

アナリティカルレポート

富士山南東麓における水溶性酸性ガス及び 粒子状物質に含まれる陰イオンのオンライン観測

竹内 政樹^{*1}, 並川 誠², 岡本 和将², 小田 達也², 田中 遥²,
大河内 博³, 戸田 敬⁴, 三浦 和彦⁵, 田中 秀治¹

1 緒 言

大気中に存在する水溶性ガスは、鼻粘膜に対する刺激症状、呼吸器系の炎症等を引き起こす¹⁾。一方、大気中には粒子状物質も浮遊しており、粒子径が小さなものは気道に深く入り込み、肺のガス交換領域まで浸透する²⁾。大気汚染ガス/粒子状物質は、気象条件などにより短時間で平衡状態が変化する³⁾。したがって、これら汚染物質の生活環境及び人体への影響を把握するためには、両者を高い時間分解能で分別捕集・分析することが望ましい。

一般的な水溶性ガス及び粒子状物質の捕集法として、フィルターバック法がある。この捕集法は簡易的であるため広く使用されているが、時間分解能が低く、サンプリング中のアーティファクトも懸念される^{4)~6)}。また、サンプリングから目的成分の抽出、ろ過、分析までをオフラインで行うため、これらの過程におけるコンタミネーションの危険もある。一方、水溶性ガス及び粒子状物質の連続捕集器をイオンクロマトグラフなどの分析装置と組み合わせることで、オンラインの分析システムが構築可能である。オンラインにすることで時間分解能が高くなるとともに、より正確な観測結果が期待できる。

著者らは、これまでに水溶性ガスの連続捕集器としてウエットデニューダー⁷⁾⁸⁾を製作し、イオンクロマトグラフと組み合わせることで、大気⁸⁾⁹⁾、あるいはクリーンルーム雰囲気¹⁰⁾¹¹⁾における水溶性ガス成分の高時間分解観測を行ってきた。さらに、大気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¹²⁾¹³⁾をウエットデニューダーと併用することで、大気中水溶性ガス/粒子

状物質の同時観測を行った^{14)~16)}。本報では、2018年夏季に富士山南東麓太郎坊(標高1284 m)で行われた大気分析キャンペーンにおいて、水溶性酸性ガスとして塩化水素(HCl)、亜硝酸(HONO)、硝酸(HNO₃)及び二酸化硫黄(SO₂)、粒子状物質に含まれる陰イオンとして塩化物イオン(Cl⁻)、亜硝酸イオン(NO₂⁻)、硝酸イオン(NO₃⁻)及び硫酸イオン(SO₄²⁻)のオンライン観測により得られた結果を報告する。太郎坊は山間部としてはアクセスが容易であり、直接的な大気汚染の影響が少ないバックグラウンド大気の実態把握に適した観測地点である。

2 実 験

2.1 試薬・標準ガス

塩化ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム二水和物及びリン酸水素二ナトリウム十二水和物は、関東化学より購入した特級試薬、亜硫酸ナトリウムは半井化学製、過酸化水素水(H₂O₂)は三菱瓦斯化学製のものを用いた。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用いた。SO₂の標準ガスは、既報¹⁰⁾と同様の方法を用いて発生させ、窒素発生装置(AT-5NP-CB, Air-Tech)により発生させた窒素で希釈して用いた。

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粒子状物質に含まれる陰イオンのオンライン分析に用いたシステムの概略図を示す。ガス及び粒子状物質の捕集には、それぞれ自作のウエットデニューダー⁷⁾⁸⁾とミストチャンバー¹²⁾¹³⁾を用いた。大気サンプルは真空ポンプ(DP-40V, Vacutronics)とマスフローコントローラー(Kofloc, 8500)を用いて、3.0 L min⁻¹で吸引するように制御した。マスフローコントローラーの前段には、水分トラップとして、フィルター(9900-05-BK, Balston)が接続されている。分析システムに吸引された大気サンプルは、拡散係数の大きな水溶性ガス成分のみがウエットデニューダーの壁面を流れる捕集液に捕集される。

