

報 文

粒径別大気粉塵中の硫黄の定量

金 順 玉¹, 木 下 幸¹, 鈴木 美成¹, 古田 直紀^{®1}

本研究では、大気粉塵 (airborne particulate matter: APM) 試料中の全硫黄 (S) の定量法として、誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) を用い、水抽出される S と残渣を酸分解して得られる S の和を求める手法を開発した。開発した手法により、大気粉塵標準物質 (NIST SRM-1648) 中 S を精確に定量できた。本手法を実際の APM 試料で応用した結果、APM 試料中 S は、粒径が小さくなるにつれ濃度は増加し、水溶性の S の割合も多くなった。イオンクロマトグラフィー (IC) による解析の結果、2 μm 以下の APM 試料中の S は 99% が水溶性で、その化学形態は硫酸アンモニウム (NH₄)₂SO₄ であることが明らかになった。

1 緒 言

硫黄酸化物 (SO_x) は、大気中へ排出される石油、石炭などの化石燃料中硫黄 (S) が、酸化されて生成される物質である。昭和 40 年代には多量の大気中への排出により光化学スモッグの原因とされてきたが、近年は使用燃料の低硫黄化、排煙脱硫装置¹⁾²⁾の設置等の対策により、汚染状況は大幅に改善されてきている³⁾。しかしながら、SO_x は地球規模でみられる酸性雨の原因物質とされていることから、環境大気中の S の濃度把握が重要となっている。環境大気及び排ガス試料中の S 化合物の測定方法は、硫酸態硫黄 (SO₄²⁻) を対象としたイオンクロマトグラフィー (IC) 法が主流であり、排ガス試料については、JIS K 0103⁴⁾に記載のある同法が公定法とされている。

大気中 SO_x の多くは大気粉塵 (airborne particulate matter: APM) 又はガス状として存在している。APM 中には様々な有害汚染物質が含まれ、中でも粒径が 2.5 μm 以下の微小粒子は呼吸によって肺や肺胞にまで達し、健康被害を及ぼすといわれている^{5)~8)}。

SO_x は結膜炎を引き起こしたり、上気道を冒すために咳や呼吸困難、胸痛などの症状を引き起こす。慢性中毒になると気道狭窄による喘息のような症状が生じ、高濃度の吸入では肺浮腫、声門浮腫のために死亡することもある^{9)~11)}。よって、APM の粒径別 S のモニタリングは重要である。

本研究室で 1995 年から継続して行っている粒径別 APM の長期モニタリングでは、微小粒子中には人体に有害とされる元素 (As, Se, Cd, Sb, Pb) が濃縮しているという研究結果が出ている¹²⁾。しかしながら、粒径別に採取した APM 試料中 S の定量分析についての研究は少ない^{13)~15)}。

本研究の目的は、誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) を用いて粒径別 APM 試料中 S の定量方法を確立し、その方法を用いて東京都文京区にて粒径別に採取した APM 試料中に含まれる S の全量濃度を定量することとその化学形態を解明することである。

2 実 験

2.1 粒径別 APM 試料のサンプリング

APM 試料のサンプリングは、東京都文京区にある中央大学理工学部 6 号館屋上 (地上約 45 m) において、アンダーセンローボリュームエアサンプラー (AN-200; 東京ダイレック製) を用い、直径 80 mm (Pallflex 2500 QAT-UP; Pallflex Products 製) の石英繊維フィルター上に流量 28.3 L min⁻¹ で採取した。中央大学理工学部は国道 254 号線に面しており、非常に交通量の多い都市部の代表的な場所である。フィルターは試料採取前、採取後共に一定温度、一定湿度下に最低 3 日間置いた後秤量した。

2007 年 6 月 4 日~29 日においては、粒径を <0.43, 0.43~0.65, 0.65~1.1, 1.1~2.1, 2.1~11, >11 μm の 6 つに分けた APM を採取した。2008 年 4 月 4 日~29 日においては、粒径を <2, 2~11, >11 μm の 3 つに分けた APM を採取した。

