

3 硝酸塩の生成条件に関する研究

はじめに

PM_{2.5}成分分析の結果では、秋季及び冬季において、硝酸イオン(NO₃⁻)の割合が大きくなる傾向があった。特に高濃度日で割合が大きくなり、秋季及び冬季におけるPM_{2.5}の濃度低減には、硝酸塩を含めた窒素化合物の対策が重要であり、窒素化合物の詳細な環境動態や発生源を把握する必要がある。また、シミュレーションモデルを用いたPM_{2.5}発生源寄与割合では、四季を通じてアンモニア発生源の寄与が大きく、原因物質と推計濃度の非線形性効果が大きく表れた可能性が示唆された。シミュレーションモデルの非線形効果に関わる反応としてアンモニア(NH₃)と硝酸(HNO₃)による硝酸アンモニウム(NH₄NO₃)の粒子化反応が考えられる。NH₄NO₃の生成に係る粒子中のアンモニウムイオン(NH₄⁺)、NO₃⁻、NH₃ガス、HNO₃ガスの平衡状態等を含めた窒素化合物の実態を把握することで、非線形性が大きいとされるアンモニア発生源のシミュレーションモデルの精度向上にも資することができる。

東京都環境科学研究所では、NH₄NO₃を生成するHNO₃やNH₃を含めた窒素化合物の測定体制を整備し、大気環境のモニタリングを実施している。本章では、東京都環境科学研究所における窒素化合物の実態把握に係る調査研究状況について取りまとめた。

3.1 背景と目的

東京都内のPM_{2.5}濃度は近年低下傾向にあるものの、環境基準達成率は年によって変動しており、安定的に環境基準を達成する状況にするためには、さらに年平均値を低減させる必要がある。近年の東京都内のPM_{2.5}濃度は夏季の高濃度現象が少なくなったものの、秋季～冬季に高濃度となる現象が続いている。図3-1に示したように、近年夏季には東京都のバックグラウンド濃度(檜原)と都内濃度(足立区綾瀬)の差が小さくなり、都内由来のPM_{2.5}は低減していることが予想されるが、秋季～冬季にはその差は大きく、都内(あるいは関東都市域)由来のPM_{2.5}が大きく影響していることが伺える。

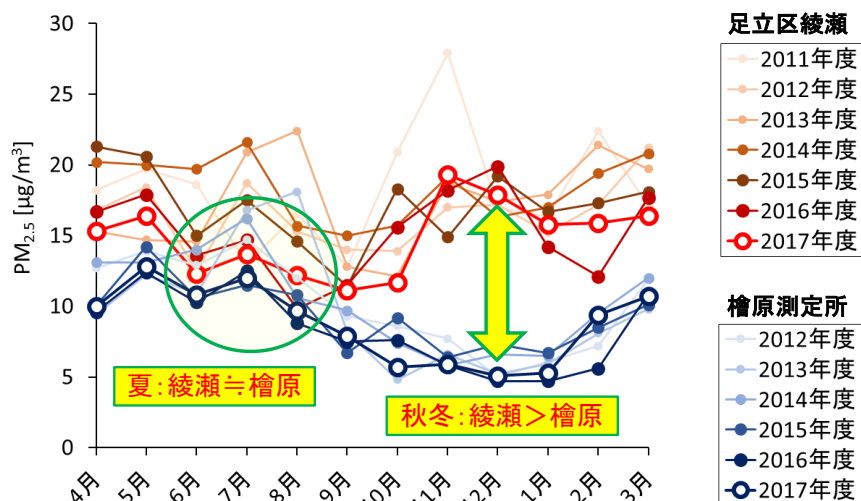


図 3-1 東京都区部(足立区綾瀬)とバックグラウンド地点(檜原)の月平均濃度の推移

東京都環境科学研究所では、PM_{2.5}の高濃度現象の詳細な実態把握を行い、今後の対策に繋げていくために、平成 25 (2013) 年から日ごとのフィルターサンプリングと PM_{2.5}の成分分析を行ってきた。得られた結果を、都内で PM_{2.5}短期基準を超過した日の化学成分組成を整理すると、近年では PM_{2.5}高濃度日に硝酸塩の寄与が高くなっていることが示された(図 3-2)。そのため、高濃度 PM_{2.5}の低減には窒素化合物の対策が重要になると考え、研究所では硝酸塩のガス状前駆物質(硝酸ガス、アンモニア)を含めた窒素化合物の高時間分解能測定(1時間測定)の体制を整備し、その実態把握と生成条件の検討を行ってきた。

