

令和元年6月14日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02936

研究課題名(和文)エアロゾルの一粒ごとの光散乱特性をリアルタイムで測定し組成を検知する装置の開発

研究課題名(英文) Development of a nephelometer for the detection of single particle optical property

研究代表者

松見 豊 (Matsumi, Yutaka)

名古屋大学・宇宙地球環境研究所・研究員

研究者番号：30209605

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：粒子1粒ずつの個別粒子の光散乱角度分布が測定可能な角度分解型ネフェロメータの装置および解析ソフトを製作して、様々なエアロゾルを測定した。実験室において、標準的な種々の粒子の光散乱の特性を明らかにした。開発した装置で実際の大気のエアロゾルの個々の粒子の光散乱角度分布を測定して、その粒子のサイズ、形状、屈折率が計測可能であることを実証した。レーザー気化イオン化質量分析計やエアロゾル質量分析計、あるいは従来型のハイボリュウムサンブラと実験室での化学分析作業などを同時に行って、大気中に存在するエアロゾルの組成を正確にモニターしながら、化学組成と光散乱特性の対応をあきらかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

PM2.5などのエアロゾルの健康影響は、単に質量濃度だけで決まるのではなく、その化学成分がどのようになっているかが、非常に重要な問題であると考えられるので、リアルタイムでの組成測定は非常に重要である。また、エアロゾルの太陽光の吸収・散乱による気候に対する「直接効果」は、将来の気候変動を正確に予測する際の不確定要素の一つとなっている。エアロゾル粒子の光学特性に関するデータは、地球環境の将来予測にも重要な役割を果たす。本研究では、大気エアロゾルの一粒ずつの光散乱角度分布を正確に調べることができ、さらその光散乱特性からエアロゾル粒子の組成をリアルタイムで推定することができるものを開発している。

研究成果の概要(英文)：The angular distribution of scattering of individual aerosol particle provides useful information to estimate mixing state and type of particles. We have developed a new polar nephelometer. In this system, angular distributions of scattering for an incident light polarized parallel and perpendicular to the scattering plane can be measured simultaneously. Ambient particles were measured at Nagoya University, Japan. After passing through a heated sampling line (300 C) or a bypass line (room temperature), particles with a diameter of 500 nm were selected using a differential mobility analyzer before introducing to the polar nephelometer. The sphericities of individual particles were estimated from the scattering angular distributions. The observed ambient particles were found to have bimodal sphericity distribution when the particles were passed through the bypass line. The results suggested that at least two types of particles were externally mixed during the observation.

研究分野：大気環境科学

キーワード：大気環境 エアロゾル 光散乱角度分布 光学特性 大気微粒子 健康影響

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

大気エアロゾルには、黄砂などの土壌粒子や、海面から放出される海塩粒子、花粉などの自然起源の粒子と、自動車や暖房などから放出されるスス粒子などの人為起源の粒子がある。また、植物や人間活動により大気中に放出された気相の有機化合物や硫酸化物、窒素酸化物が大気中で化学反応を経て、蒸気圧の低い物質に変化することで、生成する二次生成粒子もある。粒子同士が凝集したり、気相成分が取り込まれたり、反応が進むなどして、大気中で刻々と変化する。PM<sub>2.5</sub> に対する短期的な高濃度暴露は、循環器系の疾患と因果関係があり、呼吸器系の疾患（ぜんそくなど）とも因果関係がある可能性が高いとされている。長期間の暴露によってはさらに小児や胎児の成長に影響を与える可能性があり、発ガン性、変異原性などを示す可能性もある。世界では PM<sub>2.5</sub> が原因で毎年 320 万人以上が早死していると推計されている。たとえ同じ大きさの粒子が同じだけ存在していても、その中に含まれる化学成分や水への溶けやすさなどの性質の違いにより、健康に及ぼす影響が異なると考えられる。PM<sub>2.5</sub> などのエアロゾルの健康影響は、単に質量濃度だけで決まるのではなく、その化学成分がどのようになっているかが、非常に重要な問題であると考えられるので、リアルタイムでの組成測定は非常に重要である。また、エアロゾルの太陽光の吸収・散乱による気候に対する「直接効果」は、将来の気候変動を正確に予測する際の不確定要素の一つとなっている。エアロゾル粒子の光学特性に関するデータは、地球環境のモデル将来予測にも重要な役割を果たす。大気エアロゾルの一粒ずつの光散乱角度分布を正確に調べることができ、さらその光散乱特性からエアロゾル粒子の組成をリアルタイムで推定することができるものを開発することが重要である。