2.2 試 薬

ICP-AES での測定の際に用いた検量線溶液は、S 標準液 (1000 μg mL⁻¹, SPEX Certiprep 製)、Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Cu, Sb, Zn 各標準液 (1000 μg mL⁻¹, 原子吸光分析用; 関東化学製)、Sr, Ba 各標準液 (1000 μg mL⁻¹, 化学分析用; 関東化学製) を 0.1 mol L⁻¹ HNO₃ (70%, 電子工業用; 関東化学製) にて希釈して調製した。また、酸分解実験には HF (50%, 半導体用; ダイキン工業製)、HNO₃

¹ 中央大学理工学部応用化学科: 112-8551 東京都文京区春日 1-13-27

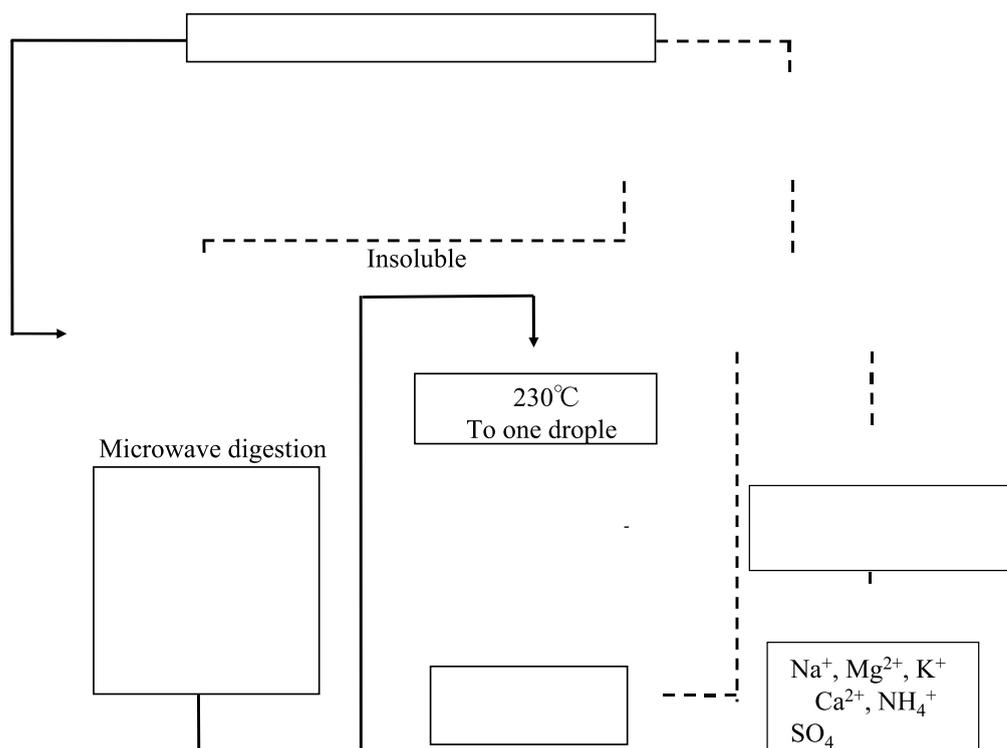


Fig. 1 Procedures of extraction and acid digestion of APM sample

(70%, 電子工業用; 関東化学製), H₂O₂ (30%, 電子工業用; 関東化学製), 硫酸アンモニウム [(NH₄)₂SO₄] (特級; 関東化学製), 硫酸マグネシウム (MgSO₄·7H₂O) (特級; 関東化学製), 硫酸カルシウム (CaSO₄·2H₂O) (特級; 関東化学製), 硫酸銅 (CuSO₄·5H₂O) (特級; 関東化学製), 硫酸ストロンチウム (SrSO₄) (特級; 関東化学製), 硫酸バリウム (BaSO₄) (特級; 関東化学製), 硫化アンチモン (Sb₂S₃) (1級; 関東化学製), 硫化亜鉛 (ZnS) (関東化学製), 超純水 (Milli-Q エレメント超純水製造装置システム, 比抵抗 > 18 MΩ·cm; 日本ミリポア製) を用いた。

