

報 文

2015年冬季の徳島市における水溶性酸性ガス及び PM_{2.5}に含まれる陰イオンのオンライン分析

富安 直弥¹, 並川 誠¹, 田中 秀治^{1,2}, 竹内 政樹^{*1,2}

大気中の水溶性酸性ガス及びPM_{2.5}に含まれる陰イオン濃度を高い時間分解能で同時観測可能なオンライン分析システムを構築した。本分析システムは、主に自作の平行式ウェットデニューダーと疎水性フィルターを装着したミストチャンバー、及び陰イオン分析用のイオンクロマトグラフ1台で構成され、酸性ガスとPM_{2.5}中陰イオンのデータを1時間にそれぞれ二つずつ出力する。本分析システムを2015年冬季の徳島市の大気分析に適用したところ、観測期間の97.9%で有益なデータを得ることができた。酸性ガス濃度の平均値 ($n=844$) は、それぞれ HCl: $4.85 \pm 3.08 \text{ nmol m}^{-3}$, HONO: $22.19 \pm 18.47 \text{ nmol m}^{-3}$, HNO₃: $9.54 \pm 2.52 \text{ nmol m}^{-3}$, SO₂: $101.57 \pm 71.99 \text{ nmol m}^{-3}$ であり、SO₂が高濃度に存在していた。一方、PM_{2.5}に含まれる陰イオンの平均値 ($n=844$) は、それぞれ Cl⁻: $3.78 \pm 6.48 \text{ nmol m}^{-3}$, NO₂⁻: $3.37 \pm 1.99 \text{ nmol m}^{-3}$, NO₃⁻: $25.16 \pm 31.49 \text{ nmol m}^{-3}$, SO₄²⁻: $92.61 \pm 55.33 \text{ nmol m}^{-3}$ であり、これら陰イオンの総濃度の9割以上をSO₄²⁻とNO₃⁻が占めていた。観測期間中の同時刻のデータを平均化して、観測成分の日内変動を調べたところ、いくつかの酸性ガスで特徴的な挙動が明らかとなった。HCl濃度は気温の変動と類似していたが、そこには2時間のタイムラグが存在した。HONO濃度は午前9時頃と深夜0時頃にピークを有する二山型の変動がみられ、その挙動はNO₂濃度の変動と類似していた。また、観測データを後方流跡線解析と対応させることにより、中国大陸から排出された高濃度のSO₂が徳島に流入している可能性が示唆された。

1 緒 言

大気中には粒子状物質と呼ばれる微小な物質が浮遊しており、粒子径によって大気中における挙動やヒトに与える影響が大きく異なる。空気力学径10 μmの粒子を100%除去する分級装置を通過した粒子状物質は浮遊粒子状物質 (suspended particle matter, SPM)、空気力学径10 μmの粒子を50%除去する分級装置を通過した粒子はPM₁₀、空気力学径2.5 μmの粒子を50%除去する分級装置を通過した粒子はPM_{2.5}と定義され¹⁾、近年、特にPM_{2.5}による健康被害が懸念されている。PM_{2.5}はSPMやPM₁₀よりも粒子径が小さいため、気道に深く入り込み、肺のガス交換領域まで浸透する。高感受性者 (呼吸器系や循環器系の疾患がある者、小児、高齢者等) がPM_{2.5}に暴露されることで、何らかの健康被害を生じることが確認されている²⁾³⁾。さらに、PM_{2.5}はヒトや動物の健康に悪影響を与えるだけでなく、太陽光を吸収・散乱することによりヘイズを引き起こし、視界の悪化を招く⁴⁾。このような背景により、我が国

では2009年に、PM_{2.5}の1年平均値が15 μg m⁻³以下、かつ、1日平均値が35 μg m⁻³以下という環境基準が設定された⁵⁾。しかし、平成24年度の環境基準の達成状況は、一般環境測定局 (一般局) で43.3%、自動車排出ガス測定局 (自排局) で33.3%、平成25年度では、7,8月に光化学スモッグが多く発生し、大気中で二次的にPM_{2.5}が多く生成された影響もあって、一般局で16.1%、自排局で13.3%となっており、達成率は低い状況にある⁶⁾。PM_{2.5}に含まれる成分は地域や季節、気象条件等によって変化するが、主に、元素状炭素、有機炭素、SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺の5成分でPM_{2.5}質量濃度の7から8割を占めている^{6)~8)}。

一方、大気中の酸性ガスによる環境汚染や生物の健康への影響も懸念されている。水溶性酸性ガスは、酸性雨や土壌や湖沼の酸性化を引き起こす⁹⁾だけでなく、さらにヒトの鼻粘膜に対する刺激症状、呼吸器系の炎症等を引き起こし、気管支炎や肺気腫などの原因となる¹⁰⁾。さらに、水溶性酸性ガスは、PM_{2.5}の前駆物質としても重要な役割を果たし、気象条件等によりガス状物質からPM_{2.5}へ、あるいは逆の相変化が短時間で起こる¹¹⁾。したがって、自然環境及びヒトを含めた生物に悪影響を与える水溶性酸性ガス及びPM_{2.5}の実態を解明するためには、両者を同時に長時間分解観測することが望ましい。

