

平成29年度
都内大気PM2.5中
硫酸アンモニウムの実態調査

東京都健康安全研究センター
環境衛生研究科

29年度 実態調査の概要

PM2.5中硫酸アンモニウムの調査

- 採取場所 都内6か所の測定局
一般局: 中野区若宮、町田市金森、中央区晴海
自排局: 京葉道路亀戸、日光街道梅島、環七通り松原橋
- 調査期間 平成29年4月～平成30年3月

硫酸アンモニウムの粒径分布調査

- 採取場所 東京都健康安全研究センター
- 調査期間 平成29年4月、7月、10月及び平成30年1月

変更点

硫酸アンモニウムに加えて硫酸水素アンモニウムも測定

硫酸水素アンモニウム測定の際の経緯

硫酸水素アンモニウム (NH₄)HSO₄ (酸性硫酸アンモニウム)

融点: 147°C 水溶解度: 100 g/100 mL

近年、大陸からの越境汚染を受ける地域において、粒子状物質の酸性度に硫酸水素アンモニウムが寄与しているのではないかと報告があり、注目されている。

硫酸アンモニウムの分別方法について大気環境学会誌に投稿した際、硫酸水素アンモニウムとの分別について指摘を受けた(平成30年1月下旬)。



硫酸アンモニウムと硫酸水素アンモニウムの分別方法を検討し、試料1年分を再測定

硫酸水素アンモニウムの添加回収試験

方法

- ・硫酸水素アンモニウムの水溶液(5,000 ppm)を、石英繊維フィルターに10 μL添加し、風乾
- ・同種のフィルターにより除塵した室内空気を通気(通気条件: 直径35 mmのフィルターで、流速2.5 L/分)
- ・3日間、5日間、7日間通気した後、蒸留水で抽出し、イオンクロマトグラフで分析し、回収率(%)を算出(n=3)

結果

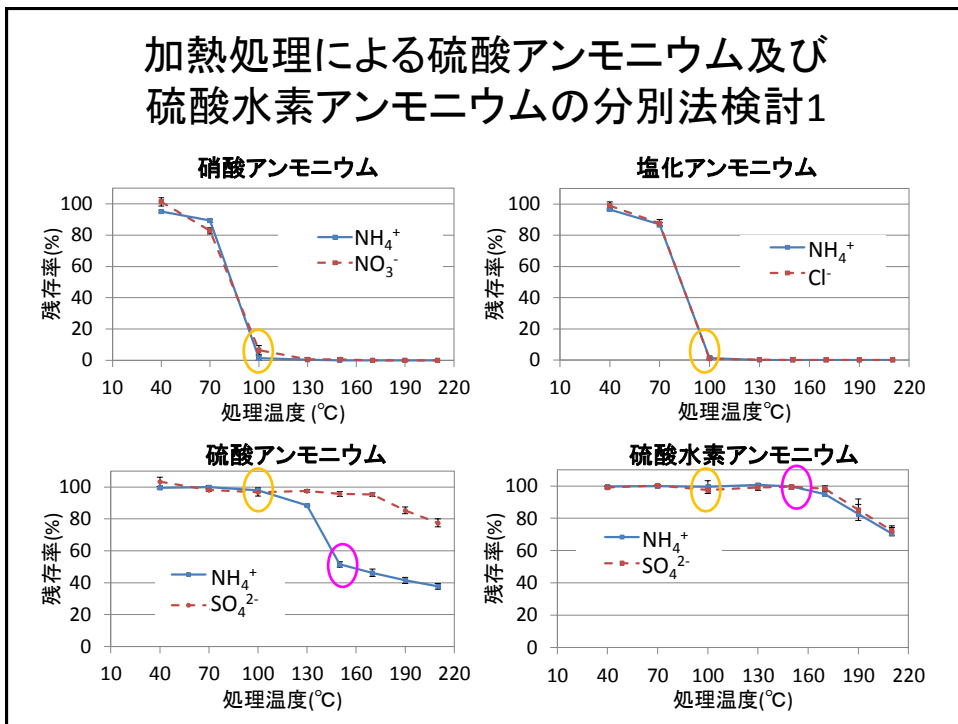
硫酸水素アンモニウムの回収率(%)

通気日数	硫酸イオン	アンモニウムイオン
3日間	97.0 ± 2.3	98.9 ± 4.3
5日間	99.0 ± 4.0	100 ± 4.7
7日間	96.8 ± 3.8	100 ± 3.5

