

2. 浮遊粉じん中の水溶性成分について

—ガラス繊維ろ紙と石英繊維ろ紙との比較—

Comparison of Water Soluble Materials in Suspended Particulate Matter
Collected on Quartz and Glass Fiber Filter.

井 上 康 明	Yasuaki INOUE
林 久 緒	Hisao HAYASHI
黒 沢 芳 則	Yoshinori KUROSAWA
永 田 正 信	Masanobu NAGATA
市 橋 正 之	Masayuki ICHIHASHI
寺 部 本 次	Motoji TERABE

1 はじめに

High - Volume Air Sampler (Hi - Vol) による浮遊粉じんの測定に際して使用するろ材には一般にガラス繊維ろ紙 (GF) が用いられてきたが、近年大気中の SO₂ の捕集ろ紙における吸着の問題が指摘されて以来、国設大気測定網 (NASN) の測定地点を始め各自治体の測定地点でガラス繊維ろ紙に替るものとして、石英繊維ろ紙 (QF) または他の吸着性の少ないろ材が用いられるようになってきている。

川崎市においては Hi - Vol による浮遊粉じん濃度の測定及び各種成分の測定を 1972 年から行ってきた。これらの測定において 1972 年から 1979 年までは捕集材としてガラス繊維ろ紙 (ゲルマン A, 東洋 G B - 100 R) を用いていたが、1980 年より石英繊維ろ紙 (Pallflex 2500 QAST) を用い測定することとなった。この場合、過去からのガラス繊維ろ紙による粉じん及び粉じん中の水溶性成分の濃度と、今後の石英繊維ろ紙によるそれらの濃度との互換性を持たせることは浮遊粉じん汚染の推移を論ずる場合に重要なことである。また、このガラス繊維ろ紙と石英繊維ろ紙における成分分析結果の比較については実験室的に行われたものや、比較的短期間において行われた以外、^{1), 2), 3)} ^{4), 5)} ⁶⁾ 長期間または広域的なフィールドでの調査はあまり報告されていない。

本報では、前述したように浮遊粉じん汚染の推移を知るため、市内 3 地点で 1 年間にわたりガラス繊維ろ紙と石英繊維ろ紙とを 2 台の Hi - Vol にそれぞれ接着し、並行で試料採取を行い、浮遊粉じん濃度 (TSP), SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺ の水溶性成分濃度について、ガラス繊維ろ紙と石英繊維ろ紙における測定結果を比較検討した。

2 測定方法

2・1 測定期間及び測定場所

測定期間は1980年1月より12月の1年間であり、この間1か月に2回24時間サンプリングを行った。

測定場所は図1に示した田島（川崎市公害研究所；3F屋上：川崎市川崎区田島町），中原（川崎市中原区役所；3F屋上：川崎市中原区小杉町），生田（川崎市生田浄水場；1F屋上：川崎市多摩区生田）の3地点である。

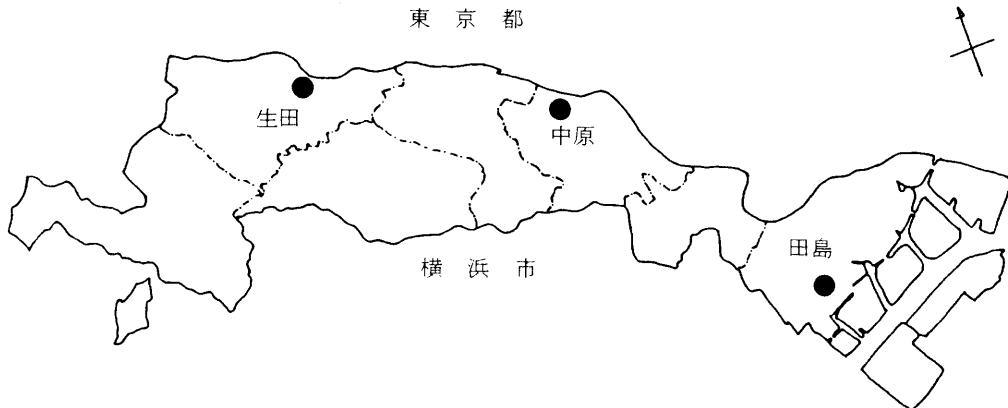


図1 測 定 地 点

図1に示すように田島は海岸部から約2kmの臨海工業地帯に近接した地域、中原は海岸部より約10km離れた商業住居地域、生田はさらに内陸部にあり、海岸線から20km程の住居及び田園地域に位置する。

