

大気環境中における硫酸塩および硝酸塩の動態

芳住 邦雄 渡辺 武春 朝来野 国彦

1 はじめに

大気エアロゾル中に含まれる硫酸塩および硝酸塩は、健康影響、視程障害あるいは酸性雨の要因として注目されている物質である。硫酸塩の発生源でのモル比率は、移動発生源のうち主要な寄与をしているディーゼル車で1~2%¹⁾、固定発生源では、通常5%以下と見込まれており²⁾、硝酸塩のそれは実質的に無視しうることから、大気環境中における硫酸塩および硝酸塩は、二次生成過程によって生じるものと考えられている。また、この過程は、大気中に排出されたSO₂およびNO_xが変換除去される機構の一つとして重要な意義を有している。

本研究の目的は、硫酸塩および硝酸塩の挙動を主として粒径分布特性に基づいて、東京都における地域による特徴および季節による変化を検討することにより、その生成要因を明らかにし、粒子状物質対策を確立するための基礎的な情報を提供することにある。併せて、硫酸塩および硝酸塩の迅速分析方法について検討した。すなわち、従来、環境中の硫酸塩の分析法としては、ブランクレベルが高いとして用いられることの少なかったクロラニル酸バリウム法の有用性を示すと共に、化学発光法のNO_x計を用いて硝酸塩をNOガスに環元後検出するシステムについて検討した。

2 実験方法

(1) 試料採取

粒子状物質の採取は、アンダーセンサンプラーを用いて行い、所定流量28.3 l/minに設定し、各段の捕集面およびバックアップフィルターには、テフロンフィルター(東洋PF-2およびPF-3)を使用した。測定地点は、千代田区有楽町の公害研究所屋上、多摩市愛宕神社の多摩測定室および小笠原諸島父島の亜熱帯農業セン

ターの3カ所である。公害研究所および多摩測定室では昭和58年9月および昭和59年3月、父島では昭和58年11月末から12月にかけて試料採取を行った。公害研究所は都心部の汚染地域にあり、多摩測定室は、発生源の直接的影響は少ないが光化学大気汚染を比較的蒙る郊外地域にあり、父島は海洋性の影響が強い非汚染地域にあるという、それぞれの地域的特性を有している。

(2) 試料の抽出および分析

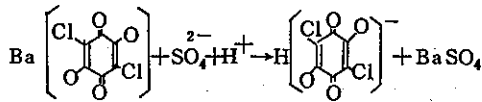
アンダーセンサンプラーによるフィルター捕集試料は温度20℃、湿度50%の恒温槽に24時間放置して重量秤量後、化学分析に供した。各試料を1/4に分割し共栓付き100mlフラスコに入れ、まず、0.5mlのエタノール(和光純薬製特級)を加えて湿浸させ、その後、イオン交換カラムを通した蒸留水10mlおよびイオン交換樹脂(Dowex 50W)0.5gを加えた。これを振盪機により1時間振盪し水溶性成分の抽出を行った。硫酸塩については、試料溶液3mlに、緩衝液0.1mlおよびイソプロピルアルコール(IPA, 和光純薬製特級)1.24mlを加え、後述のクロラニル酸バリウム法により分析した。緩衝液は1/6M酢酸42mlと1/6M酢酸ナトリウム158mlを混和してpH5.2に調製したものである。分光計には、島津自記分光光度計MPS-5000を用いた。硝酸塩については、試料溶液0.5mlを用いて後述のNO還元化学発光法により分析した。分析計にはBeckman 952型を用いた。

