

大気エアロゾル中の陰・陽イオンのイオンクロマトグラフィーによる定量

村野健太郎[®]， 水落元之， 鵜野伊津志， 福山 力， 若松伸司*

(1983 年 6 月 13 日受理)

ポリテトラフルオロエチレン濾紙を装着した連続サンプラーで関東地方上空の大気粒子状物質を捕集し，水溶性成分を抽出し，イオンクロマトグラフィーで分析した．上空には主に塩化物イオン，硝酸イオン，硫酸イオン，アンモニウムイオンが存在し，5 分間の短時間サンプリングで分析可能なため，地域的な汚染が明らかになり，光化学スモッグ発生の他のパラメーター，オゾンとの相関が議論できた．硝酸イオン，硫酸イオンは光化学反応によって生成するが，硫酸イオンはオゾンと正の相関があり，アンモニウムイオンも硫酸イオンの対イオンとなるため，オゾンと正の相関があった．イオンバランスの測定により，硫酸イオンが硫酸アンモニウムの形で存在することが明らかとなった．

1 緒 言

1975 年，Small らによって発表されて以来¹⁾，イオンクロマトグラフィー (IC) は，陰・陽イオンの分析を簡便にし，大気エアロゾル中の陰イオンの定量に使用されてきた²⁾．

光化学スモッグ発生時には，大気中に反応活性の高いガスが生成するとともに反応により硝酸や硫酸が生成し，粒子状物質 (エアロゾル) 化するため，フィールド調査で，硝酸イオン，硫酸イオン濃度が測定されてきた³⁾．関東地方は光化学スモッグの頻発地帯であるため，著者らは 1978 年より，小型航空機により上空の汚染物質分布を求め，風系との関連により光化学スモッグの生成条件を探る調査を行ってきた⁴⁾．

サンプル捕集に連続サンプラーを，水溶性の陰・陽イオン分析に IC を使用することにより，関東地方上空で，5 分間のサンプリング時間で，大気エアロゾル中の水溶性の陰・陽イオンを定量した．又，1982 年 7 月 22 日，23 日に実施した上空調査の測定結果について報告する．

2 実 験

2.1 調査法並びにサンプリング法

調査は 1982 年 7 月 22 日，23 日に行ったが，使用した

小型航空機はマリーン IV で，巡行速度は約 400 km/h であった．エアロゾルの捕集は，航空機の側面に金属製のパイプを取り付け，内部にテフロンチューブ (内径 13 mm) を差し込み，動圧により空気を導入し，Fig. 1 に示した連続サンプラーにより行った．サンプラーはロール状 (幅 100 mm，長さ 10 m) のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 濾紙 (住友電工製，AF 07 P) を 2 本

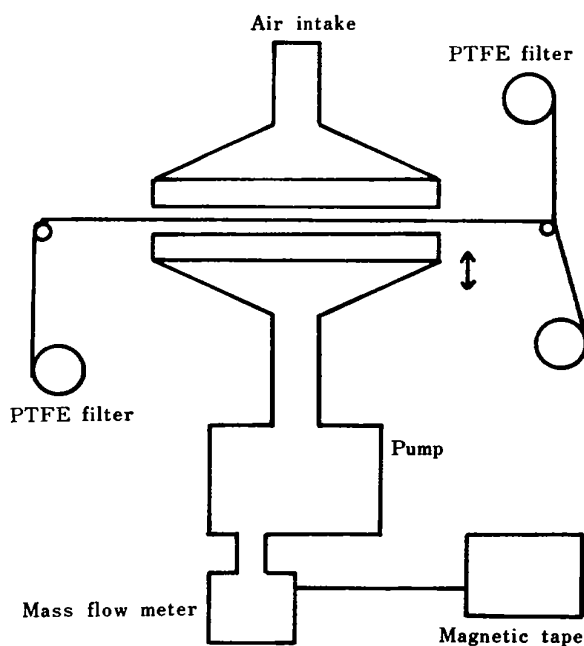


Fig. 1 Schematic diagram of the sequential sampler

* 環境庁国立公害研究所大気環境部：茨城県筑波郡谷田部町小野川 16-2

装着している。エアロゾルの捕集面は 80 mmφ であり、サンプリング時間 (5 分間) が終わると、捕集面が他の部分に付着しないように、ロール状濾紙を上面に覆い自動的に巻き取られる。