2・2 サンプリング及び使用ろ紙

サンプリングは各地点に2台のHi-Volを設置し、それぞれガラス繊維ろ紙（東洋：GB-100R）と石英繊維ろ紙（Pallflex：2500 QAST）を取り付け、1回につき24時間連続でサンプラーを稼動させ浮遊粉じんを採取した。

2・3 分析方法

TSPはサンプリングの前と後にろ紙を48時間恒温恒湿室（25°C, 50%）に放置し、秤量のあと付着粉じん重量を求め、それを吸引空気量で除して求めた。また水溶性成分の分析法については以下の通りである。なお抽出法としては超音波抽出法（1分間抽出）によった。

硫酸イオン（ SO_4^{2-} ） 比濁法

硝酸イオン（ NO_3^- ） 2.4キシレノール法

塩素イオン（ Cl^- ） チオシアノ酸第2水銀法

アンモニウムイオン（ NH_4^+ ） インドフェノール法

[但し、1981年における SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- の各イオンについてはイオンクロマトグラフにより分析を行った。]

3 結果と考察

3・1 2種類のろ紙による各成分濃度の比較

表1にガラス繊維ろ紙、石英繊維ろ紙によるTSP及び各水溶性成分の平均値及び各成分における相関係数等を示した。

表1 ガラス繊維ろ紙と石英繊維ろ紙とで捕集された浮遊粉じん及び
粉じん中水溶性成分の濃度及び濃度差、相関

	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	TSP
Q.F(?) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	7.14	6.21	6.13	3.85	113
田 GF(?) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	9.37	7.51	7.48	3.21	125
GF-Q.F $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.23	1.30	1.35	-0.64	12
島 r(n=24)	0.901	0.919	0.961	0.956	0.980
Regression	$\bar{Y}=1.01 \times -2.34$	$\bar{Y}=0.68 \times +1.09$	$\bar{Y}=0.98 \times -1.18$	$\bar{Y}=0.87 \times +1.05$	$\bar{Y}=0.87 \times +4.75$
Q.F(?) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	6.59	6.02	5.11	4.25	111
中 GF(?) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	8.33	7.47	6.50	3.40	119
GF-Q.F $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.74	1.45	1.39	-0.85	8
原 r(n=23)	0.891	0.900	0.964	0.975	0.977
Regression	$\bar{Y}=1.27 \times -3.98$	$\bar{Y}=0.73 \times +0.56$	$\bar{Y}=1.00 \times -1.37$	$\bar{Y}=0.97 \times +0.95$	$\bar{Y}=0.93 \times +1.12$
Q.F(?) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	6.16	5.86	5.00	4.37	96
生 GF(?) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	7.88	6.96	6.21	3.05	101
GF-Q.F $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.72	1.10	1.21	-1.32	5
田 r(n=24)	0.874	0.934	0.948	0.969	0.983
Regression	$\bar{Y}=1.20 \times -3.25$	$\bar{Y}=0.81 \times +0.19$	$\bar{Y}=0.99 \times -1.18$	$\bar{Y}=1.05 \times +1.18$	$\bar{Y}=0.95 \times -0.53$

