

ノート

イオンクロマトグラフによるジカルボン酸類測定方法の検討 および三重県北部地域における大気中浮遊粉じんの実態調査

西山 亨, 岩崎誠二, 寺本佳宏, 佐来栄治, 佐藤邦彦, 阪本晶子, 川合行洋

Study of Analytical Method for Dicarboxylic Acids by Ion Chromatography and Measurement of Dicarboxylic Acids in the Atmospheric Dust at the Northern Part of Mie Prefecture

Tooru NISHIYAMA, Seiji IWASAKI, Yoshihiro TERAMOTO, Eiji SARAI,
Kunihiko SATO, Akiko SAKAMOTO and Yukihiro KAWAI

近年, $PM_{2.5}$ の二次生成の指標として注目されている大気中有機化合物であるジカルボン酸類を, 通常業務 (大気立入検査, $PM_{2.5}$, 酸性雨等での陰イオン測定) において使用しているイオンクロマトグラフを用いて同時分析をする方法を検討した結果, シュウ酸およびマロン酸について, カラムおよび測定時間等を変更することなく, 溶離液条件を変更するだけで測定できることが明らかとなった. また, 有害大気汚染物質モニタリングを実施している 2 地点 (桑名, 鈴鹿) において, ハイボリウムエアサンプラーにより捕集した大気中浮遊粉じんを上記方法を用いて測定したところ, 地点による差異はあったものの, シュウ酸と一部の金属成分 (Cr, Ni, As, Be, Mn) や大部分のイオン成分 (NO_3 , SO_4 , NH_4 , K, Mg, Ca) と相関が高い結果となった. また, 後方流跡線解析を実施したところ, シュウ酸またはその原因物質が移流の影響を受けている可能性があった.

キーワード: 有機マーカ, ジカルボン酸類, シュウ酸, 後方流跡線解析, 微小粒子状物質, 二次生成

はじめに

微小粒子状物質 ($PM_{2.5}$) 低減対策のためには, 各種発生源の寄与割合を解析することが重要である. その発生源寄与解析を行うためには, 各種発生源の指標となる有機マーカの測定が有用であり, 特に, ジカルボン酸類が二次生成の指標として, レボグルコサンがバイオマス燃焼の指標として, 注目されている. 当研究所における環境大気中の $PM_{2.5}$ 等の粒子状物質測定については, 既にレボグルコサンなどについて報告してきた¹⁻¹²⁾が, 今回はジカルボン酸類に着目して, イオンクロマトグラフを用いる簡易でかつ, $PM_{2.5}$ の陰イ

オン成分と同時測定できる迅速な測定法を検討した. また, この方法を用いて, 有害大気汚染物質モニタリング調査でハイボリウムエアサンプラーにより捕集した大気粉じん中の含有量について測定したので報告する.

方法

1. 試薬等

- ・陰イオン混合標準液IV: 関東化学株式会社製イオンクロマトグラフィー用
- ・シュウ酸標準液: 関東科学株式会社製シュウ酸

- ナトリウム（試薬特級）より調製
- マロン酸標準液：和光純薬工業株式会社製マロン酸（和光特級）より調製
- コハク酸標準液：関東科学株式会社製コハク酸（特級）より調製
- 超純水：イオン交換水を日本ミリポア株式会社製 Milli-Q Advantage A10 により精製
- ろ紙：東京ダイレック株式会社製ポールフレックスファイバーフィルター TISSUQUARTZ 2500QAT-UP
- フィルター：DISMIC®ディスポーザブルメンブレンフィルターユニット 13HP045CN

2. 測定装置および分析条件

- イオンクロマトグラフ：ダイオネクス株式会社製 ICS-2000（図 1）
- ガードカラム：ダイオネクス株式会社製 IonPac AG20
- 分離カラム：ダイオネクス株式会社製 IonPac AS20（4×250mm，基材直径 7.5 μm）
- 流量：1mL/min
- カラム温度：35℃
- サプレッサ：ダイオネクス株式会社製 ASRS 300(リサイクルモード)
- 溶離液：水酸化カリウム溶液(ダイオネクス株式会社製溶離液ジェネレーター (ICS-3000) 使用)
- 溶離液濃度条件：通常業務では，溶離液濃度 10mM のアイソクラティックで約 20 分間測定を行い，その後の洗浄や追い出しを含めて 1 検体 30 分間で終了するように運用している。