吸引流量は、吸引ポンプの後方を分岐してマスフローメーター (Hastings 社製) で測定し、磁気テープにデータを取り込み、出力から計算した。流量較正はオリフィスキャリブレーターとルーツメーターを使用して行った。調査時の吸引流量は約 400 l/min であった。

オゾン濃度は応答の速い化学発光式のオゾン計により測定した。関東地方全体の風系を測定する必要から、パイロットバルーンにより、23 地点で上空の風向、風速の観測を行った。

2.2 抽出法

飛行終了後直ちに PTFE 濾紙の捕集面を約 90 mmφ の大きさに切り抜き、共栓三角フラスコ (50 ml) に入れ、脱イオン-蒸留水 8 ml を加え、振とう器 (ヤマト科学製 MODEL SA-31) により、水溶性成分を 30 分間抽出した。抽出後、濾紙を取り出し再抽出して抽出率を求めると 98 % 以上であった。抽出した水溶性成分は、1 週間は濃度変動がないため 1 週間以内に分析した。

2.3 分析法

2.3.1 試薬 溶離液、標準溶液調製のための試薬はすべて国産特級を使用した。

2.3.2 イオンクロマトグラフィー イオンクロマトグラフは、Dionex 社製、MODEL10 を 2 台 (陰イオン分析用、陽イオン分析用) 使用した。

陰イオン分析はファーストランプレカラム 4 mm × 50 mm, ファーストラン分離カラム 4 mm × 250 mm, 除去カラム 6 mm × 60 mm, 溶離液 2 mM 炭酸ナトリウム / 3 mM 炭酸水素ナトリウム, 溶離液流量 3.07 ml/min で行った。

陽イオン分析はプレカラム 4 mm × 50 mm, 分離カラム 4 mm × 200 mm, 除去カラム 6 mm × 60 mm, 溶離液 5 mM 硝酸溶離液流量 1.92 ml/min で行った。

なおループ容積は両イオン分析とも 100 μl である。

2.3.3 定量 5 ml ディスポーザブルシリンジに抽出液を入れ、PTFE メンブラン濾紙 (マイレックス-SR, Millipore 社製) で、粒子状物質を除去し、(1~2) ml を陰イオン分析用 IC 及び陽イオン分析用 IC にそれぞれ注入して測定した。定量値はクロマトパック CR-1A (島津製作所製) によりピーク面積を求め、2 点検量線法により算出した結果を Table 1 及び Table 2 に示す。又、検出限界は 0.2 μg/m³ であった。

Table 1 Nitrate, sulfate, and ammonium ion concentration of RUN 14

Sampling time	Concentration (μg/m ³)		
	Nitrate ion	Sulfate ion	Ammonium ion
17:05:05	0.7	3.0	1.8
17:10:05	0.7	4.7	2.3
17:15:05	0.5	2.4	1.4
17:20:05	0.5	1.3	0.8
17:25:05	0.5	3.4	1.7
17:30:05	0.5	5.1	2.8
17:35:05	0.4	2.9	1.8
17:40:05	0.5	1.8	1.2
17:45:05	0.7	4.6	2.2
17:50:05	0.6	3.4	1.7
17:55:05	1.5	3.6	1.1
18:00:05	0.6	4.7	2.8
18:05:05	0.5	3.0	1.8
18:10:05	0.3	2.6	0.6
18:15:05	0.3	3.5	2.3
18:20:05	0.4	4.2	2.2
18:25:05	2.1	5.7	2.0
18:30:05	0.4	5.1	2.3
18:35:05	0.5	4.3	1.8
18:40:05	0.4	3.6	1.7

Table 2 Nitrate, sulfate, and ammonium ion concentration of RUN 23

Sampling time	Concentration (μg/m ³)		
	Nitrate ion	Sulfate ion	Ammonium ion
13:07:02	0.6	1.4	0.5
13:12:02	0.6	2.2	1.0
13:17:02	1.6	5.9	3.1
13:22:02	1.1	5.2	2.3
13:27:02	0.6	4.9	3.1
13:32:02	0.9	4.9	2.6
13:37:02	0.7	4.0	1.9
13:42:02	1.0	4.1	2.3
13:47:02	0.7	3.1	1.6
13:52:02	0.8	4.0	1.8
13:57:02	0.5	1.5	1.0
14:02:02	0.5	1.7	0.9
14:07:02	0.8	3.0	1.3
14:12:02	0.8	3.1	1.7
14:17:02	1.0	3.8	1.8
14:22:02	0.8	4.0	1.8
14:27:02	1.3	5.2	1.6
14:32:02	0.7	2.6	1.2
14:37:02	0.5	1.3	0.6