表1からガラス繊維ろ紙と石英繊維ろ紙による成分ごとの平均値を比較すると、ガラス繊維ろ紙による値が石英繊維ろ紙による値に比べ、TSP, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- は高い濃度であった。 NH_4^+ は逆に石英繊維ろ紙による値がガラス繊維ろ紙による値より高い濃度を示していた。すなわち、石英繊維ろ紙の値に対するガラス繊維ろ紙の値の割合を各成分ごとについてみると、 SO_4^{2-} では3地点で26～31%， NO_3^- では19～24%， Cl^- では22～27%ガラス繊維ろ紙の値の方が高い濃度を示し、 NH_4^+ では逆に17～30%石英繊維ろ紙の値が高い濃度を示した。

これらについては、 SO_4^{2-} ではCoutant¹⁾や大歳らにより従来から言われているように、ガラス繊維ろ紙による値の方が石英繊維ろ紙の値より高くなっている、塩基をより多く含むガラス繊維ろ紙への SO_2 の吸着反応によるものと考えられる。 NO_3^- についてはSpicer⁴⁾らにより NO_2 や HNO_3 の吸着がガラス繊維ろ紙上で SO_4^{2-} と同様におこっていることが示されている。また、 Cl^- についてもガラス繊維ろ紙による値が石英繊維ろ紙による値より高い値を示していたが、このことは大歳らの報告にもみられる。²⁾

表1にはガラス繊維ろ紙による平均値と石英繊維ろ紙による平均値との差が(GF-Q.F)で示してある。その(GF-Q.F)は SO_4^{2-} では3地点で1.72～2.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

Coutantの提案したモデル式によれば、ガラス纖維ろ紙への SO_2 ガスの吸着による SO_4^{2-} 増分(アーティファクト SO_4^{2-})は通常の都市大気状態では $0.3 \sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となる。また、石英纖維ろ紙による SO_2 吸着を無視しうるとして、ガラス纖維ろ紙と石英纖維ろ紙とを用いたフィールド実験から求めたアーティファクト SO_4^{2-} 値は他に、Witzらの $1 \sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Los Angeles),Appelら⁵⁾~ $3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (California),Stevensらの $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (St.Louis),Rodesらの $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ などが報告されており、我々が得た $1.7 \sim 2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ は、これらの値に比較的近い値であった。

NO_3^- の(GF-QF)は3地点で $1.1 \sim 1.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であったが、Spicerらが同様な方法でアーティファクト NO_3^- として求めた値は $1.9 \sim 26.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ である。他にWitzら $0 \sim 25.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Los Angeles),Appelら $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均)⁹⁾であると報告している。

NH_4^+ 濃度では石英纖維ろ紙の濃度がガラス纖維ろ紙の濃度より高く、谷本らの報告と同じ傾向であった。このことは、ガラス纖維ろ紙中の塩基により捕集された粒子状物質中のアンモニウム塩がアンモニアガスとなり脱離していることを示唆している。¹⁰⁾

