

平成22年 3月 31日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20850027
 研究課題名（和文） エアロゾル連続捕集器及びポストカラム濃縮器の開発と大気中過塩素酸イオンの定量
 研究課題名（英文） Post column concentrator coupled automated analysis system for perchlorate in atmospheric aerosol
 研究代表者
 竹内 政樹（TAKEUCHI MASAKI）
 徳島大学・大学院ヘルスバイオサイエンス研究部・准教授
 研究者番号：10457319

研究成果の概要（和文）：ポストカラム濃縮器を開発し、この濃縮器とエアロゾル連続捕集器をイオンクロマトグラフに組み込み、大気エアロゾルの採取・抽出から、過塩素酸イオンの分析までを連続的に行えるシステムを構築した。また、徳島市における大気エアロゾルを微小領域と粗大領域に分級捕集し、抽出した試料をプレカラム濃縮・定量したところ、大気エアロゾル中の過塩素酸イオンは、微小領域で高濃度に存在していることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Automated analysis system for perchlorate in the atmospheric aerosols was developed. On-line post column concentrator helped the determination of perchlorate in the samples. In Tokushima, aerosol samples of PM_{10-2.5} and PM_{2.5} were continuously collected with NILU filter holder system, and the perchlorate in the samples was measured. The more perchlorate existed in the fine particles.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

研究分野：分析化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：過塩素酸イオン、エアロゾル、オンライン濃縮、自動測定

1. 研究開始当初の背景

人間は、その成長と恒常性維持に不可欠な甲状腺ホルモンを合成するためにヨウ素を摂取、吸収する必要がある。しかし、甲状腺によるヨウ素の取り込みは、過塩素酸イオンによって妨げられる。過塩素酸イオンを多量に摂取すれば、甲状腺ホルモンを生産できな

くなり、神経障害を引き起こす可能性がある。過塩素酸イオンは、燃焼推進剤（スペースシャトル、ミサイルなど）や、身近なところでは、発炎筒、花火などに含まれている。また、大気中においても塩素粒子の光化学反応などにより生成する。これらの過塩素酸イオンは、大気環境中に拡散し、飲料水、牛乳及び

母乳、あるいは食物へと移行し、人間に摂取されていると予想される。1997年に米国西部で過塩素酸イオンによる水質汚染が発見されて以来、環境中の過塩素酸イオンについての関心が高まっている。最近では、日本と米国の各地で市販されている牛乳に含まれる過塩素酸イオンの測定を行い、日本の平均濃度は米国に比べて2倍近く高く、両国の平均濃度には有意な差があることが報告されている。しかし、日本では米国のように軍事産業は存在せず、過塩素酸イオンを多く含む窒素肥料も使用していない。両国間で、なぜこのような過塩素酸イオンの濃度差が生じたのかは不明なままである。また、利根川上流とその支川における過塩素酸イオンを測定したところ、それぞれの地点における過塩素酸イオンの最高濃度は、 $340 \mu\text{g/L}$ 及び $2,300 \mu\text{g/L}$ であったことが報告された。日本国内における環境試料中の過塩素酸イオンに関する論文はこの2報のみであり、現状では、国内においてどの程度の過塩素酸イオンが環境中に拡散しているのか全く不明である。

2. 研究の目的

日本国内における過塩素酸イオンの拡散状況を明らかにしていくためには、様々な環境試料中の過塩素酸イオン濃度を測定していく必要がある。そこで、本研究では、大気エアロゾルに注目し、エアロゾル中の過塩素酸イオン濃度を連続測定できるシステムを構築する。また、ニールインパクトを用いて大気エアロゾルを微小粒子と粗大粒子に分級捕集・分析し、過塩素酸イオンの存在形態を調査する。

3. 研究の方法

1) 大気エアロゾル連続分析システムによる過塩素酸イオンの定量

① ポストカラム (オンライン) 濃縮器の開発

大気エアロゾル中の過塩素酸イオンは非常に低濃度で存在しているため定量が困難である。そこで、図1に示すようなポストカラム過塩素酸イオン濃縮器を製作する。試料(過塩素酸イオン)は、溶媒とともに膜チューブ(ナフィオン)内を流れる。チューブ内の溶媒は水蒸気として膜壁を通過し、チューブの外側に流れる不活性ガス(N_2)により除去される。一方、過塩素酸イオンを含む陰イオンは膜壁を通過せずにチューブ内で濃縮される。試料の濃縮率は、ポストカラム濃縮器を接続した場合と接続しない場合を比較することによって算出する。膜チューブの長さや濃縮器の形状を検討し、過塩素酸イオンのチューブ内滞留時間、 N_2 ガスの流量及び濃縮器の温度等を制御することにより、過塩素酸イオンを高濃縮する。