* E-mail: masaki.takeuchi@tokushima-u.ac.jp

¹ 徳島大学薬学部: 770-8505 徳島県徳島市庄町 1-78-1

² 徳島大学大学院医歯薬学研究所: 770-8505 徳島県徳島市庄町 1-78-1

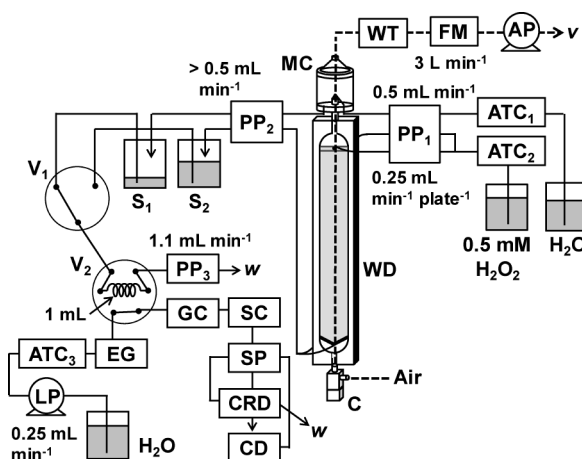


Fig. 1 Instrument schematic of a water-soluble acid gas/ $PM_{2.5}$ monitor

AP, air pump; FM, flow meter; WT, water trap; MC, mist chamber; WD, parallel-plate wet denuder; C, cyclone; ATC₁ - ATC₃, anion trap column; PP₁ - PP₃, peristaltic pump; V₁, 3-port valve; V₂, 6-port valve; LP, liquid pump; EG, eluent (KOH) generator; GC, guard column; SC, separation column; SP, suppressor; CRD, carbonate removal device; CD, conductivity detector; S₁ and S₂, sample bottle; *v*, vent; *w*, waste.

著者らは、これまでに水溶性ガスの連続捕集器としてパラレル式ウエットデニューダー¹²⁾、粒子状物質の連続捕集器として疎水性フィルターを装着したミストチャンバー¹³⁾を製作し、大気及び室内汚染物質のオンライン分析を行ってきた^{14)~17)}。本研究では、ウエットデニューダー及びミストチャンバーをイオンクロマトグラフと組み合わせ、一つの検出器で水溶性酸性ガス (HCl, HONO, HNO₃, SO₂) とそれらに対応する $PM_{2.5}$ (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) の濃度を30分間隔で同時測定可能なシステムを構築した。本報では、本システムを2015年冬季の徳島市の大気分析に適用し、システムの性能評価及び大気汚染物質の挙動について検討した結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

塩化ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムは、関東化学より購入した特級試薬、過酸化水素は三菱瓦斯化学製のものを、さらなる精製を行わずに用いた。水は逆浸透水をザルトリウス製アリウム611DI型超純水製造装置により精製したものをを用いた。

2.2 オンライン分析システム

Fig. 1に、水溶性酸性ガス及び $PM_{2.5}$ に含まれる陰イオン分析システムの概略図を示す。この分析システムは、主に自作のウエットデニューダー及びミストチャンバーと、

サーモフィッシャーサイエンティフィック製の ICS-2100 イオンクロマトグラフ (EGC III 水酸化カリウム溶離液ジェネレーターカートリッジ, IonPac AG20 2-mm ガードカラム, IonPac AS20 2-mm 分離カラム, ASRS300 2-mm 陰イオン電解再生サブレッサー, CRD200 2-mm 炭酸除去デバイス, クロメレオン 6.8 クロマトグラフィーデータシステム, いずれもダイオネクス製, 溶離液: 13 mM KOH, 溶離液流量: 0.25 mL min⁻¹, サブレッサー: リサイクルモード) で構成される。大気サンプルは真空ポンプ (バクトロニクス製, DP-40V) を用いて吸引し、その流量はフローメーター (コフロック製, RK1710) により制御 (3 L min⁻¹) した。フローメーターの前段には、水分トラップとして、フィルター (ボルストーン製, 9900-05-BK) が接続されている。吸引された大気は、サイクロン (URG 製, URG-2000-30EQ) を通過することで、 $PM_{2.5}$ よりも粒子径の大きな粒子状物質が取り除かれる。続いて、拡散係数の大きな水溶性ガスのみがウエットデニューダーで捕集される。ガス捕集液には 0.5 mM H₂O₂ 溶液を用いた。これは、ガス捕集液に捕集された SO₂ を H₂O₂ で酸化させ、SO₄²⁻ として定量するためである。一方、拡散係数の小さな $PM_{2.5}$ は、ウエットデニューダーを通過し、後段のミストチャンバーで捕集される。 $PM_{2.5}$ の捕集液には純水を用いた。両捕集液とも陰イオントラップカラム (ダイオネクス製, ATC3 9-mm) で不純物を除去し、ペリスタポンプ (レイニン製, RP-1) を用いて各捕集器に送液した (ウエットデニューダー: 0.25 mL min⁻¹ plate⁻¹, ミストチャンバー: 0.5 mL min⁻¹)。 $PM_{2.5}$ と水溶性ガスを捕集した溶液は、それぞれのポリプロピレン製のサンプルボトル (グライナーバイオワン製, CELLSTAR, 50 mL) に送液され (>0.5 mL min⁻¹)、一時的に保存される。サンプルボトルに保存された試料の一方は、3方バルブを通過し、6方バルブに装備されたサンプルループ (1 mL) に送られ (1.1 mL min⁻¹)、イオンクロマトグラフに導入される。ここで、3方バルブは15分ごとに切り替わり、6方バルブは、3方バルブが切り替わってから10分後にインジェクションポジション、15分後にロードポジションに切り替わる。したがって、一方の試料がイオンクロマトグラフで分析されているとき、他方の試料はサンプルボトルに保存され続ける。本分析システムは、各バルブの切り替えにより、水溶性酸性ガスと $PM_{2.5}$ に含まれる陰イオンを1台のイオンクロマトグラフで測定しており、それぞれのデータを1時間に2データずつ出力する。