3.2 ガラス纖維ろ紙と石英纖維ろ紙による各成分濃度の年内変動とその差について

図2には3地点におけるTSP及び各水溶性成分の年内変動を示した。

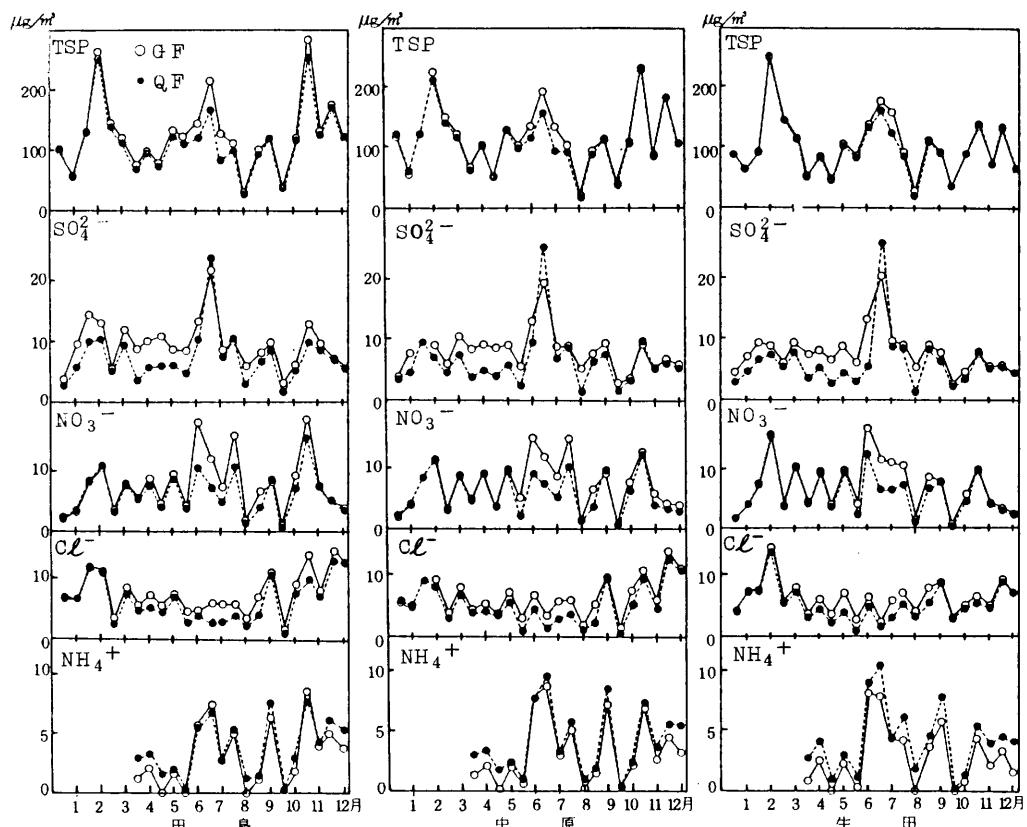


図2 三地点によるガラス纖維ろ紙と石英纖維ろ紙とで捕集された浮遊粉じん濃度と粉じん中の各種水溶性成分濃度の年内変動(1980年)

図2から($G_F - Q_F$)の値はどの成分も一年中一定とは言えず、特にTSP, NO_3^- では夏期のガラス繊維ろ紙と石英繊維ろ紙による濃度の差が他の季節に比較して大きく、 Cl^- についてもややその傾向がみえる。夏期における NO_3^- についての($G_F - Q_F$)値の増加は、坂¹¹⁾本らの指摘しているような高湿時の NO_2 のガラス繊維ろ紙への吸着、Appelらの指摘している HNO_3 のガラス繊維ろ紙への吸着が石英繊維ろ紙に比較し著るしいことによると考えられる。また、夏期における Cl^- についての($G_F - Q_F$)値の増加は、気中あるいはフィルター上で生ずる海塩粒子($NaCl$)と HNO_3 または H_2SO_4 との反応生成物としての HCl のガラス繊維ろ紙への吸着、あるいは石英繊維ろ紙上からの HCl の逸散によるものと考えられる。また G_F と Q_F におけるTSPの差ならびに各水溶性成分の G_F , Q_F 間の差の総和($WS(G_F - Q_F)$)との関係を図3に示した。両者の関係に通年ではよい相関はみられなかったが、春、秋のデータについて^{*}は相関がみられた。またTSP($G_F - Q_F$)値は夏期(6~8月)に比較的大で($2 \sim 47 \mu g/m^3$)、平均 $18.9 \mu g/m^3$ この中の $WS(G_F - Q_F)$ の占める割合は3地点平均で60%であり、今回計測したイオンだけでは不十分で、他の成分、例えば有機酸等のガラス繊維ろ紙への吸着等も今後の検討課題であると考えられる。

3・3 ガラス繊維ろ紙と石英繊維ろ紙による各成分濃度及び濃度差の地域による相違

今回の実験検討においては立地の異なる市内3地点を測定点として選び1年間、両ろ紙によるサンプリング及び分析を行ったものであるが、測定結果の地域的相違は表1、図2より次のような点がうかがえた。

