(NO <sub>2</sub> )	1時間値の1日平均値が0.04ppmから0.06ppmまでのゾーン内又はそれ以下であること。(53.7.11告示)	呼吸器に影響を及ぼすほか、酸性雨及び光化学オキシダントの原因物質となる。
光化学オキシダント(OX)	1時間値が0.06ppm以下であること。(48.5.8告示)	いわゆる光化学スモッグの原因となり、粘膜への刺激、呼吸器への影響を及ぼすほか、農作物など植物への影響も観察されている。
微小粒子状物質(PM <sub>2.5</sub> )	1年平均値が15µg/m <sup>3</sup> 以下であり、かつ、1日平均値が35µg/m <sup>3</sup> 以下であること。(H21.9.9告示)	疫学及び毒性学の数多くの科学的知見から、呼吸器疾患、循環器疾患及び肺がんの疾患に関して総体として人々の健康に一定の影響を与えていることが示されている。

(環境省そらまめ君HP)

## 各国におけるPM<sub>2.5</sub>の環境基準

	年平均値	日平均値	備考
米国	12 µg/m <sup>3</sup>	35 µg/m <sup>3</sup>	1997年 基準制定 2013年 基準改定
EU	20 µg/m <sup>3</sup>	—	2008年 基準制定
中国	35 µg/m <sup>3</sup>	75 µg/m <sup>3</sup>	2012年 基準制定 2016年 規制開始 (一部地域で先行実施)
WHO	10→5 µg/m <sup>3</sup>	15 µg/m <sup>3</sup>	指針値
日本	15 µg/m <sup>3</sup>	35 µg/m <sup>3</sup>	2009年 基準制定

## 日欧米のPM<sub>2.5</sub>の実態(2019年)

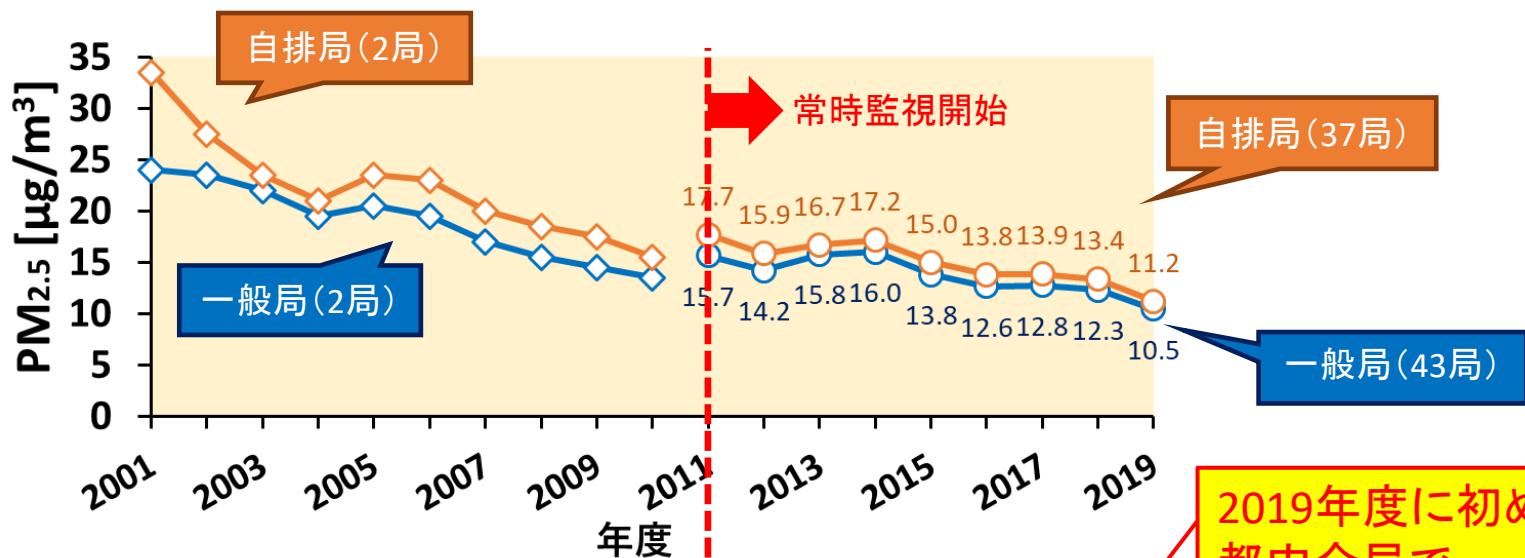


(富田と早崎, 2019)