2.3 観測期間, 観測地点, 観測成分

大気中の水溶性酸性ガス及び $PM_{2.5}$ に含まれる陰イオンの観測は、2015年2月12日から3月2日までの約3週間、徳島県徳島市の西部に位置する徳島大学蔵本キャンパス (34°04'N, 134°30'E) で行った。薬学部教育研究棟4階の北

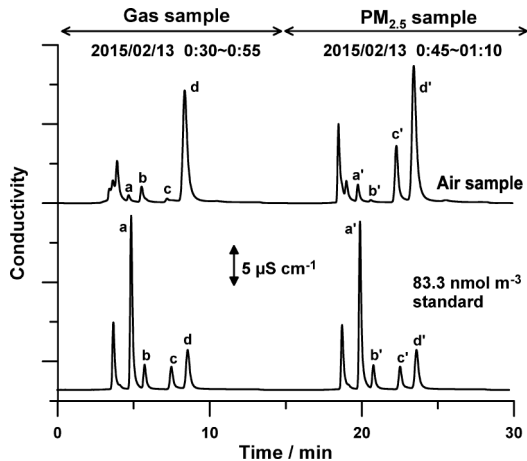


Fig. 2 Typical instrument outputs for a 30 min cycle, sampled February 13, 2015 and 83.3 nmol m⁻³ standard (liquid-phase calibration)

a, HCl; b, HONO; c, HNO₃; d, SO₂; a', Cl⁻; b', NO₂⁻; c', NO₃⁻; d', SO₄²⁻.

側の窓 (地上高 12 m) から大気を吸引し, オンライン分析システムを用いて酸性ガス成分 (HCl, HONO, HNO₃, SO₂) と PM_{2.5} に含まれる陰イオン成分 (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) を連続測定した. 観測地点の南方には眉山 (標高 290 m) がそびえ, 東へ 8 km ほどいくと紀伊水道が存在する. また, 観測地点の北側には国道 192 号線が東西に延びており, この幹線道路の 24 時間自動車類交通量は平日が約 34700 台, 休日が約 27100 台である¹⁸⁾.

2・4 気象解析データ

徳島市の気温, 湿度及び日照時間は気象庁の 1 時間値のデータ¹⁹⁾を, 日の出・日の入時刻は国立天文台のデータ²⁰⁾を用いた. また, 徳島市における NO_x 濃度は, 徳島県が速報値として発表している大気汚染物質の大気汚染監視情報の 1 時間値のデータ²¹⁾を使用した. 後方流跡線解析では, アメリカ海洋大気庁 (National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA) の Air Research Laboratory (ARL) が提供している HYSPLIT Model²²⁾を用いた. 徳島大学薬学部教育研究棟の上空 100 m を起点とし, 1 時間ごとに 72 時間さかのぼって, 空気塊の移動軌跡を計算した.

3 結果と考察

3・1 オンライン分析システム

大気観測を開始する前に, 濃度既知の Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 混合溶液をオンライン分析システムに導入し, 水溶性酸性ガスと PM_{2.5} に含まれる陰イオンの検量線を作成した. いずれの検量線においても, 決定係数 (r²) は 0.999 以上と良好な値が得られた. 検量線の傾き及び検量線用ブランク液で測定した 10σ 値を用いて定量下限 (LOQ) を算出

Table 1 Concentrations of water-soluble acidic gases and anions in PM_{2.5} sampled from February 12 to March 2, 2015 in Tokushima, n = 844

	Ave. ^{a)} ± S.D. ^{b)}	Med. ^{c)}	Min. ^{d)}	Max. ^{e)}
HCl	4.85 ± 3.08	4.36	< LOQ ^{f)}	16.48
HONO	22.19 ± 18.47	16.13	< LOQ ^{f)}	164.42
HNO ₃	9.54 ± 2.52	9.39	< LOQ ^{f)}	23.87
SO ₂	101.57 ± 71.99	93.36	< LOQ ^{f)}	303.62
Cl ⁻	3.78 ± 6.48	2.09	< LOQ ^{f)}	64.53
NO ₂ ⁻	3.37 ± 1.99	2.75	< LOQ ^{f)}	12.06
NO ₃ ⁻	25.16 ± 31.49	14.48	< LOQ ^{f)}	310.01
SO ₄ ²⁻	92.61 ± 55.33	92.39	< LOQ ^{f)}	429.39

All units are in nmol m⁻³. a) average, b) standard deviation, c) median, d) minimum, e) maximum, f) below limit of quantitation.

