

# ウエットデニューダーに対応した 水溶性大気粒子状物質のオンライン捕集器

前田 夏穂<sup>1</sup>・田中 遥<sup>1</sup>・和田莉緒奈<sup>1</sup>・大河内 博<sup>2</sup>・  
戸田 敬<sup>3</sup>・田中 秀治<sup>4</sup>・竹内 政樹<sup>4\*</sup>

## Online Collector for Water-Soluble Atmospheric Particulate Matter Compatible with a Parallel Plate Wet Denuder

Kaho MAEDA<sup>1</sup>, Haruka TANAKA<sup>1</sup>, Riona WADA<sup>1</sup>, Hiroshi OKOCHI<sup>2</sup>,  
Kei TODA<sup>3</sup>, Hideji TANAKA<sup>4</sup> and Masaki TAKEUCHI<sup>4\*</sup>

Received 9 December 2020

Accepted 30 July 2021

**Abstract** A particle collector that allows high time resolution monitoring of particulate matter was fabricated and coupled with an ion chromatograph for online analysis of particulate ions in the atmosphere. The system was applied to the atmospheric observation for over a month in Tokushima, Japan. The average particulate anion concentrations were  $6.42 \text{ nmol m}^{-3}$  for  $\text{Cl}^-$ ,  $18.8 \text{ nmol m}^{-3}$  for  $\text{NO}_3^-$ , and  $22.1 \text{ nmol m}^{-3}$  for  $\text{SO}_4^{2-}$ . The atmospheric particle collection efficiency was more than 98.4%, and the continuous observations were successfully achieved without problems.

**Keywords** : Air Pollutant, Particle Collector, Ion Chromatograph, Online Analysis, Continuous Analysis.

### 1. 緒 言

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<sub>2.5</sub>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<sup>1)</sup>。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、われわれが安全・安心な生活を送るうえできわめて重要である。

地域によっても異なるが、大気粒子状物質の60%から70%は水溶性成分であり、その主体は硫酸塩と硝酸塩である<sup>2)</sup>。一般的な水溶性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、試料採取中のアーティファクトも懸念される<sup>3-5)</sup>。また、試料採取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

<sup>1</sup> 徳島大学薬学部薬学科

(〒770-8505 徳島県徳島市庄町1-78-1)

<sup>1</sup> School of Pharmacy, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokushima University

Shomachi 1-78-1, Tokushima 770-8505, Japan

<sup>2</sup> 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)

<sup>2</sup> Department of Resources and Environmental Engineering, School of Creative Science and Engineering, Faculty of Science and Engineering, Waseda University

Okubo 3-4-1, Shinjuku, Tokyo 169-8555, Japan

<sup>3</sup> 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)

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Kumamoto University

Kurokami 2-39-1, Kumamoto 860-9555, Japan

<sup>4</sup> 徳島大学大学院医歯薬学部薬学域

(〒770-8505 徳島県徳島市庄町1-78-1)

<sup>4</sup> Division of Pharmaceutical Sciences, Graduate School of Biomedical Sciences, Tokushima University

Shomachi 1-78-1, Tokushima 770-8505, Japan

\* Corresponding Author.

E-mail: masaki.takeuchi@tokushima-u.ac.jp (M. Takeuchi)