2.3 装置及び定量法

APM 試料中の主成分元素 (S, Na, Mg, Al, K, Ca, Fe) の測定には, ICP-AES (SPS5100; SII ナノテクノロジー製) を用い, 検量線法にて測定した。ICP-AES を用いて S, Na, Mg, Al, K, Ca, Fe を測定する際は, それぞれ 181.972, 588.995, 279.800, 237.312, 766.491, 317.933, 259.940 nm の波長を用いた。

APM 試料中の陽イオン及び陰イオン (Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻) の測定には, IC (Dionex DX500; Dionex 製) を用いた。陽イオン (Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, NH₄⁺) は, 陽イオンカラム (IonPac CS12A; Dionex 製), 陽イオンガードカラム (IonPac CG12A; Dionex 製) を用いて, 溶離液には 38 mmol L⁻¹ KOH を使用し分離を行った。陰イオン (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻) は, 陰イオンカ

ラム (IonPac AS11-HC; Dionex 製), 陰イオンガードカラム (IonPac AG11-HC; Dionex 製) を用いて, 溶離液には 20 mmol L⁻¹ メタンサルホン酸を使用し分離を行った。溶離液の流量は陽イオン及び陰イオン共に 1.0 mL min⁻¹ であった。

2.4 粒径別 APM 試料の前処理

採取した APM 試料を秤量した後, フィルターを半分にかットし, 片方は酸分解実験に用い, 他方は抽出実験に用いた。前処理操作のフローチャート及びマイクロ波分解装置のプログラムを Fig. 1 に示す。

2.4.1 抽出実験 抽出実験用試料を超純水 25 mL で 30 min 超音波抽出した後, 孔径 0.45 μm のニトロセルロース製メンブランフィルター (HAWP04700; 日本ミリポア製) で, 吸引ろ過装置を用いてろ過を行い, 抽出液と残渣に分けた。抽出液は超純水で 50 g になるように希釈調製した後, IC を用いて陽イオン及び陰イオンを測定し, ICP-AES で主成分元素を測定した。

また, 残渣は乾燥させ秤量した後, 酸分解を行い完全に湿式分解した。抽出液を水溶性成分, 残渣を酸分解した試料を不溶性成分とした。

2.4.2 酸分解実験 酸分解実験用試料を PTFE 製の容器に入れ, HF 3 mL, HNO₃ 6 mL, H₂O₂ 1 mL を加えてマイクロ波分解装置 (Microwave Labstation MLS-1200 mega; Milestone 製) を用いて分解した。その後, HF を除

Table 1 Measured value of sulfur in the NIST SRM-1648 ($\mu\text{g g}^{-1}$)

	Soluble		Soluble + Insoluble	Acid digestion	Reference value
	IC	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	IC
Found	50500 \pm 500	49900 \pm 200	50600 \pm 200	50000 \pm 500	50000
%RSD	1	0.4	0.4	1	—

Values were presented as mean \pm standard deviation derived from four repetition.

Table 2 Enrichment factor of the size classified APM

Elements	Enrichment factor					
	<0.43 μm	0.43~0.65 μm ^{a)}	0.65~1.1 μm	1.1~2.1 μm	2.1~11 μm	>11 μm
S	6140	—	7160	649	300	64.6
Na	5.7	—	7.2	2.6	13.1	2.0
Mg	1.0	—	1.3	0.6	2.6	1.1
Al	1.0	—	1.0	1.0	1.0	1.0
K	10.7	—	9.6	1.1	1.9	0.7
Ca	5.3	—	2.5	1.1	3.9	4.6
Fe	10.7	—	6.1	1.9	4.7	3.5

a) Al was not detected.

去するためにホットプレート上で試料溶液が一滴大になるまで加熱し, 0.1 mol L⁻¹ HNO₃ で 50 g になるように希釈して調製した. その後, ICP-AES を用いて主成分元素を定量した.

