

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：16101

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2018～2020

課題番号：17KK0011

研究課題名（和文）自由対流圏高度におけるPM2.5追跡システムの開発

研究課題名（英文）Development of PM2.5 monitoring system in free troposphere

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） 10,800,000円

渡航期間： 7ヶ月

研究成果の概要（和文）：自由対流圏高度における粒子状物質の高時間分解能モニタリングを可能にする大気粒子状物質捕集器を製作し、粒子状物質に含まれるイオン成分をオンラインで分析するためにイオンクロマトグラフと組み合わせた。本分析システムを富士山頂における10日間の大気観測に適用した。その結果、観測期間中に得られた大気粒子状物質に含まれるイオンの平均濃度は、NO₃⁻が0.322 nmol m⁻³、SO₄²⁻が0.481 nmol m⁻³であった。本捕集器による大気粒子状物質の捕集効率ほぼ100%であり、自由対流圏高度における連続観測に成功した。

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、日本では、全国各地に測定所を設けて、大気粒子状物質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。そこで本研究では、国内から放出される汚染物質の影響が少ない自由対流圏高度での観測が可能な粒子状物質捕集器を開発した。本捕集器は、富士山頂などの自由対流圏におけるPM2.5の連続観測に適用できることから、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）：A particle collector that allows high time resolution monitoring of particulate matter in the free troposphere was fabricated and coupled with an ion chromatograph for online analysis of particulate ions. The system was applied to the atmospheric observation for 10 days on the summit of Mt. Fuji, Japan. The average particulate anion concentrations were 0.322 nmol m⁻³ for NO₃⁻ and 0.481 nmol m⁻³ for SO₄²⁻. The atmospheric particle collection efficiency was nearly 100%, and the continuous observations were successfully achieved without problems.

研究分野：環境化学

キーワード：環境分析 越境大気汚染 PM2.5 富士山

様式 F - 19 - 2

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、日本国内に越境輸送された汚染物質は、呼吸器系や循環器系の疾患リスクを上昇させる。したがって、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。しかし、通常的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。自由対流圏高度の大気は、国内から放出される汚染物質の影響を受けにくく、越境汚染大気の実態解明に適しているが、これまでに自由対流圏高度の大気粒子状物質を連続測定した報告はなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、社会的関心の高い大気粒子状物質の連続捕集器を開発し、自由対流圏高度のPM_{2.5}に含まれるイオン成分を高い時間分解能で観測できるシステムを構築することである。

3. 研究の方法

(1) 大気粒子状物質捕集器

図1に、本研究で製作した粒子状物質捕集器（最終形）の写真を示す。本捕集器は主に、アクリル製の円筒形のチャンバー、アクリル製エアノズル、粒子状物質捕集のセルロースろ紙と親水性ポリカーボネートフィルター及びアクリル製の気液分離部から構成される。大気試料は捕集器の上方より吸引され、エアノズルを通過してチャンバー内に運ばれる。捕集液はエアノズルの真下に送液され、大気と衝突することによりミストが生成される。チャンバー内の粒子状物質はろ紙と親水性ポリカーボネートフィルターで捕集される。その後、粒子状物質はミストにより溶解抽出され、気液分離後、イオンクロマトグラフで測定される。

粒子状物質捕集器による捕集効率の測定は、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実大気を用いて行った。新しい親水性フィルターと大気粒子状物質の連続捕集に36日間使用した親水性フィルターをそれぞれ用いて、大気中の粒子状物質を時間分解能15分で捕集・分析した。本研究で製作した粒子状物質捕集器2つを直列につなぎ、それぞれの捕集器で捕集した粒子状物質に含まれるイオン濃度から捕集効率を算出した。