3 実験結果および考察

(1) 硫酸塩および硝酸塩分析方法の検討

ア. クロラニル酸バリウム法

クロラニル酸バリウムは次式のように、硫酸イオンと反応してクロラニル酸を遊離する。



BaSO₄の溶解度は非常に小さく実質的に無視できるのでこのクロラニル酸が遊離した溶液の吸光度を測定することによって硫酸塩の定量が可能となる。Bertolaciniが、1957年にこの反応を用いる硫酸塩測定法を報告したが、³⁾pH 4に調整したエタノール50%水溶液にクロラニル酸バリウムの結晶を添加して、可視光の530 mμで測定する方法となっている。これに基づくクロラニル酸バリウム法が、JIS規格の排ガス(K0103)および工業用水(K0101)に採用され、わが国における一般的操作手順として扱われてきた。この方法では、エタノール50%溶液を用いるために、いわゆるブランク値が高く、また、可視光での吸収を測定するために感度がそれほど高くなく、わが国の大気エアロゾルおよび雨水中の硫酸塩分析には、ほとんど用いられていなかった。

本研究では、その後、1967年にSchaferが改良を加えた方法について検討した。⁴⁾すなわち、溶媒として50%メタノール溶液ではなく、80%IPA溶液を用い、吸光度の測定に可視よりも吸収の強い紫外領域を用いる方法である。分析手順は、フィルターから硫酸イオンを抽出した溶液にpH 5.2の緩衝液を加えた後、IPAを加えて80%溶液にする。この15 mlにクロラニル酸バリウム約50 mgを加え、約30分間振盪する。

クロラニル酸の吸光度は、一般にpHに依存するが、300~350 mμの紫外領域では、pH 5.2で高い値となる。Schaferは、310 mμが、クロラニル酸バリウムの吸光度がpHに依存しないisobestic点であることを見出して、そこでの測定を推奨しているが、本研究では330 mμで測定することにした。その理由の第一は、分光特性に310 mμでは傾斜があり、波長変化の影響を受ける恐れがあるが、330 mμ付近では、フラットな特性となっているためである。第二には、吸光度が、310 mμの比較して330 mμの方が、1.74倍大きく高感度な測定が可能となるためである。

一方、クロラニル酸バリウムの水への溶解度は、小さいと言っても、蒸留水を対照溶液として分光光度計で測定されるブランク値としては、330 mμで2.10あり非常に高い。IPAには硫酸塩はよく溶解するが、クロラニル酸バリウムの溶解度は小さい。IPA 80%溶液では、ブ

ランク試料の吸光度は0.060と充分小さく、操作上きわめて有用である。添加したクロラニル酸バリウムおよび生成する硫酸バリウムの結晶は、吸光度測定の妨害となるのでフィルター-戸温あるいは遠心分離が必要とされるが、本研究では24時間静置した試料と遠心分離処理を行った試料との間に吸光度の差異が認められなかったので、24時間静置後に吸光度を測定することにした。

一定量秤量した硫酸ナトリウムを用いて調製した標準溶液を用いて上述の方法により検量線を求めた結果が、図1である。横軸はIPA 80%溶液中の硫酸塩濃度であり、縦軸は蒸留水を対照溶液とした場合の吸光度である。