上記条件の内，溶離液濃度条件以外を変更せずに 30 分以内で，陰イオンと同時にジカルボン酸類の測定可能な条件を検討した。

3. 目標値の設定

ジカルボン酸類の濃度 0.01-0.1mg/L において，



図 1 イオンクロマトグラフ (ICS-2000)

表 1 ジカルボン酸類測定のためのハイボリウムエアサンプラーによる試料採取地点の概要

地点番号	地点名	区分
①	桑名	三重県桑名庁舎屋上
②	鈴鹿	自動車排出ガス測定局

変動係数が 10%以下になるように目標値を設定した。

4. 試料採取方法および分析方法

1) サンプルング方法

ろ紙をハイボリウムエアサンプラーに装着し，毎月原則同じ期間に 2 地点で，大気試料を吸引流量約 1,000L/min で 24 時間吸引捕集した。

2) ろ紙

使用したろ紙は，サンプルング前後で湿度を 50%に設定したデシケーター内に 24 時間以上保存し，秤量後サンプルングおよび分析に使用した。速やかに分析できない場合は，秤量後冷凍保存 (-35℃) した。また，ろ紙に捕集された粒子を積算流量 (1 気圧，20℃) で除算したものを浮遊粉じん濃度とした。

3) サンプルング地点および期間

サンプルングは表 1，図 2 に示す地点で，有害大気汚染物質測定方法マニュアル¹³⁾ に従って行った。2014 年 4 月～2015 年 3 月に毎月 24 時間サンプルングを行った。調査日については表 2 に示したとおり，両地点共に 1 月を除いて同じ日とした。

4) 前処理 (抽出) 方法

サンプルングを行ったろ紙の 1/4 を細切後，50mL のスクリュウ蓋付きのプラスチック容器に入れ，超純水 50mL を加えて 30 分間超音波処理して対象物質を抽出した。この抽出液をフィルターでろ過したのち，電気伝導度が 10mS/m 付近になるように適宜希釈を行い，イオンクロマトグラフの試料とした。

5) 分析条件

前処理を行った分析溶液は，今回の検討結果で確立した溶離液濃度条件を用いて分析をした。

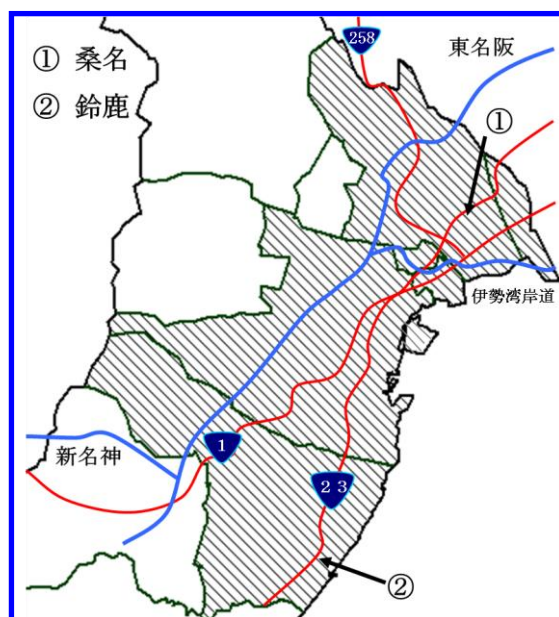


図 2 ジカルボン酸類測定のためのハイボリウムエアサンプラーによる試料採取地点図 (斜線部分は改正 NOx・PM 法適用地域)

表2 ジカルボン酸類測定のためのハイボリウムエアサンプラーによるサンプリング期間

サンプリング月	開始日	終了日
4月	2014年4月8日	～ 4月9日
5月	2014年5月13日	～ 5月14日
6月	2014年6月2日	～ 6月3日
7月	2014年7月9日	～ 7月10日
8月	2014年8月18日	～ 8月19日
9月	2014年9月9日	～ 9月10日
10月	2014年10月8日	～ 10月9日
11月	2014年11月4日	～ 11月5日
12月	2014年12月8日	～ 12月9日
1月 (桑名)	2015年1月21日	～ 1月22日
1月 (鈴鹿)	2015年1月13日	～ 1月14日
2月	2015年2月3日	～ 2月4日
3月	2015年3月2日	～ 3月3日

