

令和 2 年 5 月 26 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00521

研究課題名(和文) 富士山頂における越境大気汚染物質の高時間分解観測

研究課題名(英文) High time-resolution monitoring of transboundary air pollutants at the summit of Mt. Fuji

研究代表者

竹内 政樹 (TAKEUCHI, Masaki)

徳島大学・大学院医歯薬学研究部(薬学域)・准教授

研究者番号：10457319

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：大気汚染物質の高時間分解観測が可能な分析システムを自由対流圏高度に位置する富士山頂で稼働させ、粒子状硝酸イオンと硫酸イオンの観測データを得た。富士山頂に流入した気塊をアジア大陸経由(A)、東シナ海経由(B)、太平洋経由(C)の3つに大別して総濃度を比較すると、気塊Aが高く、気塊B、Cは低くなった。気塊B、Cは海上を通過しており、大陸の汚染源を通過していないため、比較的清浄な気塊であると思われる。気塊Aはアジア大陸を通過していることから、アジア近隣諸国から排出された大気汚染物質が富士山頂に流入した結果を反映しているものと思われる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

越境大気汚染は世界的な環境問題であり、欧州各国や米国をはじめ先進諸国で観測が進められている。日本では、全国各地に測定所を設けて、PM2.5やその前駆体である酸性ガスの常時観測が実施されている。しかし、通常の地表面における観測結果には、越境汚染物質と国内から放出される汚染物質の両者の影響が反映されるため、前者の挙動を正確に把握することは困難である。一方、本研究は国内から放出される汚染物質の影響が少ない富士山頂で大気汚染物質を観測しているため、ここで得られたデータは越境大気汚染の実態を解明していくうえで大変有効である。

研究成果の概要(英文)：The concentrations of atmospheric particulate nitrate and sulfate were monitored with a good time-resolution at the summit which is located in the free troposphere of Mt. Fuji. Backward trajectory analysis suggested that high concentrations of nitrate and sulfate were transported from the Asian Continent to the sampling site. On the other hand, the air masses from the East China Sea and the Pacific Ocean were relatively clean. These results indicate that air pollutants emitted from Asian countries are flowing over Japan.

研究分野：環境化学

キーワード：環境分析 越境大気汚染 富士山

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

経済発展の著しい東アジア地域では大気汚染が深刻化しており、その影響は周辺国のみならず地球規模へと広がっている。2013年1月に中国で発生したPM_{2.5}による大規模な大気汚染は世界中で注目され、我が国においても、越境大気汚染として社会的な話題となった。日本国内に越境輸送された汚染物質は、自然環境を破壊するだけでなく、呼吸器系や循環器系などの疾患リスクを上昇させる¹⁾。従って、我が国に流入する越境汚染物質を継続的にモニタリングして越境大気汚染の実態を解明することは、我々が安全・安心な生活を送る上で極めて重要である。

2. 研究の目的

一般的な水溶性ガス及び粒子状物質の捕集法として、フィルターパック法がある。この捕集方法は簡易的であるため広く使用されているが、時間分解能は低く、サンプリング中のアーティファクトも懸念される²⁻⁴⁾。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精確な観測結果が期待できる。

そこで本研究では、水溶性ガス及び粒子状物質の連続捕集器を自作することで、大気汚染物質を高時間分解能観測できるシステムの構築を目指した。続いて、本システムを富士山頂で稼働させ、観測データを解析することで、日本国内に流入する越境大気汚染物質の動態について検討した。