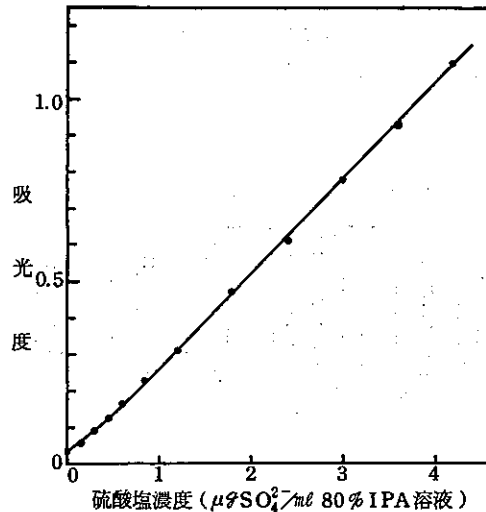


図1 クロラニル酸バリウム法の検量線

検出限界は0.1 μg SO₄²⁻ / ml IPA 80%溶液と読みとれる。これは、IPAを含まない試料溶液に換算すれば、0.5 μg / mlとなる。

検量線が低濃側で湾曲しているのは、クロラニル酸バリウム自体による解離平衡によってクロラニル酸が遊離するためである。すなわち、硫酸塩濃度が零でも原点を通らない特性となる。硫酸塩の濃度が高くなるにつれて解離の効果は無視できるようになるので、濃度と吸光度の間には、原点を通る直線関係が得られる。したがって、クロラニル酸バリウム法では、他の比色分析と異なり、ブランク溶液を対照として用いてその差し引きとして吸光度を求めるよりも、本研究で示した如くに検量線を求めるのが合理的と言える。

本分析法に対する妨害物質としては、Ba²⁺と同様に

クロラニル酸と難溶性の塩を生成する陽イオンが原理的に挙げられる。特に、環境中の粒子状物質の分析では、 Ca^{2+} が最も有力な負の妨害物質となる。検量線に示した硫酸塩と同程度の濃度レベルの Ca^{2+} を添加した実験においても、クロラニル酸の濃度を減じることを確認した。したがって、本研究では試料フィルターから蒸留水に硫酸塩を抽出する際に、陽イオン交換樹脂を抽出液に添加した。その結果、 Ca^{2+} イオンの影響は完全に除去できた。

1. NO還元化学発光法

硝酸塩の分析では、図2に示した装置を用い、硝酸イオンを還元溶液でNOガスに還元して化学発光法により測定する方法の検討を行った。すなわち、本研究では、Coxが報告⁵⁾している方法に改良を加えて操作の迅速化をはかると共にその最適条件を求めた。

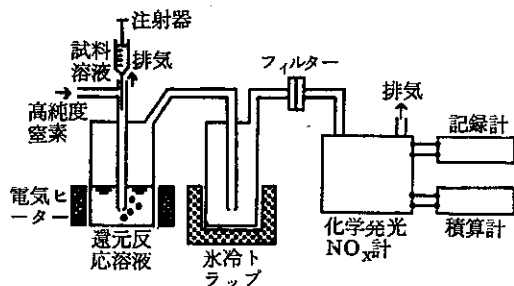


図2 NO還元化学発光法による硝酸塩分析装置の概要

硝酸イオンの還元には、4%硫酸第一鉄アンモニウムおよび2%モリブデン酸アンモニウムの濃厚酸性溶液を用い、反応槽は、ヒーターで電気的に加熱した。通常は、0.5 mlの試料溶液を注射器で注入した。反応槽では、次式で示されるように、モル塩で硝酸イオンを還元する反応が生じ、モリブデンは触媒作用を行うものと考えられる。

$$NO_3^- + 3Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow NO + 3Fe^{3+} + 2H_2O$$

生成したNOガスを化学発光法の NO_x 計で測定し、その出力をレコーダーに記録すると共にインテグレーターでそのピーク面積を求めた。

反応槽温度を変化させた場合、ピーク面積は当然ながら一定であるが、ピークの半値幅は温度が高くなるほど小さくなり迅速な応答となることが認められた。しかしまた反応液の蒸発も多くなるので、本研究では100℃

を最適とした。

本研究の方法では、Coxによるバッチ方式の反応槽と異なり図2に示した流通式の反応槽を用い、還元反応液中の不純物のベースラインが充分低下した後に分析操作を行ったため、不純物の影響を完全に除去することができた。こうした条件で求めた検量線が図3であり、N原子の重量に換算した注入純対量で5 ngから400 ngの範囲で良好な原点を通過する直線関係が認められる。検出限界は、試料溶液5 mlを注入した場合に $1 ng NO_3^- / ml$ であり、イオンクロマトグラフよりも高感度である。

