

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H04310

研究課題名(和文) 難揮発性成分を含む硫酸塩・有機エアロゾルのオンライン分析法の開発

研究課題名(英文) Development of an online analysis method for measuring refractory sulfate and organic aerosols

研究代表者

竹川 暢之 (Takegawa, Nobuyuki)

東京都立大学・理学研究科・教授

研究者番号：00324369

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：難揮発性成分を含む硫酸塩・有機エアロゾル質量濃度をオンラインで定量可能なレーザー熱脱離型エアロゾル質量分析計の開発を目的とした。特殊な構造を有するグラファイト製粒子捕集体と炭酸ガスレーザーの組み合わせにより、複数の硫酸塩化学種が混合した粒子の定量を可能にした。さらに、海塩粒子の主成分であるナトリウム塩とバイオマス燃焼粒子の主成分であるカリウム塩を分解温度に応じて化学種別(硫酸塩、塩化物、硫酸塩)に定量する方法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

硫酸塩と有機物は微小エアロゾルの主成分であり、グローバルな対流圏に普遍的に存在する。エアロゾルの直接・間接効果は、気候変動予測の主要な不確定要因となっている。本研究で開発した装置において、グラファイト製粒子捕集体と炭酸ガスレーザーの効果的な組み合わせにより、従来法では困難であった難揮発性硫酸塩エアロゾルのオンライン定量が初めて可能となった。本装置を広域大気観測に応用することで、難揮発性成分を含む硫酸塩・硝酸塩・有機エアロゾルの全体像の解明に貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：Sulfate and organic compounds contribute to the major fraction of fine particle mass in the atmosphere. We have developed a novel particle mass spectrometer to measure non-refractory and refractory sulfate and organic compounds (rTDMS). Aerosol particles introduced into a vacuum chamber are collected on a cup-shaped graphite particle collector. A focused carbon dioxide laser coupled with the graphite collector enables a high desorption temperature (~1200 K). The temporal profiles of ion signals associated with increases in the temperature of the graphite collector were analyzed to separately quantify non-refractory and refractory sulfate compounds. We have also proposed a new method to quantify sodium and potassium salts (nitrate, chloride, and sulfate) using the rTDMS. The laboratory experiments demonstrated the proof of concept under well-controlled conditions. Further modifications are needed to deploy the rTDMS for ambient measurement of sea salt particles.

研究分野：大気化学

キーワード：環境分析 難揮発性エアロゾル 質量分析計 熱脱離 オンライン分析

### 1. 研究開始当初の背景

硫酸塩と有機物は微小エアロゾルの主要成分であり、グローバルな対流圏に普遍的に存在する。エアロゾルは太陽光を効率的に散乱することで地球大気放射収支に影響を与える(直接効果)。また、雲凝結核として作用することで雲反射率や降水にも影響を及ぼす(間接効果)。エアロゾルの直接・間接効果は、気候変動予測の主要な不確実要因となっている(IPCC, 2013)。

図1は硫酸塩エアロゾルの生成過程を模式的に表したものである。硫酸塩の化学種としては、硫酸アンモニウム((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、硫酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、硫酸カリウム(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、硫酸カルシウム(CaSO<sub>4</sub>)などがあり、それぞれ発生源の特徴を強く反映している。金属塩はいずれも大気圧下で融点が800°C以上である。硫酸塩エアロゾルの収支を考える上で化学種の同定は重要である。

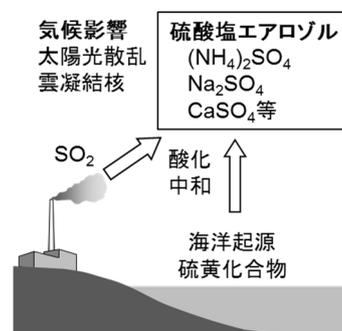


図1. 硫酸塩エアロゾルの生成過程と気候影響。

有機エアロゾルには、燃焼発生源等から直接排出される一次有機エアロゾル(POA)と、気体成分の化学反応で生成する二次有機エアロゾル(SOA)がある。都市域ではPOAとSOAは同程度であるが、発生源から離れるにつれてSOAが支配的となる(Takegawa et al., 2006等)。SOAには分解温度が高いものがあり(400°C程度以上)、熱化学分析法では不確実性が大きくなる。