3 結果及び考察

3.1 サンプラーの製作

地域的な汚染分布を上空で調べる場合には、航空機の移動距離が大きいので、サンプリング時間が短いことが必要である。このため、分析目的成分のバックグラウンド値が低い濾紙を用い、吸引流量が大きいポンプを使用すること、サンプリング装置が自動化されていることが

望ましい。塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオンの含有量の少ない PTFE 濾紙とハイボリュームサンプラー用の吸引ポンプを用い、自動的に連続サンプリングを行うサンプラーを製作し、5分間のサンプリングで上空の陰・陽イオンを測定した。これまでの測定例はサンプリング時間が長く、短いもので7分間であるが、Husar^ら⁵⁾は粒子状の硫黄の高度分布を求め、発生源から煙が移流していくにつれて、粒子状の硫黄の量が多くなることを示しているが、オゾンとの相関を求めているとはいえないし、エアロゾル中の硝酸イオンの測定も行っていない。サンプリングに航空機を使用するという性格上、サンプリングチューブが長くなること(約3m)は避け難く、慣性衝突による大粒子の損失が無視できなくなる。特に塩化ナトリウムは大粒子として存在するため、塩化物イオンを定量する場合は問題であるが、ここではナトリウムイオンを定量しないため、イオンバランスを求めるうえでは問題とならない。地上でも硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオンは小粒子側に存在し⁶⁾、上空のエアロゾルは、光化学反応生成物であるため微小粒子が多く、損失は無視できる。

3.2 地域分布

調査で捕集したエアロゾル中の水溶性成分の陰イオン、陽イオンクロマトグラムの一例を Fig. 2 に示した。陰イオンとして検出されるものは塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンが主で、亜硝酸イオン、亜硫酸イオン、臭化物イオンなどは検出されない。フッ化物イオンは場合により検出されるが、上空での存在理由がないこと、他の弱酸が同じ時間にピークを持つ可能性があるので定量していない。陽イオンとしてはアンモニウムイオンのみを定量した。

スモッグチャンバー実験などで明らかにされているように、二酸化窒素が光化学反応で分解すると大気中にオゾンが生成するが、同時に反応性の高い炭化水素の存在により、反応活性の高い、OH ラジカル、HO₂ ラジカルなどが生成する。これらのラジカルによる硝酸ガス(HNO₃)、硫酸(H₂SO₄)生成反応は以下のとおりである⁷⁾。

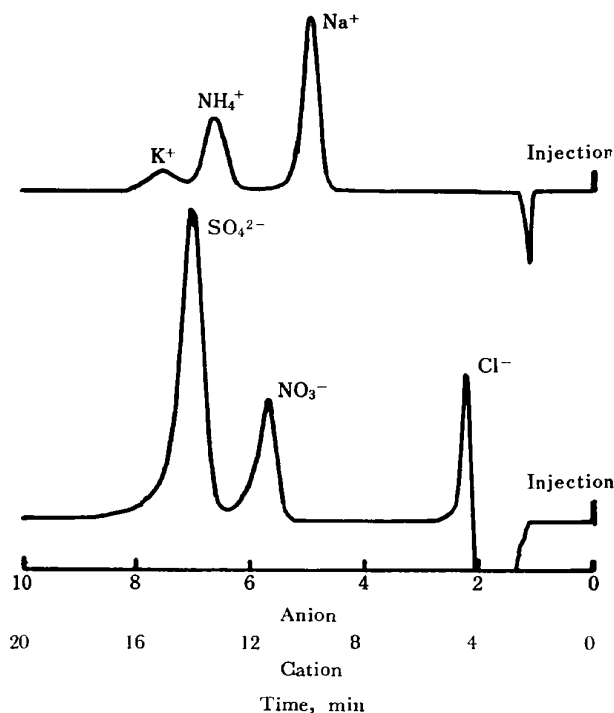
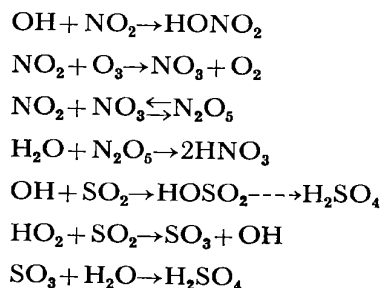
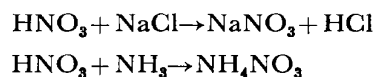
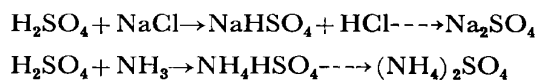