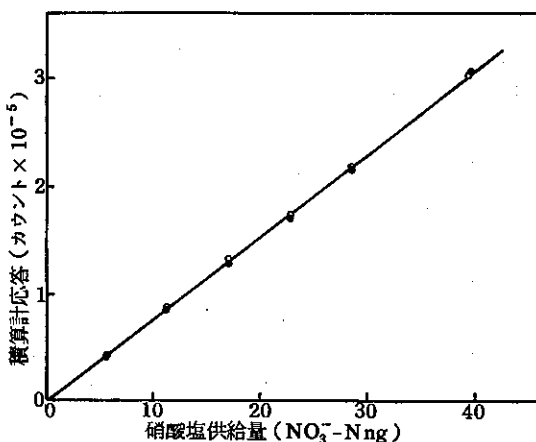


図3 NO還元化学発光法の検量線 (○は $\frac{1}{10}$ に縮尺して表示してある。)

また、還元溶液中の酸濃度が一定範囲にある場合のみNOへの転換率が100%となることが認められた。すなわち、硫酸酸性の場合には、55~68 wt%で、リン酸性の場合には40~90 wt%が最適濃度であった。したがって、実用的な分析操作においては、還元溶液の交換をしないでより多数の試料溶液の注入ができるリン酸性溶液の方が有用であると結論される。

② 硫酸塩および硝酸塩の挙動

図4には、公害研究所および多摩測定室において、昭和58年9月2日~9日までに捕集した硫酸塩および硝酸塩の粒径分布を示した。粒子状物質は、通常、その生成起源との関連から直径 $2 \mu m$ 以下の微小粒子と直径 $2 \mu m$ 以上の粗大粒子とに分けて考察されることが多く、前者は人工起源、後者は自然起源に由来すると考えられている。図4では、硫酸塩は微小粒子に大きなピークを有し、粗大粒子には小さなピークないしはショルダーが認められるにすぎない。一方、硝酸塩は粗大粒子側に大