ミネーションの危険もある。大気汚染物質の越境輸送や高濃度発生要因の解明には、高い時間分解能で常時監視（モニタリング）を行うことが不可欠であり、フィルターパック法などのオフライン手法は適していない。一方、水溶性ガスおよ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。これまでにわれわれは、水溶性ガスの連続捕集器としてウエットデニューダーを自作し<sup>6-8)</sup>、徳島市あるいは富士山の水溶性ガス成分を高時間分解能観測することで、大気中酸性ガスの挙動を明らかにしてきた<sup>8-11)</sup>。一方、粒子状物質の捕集には、ミストで粒子径を増大させた粒子状物質を疎水性フィルターに衝突させて捕集する手法<sup>12,13)</sup>を用いてきた。しかし、この捕集法では、観測期間中に大気中の界面活性剤などが疎水性フィルターに付着し、フィルターの疎水性が消失してしまう問題があった。疎水性フィルターは、捕集液と吸引大気を分離する役割も担っていたが、親水化により気液分離が不完全となるため、数日ごとに疎水性フィルターの交換を要し、粒子状物質の長期的なデータを得ることは困難であった。また、市販の大気粒子状物質連続捕集器として、水蒸気で粒子径を大きくした粒子状物質をサイクロンの壁面に衝突させて捕集する Stream-Jet Aerosol Collector (SJAC)<sup>14)</sup> や SJAC と同様の方法で粒子径を増大させた後、薄層の捕集液に衝突させて捕集する Particle Into Liquid Sampler (PILS)<sup>15)</sup> がある。粒子状物質を PTFE フィルターに衝突させて捕集した後、逐次的に捕集液で水溶性成分を抽出し、吸光光度検出器などで水溶性成分を測定する大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置 (Continuous Dichotomous Aerosol Chemical Speciation Analyzer, ACSA)<sup>16)</sup> も販売されている。これらの市販品は、時間分解能が15分から1時間のオンライン分析が可能であるが、高価であるとともに、メンテナンスも容易とはいえない。さらに、大気を  $16.7 \text{ L min}^{-1}$  で吸引する仕様となっているため、数  $\text{L min}^{-1}$  で機能するウエットデニューダーの下流に接続して使用することはできない。

そこで本研究では、ウエットデニューダーと組み合わせて使用でき、かつ耐久性および操作性に優れた大気粒子状物質捕集器を新たに製作することで、長期間にわたり大気粒子状物質に含まれるイオン成分を高時間分解能観測できるシステムの構築を目指した。本捕集器では、親水性フィルターに捕集された粒子状物質をミスト化した捕集液により溶解抽出する。水溶性成分を含んだ抽出液は、吸引大気とともに親水性フィルターを通過し、下流の気液分離部を経て、イオンクロマトグラフに送液される。本稿では、本捕集器を組み込んだオンライン分析システムの性能について述べる。

## 2. 実 験

### 2.1 粒子状物質捕集器

Fig. 1 に、本研究で製作した粒子状物質捕集器の写真と模式図を示す。本捕集器はおもに、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 (Grade 1 Qualitative Filter Paper, 1001-047, 直径47 mm, Whatman) と親水性ポリカーボネートフィルター (Isopore membrane filter, TMTP04700, 孔径  $5 \mu\text{m}$ , 直径47 mm, Merck) およ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、粒子状物質の水溶性成分はミスト化した捕集液により抽出され、吸引大気とともに親水性フィルターを通過し、下流の気液分離部を経てイオンクロマトグラフで測定される。なお、市販されている粒子状物質分析装置の多く<sup>14-16)</sup> は  $16.7 \text{ L min}^{-1}$  で大気を吸引する仕様となっているが、本研究の捕集器は先に製作されたウエットデニューダー<sup>6-8)</sup> と組み合わせて使用するため、 $5 \text{ L min}^{-1}$  で大気を吸引するのに適した寸法になっている。

### 2.2 オンライン分析システム

Fig. 2 に、大気中の粒子状物質に含まれるイオン成分のオンライン連続分析システムの概略図を示す。この分析システムは、おもに自作のウエットデニューダー<sup>6-8)</sup> および粒子状物質捕集器と、イオンクロマトグラフ (ICS-2100, Thermo Fisher Scientific) で構成される。大気試料は真空ポンプ (DP-40V, Vacutronics) とマスフローコントローラー (8500MC, KOFLOC) を用いて、 $5 \text{ L min}^{-1}$  ( $20^\circ\text{C}$ , 1 atm) 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