2.4.3 S 化合物の回収実験 (NH₄)₂SO₄, MgSO₄·7H₂O, CaSO₄·2H₂O, CuSO₄·5H₂O, Sb₂S₃, ZnS に含まれる S 濃度がそれぞれ 20 $\mu\text{g g}^{-1}$ になるように量り取り, SrSO₄, BaSO₄ は, S が 2 $\mu\text{g g}^{-1}$ になるように量り取った. その後, 上述と同様の酸分解手順を行って, 最後に 0.1 mol L⁻¹ HNO₃ で 100 g になるように希釈調製した. その後 ICP-AES を用いて S を測定した. また, 試料を更に希釈して金属元素 (Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Sb, Zn) を測定した.

3 結果及び考察

3.1 試料前処理方法の検討とその妥当性

前処理方法の妥当性を検討するため, 大気粉塵標準物質 NIST SRM-1648 (Urban Particulate Matter) を用いて同様の酸分解実験と抽出実験を行った. Table 1 に大気粉塵標準物質 NIST SRM-1648 の酸分解実験と抽出実験の S の分析値を示す.

大気粉塵標準物質中の S の参照値を求めるのに IC を用いている¹⁶⁾. 本実験で IC を用いて測定した抽出液中の S の分析値は, 参照値¹⁷⁾ と誤差範囲内で良く一致した. ICP-AES で測定した抽出液中の S の分析値も参照値と誤差範囲内で良く一致した. また, IC で測定した抽出液中の S の分析値は, ICP-AES で測定した抽出液中の S の分析値と誤差範囲内で良く一致した. しかし, IC を用いて S を測定する場合は, SO₄²⁻ の溶離に要する時間が比較的長いために, 測定時間が長くなるという難点がある. よって, 粒径別

APM 試料中の S の定量方法として ICP-AES を用いた方が良いと判断した.

酸分解した後, ICP-AES で求めた S の分析値は, 参照値と誤差範囲内でよく一致した. ICP-AES で測定した抽出液中 S の分析値に残渣中 S の分析値を足すと, 酸分解した後, ICP-AES で求めた S の分析値と誤差範囲内で良く一致した.

3.2 粒径別 APM のキャラクタゼーション

3.2.1 APM 試料中主成分元素の濃縮係数 Table 2 に粒径別 APM 試料中主成分元素の濃縮係数 (EF; enrichment factor) を示す. 濃縮係数は以下の式で示すように, 深さ 0~40 km の平均地殻組成¹⁸⁾ に対してどれだけ濃縮しているかを示す指標で, 値が 1 に近い元素は自然起源, 1 よりも大きい元素は人為起源であるといえる.

$$EF = \frac{(\text{APM 中の元素濃度}) / (\text{APM 中の Al 濃度})}{(\text{地殻中の元素濃度}) / (\text{地殻中の Al 濃度})}$$

S の濃縮係数は他の主成分と比べて非常に高く, すべての粒径において EF が 1 より大きいため, 主に人為起源による寄与が大きいと考えられる. S の EF は粒径が小さくなるほど大きくなっており, 呼吸によって肺や肺胞にまで到達すると, 人体の健康被害を及ぼすことが懸念される. 11 μm 以上の APM 試料の EF は, <2.1, 2.1~11 μm より 1 に近づくため, 自然起源の S がより多く存在すると考えられる.