石英繊維ろ紙により捕集した浮遊粉じん及びその中の SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ 濃度について平均値からみると、TSP, SO_4^- , Cl^- では臨海工業地域に近接した田島から生田へと離れるにつれ若干の濃度の減少傾向がみられる。 NH_4^+ では田島から生田へと離れるにしたがって若干の増加傾向がみられる。一方、各成分濃度の年内変動パターンは3地点間で非常によく一致していた。(図2)。また、ガラス繊維ろ紙と石英繊維ろ紙による各成分濃度差($G_F - Q_F$)では、田島から離れるにつれて($G_F - Q_F$)値が低下している傾向があるものとして、 SO_4^{2-} , TSPがあげられる。一方、 NH_4^+ では田島から離れるにつれ濃度差($G_F - Q_F$)値が増加する傾向にあり、 NO_3^- , Cl^- ではあまり地域的な差は顕著ではなかった。

* T S P ($G_F - Q_F$) ガラス繊維ろ紙と石英繊維ろ紙におけるTSPの差を示す。

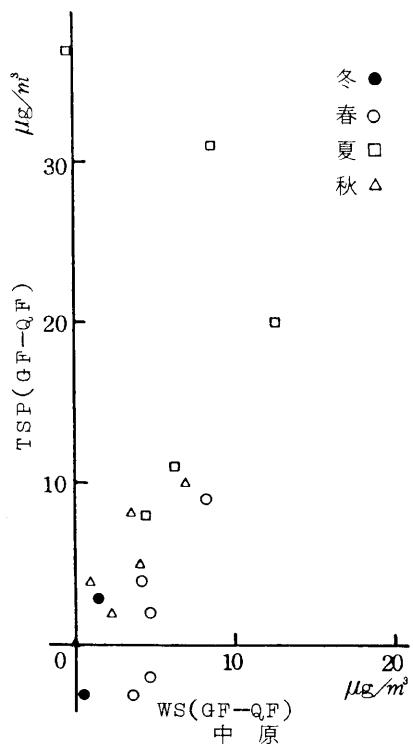


図3 ガラス繊維ろ紙及び石英繊維ろ紙に捕集されたTSPの差($G_F - Q_F$)と各水溶性成分(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+)の差の総和($WS(G_F - Q_F)$)との関係

また、上述した TSP, SO_4^{2-} , NH_4^+ においては (GF-QF) 値が測定地点により異なるので、それらの成分濃度の年平均値を回帰式により推定する際、各々の地点毎に回帰式を設定する等の注意が必要となろう。

3・4 付着粉じん量と SO_4^{2-} , NH_4^+ の関係

SO_4^{2-} と NH_4^+ における GF/QF と粉じん付着量との関係をみると図 4 のようになり、ある程度以上の粉じんが付着すると比が一定になる傾向がみられた。

また付着粉じん量が 200 mg 以下であると、ガラス繊維ろ紙における SO_4^{2-} の濃度は石英繊維ろ紙の SO_4^{2-} 濃度の 1.5 ~ 3 倍もの濃度になることがわかる。また粉じん付着量が 200 mg 以下であると、ガラス繊維ろ紙における NH_4^+ 濃度は石英繊維ろ紙の 1/10 ~ 7/10 程度になっている。このことは付着粉じんにより、ろ紙の吸脱着表面積がかわること等と関係しているものと思われる。従ってガラス繊維ろ紙で捕集された浮遊粉じん中の成分分析結果のとりあつかいは、これらのこととに注意すべきである。

3・5 回帰式による経年推移の推定

各成分におけるガラス繊維ろ紙と石英繊維ろ紙との値は有意な相関が得られたので、過去のガラス繊維ろ紙における測定値と石英繊維ろ紙における測定値との関係を回帰式より求めることは可能であろう。しかし先に述べたように季節によりかなり差がある成分もあり、年平均等の経年推移に対し論じられることであり個々の測定値の算出に際しては季節や気象条件、他の汚染質濃度の差異等に注意しなければならない。また、年平均値についても正、負のアーティファクトに影響を与える因子が極端に異なっていないという仮定をしておく必要がある。