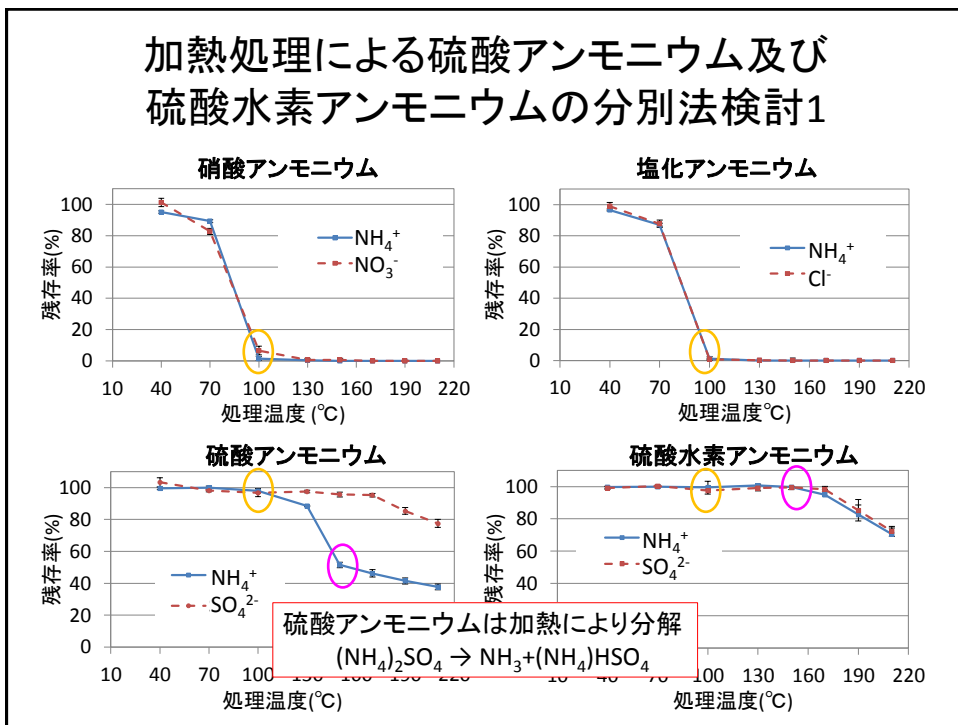
3段インパクター
(NWPS-35H、
柴田科学製)



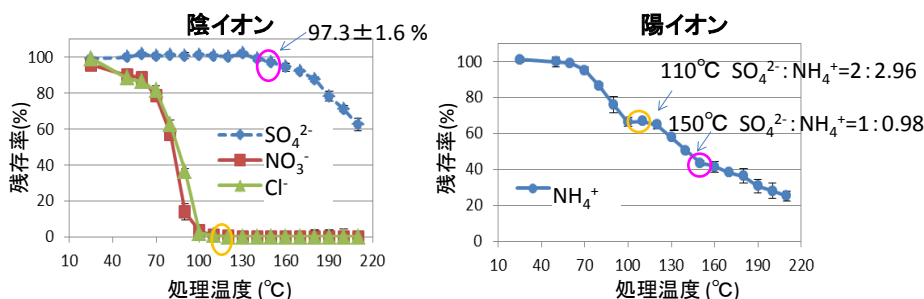
加熱処理による硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムの分別法検討1



加熱処理による硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムの分別法検討1



加熱処理による硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムの分別法検討2



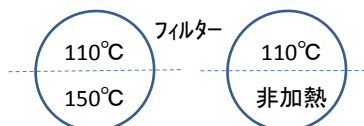
- ・110°Cの加熱処理では、硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムが残存
(NH_4)₂SO₄、(NH_4)HSO₄ が等量混合 → モル濃度比理論値 $\text{SO}_4^{2-}:\text{NH}_4^+=2:3$
- ・硫酸アンモニウムが硫酸水素アンモニウムに変化し、硫酸水素アンモニウムは変化せずに残存する加熱温度
(NH_4)HSO₄ のみ → モル濃度比理論値 $\text{SO}_4^{2-}:\text{NH}_4^+=1:1$