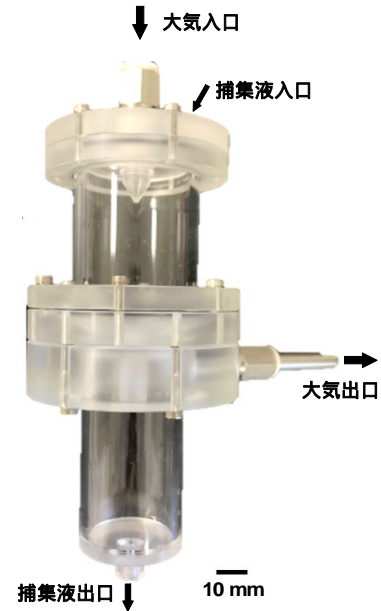


図1 大気粒子状物質捕集器

(2) 大気粒子状物質に含まれるイオン成分のオンライン分析システム

大気粒子状物質捕集器を自作のガス捕集器（ウエットデニューダー）^{1,2)}及びイオンクロマトグラフと組み合わせてオンライン分析システムを構築した。大気試料は真空ポンプとマスフローコントローラーにより一定流量でウエットデニューダーに吸引される。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、ウエットデニューダーでガス捕集液に捕集され、廃液される。一方、拡散係数の小さな粒子状物質は、ウエ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（純水）に捕集される。送液された捕集液は、イオンクロマトグラフの構成モジュールの一つである6方バルブに装備された濃縮カラムに濃縮される。その後、6方バルブが切り替わり、溶離液が濃縮カラムに流れ、目的イオンが分離・検出される仕組みとなっている。

4. 研究成果

(1) 大気粒子状物質捕集器の性能

表1 大気粒子状物質捕集器によるイオン成分の捕集効率 ($n = 16$)

	新しい親水性フィルターを使用 2019年2月28日4:45~8:45		36日間使用後の親水性フィルターを使用 2019年5月17日3:15~7:00	
	捕集効率 (%)	大気濃度 (nmol/m ³)	捕集効率 (%)	大気濃度 (nmol/m ³)
Cl ⁻	99.2 ± 3.03	0.59 ± 0.14	100.0 ± 0.00	10.8 ± 1.4
NO ₃ ⁻	99.5 ± 1.72	6.43 ± 1.39	99.9 ± 0.03	12.8 ± 2.3
SO ₄ ²⁻	98.8 ± 3.44	2.06 ± 0.30	98.4 ± 0.73	14.8 ± 1.4

捕集効率は徳島市の実大気を用いて測定

表1に、本捕集器による大気粒子状物質の捕集効率及び捕集器2つを直列につないで捕集効率を測定したときのの上流の捕集器で捕集されたイオン成分濃度を示す。新しい親水性フィルターを用いた場合の捕集効率は、いずれの陰イオン成分も98.8%以上と高い捕集効率が得られた。また、表1には、徳島市の大気粒子状物質の連続捕集に36日間使用した親水性フィルターを用いて捕集効率を測定した結果も併せて示している。この場合においても捕集効率は98.4%以上であり、本捕集器は1か月以上高い捕集効率を維持したまま連続捕集可能であることが確認された。図2に、新しい親水性フィルターと徳島市の大気粒子状物質の連続捕集に36日間使用した親水性フィルター（捕集効率の測定に使用したものと同一）の写真を示す。連続使用後のろ紙では破れている箇所が観察されたが、ポリカーボネートフィルターに関しては36日間の連続使用後も破損はみられなかった。さらに、ろ紙とポリカーボネートフィルターを新しいものに交換して各フィルターの耐久性を調べたところ（ $n = 2$ ）、いずれの親水性フィルターにも破損は観察されず、1か月以上問題なく連続使用することが可能であった。また、図2に示すように、本捕集器では土壌粒子などの非水溶性粒子が親水性フィルター上に蓄積していくため、大気観測の進行とともに親水性フィルターにおける圧力損失の増加が推測される。しかしながら、約1か月の連続捕集（ $n = 3$ ）においては、いずれも所定の大気吸引流量が維持されており、圧力損失の影響は無視できると言える。