### 2. 研究の目的

PM<sub>2.5</sub> などのエアロゾルの健康影響は、単に質量濃度だけではなく、その化学成分が重要であると考えられるので、簡便かつリアルタイムでの組成測定装置が求められている。エアロゾル 1 粒の光散乱の空間角度分布を一度に測定する装置を開発し、様々な組成の標準粒子を発生させて、開発した装置を用いて粒子特有の光散乱特性パターンに関するデータベースを蓄積する。光散乱特性の情報はエアロゾルの気候影響の解析においても重要である。エアロゾルの個別粒子の光散乱角度分布測定装置を改良して、コンパクトでローコストな装置を開発し、より精密な光散乱特性の測定と組成の検知を可能にする。大気中にどのような種類、形状、組成のエアロゾルが主に存在するかをリアルタイムで検知し、適切な対策ができるシステムを開発する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 計測装置の概要

開発した装置は YAG レーザーの第二高調波の波長 532 nm のレーザー光を使用しており、エアロゾル粒子が流れる導入管を二重にし、外側にシーフローを流すことで、導入された粒子の空間的な広がりを抑えている。粒子は検出器中心でレーザーと当たり、その散乱光強度が前方散乱 11.7 度から後方散乱 168.3 度まで約 7.8 度の角度分解能で 42 個の光検出器で検出される。本装置では、レーザー光の偏光面と垂直および平行面上の散乱光の角度分布が同時に測定できる。また、時間平均した多粒子の光散乱角度分布を測定することができる。さらに、100 Hz という高い時間分解能の計測により 1 つ 1 つの粒子の水平垂直偏光面の角度分解散乱強度を測定できる。図 1、図 2 に写真と模式図を載せた。

#### (2) 標準試料を用いた試験

気体の CO<sub>2</sub> や代替フロンガスである HFC134a によるレイリー散乱を検出することで、装置の性能を検証した。各角度における空気との散乱強度の違いを比較した。CO<sub>2</sub> と空気の散乱強度の違いと、HFC134a と空気の散乱強度の違いの比率は 3.81 ~ 0.12 であることがわかり、文献値 3.88 とほぼ一致した。次に、ポリスチレンラテックス (PSL) 球形標準粒子 (直径 299 nm, 499nm, 707nm) をネブライザーでエアロゾル化し、拡散ドライヤーで水分を飛ばした粒子を粒径選別した。粒径選別は DMA (微分型静電気分級装置) と APM (エアロゾル質量分級装置) を組み合わせて行った。その後、PN に導入し散乱角度分布を計測した。複素屈折率の推定のために光吸収性の球形粒子であるニグロシンの散乱角度分布の計測を行った。また、形状の違いや光吸収性による影