Fig. 2 Representative ion chromatogram of water soluble anions and cations in ambient aerosol

これらの反応生成物のうち H₂SO₄ はそのままエアロゾルとして存在するが、HNO₃ は蒸気圧が高くガスとして存在し、酸であるため大気中の他の化合物と以下に示すような中和反応を行いエアロゾル化する。



H₂SO₄ もエアロゾルのまま以下に示すような中和反応を行う。



このような過程で大気中に硝酸イオン、硫酸イオンがエアロゾルとして存在するようになる。

7月22日が調査第1日であるので、この日の4回のフライトを順番に、RUN 11, RUN 12, RUN 13, RUN 14 とし、7月23日は第2日であるので、各フライトを RUN 21, RUN 22, RUN 23, RUN 24 とした。これらのフライトのうち興味ある2フライトについて報告する。

フライト (RUN 14 : 17:00~18:40, RUN 23 : 13:00~14:40) のコースとオゾン、硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオン濃度の変化を Fig. 3~Fig. 6 に示した。サンプリング時間が短いため、オゾンと他のイオ

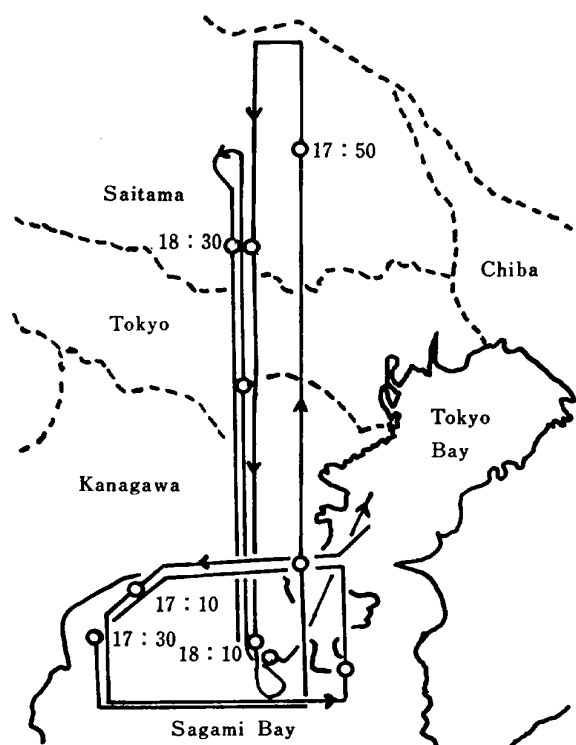
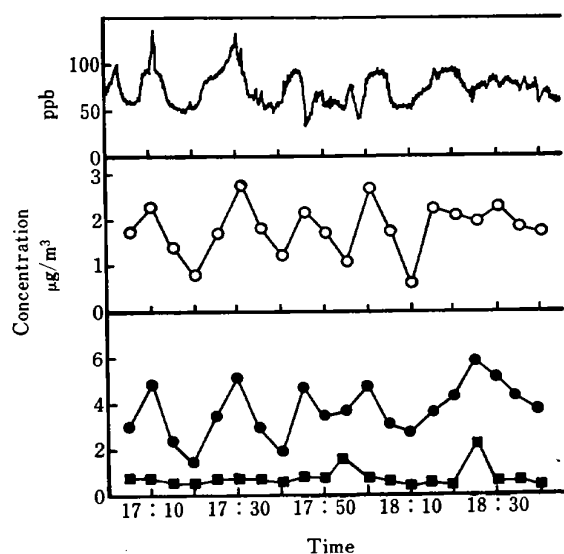