硫酸アンモニウムと硫酸水素アンモニウムの分別→150°C、30分の加熱処理

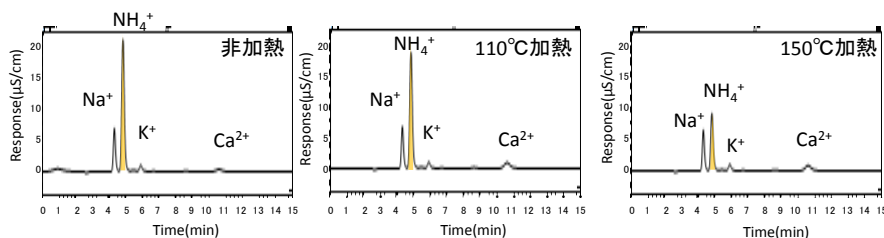
硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムの測定方法

測定方法

- ・大気採取後のフィルター(各測定局n=2)は1/2にカット
- ・各半分は110°C、30分の加熱処理、残りの各半分のうち、1片は150°C、30分の加熱処理、1片は加熱処理をせずに、蒸留水により超音波抽出
- ・振とう攪拌後、遠心分離し、イオンクロマトグラフにより分析



PM2.5採取フィルターの加熱処理による陽イオンの変化



硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムの濃度計算方法

濃度の計算方法

・硫酸アンモニウム

110°C加熱→150°C加熱で減少したNH₄⁺と式量の比から算出

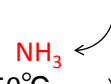
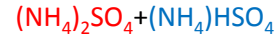
$$110^{\circ}\text{C}\text{NH}_4^+ - 150^{\circ}\text{C}\text{NH}_4^+ = A$$

$$\text{硫酸アンモニウム} = A \times 7.32$$

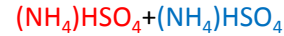
$$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{硫酸アンモニウムの換算係数: } 7.32$$

加熱処理による変化

110°C



150°C



・硫酸水素アンモニウム

110°C加熱のNH₄⁺から硫酸アンモニウム中のNH₄⁺を引いた値と式量の比から算出

$$\text{硫酸アンモニウム中のNH}_4^+ = A \times 2$$

$$110^{\circ}\text{C}\text{NH}_4^+ - 2A = \text{硫酸水素アンモニウムのNH}_4^+ = B$$

$$\text{硫酸水素アンモニウム} = B \times 6.38$$

$$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{硫酸水素アンモニウムの換算係数: } 6.38$$