図 1 製作した角度分解型ネフェロメータの写真

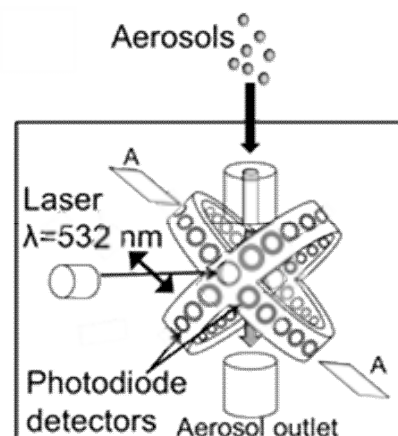


図 2 製作した角度分解型ネフェロメータ(PN)の模式図。

響について調べるため、非球形粒子である塩化ナトリウム粒子とスス粒子についても散乱角度分布の計測を行った。ニグロシンと塩化ナトリウム粒子は PSL と同様にネブライザーでエアロゾル化した。スス粒子はプロパンガスの燃焼で発生させた。その後、拡散ドライヤーで水分を飛ばした粒子を粒径選別(300 nm、500 nm、700 nm)し測定を行った。

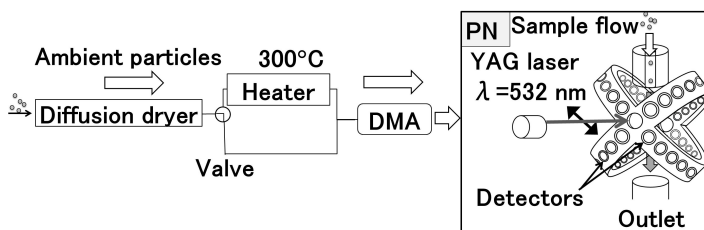


図3 外気の取り込みと角度分解型ネフェロメータへの取り込み実験の装置

また、電子顕微鏡分析用のサンプリングも同時に行った。インパクターを DMA と APM の後ろに設置し、粒径選別した粒子をサンプリングした。電顕画像から推定した粒子の形状と、個別粒子の散乱角度分布との比較を行った。

#### 4. 研究成果

製作した角度分解型のネフェロメータの基本性能を調べるために、図4に示すように PSL 粒子の単一粒子による散乱角度分布を測定した。その結果、Mie 散乱理論と各受光器の効率と検出できる散乱角度幅を加味した理論的なシミュレーションによる散乱角度分布により予想される波動干渉による波状のパターンが再現できた。ニグロシン粒子を用いた光吸収性球形粒子による測定結果から、その複素屈折率である  $n = 1.61 - 0.23i$  が求められた。この結果から、複素屈折率の実部および虚部を決定できることがわかった。形状の違いによる影響について調べるため、立方体に近い形状をしていると考えられる塩化ナトリウム粒子や不規則形状のススの散乱角度分布の計測も行った。

球形性の変化について調べるため、球形性に対応する指標 ( $\alpha$ ) を以下のように導出した。図5に得られたレーザー偏光面に対して垂直偏光における光散乱角度分布の一例を示す。 $\alpha$  は、球形粒子を計測した場合に現れるレーザー偏光面に対して垂直偏光における光散乱角度分布の2つの極小付近と、これらの間の極大付近の平均値の比として定義し、6つの測定点 106.7°, 113.4°, 66.5°, 74.3°, 114.8°, 152.6°における、 $a+b$  と  $A+B+C+D$  の和の比から求めた。

図6に、電気移動度直径 500nm の粒子に対して、ヒータを通過した外気粒子と通過しなかった外気粒子の、パラメータ  $\alpha$  の個数分布を示す。非加熱の場合は、 $\alpha = 0.5$  程度を境にして、二つの異なるピーク(ピーク 1:  $\alpha = 0.25$  で極大、ピーク 2:  $\alpha = 1.55$  で極大)が顕著に表れた(Fig. 2a)。実大気中(非加熱時)には、球形性の大きく異なる少なくとも2種類の粒子が外部混合しており、球形性の高い  $\alpha > 0.5$  の粒子が全粒子の 89%と大部分を占めた。電気移動度直径 500 nm の粒子は、球形性の高い粒子の割合が高いことがわかった。実大気中(非加熱時)には、球形性の大きく異なる少なくとも2種類の粒子が外部混合しており、球形性の高い  $\alpha > 0.5$  の粒子が全粒子の 89%と大部分を占めた。電気移動度直径 500nm の粒子は、球形性の高い粒子の割合が高いことがわかった。300 °Cまで加熱した場合、非加熱時のピーク1と同程度の  $\alpha$  を持つ粒子が主に検出された。加熱時の  $\alpha < 0.5$  の球形性の低い粒子の割合は、42%であり、非加熱時の 11%より大きかった。このことから、非球形性粒子は、球形性粒子に比べて、難燃性の粒子の割合が高いと考えられる。