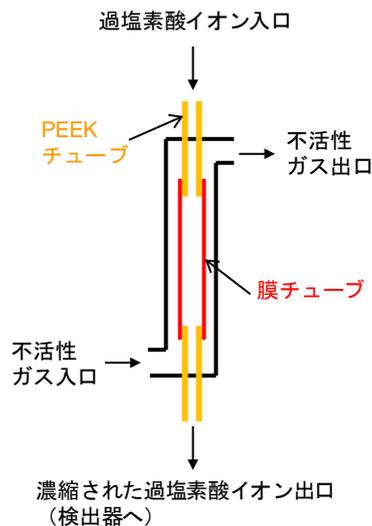


図1 ポストカラム過塩素酸イオン濃縮器

② 連続分析システムの構築

図2のようなエアロゾル中過塩素酸イオンの連続分析システムを構築する。疎水性膜を用いたエアロゾル捕集器内に吸引されたエアロゾルは、ミストによりその粒径を増大され、捕集器の上部に位置する疎水性膜で捕集される。エアロゾルを捕集した捕集液は、シリンジポンプにより濃縮カラムに送液される。次に、アルカリ溶液を用いて、濃縮カラムで保持された過塩素酸イオン以外のイオン成分をプレ溶出させる。続いて、濃縮カラムに保持されている過塩素酸イオンを溶出させ、イオンクロマトグラフ(Dionex社ISC-1000, IonPac AG16 + IonPac AS16分離カラム, ASRS 300 サプレッサー)で定量する。電気伝導度検出器の上流に、先に述べたポストカラム濃縮器を接続することで、過塩素酸イオンの分析感度を上昇させる。濃縮カラム、プレ溶出の条件及びイオンクロマトグラフの分析条件を検討し、システムを最適化する。

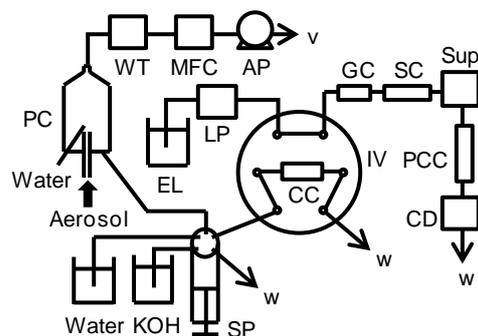


図2 連続分析システム

PC, エアロゾル捕集器; WT, 水分トラップ; MFC, マスフローコントローラー; AP, エアポンプ; v, 排気; SP, シリンジポンプ; w, 廃液; CC, 濃縮カラム; EL, 溶離液; LP, 送液ポンプ; GC, ガードカラム; SC, 分離カラム; Sup, サプレッサー; PCC, ポストカラム濃縮器; CD, 電気伝導度検出器

2) ニールインパクターによる大気中過塩素酸イオンの分級捕集

徳島市における大気エアロゾルを連続的に吸引し、ニールインパクターを用いてエアロゾル中の粗大粒子 ($PM_{10-2.5}$) と微小粒子 ($PM_{2.5}$) を分級捕集する。1回のサンプリング期間は、1~2週間とする。それぞれのフィルターに捕集された過塩素酸イオンを超純水中 (20 mL) に抽出し、前濃縮を行った後、イオンクロマトグラフで定量する。さらに、エアロゾル中過塩素酸イオンの挙動を検討するために、各フィルターに捕集された主要イオン (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) をイオンクロマトグラフで定量し、過塩素酸イオンとの関連を検討する。

4. 研究成果

1) 大気エアロゾル連続分析システムによる過塩素酸イオンの定量

① ポストカラム (オンライン) 濃縮器の開発

まず始めに、中空ナフィオン膜のチューブ長が 10 cm の濃縮器で濃縮率の測定を行った。過塩素酸イオンの濃縮率は、試料の中空ナフィオン膜内滞留時間及び溶媒を除去する N_2 ガス流量の増加により上昇した。また、濃縮器温度の上昇や N, N -ジメチルホルムアミド・メタノール混合溶液 (50/50, v/v) による中空ナフィオン膜の煮沸処理が濃縮率の上昇に有効であることが明らかとなった。次に、中空ナフィオン膜の長さが 100 cm の濃縮器をイオンクロマトグラフの検出器の上流に接続し、過塩素酸イオンのポストカラム濃縮を試みた。10 cm の濃縮器に比べて高い濃縮率を得ることができたが、連続濃縮を長時間続けると、ナフィオン膜の外壁に水滴が観測され濃縮率が低下した。これは、ナフィオン膜を透過した水蒸気の除去が不十分であったためと思われる。そこで、濃縮器の形状をメイズ型 (図 3) に変更したところ、水滴の生成による濃縮率低下を抑えることができた。なお、実際にメイズ型濃縮器で試料を濃縮するときは、アルミニウム製の蓋で濃縮器を密閉し、濃縮器の温度は恒温槽を用いて調節した。