現在、硫酸塩や有機エアロゾルのオンライン分析法として、米国エアロダイナミクス社のエアロゾル質量分析計(AMS)が世界的に広く用いられている(Jayne et al., 2000)。特に、航空機観測では高時間分解能が必要となるため、AMSデータがほぼ主流となっている。AMSは600°Cに加熱したヒーターに粒子を衝突させて気化しているため、原理的には分解温度600°C以上の成分は検出できない。また、捕集効率・加熱効率に幅があり(Saleh et al., 2017)、分解温度400°C程度以上では不確実性が大きくなると考えられる。したがって、既存の観測データでは硫酸塩や有機物の全体像を正しく捉えられていないのではないかと、という疑問が生じる。これは、エアロゾルの動態とその気候影響を評価する上で根本的かつ重要な問いである。

### 2. 研究の目的

本研究では、これまで開発を行ってきたレーザー脱離型エアロゾル質量分析計を改良することで、難揮発性成分(分解温度400°C以上)を含む硫酸塩・有機エアロゾルの質量濃度を、揮発性に依りてオンラインで分類定量できる方法を確立することを主目的とする。本装置を用いて都市近郊において観測を行い、グローバルなエアロゾル収支の理解に向けた基盤構築も目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 装置の構成

図2aと2bに本研究で開発した装置(refractory aerosol thermal desorption mass spectrometer: rTDMS)の概念図を示す。装置の基本構造は研究代表者らがこれまで開発してきた粒子トラップレーザー脱離質量分析計(PT-LDMS)と類似している(Takegawa et al., 2012; Miyakawa et al., 2014)。PT-LDMSでは、エアロダイナミックレンズ(ADL)で大気圧から真空中に粒子をビーム状に導入した上で、特殊な微細構造を持つ粒子トラップに粒子を一定時間捕集し、CO<sub>2</sub>レーザーで加熱・気化させて脱離ガスを電子イオン化質量分析計で測定する。粒子トラップは高い粒子捕集効率を達成できるが耐熱性が十分ではなかった。

本研究で開発したrTDMSにおいても、ADLにより粒子をビーム状に真空中に導入し、粒子を捕集した後にレーザーを照射して粒子成分を気化し、質量分析計で検出する方式となっている。rTDMSではPT-LDMSの欠点である耐熱性を改善するための捕集体の材質・構造が鍵となる。図2cに示すように新たにグラファイト構造体を考案した。直径および高さが5mm程度のシリンダー型の構造体とすることで、捕集効率の向上と熱輻射閉じ込め効果が期待できる。また、捕集体の

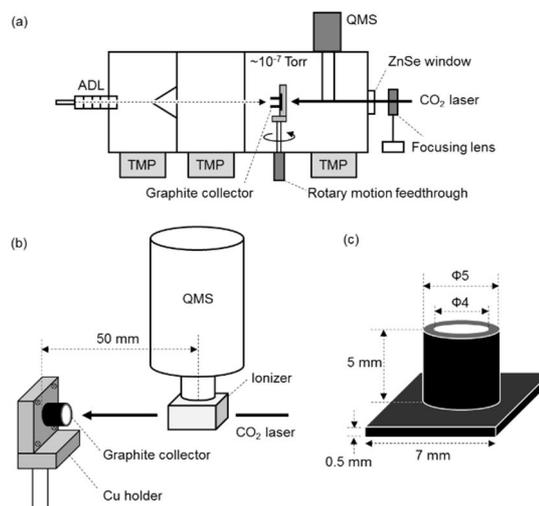


図2. (a) 開発した装置の概念図。(b) 粒子捕集体およびイオン化部の詳細。(c) グラファイト捕集体の構造(Kobayashi et al., 2021)。

壁面を加工可能な最小限の厚さとすることで、集光 CO<sub>2</sub> レーザーによる効率的な加熱が可能となった。加熱されたグラファイト構造体の温度は放射温度計により測定した。

研究期間前半においては粒子捕集やレーザー照射は手動もしくは簡易タイマーを用いた操作としていた。実大気連続観測を目指して、主要な操作を PC 制御とするためのハードウェアおよびソフトウェアの開発を行った。