3. 研究の方法

(1) オンライン分析システム

図1に、大気粒子状物質に含まれるイオン成分の連続分析が可能となるオンライン分析システムの概略図を示す。この分析システムは、主に自作のウェットデニューダー及び粒子状物質捕集器とイオンクロマトグラフで構成される⁵⁻⁷⁾。大気サンプルは真空ポンプとマスフローコントローラーを用いて、5 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、フィルターが接続されている。吸引された大気のうち、拡散係数の大きな水溶性ガスのみが、ウェットデニューダーでガス捕集液である0.5 mM H₂O₂溶液に捕集され、廃液される。一方、拡散係数の小さな粒子状物質は、ウェットデニューダーを通過し、後段の粒子状物質捕集器で捕集液である純水に捕集される。両捕集液ともペリスタポンプを用いてウェットデニューダーには0.25 mL min⁻¹ plate⁻¹、粒子状物質捕集器には0.5 mL min⁻¹の流量で送液した。粒子状物質を捕集した溶液は、イオンクロマトグラフに、0.5 mL min⁻¹より大きい流量で送液される。送液された捕集液は、6方バルブがロードポジションに切り替わっている間に、6方バルブに装備された濃縮カラムで濃縮される。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ることで、KOH溶離液発生装置で生成した溶離液が濃縮カラムに流れ、サンプルはガードカラム、分離カラム、サプレッサー、炭酸除去デバイスの順に流れ、電気伝導度検出器で検出される。

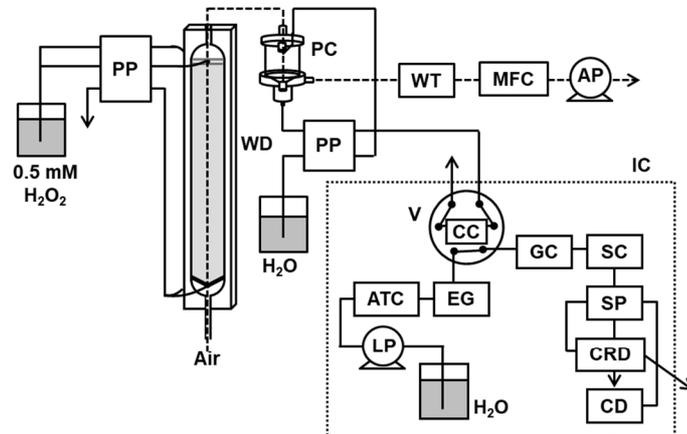


図1 オンライン分析システム。

AP, エアポンプ; ATC, 陰イオントラップカラム; CC, 濃縮カラム; CD, 電気伝導度検出器; CRD, 炭酸除去装置; GC, ガードカラム; IC, イオンクロマトグラフ; LP, 液体ポンプ; MFC, マスフローコントローラー; PC, 粒子状物質捕集器; PP, ペリスタポンプ; SC, 分離カラム; SP, サプレッサー; V, 六方バルブ; WD, ウェットデニューダー; WT, 水分トラップ

図1に、大気粒子状物質に含まれるイオン成分の連続分析が可能となるオンライン分析システムの概略図を示す。この分析システムは、主に自作のウェットデニューダー及び粒子状物質捕集器とイオンクロマトグラフで構成される⁵⁻⁷⁾。大気サンプルは真空ポンプとマスフローコントローラーを用いて、5 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、フィルターが接続されている。吸引された大気のうち、拡散係数の大きな水溶性ガスのみが、ウェットデニューダーでガス捕集液である0.5 mM H₂O₂溶液に捕集され、廃液される。一方、拡散係数の小さな粒子状物質は、ウェットデニューダーを通過し、後段の粒子状物質捕集器で捕集液である純水に捕集される。両捕集液ともペリスタポンプを用いてウェットデニューダーには0.25 mL min⁻¹ plate⁻¹、粒子状物質捕集器には0.5 mL min⁻¹の流量で送液した。粒子状物質を捕集した溶液は、イオンクロマトグラフに、0.5 mL min⁻¹より大きい流量で送液される。送液された捕集液は、6方バルブがロードポジションに切り替わっている間に、6方バルブに装備された濃縮カラムで濃縮される。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ることで、KOH溶離液発生装置で生成した溶離液が濃縮カラムに流れ、サンプルはガードカラム、分離カラム、サプレッサー、炭酸除去デバイスの順に流れ、電気伝導度検出器で検出される。

(2) 観測期間・観測地点・観測成分

大気粒子状物質に含まれるイオン成分の観測は、2019年7月12日から22日までの10日間、富士山頂に位置する富士山特別地域気象観測所（旧富士山測候所、標高3,776 m）においてオンライン分析システムを稼働させ、粒子状物質に含まれるイオン成分（NO₃⁻、SO₄²⁻）を時間分解能1時間として連続測定した。なお、現在、同観測所は夏季のみ使用可能となっている（富士山測候所を活用する会）。

(3) 気象解析データ

富士山頂の気温、RHは気象庁の1時間値のデータ（国土交通省気象庁）を用いた。後方流跡線解析（任意の地点を任意の時刻に通過する空気塊が移動する経路を、風速や気温などの気象デ

ータをもとに時間軸にそって算出する手法であり、空気塊がどこから来たのか時間を遡って計算する)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 Model(Air Resources Laboratory)を用いた。富士山頂を起点とし、1時間毎に72時間遡って、空気塊の移動軌跡を計算した。

4. 研究成果

(1) 富士山頂における大気粒子状物質の濃度レベル

表1 富士山頂におけるNO₃⁻とSO₄²⁻濃度(nmol m⁻³)

	Average	Median	Minimum	Maximum
NO ₃ ⁻	0.322	0.210	0.00963	4.38
SO ₄ ²⁻	0.481	0.146	0.0173	3.67

表1に、2019年7月12日から22日までに観測された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(n = 236)、図2に各成分濃度の経時変化を示す。得られたすべてのデータがLOQ以上であり、観測期間中メンテナンスフリーで分析を行うことに成功した。富士山頂で得られたイオン成分の平均濃度は、いずれの成分においても、2019年春季の徳島における観測結果より小さい値を示した。これは、富士山頂では国内から排出される汚染物質の影響を受けにくい、バックグラウンド大気あるいは大陸方面からの越境大気汚染の影響を反映した結果と思われる。また、本観測で得られたイオン成分の平均濃度は、2001年と2002年の夏季に富士山頂でフィルター法(ハイボリュームエアサンプラー)を用いて観測された値(NO₃⁻: 1.2 nmol m⁻³, SO₄²⁻: 15.3 nmol m⁻³)⁸⁾よりも低濃度であった。

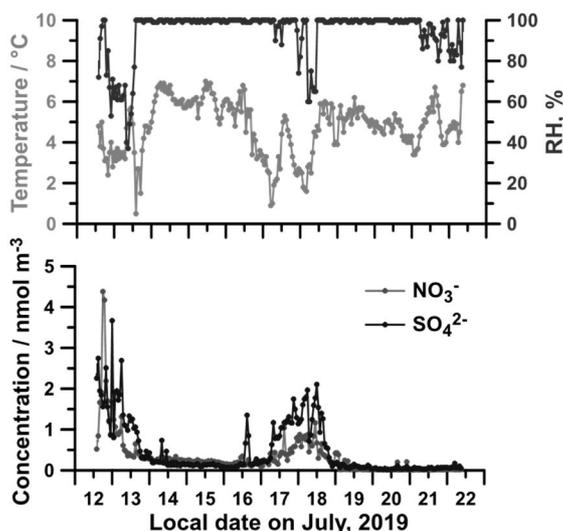


図2 富士山頂におけるNO₃⁻、SO₄²⁻濃度及び気温、湿度の経時変化

(2) 富士山頂に流入する気塊の後方流跡線解析

観測地点に流入した気塊を後方流跡線解析したところ、図3に示したように、A: アジア大陸経由(頻度60.2%)、B: 東シナ海経由(12.7%)、C: 太平洋経由(27.1%)の3つに大別することができた。観測期間中、気塊の流入方向は期間の前半(7月18日午前中まで)でA、期間の後半でB、Cへと変化していった。なお、24時間内に気塊の流入方向が大きく変化した日が3日間あったが、本研究では1時間毎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毎に分類することが可能であった。また、図3には、気塊毎に目的成分濃度を平均化した結果も示している。総濃度を比較すると、気塊Aが高く、気塊B、Cは低くなった。気塊B、Cは海上を通過しており、大陸の汚染源を通過していない

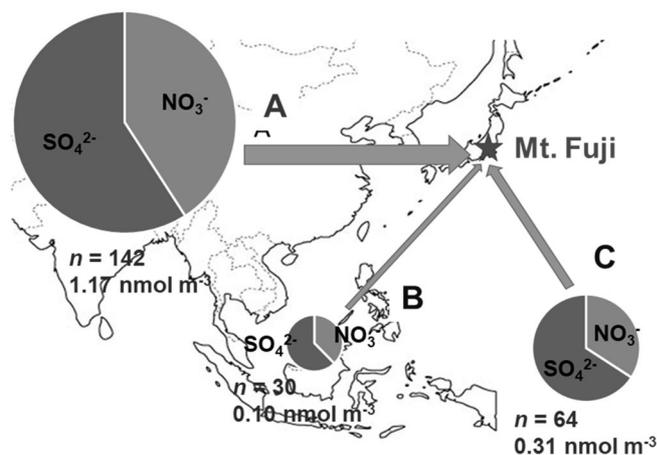


図3 富士山頂に流入した気塊の後方流跡線解析
矢印の太さは気塊の割合に比例、円グラフの面積は総濃度に比例

ため、比較的清浄な気塊であると思われる。気塊Aは、アジア大陸を通過していることから、アジア近隣諸国から排出された大気汚染物質が富士山頂に流入した結果を反映しているものと思われる。一方、成分比は、アジア大陸を通過した気塊AでSO₄²⁻の割合が高くなると予想したが、いずれの気塊においてもSO₄²⁻濃度の割合が高く、その比に大きな違いはみられなかった。この原因については、SO₄²⁻を海塩起源と非海塩起源に分けて算出するとともに、NO₃⁻、SO₄²⁻に対応する水溶性ガス成分(HNO₃、SO₂)を同時測定することで明らかとなるであろう。

<引用文献>

- 1) Jarvis, D. L., Leaderer, B. P., Chinn, S., Burney, P. G. (2005). Indoor nitrous acid and respiratory symptoms and lung function in adults. *Thorax*, 60, 474-479.
- 2) Benner, C. L., Eatough, D. J., Eatough, N. L., Bhardwaja, P. (1991). Comparison of annular denuder and filter pack collection of HNO_3 (g), HNO_2 (g), SO_2 (g), and particulate-phase nitrate, nitrite, and sulfate in the south-west desert. *Atmos. Environ.*, 25A, 1537-1545.
- 3) Zhang, X., McMurry, P. H. (1991). Theoretical analysis of evaporative losses of adsorbed or absorbed species during atmospheric aerosol sampling. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 456-459.
- 4) Zhang, X., McMurry, P. H. (1992). Evaporative losses of fine particulate nitrates during sampling. *Atmos. Environ.*, 26A, 3305-3312.
- 5) Takeuchi, M., Tsunoda, H., Tanaka, H., Shiramizu, Y. (2011). Parallel-plate wet denuder coupled ion chromatograph for near-real-time detection of trace acidic gases in clean room air. *Anal. Sci.*, 27, 805-810.
- 6) Takeuchi, M., Miyazaki, Y., Tsunoda, H., Tanaka, H. (2013). Atmospheric acid gases in Tokushima, Japan, monitored with parallel plate wet denuder coupled ion chromatograph. *Anal. Sci.*, 29, 165-168.
- 7) 白水好美, 田中 勝, 田中秀治, 竹内政樹 (2017). クリーンルーム雰囲気中のアンモニア及びアミンガスを監視するウェットデニューダ方式の自動モニタ. *分析化学*, 66, 503-508.
- 8) Suzuki, I., Hayahi, K., Igarashi, Y., Takahashi, H., Sawa, Y., Ogura, N., Akagi, T., Dokiya, Y. (2008). Seasonal variation of water-soluble ion species in the atmospheric aerosols at the summit of Mt. Fuji. *Atmos. Environ.* 42, 8027-8035.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 前田夏穂, 並川 誠, 富安直弥, 田中秀治, 竹内政樹
2. 発表標題 ミストチャンバー法による徳島市内の大気粒子状物質のオンライン分析
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	田中 秀治 (TANAKA Hideji) (40207121)	徳島大学・大学院医歯薬学研究部(薬学域)・教授 (16101)	