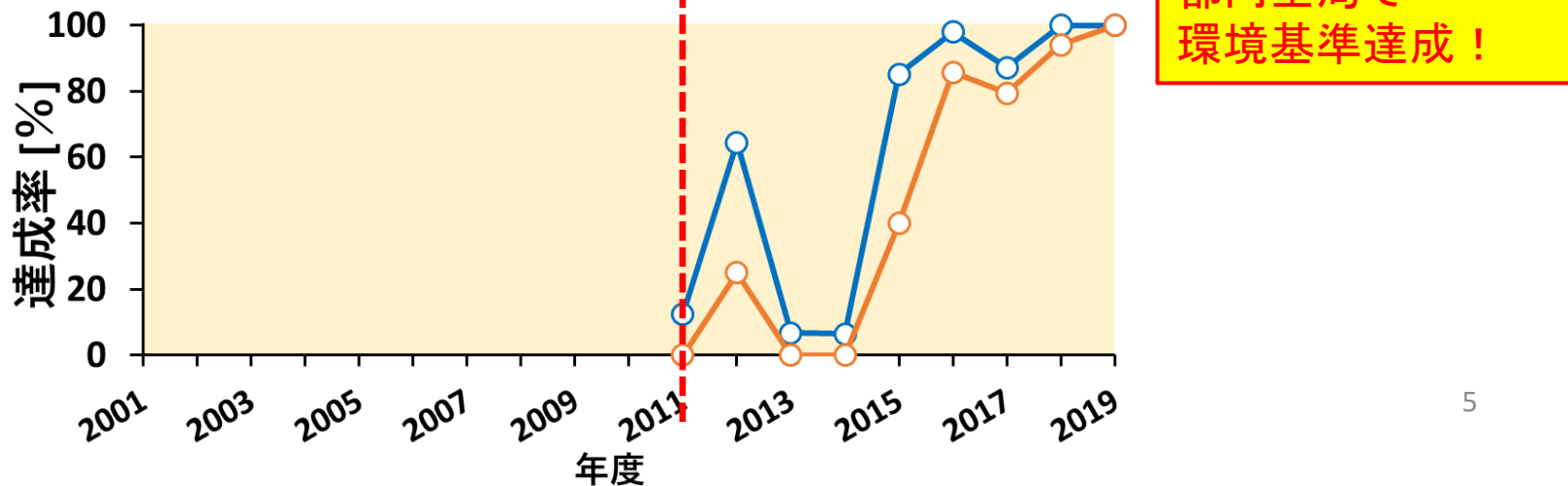


# 東京都におけるPM<sub>2.5</sub>濃度と環境基準達成率の推移

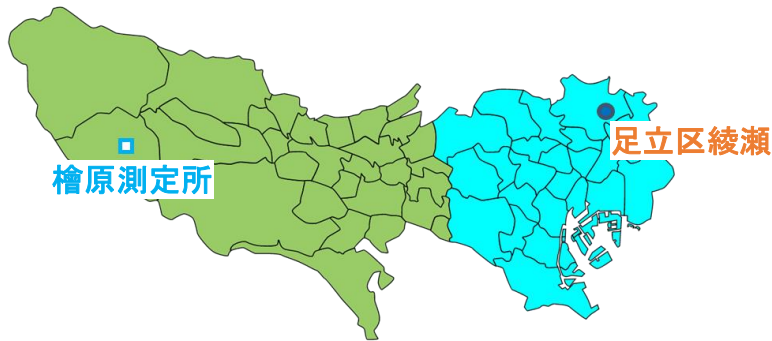
## 年平均値



## 環境基準達成率



# 区部とバックグラウンドとの比較

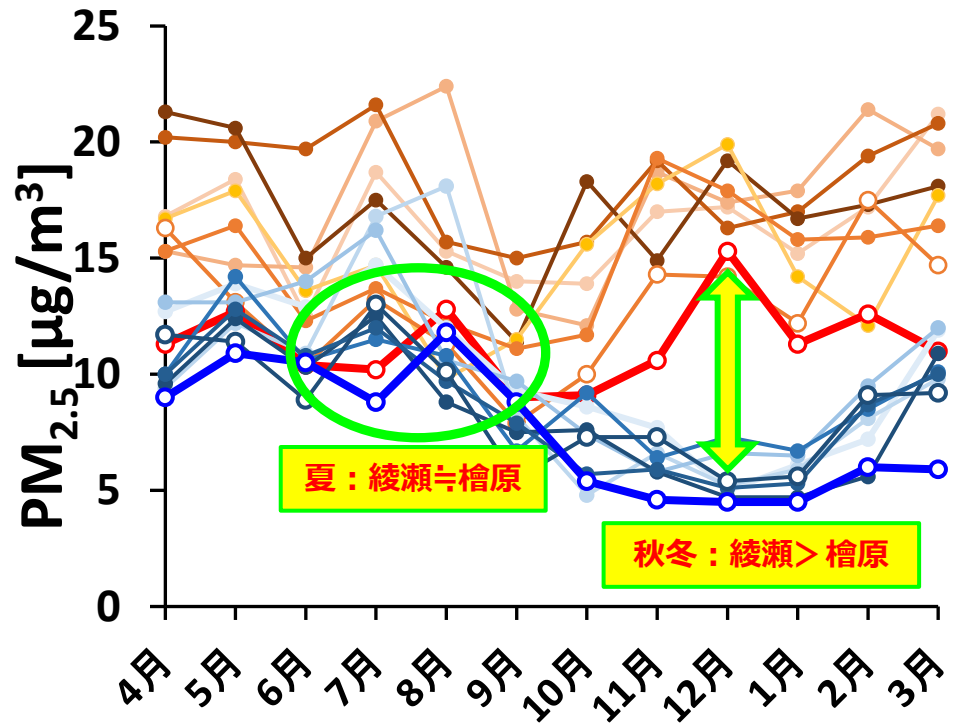


檜原測定所

足立区綾瀬

檜原測定所

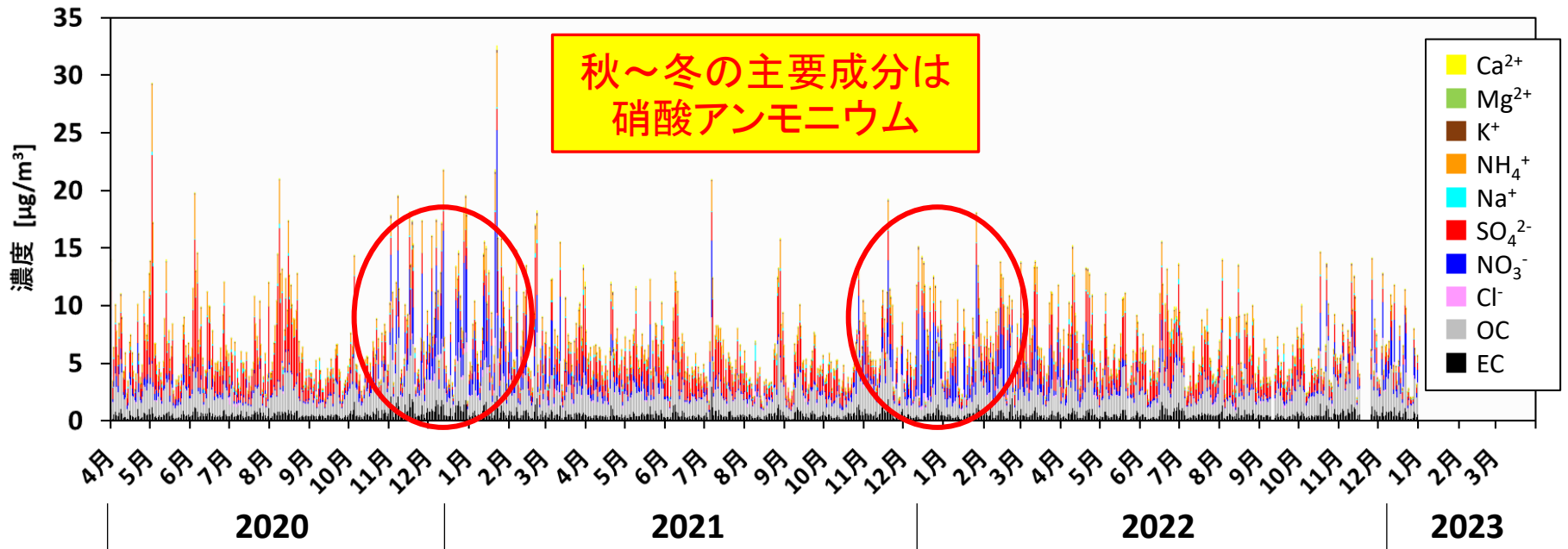
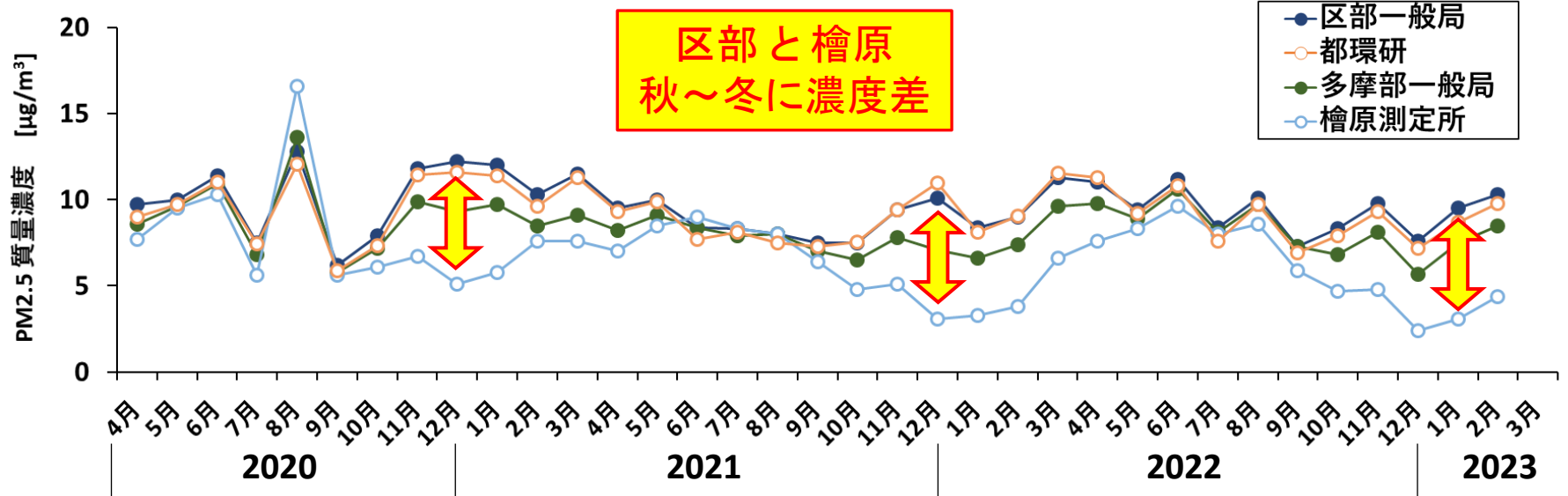
足立区綾瀬