したところ, 大気換算濃度で HCl: 0.78 nmol m⁻³, HONO: 0.14 nmol m⁻³, HNO₃: 0.04 nmol m⁻³, SO₂: 1.23 nmol m⁻³, Cl⁻: 0.73 nmol m⁻³, NO₂⁻: 0.13 nmol m⁻³, NO₃⁻: 0.04 nmol m⁻³, SO₄²⁻: 1.14 nmol m⁻³ となった.

Fig. 2 に, 検量線作成用の標準液及び実際に大気を分析したときのクロマトグラムを示す. クロマトグラムには, 30 分を 1 サイクルとして, 前半に水溶性酸性ガス, 後半に PM_{2.5} に含まれる陰イオンの観測データが現れる. いずれの目的成分も 15 分の分析窓で完全に分離されている. なお, HCl と Cl⁻ ピークの前に出現したピークは弱酸等と思われるが, 同定には至っていない. 観測期間中に得られた試料のうち, HCl は 7.4 %, Cl⁻ は 26.3 % が LOQ を下回ったが, その他の目的成分は 97.1 % 以上が LOQ 以上であった. 捕集液の流量に対する大気吸引流量の割合 (3 L min⁻¹/0.5 mL min⁻¹) をさらに大きくすることで LOQ が改善し, 定量可能な試料数が増加すると思われる. また, 観測期間中に, ミストチャンバーに装着する疎水性フィルター (ミリポア製, Fluoropore Membrane Filter 0.45 μm FH) の交換を 1 回 (2 月 16 日 12:00 ~ 17:00), イオンクロマトグラムの溶離液に使用する純水の補充を 2 回 (2 月 17 日 16:00, 21 日 16:30) 行った. これらの操作直後の観測データは信頼性に欠けるとと思われるため, 2 月 16 日 12:00 ~ 18:00, 17 日 16:00 ~ 17:00, 21 日 16:30 ~ 17:30 の各期間は“データなし”とした. その他の期間は問題なくデータを取得できたことから, 本研究で構築したオンライン分析システムは, 全観測期間の 97.9 % (データ数: 844 サイクル) をメンテナンスフリーで稼働したことになる.

3・2 濃度レベル

Table 1 に, 2015 年 2 月 12 日から 3 月 2 日までに観測された水溶性酸性ガスと PM_{2.5} に含まれる陰イオン濃度の平均値, 中央値, 最小値及び最大値を示す. なお, LOQ を下回ったデータは 0 nmol m⁻³ として各濃度を算出した. 水溶

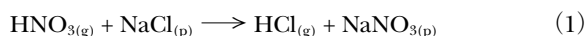
Table 2 Correlation between the concentrations of water-soluble acidic gases and anions in PM_{2.5}

	HCl	HONO	HNO ₃	SO ₂	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
HONO	0.098						
HNO ₃	0.590	0.221					
SO ₂	0.460	0.091	0.223				
Cl ⁻	0.104	0.055	0.094	0.168			
NO ₂ ⁻	0.097	0.579	0.104	-0.041	0.118		
NO ₃ ⁻	0.303	0.148	0.120	0.384	0.537	0.385	
SO ₄ ²⁻	0.358	0.097	0.106	0.536	0.453	0.223	0.680

Correlation coefficients above 0.5 are shown in bold.

性酸性ガスの平均濃度は SO₂ > HONO > HNO₃ > HCl の順に高く、これらの平均濃度は、徳島市で2012年冬季に酸性ガス自動モニタにより測定された値 (HCl: 2.47 ± 3.29 nmol m⁻³, HONO: 22.55 ± 19.14 nmol m⁻³, HNO₃: 7.30 ± 6.51 nmol m⁻³, SO₂: 79.76 ± 49.63 nmol m⁻³)¹⁶⁾と同レベルであった。一方、PM_{2.5}に含まれる陰イオンの平均濃度は、SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > NO₂⁻ の順に高く、SO₄²⁻ と NO₃⁻ は全陰イオン濃度の9割以上を占めていた。また、このような傾向は、他の観測地点で報告されているもの⁸⁾²³⁾²⁴⁾と同様であった。

目的成分濃度の相関分析を行ったところ (Table 2)、主に人為起源である NO₃⁻ と SO₄²⁻ 間の相関係数 (*r*) が 0.680 と最も高い値を示した。次に高い相関を示した成分は HNO₃ と HCl 間 (*r* = 0.590) であり、これらの酸性ガスに対応する PM_{2.5} 中の NO₃⁻ と Cl⁻ 間でも高い相関関係 (*r* = 0.537) が認められた。これは、式(1)²⁵⁾に示すように、大気中の HNO₃ が NaCl と反応して HCl と NaNO₃ を生成したためと思われる (式(1)の添字 *g* と *p* は、それぞれガス態、粒子態であることを表す)。



また、2011年夏季に徳島市で観測された HNO₃ と HCl 間の相関係数は 0.874 と報告されている¹⁶⁾。本研究で得られた冬季の HNO₃ と HCl 間の相関係数は 2011年夏季よりも低くなっているが、これは式(1)の生成反応は気温依存性が高く、気温の高い夏季に反応がより促進されたためと思われる。その他の成分では、HONO と NO₂⁻ 間 (*r* = 0.579)、SO₂ と SO₄²⁻ 間 (*r* = 0.536) で相関係数 0.5 以上の正の相関が認められた。これはガス態から PM_{2.5} へ、または PM_{2.5} からガス態へとその存在形態を短時間で変化させながら各成分濃度の増減が生じたためと思われる。