非加熱と加熱の  $\alpha < 0.5$  のカウント数が大きく異なる理由としては、非加熱時には、非難燃性の無機塩や有機物からなる球形性が低い粒子が存在する可能性が考えられる。加熱時にも、球形性が高い  $\alpha > 0.5$  の粒子が非加熱時の 5%程度観測された。夏季の名古屋での観測では、ヒータの下流に設置したエアロゾル質量分析計(AMS)の測定結果から、有機物の重量濃度の  $8 \pm 2\%$ 、硫酸塩の重量濃度の  $6 \pm 3\%$  は、300 °Cに加熱した管を通過

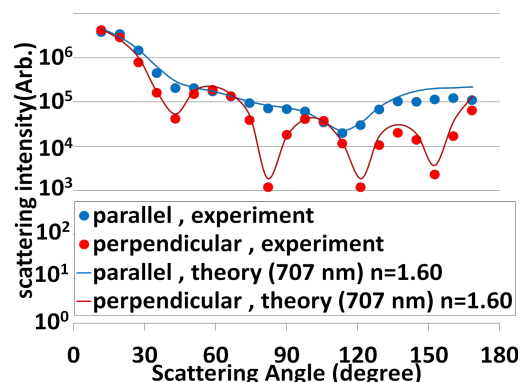


図4 電気移動度粒径 700 nm の PSL の単一粒子の散乱角度分布。点は測定値、曲線は Mie 散乱理論の球形粒子の散乱角度分布に、各受光器の効率を加味した理論的な散乱角度分布。

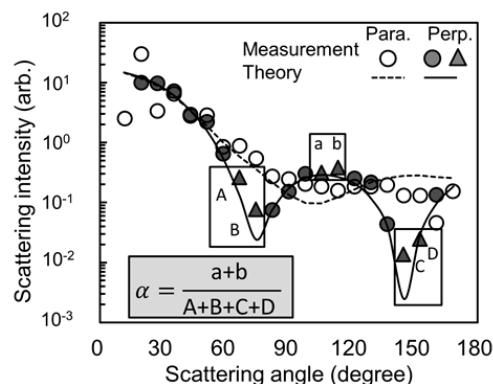


図5 レーザー偏光面に対して垂直偏光における光散乱角度分布の一例。電気移動度直径が 500nm の外気中の単一粒子の光散乱角度分布。

しても残存したと、報告されている。今回の観測では、500nm の粒子を選別しているため、定量的な比較は困難であるが、今回の「球形性が高い粒子の一部が加熱時も観測された」という結果は、整合的であるといえる。から推定した球形度や混合状態の時間変化と、同時に吸収率測定器 (PSAP) および AMS を用いて測定したエアロゾル化学成分と比較し、形状や混合状態と化学成分との関係について検討した。

さらに、小型でより簡便な測定ができる PM2.5 の検出装置を製作した。装置を非常にコンパクトなものにするため、光源には小型の LED を使用している。この装置で大気中の PM2.5 粒子の光学特性の測定と化学成分の推定をするが、PM2.5 の問題が深刻になっているベトナム、インド、インドネシア、マレーシア、モンゴル、タイなどの発展途上国で現地の研究者と協力して PM2.5 の計測を行った。