調査結果および考察

1. ジカルボン酸類測定方法の検討結果

通常業務、特に PM_{2.5} 中の陰イオン成分を測定する場合の分析方法は、既法の夾雑物にモノカルボン酸等があっても完全分離できるように検討した方法^{14,15)}、すなわち溶離液濃度条件は、0→20min (KOH:10mM)、20→29min (KOH:35mM)、29→30min (KOH:10mM)、を用いた(図3)。その条件下でジカルボン酸類(シュウ酸、マロン酸、コハク酸)を測定したイオンクロマトグラムを図4に示す。本図に示すように、通常業務の方法では、ジカルボン酸類は夾雑物と分離できず、測定はできないことが判明した。種々検討した結果、溶離液濃度条件を 0→20min (KOH:10mM)、20→29min (KOH:10→35mM)、29→30min (KOH:10mM) とすると(図5)、シュウ酸(コハク酸を含む)とマロン酸を分離できることが分かった。この条件下でジカルボン酸類(シュウ酸、マロン酸、コハク酸)を測定したイオンクロマトグラムを図6に示す。この溶離液濃度条件ではシュウ酸(コハク酸を含む)とマロン酸を分離し、かつそれらのジカルボン酸類と狭雑物とを分離・定量することができた。しかし、シュウ酸とコハク酸は分離ができなかった。PM_{2.5}中のジカルボン酸類の大部分はシュウ酸であるといわれている¹⁶⁻²⁰⁾ことから、この測定条件であっても、大気環境中に存在するシュウ酸およびマロン酸は測定できると考えられる。次に陰イオン混合標準液と混合して、ジカルボン酸類と陰イオンが同時測定できるかを検討した。その結果、この溶離液濃度条件で問題な

くジカルボン酸類が測定できることが分かった(図7)。次に、シュウ酸の検量線を図8に、マロン酸の検量線を図9に示した。また、変動係数について図10に示した。検量線は直線性があり、変動係数も小さく、シュウ酸、マロン酸ともにこの測定条件で定量できると考えられた。

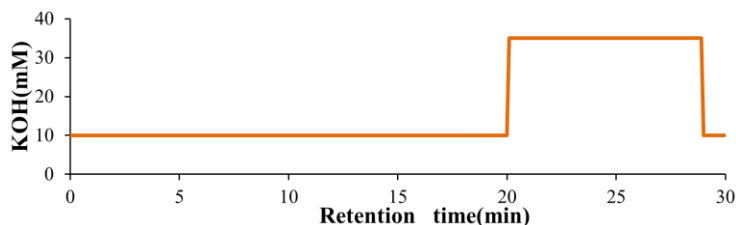


図3 通常業務における溶離液濃度条件

(溶離液濃度条件：0→20min (KOH:10mM)、20→29min (KOH:35mM)、29→30min (KOH:10mM))

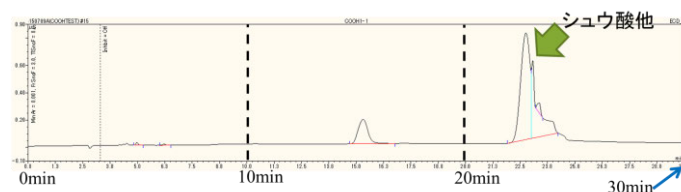


図4 ジカルボン酸類のイオンクロマトグラム

(溶離液濃度条件：0→20min (KOH:10mM)、20→29min (KOH:35mM)、29→30min (KOH:10mM))

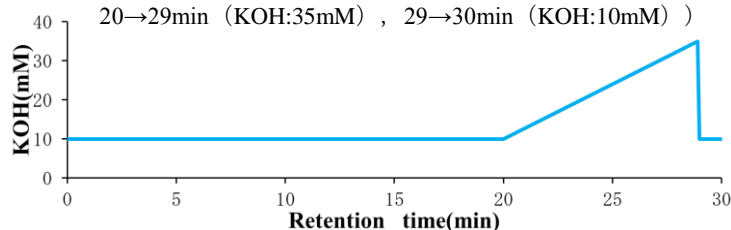


図5 ジカルボン酸類分離検討後の溶離液濃度条件

(溶離液濃度条件：0→20min (KOH:10mM)、20→29min (KOH:10→35mM)、29→30min (KOH:10mM))

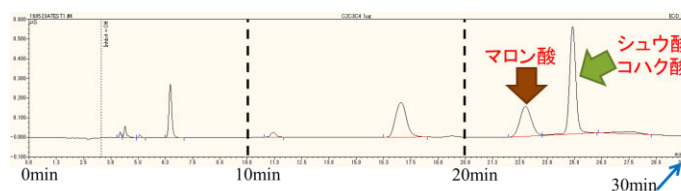


図6 ジカルボン酸類のイオンクロマトグラム

(溶離液濃度条件：0→20min (KOH:10mM)、20→29min (KOH:10→35mM)、29→30min (KOH:10mM))