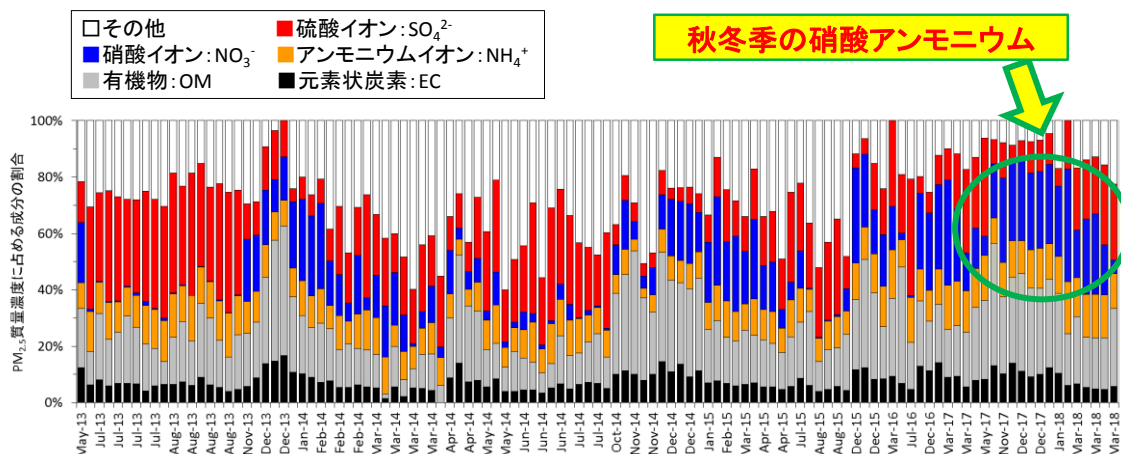


図 3-2 都内(東京都江東区)における短期基準超過日の PM_{2.5}化学成分組成

3.2 方法

3.2.1 測定地点と測定成分

測定及びフィルター等のサンプリングは東京都江東区の東京都環境科学研究所屋上(地上6階相当)で行った(図 3-3)。



図 3-3 測定地点及び測定の様子

3.2.2 測定方法

各測定成分の測定方法と時間分解能を表 3-1 に示す。ガス成分は、NO_x、CO 等の大気汚染常時監視測定項目として測定されている大気汚染物質のほかに、NO_y (NO_x + NO_x の酸化生成物)、HNO₃ ガス等の測定を 1 時間の時間分解能で測定した。粒子成分は、主に大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置 (ACSA-14) を用いて PM_{2.5} 中の硝酸イオン (fNO₃⁻)、硫酸イオン (fSO₄²⁻) 等や PM_{2.5-10} 中の硝酸イオン (cNO₃⁻)、硫酸イオン (cSO₄²⁻) 等の測定を 1 時間分解能で測定した。また、気象計を設置し、風向、風速、気温、相対湿度の測定も実施した。

なお、本調査研究で使用したデータの一部は、環境研究総合推進費「5-1604」¹⁶⁾によって得られたものである。

表 3-1 ガス成分及び粒子成分の測定方法

測定項目	使用機器・手法	時間分解能
ガス成分		
NO _x (NO, NO ₂)	APNA-370	1 hr
NO _y , HNO ₃	NaClデニューダ差量法	1 hr
NH ₃	リン酸デニューダ差量法	1 hr
O ₃	APOA-370	1 hr
CO	43i	1 hr
SO ₂	42i	1 hr
HNO ₃	NaClデニューダ & イオンクロマトグラフ法	23 hr (10:00-翌9:00)
NH ₃	リン酸デニューダ & イオンクロマトグラフ法	23 hr (10:00-翌9:00)
粒子		
PM_{2.5}		
質量濃度	PM-712	1 hr
fNO ₃ ⁻	ACSA-14	1 hr
fSO ₄ ²⁻	ACSA-14	1 hr
fWSOC	ACSA-14	1 hr
EC	APC-710	1 hr
OC	APC-710	1 hr
イオン成分	FRM2025i & イオンクロマトグラフ法	24hr (10:00-翌10:00)
EC/OC	FRM2025i & サーマルオプティカル・リフレクタンス法	24hr (10:00-翌10:00)
WSOC	FRM2025i & TOC計 (Sievers 900)	24hr (10:00-翌10:00)
PM_{2.5-10}		
質量濃度	PM-712	1 hr
cNO ₃ ⁻	ACSA-14	1 hr
cSO ₄ ²⁻	ACSA-14	1 hr
cWSOC	ACSA-14	1 hr
気象		
風向・風速	WXT-520	1 hr
気温	WXT-520	1 hr
相対湿度	WXT-520	1 hr