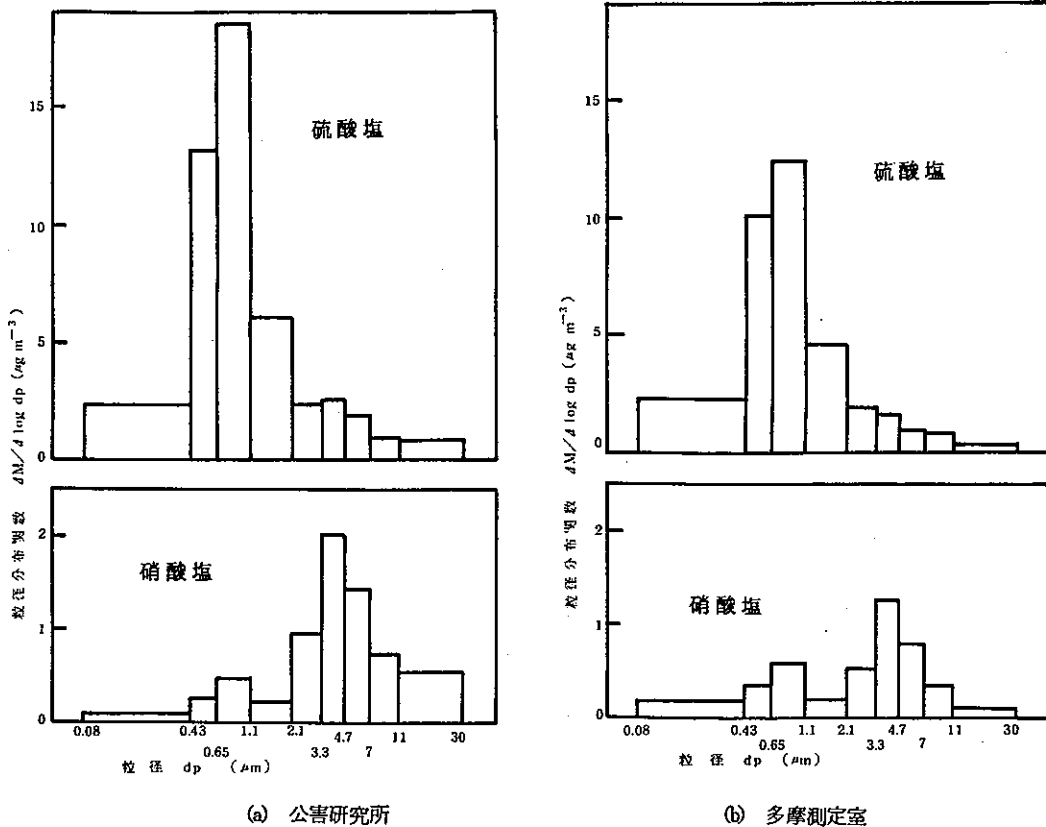


図4 夏期における硫酸塩および硝酸塩の粒径分布

きなピークがあり、微小粒子側に小さなピークの明瞭な bi-modal な粒径分布を示している。

前述の発生源との関係で言えば、硫酸塩の微小粒子は人工起源に由来し、粗大粒子と係わりの深いことになる。従来、Friedlander⁶⁾あるいは、角脇⁷⁾などによって指摘されているように微小粒子中の硫酸塩は、大気中の SO_2 ガスから粒子への変換 (gas-to-particle conversion) によるもので、そのカウンターイオンとしては NH_4^+ あるいは一部残されている H^+ が考えられている。 SO_2 の酸化過程は、光化学的酸化としての $\text{SO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_3 + \text{M}$ 、液相における O_2 、 O_3 および H_2O_2 による酸化、さらには、粒子表面における接触酸化などが考えられているが、後述の図5に示した冬期の結果と比較すると微小粒径の硫酸塩濃度が高いことから、この時期には、光化学的酸化過程の寄与が少なくなることがうかがわれる。また、粗大粒子側の硫酸塩は、後述の小笠原での測定結果に明瞭に示されているように、

自然起源の海塩粒子等によると考えられるが、海岸により近い公害研究所の方が内部部の多摩測定室より高くなっている。これは、南風の卓越する夏期の一つの特徴が示されているものと思われる。

硝酸塩については、微小粒子は気相中の硝酸とアンモニアとの反応により生成した NH_4NO_3 より成り、粗大粒子は硝酸と海塩粒子との反応による NaNO_3 より成ることが、角脇⁸⁾により指摘され、これらの直接的な定量は、考住ら⁹⁾により報告されている。なお、粗大粒子の NaNO_3 については、 NO_2 と海塩粒子の直接的な反応によっても生成することが知られている¹⁰⁾。また、硝酸ガスは、次のような NO_x の光化学的酸化過程によって生じるものと考えられている。
 $\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$
 $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$