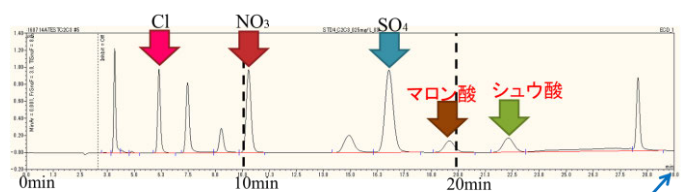


図7 陰イオン混合標準とジカルボン酸類のイオンクロマトグラム

(溶離液濃度条件：0→20min (KOH:10mM)、20→29min (KOH:10→35mM)、29→30min (KOH:10mM))

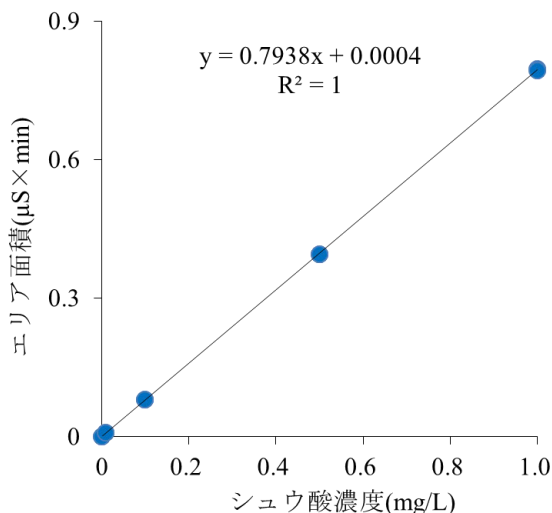


図8 シュウ酸の検量線

(溶離液濃度条件：0→20min (KOH:10mM) ,
20→29min (KOH:10→35mM) , 29→30min (KOH:10mM))

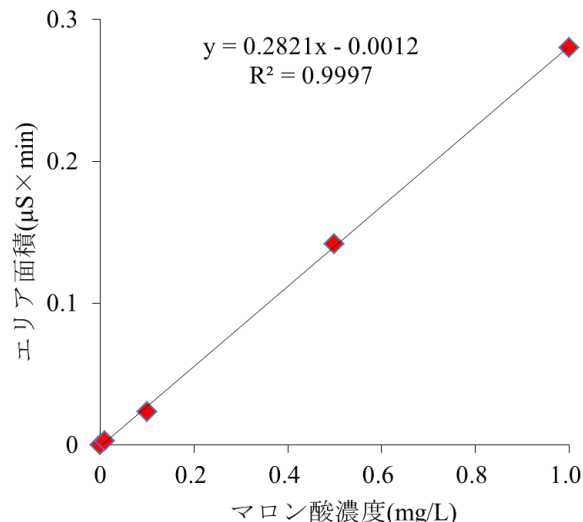


図9 マロン酸の検量線

(溶離液濃度条件：0→20min (KOH:10mM) ,
20→29min (KOH:10→35mM) , 29→30min (KOH:10mM))

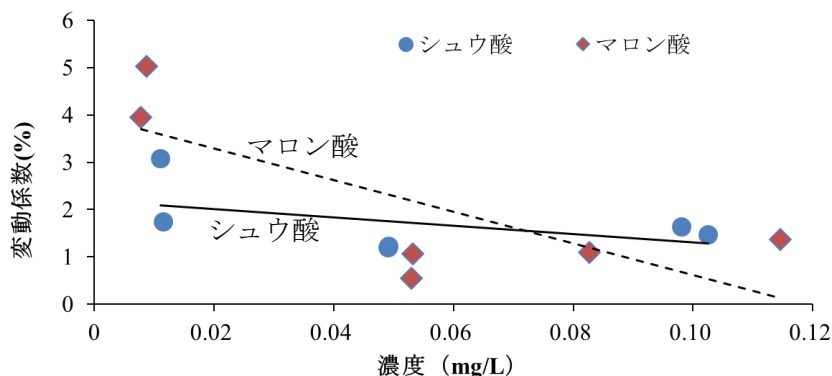


図10 シュウ酸とマロン酸の濃度と変動係数の関係 (各点：n=5)