式量

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : 132.14$$

$$(\text{NH}_4)\text{HSO}_4 : 115.11$$

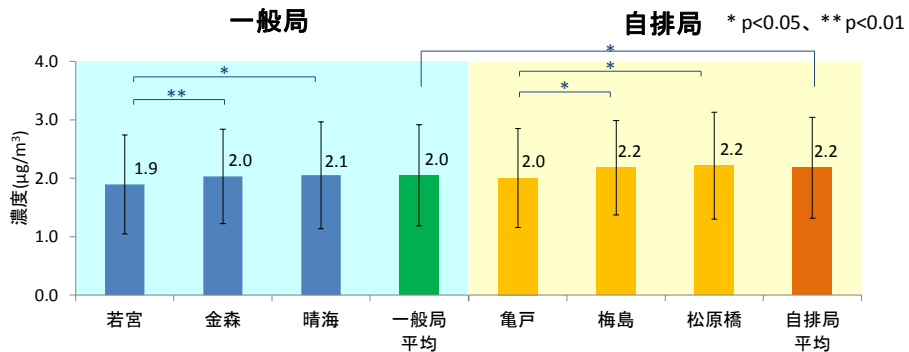
$$\text{NH}_4^+ : 18.04$$

換算係数

$$7.32 = 132.14 / 18.04$$

$$6.38 = 115.11 / 18.04$$

PM2.5中硫酸アンモニウム濃度 平成29年4月～平成30年3月平均値



・PM2.5中硫酸アンモニウムの年間平均値は、一般局平均: 2.0±0.86 µg/m³

自排局平均: 2.2±0.90 µg/m³

・一般局平均と自排局平均の比較では、自排局の方が有意に高かった

・一般局では若宮、自排局では亀戸が、他に比べて有意に低かった

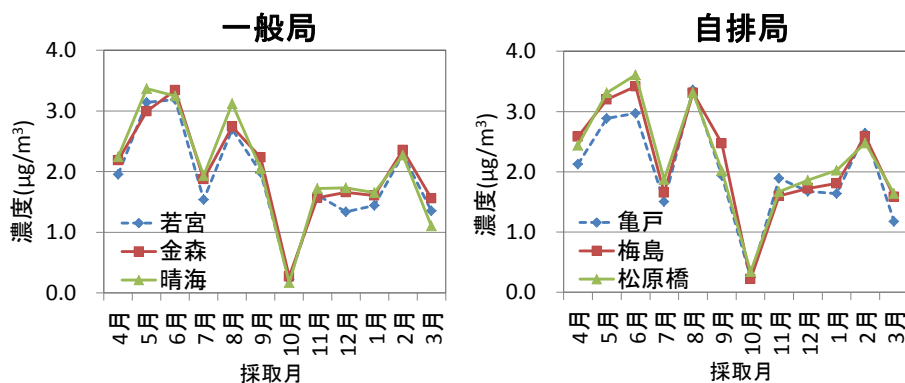
PM2.5中硫酸水素アンモニウム濃度 平成29年4月～平成30年3月

濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	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	0.44¹⁾	0.77¹⁾	0.69
中野区若宮	0.65	nd	nd	0.42
町田市金森	0.48	0.88	0.96	0.74
中央区晴海	0.46	0.33	1.3	0.92
自排局平均	0.53	0.25¹⁾	0.51	0.46¹⁾
京葉道路亀戸	0.39	0.20	0.30	0.68
日光街道梅島	0.45	nd	0.49	0.59
環七通り松原橋	0.76	0.44	0.75	nd

1)平均は、ndに定量下限値(0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)の1/2を代入して算出した。

- ・硫酸水素アンモニウムは、平成29年5月及び6月、平成30年2月及び3月のみ検出(各測定局における検出率は25%～33%) → 黄砂の影響?
- ・最大値は、平成30年2月に晴海で検出された(1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PM2.5中硫酸アンモニウム濃度の 月別推移



- ・PM2.5中硫酸アンモニウムは、5月、6月に高い傾向がみられた
- ・7月、10月及び3月には、硫酸アンモニウム濃度が前月に比べて低下していた
- ・特に10月は0.2～0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と、他の月に比べて約 1/10の値であり、台風の関東通過により降水量が多かったことが一因と考えられた

月別のPM2.5中硫酸アンモニウムと 気象要素との関連(単相関係数)

* p<0.05, ** p<0.01

気象要素	気温 ¹⁾	湿度 ¹⁾	風速 ¹⁾	降水量 ²⁾	日照時間 ²⁾
一般局平均	0.393	0.022	-0.649*	-0.689*	0.252
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*	0.286
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**	—	—

1)東京都環境局 2)気象庁 地上観測地点「東京」(千代田区北の丸公園)

- ・風速及び降水量については、硫酸アンモニウムと有意な負の相関がみられた
- ・気温、湿度及び日照時間については、硫酸アンモニウムとの有意な相関はみられなかった

月別のPM2.5中硫酸アンモニウムと 大気汚染物質との関連(単相関係数)

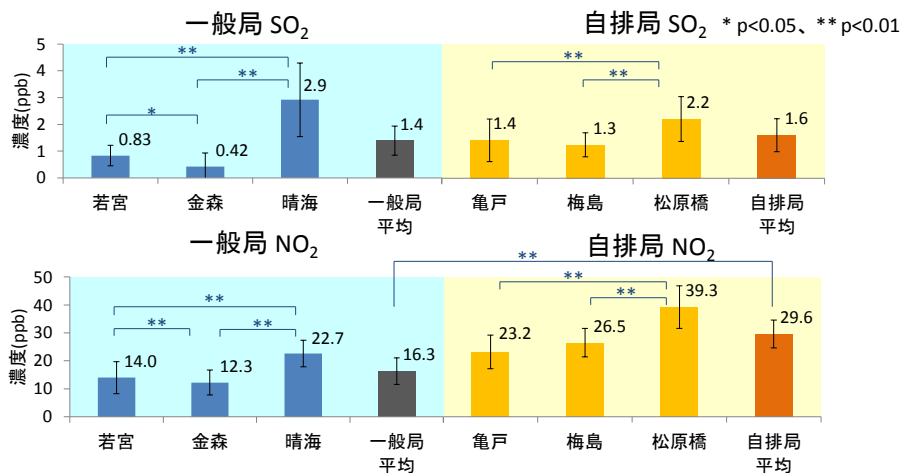
* p<0.05, ** p<0.01

大気汚染物質 ¹⁾	PM2.5	SPM	SO ₂	NO ₂	Ox
一般局平均	0.722**	0.841**	0.700*	-0.113	0.585*
若宮	0.443	0.840**	0.225	-0.241	0.621*
金森	0.786**	0.851**	0.463	-0.325	0.657*
晴海	0.733**	0.838**	0.739*	0.219	0.426
自排局平均	0.659**	0.838**	0.750**	0.540	— ²⁾
亀戸	0.439	0.817**	0.734**	-0.016	—
梅島	0.643**	0.798**	0.375	0.465	—
松原橋	0.752**	0.907**	0.794**	0.842**	—