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

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

² 徳島大学薬学部薬学科: 770-8505 徳島県徳島市庄町1-78-1

³ 早稲田大学理工学術院創造理工学部環境資源工学科: 169-0072 東京都新宿区大久保3-4-1

⁴ 熊本大学大学院先端科学研究部基礎科学部門: 860-8555 熊本県熊本市中央区黒髪2-39-1

⁵ 東京理科大学理学部第一部物理学科: 162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3

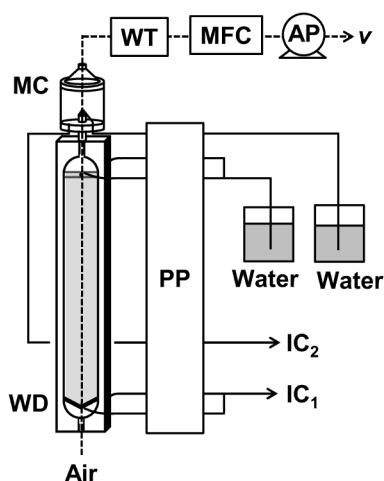


Fig. 1 Instrument schematic of a water-soluble acidic gas and particulate anion monitor

WD, wet denuder; MC, mist chamber; WT, water trap; MFC, mass flow controller; AP, air pump; PP, peristaltic pump; IC₁ & IC₂, ion chromatograph; *v*, vent.

一方、拡散係数の小さな粒子状物質はウエットデニューダーを通過後に、ミストチャンバー内部のミストあるいは疎水性フィルター上に捕集される。捕集液はいずれの捕集器においても純水を用い、ペリスタポンプ (RP-1, Rainin) で送液した (ウエットデニューダー: $0.25 \text{ mL min}^{-1} \text{ plate}^{-1}$, ミストチャンバー: 0.45 mL min^{-1})。水溶性ガスと粒子状物質を捕集した溶液は、それぞれのイオンクロマトグラフ (ICS-2000, Dionex; ICS-2100, Thermo Fisher Scientific) の6方バルブに装備された陰イオン濃縮カラム (Ion Pac UTAC-LP2, Thermo Fisher Scientific) に送液される。その後、6方バルブがインジェクトポジションに切り替わり、濃縮カラムに保持された目的成分 (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) は、溶離液発生装置 (EGC III KOH, Dionex) で生成した溶離液 (5 mM KOH , 0.25 mL min^{-1}) により溶離され、下流のガードカラム (IonPac AG20 2-mm, Dionex), 分離カラム (IonPac AS20 2-mm, Dionex), 電解再生サブレッサー (ASRS300 2-mm, Dionex), 炭酸除去デバイス (CRD200 2-mm, Dionex) 及び電導度検出器を流れながら分離・検出される。

2.3 富士山南東麓における大気観測

大気中酸性ガス及び粒子状物質に含まれる陰イオンの観測は、2018年7月19日から7月21日まで、富士山南東麓に位置する御殿場口太郎坊 (標高 1284 m, 35.33N, 138.81E) で行った。観測地点の近くには御殿場口に至る道路があるが、周囲は森林に覆われており、自動車排ガスなどの直接的な影響はない。太郎坊の木造倉庫内に自動分析システムを設置し、倉庫のドアから大気を吸引した。水溶

性酸性ガス、粒子状物質に含まれる陰イオンともに時間分解能を30分として連続観測を行った。観測地点の気温、相対湿度は、複合気象センサー (WXT520, Visala) を用いて測定した。観測地点における日の出・日の入時刻は国立天文台のデータ¹⁷⁾を用いた。また、観測地点に流入する気塊の後方流跡線解析は、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 Model¹⁸⁾を用いた。御殿場口太郎坊 (1284 m) を起点とし、1時間ごとに72時間遡って、空気塊の移動軌跡を計算した。