2. 三重県北部における実態調査

2014年度のハイボリウムエアサンプラーによって採取されたシュウ酸濃度を図11に、粉じん濃度を図12に示した。シュウ酸濃度は桑名では0.026-0.271 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、鈴鹿では0.006-0.245 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の間で推移し、両地点間での相関は低かった。次に粉じん濃度との相関をみると、桑名より鈴鹿の方が相関が高く相関係数が0.7以上あった。図13に鈴鹿でのシュウ酸濃度と粉じん濃度との散布図を示した。

粉じん中に占めるシュウ酸の割合は、桑名では0.17-1.12%の間で推移して年平均は0.38%、鈴鹿では0.02-0.41%の間で推移して年平均は0.24%であった(図14)。また、有害大気汚染物質モニタリングで測定している優先取組物質や同時に測定した陰イオン、陽イオン成分との相関関係を調べたところ、桑名・鈴鹿とも相関係数が0.7以上あったのは、硝酸イオン、カリウムイオン、カル

シウムイオンであった。例として図15に両地点でのシュウ酸濃度とカリウムイオン濃度との散布図、図16に両地点でのシュウ酸濃度とカルシウムイオン濃度との散布図を示した。桑名のみ相関係数が0.7以上あったのは、硫酸イオン、アンモニウムイオン、マグネシウムイオンであった。鈴鹿のみ相関係数が0.7以上あったのは、クロムおよびその化合物のみであったが、鈴鹿ではHg以外の他の金属成分(Ni, As, Be, Mn)とも相関が高く、相関係数が0.591-0.684であった。表3にシュウ酸と優先取組物質の内ハイボリウムエアサンプラー捕集分およびイオン成分との相関係数を示す。両地点のシュウ酸の濃度の平均が最も高濃度であった4月の測定日に後方流跡線解析²¹⁾を行ったところ、両地点とも流跡線が中国東北部および朝鮮半島上空を通過しており、シュウ酸またはその原因物質が移流の影響を受けている可能性があった。(図17, 18)

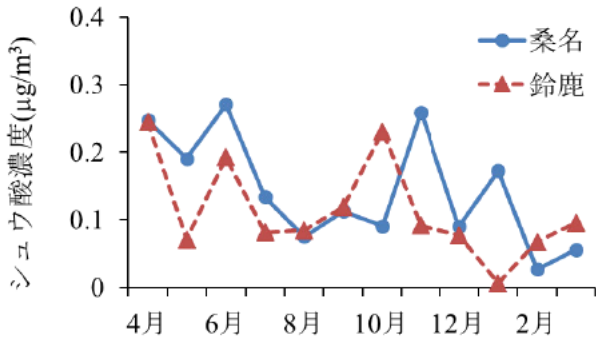


図 11 シュウ酸濃度の経月変化(2014年度)

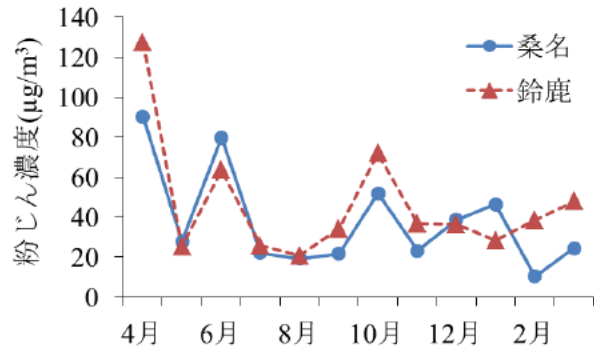


図 12 粉じん濃度の経月変化(2014年度)

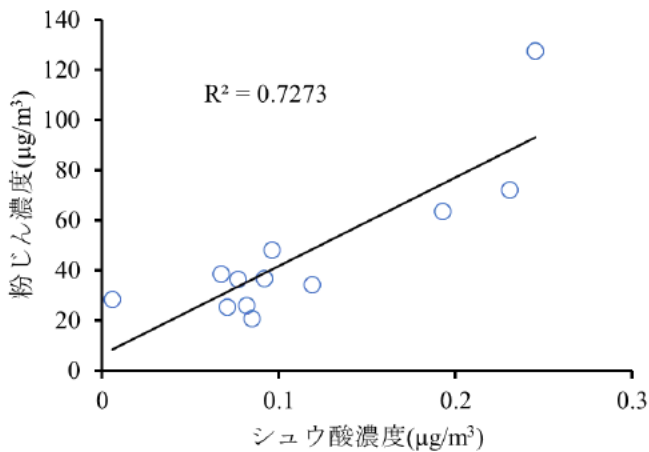


図 13 シュウ酸濃度と粉じん濃度の相関(鈴鹿)