夏：綾瀬≒檜原

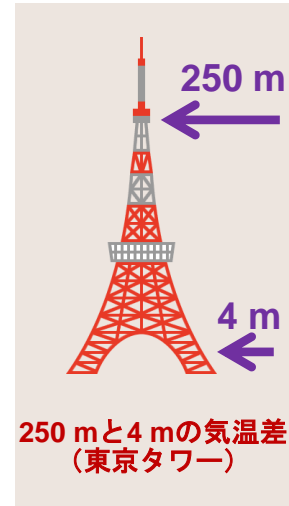
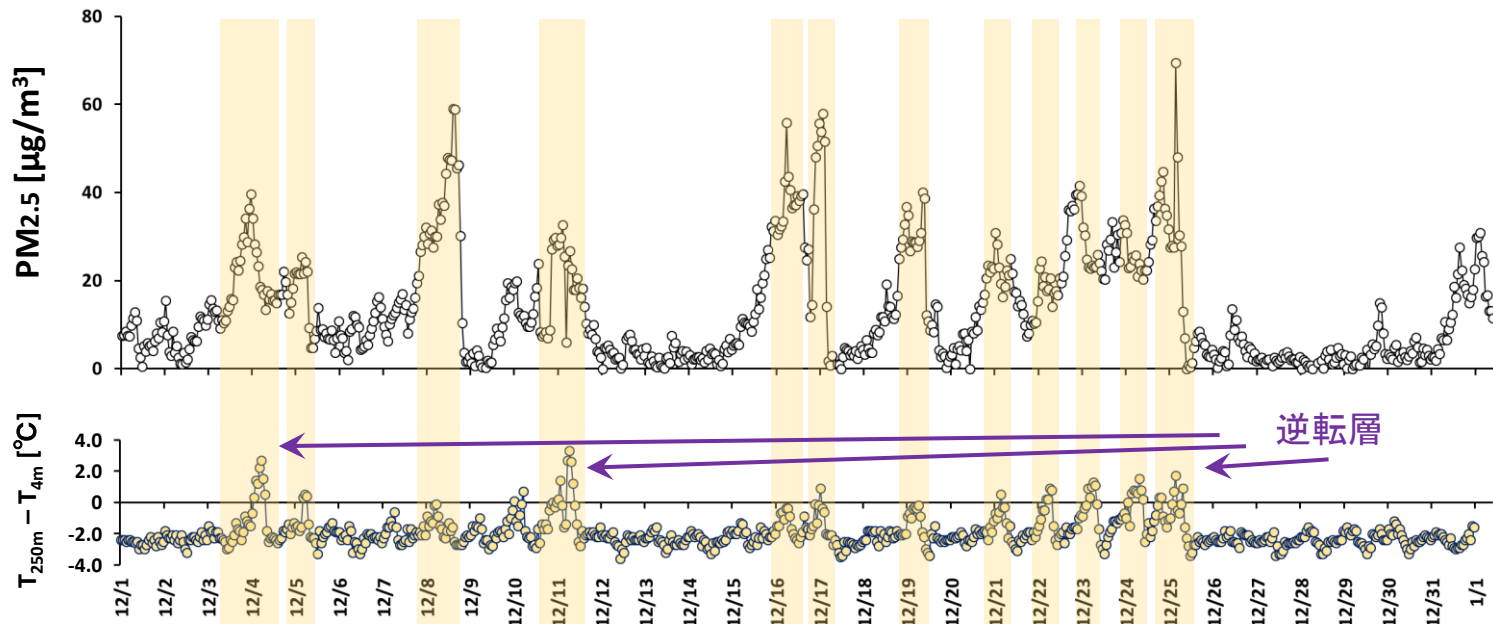
秋冬：綾瀬>檜原