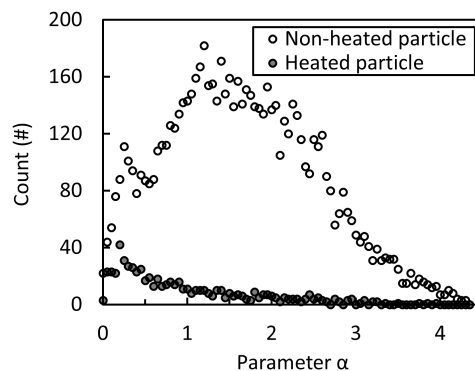


図6 電気移動度直径 500nm の粒子で、ヒータを通過した外気粒子と通過しなかった外気粒子の、パラメータ の個数分布を示す。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

Murnira Othman, Mohd Talib Latif, Yutaka Matsumi, The exposure of children to PM2.5 and dust in indoor and outdoor school classrooms in Kuala Lumpur City Centre, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 査読有、170, 2019, 739-749 <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.12.042>

Tomoki Nakayama, Yutaka Matsumi, Keiko Kawahito & Yoshifumi Watabe, Development and evaluation of a palm-sized optical PM2.5 sensor, *Aerosol Science and Technology*, 査読有、52(1) 2018, 2-12, DOI: 10.1080/02786826.2017.1375078

Ly Bich-Thuy, Matsumi Yutaka, Nakayama Tomoki, Sakamoto Yosuke, Kajii Yoshizumi, Nghiem Dung Trung, Characterizing PM2.5 in Hanoi with New High Temporal Resolution Sensor, *Aerosol and Air Quality Research*, 査読有、18(9), 2018, 2487-2497, DOI: 10.4209/aaqr.2017.10.043.

Chultem B, Sonomdagva Ch, Byambatseren Ch, Yutaka Matsumi, Characterising seasonal variations and special distribution of ambient PM2.5 concentration based on short-term monitoring in Darkhan City, *Proceedings of the Mongolian Academy of Sciences*, 査読有、58(3), 2018, 18-27, <https://doi.org/10.5564/pmas.v58i3.1031>

Byambatseren Ch, Michidmaa N, Sonomdagva Ch, Yutaka Matsumi, The some results of study on outdoor and indoor ambient PM2.5, *Proceedings of the Mongolian Academy of Sciences*, 査読有、58(1), 2018, 40-54, <https://doi.org/10.5564/pmas.v58i1.971>

T. Nakayama, K. Sato, T. Imamura, Y. Matsumi, Effect of oxidation process on complex refractive index of secondary organic aerosol generated from isoprene, *Environ. Sci. Technol.* 査読有、52(5) 2018, 2566-2574, doi:10.1021/acs.est.7b05852.

T. Nakayama, Y. Kuruma, Y. Matsumi, Y. Morino, K. Sato, H. Tsurumaru, S. Ramasamy, Y. Sakamoto, S. Kato, Y. Miyazaki, T. Mochizuki, K. Kawamura, Y. Sadanaga, Y. Nakashima, K. Matsuda, Y. Kajii, Missing ozone-induced potential aerosol formation in a suburban deciduous forest, *Atmos. Environ.*, 査読有、171, 2017, 91-97, doi:10.1016/j.atmosenv.2017.10.014.

M. Nakagawa, T. Nakayama, H. Sasago, S. Ueda, D. S. Venables, Y. Matsumi, Design and characterization of a novel single-particle polar nephelometer, *Aerosol Sci. Technol.*, 査読有、50, 2016, 392-404, <https://doi.org/10.1080/02786826.2016.1155105>.