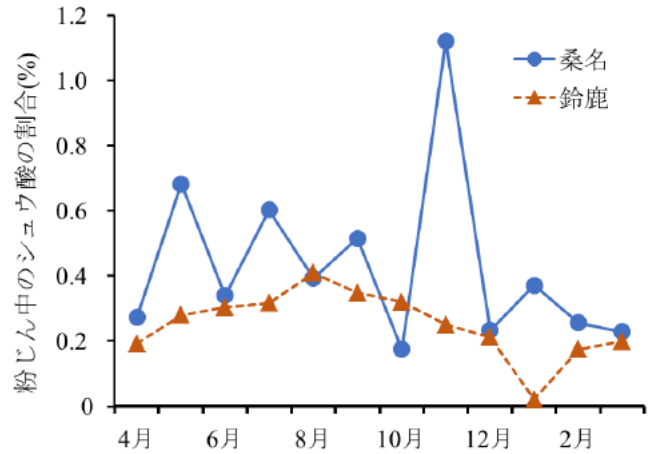


図 14 粉じん量に対するシュウ酸の割合の経月変化

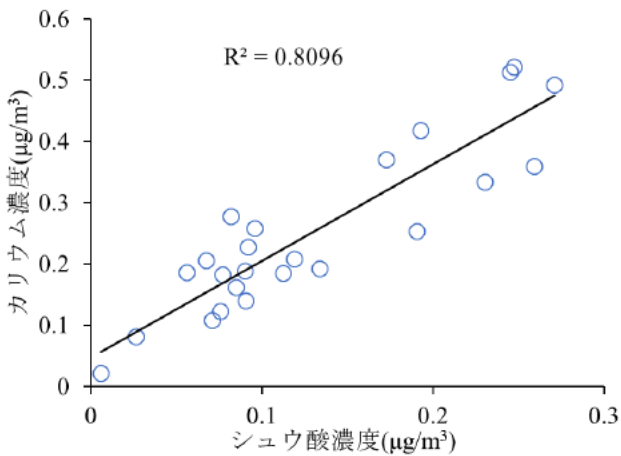


図 15 シュウ酸濃度とカリウム濃度の相関

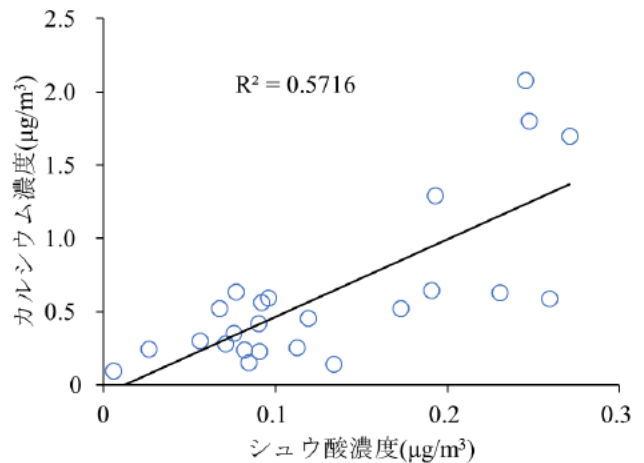


図 16 シュウ酸濃度とカルシウム濃度の相関

表 3 シュウ酸とイオン成分および金属成分の相関係数(ハイボリウムエアサンプラー捕集分, n=12)

	Cr	Ni	As	Be	BaP	Mn	Cl	NO ₃	SO ₄	Na	NH ₄	K	Mg	Ca
桑名	0.204	0.067	0.489	0.631	0.101	0.630	0.046	0.809	0.715	0.461	0.760	0.914	0.841	0.767
鈴鹿	0.767	0.682	0.591	0.663	-0.109	0.684	-0.013	0.776	0.664	0.333	0.685	0.903	0.564	0.793