3・3 日内変動

観測期間中の同時刻のデータを平均化して、目的成分の日内変動について検討した。Fig. 3 に、目的成分濃度及び

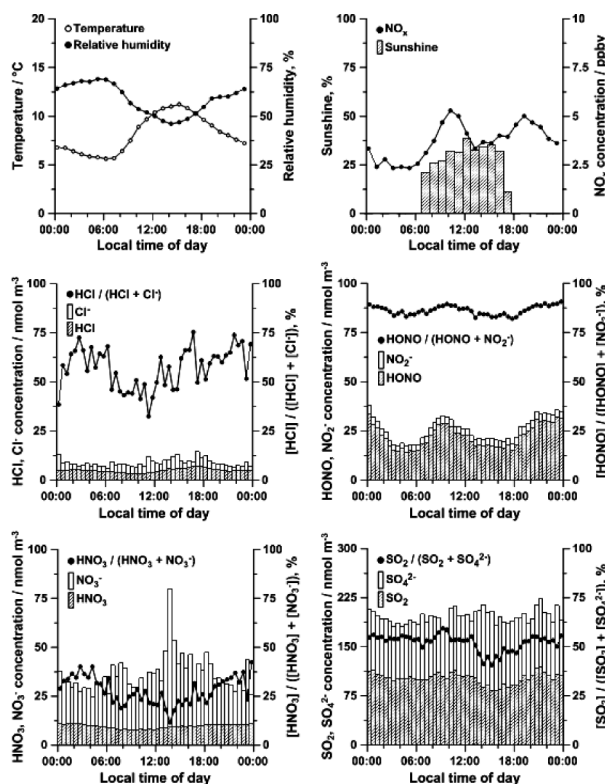


Fig. 3 Circadian variations of average water-soluble acidic gases concentration, anions concentration in PM_{2.5}, abundance ratio of gaseous compound, and meteorological data during winter (February 12 – March 2 in 2015) in Tokushima

The average times of sunrise and sunset were 6:40 and 17:50, respectively.

目的成分がガス態として存在している割合、すなわち酸性ガス濃度を全濃度 (酸性ガスと PM_{2.5} 中陰イオンの合計濃度) で除した値 (%) の日内変動を示す。参考として、気温、湿度、NO_x 濃度及び日照時間の日内変動 (1 時間値) も Fig. 3 に示している。

HCl 濃度は、気温の変動と類似していたが、24 時間の最低濃度と最高濃度を示した時刻 (9 時と 17 時) は、気温の最低値と最高値を示した時刻からそれぞれ約 2 時間遅れていた。そこで、2 時間のタイムラグを補正して HCl 濃度と気温の相関分析を行ったところ、補正前 (*r* = 0.557) よりも高い相関 (*r* = 0.835) が認められた。一方、Cl⁻ 濃度は、短時間で大きく変動していたが、周期的な日内変動はみられなかった。全 Cl (HCl + Cl⁻) のうち、ガス態として存在している割合の平均値は 57.1 % であり、存在割合は 32.5 ~ 75.4 % の範囲で大きく変動していた。

HONO 濃度は、9 時と 0 時にピークを有する二山型の変動がみられた。大気中 HONO の発生源は解明されていないが、式(2) 及び式(3) で示した NO₂ と H₂O の表面不均一反応による二次生成が HONO の主な生成過程として受

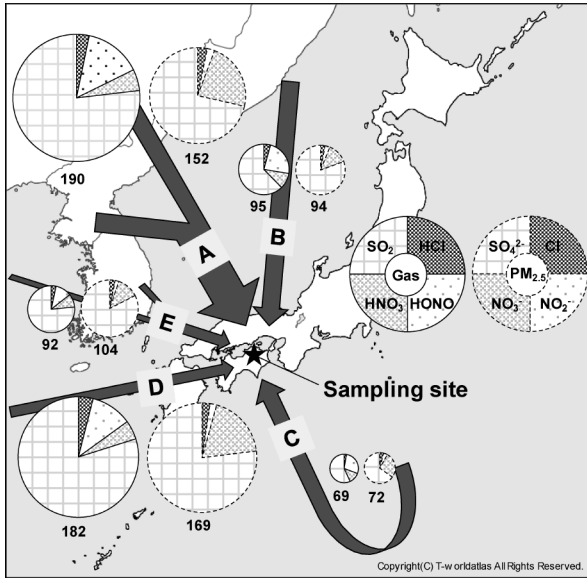
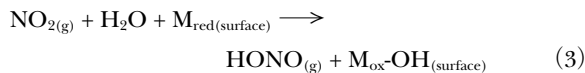


Fig. 4 Average concentrations of water-soluble acidic gases and anions in PM_{2.5} classified according to the pattern of air parcel trajectory

Arrow A, via northeastern China and northern part of the Korean Peninsula; B, Russia; C, the Pacific; D, southern China; E, southern part of the Korean Peninsula and northern China. The line width of the arrows shows the relative frequency of total air parcel trajectory. The numerical values below the circular graphs show the sum of the concentrations of water-soluble acidic gases (HCl, HONO, HNO₃, SO₂) or anions in PM_{2.5} (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻). The size of circular graphs is proportional to the numerical values.