# 2020～2022年度の都内PM<sub>2.5</sub>の状況



# 冬に発生する高濃度事例

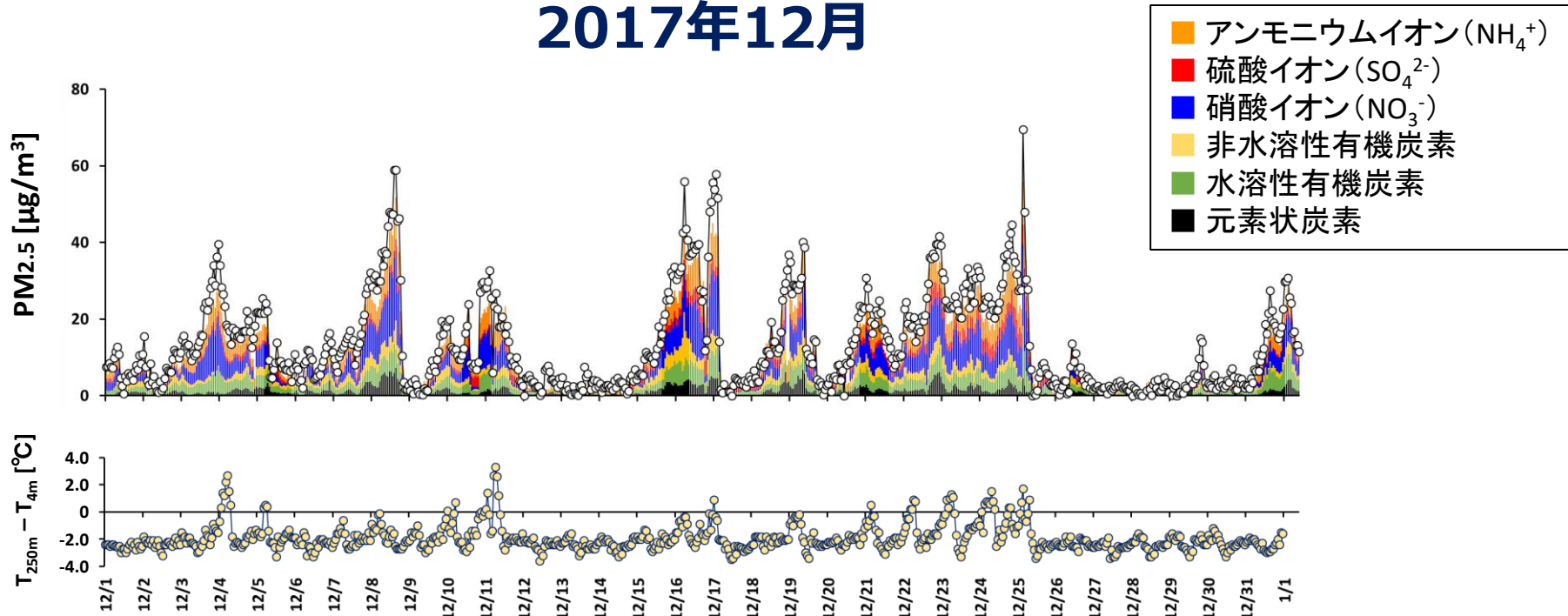
## 2017年12月



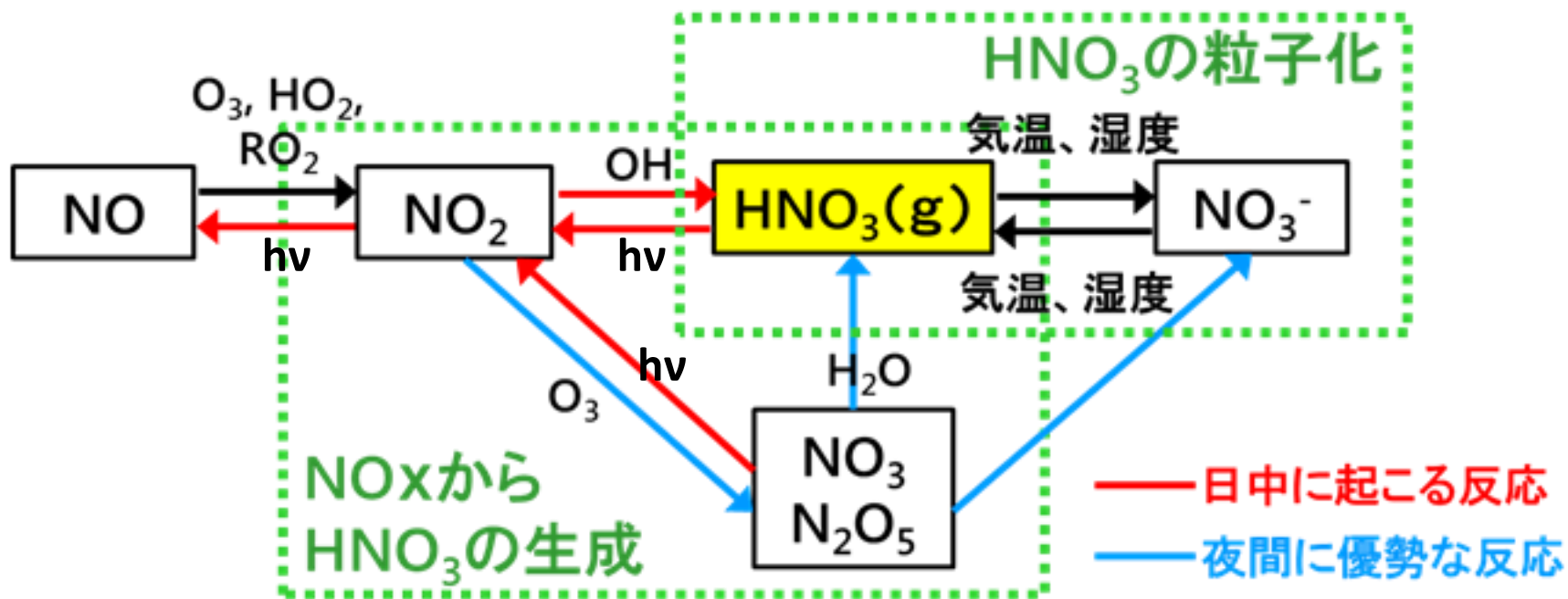


# 冬に発生する高濃度事例

## 2017年12月



# 窒素酸化物の反応系



# 硝酸アンモニウム粒子の生成条件



平衡定数 $K_p$ は温度によって決まる定数

$$\ln K_{p\text{ calculated}} = 84.6 - \frac{24220}{T} - 6.1 \times \ln\left(\frac{T}{298}\right)$$

Seinfeld and Pandis (2006)

1. 実測の気温データを用いて平衡定数を計算 ( $K_{p\_calculated}$ )
2. 実測のガス成分濃度の濃度積 ( $K_{p\_measured}$ ) と比較