微小粒子の硝酸塩生成は、前述のように光化学反応起因とみられるところから、郊外に位置しオキシダント濃度も高い多摩測定室の方が、微小粒径の硝酸塩が若干な

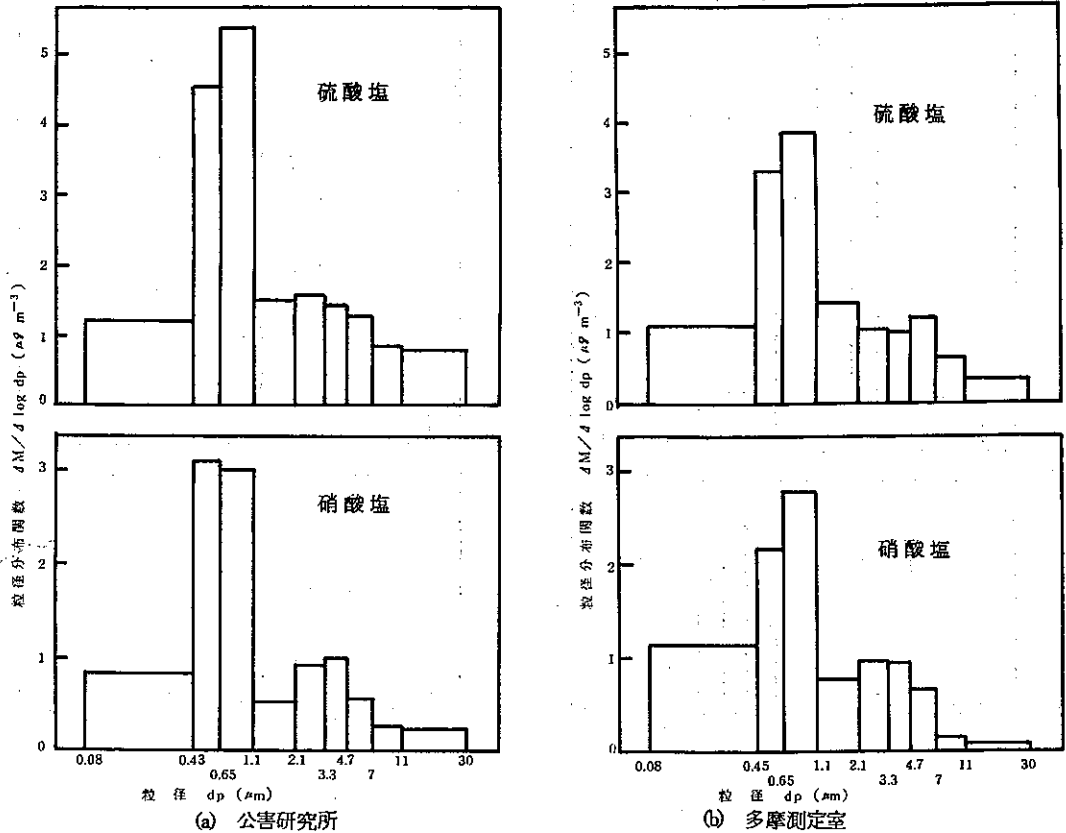


図5 冬期における硫酸塩および硝酸塩の粒径分布

がらも高くなっているものと考えられる。一方、海岸に近い公害研究所において、多摩測定室よりも粗大粒子の硝酸ナトリウムが明瞭に高くなっており、海塩粒子との反応が生成要因であることを示しているものと思われる。これは、海塩粒子起源とみられる粗大粒子の硫酸塩が公害研究所で高いこととも一致する傾向である。

図5には、前述の二測定点において昭和59年3月12日から3月20日までに捕集した硫酸塩および硝酸塩の粒径分布である。この時期は、季節風である北風が卓越しており気温が低い気象条件にあった。硫酸塩の縦軸のスケールは、図4の $\frac{1}{3}$ で示されているが、夏期に比べて微小粒子の硫酸塩は非常に低くなっており、冬期における光化学反応の寄与の低下が反映されているのであろう。粗大粒子の硫酸塩も夏期に比べてやや低下しており、陸からの風が卓越するための影響が現われているのかもしれない。

硝酸塩については、夏期との大きな相違が微小粒子にみられる。すなわち、 NH_4NO_3 から構成される硝酸塩が、冬期には、両測定点において高濃度となっていることが認められる。Stelsonらが評価しているように、¹¹⁾ NH_4NO_3 は常温でも高い蒸気圧を有し、その温度依存性は顕著である。すなわち、 $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$ の平衡が夏期には、右側に偏り、 NH_4NO_3 はガス化し粒子として存在する量が減少し、冬期には左側に偏り、粒子として多く存在することになる。図5はこうした解釈を支持する測定結果の一つと言える。海塩粒子に起因するとみられる粗大粒径の硝酸塩は、図4の結果よりも若干低く、粗大粒子の硫酸塩の傾向と一致する。