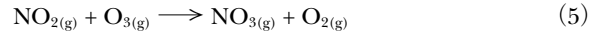
け入れられている (式(3)の M_{red} と M_{ox} は、それぞれ還元型と酸化型のメディエーターを表す)^{26)~28)}.



著者らの観測地点で得られた HONO の挙動は、観測地点から東へ約 4 km 離れた徳島保健所で測定された NO₂ の濃度変動と類似していることから、式(2)と式(3)で示した二次生成の寄与は大きいと思われる。NO₂⁻ 濃度の変動は HONO 濃度と類似しており、両濃度間で高い相関 (r = 0.666) が認められた。また、NO₂⁻ として存在している割合は低く、全 NO₂ (HONO + NO₂⁻) のうち、82.0~90.7% (平均値: 86.3%) が HONO として存在していた。

大気中の HNO₃ は NO₂ の酸化により二次生成する²⁵⁾²⁹⁾。日中は、式(4)の NO₂ と OH ラジカルの気相反応により生成し、OH ラジカル濃度の低い夜間は、式(5)~式(7)で示した湿潤表面や粒子状物質表面上で生じる N₂O₅ の不均

一反応が HNO₃ の主な生成過程となる。



本観測地点で得られた HNO₃ の挙動は、NO₂ の濃度変動と類似すると思われたが、HNO₃ は 7 時頃から 12 時頃までは低濃度、18 時頃から 2 時頃までは高濃度で推移し、NO₂ とは異なる挙動を示した。式(4)に示すように、日中の HNO₃ の生成には光化学反応により生成する OH ラジカル³⁰⁾も重要となる。本観測期間は冬季であり、日射量が十分でなかったため、日中に HNO₃ 濃度が上昇しなかった可能性がある。一方、NO₃⁻ 濃度は、周期的な日内変動を示さず、Cl⁻ と同様に短時間で大きく変動していた。NO₃⁻ 濃度と Cl⁻ 濃度の相関が比較的高かった (r = 0.520) ことから、式(1)の反応が進んでいたと思われる。また、大気中 NO₃⁻ の大部分は HNO₃ の粒子化により生じる³¹⁾。全 NO₃ (HNO₃ + NO₃⁻) のうち、HNO₃ として存在している割合は 11.6~42.4% (平均値: 28.0%) と低いことから、大気中で二次生成した HNO₃ のほとんどが粒子化され、NO₃⁻ として存在していたことになる。

SO₂ と SO₄²⁻ の両成分濃度は、明瞭な日内変動を示さなかった。このことは、これらの成分がローカルに放出あるいは生成されただけでなく、長距離輸送によって流入した可能性を示唆している。全 SO₄ (SO₂ + SO₄²⁻) のうち、SO₂ として存在している割合は 40.7~59.4% (平均値: 52.2%) であった。また、24 時間における存在割合の変動係数は、半揮発性成分の HCl (18.2%), HNO₃ (24.8%) に比べて小さく 8.1% であった。

3.4 後方流跡線解析

観測地点に流入した気塊を後方流跡線解析したところ、気塊 A: 中国北東部と朝鮮半島北部を經由 (頻度 36.6%), B: ロシアを經由 (24.5%), C: 太平洋を經由 (16.1%), D: 中国南部を經由 (13.5%), E: 朝鮮半島南部と中国北部を經由 (9.3%) の五つに大別することができた。季節風の影響により中国大陸からの気塊が多く、全体の約 6 割を占めていた。24 時間内に気塊の流入方向が大きく変化した日が 8 日間あったが、本研究では 30 分ごとに観測データが得られているため、これらの日においても観測データを気塊の流入方向ごとに分類することが可能であった。

Fig. 4 に、上記 5 方向の気塊ごとに目的成分濃度を平均化した結果を示す。酸性ガス及び PM_{2.5} 中陰イオンの総濃度は、いずれも気塊 A と気塊 D で高く、気塊 C で低くなった。気塊 C は太平洋から流入しているため、大陸からの越

Table 3 Ratios of SO₂ to total acid gas concentrations, SO₄²⁻ to total anion concentrations, and SO₄²⁻ to SO₂ concentration

Air parcel	[SO ₂]/ Σ[acid gas] ^{a)} , %	[SO ₄ ²⁻]/ Σ[anion] ^{b)} , %	[SO ₄ ²⁻]/ [SO ₂]
A	76.9	71.4	0.74
B	62.3	80.6	1.28
C	56.9	65.1	1.19
D	79.9	76.9	0.89
E	76.5	82.5	1.22

a) [HCl] + [HONO] + [HNO₃] + [SO₂], b) [Cl⁻] + [NO₂⁻] + [NO₃⁻] + [SO₄²⁻].