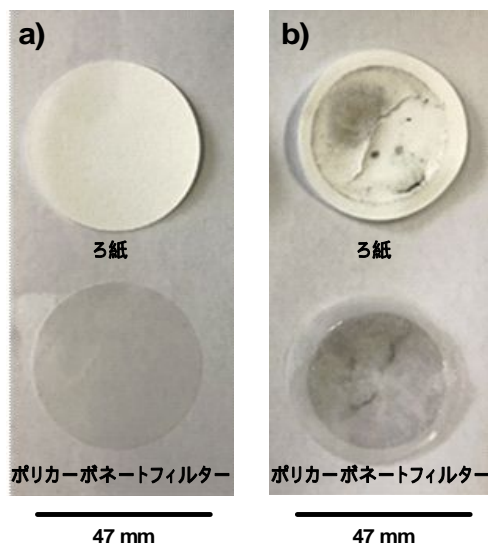


図2 使用前の親水性フィルター(a)と36日間連続捕集に用いた親水性フィルター(b)。

(2) 大気粒子状物質に含まれるイオン成分のオンライン分析システムの性能

濃度既知の Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 混合溶液をオンライン分析システムに導入し、粒子状物質に含まれるイオンの検量線を作成した。いずれの検量線においても、決定係数が0.999以上の良好な値が得られた。定量下限（LOQ）を算出したところ、各イオンのLOQは、 Cl^- : 0.0260 nmol/m^3 、 NO_3^- : 0.0342 nmol/m^3 、 SO_4^{2-} : 0.0315 nmol/m^3 となった。2019年4月1日から5月7日まで、徳島市においてオンライン分析システムを稼働させ、大気粒子状物質に含まれる陰イオン濃度の連続観測を行った。観測期間中は粒子状物質捕集液（ H_2O ）の補充以外に必要な操作はなく連続分析することができた。大気粒子状物質に含まれる陰イオンの平均濃度（ $n = 3451$ ）は、 Cl^- : $6.42 \pm 6.67 \text{ nmol/m}^3$ 、 NO_3^- : $18.8 \pm 18.1 \text{ nmol/m}^3$ 、 SO_4^{2-} : $22.1 \pm 21.0 \text{ nmol/m}^3$ であった。これらの平均濃度は、観測期間及び粒子径が異なるので単純には比較できないが、2019年5月8日から5月22日に徳島県立保健製薬環境センター（徳島市）で測定された $\text{PM}_{2.5}$ に含まれる陰イオンの平均濃度（ Cl^- : $2.16 \pm 3.15 \text{ nmol m}^{-3}$ 、 NO_3^- : $7.67 \pm 4.78 \text{ nmol m}^{-3}$ 、 SO_4^{2-} : $32.2 \pm 14.0 \text{ nmol m}^{-3}$ 、 $n = 14$ ）と比べ、 Cl^- と NO_3^- でそれぞれ3倍と2.5倍高く、 SO_4^{2-} は7割のレベルであった。また、本分析システムで15分毎に得られた陰イオン濃度の和の1時間値（ C_{anion} ）と環境省大気汚染物質広域監視システム（自排徳島）のSPM濃度の1時間値（ C_{SPM} ）には有意な正の相関関係が認められ（ $p < 0.001$ ）、 C_{anion} は C_{SPM} の約20%を占めていた。大気粒子状物質の30%から40%程度は水溶性無機物であり、その主体は硫酸塩と硝酸塩であることから、ここでの $C_{\text{anion}} / C_{\text{SPM}}$ は妥当な値であると思われる。これらの結果より、本分析システムで得られた測定値は、実際の大気粒子状物質濃度をある程度は正確に反映しているものと推察される。

続いて、本分析システムを自由対流圏高度に位置する富士山頂（富士山特別地域気象観測所、標高3776 m）に運び込み、大気粒子状物質に含まれるイオン成分の連続観測を行った。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の平均濃度（ $n = 236$ ）は、 NO_3^- : $0.322 \pm 0.505 \text{ nmol m}^{-3}$ 、 SO_4^{2-} : $0.481 \pm 0.644 \text{ nmol m}^{-3}$ であった。得られたすべてのデータがLOQ以上であり、メンテナンスフリーで分析を行うことに成功した。富士山頂は大気圧が地上の2/3程度であり、夏季の気温は10℃を下回るが、何のトラブルもなく10日間の連続観測が可能であった。以上の結果から、新規粒子状物質捕集器を開発し、イオンクロマトグラフと組み合わせることで、自由対流圏高度の $\text{PM}_{2.5}$ に含まれるイオン成分を高い時間分解能で観測できる分析システムを構築できたと結論した。

< 引用文献 >

- Takeuchi, M., Tsunoda, H., Tanaka, H. and Shiramizu, Y., *Anal. Sci.*, **27**, 805-810 (2011)
 Takeuchi, M., Miyazaki, Y., Tsunoda, H. and Tanaka, H., *Anal. Sci.*, **29**, 165-168 (2013)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 竹内政樹, 並川誠, 岡本和将, 小田達也, 田中遥, 大河内博, 戸田敬, 三浦和彦, 田中秀治	4. 巻 70
2. 論文標題 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	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 分析化学	6. 最初と最後の頁 65 ~ 69
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/bunseki.kagaku.70.65	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計2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

1. 発表者名 並川 誠, 岡本和将, 小田達也, 大河内博, 戸田 敬, 田中秀治, 竹内政樹
2. 発表標題 自由対流圏高度における水溶性酸性ガス及び粒子状物質の連続分析
3. 学会等名 第55回フローインジェクション分析講演会
4. 発表年 2018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
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	ダスグプタ パーネンドゥ (DASGUPTA Pernendu)	テキサス大学アーリントン校・化学・生化学・教授	

	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
その他の研究協力者	田中 秀治 (TANAKA Hideji)		
その他の研究協力者	大河内 博 (OKOCHI Hiroshi)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	The University of Texas at Arlington		