## (2) 評価実験

実験室において標準粒子を用いた評価実験を行った。アトマイザで多分散粒子を生成した後、電気移動度分級装置 (TSI 社 DMA) で単分散とし、rTDMS と凝縮粒子カウンタ (TSI 社 CPC) に導入した。CPC の計数値から質量濃度を推定することで、様々な粒子成分に対する装置の応答を調べた。硫酸塩の検出実験では、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub> を用いた。固体の硫酸塩粒子に対する捕集効率を評価するために、硫酸塩粒子をオレイン酸の蒸気に通すことで液体被覆を生成した。液体粒子の捕集効率を 100% と仮定することで粒子捕集効率を推定した。また、海塩粒子およびバイオマス燃焼粒子を想定した実験では、ナトリウム塩 (NaCl、NaNO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) とカリウム塩 (KCl、KNO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) を用いた。当初計画していた有機物に関しては、粒子捕集効率の実験においてオレイン酸など一部粒子に関する検出は試みたが、系統的な評価は実施できなかった。

DMA では荷電中和器として放射線源 (<sup>241</sup>Am) を用いるが、フィールドでの使用には制約がある。実大気観測を想定し、放射線源を用いない多分散粒子校正方法の開発も行った。荷電中和器としてコロナ放電を利用した小型の移動度分級装置 (TSI 社 NanoScan) を用いて、多分散粒子の数粒径分布から質量濃度を推定する方法を検討した。

## (3) 実大気テスト観測

装置開発の初期段階の 2020 年 8 月に、東京都立大学の南大沢キャンパス内 (八王子) で実大気テスト観測を行った。また、主要操作を半自動化した試作機を用いて、東京湾に近い東京海洋大学の越中島キャンパス内で 2021 年 10 月に実大気テスト観測を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 硫酸塩

質量分析計の動作を選択イオンモード (特定の m/z を切替) とし、レーザー照射強度を適切に調整することで、複数の硫酸塩化学種が混合した粒子の分類定量方法の検討を行った。図 3 にレーザー照射時の放射温度の変化、および硫酸塩粒子に対するイオン信号の時間変化を示す。照射時間 30 秒程度でグラファイト捕集体の放射温度として 900°C 以上を達成することができた。昇温過程で硫酸塩化学種の分解温度に応じて主要なイオン信号 (m/z 48 と 64) の変化が段階的に検出された。これらのイオン信号のバックグラウンドからの増分を時間積分して積算電荷 (pC) を算出し、装置に導入した粒子質量 (ng) と比較した結果 (検量線) を図 4 に示す。各成分について概ね良い線形性が得られており、定量が可能であることが確認できた。また、オレイン酸の被覆の有無で硫酸塩粒子に対する検量線と比較した結果、固体粒子の捕集効率として 70% 程度以上を達成できることが分かった。

複数の硫酸塩が混合した粒子に対しても実験を行い、イオン信号の時系列を解析した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> では硫酸由来の m/z 48 (SO<sup>+</sup>) 信号がほぼ重なって検出されるため、m/z 23 (Na<sup>+</sup>) や m/z 39 (K<sup>+</sup>) を組み合わせて両者を分離する必要がある。複数の硫酸塩を含む溶液から混合粒子を生成して装置の性能評価を行ったところ、混合粒子のイオン信号は概ね単一成分粒子の線形結合で表されることが分かった。これは、複数成分が混合したエアロゾル粒子中で硫酸塩化学種を揮発特性別に定量可能であることを示す結果である。