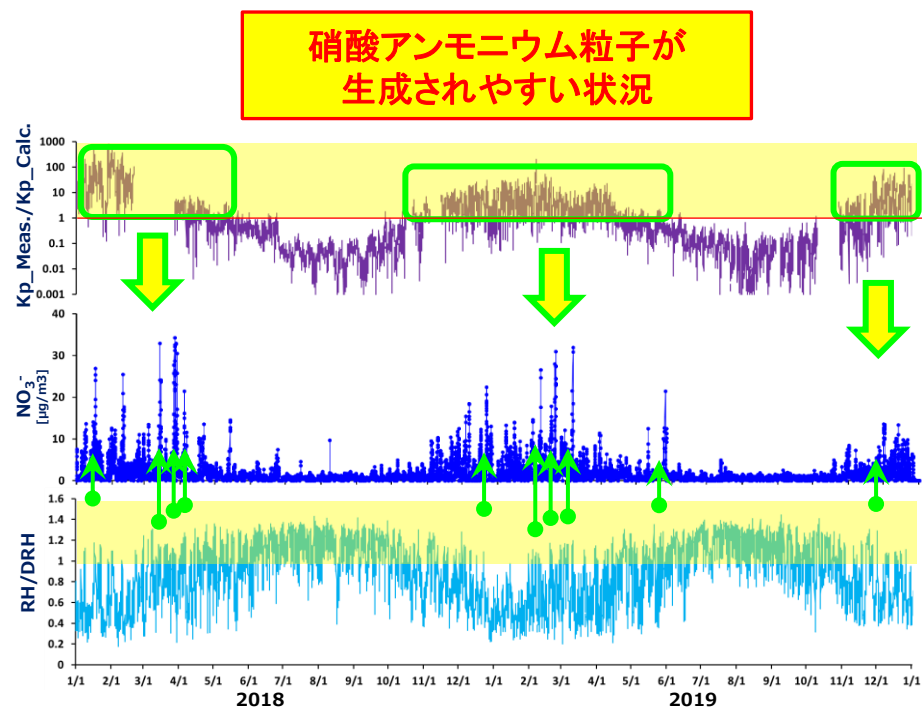


硝酸アンモニウム粒子が潮解する温度 (潮解相対湿度 : DRH)

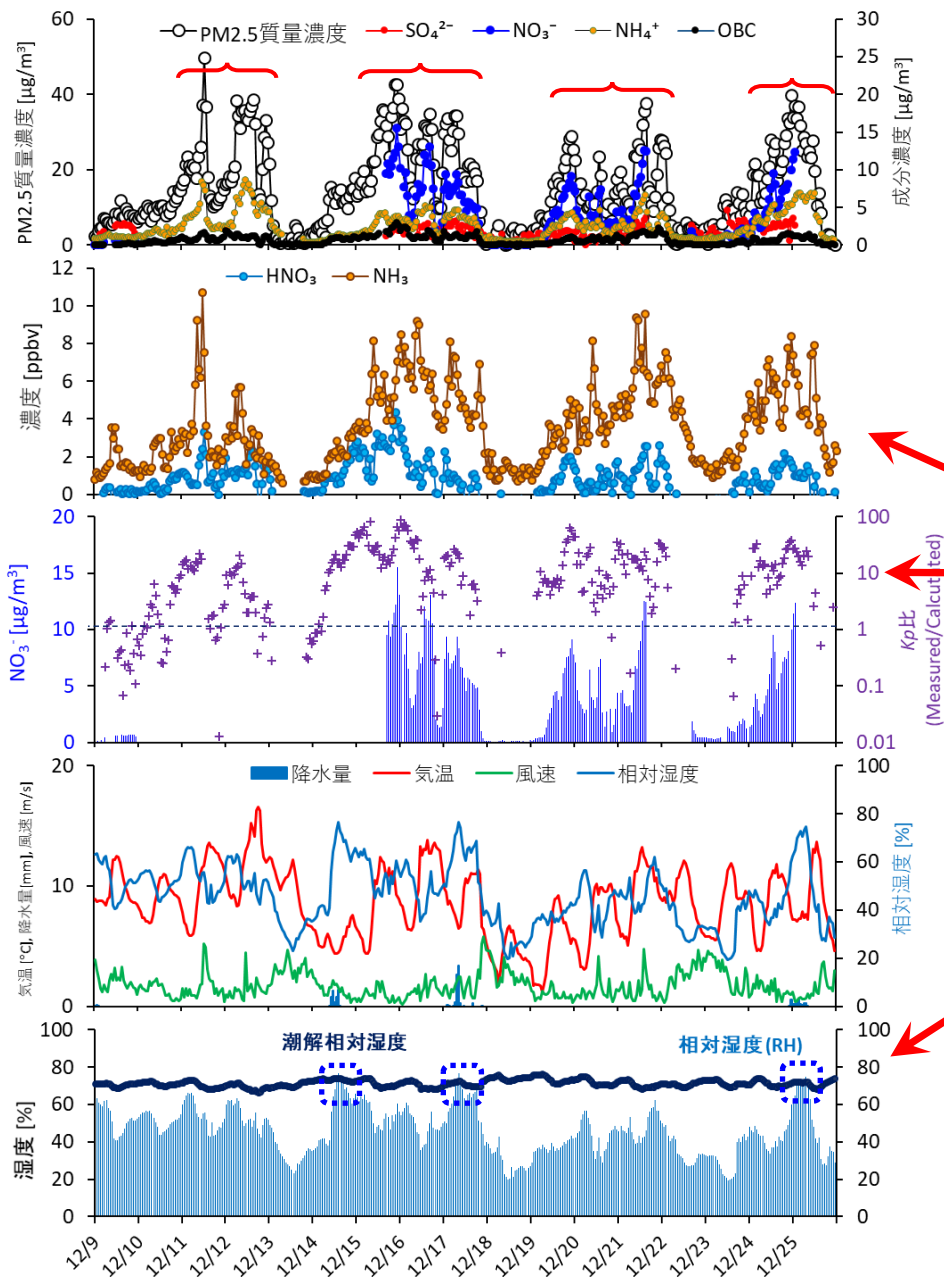
$$\ln DRH = \frac{723.3}{T} + 1.6954$$

Seinfeld and Pandis (2006)