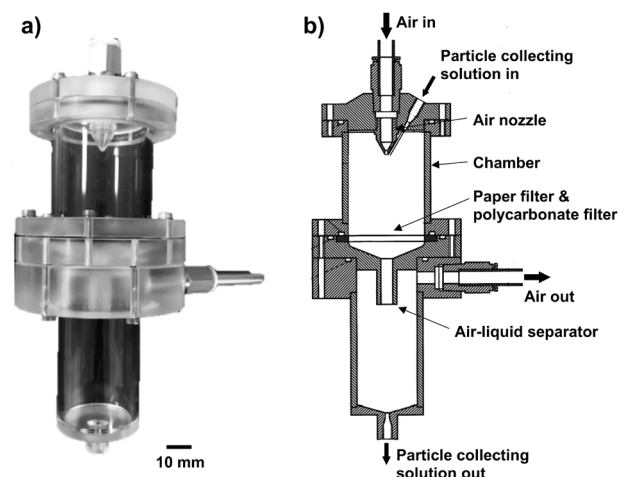
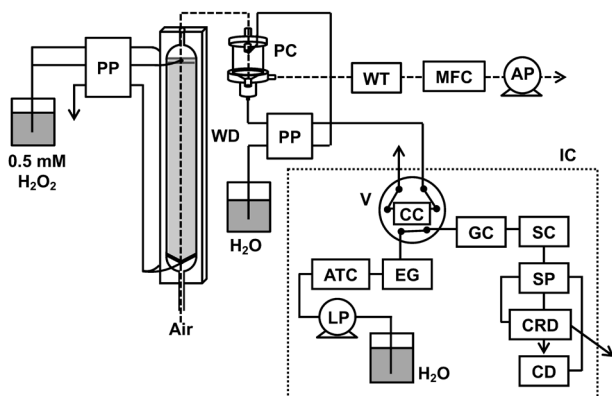


Fig. 1 a) Photograph and b) schematic of particle collector.



**Fig. 2** Instrument schematic of an online monitor for anions in atmospheric particles. AP, air pump; ATC, anion trap column; CC, concentration column; CD, conductivity detector; CRD, carbonate removal device; EG, eluent generator; GC, guard column; IC, ion chromatograph; LP, liquid pump; MFC, mass flow controller; PC, particle collector; PP, peristaltic pump; SC, separation column; SP, suppressor; V, 6-port valve; WD, wet denuder; WT, water trap.

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、ウエットデニューダーでガス捕集液である0.5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液（三菱瓦斯化学）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の純水に捕集される。両捕集液ともペリスタポンプ（Rabbit, Rainin）を用いてウエットデニューダーには0.25 mL min<sup>-1</sup> plate<sup>-1</sup>、粒子状物質捕集器には0.5 mL min<sup>-1</sup>の流量で送液した。粒子状物質を捕集した溶液は、オンラインでイオンクロマトグラフに送液される。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（Ion Pac UTAC-LP2, Thermo Fisher Scientific）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（5分間）ことで、KOH 溶離液発生装置（EGCIII 水酸化カリウム溶離液ジェネレーターカートリッジ, Dionex）で生成した溶離液が濃縮カラムに流れる。試料はガードカラム（IonPac AG20 2-mm, Dionex）、分離カラム（IonPac AS20 2-mm, Dionex）、サプレッサー（ASRS300 2-mm, Dionex）、炭酸除去デバイス（CRD200 2-mm, Dionex）の順に流れ、電気伝導度検出器で検出される。イオンクロマトグラフの制御はクロメレオン6.8 クロマトグラフィータシステム（Thermo Fisher Scientific）で行い、分析条件は、溶離液濃度6 mM、溶離液流量0.25 mL min<sup>-1</sup>、カラム温度40°C、サプレッサー電流値4 mA を用いた。

### 2.3 大気粒子状物質の捕集効率

粒子状物質捕集器による捕集効率の測定は、2019年2月28日と5月17日に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（34°04'N, 134°30'E）で実大

気を用いて行った。2月28日は新しい親水性フィルター、5月17日は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使用した。両日とも粗大粒子のカットは行わずに大気をウエットデニューダーに導入し、ウエットデニューダーを通過した粒子状物質を後段の粒子状物質捕集器にて捕集した。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粒子状物質に含まれるイオン成分（Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）を時間分解能15分として連続測定した。測定地点の南方には眉山（標高290 m）がそびえ、8 km 東には紀伊水道が存在する。また、観測地点の50 m 北側には国道192号線が東西に走っており、この幹線道路の24時間自動車類交通量は平日が約34,700台、休日が約27,100台である<sup>17)</sup>。