1)東京都環境局 2)自排局ではOxは測定されていない

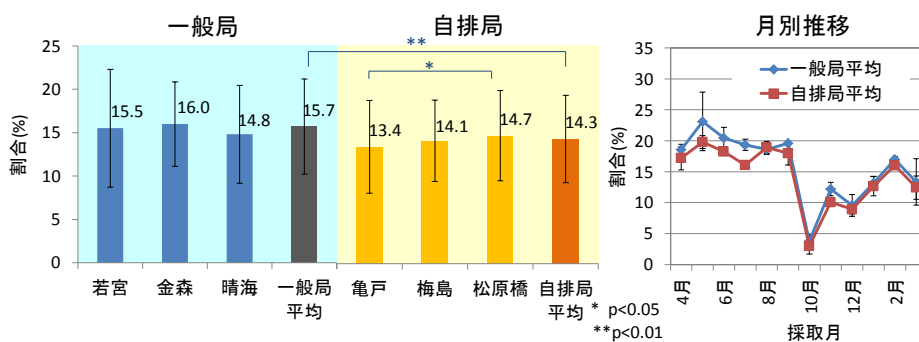
- ・硫酸アンモニウムとの有意な相関がみられたのは、主にPM2.5、SPM、SO₂及びOx
- ・最も相関が高かったのはSPM(相関係数:0.798~0.907)
- ・SO₂は一般局では晴海のみ、NO₂は松原橋のみで有意な相関あり

SO₂及びNO₂濃度 平成29年4月～平成30年3月平均値



- ・SO₂は、晴海がすべての測定局の中で最も高濃度→船舶の排ガスの影響？
- ・NO₂は、松原橋がすべての測定局の中で最も高濃度→環七と第二京浜の影響？

硫酸アンモニウムとPM2.5の関連



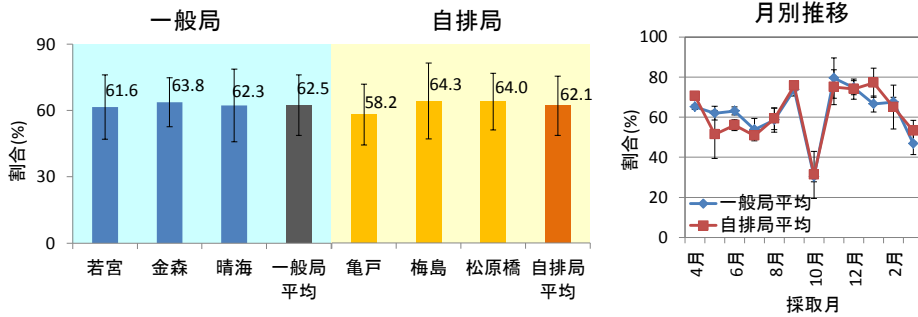
- ・硫酸アンモニウムがPM2.5中に占める割合の年間平均値

一般局: 15.7±5.5%

自排局: 14.3±15.0%

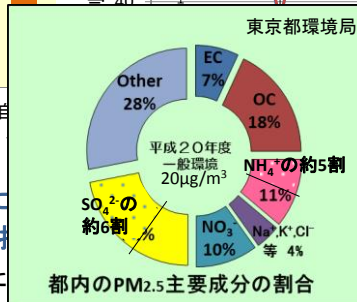
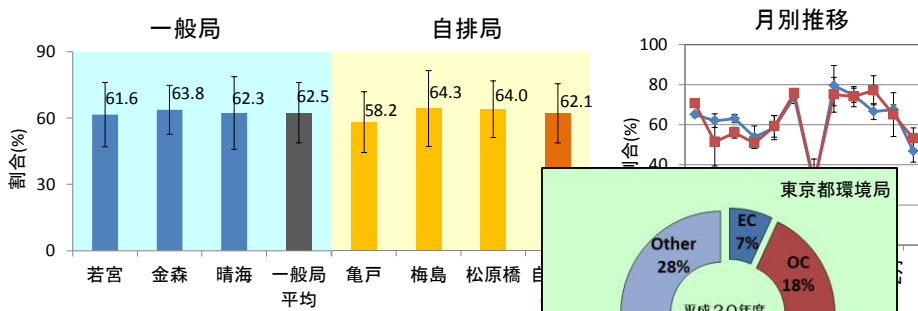
- ・一般局平均と自排局平均の比較では、一般局平均の方が有意に高かった
この理由としては、自排局のPM2.5では、自動車排ガスに起因する元素状炭素等の含有割合が高いことが一因と考えられる
- ・月別推移では、春期～夏期(4月～9月)の割合が高かった