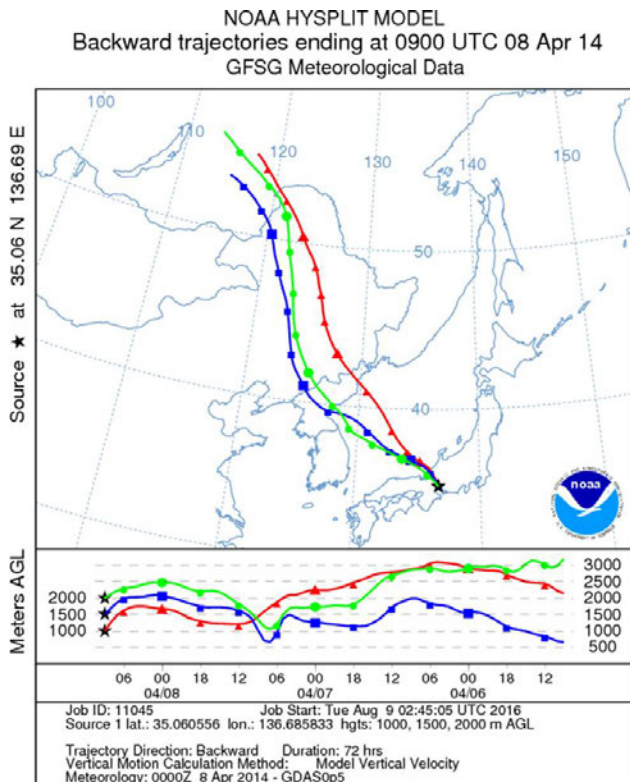


図 17 4月の測定日の後方流跡線解析(桑名)

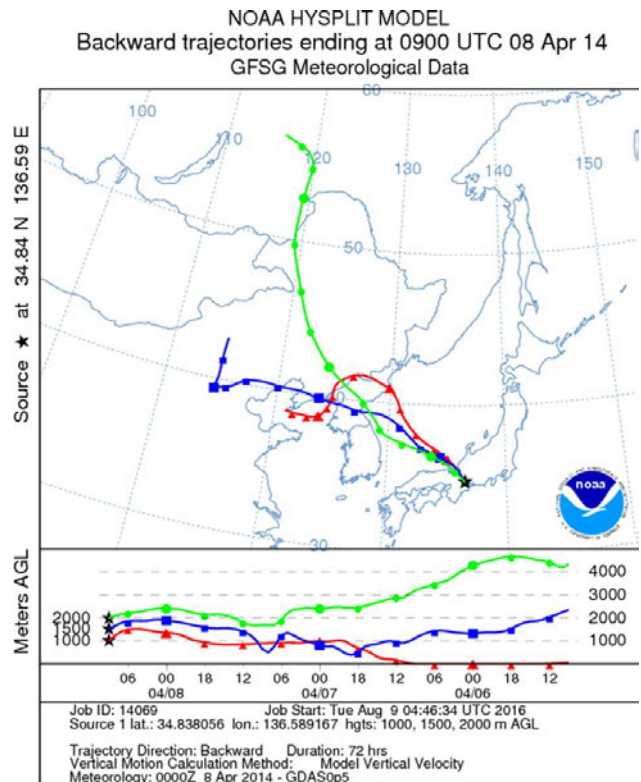


図 18 4月の測定日の後方流跡線解析(鈴鹿)

まとめ

通常業務で使用する陰イオン測定方法をほとんど変更せずに PM_{2.5} 中のジカルボン酸類を測定できる方法の開発を試み、溶離液濃度条件のみを変更することで、ジカルボン酸類の測定方法を確立した。また、その確立した方法を用いて、2014年度の三重県北部における改正自動車 NO_x・PM法の適用地域でシュウ酸濃度の測定を行った。その結果、以下のことがわかった。

PM_{2.5} 中のイオン成分を測定するイオンクロマトグラフを用いてシュウ酸、マロン酸、コハク酸について測定方法を検討したところ、シュウ酸とマロン酸については、カラムや測定時間等の測定条件を変更することなく、溶離液濃度条件のみの変更で測定できる方法を確立した。

三重県北部地域の有害大気汚染物質モニタリングを実施している2地点(桑名、鈴鹿)において、ハイボリウムエアサンプラーにより捕集した大気粉じんをこの方法を用いて測定したところ、地点による差異はあったものの、シュウ酸と一部の金属成分(Cr, Ni, As, Be, Mn)や殆どのイオン成分(NO₃, SO₄, NH₄, K, Mg, Ca)との相関が高いことが分かった。

測定地点でのシュウ酸の平均濃度が高い時に後方流跡線解析を実施すると、気塊が満州、華北地方、朝鮮半島を通過してきており、シュウ酸またはその原因物質が移流の影響を受けている可能性があった。