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大気粒子状物質を捕集、分析することで捕集効率を算出した。上流の捕集器を捕集器<sub>1</sub>、下流の捕集器を捕集器<sub>2</sub>とするとそれぞれの捕集効率（ $f_1, f_2$ ）は式(1)、(2)で表せる。

$$f_1 = \frac{\alpha}{A} \quad (1)$$

$$f_2 = \frac{\beta}{(A-\alpha)} \quad (2)$$

ここで、 $\alpha$ は捕集器<sub>1</sub>で捕集された目的成分の濃度、 $\beta$ は捕集器<sub>2</sub>で捕集された目的成分の濃度、 $A$ は大気中の目的成分濃度である。 $f_1$ と $f_2$ が等しいと仮定すると、式(3)が成立する。

$$\frac{\alpha}{A} = \frac{\beta}{(A-\alpha)} \quad (3)$$

式(3)に測定値 $\alpha$ と $\beta$ を代入することで $A$ が算出され、粒子状物質捕集器の捕集効率が得られる。

## 3. 結果と考察

### 3.1 大気粒子状物質捕集器の性能

本研究で製作した粒子状物質捕集器では、2枚の親水性フィルター（ろ紙、親水性ポリカーボネートフィルター）上に捕集された水溶性粒子状物質がミスト化した捕集液により溶解抽出され、抽出液は吸引大気とともにフィルターを通過していく。ここで、ポリカーボネートフィルターの上にもろ紙を重ねると、捕集液によるポリカーボネートフィルターの濡れ性が一様となり、捕集効率の向上が期待できる。一方で、親水性フィルターの濡れ度の増加とともにフィルターの圧力損失も増加するため、捕集液の供給流量によっては所定の流量で大気試料を吸引できなくなる恐れがある。本捕集器はウエットデニューダー<sup>6,8)</sup>と連結して使用するため、大気試料の吸引流量は3~5 L min<sup>-1</sup>程度が望ましい。そこで、捕集液流量を0.1, 0.2, 0.3,

**Table 1** Collection efficiency of atmospheric particles using new and used filters for 36 days air sampling at Tokushima, Japan, n=16.

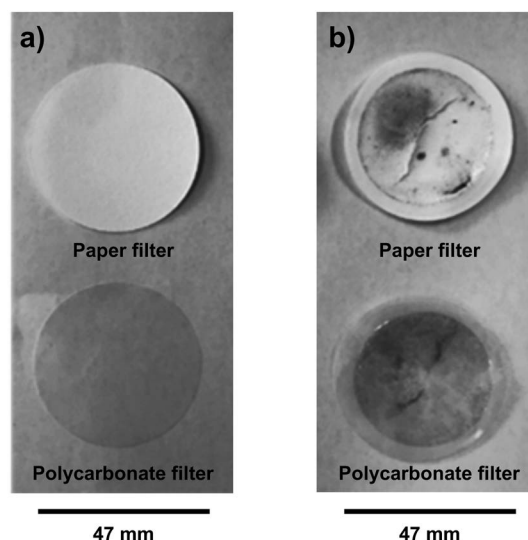
Test filters	New		Used	
Test period	2019/02/28 04:45 ~ 08:45		2019/05/17 03:15 ~ 07:00	
	CE (%)	$C_{\text{PC1}}$ ( $\text{nmol m}^{-3}$ )	CE (%)	$C_{\text{PC1}}$ ( $\text{nmol m}^{-3}$ )
$\text{Cl}^-$	99.2±3.03	0.59±0.14	100.0±0.00	10.8±1.4
$\text{NO}_3^-$	99.5±1.72	6.43±1.39	99.9±0.03	12.8±2.3
$\text{SO}_4^{2-}$	98.8±3.44	2.06±0.30	98.4±0.73	14.8±1.4

CE, collection efficiency;  $C_{\text{PC1}}$ , anion concentration collected with the first particle collector. The collection efficiency was measured by connecting the second particle collector in series after the first one, and calculated by using Eqs. (1)–(3).

0.4, 0.5  $\text{mL min}^{-1}$  と変化させながら吸引可能な大気流量を検討したところ、いずれの捕集液流量においても 5  $\text{L min}^{-1}$  で大気を吸引可能であることが明らかとなった。以上の結果より、本捕集器の捕集液流量は 0.5  $\text{mL min}^{-1}$ 、大気吸引流量は 5  $\text{L min}^{-1}$  に決定した。

**Table 1** に、本捕集器による大気粒子状物質の捕集効率および捕集器<sub>1</sub> (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、**Table 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あわせて示している。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。なお、大気粒子状物質捕集器の捕集効率は、粒子径ごとに異なる可能性があるが、本研究では実大気を用いて粒子状物質の分級を行わずに捕集効率を算出している。また、本捕集器はウエットデニューダーの下流に接続されているため、ウエットデニューダーと本捕集器の接続管内部で粒子損失が起こっている可能性もある。今後、粒子径別の捕集効率および粒子損失を測定することで、本捕集器の性能がより明確になるであろう。