境汚染の影響はほとんど受けていないと思われる。そこで、日内変動の解析結果より、長距離輸送の可能性が示唆された SO₂ 及び SO₄²⁻ の挙動を、気塊 C と比較しながら検討することにした。Table 3 に、全酸性ガス濃度に対する SO₂ 濃度の割合、全陰イオン濃度に対する SO₄²⁻ 濃度の割合及び SO₂ 濃度に対する SO₄²⁻ 濃度の比を気塊ごとに示す。SO₂ 濃度の占める割合は、酸性ガスの総濃度が高い気塊 A と D で高く、気塊 C で最も低くなった。近年の中国では、30 ppbv (=1227 nmol m⁻³, 25 °C, 101.325 kPa) を超えるような SO₂ 高濃度領域が冬季に広がっていることから³²⁾、気塊 A と D には越境汚染による SO₂ が含まれていた可能性がある。大気中の SO₄²⁻ は、SO₂ と同様に石炭・石油などの化石燃料の燃焼により生成する³¹⁾³³⁾。さらに、大気中における SO₂ の気相酸化や SO₂ と粒子との反応により二次生成する³¹⁾。そのため、SO₂ の場合と同様に、全陰イオン濃度に対する SO₄²⁻ 濃度の占める割合も気塊 A と D で高く、気塊 C で最も低くなると思われた。しかし、実際には気塊 E > B > D > A > C の順に高くなった。SO₄²⁻ の二次生成には、OH ラジカルが重要であるが、冬季は夏季に比べて OH ラジカル濃度が低いため、冬季は SO₂ から SO₄²⁻ への変換が制限される³²⁾。また、SO₂ 濃度に対する SO₄²⁻ 濃度の比は気塊 A と D で低くなっている。したがって、中国大陸で放出された SO₂ が極めて高濃度であったため、気塊 A と D は他の気塊に比べて SO₂ から SO₄²⁻ への酸化率が低くなり、結果として、全陰イオン濃度に対する SO₄²⁻ 濃度の占める割合は、気塊 A と D で高くならなかったと思われる。

4 結 言

本研究では、大気中の水溶性酸性ガス (HCl, HONO, HNO₃, SO₂) とそれらに対応する PM_{2.5} (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) 濃度を同時測定可能なシステムを構築した。本システムを 2015 年冬季の徳島市における大気分析に適用したところ、HCl と Cl⁻ については、LOQ 以下のデータが比較的多く存在したが、その他の成分 (HONO, HNO₃, SO₂,

NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) では 97.1 % 以上が LOQ 以上であった。観測期間中に PM_{2.5} 捕集器で用いる疎水性フィルターの交換及びイオンクロマトグラフ用溶離液の補充を行う必要があったが、観測期間の約 98 % をメンテナンスフリーで稼働させることができた。また、本分析システムは 30 分間隔でデータが得られるため、大気汚染物質の日内変動を詳細に検討することが可能であった。さらに、得られたデータを後方流跡線解析と対応させることにより、高濃度の SO₂ が中国大陸から流入している可能性が示唆された。近年、九州や日本海に面した地域への越境汚染が懸念されているが、徳島においても越境汚染の影響を受けている可能性が高いと思われる。

謝 辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 (課題番号 26340006) 及び徳島大学特別経費 (多機能性人工エキソソーム (iTEX) 医薬品化実践を通じた操業人育成事業) の補助により行われました。

文 献

- 1) 藤田慎一, 三浦和彦, 大河内博, 速水 洋, 松田和秀, 櫻井達也: “越境大気汚染の物理と化学”, p. 103 (2014), (成山堂).
- 2) K. Katanoda, T. Sobue, H. Satoh, K. Tajima, T. Suzuki, H. Nakatsuka, T. Takezaki, T. Nakayama, H. Nitta, K. Tanabe, S. Tominaga: *J. Epidemiol.*, **21**, 132 (2011).
- 3) N. L. Mills, H. Törnqvist, M. C. Gonzalez, E. Vink, S. D. Robinson, S. Söderberg, N. A. Boon, K. Donaldson, T. Sandström, A. Blomberg, D. E. Newby: *New Engl. J. Med.*, **357**, 1075 (2007).
- 4) H. Du, L. Kong, T. Cheng, J. Chen, J. Du, L. Li, X. Xia, C. Leng, G. Huang: *Atmos. Environ.*, **45**, 5131 (2011).
- 5) 環境省: 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に関する情報, available from <<http://www.env.go.jp/air/osen/pm/info.html#STANDARD>> (accessed 2016-5-18).
- 6) 環境省: 大気汚染状況, available from <http://www.env.go.jp/air/osen/jokyo_h25/Full.pdf>, (accessed 2016-3-28).
- 7) 中野かおり: 立法と調査, **345**, 141 (2013).
- 8) 山神真紀子, 大原利真, 中島寛則, 池盛文数, 久恒邦裕, 大場和生: 大気環境学会誌, **46**, 139 (2011).
- 9) 環境庁地球環境部監修: “地球環境の行方 酸性雨”, (1997), (中央法規).
- 10) D. L. Jarvis, B. P. Leaderer, S. Chinn, P. G. Burney: *Thorax*, **60**, 474 (2005).
- 11) 日本化学会編: “季刊化学総説 No.10, 大気の化学”, p. 125 (1990), (学会出版センター).
- 12) C. B. Boring, R. Al-Horr, Z. Genfa, P. K. Dasgupta, M. W. Martin, W. F. Smith: *Anal. Chem.*, **74**, 1256 (2002).
- 13) R. Al-Horr, G. Samanta, P. K. Dasgupta: *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5711 (2003).
- 14) M. Takeuchi, H. Tsunoda, H. Tanaka, Y. Shiramizu: *Anal. Sci.*, **27**, 805 (2011).
- 15) K. Toda, S. Yunoki, A. Yanaga, M. Takeuchi, S.