3.2.2 粒径別 APM 抽出溶液中主成分元素の当量濃度 APM 抽出溶液中 S の化学形態を明らかにするため, 2007

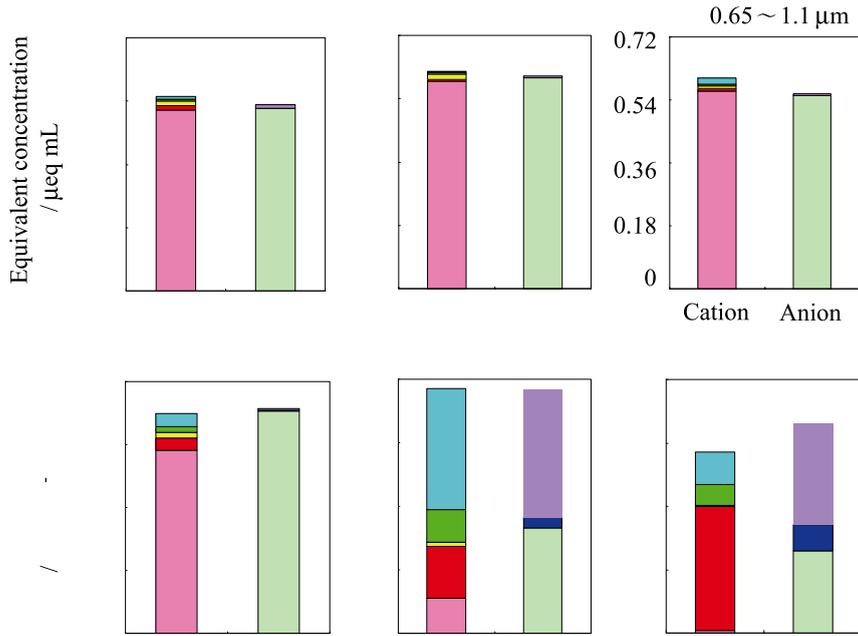


Fig. 2 Ion equivalent concentration in an extracted solution of the size classified APM

■ SO_4^{2-} , ■ Cl^- , ■ NO_3^- , ■ NH_4^+ , ■ Ca^{2+} , ■ K^+ , ■ Mg^{2+} , ■ Na^+

Table 3 Concentration of sulfur obtained by extraction experiment in the size classified APM ($\mu\text{g g}^{-1}$)

	<2 μm	2~11 μm	>11 μm
Soluble	98500 (99.0%)	31000 (98.0%)	17900 (89.5%)
Insoluble	960 (1.0%)	630 (2.0%)	2100 (10.5%)
Soluble + Insoluble	99500	31600	20000

Table 4 Comparative concentration of sulfur obtained by acid digestion and extraction experiment in the size classified APM ($\mu\text{g g}^{-1}$)

	<2 μm	2~11 μm	>11 μm
Acid digestion	97600	28900	17200
Soluble + Insoluble	99500	31600	20000
Loss rate ^{a)} by acid digestion	(1.9%)	(8.5%)	(14.0%)

a) Loss rate = (Soluble + Insoluble - Acid digestion) / (Soluble + Insoluble)

年6月粒径別に採取した APM 抽出溶液中の主成分元素の当量濃度を求めた。また、そのイオンバランスを Fig. 2 に示す。2.1 μm 以下の APM 試料において、 SO_4^{2-} と NH_4^+ がほぼ等しい当量濃度になることから、 SO_4^{2-} は主に NH_4^+ と結合した状態で存在していると示唆される。また、11 μm 以上の APM 試料中において、 SO_4^{2-} は主に Ca^{2+} と結合した状態で存在していると示唆される。

3.3 粒径別 APM 試料の抽出実験

2008 年4月粒径別に採取した APM 試料中の水溶性、不溶性の S の濃度と S の全濃度に対するそれぞれの割合を Table 3 に示す。S はすべての粒径において約 90% 以上が水溶性の形態で存在していた。粒径が小さいほど水溶性の S の濃度が増加し、<2, 2~11, >11 μm では、水溶性 S の割合がそれぞれ 99.0, 98.0, 89.5% となり、小さい粒径ほど水溶性 S の割合が高かった。

3.4 粒径別 APM 試料の酸分解実験

ICP-AES を用いて、酸分解実験と抽出実験による APM 試料中 S の定量値を比較した結果を Table 4 に示す。酸分解実験と抽出実験による S の定量値を比較すると、粒径が大きくなるにつれて酸分解実験による S の定量値は抽出液と残渣の和より低くなった。これは、酸分解過程では一部の酸化しやすい形態で存在する S が酸化され SO_2 として損失したと考えられる。しかし、抽出を行うことにより酸分解で散逸する S 化合物も一部が溶解されるために、抽出液と残渣の和による定量法の方がより損失が少なくなったと考えられた。また、大きな粒径の APM は、土壤粒子に起因した不溶性画分の S 割合が多いために抽出及び残渣の和と酸分解による定量値に、より大きな差が認められたと推察される。