¹⁶⁾ 環境研究総合推進費「5-1604」「都市型 PM_{2.5} の高濃度化現象の原因解明と常時監視データ補正法 (平成 28 年度から平成 30 年度) 研究代表者：長田和雄 (名古屋大学)」

3.3 結果及び考察

前述したように、近年の PM_{2.5} 高濃度事例は秋季～冬季に現れるため、通年で測定した測定データのうち、冬季高濃度時の事例について詳細に解析を行った。

解析は、2017年12月の高濃度事例を対象に実施した。図3-4に2017年12月のPM_{2.5}濃度及び東京タワーで測定された地上250mと4mの気温の差を示す。図では高濃度期を①～⑥の期間に分類して示した。図より高濃度は周期的に出現しており、逆転層が形成されて地上より上空の温度が高くなったと考えられる日に高濃度となる傾向があることがわかる。

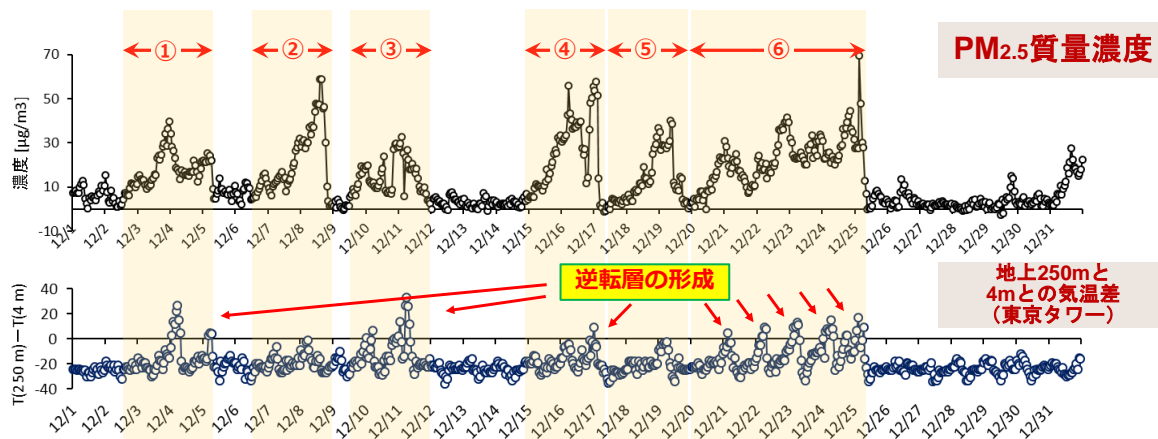


図 3-4 2017年12月のPM_{2.5}濃度と逆転層形成の状況

図3-5に2017年12月のPM_{2.5}成分濃度の時間変化と気象条件を示す。高濃度が出現する時はおおむね弱風時であり、高濃度出現後に風速が増したり、降雨があると急速に濃度が低下する様子がみられた。