**Fig. 3** 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、**Fig. 3b** に示すように、本捕集器では土



**Fig. 3** Photos of the sampling filters a) new and b) after air sampling for 36 days at Tokushima, Japan.

壤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 5  $\text{L min}^{-1}$  が維持されており、圧力損失の影響は無視できるといえる。

### 3.2 オンライン分析システムの性能

濃度既知の  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  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 ( $r^2$ ) 0.999 以上の良好な値が得られた。検量線の傾きおよびイオンクロマトグラフのバックグラウンドシグナルのノイズ比 ( $S/N=10$ ) を用いて時間分解能 15 分における定量下限 (LOQ) を算出したところ、各イオンの LOQ (大気換算濃度、試料体積: 50 L) は、 $\text{Cl}^-$ : 0.0260  $\text{nmol m}^{-3}$ ,  $\text{NO}_3^-$ : 0.0342  $\text{nmol m}^{-3}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ : 0.0315  $\text{nmol m}^{-3}$  となった。なお、本分析システムは、6 方バルブ (**Fig. 2** の V) がロード/インジェクションポジションに切り替わることで、試料溶液の濃縮カラムへの濃縮と目的成分の溶離 (分離・検出) が行われる。大気粒子状物質を捕集した試料溶液は、6 方バルブがインジェクションポジションとなっている間も 6 方バルブに送液されるが濃縮はされない。その時間は 5 分であるため、本分析システムを時間分解能 15 分で稼働させる場合、大気試料の体積は 50 L (吸引流量: 5  $\text{L min}^{-1}$ , 吸引時間: 10 min) となる。

2019 年 4 月 1 日から 5 月 7 日まで、徳島市において **Fig. 2** のオンライン分析システムを時間分解能 15 分で稼働させ、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。観測期間中に得られた試料のうち、 $\text{Cl}^-$  はすべての試料で LOQ 以上であり、 $\text{NO}_3^-$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  においても、それぞれ 99.65% と 99.97% の試料で LOQ を上回った。一般的に大気観測の時間分解能を

上げると目的物質の検出感度は低下するが、本分析システムは、徳島市の大気粒子状物質に含まれる主要陰イオン成分を時間分解能15分で観測するうえで、十分な検出感度を有するといえる。本分析システムの時間分解能は使用するイオンクロマトグラフの分析時間により規定される。したがって、高速、高分離カラムを装備したイオンクロマトグラフを採用することで、本分析システムのさらなるハイスループット化も可能である。

観測期間中は粒子状物質捕集液 (H<sub>2</sub>O) 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。ただし、長期間の連続観測を行う場合は、粒子状物質と同時に捕集された微生物などが観測結果に影響を及ぼす可能性があるため、目的成分の測定値の精度性を高めるうえで大気粒子状物質捕集器の定期的な洗浄は必須である。また、今回の観測では大気粒子状物質捕集器を屋内に設置して使用したが、山岳地域や寒冷地で使用する場合は、捕集液の凍結に注意が必要である。なお、大気圧は地上の2/3程度であり、気温は10°Cを下回る夏季の富士山頂で本捕集器を用いた連続観測を行ったが、何のトラブルもなく10日間の連続観測が可能であった。

2019年4月1日から5月7日までに徳島大学で観測され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<sup>-</sup>: 6.42±6.67 nmol m<sup>-3</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 18.8±18.1 nmol m<sup>-3</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 22.1±21.0 nmol m<sup>-3</sup>であった。なお、本捕集器の捕集効率はいずれのイオン成分も100%、LOQを下回ったデータは0 nmol m<sup>-3</sup>として各濃度を算出した。また、全データの平均値の10倍以上、かつ隣接する2つのデータのうち小さい方の2倍以上の値を異常値とし、いずれかのイオンが異常値となれば、その時間のデータをすべて棄却した (棄却した試料の割合: 0.26%)。粒子状物質に含まれる陰イオンの平均濃度は、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>であり、これらの平均濃度は、観測期間およ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PM<sub>2.5</sub>に含まれる陰イオンの平均濃度 (Cl<sup>-</sup>: 2.16±3.15 nmol m<sup>-3</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 7.67±4.78 nmol m<sup>-3</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 32.2±14.0 nmol m<sup>-3</sup>, n=14) と比べ、Cl<sup>-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>でそれぞれ3倍と2.5倍高く、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は7割のレベルであった。また、本分析システムで15分ごとに得られた陰イオン濃度の和の1時間値 (C<sub>Σ anion</sub>, μg m<sup>-3</sup>) 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<sub>SPM</sub>, μg m<sup>-3</sup>) には有意な正の相関関係が認められ (Fig. 4, r=0.697, p<0.001), C<sub>Σ anion</sub> はC<sub>SPM</sub> の約20%を占めていた (C<sub>Σ anion</sub>=(0.198±0.007) C<sub>SPM</sub>+0.390±0.128)。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<sup>2)</sup>、ここでのC<sub>Σ anion</sub>/C<sub>SPM</sub>は妥当な値であると思わ

