

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20710006

研究課題名(和文) 単一粒子リアルタイム分析法による大気エアロゾルの輸送・変質過程の解明

研究課題名(英文) Study for atmospheric aerosol transport and transformation by the laser-ionization single-particle aerosol mass spectrometer

研究代表者

藪下 彰啓 (YABUSHITA AKIHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70371151

研究成果の概要(和文)：レーザーイオン化個別粒子質量分析計を用いて、春季に長崎県福江島において大気エアロゾルの観測を行った。本装置はリアルタイムに単一粒子毎の化学組成を分析することができる。黄砂期においては、鉛を含む粒子と多環芳香族炭化水素を含む粒子の数が増加した。黄砂期の鉛を含む粒子の多くにははんだや石炭燃焼由来の金属成分が含まれており、非黄砂期の粒子には海塩由来の成分が含まれていた。本装置により、粒子状汚染物質や黄砂粒子の発生源や輸送・変質過程についての知見を得る事ができた。

研究成果の概要(英文)：Using the laser-ionization single-particle aerosol mass spectrometer, observation of atmospheric aerosol particles was performed at Fukue, Nagasaki in spring. The instrument obtains chemical compositions of the individual particles with a high time resolution. During the Kosa events, particles containing lead or polycyclic aromatic hydrocarbons were increased. Many of Pb-containing particles observed during the Kosa events also contained other metals attributed to solder and coal combustion, while many of those during non-Kosa periods contained components originating from sea salt. Information about sources or transport and transformation of Asian dust particles or particulate matters including hazardous substances were obtained by the instrument.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：エアロゾル、粒子状汚染物質、黄砂、鉛、多環芳香族炭化水素、越境大気汚染、レーザー、環境計測装置

1. 研究開始当初の背景

東アジア地域において今後の経済発展に伴い大気汚染物質の排出量の増加が見込ま

れている。そのため長距離輸送による日本への直接的な影響が懸念されている。大気汚染物質の輸送過程の例としては、冬季の北西季

節風による直接的な飛来、もしくは大気汚染物質が黄砂粒子表面上に吸着して輸送される場合などが考えられる。これらの大気汚染物質は主に硫酸・硝酸塩や有機物、黒色炭素からなり、気候や水循環、農業や人間の健康にも多大な影響がある。日本に飛来する黄砂粒子は数日かけて偏西風に乗って大陸沿岸の工業地帯を通過し、その間に大気汚染物質が吸着し、もともとの黄砂粒子から変質していることがある。日本上空での航空機観測で採取された黄砂粒子や地上で採取された黄砂粒子には硫酸イオンや硝酸イオンが検出されている。黄砂粒子発生源の風下に人為的汚染地帯を有する東アジア地域では、ガス状の物質が黄砂粒子の変質により粒子態として多くが輸送されることになる。この黄砂粒子の変質は、光学特性の変化に伴う気候変動への影響や雲の凝結核として働き、酸性物質に対する中和作用などにより注目されてきた。また、黄砂の飛来時においては、アルミニウムや鉄等土壌に起源を持つ元素のみならず、鉛やカドミウムなど人体に有害な重金属元素も高濃度になる現象の報告例も多い。

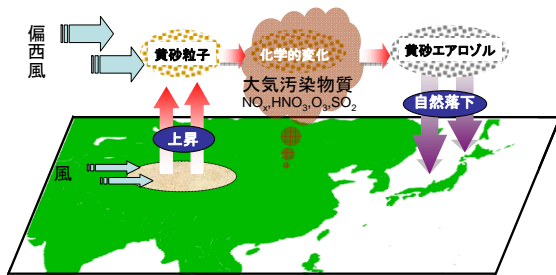


図1 黄砂粒子の輸送と変質過程

2. 研究の目的

黄砂の発生は 2000 年以降、非常に多くなっている。黄砂にのって、韓国や日本に大陸の工業地域からの大気汚染物質が越境輸送されている。大陸起源の気塊における粒子状汚染物質は、重金属元素のみならず粒子状硫酸塩や有機物もあり、発がん性物質である多環芳香族炭化水素 (PAHs: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) も含まれている。エアロゾルの健康への影響に関して、米国 EPA 報告書によると、PM_{2.5} (大気中を浮遊する粒子径 2.5 μm 以下の微粒子) の暴露が、呼吸器系疾患、心肺の疾患、早死の増加と関連がある。わが国でも、環境省有識者検討会は「総体として健康に一定の影響を与えている」と報告している。そこで本研究では、特に人体の健康に影響があると考えられる金属成分や PAHs を含む粒子状物質を研究対象として、春季において地上観測を行い、単一粒子毎に化学組成を分析し、粒子状汚染物質や黄砂粒