硫酸アンモニウム中SO₄とPM2.5中SO₄の関連



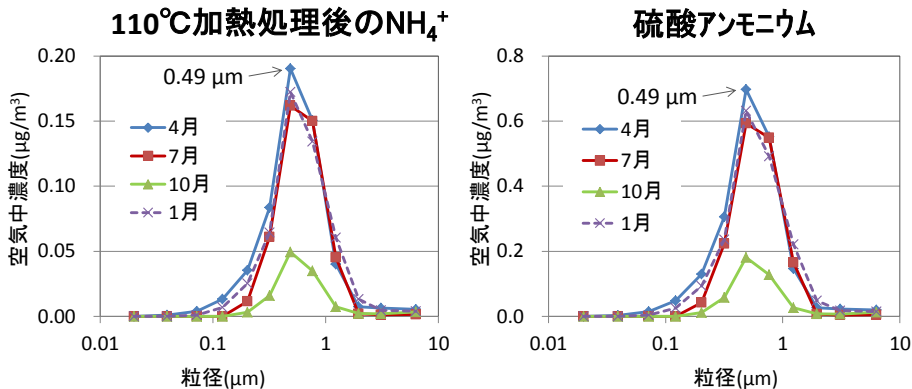
- ・硫酸アンモニウム中のSO₄がPM2.5中のSO₄に占める割合の年間平均値
 一般局: 62.5±13.7% 自排局: 62.1±13.4%
- ・各測定局の間で有意差はみられなかった
- ・月別推移では、10月を除き秋期～冬期(9月～1月)の割合が高かった

硫酸アンモニウム中SO₄とPM2.5中SO₄の関連



- ・硫酸アンモニウム中のSO₄がPM2.5中のSO₄に占める割合の年間平均値
 一般局: 62.5±13.7% 自排局: 62.1±13.4%
- ・各測定局の間で有意差はみられなかった
- ・月別推移では、10月を除き秋期～冬期(9月～1月)の割合が高かった

大気中硫酸アンモニウムの粒径分布



- ・各月に、ELPIと同時に3段インパクターで採取したPM2.5では、硫酸水素アンモニウムは不検出 → ELPIのフィルターは、110°C加熱により硫酸アンモニウムを測定
- ・110°C加熱処理後のNH₄⁺の粒径分布 = 硫酸アンモニウムの粒径分布
- ・いずれの月も、0.49 µm付近に最頻粒子径を持つ分布を示した

まとめ

- ・平成29年4月～平成30年3月の各月に、都内6か所（一般局3か所、自排局3か所）の測定局において、大気採取を行い、PM2.5中硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウム濃度を測定した
- ・硫酸アンモニウムの年間平均値は、一般局平均： $2.0 \pm 0.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、自排局平均： $2.2 \pm 0.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、自排局平均の方が有意に高濃度だった($p < 0.05$)
- ・硫酸水素アンモニウムは、平成29年5月、6月、平成30年2月、3月に検出され、検出率は25%～33%、濃度最大値は $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ だった
- ・硫酸アンモニウムの月別推移では、5月、6月に高い傾向がみられた
- ・硫酸アンモニウムは、風速及び降水量との間に有意な負の相関がみられ、PM2.5、SPM、SO₂との間に有意な正の相関がみられた
- ・硫酸アンモニウムがPM2.5に占める割合は約15%、硫酸アンモニウム中のSO₄がPM2.5中のSO₄に占める割合は約60%だった
- ・大気中硫酸アンモニウムの粒径分布を測定したところ、0.49 µmに最頻粒子径を持つ分布を示した