大気粉塵標準物質の酸分解では S の損失がなかったが、

Table 5 Recovery of sulfur and metal obtained by acid digestion in the sulfur compounds

Sulfur compounds	Solubility ^{a)}	S recovery, %	Metal recovery, %
(NH ₄) ₂ SO ₄	70.6 ⁰	97.2	—
MgSO ₄ ·7H ₂ O	72.4 ⁰	97.9	105
CaSO ₄ ·2H ₂ O	0.298 ²⁰	98.4	105
CuSO ₄ ·5H ₂ O	24.3 ⁰	99.2	100
SrSO ₄	0.0113 ⁰	99.4	98.6
BaSO ₄	(1.15 × 10 ⁻⁴) ⁰	101	100
Sb ₂ S ₃	(1.75 × 10 ⁻⁴) ¹⁸	69.1	109
ZnS	(6.90 × 10 ⁻⁴) ¹⁸	82.2	101

a) Solubility is in 100 grams of water when temperature was superscript value.

実試料である粒径別 APM 試料の酸分解では 2~14% の S が損失したため, 粒径別 APM 試料中 S を定量するには, 抽出される S と残査を酸分解して求められる S の和から求める方法の方が適していると考えられる. 大気粉塵標準物質の酸分解で S の損失がなかったのは, 大気粉塵標準物質は製作段階で篩別し小さな粒径に統一しているため, 粒径の大きな土壤粒子による寄与が少なかったためであろう.

3.5 酸分解実験による S 化合物中 S の回収率

11 μm 以上の APM 試料 (自然起源の土壌が主) に対し, 残査を酸分解した時, S の損失が大きくなる原因を明らかにするため, (NH₄)₂SO₄, MgSO₄·7H₂O, CaSO₄·2H₂O, CuSO₄·5H₂O, SrSO₄, BaSO₄, Sb₂S₃, ZnS について酸分解実験を行い, Table 5 に S と金属元素の回収率を示した. (NH₄)₂SO₄, MgSO₄·7H₂O, CaSO₄·2H₂O, CuSO₄·5H₂O, SrSO₄, BaSO₄ の酸分解による S の回収率は, それぞれ 97.2, 97.9, 98.4, 99.2, 99.4, 101% となり Mg, Ca, Cu, Sr, Ba の回収率は, それぞれ 105, 105, 100, 98.6, 100% となった. これらの SO₄²⁻ の形態で存在する S 化合物は酸分解実験による損失はほとんどなかった. また, Sb₂S₃, ZnS の酸分解による Sb, Zn の回収率は 109, 101% となり, S の回収率は 69.1, 82.2% となった. Sb と Zn が回収されたことから, 溶解度の低い Sb₂S₃ と ZnS は酸分解によって完全に分解されたが, 硫化物 (S²⁻) の形態で存在する S は酸分解によって一部が酸化され SO₂ として揮発したと示唆される.

4 結 論

APM 試料中の S の全量分析として, 超音波で抽出される S と, 残査を酸分解して ICP-AES で定量した S の和から求める分析手法を開発した.

APM 試料中の S 濃度は, 粒径が小さくなるにつれて増加

した. APM 試料中の S は, すべての粒径において 90% 以上が水溶性であることが分かった. また, その水溶性の割合は粒径が小さくなるほど多くなり, 2 μm 以下の APM 試料中の S は 99% が水溶性であり, 2~11 μm では 98% 以上が水溶性であった. 更に, 2 μm 以下の APM 試料中 S の化学形態は主に (NH₄)₂SO₄ であった.