子の輸送・変質過程を明らかにする事を目的とする。

3. 研究の方法

観測には単一エアロゾル粒子のサイズと化学成分を長時間で同時に測定するレーザーイオン化個別粒子質量分析計を用いた。レーザーイオン化個別粒子質量分析計は、一つ一つのエアロゾル粒子に高い強度のレーザー光を照射して粒子を気化・イオン化し、生成したイオンを質量分離して粒子の化学成分を測定する装置である。この装置は、粒子の真空導入部、粒子の検出と粒子径測定部、粒子の気化・イオン化部、質量分析部、および信号処理部から構成される。粒子は、エアロダイナミックレンズにより空気力学的に細い粒子ビームに収束され、差動排気を経てイオン化部に導入される。イオン化部で粒子ビームは連続発射の検出用レーザー光

(Nd:YAG レーザーの第二高調波、532 nm) と交差し、その結果生じる散乱光から粒子径が決定される。また、散乱光の強度が一定の閾値を超えたとき、散乱光の信号はイオン化レーザーのトリガーとなる。粒子検出後、パルス of イオン化レーザー光 (KrF エキシマレーザー、248 nm) が瞬時に (1.8 μs) 粒子に発射され、粒子はイオン化する。生成したイオンは飛行時間型質量分析計により測定される。イオン化部と質量分析部の電圧の極性を変えることにより、正・負イオン両方の質量スペクトルを取得できる。本装置を長崎県福江島 (北緯 32° 75′、東経 128° 68′) にある福江島大気環境観測施設に設置し、大気エアロゾル観測を実施した。



図2 観測に用いたレーザーイオン化個別粒子質量分析装置の外観

4. 研究成果

(1) 鉛 (Pb)

2010年4月13日から5月9日に観測された90,543個の個別粒子正イオンスペクトルのうち4,725個の粒子にPbが含まれていた。これらのPbを含む粒子を平均化した正イオンスペクトルを図3(a)に示す。Pbの他に、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、鉄(Fe)の信号強度が強い事がわかる。さらに、同スペクトルの m/z 60-180を拡大した正イオンスペクトルを図3(b)に示す。亜鉛(Zn)、Sn(スズ)、Ba(バリウム)、 Na_2Cl (海塩)などもPbと同一の粒子に含まれている事が明らかとなった。

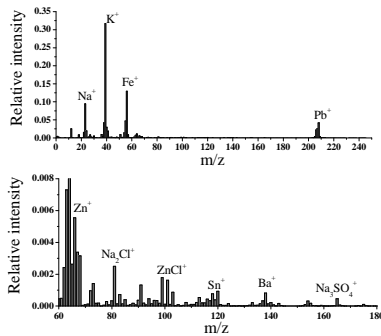


図3(a) 鉛を含む粒子を平均化した正イオンスペクトル (b) (a)の m/z 60-180を拡大した正イオンスペクトル

図4に全粒子、並びに鉛を含む粒子個数の時系列変化を示す。4月27日から5月6日にかけて断続的に黄砂が飛来して来ている。そして、黄砂が飛来し始めるのと時を同じくして鉛を含む粒子個数も急激に増えている事がわかる。この結果は、黄砂とともに鉛を含む粒子が飛来してきている事を示している。

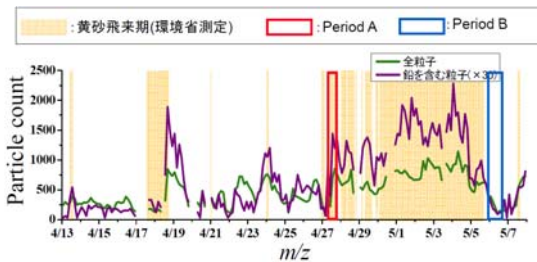


図4 全粒子、並びに鉛を含む粒子個数の時系列変化

図4に示したPeriod A(黄砂期)とPeriod B(非黄砂期)において観測された鉛を含む粒子を各々の期間で平均化した正イオンスペクトルを図5に示す。また、スペクトルの上に各期間の後方流跡線解析の結果を示す。後方流跡線解析により、どこを通過してきた気塊を測定したのかがわかる。Period Aは大陸