- Ohira, P. K. Dasgupta : *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 6636 (2014).
- 16) M. Takeuchi, Y. Miyazaki, H. Tsunoda, H. Tanaka : *Anal. Sci.*, **29**, 165 (2013).
- 17) M. Takeuchi, K. Yoshioka, Y. Toyama, A. Kagami, H. Tanaka : *Talanta*, **97**, 527 (2012).
- 18) 国土交通省四国地方整備局徳島河川国道事務所 : 道路資料館, available from <<http://www.skr.mlit.go.jp/tokushima/road/a/census/data/1056.htm>>, (accessed 2016-3-28).
- 19) 国土交通省気象庁 : 各種データ・資料, 過去の気象データ検索, 徳島, available from <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php?prec_no=71&block_no=47895&year=2015&month=2&day=&view=>>, (accessed 2016-3-1).
- 20) 国立天文台天文情報センター暦計算室 : 各地のこよみ, 徳島 (徳島県), Tokushimaのこよみ, available from <<http://eco.mtk.nao.ac.jp/koyomi/dni/2015/hdni37151.html>>, (accessed 2016-3-1).
- 21) 徳島県 : 大気汚染物質の大気汚染監視情報, 項目別日報, NO_x (窒素酸化物), available from <<http://www.tokushima-hokancenter.jp/taiki/pc/report2/>>, (accessed 2015-2-18, 2015-2-25, 2015-3-4).
- 22) Air Resources Laboratory : HYSPLIT Model, available from <<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>>, (accessed 2016-3-1).
- 23) 浅野 比, 長谷川貴司, 白石幸英 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **64**, 775 (2015).
- 24) M. Takeuchi, H. Okochi, M. Igawa : *Atmos. Environ.*, **38**, 4701 (2004).
- 25) B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts Jr. : “*Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*”, p. 8, 273 (1999), (Academic Press, San Diego).
- 26) J. Kleffmann : *Chem. Phys. Chem.*, **8**, 1137 (2007).
- 27) B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts Jr. : “*Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*”, p. 284 (1999), (Academic Press, San Diego).
- 28) 野口 泉, 林健太郎, 加藤拓紀, 山口高志, 秋山雅行, 大塚英幸, 酒井茂克, 高木健太郎, 深澤達矢, 柴田英昭, 藤沼康実, 三枝信子, 下鳥 稔, 遠藤朋美, 家合浩明, 松田和秀, 角皆 潤, 原 宏 : 大気環境学会誌, **45**, 153 (2010).
- 29) A. N. Kitto, R. M. Harrison : *Atmos. Environ.*, **26**, 235 (1992).
- 30) B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts Jr. : “*Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*”, p. 179 (1999), (Academic Press, San Diego).
- 31) 日本化学会編 : “季刊化学総説 No.10, 大気の化学”, p. 130 (1990), (学会出版センター).
- 32) 板橋秀一, 速水 洋 : 大気環境学会誌, **50**, 138 (2015).
- 33) D. G. Streets, S. T. Waldhoff : *Atmos. Environ.*, **34**, 363, (2000).

Online Analysis of Water-soluble Acidic Gases and Anions in PM_{2.5} at Tokushima City in Winter of 2015

Naoya TOMIYASU¹, Makoto NAMIKAWA¹, Hideji TANAKA^{1,2} and Masaki TAKEUCHI^{*1,2}

* E-mail : masaki.takeuchi@tokushima-u.ac.jp

¹ Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokushima University, 1-78-1, Shomachi, Tokushima-shi, Tokushima 770-8505

² Institute of Biomedical Sciences, Tokushima University Graduate School, 1-78-1, Shomachi, Tokushima-shi, Tokushima 770-8505

(Received April 12, 2016; Accepted June 8, 2016)

This paper describes a simultaneous analytical system used for atmospheric water-soluble acidic gases and anions in PM_{2.5}. The analytical system, consisting mainly of a parallel-plate wet denuder, mist chamber-hydrophobic filter based particle collector, and ion chromatograph provides automatically two acidic gas and two PM_{2.5} data with in one hour. We applied the system to the continuous measurement of air pollutants at Tokushima, Japan in the winter of 2015, and obtained meaningful data in 97.9 % of the sampling period. The average acidic gas concentration and anion concentration in the PM_{2.5} were, respectively, 4.85 ± 3.08 nmol m⁻³ for HCl, 22.19 ± 18.47 nmol m⁻³ for HONO, 9.54 ± 2.52 nmol m⁻³ for HNO₃, 101.57 ± 71.99 nmol m⁻³ for SO₂, 3.78 ± 6.48 nmol m⁻³ for Cl⁻, 3.37 ± 1.99 nmol m⁻³ for NO₂⁻, 25.16 ± 31.49 nmol m⁻³ for NO₃⁻, and 92.61 ± 55.33 nmol m⁻³ for SO₄²⁻. Characteristic diurnal patterns were observed in several gases. The concentration of HCl fluctuated with changes in the temperature with a 2-hour time-lag. The concentration of HONO peaked in the morning and middle of the night, and its behavior showed a similar pattern of NO₂ concentration. Backward trajectory analysis suggested that a high concentration of SO₂ that was emitted from China was transported to the sampling site, Tokushima, Japan.

Keywords: online analysis; acidic gas; PM_{2.5}; anion; Tokushima.