図6は、小笠原諸島高島島の亜熱帯農業センターにおいて昭和58年11月14日～12月5日まで捕集した硫酸塩および硝酸塩の粒径分布である。硫酸塩は、明瞭な bi-modal な分布であり、硝酸塩はほぼ mono-modal

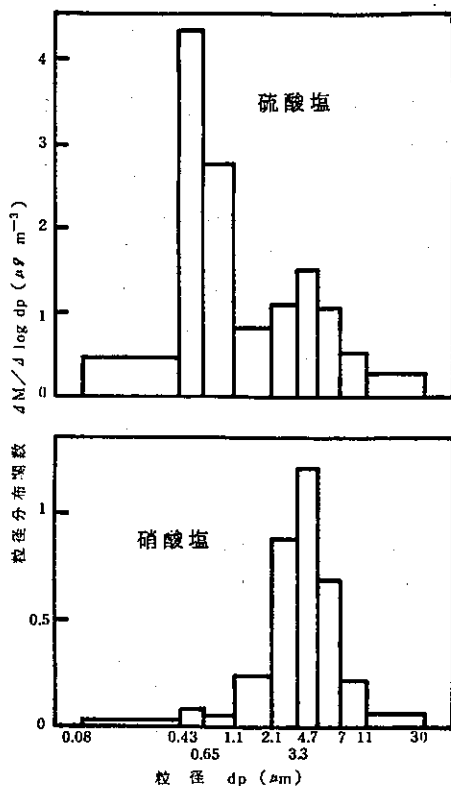


図6 小笠原諸島父島における硫酸塩および硝酸塩の粒径分布

な分布を示している。父島は海洋性気候の影響を直接的にうけているため、海塩粒子に起因する粗大粒子の硫酸塩はシャープなピークを示しているものと思われる。微小粒径には、さらに大きなピークが認められる。これはすでに論じたように gas-to-particle conversion によるものであろうが、小笠原における人為的な発生源は僅少なものであり、また、日本列島からの長距離輸送による SO₂ が、その主要な前駆物質とは考えにくい。それよりも、海洋性の (CH₃)₂S (dimethyl sulfide, DMS) に起源を求めるのが妥当かと思われる。すなわち、DMS から SO₂ への酸化¹²⁾をへての硫酸塩生成あるいは DMS からメタン sulfon 酸の經由¹²⁾など硫酸塩の生成過程が考えられているが、本研究はそれらの過程を支持する結果の一つと思われる。

硝酸塩の分布は、公害研究所および多摩測定室とは大きく異なり、微小粒子の NH₄NO₃ はほとんど存在せず、粗大粒子の NaNO₃ のみによって構成されている。これは、

小笠原におけるアンモニアの濃度が非常に低い¹³⁾ために僅かながら存在する NO_x による光化学反応によって生成した硝酸ガスが、NH₄NO₃ を生成せず、高濃度に存在する海塩粒子と反応して NaNO₃ を生成するとして説明できる。また、気温が高いため、前述のとおり NH₄NO₃ の平衡がガス側に偏っていることもその一因といえよう。また、日本列島から図4および図5に示した組成の硝酸塩は輸送される場合にも、海洋上のアンモニア濃度が低い故に、NH₄NO₃ → NH₃ + HNO₃ の解離が生じ、この HNO₃ が海塩粒子と反応して NaCl + HNO₃ → HCl + NaNO₃ となり、NaNO₃ を生成する過程が生じるものと考えられる。この場合には、硝酸塩の粒径分布において微小粒子から粗大粒子へのシフトが生じるわけで興味ある現象といえよう。

4 まとめ

東京都における異なる地域的特徴を有する三地点、すなわち、千代田区有楽町の公害研究所、多摩市の多摩測定室および小笠原諸島父島の亜熱帯農業センターにおいて、アンダーセンサンプラーを用いて粒子状物質の捕集を行い、その硫酸塩および硝酸塩の粒径分布を求めた。