の工業地帯を、Period Bは海を通過してきた気塊を測定している。Period Aに測定した粒子には、Pbの他にZn、Sn、Baなどの石炭、はんだなどの産業廃棄物由来の金属成分が含まれており、Period Bに測定した粒子には、 Na_2Cl 、 NaCl 、 K_2Cl 、 Na_2SO_4 などの海塩由来の成分が多く含まれていた。海を通過して来るPbは、大陸とは異なる発生源から来ており、長距離輸送過程で海塩と内部混合したと考えられる。

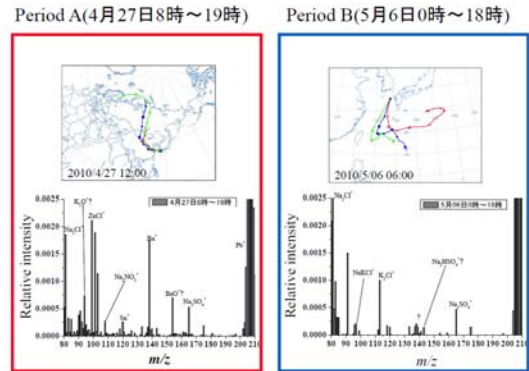


図5 黄砂期と非黄砂期(海からの気塊)において観測された鉛を含む粒子を平均化した正イオンスペクトルと各々の時期の後方流跡線解析の結果

鉛を含む粒子の起源について考察するため、鉛が含まれる質量スペクトルのみを選択し、適応共鳴理論 ART-2A を用いて選別した結果、図6の特徴的なスペクトルが得られた。図6(a)は、 $\text{Na}^+(23)$ 、 $\text{Al}^+(27)$ 、 $\text{K}^+(39)$ 、 $\text{Sn}^+(120)$ 、 $\text{Pb}^+(208)$ が含まれている。この粒子は多くのAlやNa、Feを含んでいるため、土壌起源であると示唆される。Pbは産業起源と土壌起源の2通りが考えられるが、Snを含有していることから、土壌起源のPbに加えて、産業起源のPbが輸送過程で混合した可能性が高いと推察される。図6(b)は、 $\text{Na}^+(23)$ 、 $\text{K}^+(39)$ 、 $\text{Fe}^+(56)$ 、 $\text{Pb}^+(208)$ が含まれている。金属成分の組成からこの粒子は石炭燃焼起源の粒子と考えられる。図6(c)は、 $\text{Na}^+(23)$ 、 $\text{K}^+(39)$ 、 $\text{Zn}^+(64)$ 、 $\text{Sn}^+(120)$ 、 $\text{Pb}^+(208)$ が含まれている。Snが粒子中に含まれており、Alが少量のみしか検出されていない。Snははんだなどに含まれ、産業廃棄物の燃焼によるフライアッシュに含まれやすい。また、この粒子はSnを含有すること以外は石炭燃焼起源の粒子に似ている。産業起源の粒子の組成成分は石炭燃焼起源の粒子と似た組成になることが予測される。これは、中国における主要な化石燃料が石炭であり、産業活動でも燃料として使用しているためである。よって、観測された粒子は産業起源であると示唆される。図6(d)は、 $\text{Na}^+(23)$ 、 $\text{K}^+(39)$ 、 $\text{Pb}^+(208)$ が含まれ

ている。この粒子の金属組成は土壌、産業、石炭のいずれの組成にも帰属できない。よって、その他の帰属となり、新たな起源を決定する必要がある。その新たな起源として、有鉛燃料起源を挙げる。有鉛燃料は、1970年代以降、全世界的に規制されており、現在では、ほとんどの国で使用が禁止されている。しかし、規制が遅れている国家があることや、現在でも船舶や航空機など非常に高い燃焼効率を求められる機械の燃料として有鉛燃料が使用されている。船舶の航行が多い東南アジアでは有鉛燃料燃焼も鉛の発生源として有意である。単一粒子の化学組成を測定することで、発生源推定に関する手掛かりが得られた。

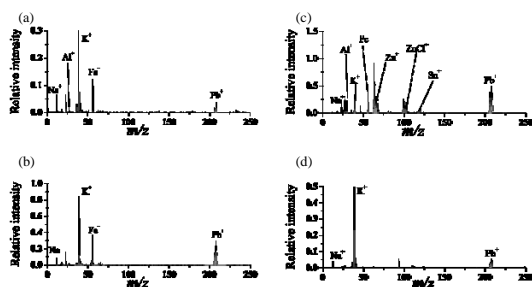


図 6 (a) 土壌、(b) 石炭燃焼、(c) 産業廃棄物燃焼、(d) 有鉛燃料起源だと推定される単一粒子質量スペクトル

(2) 多環芳香族炭化水素 (PAHs)