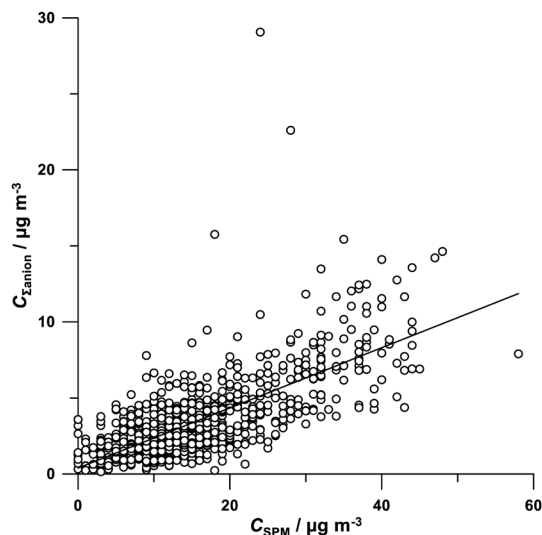


Fig. 4 Relationship between the sum of hourly average anion concentrations (C<sub>Σ anion</sub>) obtained from the on-line monitor and SPM concentrations (C<sub>SPM</sub>) at the roadside air pollution monitoring station, Tokushima, Japan, provided by Atmospheric Environmental Regional Observation System, n=864.

れる。以上の結果より、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。

#### 4. 結 言

大気粒子状物質に含まれるイオン成分を自動測定するために、新たな粒子状物質捕集器を製作・評価した。本捕集器は自作のウェットデニューダーと組み合わせて使用することができ、粒子状物質の捕集効率は、98.4%以上と良好な結果を示した。また、1か月以上の連続使用が可能であり、耐久性においても十分な性能を有していた。本捕集器を用いることで、長期間にわたり大気粒子状物質に含まれるイオン成分を高時間分解能観測できるシステムの構築に成功した。

#### 謝 辞

PM<sub>2.5</sub>に含まれるイオン成分濃度のデータをご提供いただきました徳島県立保健製薬環境センターに感謝いたします。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およ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。

#### References

- 1) Newby, D. E., Mannucci, P. M., Tell, G. S., Baccarelli, A. A., Brook, R. D., Donaldson, K., Forastiere, F., Franchini, M., Franco, O. H., Graham, I., Hoek, G., Hoffmann, B., Hoylaerts, M. F., Künzli, N., Mills, N., Pekkanen, J., Peters, A., Piepoli, M. F., Rajagopalan, S. and Storey, R. F.; ESC Working Group on