11 μm 以上の APM 試料で, 不溶性の残査は 10.5% であり, この不溶性の残査を酸分解した時, 14% が SO₂ として損失したとすると, 抽出される S と, 残査を酸分解して ICP-AES で定量した S の和は, 1.5% の誤差となる. これは ICP-AES の分析精度とほぼ等しい.

水溶性の SO₄²⁻ の形態で存在する S 化合物は, 酸分解実験による損失はほとんどないと示唆される. また, S²⁻ の形態で存在する S 化合物は, 酸分解によって酸化され SO₂ として揮発される可能性がある. しかし, 開発した分析手法では, 抽出操作の段階で S²⁻ の化合物の一部は溶解することにより, S の損失は少なくなると考えられる.

文 献

- 1) 公害防止の技術と法規編集委員会: “公害防止の技術と法規大気編”, p. 60-61 (2001).
- 2) 公害防止の技術と法規編集委員会: “公害防止の技術と法規大気編”, p. 56-68 (2002).
- 3) 環境省: 大気汚染状況について, available from <<http://www.env.go.jp/air/osen/index.html>>, (accessed 二酸化硫黄).
- 4) JIS K 0103, 排ガス中の硫黄化合物分析方法 (1995).
- 5) M. Lippmann, K. Ito: *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **358**, 2787 (2000).
- 6) Z. Xu, D. Yu, L. Jing, X. Xu: *Arch. Environ Health*, **55**, 115 (2000).
- 7) A. Calcabrini, S. Meschini, M. Marra, L. Falzano, M. Colone, B. D. Berardis, L. Paoletti, G. Arancia, F. Carla: *Environ. Res.*, **95**, 82 (2004).
- 8) G. Oberdoerster: *ACS Symp. Ser.*, **890**, 37 (2005).
- 9) 大田隆行: 臨床と薬物治療, **19**, 582 (2000).
- 10) 阿部庄作: 日本気管支研究会雑誌, **24**, 575 (2002).
- 11) K. Derya: *Neurotoxicol. Teratol.*, **25**, 587 (2003).
- 12) N. Furuta, A. Iijima, A. Kambe, K. Sakai, K. Sato: *J. Environ. Monit.*, **7**, 1155 (2005).
- 13) 中村 智: 大阪府環境情報センター所報, 第 21 号 (2000).
- 14) P. Smichowski, D. R. Gomez, L. E. Dawidowski, M. F. Gine, A. C. S. Bellato, S. L. Reich: *J. Environ. Monit.*, **6**, 284 (2004).
- 15) G. Gilli, D. Traversi, R. Rovere, C. Pignata, T. Schiliro: *Environ. Res.*, **103**, 1 (2007).
- 16) ASTM D 516-07, Standard Test Methods for Sulfate Ion in Water (1968).
- 17) National Institute of Standards and Technology: Certificate of Analysis, SRM 1648-Urban Particulate Matter (1998).
- 18) K. H. Wedepohl: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1217 (1995).

Determination of Sulfur in Size Classified Airborne Particulate Matter

Shunyu JIN¹, Miyuki KINOSHITA¹, Yoshinari SUZUKI¹ and Naoki FURUTA¹

¹Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University, 1-13-27, Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551

(Received 11 March 2009, Accepted 12 May 2009)

In this study we developed a new analytical method for the determination of sulfur (S) in size classified airborne particulate matter (APM) using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The total S concentration was determined by the sum of S in the water-extracted soluble fraction, and the acid digested insoluble residue. A precise analytical result of the S concentration in the APM standard reference material (NIST SRM-1648) could be achieved using this method. We adapted this method to size classified APM samples collected in Tokyo. S concentrations and its solubilities were increased along with decreasing the size of APM. From an analysis of ion chromatography (IC), it became clear that 99% of S in APM with diameter $< 2 \mu\text{m}$ was water soluble, and the chemical form was ammonium sulfate $\{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\}$.

Keywords : determination of sulfur ; airborne particulate matter ; inductively coupled plasma ; ICP-AES ; ammonium sulfate.