観測期間において PAHs が含まれていた質量スペクトルの数は 46 個であった。図 7 に PAHs が含まれる質量スペクトルの数の日変化を示す。数は少ないが黄砂期間に PAHs の検出個数が微増している。解析結果より、検出個数が少ない理由は、金属に比べて PAHs はイオン化し難い事であると考えられる。そのため、金属と内部混合している場合には、信号がかなり小さくなる。今回は金属と内部混合していない信号強度の強いもののみについて解析を行った。これらの PAHs を含む粒子を、黄砂期と非黄砂期に分けて平均化した正イオンスペクトルを図 8 に示す。単一粒子に 3 員環から 5 員環の多様な PAHs が含まれている事が明らかになった。また、黄砂期

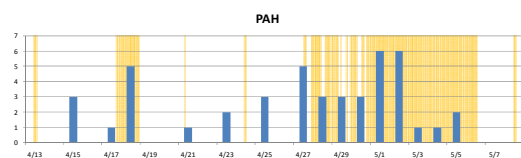


図 7 PAHs が含まれる質量スペクトルの数の日変化。黄色は福江島で黄砂が観測された時間帯を示す。

の PAHs が含まれていた質量スペクトルには鉛が含まれている事が、非黄砂期の PAHs が含まれていた質量スペクトルには鉛が含まれていない事が明らかになった。

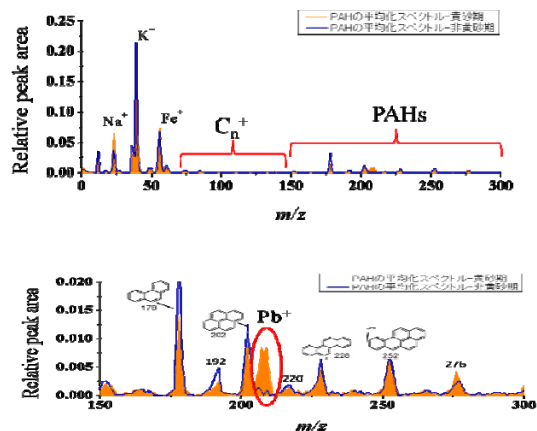


図 8 多環芳香族炭化水素を含む粒子を平均化した正イオンスペクトル (上図) と m/z 150-300 を拡大した図 (下図)

春季に輸送されてくる粒子状物質を単一粒子毎に化学組成を分析する事で、人体の健康に影響があると考えられる Pb や PAH を含む粒子状汚染物質や黄砂粒子の発生源や輸送・変質過程についての知見を得る事ができた。本装置では他の化学種も測定できるため、さらに解析を進める事で他の有害金属成分や有機物の輸送・変質過程、黄砂粒子と硝酸ガスの反応、バイオマス燃焼などについての研究成果も得られると期待できる。

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 7 件) 以下は全て査読有

① Ion formation processes in laser ablation of multicomponent inorganic particles relevant to single particle laser analysis of atmospheric aerosols
A. Yabushita, T. Kinugawa, M. Narukawa, K. Takahashi, M. Kawasaki, Y. Matsumi
Chemistry Letters **40**, 446-448 (2011)

② Nitrogen dioxide conversion to nitrate and nitrite on aqueous surfactants
T. Kinugawa, S. Enami, A. Yabushita, M. Kawasaki, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi
Physical Chemistry Chemical Physics **13**, 5144-5149 (2010)

③ Characterization of aerosol particles in the Tokyo metropolitan area using two different aerosol mass spectrometers
J. Xing, K. Takahashi, A. Yabushita, T. Kinugawa, T. Nakayama, Y. Matsumi, K. Tonokura, A. Takami, T. Imamura, K. Sato, M. Kawasaki, T. Hikida, A. Shimono
Aerosol Science and Technology **45**, 315-326 (2010)

④ Internal mixing of pollutants for submicron particles observed during springtime in Japan
J. Matsumoto, M. Narukawa, K. Takahashi, Y. Matsumi, A. Yabushita, A. Shimizu, I. Matsui, N. Sugimoto
Asian Journal of Atmospheric Environment **3**, 27-41 (2009)

⑤ Optical properties and chemical compositions of iodine-containing aerosols produced from the atmospheric photolysis of methylene iodide in the presence of ozone
Y. Sakamoto, A. Yabushita, M. Kawasaki, T. Nakayama, Y. Matsumi
Bulletin of the Chemical Society of Japan **82**, 910-913 (2009)