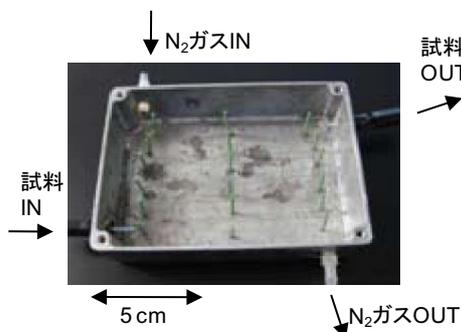


図3 濃縮器の内部(アルミニウム製ボックスに100 cmのナフィオンチューブが収納されている)

メイズ型濃縮器による濃縮条件を検討したところ、試料溶液の流量: 0.15 mL/min、 N_2 ガスの流量: 10 L/min、濃縮器温度: $60^\circ C$ の条件下で最も高い濃縮率が得られた。図 4 に、メイズ型濃縮器を最適条件に設定し、過塩素酸イオンをポストカラム濃縮・定量した結果を示す。濃縮器を用いることにより、試料溶媒の体積を約 1/7 に減らすことができたが、過塩素酸イオンのピーク高さ比より算出した濃縮係数は約 4 倍であった。これは、膜チューブ通過時における過塩素酸イオンのチューブ内拡散が原因であると思われる。一般に、溶液試料の流れ方向への拡散の影響は、低流量になるほど大きくなる。過塩素酸イオンが検出器に到達するときの溶液流量は約 0.02 mL/min と極めて遅いため、過塩素酸イオンのピークは拡散の影響を大きく受ける。一方、過塩素酸イオンのピーク面積比より算出した濃縮係数は約 10 倍であった。これは、過塩素酸イオンの濃縮時において、過塩素酸イオンの損失 (膜チューブ外への揮発) がないことと、溶離液 (KOH) 中の炭酸イオンが濃縮器を通過するときに揮発し、クロマトグラムのバックグラウンドレベルが低下したためと思われる。

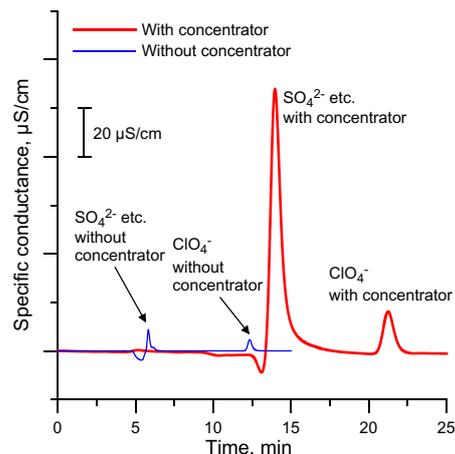


図4 メイズ型濃縮器あり、なしの過塩素酸イオンのクロマトグラム

② 連続分析システムの構築

始めに、エアロゾル試料を前濃縮する濃縮カラム (図 2 の CC) の検討を行った。市販の陰イオン濃縮カラム IonPac Cryptand と IonPac UTAC-XLP1 (ともに Dionex 社) を用いて過塩素酸イオンの濃縮能を測定したところ、後者の濃縮カラムの方が約 10 倍高い濃縮能を有することが分かった。次に、IonPac UTAC-XLP1 の分離能を確認したところ、10 mM NaOH を 1 mL/min で送液することにより、過塩素酸イオンと他のイオン成分を完全に分離することができた (図 5)。図 5 の結果より、イオン成分のプレ溶出には、10 mM NaOH を 4 mL 用いることとした。図 6 に、石英繊維

維フィルター上に捕集した大気エアロゾルを超純水で抽出した試料に、100 ppb 過塩素酸イオンを添加した溶液を先の条件でプレ溶出した後で、イオンクロマトグラフを用いて分析したときのクロマトグラムを示す。大気エアロゾルには硫酸イオン等が高濃度に含まれているため、プレ溶出の操作を行っても完全には硫酸イオン等を除去できず、僅かではあるが、硫酸イオンピークのテール部が過塩素酸イオンのピークと重なった。しかし、過塩素酸イオンの定量には問題がないと思われるため、本プレ溶出条件で実験を進めることとした。