Fig. 3 Flight course map of RUN 14

Fig. 4 Time profile of O_3 , NO_3^- , SO_4^{2-} , and NH_4^+ in RUN 14

— : O_3 , ○ : NH_4^+ , ● : SO_4^{2-} , ■ : NO_3^-

ンとの相関が議論できるような測定結果が得られている。

全体的に見て硝酸イオン濃度は低くて変化に乏しく、硫酸イオン濃度は高く変化に富んでいる。

RUN 14 {飛行高度は 18:25~18:40 のみ 1000 m, 外は (450~700)m} においては, $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の硫酸イオンの高濃度は, 17:10, 17:30, 17:45, 18:00, 18:27

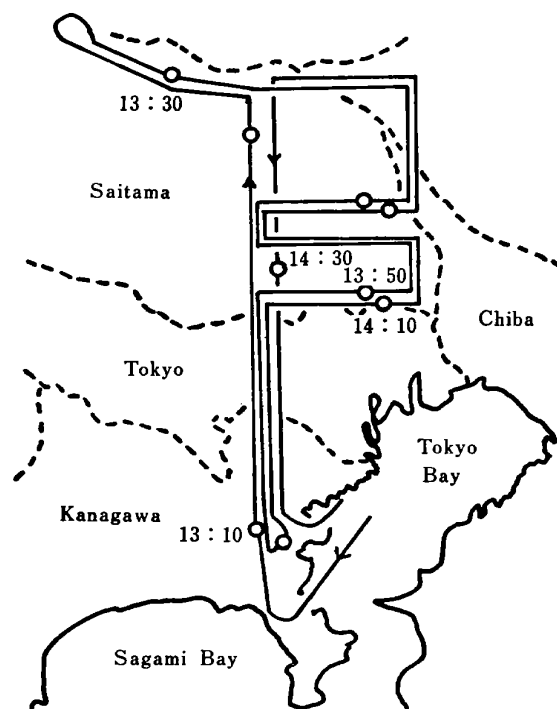
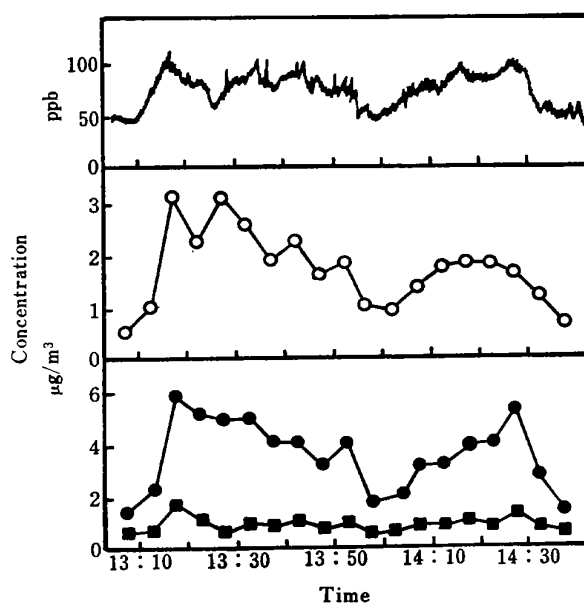


Fig. 5 Flight course map of RUN 23

Fig. 6 Time profile of O_3 , NO_3^- , SO_4^{2-} , and NH_4^+ in RUN 23

— : O_3 , ○ : NH_4^+ , ● : SO_4^{2-} , ■ : NO_3^-

の地点, すなわち相模湾の西側と, 東京都と埼玉県の境界に観測され, 低濃度 $\{(2\sim3) \mu\text{g}/\text{m}^3\}$ は 17:20, 17:40, 18:10, 18:40 の地点, すなわち三浦半島とその西側海上に出現した. 7月22日は, 12:00まで北ないし北東の風が吹き, 午後になり南風(相模湾海風)が吹いているので, 午前中相模湾上に運ばれた汚染物が, 午後光化学反応を起こしながら南風で東京都と埼玉県の境界まで

運ばれ、一部が相模湾の西側に残り汚染物濃度が高く、三浦半島とその西側海上は海上の清浄な大気により汚染物濃度が低くなった。このような風系変化は 1980 年の観測でも出現した⁹⁾。

オゾンと硫酸イオンのピークは全体的に見て、ほぼ同時刻に出現し、正の相関がある。イオンバランスの項で述べるようにアンモニウムイオンも硫酸イオンと正の相関を示している。硝酸イオンは 17:55 と 18:25 に高濃度を示すが、内陸側であり、オゾンとの相関はない。塩化物イオンは Fig. 4, Fig. 6 には示さなかったが濃度は低く特徴的な変化は示さない。