1. 実測の気温データを用いて潮解相対湿度を計算 (DRH)
2. 実測の相対湿度 (RH) と比較



# PM<sub>2.5</sub>濃度上昇事例: 2022年12月



## 【冬季】

- ◆ PM<sub>2.5</sub>主要成分は硝酸アンモニウム
- ◆ 濃度上昇は周期的

## 【濃度上昇時】

- ◆ ガス状 $\text{NH}_3$ が $\text{HNO}_3$ よりも高い状況
- ◆  $K_p$ 比\*は1を大きく上回る

\* $K_p$ 比: 硝酸アンモニウム生成の指標

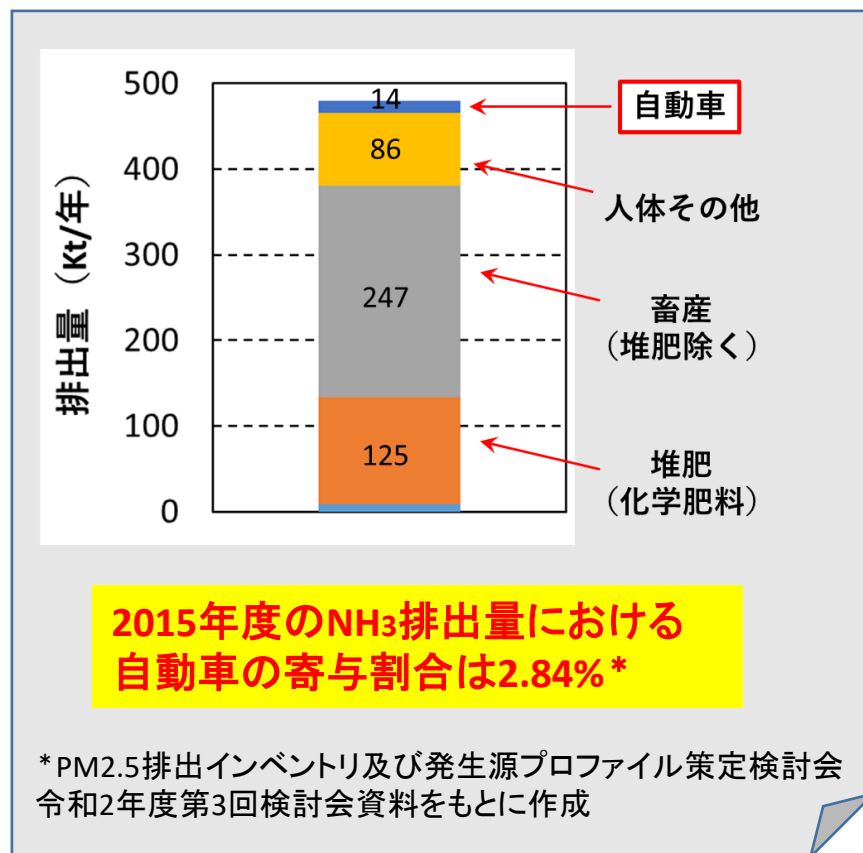
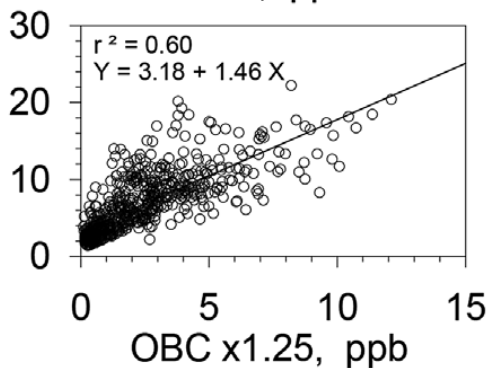
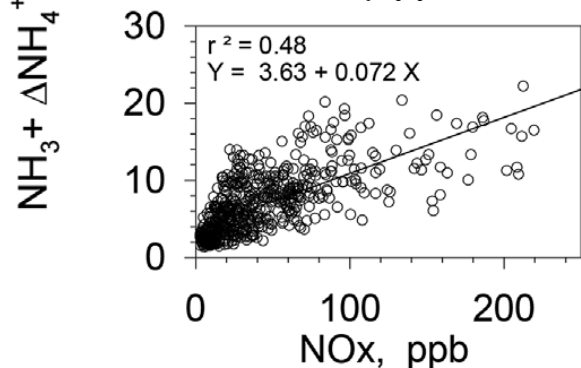
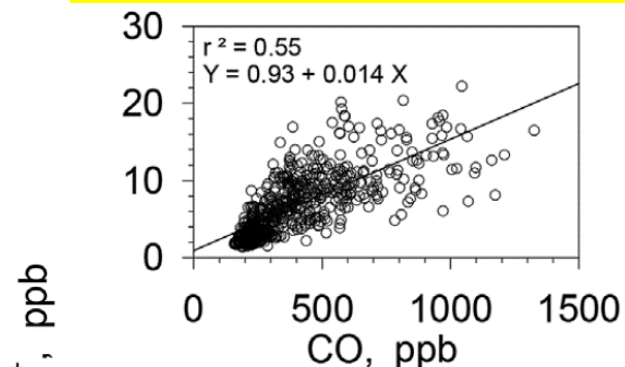
## 【硝酸アンモニウムの急増】

相対湿度 (RH) > 潮解相対湿度 (DRH)

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思われる

# 都市大気におけるアンモニアの発生源：自動車排出ガス

## 自動車排出ガス由来の大気汚染物質との相関





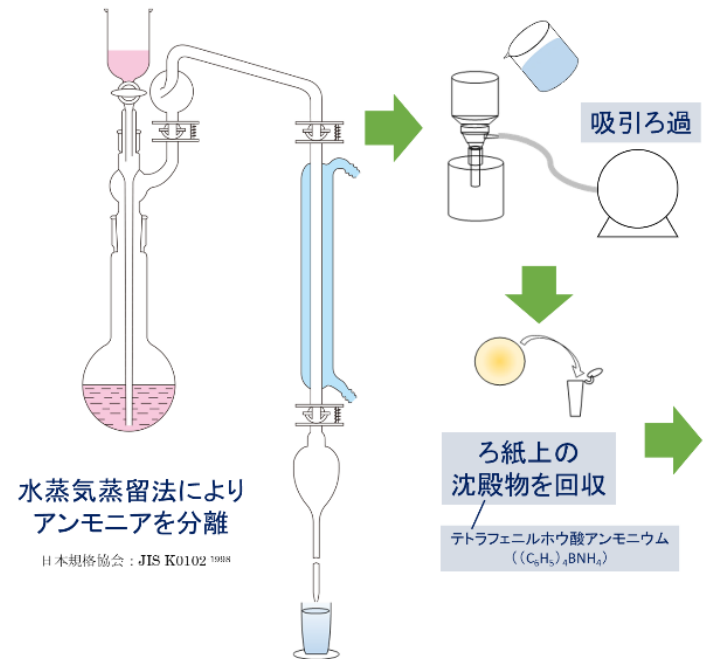
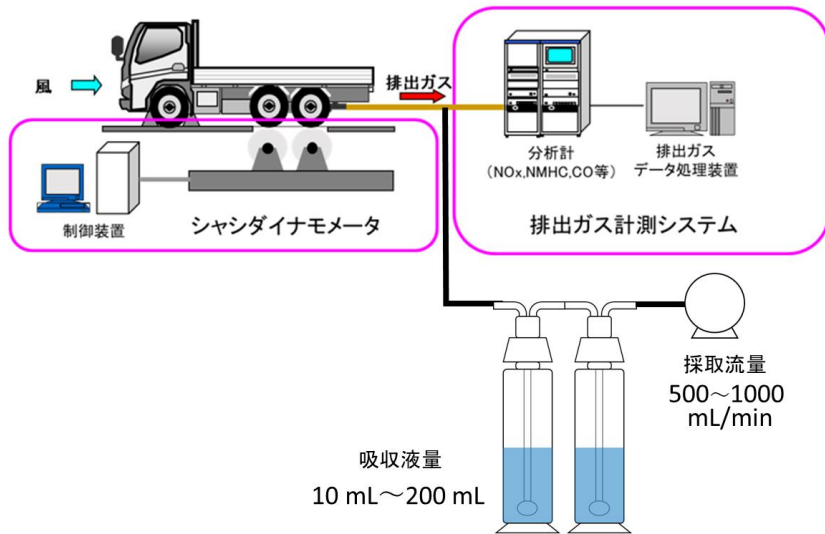
# 自動車排出ガス中のアンモニア