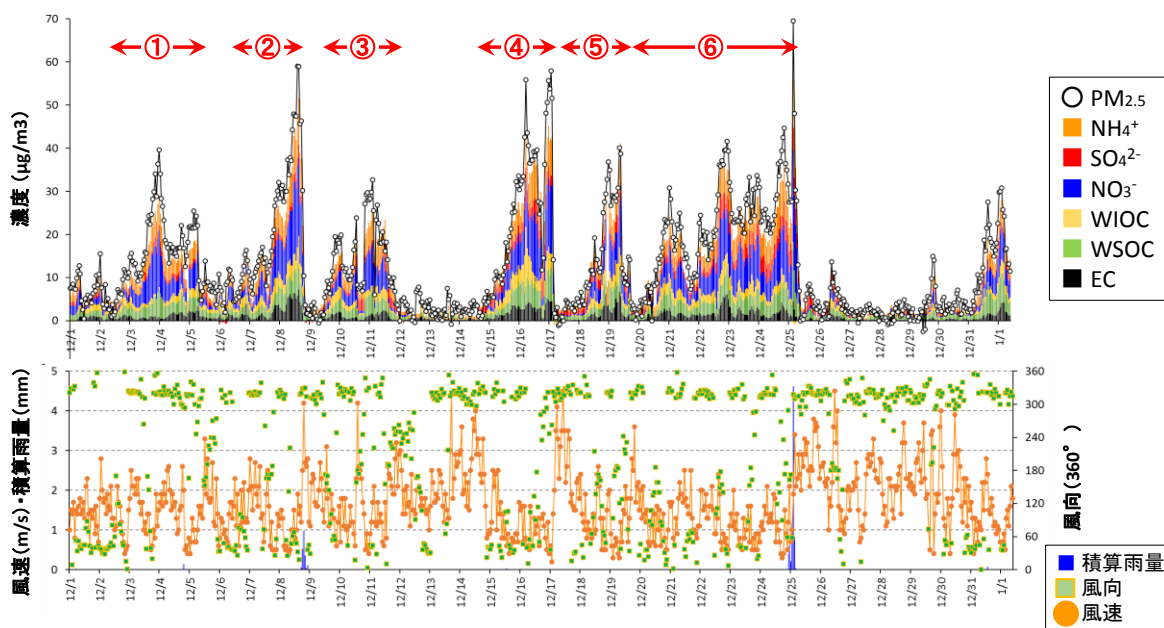


図 3-5 PM_{2.5}成分濃度の時間変化と気象条件

図 3-6 に NO、NO₂、NO_y、PM_{2.5} 成分濃度及び HNO₃、fNO₃、cNO₃ の割合の時間変化を示す。PM_{2.5} 濃度の上昇時に、硝酸塩の前駆体ガスである NO、NO₂ が高い場合と低い場合があり、現状の常時監視による NO_x の測定結果だけでは PM_{2.5} 濃度の上昇が予測できないことが示されている。一方、高濃度時にはガス、粒子を含めた全硝酸性窒素 (HNO₃、fNO₃、cNO₃) 中の fNO₃ の割合が高くなり、何らかの要因によって HNO₃ ガスからの粒子への転換が進んでいることが伺えた。