RUN 23 {飛行高度は 14:00~14:10 のみ 1000m, 外は (450~700)m} においてはフライトコース全体において硫酸イオンの濃度が高く、13:10 と 14:00 の 2 地点において濃度が低かった。7 月 23 日は一日中、南からの海風が吹いていたため、汚染物濃度は内陸部で高く、海からの清浄な大気により、神奈川県においては汚染物濃度が低かった。オゾン、硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオン間の相関は RUN 14 と同様であった。

3.3 イオンバランス

上空でのエアロゾル中の化合物を推定するために、RUN 14 と RUN 23 において、陰・陽イオンのイオンバランスを計算した。陰イオンは、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンでほぼ全部であり、陽イオンとしては、アンモニウムイオンの外に水素イオン、ナトリウムイオンが存在する可能性があるが、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムの存在を仮定し、 $[\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2 \times [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{X}^-]$ として $[\text{NH}_4^+]$ との関係性を求めると、Fig. 7, Fig. 8 のようになり、イオンバランスは RUN 23 ではかなりよく合う (相関係数, 0.881, $[\text{NH}_4^+] = 1.05[\text{X}^-] - 0.008$)。RUN 14 は硝酸イオンが高濃度である 11, 17 がかなり外れるためこの 2 点を除くと、相関係数 0.849, $[\text{NH}_4^+] = 1.14[\text{X}^-] + 0.002$ となる。11, 17 のサンプリングのみ $[\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$ を計算すると $[\text{NH}_4^+]$ を Y 軸とした場合傾きが 1 になり、硫酸水素アンモニウムとしての存在が妥当である。これらのことから、上空では主に硫酸アンモニウムとして、硫酸イオンは存在していると考えられる。この結果は他の地上の測定結果でも示されている¹⁰⁾。

しかし、短時間の捕集ではあるが、濾紙上における反応や揮散の問題がある。塩化アンモニウム、硝酸アンモニウムは揮発性が高く、サンプリングの途中で揮散する

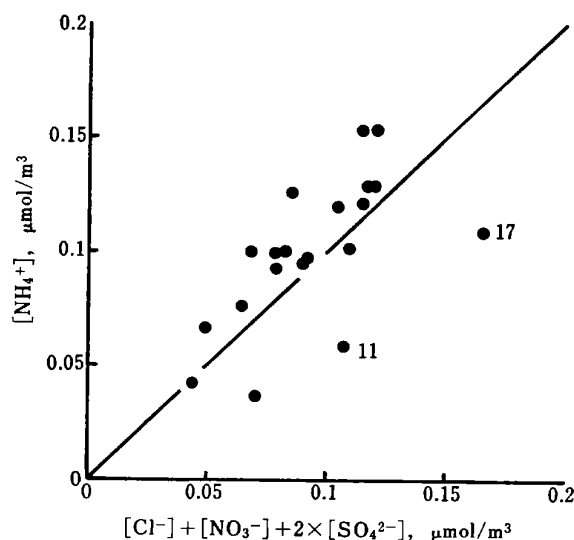


Fig. 7 Correlation between $[\text{NH}_4^+]$ and $[\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2 \times [\text{SO}_4^{2-}]$ in RUN 14

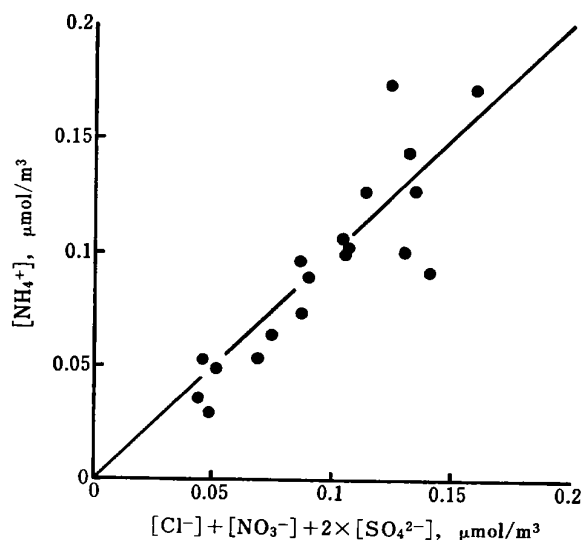


Fig. 8 Correlation between $[\text{NH}_4^+]$ and $[\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2 \times [\text{SO}_4^{2-}]$ in RUN 23