冬季の高濃度PM<sub>2.5</sub>に寄与するアンモニアの発生源として、自動車排出ガスの寄与が示唆された。  
(Osada et al., 2019)



シャシーダイナモ試験による自動車排出ガス中のアンモニア測定

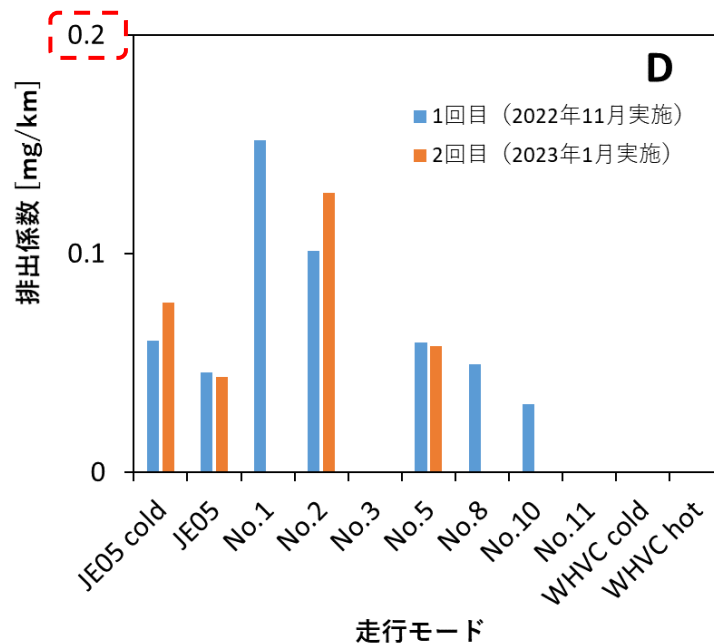
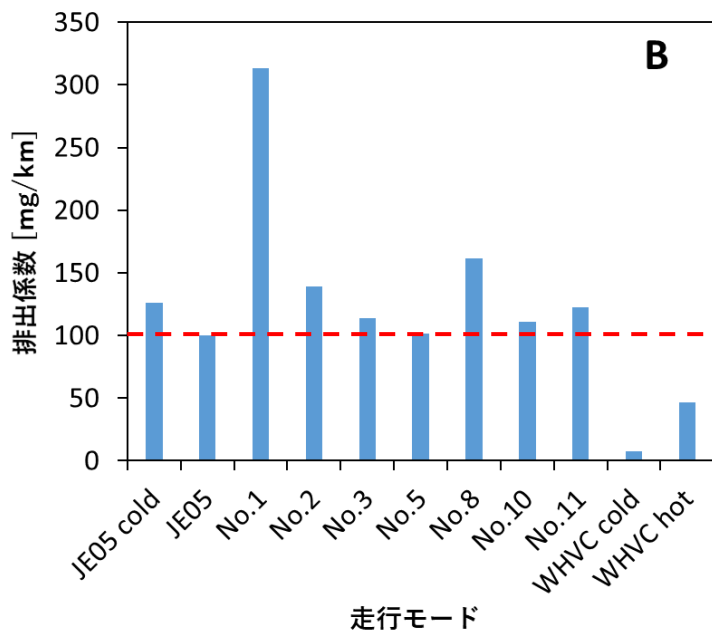
- 捕集条件・分析条件等の検討
- 窒素同位体比分析条件の検討



イオンクロマトグラフ法により自動車排出ガス中のアンモニアを定量し、**排出係数原単位を算出**

水蒸気蒸留法でアンモニアを分離→テトラフェニルホウ酸アンモニウム沈殿を作製して**窒素の安定同位体比( $\delta^{15}\text{N}$ )を測定**

# アンモニアの排出係数：大型車



尿素SCRシステム搭載車：  
100 mg/kmを超える排出係数

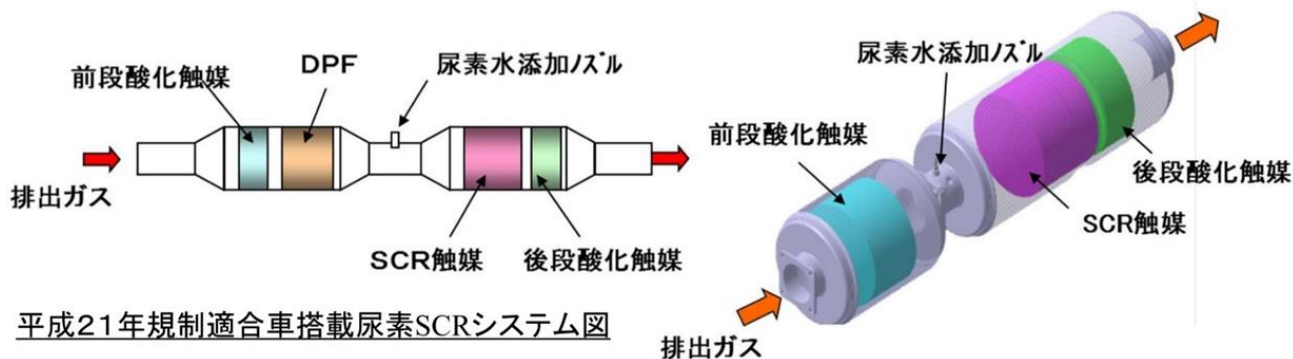
尿素SCRシステム未搭載車：  
NH<sub>3</sub>の排出はほとんどなし

大型車	B
排気量 (L)	10.8
排出ガス規制区分	H28
主要排出ガス対策	尿素SCR
走行距離 (km)	173,729

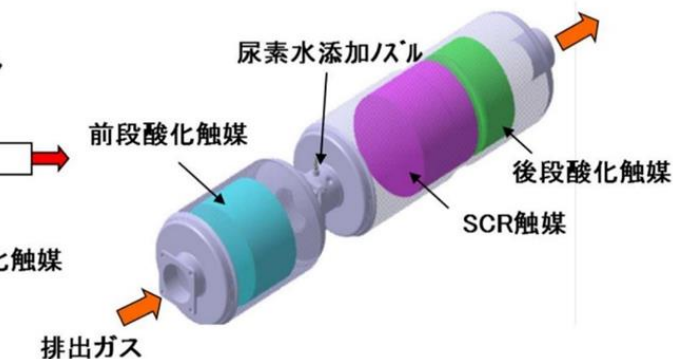
大型車	D
排気量 (L)	3.0
排出ガス規制区分	H21
主要排出ガス対策	触媒無
走行距離 (km)	98,210 101,939