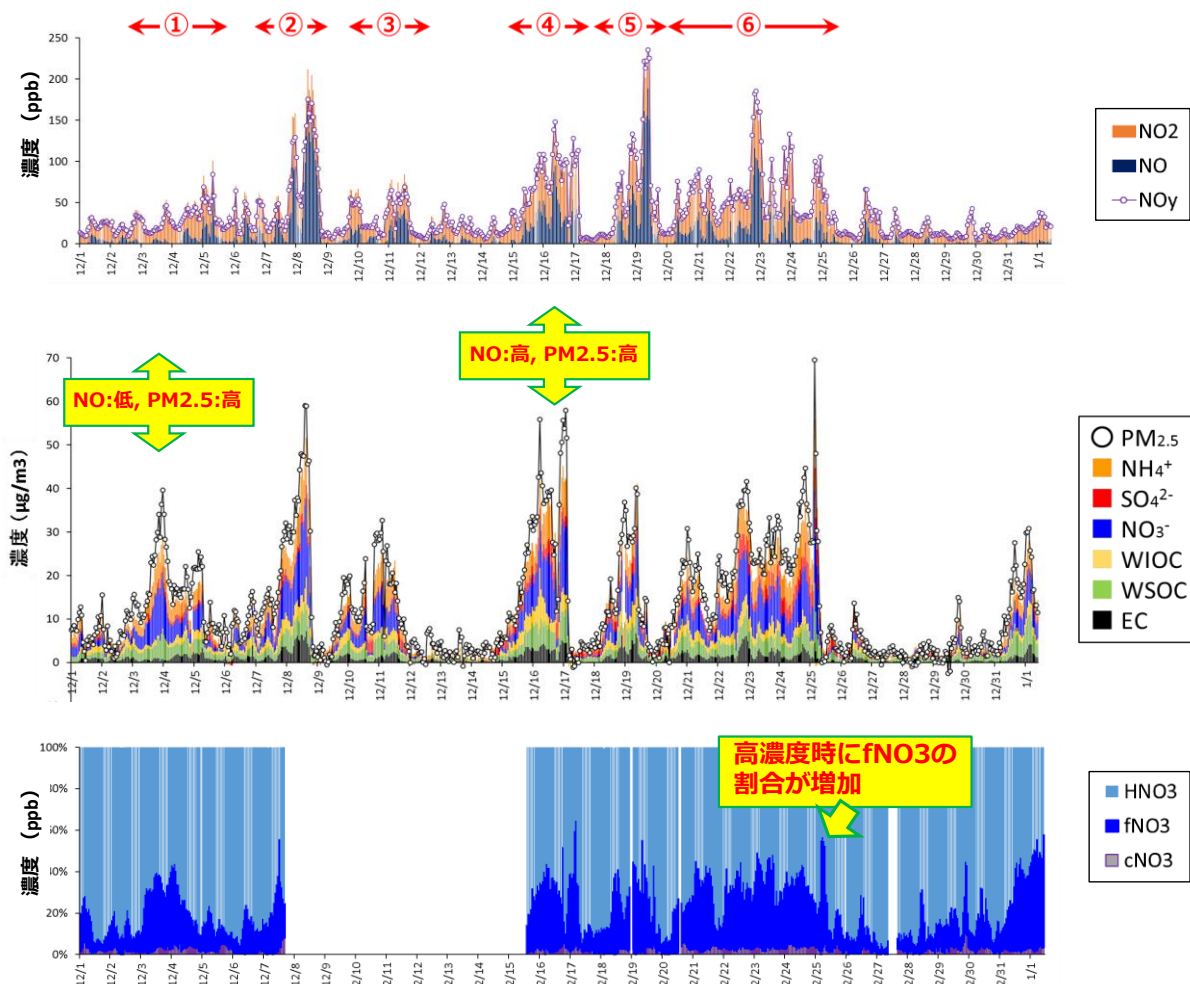


図 3-6 NO、NO₂、NO_y、PM_{2.5} 成分濃度及び HNO₃、fNO₃、cNO₃ の割合の時間変化

次に、相対湿度（RH）、硝酸アンモニウムの潮解相対湿度（DRH）と PM_{2.5} 濃度の関係について検討した。硝酸アンモニウムの潮解相対湿度は下記の式で表される。

$$\ln(DRH) = 723.7 / T + 1.6954$$

図 3-7 に相対湿度、計算された潮解相対湿度と PM_{2.5} 濃度を示す。期間②と⑥の終わりの部分で RH < DRH となり大気中の PM_{2.5} 濃度も急増している。大気中の相対湿度が潮解相対湿度を上回るほど増加することが PM_{2.5} 高濃度要因の一つとなっていると考えられる。しかし、RH > DRH でも高濃度事例はあり、湿度だけが要因となっているわけではない。

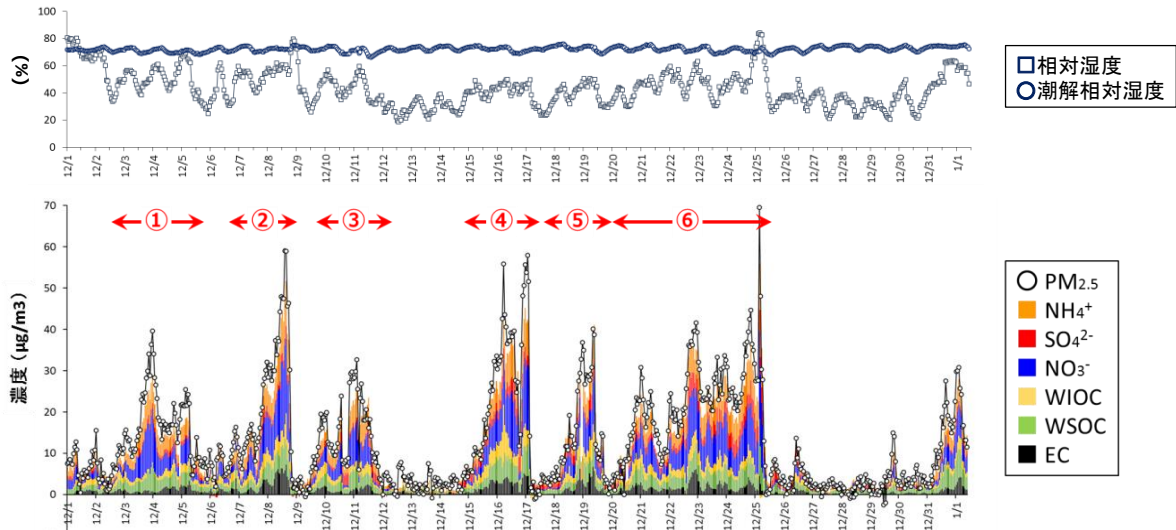
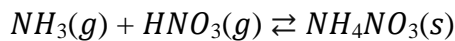