今後は、PM_{2.5} 中のジカルボン酸類について測定をして報告する予定である。

文献

- 1) 西山 亨, 佐来栄治: 黄砂飛来時の多環芳香族炭化水素類について(大気中粒子状物質の総合的研究—黄砂の広域的分布について—), 三重県保健環境研究所年報, No.10, 48-54(2008).
- 2) 佐来栄治, 塚田 進, 西山 亨, 小山善丸: 浮遊粒状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について(1) —フィルタからの抽出について—, 三重県保健環境研究所年報, No.10, 62-68(2008).
- 3) 佐来栄治, 小山善丸, 西山 亨, 塚田 進: 浮遊粒状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について(2) —微小粒子からの多環芳香族炭化水素類の抽出について—, 三重県保健

- 環境研究所年報, No.11, 74-82(2009).
- 4) 佐来栄治, 小山善丸, 西山 亨, 吉岡 理 : 浮遊粒状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について(3), 三重県保健環境研究所年報, No.12, 63-71(2010).
 - 5) 佐来栄治, 小山善丸, 西山 亨, 吉岡 理 : 浮遊粒状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について(4), 三重県保健環境研究所年報, No.13, 60-68(2011).
 - 6) 佐来栄治, 吉岡 理 : 浮遊粒状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について(5) - 黄砂飛来時の状況について -, 三重県保健環境研究所年報, No.14, 67-74(2012).
 - 7) 西山 亨, 佐来栄治 : 黄砂飛来時の PAHs 成分について, 第 22 回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部「支部研究会」, 演題 No.16(2008).
 - 8) 佐来栄治, 西山 亨, 塚田 進 : 浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類(PAHs) について, 第 50 回大気環境学会年会要旨集, p.502(2009).
 - 9) 佐来栄治, 小山善丸, 西山 亨, 塚田 進, 大熊和行 : 浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について, 第 19 回環境科学討論会講演要旨集, p.94-95(2010).
 - 10) 佐来栄治, 西山 亨, 寺本佳宏 : 浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について(II), 第 52 回大気環境学会年会講演要旨集, p.454(2011).
 - 11) 佐来栄治, 寺本佳宏, 高士昇吾, 西木美紗子, 西山 亨, 吉岡 理, 西中隆道 : 三重県における PM_{2.5} 中の内容成分について - レボグルコサンおよび多環芳香族炭化水素の調査結果 -, 第 54 回大気環境学会年会講演要旨集, p.380(2013).
 - 12) 佐来栄治, 寺本佳宏, 高士昇吾, 西木美紗子, 岩崎誠二, 秋永克三, 西中隆道 : PM_{2.5} 中の多環芳香族炭化水素の測定について, 第 55 回大気環境学会年会講演要旨集, p.263(2014).
 - 13) <http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/>
 - 14) 棚瀬敦史, 小山善丸, 西山 亨 : 環境汚染物質測定技術の改良に関する研究 - 大気ばい煙発生施設等の有害物質分析 -, 三重県保健環境研究所年報, No.11, 104-107(2009).
 - 15) 西山 亨, 寺本佳宏, 棚瀬敦史, 小山善丸, 吉岡 理 : 環境汚染物質測定技術の改良に関する研究(第 2 報) - 大気ばい煙発生施設等の有害物質分析 -, 三重県保健環境研究所年報, No.13, 69-75(2009).
 - 16) 熊谷貴美代 : 関東内陸における大気エアロゾル中の有機指標成分の挙動, 第 39 回酸性雨問題研究会シンポジウム講演要旨集, p10-13(2013).
 - 17) Kumagai, K., Iijima, A., Shimoda, M., Saitoh, Y., Kozawa, K., Hagino, H., Sakamoto, K. : Determination of dicarboxylic acids and levoglucosan in fine particles in the Kanto plain, Japan, for source apportionment of organic aerosols. *Aerosol and Air Quality Research*, **10**, 282-291 (2010).
 - 18) 河村公隆 : 大気中に存在する有機エアロゾルの組成分布と変質, *地球化学*, **40**, 65-82(2006).
 - 19) Richard Sempéré and Kimitaka Kawamura : Trans-hemispheric contribution of C₂-C₁₀ α,ω-dicarboxylic acids, and related polar compounds to water-soluble organic carbon in the western Pacific aerosols in relation to photochemical oxidation reactions. *Global Biogeochemical Cycles* **17**(2), 1069, doi:10.1029/2002GB001980(2003).
 - 20) K.F.Ho, R.-J.Huang, K.Kawamura, E.Tachibana, S.C.Lee, S.S.H.Ho, T.Zhu, and L.Tian : Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, α-dicarbonyls, fatty acids and benzoic in PM_{2.5} aerosol collected during CAREBeijin-2007: an effect of traffic restriction on air quality. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **15**, 3111-3123(2015).
 - 21) NOAA: <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>