3 結果と考察

3.1 水溶性酸性ガスの捕集効率

これまでの、ウエットデニューダーによる水溶性酸性ガスの捕集液として $0.5 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ を用いてきた^{8)~10)11)14)}。一方、今回の観測では純水を使用するため、純水によるガス捕集効率を調べた。テストガスとして約 50 nmol m^{-3} の SO_2 を用いた。 $0.5 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ による SO_2 の捕集効率はほぼ 100% ¹⁰⁾であるため、捕集液を純水にした場合と $0.5 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ にした場合に検出される SO_4^{2-} の濃度比 ($R_{w/\text{H}_2\text{O}_2}$) より、純水による SO_2 の捕集効率を評価した。 SO_2 のサンプリング流量 $3.0, 4.0, 5.0 \text{ L min}^{-1}$ における $R_{w/\text{H}_2\text{O}_2}$ は、それぞれ $0.977 \pm 0.016, 1.003 \pm 0.019, 0.994 \pm 0.031$ (いずれも $n=3$) となり、純水による SO_2 の捕集効率はほぼ 100% と言える。今回の観測における目的ガスのうち、 HCl , HONO 及び HNO_3 については捕集効率を求めていないが、いずれのガス成分も SO_2 より大きな拡散係数 (HCl , $0.170 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; HONO , $0.149 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; HNO_3 , $0.129 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; SO_2 , $0.128 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)¹⁹⁾²⁰⁾を有する。したがって、 HCl , HONO 及び HNO_3 についても SO_2 と同等以上の捕集効率が見られると推定される。

3.2 富士山南東麓における大気濃度レベルと気塊の流れ

Table 1 に、2018年7月19日から21日にかけて、Fig. 1 のオンライン分析システムにより観測された水溶性酸性ガス濃度と粒子状物質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。本観測で得たサンプルでは、いずれの目的成分においても定量限界値 (10σ , HCl : $0.049 \text{ nmol m}^{-3}$, HONO : $0.0025 \text{ nmol m}^{-3}$, HNO_3 : $0.027 \text{ nmol m}^{-3}$, SO_2 : $0.0013 \text{ nmol m}^{-3}$, Cl^- : $0.032 \text{ nmol m}^{-3}$, NO_2^- : $0.0095 \text{ nmol m}^{-3}$, NO_3^- : $0.0029 \text{ nmol m}^{-3}$, SO_4^{2-} : $0.0050 \text{ nmol m}^{-3}$) 以上であった。また、粒子状物質に含まれる陰イオン濃度の中央値は、いずれの陰イオン成分においても定量限界値の10倍以上高かった。したがって、今回は粒子状物質を分別捕集しなかったが、 $\text{PM}_{2.5}$ として分別捕集・分析しても多くのサンプルで粒子状物質に含まれる

Table 1 Concentrations of water-soluble acidic gases and particulate anions sampled from July 19 to 21, 2018 at the southeastern foot of Mt. Fuji, Japan, $n = 83$

	Ave. ^{a)} ± S.D. ^{b)}	Med. ^{c)}	Min. ^{d)}	Max. ^{e)}
HCl	1.10 ± 0.37	1.09	0.49	1.94
HONO	3.49 ± 1.72	2.83	1.63	7.71
HNO ₃	1.23 ± 0.59	1.06	0.51	2.86
SO ₂	0.33 ± 0.20	0.27	0.11	0.88
Cl ⁻	3.61 ± 3.69	2.30	0.85	18.86
NO ₂ ⁻	0.65 ± 0.22	0.60	0.33	1.48
NO ₃ ⁻	4.29 ± 2.98	3.53	1.18	15.58
SO ₄ ²⁻	4.47 ± 3.57	3.90	0.10	13.48

All units are in nmol m^{-3} . a) average, b) standard deviation, c) median, d) minimum, e) maximum.

陰イオンを定量できると期待できる。

観測期間中の水溶性酸性ガスの平均濃度は $\text{HONO} > \text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{SO}_2$ の順に、粒子状物質に含まれる陰イオンでは $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_2^-$ の順に高くなり、ガス態と粒子態でその順序に違いがみられた。丸山ら²¹⁾は富士山南東麓における雨水の特徴として、酸性化には硫酸よりも硝酸の寄与が大きいことを報告している。今回の観測における HNO_3 濃度の平均値と中央値は、それぞれ SO_2 濃度の 3.7 倍及び 3.9 倍高く、ヘンリー定数も HNO_3 のほうが極めて高い ($\text{HNO}_3: 2.1 \times 10^5 \text{ M atm}^{-1}$, $\text{SO}_2: 1.23 \text{ M atm}^{-1}$)²²⁾。したがって、本観測地点における雨水の酸性化には HNO_3 が大きく寄与していると推測され、丸山らの報告を支持する結果が示された。