図 3-7 相対湿度、硝酸アンモニウムの潮解相対湿度と PM_{2.5} 濃度

そこで、硝酸アンモニウムの平衡と PM_{2.5} 濃度の関係について検討した。大気中での硝酸アンモニウムの生成は下記の式で表される。



ここで、実測値を

$$\text{Measured: } [HNO_3] \times [NH_3]$$

気温で規定される計算で得られる理論値を

$$\text{Calculated: } \ln Kp = 84.6 - (24220/T) - 6.1 \ln(T/298)$$

で表し、図 3-8 に図示する。

その結果、実測値と理論値の差が大きくなる時に PM_{2.5} 濃度が増加する傾向がみられた。すなわち、冬季の PM_{2.5} 高濃度時の硝酸アンモニウムの増加には、発生源から排出される NO、NO₂ 濃度よりも、その中間生成物である HNO₃ ガス濃度と大気中の NH₃ ガス濃度に影響されていることが示唆された。

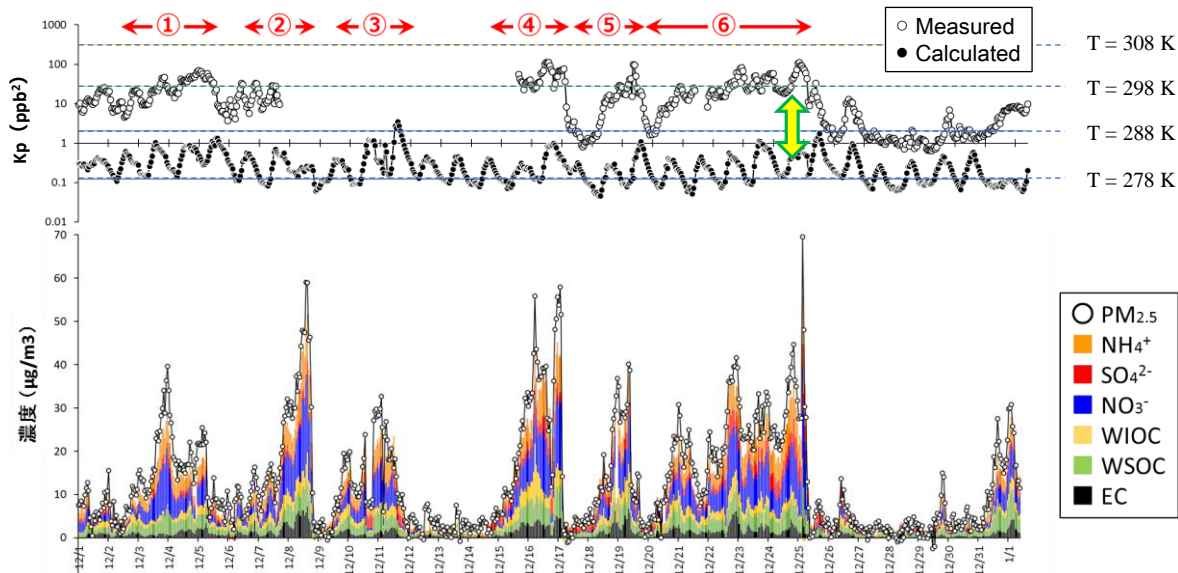


図 3-8 硝酸アンモニウムの平衡定数と PM_{2.5} 濃度

3.4 今後の課題

これまでの研究で、冬季の硝酸塩増加による PM_{2.5} 高濃度現象は排出された NO、NO₂ の大気濃度よりも硝酸ガス濃度に影響されること、硝酸アンモニウムの潮解相対湿度が大気中の相対湿度を上回る時に高濃度になりうること、硝酸ガスとアンモニアガスの濃度積が大きくなる時に PM_{2.5} 濃度が高くなるということが分かってきた。

湿度等の気象条件は、人為的にコントロールできない要因であるため、今後さらに PM_{2.5} 削減対策を進めていくには、起こりうる気象条件下でも PM_{2.5} が高濃度化しない程度までの排出量を探っていくことになる。このためには硝酸ガスだけでなく、アンモニアガスについても詳細な環境濃度の把握や発生源の把握を進めていくことが必要である。さらに中長期的には、大気に排出されている汚染物質が人の健康影響をターゲットとした大気汚染物質としての評価だけでなく、温暖化や他の環境問題にどのような影響を与えているかについても検討し、総合的な環境改善に繋げていくような調査研究や対策が必要であると考えられる。