[学会発表](計 17 件)

### 1) 松見 豊

小型でローコストな計測器が開く新しい大気環境科学  
大気環境学会 環境大気モニタリング分科会第 44 回研究会 (招待講演) 2019 年

### 2) 松見 豊

小型・ローコストな計測器による新しい大気環境科学の展開  
大気環境学会近畿支部エアロゾル部会講演会 「小型センサによるエアロゾル計測」  
(招待講演) 2019 年

### 3) 松見 豊

ローコストな大気環境計測器の開発とその広がる応用  
2019 年電子情報通信学会総合大会 (招待講演) 2019 年

### 4) 松見豊、中山智喜

ビッグデータ時代の大气環境研究と小型ローコストセンサの開発  
第 35 回エアロゾル科学・技術研究討論会 2018 年

### 5) 山崎 高幸、岡本 涉、松見 豊、中山 智喜

- 固定点測定型および携帯個人曝露測定型  
第 35 回エアロゾル科学・技術研究討論会 2018 年
- 6) 松見 豊, 山崎 高幸, 岡本 涉, 中山 智喜, 関口 和彦, 他  
ベトナム・ハノイ都市部ならびに郊外における小型 PM2.5 計による長期多点計測  
第 59 回大気環境学会年会 2018 年
- 7) 松見 豊, 加藤 俊吾, 中山 智喜, 山崎 高幸, 岡本 涉  
ビッグデータ時代の超小型大気環境計測器の開発と活用,  
第 59 回大気環境学会年会 2018 年
- 8) W. Okamoto, T. Yamasaki, T. Nakayama, Y. Matsumi  
Development of accurate low-cost PM2.5 instruments and measurements in Asian  
countries  
The 7th ISEE/ES AC 2018 in Taipei (国際学会) 2018 年
- 9) Y. Matsumi, T. Nakayama, W. Okamoto, K. Ueda, T. Hioki  
Development of accurate compact PM2.5 sensor and personal exposure instrument  
The 7th ISEE/ES AC 2018 in Taipei (国際学会) 2018 年
- 1 1) Tomoki Nakayama, Kei Sato, Takashi Imamura, and Yutaka Matsumi  
Effect of oxidation process on optical properties of secondary organic aerosol generated  
from isoprene  
33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics 2017 年
- 1 2) Xiu-Chun Qin, Tomoki Nakayama, Yutaka Matsumi, Masahiro Kawasaki, Ryoichi  
Imasu, Isamu Morino, Masafumi Ohashi  
Ground-based measurement of column-averaged mixing ratios of carbon dioxide in Tokyo  
by a portable optical spectrum analyzer  
13th International Workshop on Greenhouse Gas Measurements from Space (IWGGMS)  
(国際学会) 2017 年
- 1 3) 松見 豊、中山 智喜、山崎 高幸、岡本 涉、笹子 宏史  
首から下げて活動可能な超小型 PM2.5 個人曝露計測装置の開発  
第 34 回エアロゾル科学・技術研究討論会 2017 年
- 1 4) 松見 豊、中山 智喜、三浦 和彦、永野 勝裕、岩本 洋子、齊藤 伸治、山神 真紀子、長田 和雄  
小型 PM2.5 センサの精度検証：ベータ線吸収計測器との同時計測  
第 34 回エアロゾル科学・技術研究討論会 2017 年
- 1 5) 松見 豊、中山 智喜、山崎 高幸、岡本 涉、笹子 宏史  
小型 PM2.5 計測装置のアジアの 8 ヶ国への国際展開とその計測結果  
第 34 回エアロゾル科学・技術研究討論会 2017 年
- 1 6) 松見 豊、岡本 涉、山崎 高幸、中山 智喜、笹子 宏史  
ドローン飛翔体を用いた大気エアロゾルの PM2.5 濃度および粒子計分布の 3 次元測定  
第 58 回大気環境学会年会 2017 年
- 1 7) 秦 秀春, 長浜 智生, 笹子 宏史, 中山 智喜, 松見 豊, 川崎 昌博, 今須 良一, 大山 博史  
アレー型赤外センサの小型分光器を用いた太陽光分光の大気 CO<sub>2</sub> カラム測定装置の開発  
第 23 回大気化学討論会 2017 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：中山 智喜

ローマ字氏名：Tomoki Nakayama

所属研究機関名：長崎大学

部局名：水産・環境科学総合研究科 (環境)

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：40377784

## (2)研究協力者 なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。