1972 年から 1981 年の Hi-Vol による浮遊粉じん中の各成分の経年推移を TSP 濃度を含めて示すと、表 2、図 5 のとおりである。

図 5 の実線はガラス繊維ろ紙 (1972 ~ 1979) 及び石英繊維ろ紙 (1980 年以降) を用いて得られた実測値の年平均推移であり、点線は今回の検討によって得られた回帰式 (表 1 参照) を用いて推定した値である。これらの推定値でみると、TSP, SO_4^{2-} の濃度は減少傾向を示しているが、 NO_3^- , Cl^- では横ばいの濃度であった。また TSP, SO_4^{2-} では 3 地点の内、田島の濃度がやや高い傾向であったが、 NO_3^- , Cl^- の濃度では 3 地点とも同じ濃度レベルであった。

4 まとめ

- (1) 市内 3 地点で同時測定した結果では、ガラス繊維で捕集した TSP, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- の値が石英繊維ろ紙で捕集した値よりも 3 地点とも高く、 NH_4^+ では逆に石英繊維ろ紙の方が高かった。ガラス繊維ろ紙によるアーティファクト SO_4^{2-} は年平均で $1.7 \sim 2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。この値は Appel

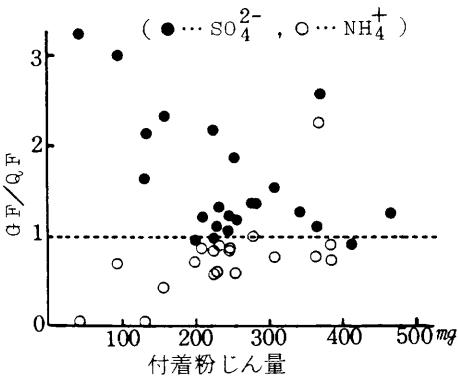


図 4 SO_4^{2-} , NH_4^+ の付着粉じん量と (GF/QF) の関係

表2 川崎における浮遊粉じん濃度 (Hi-Vol) の経年推移と回帰式を用いて
ガラス繊維ろ紙における濃度から石英繊維ろ紙による濃度の推定値

		1972	'73	'74	'75	'76	'77	'78	'79	'80	'81
田島	TSP GF	19.8	18.5	16.0	14.3	15.7	14.4	14.3	16.2		
	TSP Q.F(推定値)	(17.7)	(16.6)	(14.4)	(12.9)	(14.1)	(13.0)	(12.9)	(14.6)	11.3	9.5
	SO ₄ ²⁻ GF	22.2	19.7	16.9	14.5	18.7	18.8	14.6	13.4		
	SO ₄ ²⁻ Q.F(推定値)	(20.1)	(17.6)	(14.7)	(12.3)	(16.5)	(16.6)	(12.4)	(11.2)	7.1	5.6
中原	NO ₃ ⁻ GF	7.8	7.0	8.3	7.8	8.9	8.2	8.9	9.1		
	NO ₃ ⁻ Q.F(推定値)	(6.4)	(5.9)	(6.7)	(6.4)	(7.1)	(6.7)	(7.1)	(7.3)	6.2	4.6
	Cl ⁻ GF	—	—	—	7.0	9.0	7.3	7.4	9.7		
	Cl ⁻ Q.F(推定値)	—	—	—	(5.7)	(7.6)	(6.0)	(6.0)	(8.3)	6.1	4.4
生田	TSP GF	15.7	16.1	15.2	15.2	14.6	13.3	13.0	14.0		
	TSP Q.F(推定値)	(14.7)	(15.0)	(14.2)	(14.2)	(13.6)	(12.4)	(12.2)	(13.1)	11.2	9.6
	SO ₄ ²⁻ GF	12.9	15.1	12.6	12.4	17.8	16.8	12.5	11.0		
	SO ₄ ²⁻ Q.F(推定値)	(12.4)	(15.2)	(12.0)	(11.8)	(18.6)	(17.4)	(11.9)	(10.0)	6.7	5.2
中原	NO ₃ ⁻ GF	7.0	6.9	9.0	7.9	9.1	8.0	8.8	9.4		
	NO ₃ ⁻ Q.F(推定値)	(5.7)	(5.6)	(7.1)	(6.3)	(7.2)	(6.4)	(7.0)	(7.4)	6.1	4.6
	Cl ⁻ GF	—	—	—	7.3	8.1	6.4	6.4	8.6		
	Cl ⁻ Q.F(推定値)	—	—	—	(5.9)	(6.7)	(5.0)	(5.0)	(7.2)	5.3	4.0