御殿場口太郎坊における水溶性酸性ガスあるいは粒子状物質に含まれる陰イオンの観測結果として、2012年夏季の HNO_3 と SO_2 が報告されている ($\text{HNO}_3: 6.51 \pm 3.12 \text{ nmol m}^{-3}$, $\text{SO}_2: 15.5 \pm 19.0 \text{ nmol m}^{-3}$, いずれも $n = 1344$)⁹⁾。これらの観測値と比べると、両ガス成分とも今回の観測値のほうがかなり低くなった。この原因として、観測地点に流入した気塊の流入元の違いが考えられる。そこで、本観測期間中に流入した気塊を後方流跡線解析したところ、太平洋及び日本内陸を經由(頻度: 12%)と太平洋を經由(88%)の二つに分類された。いずれも太平洋側から移流した気塊であり、大陸側からの気塊はなかった。したがって、今回の観測では比較的清浄な気塊が流入していたため、2012年夏季のデータに比べてかなり低濃度の HNO_3 と SO_2 が得られたと思われる。

3.3 富士山南東麓における大気汚染物質の経時変化

Fig. 2 に、水溶性酸性ガスと粒子状物質に含まれる陰イオン濃度、目的成分がガス態として存在している割合、気温及び湿度の経時変化を時間分解能 30 分で示す。水溶性酸性ガスは、いずれの成分においても日の出(7月20日、

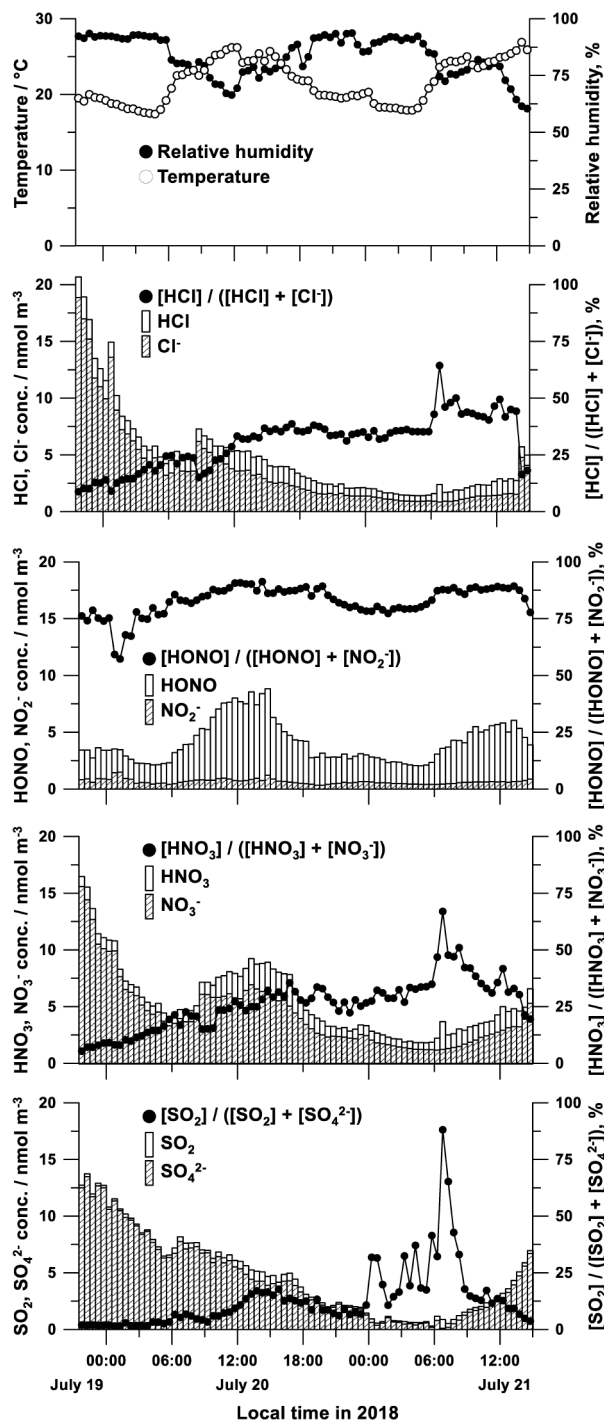


Fig. 2 Temporal variations of water-soluble acidic gases concentration, particulate anions concentration, abundance ratio of gaseous compound, and meteorological data at the southeastern foot of Mt. Fuji, Japan