まず、硫酸塩の分析は、クロラニル酸バリウム法によったが、溶媒として IPA 80% 溶液を用い、吸光度測定に紫外領域の 330 mμ を用いることにより、低ブランク値で高感度な測定が可能であることを示した。硝酸塩の分析では、Cox の示した硝酸イオンを還元溶液で NO ガスに還元して化学発光法の NO_x 計で測定する方法に改良を加えた。加熱した流通式の反応槽を用いることにより分析操作の迅速化をはかり、還元溶液中の不純物による影響を除去した。

環境中の直径 2 μm 以上の硫酸塩は、海塩粒子に由来し、2 μm 以下の微小粒子の硫酸塩は、大気中の gas-to-particle conversion により SO₂ から生成するものとして考えることにより、硫酸塩の粒径分布の季節的および地域的特徴を良く説明することが可能であった。硝酸塩についても、粗大粒子は海塩粒子に起因する NaNO₃、微小粒子はアンモニアと硝酸ガスからの NH₄NO₃ により主として構成されると考えることによって、同様に、その特性を十分に説明することができた。

父島における試料採取にあたっては、小笠原支庁亜熱帯農業センター各位の御援助をいただき、また、硫酸塩

および硝酸塩の分析に際しては、当所大気部青木一幸氏に多くの御教示を受けた。ここに、深甚なる謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 芳住邦雄ほか：ディーゼル機関による硫酸塩，大気汚染学会誌，17，144，(1982)。
- 2) 芳住邦雄：発生源からみた大気環境中における硫酸塩生成，大気汚染学会大気中の反応分科会第15回講演会 — 大気中における硫黄化合物の挙動 — 講演予稿集(1984)。
- 3) Bertolacini, R. J., J. E. Barney, II: Colorimetric Determination of Sulfate with Barium Chloranilate, *Anal. Chem.*, 29, 281 (1957)。
- 4) Schafer, H. N. S.: An Improved Spectrophotometric Method for the Determination of Sulfate with Barium Chloranilate as Applied to Coal Ash and Related Materials, *Anal. Chem.*, 39, 1719(1967)。
- 5) Cox, R. D.: Determination of Nitrate and Nitrite at the Parts per Billion Level by Chemiluminescence, *Anal. Chem.*, 52, 332 (1980)。
- 6) Friedlander, S. K.: A Review of the Dynamics of Sulfate Containing Aerosols, *Atmos. Environ.*, 12, 187, (1978)。
- 7) Kadowaki, S.: Size Distribution of Atmospheric Total Aerosols, Sulfate, Ammonium and Nitrate Particulates in the Nagoya Area, 10, 39, (1976)。
- 8) Kadowaki, S.: Size Distribution and Chemical Composition of Atmospheric Particulate Nitrate in the Nagoya Area, 11, 671, (1977)。
- 9) Yoshizumi, K., A. Hoshi: Separative Determination of Ammonium and Sodium Nitrates in Atmospheric Aerosols and Their Size Distributions, *Proceedings of the 1st Symposium on Aerosol Science & Technology*, A43, (1983)。
- 10) Robbins, R. C. et al.: The Conversion of Sodium Chloride to Hydrogen Chloride in the Atmosphere, 16, 53, (1959)。
- 11) Stelson, A. W. et al.: A Note on the Equilibrium relationship between Ammonia and Nitric Acid and Particulate Ammonium Nitrate, *Atmos. Environ.*, 13, 369, (1979)。
- 12) Hatakeyama, S. et al.: Formation of Sulfur Dioxide and Methanesulfonic Acid in the Photooxidation of Dimethyl Sulfide in the Air, *Geophys. Res. Lett.*, 9, 583, (1982)。
- 13) 大喜多敏一ほか：エロゾルの滞留時間，「環境科学」研究報告集 B158-R11-1 (1983)。