⑥ Anion-catalyzed dissolution of NO₂ on aqueous microdroplets
A. Yabushita, S. Enami, Y. Sakamoto, M. Kawasaki, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi
The Journal of Physical Chemistry A **113**, 4844-4848 (2009)

⑦ Single particle analysis of secondary organic aerosols formed from 1,4-Cyclohexadiene ozonolysis using a laser-ionization single-particle aerosol mass spectrometer
M. Narukawa, Y. Matsumi, J. Matsumoto, K. Takahashi, A. Yabushita, K. Sato, T. Imamura
Bulletin of the Chemical Society of Japan **81**, 120-126 (2008)

[学会発表] (計 12 件)

① 2010 年春季長崎県福江島における東アジアから輸送されたエアロゾル化学成分の単一粒子観測、衣川高志、藪下彰啓、松見豊、中山智喜、川崎昌博、第 16 回大気化学討論会、東京、2010 年 11 月

② 2010 年春季に長崎県福江島で個別粒子計測した大気エアロゾルの化学特性、藪下彰啓、

衣川高志、中山智喜、松見豊、川崎昌博、第 27 回エアロゾル科学・技術研究討論会、名古屋、2010 年 8 月

③ Observation of nitrate-containing particles at an urban site of Tokyo in the summer of 2008 with use of a laser-ionization single-particle aerosol mass spectrometer, T. Kinugawa, A. Yabushita, T. Nakayama, J.-H. Xing, K. Takahashi, K. Tonokura, M. Kawasaki, Y. Matsumi, The 8th International Symposium on Advanced Environmental Monitoring, Sapporo, June 2010

④ Internal mixing states of atmospheric aerosols studied by a laser ionization single-particle mass spectrometer during spring time in Okinawa, Japan, Y. Matsumi, A. Yabushita, T. Kumazawa, J. Matsumoto, M. Narukawa, T. Nakayama, K. Takahashi, Fourth Japan-China-Korea Joint Conference on Meteorology, Tsukuba, Japan, November 2009

⑤ 2008 年夏季東京都心におけるエアロゾル中の硝酸塩の生成、衣川高志、藪下彰啓、松見豊、中山智喜、シンジャワ、高橋けんし、戸野倉賢一、川崎昌博、第 15 回大気化学討論会、つくば、2009 年 10 月

⑥ Observation of nitrate-containing particles at an urban site of Tokyo in the summer of 2008 with use of laser-ionization single-particle aerosol mass spectrometry, T. Kinugawa, A. Yabushita, Y. Matsumi, T. Nakayama, J.-H. Xing, K. Takahashi, K. Tonokura, M. Kawasaki, Workshop on Chemistry in the Earth's Atmosphere - Crosscutting Aspects of Molecular Science and Atmospheric Chemistry -, Tokyo, September 2009

⑦ レーザーイオン化個別粒子質量分析計による 2008 年夏季東京都心のエアロゾル観測、衣川高志、藪下彰啓、川崎昌博、中山智喜、松見豊、シンジャワ、高橋けんし、戸野倉賢一、日本地球惑星科学連合 2009 年大会、千葉、2009 年 5 月

⑧ 二種類の質量分析計による大気エアロゾル観測、シンジャワ、高橋けんし、藪下彰啓、衣川高志、中山智喜、松見豊、戸野倉賢一、川崎昌博、高見昭憲、佐藤圭、今村隆史、疋田利秀、下野彰夫、第 57 回質量分析総合討論会、大阪、2009 年 5 月

⑨ 沖縄辺戸岬におけるエアロゾル中の硝酸塩と主要化学種の関係、藪下彰啓、衣川高志、川崎昌博、熊澤俊哉、中山智喜、松見豊、松本淳、第 14 回大気化学討論会、横浜、2008 年 10 月

⑩ 大気エアロゾル単一粒子質量分析装置の開発、熊澤俊哉、藪下彰啓、中山智喜、松見豊、松本淳、第 14 回大気化学討論会、横浜、2008 年 10 月

⑪ レーザーイオン化個別粒子質量分析計による大気エアロゾルの内部混合状態解明—沖縄辺戸岬での春季観測、熊澤俊哉、松見豊、中山智喜、藪下彰啓、松本淳、第 25 回エアロゾル科学・技術研究討論会、金沢、2008 年 8 月

⑫ 黄砂飛来時の東京におけるレーザーイオン化個別粒子質量分析計による大気エアロゾルの個別粒子分析、戸野倉賢一、藪下彰啓、中山智喜、松見豊、第 56 回質量分析総合討論会、つくば、2008 年 5 月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藪下 彰啓 (YABUSHITA AKIHIRO)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：70371151

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし