

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 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：2014～2016
課題番号：26340006
研究課題名（和文）ウエットデニューダー/ミストチャンバー法による越境酸性汚染物質の富士山頂定点観測

研究課題名（英文）Observation of transboundary acid pollutants at the summit of Mt. Fuji by parallel-plate wet denuder and mist-chamber based particle collector techniques

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（薬学系）・准教授

研究者番号：10457319
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,800,000円

研究成果の概要（和文）：富士山頂における大気中水溶性酸性ガスと粒子状物質に含まれる陰イオンを観測するための分析システムを開発した。本分析システムは、酸性ガスと粒子状物質のデータ1時間に1つずつ出力する。本システムを富士山頂で稼働させ、大気中の HNO_3 、 SO_2 、 NO_3^- 及び SO_4^{2-} を連続測定した。後方流跡線解析より、アジア大陸で放出された高濃度の SO_4^{2-} が観測地点に輸送されていることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：We have developed the analytical system for the monitoring of atmospheric water-soluble acidic gases and anions in particulate matter at the summit of Mt. Fuji. The system provides automatically one acidic gas and one particulate matter data in an hour. We applied the system to the continuous measurement of atmospheric HNO_3 , SO_2 , NO_3^- , and SO_4^{2-} at the summit of Mt. Fuji, Japan. Backward trajectory analysis suggested that high concentration of SO_4^{2-} emitted from the Asian Continent was transported to the sampling site.

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

1. 研究開始当初の背景

1970年代に猛威をふるっていた光化学スモッグの発令回数が、北九州や日本海沿岸を中心に再び増加している。この要因として、経済発展の著しい東アジア地域からの越境大気汚染が指摘されている。日本国内に輸送された二酸化硫黄や窒素酸化物は酸性沈着物として地表面に降下し、自然環境を破壊するだけでなく、我々の健康にも悪影響を及ぼす。従って、我が国に流入する酸性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、我々が健康に生活していく上で極めて重要である。これまでに全国各地で行われてきた地表面での観測結果には、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、富士山は孤立峰であり、その頂は自由対流圏高度に位置するため、日本上空のバックグランド大気濃度と越境大気汚染物質の観測に最適である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、日本国内における越境酸性汚染物質の実態を明らかにすることである。一般的な水溶性酸性ガス及び粒子状物質(PM)の捕集法としてフィルターパック法が挙げられる。この手法は、ガス状及び粒子状汚染物質を捕集した後で目的成分の抽出を行うが、抽出液には捕集に用いたフィルターの繊維が存在するため、抽出後にはろ過する必要がある。その後、ろ過液をイオンクロマトグラフ等の分析装置で分析する。サンプリングごとにフィルターの交換を行う必要があり、さらに捕集成分の抽出・ろ過も手動で行わなければならない、手間と時間のかかる多くの工程を踏む必要がある。さらに、これらの工程で分析試料がコンタミネーションする危険性もあり、分析自体の信頼性を下げかねない。そこで本研究では、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、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を製作し、これらをイオンクロマトグラフと組み合わせた大気汚染物質自動追跡システムの構築及び性能評価を行った。続いて、本システムを富士山頂で稼働させ、日本上空に存在する酸性汚染物質の観測及びその挙動について検討した。

3. 研究の方法

(1) 大気汚染物質自動追跡システム

図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、主に自作のパラレル式ウエットデニューダー及びミストチャンバーと、イオンクロマトグラフで構成される。ウエットデニューダーは、ガス捕集面を有する両端のプレキシグラス製プレートとテフロン製スパーサーで構成される。ガス捕集液

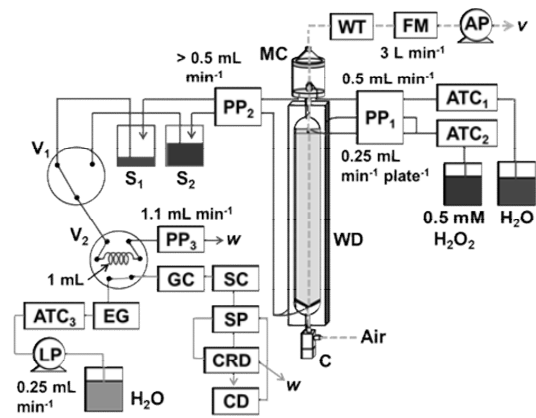


図1 水溶性酸性ガス/PM_{2.5} オンライン分析システムの概略図

AP, エアポンプ; FM, フローメーター; WT, 水分トラップ; MC, ミストチャンバー; WD, ウエットデニューダー; C, サイクロン; ATC₁₋₃, 陰イオントラップカラム; PP₁₋₃, ペリスタポンプ; V₁, 3方バルブ; V₂, 6方バルブ; LP, 液体ポンプ; EG, 溶離液発生装置; GC, ガードカラム; SC, 分離カラム; SP, サプレッサー; CRD, 炭酸除去装置; CD, 電導度検出器; S₁ & S₂, サンプルボトル; v, 排気; w, 廃液

はデニューダー上部から両端のプレートの内壁面に沿って流れる。捕集液による壁面の濡れ度を上げるため、プレートの内壁面は微細構造となっている。大気サンプルはプレート間を下部から上部に向けて吸引され、拡散係数の大きな水溶性ガス状物質のみがガス捕集液に衝突し、捕集される。一方、拡散係数が小さな粒子状物質はウエットデニューダーでは捕集されず、後段の疎水性フィルターを装着したミストチャンバーで捕集される。ミストチャンバーは、主にプレキシグラス製の円筒形のチャンバー、ステンレス製キャピラリー、アクリル製エアノズル、疎水性フィルターで構成される。粒子状物質の捕集液はチャンバー下部のステンレス製キャピラリーから導入され、エアノズルからチャンバー内に高速で流入する大気サンプルにより細かいミストを生成する。チャンバー内は高湿度のため、流入する粒子状物質に水蒸気が付着し、その結果、粒子状物質のサイズが大きくなる。疎水性フィルターは、円筒形のチャンバー本体とその上部に位置する逆向き漏斗状の空気吸入口の間に取り付けられている。捕集液は疎水性フィルター上で水膜を形成し、そこに粒子状物質が衝突することで粒子状物質を捕集する。その後、その捕集液は壁面を通過してチャンバーの底に落下し、チャンバー外へと運ばれる。

大気サンプルは真空ポンプとフローメーターを用いて、3 L min⁻¹で吸引するように制御した。フローメーターの前段には、水分トラップとして、フィルターが接続されている。吸引された大気は、サイクロンを通過することで、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。ガス捕集液と PM_{2.5} 捕集液には、それぞれ 0.5 mM H₂O₂ 溶液と純水を用いた。両捕集液とも陰イオントラップカラムで不純物を除去し、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、ミストチャンバーには 0.5 mL min⁻¹ の流量で送液した。PM_{2.5} と水溶性酸性ガスを捕集した溶液は、ポリプロピレン製のサンプルボトルに 0.5 mL min⁻¹ より大きい流量でそれぞれ送液され、一時的に保存される。サンプルボトルに保存されたサンプルの一方は、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に 1.1 mL min⁻¹ の流量で送液される。その後、6 方バルブがインジェクションポジションに切り替わることで、溶離液発生装置で生成した溶離液 13 mM KOH が 0.25 mL min⁻¹ の流量でサンプルループに流れ、サンプルはガードカラム、分離カラム、陰イオン電解再生サプレッサー、炭酸除去デバイスの順に流れ、電導度検出器で検出される。3 方バルブは 15 分毎に切り替わり、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、一方のサンプルがイオンクロマトグラフで分析されているとき、他方のサンプル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) 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で行った。薬学部教育研究棟 4 階北側の窓から大気を吸引し、オンライン分析システムを用いて水溶性酸性ガス成分 (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。また、2016 年 7 月 10 日から 12 日までの約 3 日間、富士山頂の富士山特別地域気象観測所 (標高 3776 m) でオンライン分析システムを稼働させ、水溶性酸性ガス成分 (HNO₃, SO₂) と PM に含まれる陰イオン成分 (NO₃⁻, SO₄²⁻) の連続測定を行った。

(3) 気象解析データ

徳島市の気温、相対湿度 (RH) 及び日照時間は気象庁の 1 時間値のデータを、日の出・日の入時刻は国立天文台のデータを用いた。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 時間値のデータを使用した。

4. 研究成果

(1) オンライン分析システムの性能

表 1 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平均濃度

	濃度 / nmol m ⁻³
HCl	4.85 ± 3.08
HONO	22.19 ± 18.47
HNO ₃	9.54 ± 2.52
SO ₂	101.57 ± 71.99
Cl ⁻	3.78 ± 6.48
NO ₂ ⁻	3.37 ± 1.99
NO ₃ ⁻	25.16 ± 31.49
SO ₄ ²⁻	92.61 ± 55.33

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 (r^2) 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。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。また、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させることに成功した。

(2) 徳島市における濃度レベル

表 1 に、2015 年 2 月 12 日から 3 月 2 日までに徳島市で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) 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⁻ は総陰イオン濃度の 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、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、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。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。本研究で得られた

冬季の HNO_3 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(1)式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 NO_2 間 ($r = 0.579$)、 SO_2 と SO_4^{2-} 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 $\text{PM}_{2.5}$ へ、または $\text{PM}_{2.5}$ 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) 徳島市における日内変動

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。図 2 に、目的成分濃度及び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総濃度（酸性ガスと $\text{PM}_{2.5}$ 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、RH、 NO_x 濃度及び日照時間の日内変動（1 時間値）も図 2 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 ($\text{HCl} + \text{Cl}^-$) 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、 NO_2 と H_2O 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け入れられている。本研究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 NO_2 の濃度変動と類似していることから、 NO_2 と H_2O の表面不均一反応による二次生成の寄与は大きいと思われる。 NO_2 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、 NO_2 として存在している割合は低く、全 NO_2 ($\text{HONO} + \text{NO}_2^-$) 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 HNO_3 は NO_2 の酸化により二次生成する。日中は、 NO_2 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、湿潤表面や粒子状物質表面上で生じる N_2O_5 の不均一反応が HNO_3 の主な生成過程となる。本観測地点で得られた HNO_3 の挙動は、 NO_2 の濃度変動と類似すると思われたが、 HNO_3 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、

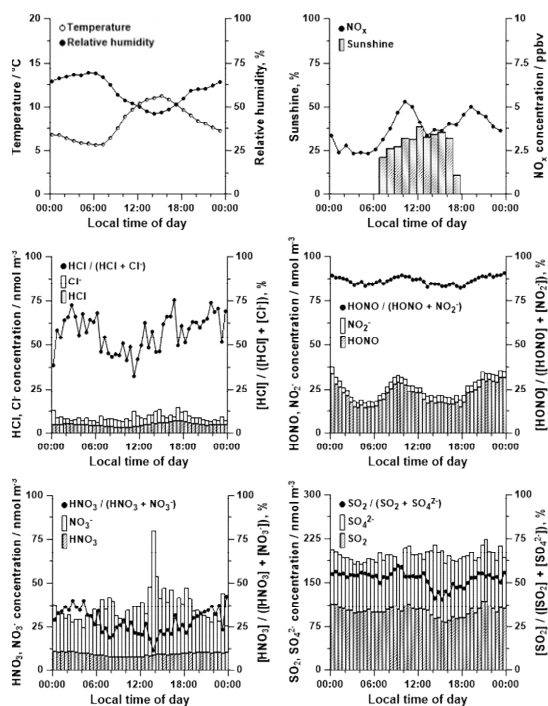


図 2 徳島市の気温、RH、 NO_x 、日射量、各目的成分の日内変動

NO_2 とは異なる挙動を示した。日中の HNO_3 の生成には光化学反応により生成する OH ラジカルも重要となる。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 HNO_3 濃度が上昇しなかった可能性がある。一方、 NO_3^- 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。 NO_3^- 濃度と Cl^- 濃度の相関が比較的高かった ($r = 0.520$) ことから、 HNO_3 が NaCl と反応して HCl と NaNO_3 が生成する反応が進んでいたと思われる。また、大気中 NO_3^- の大部分は HNO_3 の粒子化により生じる。全 NO_3^- ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$) のうち、 HNO_3 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 HNO_3 のほとんどが粒子化され、 NO_3^- として存在していたことになる。

SO_2 と SO_4^{2-} 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 SO_4 ($\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$) のうち、 SO_2 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%)、 HNO_3 (24.8%) に比べて小さく 8.1%であった。

(4) 徳島市に流入する大気の後方流跡線解析

観測地点の徳島市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 5 つ

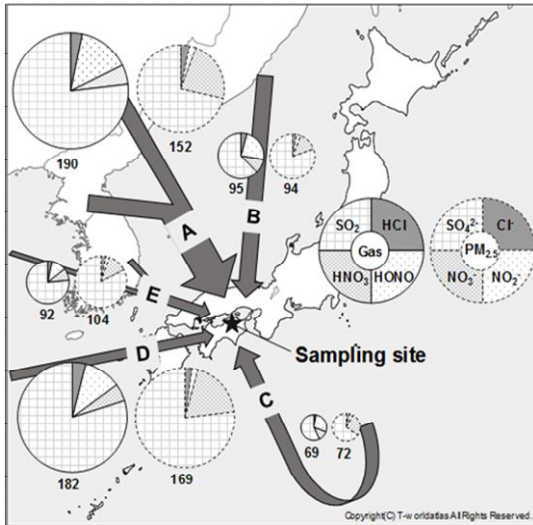


図 3 後方流跡線解析による徳島に流入した気塊の分類と各気塊に含まれる目的成分の割合

表 2 徳島市の総水溶性酸性ガス濃度に対する SO₂ 濃度の割合, 総陰イオン濃度に対する SO₄²⁻ の割合, SO₂ 濃度に対する SO₄²⁻ 濃度の比

気塊	[SO ₂] / Σ[acid gas], %	[SO ₄ ²⁻] / Σ[anion], %	[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

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。

図 3 に、上記 5 方向の気塊毎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} に含まれる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。表 2 に、総酸性ガス濃度に対する SO₂ 濃度の割合、総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⁻ 濃度の比を気塊毎に示す。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, 1 atm) 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、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

表 3 富士山頂における水溶性酸性ガス及び PM に含まれる陰イオンの平均濃度

	濃度 / nmol m ⁻³
HNO ₃	2.82 ± 1.32
SO ₂	3.68 ± 3.98
NO ₃ ⁻	0.36 ± 0.25
SO ₄ ²⁻	6.21 ± 4.11

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。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。そのため、SO₂ の場合と同様に、総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。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、総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。

(5) 富士山頂におけるオンライン分析システム

富士山頂における大気汚染物質は極めて低濃度で存在していると考えられる。そこで、図 1 に示したオンライン分析システムのサンプルループを濃縮カラムに変更することで分析システムの高感度化をはかった。本分析システムの 3 方バルブは 30 分毎に切り替わり、6 方バルブは、3 方バルブが切り替わってから 25 分後にインジェクションポジション、30 分後にロードポジションに切り替わる。したがって、一方のサンプルがイオンクロマトグラフで分析されているとき、他方のサンプル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 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、それぞれのデータは 1 時間に 1 データずつ出力される。また、富士山頂では、PM_{2.5} より大きな粒子を取り除くサイクロンを装着せずに観測を行った。

(6) 富士山頂における濃度レベル

表 3 に、2016 年 7 月 10 日から 12 日までに観測された水溶性酸性ガスと PM に含まれる陰イオン濃度の平均値を示す。今回得られた平均濃度は、いずれの成分においても、2011 年夏季の徳島における観測結果 (HNO₃: 63 nmol m⁻³, NO₃⁻: 8.2 nmol m⁻³, SO₂: 112 nmol m⁻³, SO₄²⁻: 27.4 nmol m⁻³) より小さい値を示した。これは、富士山頂ではローカルな排出源から排出された大気汚染物質の影響を受けてい

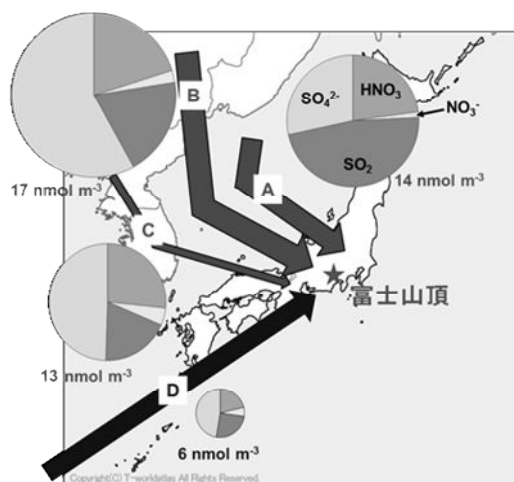


図 4 後方流跡線解析による富士山頂に流入した気塊の分類と各気塊に含まれる目的成分の割合

表 4 富士山頂における SO_4^{2-} 濃度と NO_3^- 濃度の和に対する SO_4^{2-} の割合, SO_2 濃度と HNO_3 濃度の和に対する SO_2 濃度の割合, SO_2 濃度に対する SO_4^{2-} 濃度の比

気塊	$[\text{SO}_2] / ([\text{SO}_2] + [\text{SO}_4^{2-}])$	$[\text{SO}_4^{2-}] / ([\text{SO}_2] + [\text{SO}_4^{2-}])$	$[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{SO}_2]$
A	0.95	0.67	0.74
B	0.96	0.49	1.28
C	0.91	0.42	1.19
D	0.89	0.54	1.22

ないためである。また、観測期間中に得られた試料のうち、 NO_3^- の 3% が LOQ を下回ったが、その他の目的成分 (HNO_3 , SO_2 , SO_4^{2-}) はすべて LOQ 以上であった。

(7) 富士山頂に流入する大気の後方流跡線解析

観測地点の富士山頂に流入した気塊を後方流跡線解析したところ、A: 日本海経由 (頻度 26.6%), B: ロシア・中国北部経由 (39.1%), C: 朝鮮半島経由 (9.4%), D: 東シナ海経由 (25%) の 4 つに大別することができた。観測期間中、気塊の流入方向は経時的に A から順に D へと変化していった。

図 4 に、上記 4 方向の気塊毎に目的成分濃度を平均化した結果を示す。水溶性酸性ガス及び PM に含まれる陰イオンの総濃度は、気塊 A, B, C で高く、気塊 D で低くなった。気塊 D は東シナ海から流入しているため、大陸の汚染源を通過しておらず、越境汚染の影響をほとんど受けていないと思われる。そこで、長距離輸送の可能性が示唆された SO_2 及び SO_4^{2-} の挙動を、気塊 D と比較しながら検討した。表 4 に、総酸性ガス濃度に対する SO_2 濃度の割合、総陰イオン濃度に対する SO_4^{2-} 濃度の割合及び SO_2 濃度に対する SO_4^{2-} 濃度の比を気塊毎に示す。 SO_4^{2-} 濃度と NO_3^- 濃度の和に対する SO_4^{2-} の割合についてみると、気塊 A, B, C は気塊 D よりも大きい値を示した。気塊

A, B, C は大陸を通過しており、大陸で発生した SO_4^{2-} を含んでいるため、気塊 D よりも SO_4^{2-} 濃度の割合が大きくなったと思われる。続いて、 SO_2 濃度と HNO_3 濃度の和に対する SO_2 濃度の割合も、気塊 A, B, C で大きくなると予想した。しかし、実際には気塊 A は気塊 D よりも大きかったが、気塊 B, C では小さくなった。ここで、 SO_2 濃度に対する SO_4^{2-} 濃度の比についてみると、気塊 B, C で大きくなっていることがわかる。これは、気塊 B, C に含まれる SO_2 が SO_4^{2-} へ酸化されたことを示している。気塊 B, C が通過してきたアジア大陸には、酸化剤であるオキシダントやヒドロキシラジカルが海上よりも豊富であると予想されるため、気塊 A, D よりも SO_2 から SO_4^{2-} への酸化が促進されたことが示唆される。これにより、結果として、気塊 B, C は気塊 D よりも SO_2 の割合が小さくなったと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

富安直弥, 並川 誠, 田中秀治, 竹内政樹, 2015 年冬季の徳島市における水溶性酸性ガス及び $\text{PM}_{2.5}$ に含まれる陰イオンのオンライン分析, 分析化学, 査読有, 65, 2016, 425-432, DOI: 10.2116/bunsekikagaku.65.425

〔学会発表〕(計 4 件)

富安直弥, 並川 誠, 田中秀治, 竹内政樹, 富士山頂における水溶性酸性ガス / 粒子状物質の観測, 第 53 回フロンジェクション分析講演会, 2016 年 11 月 5 日, 同志社大学 (京都府京都市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tokushima-u.ac.jp/ph/faculty/labo/pcl>

6. 研究組織

(1) 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・准教授
研究者番号: 10457319

(2) 研究分担者

田中 秀治 (TANAKA, Hideji)
徳島大学・大学院医歯薬学研究部・教授
研究者番号: 40207121

(3) 連携研究者

大河内 博 (OKOCHI, Hiroshi)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号: 00241117