21日ともに4:35)後の気温の上昇とともに濃度が増加し、日中高濃度となる傾向がみられた。特に HONO 濃度は明瞭な日内変動が観測され、気温との間に正の高い相関性 ($r = 0.852$) が認められた。また、いずれの成分においてもガス態として存在している割合に明瞭な日内変動はみられ

なかったが, $[\text{SO}_2]/([\text{SO}_2] + [\text{SO}_4^{2-}])$ は短時間で大きく変動しており, その変動係数は 106 % であった.

一方, 粒子状物質に含まれる陰イオン濃度は, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 間で正の高い相関性 (Cl^- と NO_3^- : $r=0.941$, Cl^- と SO_4^{2-} : $r=0.893$, NO_3^- と SO_4^{2-} : $r=0.876$) が認められたものの, 明瞭な日内変動は示さなかった. 日中の粒子状物質濃度には, 産業活動による排出量の増加と気温の上昇にともなう気化の促進などが複雑に影響するため, 濃度変化に周期的な変動がみられなかったと考えられる. また, Cl^- , NO_3^- 及び SO_4^{2-} は観測期間の初期において比較的高濃度に存在した. 後方流跡線解析で気塊の流れを確認すると, 観測の初期にあたる 7 月 20 日午前 2 時頃までは太平洋及び日本内陸を經由して流入しており, それ以降は太平洋から直接流入していた. したがって, 観測初期に示された高濃度の粒子状物質に含まれる陰イオンは, 日本国内で排出された汚染物質が移流したものと推測される.

4 結 言

富士山南東麓に位置する御殿場口太郎坊において, ウエットデニューダーあるいは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たオンライン分析システムにより, 大気中の水溶性酸性ガス (HCl , HONO , HNO_3 , SO_2) と粒子状物質に含まれる陰イオン (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) の同時観測を行った. 観測地点に流入した気塊は比較的清浄なものであったが, いずれの目的成分濃度も定量限界値を超えていたことから, 本分析システムの検出感度が十分であることが示された. 高い時間分解能で大気汚染物質濃度を追跡することにより, 水溶性酸性ガス濃度は日中に増加することが明らかとなった.