- Thrombosis, European Association for Cardiovascular Prevention and Rehabilitation; ESC Heart Failure Association: Expert Position Paper on Air Pollution and Cardiovascular Disease, *Eur. Heart J.*, **36**, 83–93 (2015)
- 2) Fujita, S., Miura, K., Okochi, H., Hayami, H., Matsuda, K. and Sakurai, T.: “The Physics and Chemistry of Trans-boundary Air Pollution”, revised and enlarged ed., p. 111, Seizandoshoten (2017) (in Japanese)
  - 3) Benner, C. L., Eatough, D. J., Eatough, N. L. and Bhardwaja, P.: Comparison of Annular Denuder and Filter Pack Collection of HNO<sub>3</sub> (g), HNO<sub>2</sub> (g), SO<sub>2</sub> (g), and Particulate-Phase Nitrate, Nitrite and Sulfate in the South-west Desert, *Atmos. Environ.*, **25**, 1537–1545 (1991)
  - 4) Zhang, X. and McMurry, P. H.: Theoretical Analysis of Evaporative Losses of Adsorbed or Absorbed Species during Atmospheric Aerosol Sampling, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 456–459 (1991)
  - 5) Zhang, X. and McMurry, P. H.: Evaporative Losses of Fine Particulate Nitrates during Sampling, *Atmos. Environ.*, **26**, 3305–3312 (1992)
  - 6) Takeuchi, M., Tsunoda, H., Tanaka, H. and Shiramizu, Y.: 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 (2011)
  - 7) Shiramizu, Y., Tanaka, M., Tanaka, H. and Takeuchi, M.: An Automated Basic Gases Monitor Coupled with a Parallel-plate Wet Denuder for Monitoring of Ammonia and Amines in Clean Rooms, *Bunseki Kagaku*, **66**, 503–508 (2017) (in Japanese)
  - 8) Takeuchi, M., Miyazaki, Y., Tsunoda, H. and Tanaka, H.: Atmospheric Acid Gases in Tokushima, Japan, Monitored with Parallel Plate Wet Denuder Coupled Ion Chromatograph, *Anal. Sci.*, **29**, 165–168 (2013)
  - 9) Takeuchi, M., Miyazaki, Y., Tanaka, H., Isobe, T., Okochi, H. and Ogata, H.: High Time-Resolution Monitoring of Free-Tropospheric Sulfur Dioxide and Nitric Acid at the Summit of Mt. Fuji, Japan, *Water Air Soil Pollut.*, **228**, 325 (2017)
  - 10) Tomiyasu, N., Namikawa, M., Tanaka, H. and Takeuchi, M.: Online Analysis of Water-soluble Acidic Gases and Anions in PM<sub>2.5</sub> at Tokushima City in Water of 2015, *Bunseki Kagaku*, **65**, 425–432 (2016) (in Japanese)
  - 11) Takeuchi, M., Namikawa, M., Okamoto, K., Oda, T., Tanaka, H., Okochi, H., Toda, K., Miura, K. and Tanaka, H.: Online Analysis of Water-soluble Acidic Gases and Anions in Particles at the Southeastern Foot of Mt. Fuji, *Bunseki Kagaku*, **70**, 65–69 (2021) (in Japanese)
  - 12) Al-Horr, R., Samanta, G. and Dasgupta, P. K.: A Continuous Analyzer for Soluble Anionic Constituents and Ammonium in Atmospheric Particulate Matter, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5711–5720 (2003)
  - 13) Takeuchi, M., Yoshioka, K., Toyama, Y., Kagami, A. and Tanaka, H.: Online Measurement of Perchlorate in Atmospheric Aerosol Based on Ion Chromatograph Coupled with Particle Collector and Post-column Concentrator, *Talanta*, **97**, 527–532 (2012)
  - 14) Chen, X., Walker, J. T. and Geron, C.: Chromatography Related Performance of the Monitor for Aerosols and Gases in Ambient Air (MARGA): Laboratory and Field-Based Evaluation, *Atmos. Meas. Tech.*, **10**, 3893–3908 (2017)
  - 15) Li, Z., Liu, Y., Lin, Y., Gautam, S., Kuo, H. C., Tsai, C. J., Yeh, H., Huang, W., Li, S. W. and Wu, G. J.: Development of an Automated System (PPWD/PILS) for Studying PM<sub>2.5</sub> Water-Soluble Ions and Precursor Gases: Field Measurements in Two Cities, Taiwan, *Aerosol Air Qual. Res.*, **17**, 426–443 (2017)
  - 16) Osada, K., Kamiguchi, Y., Yamamoto, S., Kuwahara, S., Pan, X., Hara, Y. and Uno, I.: Comparison of Ionic Concentrations on Size-Segregated Atmospheric Aerosol Particles Based on a Denuder-Filter Method and a Continuous Dichotomous Aerosol Chemical Speciation Analyzer (ACSA-12), *Eaerosoru Kenkyu*, **31**, 203–209 (2016) (in Japanese)
  - 17) Tokushima Office of River and National Highway, Shikoku Regional Development Bureau, Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism: <https://www.skr.mlit.go.jp/tokushima/road/a/census/data/1056.htm> (accessed 5 Dec 2019) (in Japanese)