ため低く見積もっている可能性がある。又、濾紙上に硫酸粒子が存在しているときにアンモニアが通過すると、反応して、硫酸水素アンモニウム、硫酸アンモニウムとしてアンモニアがエアロゾル化する。これらの問題を解決した測定法で上空調査に使用できるものの開発が必要であろう。

4 結 語

ロール状の PTFE 濾紙を装着した連続サンプラーにより、大気エアロゾルを 5 分間ずつ捕集し、水溶性成分を抽出し、IC で分析することにより時間分解能の高い汚染物濃度の測定が関東地方上空で行えた。この方法に

よると, 硝酸イオン, 硫酸イオン, アンモニウムイオンのような水溶性イオンの地域分布が得られ, 汚染状況を把握でき風系との関連により, 光化学スモッグ発生の条件を決められる. 又, 硫酸イオン, アンモニウムイオンに関しては光化学スモッグ発生の他のパラメーターであるオゾンとの正の相関があった. イオンバランスを測定することにより, 硫酸イオンは上空では, 硫酸アンモニウムとして存在することが明らかとなった.

文 献

- 1) H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman : *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975).
- 2) J. Mulik, R. Puckett, D. Williams, E. Sawicki : *Anal. Lett.*, **9**, 653 (1976).
- 3) D. Grosjean, S. K. Friedlander : *J. Air Pollut. Contr. Ass.*, **25**, 1038 (1975).
- 4) 若松伸司, 小川 靖, 村野健太郎, 奥田典夫, 鶴田治雄, 五井邦宏, 油本幸夫 : 大気汚染学会誌, **16**, 199 (1981).
- 5) J. D. Husar, R. B. Husar, E. S. Macias, W. E. Wilson, J. L. Durham, W. K. Shepherd, J. A. Anderson : *Atmos. Environ.*, **10**, 591 (1976).
- 6) 松本光弘, 市川 博, 市村国俊, 上田栄次, 板野龍光 : 全国公害研究会誌, **6**, 15 (1981).
- 7) J. G. Calvert, F. Su, J. W. Bottenheim, O. P. Strausz : *Atmos. Environ.*, **12**, 197 (1978).
- 8) K. Murano, K. Izumi, M. Mizuochi, I. Uno, S. Wakamatsu, M. Okuda : *Chem. Lett.*, 1037 (1981).
- 9) 太田幸雄, 大喜多敏一, 原 宏 : 大気汚染学会誌, **13**, 239 (1978).

☆

Determination of anion and cation in ambient aerosol by ion chromatography. Kentaro MURANO, Motoyuki MIZUOCHI, Itsushi UNO, Tsutomu FUKU-

YAMA, and Shinji WAKAMATSU (Division of Atmospheric Environment, The National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki)

To obtain horizontal distribution of photochemically generated ions in aerosol above Kanto area, and to investigate the effect of the wind profile conditions on photochemical smog generation, we conducted photochemical smog survey above Kanto area by using a small aircraft. The wind profiles of Kanto area were obtained by pilot balloon measurement at 23 positions. Ambient aerosol above Kanto area were collected by the sequential sampler equipped with polytetrafluoroethylene filter, then the water soluble components were extracted and analysed by ion chromatography. There are mainly chloride, nitrate, sulfate, and ammonium ion above Kanto area. The horizontal distribution of water soluble ions were obtained and the correlation between them and the other photochemical smog generation parameter *e. g.* ozone concentrations was discussed, because it is capable of analysing the water soluble ions as small as five min sampling of aerosol with the method mentioned above. There is positive correlation between ozone and sulfate ion, both of which are generated by photochemical reaction, and ammonium ion is also correlated well with sulfate ion. There is no correlation between ozone and nitrate ion. Measurement of ion balance indicate that sulfate ion exist as ammonium sulfate above Kanto area. In one flight, high concentration of sulfate appeared in the west part of the Sagami Bay and in the border of Tokyo Metropolitan and Saitama Prefectures.

(Received June 13, 1983)

Keyword phrases

ion chromatography of anion and cation in ambient aerosol; sulfate, nitrate, chloride, and ammonium ion in ambient aerosol.