謝 辞

富士山南東麓における大気観測にあたり, 認定 NPO 法人富士山測候所を活用する会に多大なご支援を賜りました. また, 本研究の一部は, JSPS 科研費 (課題番号 17K00521, 17KK0011), 公益財団法人アサヒグループ学術振興財団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) D. L. Jarvis, B. P. Leaderer, S. Chinn, P. G. Burney : *Thorax*, **60**, 474 (2005).
- 2) D. V. Bates, B. R. Fish, T. F. Hatch, T. T. Mercer, P. E. Morrow : *Health Phys.*, **12**, 173 (1966).
- 3) 日本化学会編 : “季刊化学総説 No. 10, 大気化学”, p. 125 (1990), (学会出版センター).
- 4) C. L. Benner, D. J. Eatough, N. L. Eatough, P. Bhardwaja : *Atmos. Environ.*, **25A**, 1537 (1991).
- 5) X. Zhang, P. H. McMurry : *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 456 (1991).
- 6) X. Zhang, P. H. McMurry : *Atmos. Environ.*, **26A**, 3305 (1992).
- 7) C. B. Boring, R. Al-Horr, Z. Genfa, P. K. Dasgupta, M. W. Martin, W. F. Smith : *Anal. Chem.*, **74**, 1256 (2002).
- 8) M. Takeuchi, Y. Miyazaki, H. Tsunoda, H. Tanaka : *Anal. Sci.*, **29**, 165 (2013).
- 9) M. Takeuchi, Y. Miyazaki, H. Tanaka, T. Isobe, H. Okochi, H. Ogata : *Water Air Soil Pollut.*, **228**, Article:325 (2017).
- 10) M. Takeuchi, H. Tsunoda, H. Tanaka, Y. Shiramizu : *Anal. Sci.*, **27**, 805 (2011).
- 11) 白水好美, 田中 勝, 田中秀治, 竹内政樹 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **66**, 503 (2017).
- 12) R. Al-Horr, G. Samanta, P. K. Dasgupta : *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5711 (2003).
- 13) M. Takeuchi, K. Yoshioka, Y. Toyama, A. Kagami, H. Tanaka : *Talanta*, **97**, 527 (2012).
- 14) 富安直弥, 並川 誠, 田中秀治, 竹内政樹 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **65**, 425 (2016).
- 15) K. Toda, S. Yunoki, A. Yanaga, M. Takeuchi, S. Ohira, P. K. Dasgupta : *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 6636 (2014).
- 16) K. Mitsuishi, M. Iwasaki, M. Takeuchi, H. Okochi, S. Kato, S. Ohira, K. Toda : *ACS Earth Space Chem.*, **2**, 915 (2018).
- 17) 国立天文台 : 暦計算室, こよみの計算, available from <<https://eco.mtk.nao.ac.jp/cgi-bin/koyomi/koyomix.cgi>>, (accessed 2020-9-14).
- 18) Air Resources Laboratory : HYSPLIT Model, available from <<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>>, (accessed 2018-11-21).
- 19) J. H. Seinfeld, S. M. Pandis : “*Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*”, p. 975 (1998), (Wiley-Interscience, New York).
- 20) D. R. Lide (ed.) : “*CRC Handbook of Chemistry and Physics*”, 89th ed., p. 6-213 (2008), (CRC Press, Boca Raton).
- 21) 丸山祥平, 大河内博, 竹村尚樹, 皆巴幸也 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **59**, 357 (2010).
- 22) J. H. Seinfeld, S. M. Pandis : “*Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*”, p. 341 (1998), (Wiley-Interscience, New York).

Online Analysis of Water-soluble Acidic Gases and Anions in Particles at the Southeastern Foot of Mt. Fuji

Masaki TAKEUCHI^{*1}, Makoto NAMIKAWA², Kazumasa OKAMOTO², Tatsuya ODA², Haruka TANAKA², Hiroshi OKOCHI³, Kei TODA⁴, Kazuhiko MIURA⁵ and Hideji TANAKA¹

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

¹ Division of Pharmaceutical Sciences, Graduate School of Biomedical Sciences, Tokushima University, 1-78-1, Shomachi, Tokushima-shi, Tokushima 770-8505

² School of Pharmacy, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokushima University, 1-78-1, Shomachi, Tokushima-shi, Tokushima 770-8505

³ Department of Resources and Environmental Engineering, School of Creative Science and Engineering, Faculty of Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0072

⁴ Department of Chemistry, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-8555

⁵ Department of Physics, Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601

(Received September 24, 2020; Accepted October 14, 2020)

During the summer of 2018, we monitored the concentrations of water-soluble acid gases and particulate anions at the southeastern foot (1284 m a.s.l.) of Mt. Fuji, Japan, using gas/particle-ion chromatographs. All samples analyzed contained quantifiable levels of anions. The average concentrations of acid gas and particulate anion concentrations were, respectively, 1.10 ± 0.37 nmol m⁻³ for HCl, 3.49 ± 1.72 nmol m⁻³ for HONO, 1.23 ± 0.59 nmol m⁻³ for HNO₃, 0.33 ± 0.20 nmol m⁻³ for SO₂, 3.61 ± 3.69 nmol m⁻³ for Cl⁻, 0.65 ± 0.22 nmol m⁻³ for NO₂⁻, 4.29 ± 2.98 nmol m⁻³ for NO₃⁻, and 4.47 ± 3.57 nmol m⁻³ for SO₄²⁻. We found that the concentration of soluble acidic gases increased during the daytime, while no characteristic diurnal patterns were observed in the particulate anions.

Keywords: air pollutant; denuder; particle collector; ion chromatograph; online analysis; Mt. Fuji.