* 1972年～'79年(ゲルマンA, 東洋GB-100R), '80～'81年 Pallflex 2500 QAST

* Q.F(推定値)…回帰式より求めた推定値

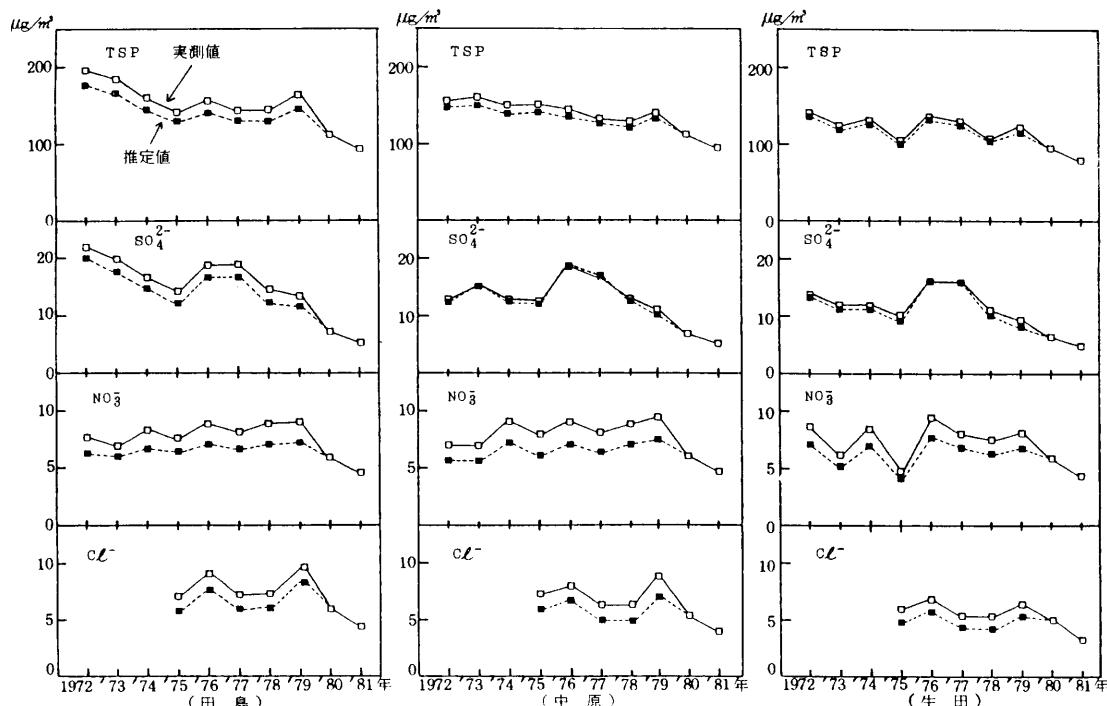


図5 川崎市における浮遊粉じん濃度および水溶性成分濃度の経年推移(実測値と推定値)

(注) 実測値において 1972～'79年においてはガラス繊維ろ紙、1980年～'81年においては石英繊維ろ紙を用いた

らや Stevens らの値に近い値であった。同様にアーティファクト NO₃ は年平均で 1.1~1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、Appel らの値に近かった。