# 尿素SCRシステム

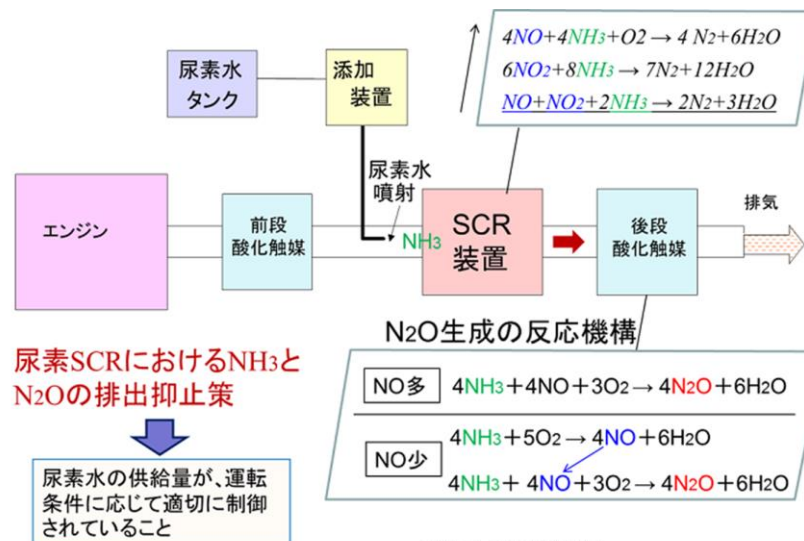
尿素水の加熱によって生成させたアンモニアを還元剤として、排出ガス中のNO<sub>x</sub>をN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に還元するシステム



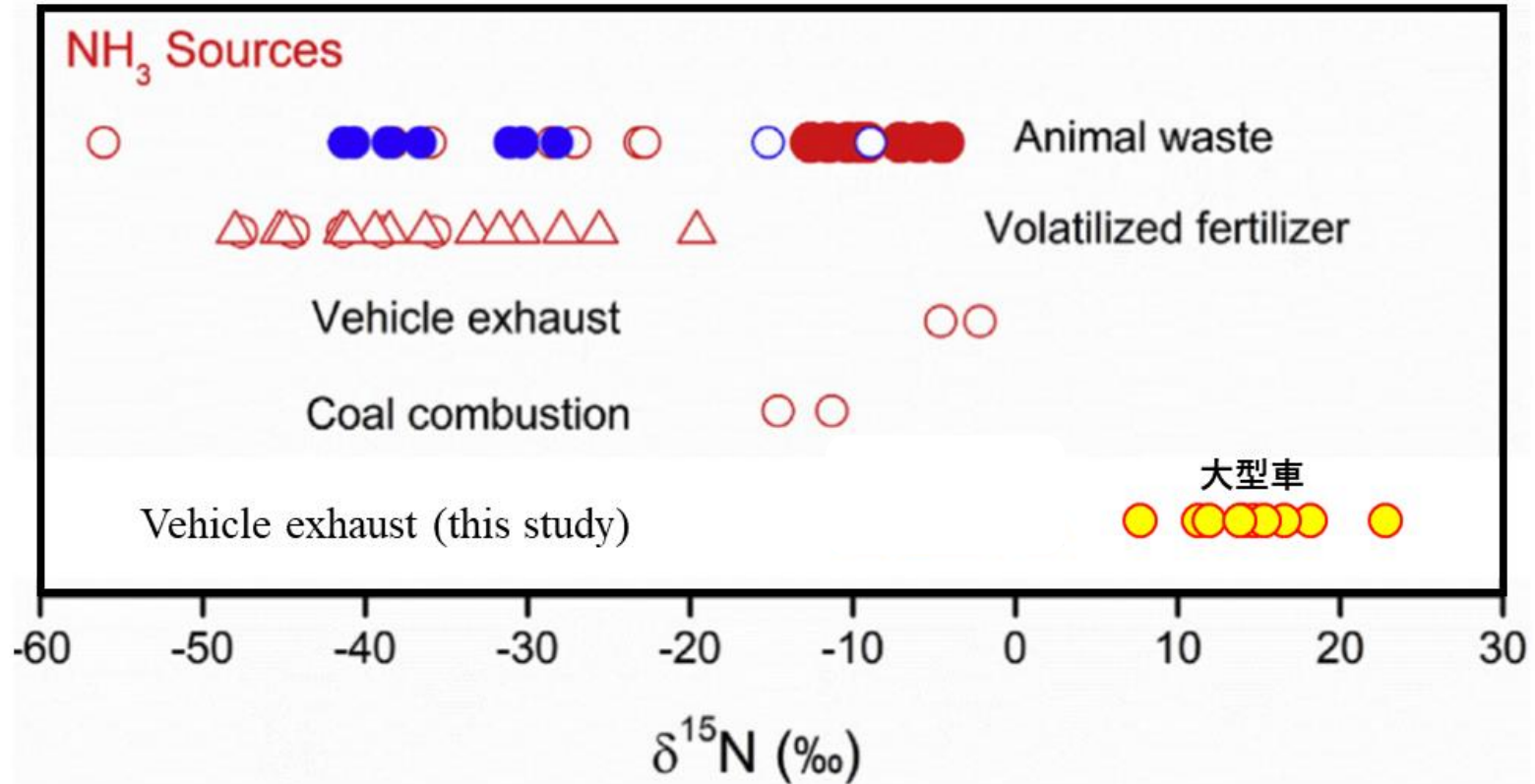
平成21年規制適合車搭載尿素SCRシステム図



平成17年規制適合車搭載尿素SCRシステム図



# 自動車排出ガス中のアンモニア態窒素の安定同位体比



- Freyer (1978)
- Heaton (1987)
- Felix et al. (2013)
- △ Felix and Elliott (2014)
- Chang et al. (2016)

発生源ごとに $\delta^{15}\text{N}$ が異なるならば、  
発生源寄与解析に活用可能

# まとめ

## PM<sub>2.5</sub>主要成分、ガス状前駆物質の連続観測

- 東京都ではPM<sub>2.5</sub>濃度は減少傾向
- 秋冬季に区部とバックグラウンドの濃度差が大きい
- 区部の秋冬季においては、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。
  - ➡低温:硝酸アンモニウム粒子が生成されやすい
  - ➡高湿:硝酸アンモニウムの潮解により濃度が上昇

## ガス状前駆物質(アンモニア等)の排出実態

- 自動車走行試験におけるアンモニア測定を実施
- 大型車の尿素SCRシステム搭載車: NH<sub>3</sub>排出係数が100mg/km超
- アンモニア態窒素の安定同位体比 ( $\delta^{15}\text{N}$ ): 大型車(7.6~22.7‰)
  - ➡発生源寄与解析への活用を検討