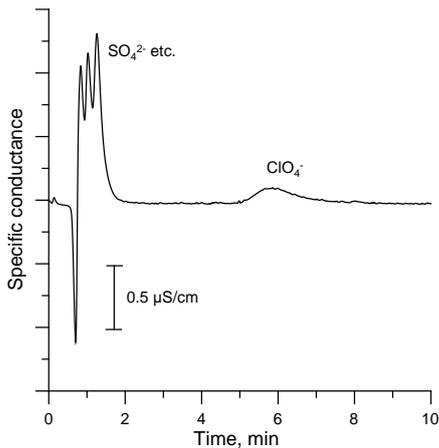


図5 濃縮カラム (IonPac UTAC-XLP1) で過塩素酸イオンを分離したときのクロマトグラム

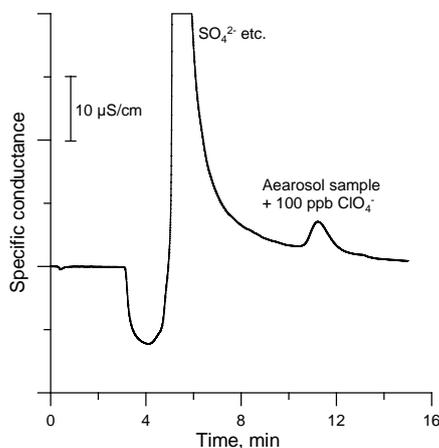


図6 エアロゾル試料に100 ppb 過塩素酸イオンを添加したときのクロマトグラム

先に製作したメイズ型のポストカラム濃縮器と市販のプレカラム濃縮器 (IonPac UTAC-XLP1) を併用することにより、分析時における過塩素酸イオンを損失せずに濃縮率を上昇させることができた。次に、エアロゾル連続捕集器とポストカラム/プレカラム濃縮器をイオンクロマトグラフに組み入れた自動測定システムを構築し、大気エアロゾル中過塩素酸イオンの連続測定を試みた。

大気エアロゾルの吸引流量を 8 L/min、一回のサンプリング時間を 3 時間として (サンプル体積: 1.44 m³)、連続分析を行った。しかし、多くのエアロゾル試料において過塩素酸イオンは検出限界以下であった。サンプル体積を増やすことで、過塩素酸イオンの検出が可能になったが、時間分解能を上昇させるためには、ポストカラム濃縮器の濃縮率を更上げる必要がある。

2) ニールインパクトで分級捕集した大気エアロゾルに含まれる過塩素酸イオン濃度
2009年8月から2010年3月にサンプリングした大気エアロゾル ($n = 22$) に含まれる過塩素酸イオンの平均濃度は、微小粒子 ($PM_{2.5}$) が 0.22 ng/m³ (0.06 ng/m³~0.60 ng/m³) であり、粗大粒子 ($PM_{10-2.5}$) は 0.41 ng/m³ (0.05 ng/m³~1.71 ng/m³) であった。 $PM_{2.5}/PM_{10-2.5}$ の平均値は、1.43 (0.08~3.78) であり、微小領域で高濃度に存在している頻度が高いことから、大気エアロゾル中過塩素酸イオンの発生源は人為的なものであることが示唆された。また、過塩素酸イオン濃度は、微小粒子、粗大粒子ともに夏期に高くなる傾向がみられた。他のイオン成分濃度との相関係数を算出したところ、粗大粒子の過塩素酸イオンと微小粒子の硫酸イオン及びナトリウムイオン間で比較的高い正の相関関係がみられたが (それぞれ $r = 0.61$ と $r = 0.42$)、その他のイオン成分との相関性はみられなかった。

今後は、継続的に大気エアロゾルに含まれる過塩素酸イオンを分析することで、その季節変動を明らかにしていくとともに、降水中過塩素酸イオンも同時定量し、環境中過塩素酸イオンの挙動について検討していく予定である。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 2 件)

- ① 吉岡薫、外山祐介、加々美愛、田中秀治、竹内政樹、エアロゾル中過塩素酸イオンのポストカラム濃縮、日本分析化学会第 58 年会、2009 年 9 月 24 日、札幌
- ② Masaki Takeuchi, Postcolumn concentration in ion chromatography, ICFIA2008, Sep. 29, 2008, Nagoya

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹内 政樹 (TAKEUCHI MASAKI)

徳島大学・大学院ヘルスマテリアルサイエンス研究部・准教授

研究者番号: 10457319