- (2) ガラス纖維ろ紙と石英纖維ろ紙による NO₃ の濃度差 (GF-QF) は夏期に大きくなっていた。このことは光化学反応によるものと考えられる。
- (3) アーティファクト増(減)分を (GF-QF) とした場合、TSP, SO₄²⁻, NH₄⁺ においては測定地点の立地により数値が異なり、TSP, SO₄²⁻ では臨海工業地帯に近い田島から離れるにつれ低下する傾向がみられた。
- (4) ガラス纖維ろ紙を用いた場合、付着粉じん量が 200 mg 以下であると、アーティファクトにより SO₄²⁻ については 1.5~3 倍に、NH₄⁺ では 1/10~7/10 程度に濃度を評価してしまう可能性がある。
- (5) 使用ろ紙をガラス纖維ろ紙から石英纖維ろ紙に替えることにより、浮遊粉じんや他の水溶性成分濃度の経年推移を推定することが可能である。

文 献

- 1) Coutant R.W. : Effect of environmental variables on collection of atmospheric sulfate. Environ.Sci.Technol. 11: 873-878 (1977)
- 2) 大歳恒彦、興嶺清志、田村瑞穂：大気中エアロゾル採取用フィルターの検討、日本環境衛生センター所報、5 63-69 (1978)
- 3) 山下敏夫、佐々木敏夫、藤村満、橋本芳一：粒子状物質捕集用ガラス纖維ろ紙に対する酸性ガスの影響、分析化学 27 T1-T5 (1978)
- 4) Spicer C.W. and Schumacher P.M. : Particulate nitrate : Laboratory and field studies of major sampling interferences. Atomos. Environ. 13 543-552 (1979)
- 5) Witz S. Wendt J.G. : Artifact sulfate and nitrate formation at two site in the South Coast Air Basin.A collaborative study between the South Coast Air Quality Management District and the California Air Resources Board. Environ. Sci. Technol. 15: 79-83 (1981)
- 6) Appel B.R., Takiwa Y. Wall S.M., Hoffer E.M. Haik M., and wesolowski J.J.: Effects of environmental variables and sampling media on the collection of atmospheric sulfates. Final report to the California Air Resources Board, contract #5-1032, Air and Industrial Hygiene Laboratories, Calif. Dept. of Health Services. Berkley, CA (1978)
- 7) Stevens R.K., Dzubay T.G., Russwurm G. and Rickel D. : Sampling and analysis of atmospheric sulfate and related species. In : Sulfer in the Atmosphere, Proceeding of the International Symposium, United Nations. Dubrounik, Yugoslavia, September 4-14, 1977, Atomos. Environ., 12: 55-68 (1978)

- 8) Rodes C.E.,and Evance G.F. : Summary of LACS Integrated Measurements.EPA 600/4-77-034 , U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, June 1977.
- 9) Appel B.R., Wall S.M., Haik M., Kothny E.L. and Tokiwa Y. : Evaluation of techniques for sulfuric acid and particulate strong acidity measurements in ambient air. *Atmos. Environ.* **14**: 559-563 (1980)
- 10) 谷本高敏, 小山太八郎, 山本匡利, 小坂浩 : 濾紙法による浮遊粒子状物質中の硫酸塩, アンモニウム塩, 硝酸塩測定の検討, 兵庫県公害研究所研究報告第12号 (1980)
- 11) 坂本ら, 第21回大気汚染学会講演要旨集, P367-368 (1980)
- 12) Appel B.R., Wall S.M., Tokiwa Y. and Hoik M. : Interference effect in sampling particulate nitrate in ambient air. *Atmos. Environ.* **13**: 319-325 (1979)
- 13) Appel B.R., Tokiwa Y. and Haik M. : Sampling of nitrates in ambient air. *Atmos. Environ.* **15**: 283-289 (1981)