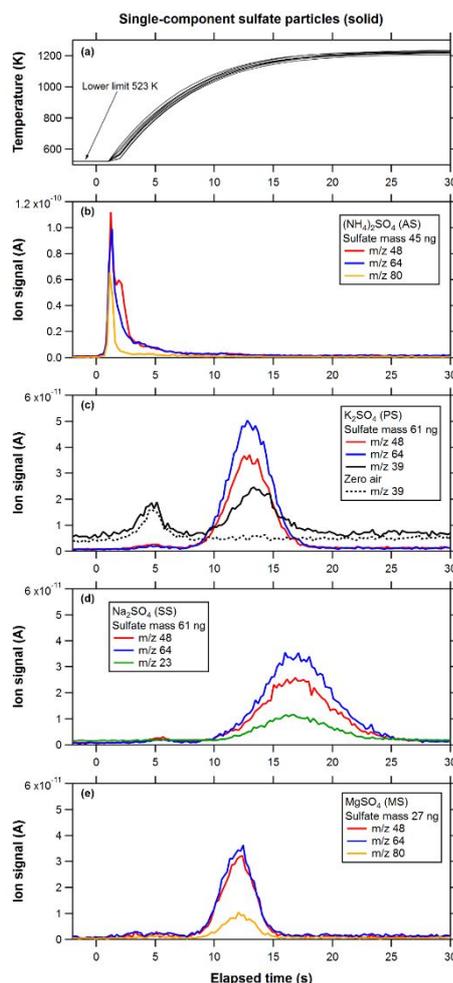


図 3. (a) レーザー照射開始後のグラファイト捕集体の温度の時間変化。(b)-(e) 各種硫酸塩粒子に対する質量分析計イオン信号の時間変化 (Kobayashi et al., 2021)。

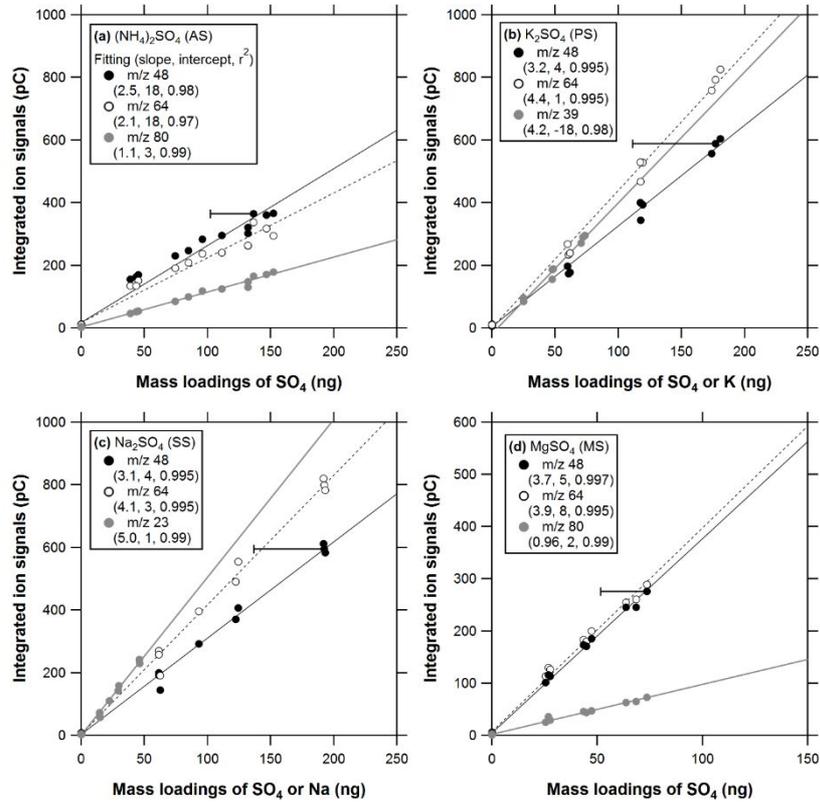


図 4. 各種硫酸塩粒子に対する主要なイオン信号の積算電荷と装置に導入した粒子質量の関係 (Kobayashi et al., 2021)。

## (2) ナトリウム塩とカリウム塩

実大気で想定される粒子のうち、海塩粒子の主成分であるナトリウム塩とバイオマス燃焼粒子の主成分であるカリウム塩を化学種別 (硝酸塩、塩化物、硫酸塩) に定量する方法の開発を中心に行った。レーザー照射時間の 1 分間にレーザー強度を二段階で変調する方法を新たに考案し、揮発温度の低い順に硝酸塩、塩化物、硫酸塩由来のイオン信号を検出するための最適なレーザー強度の組み合わせを見出した。

実大気により近い条件を再現するために、東京湾で採取した海水に  $\text{NaNO}_3$  または  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を添加して粒子を生成し、装置に導入した (図 5)。硝酸塩、塩化物、硫酸塩由来のイオン信号は概ね分離して検出されたが、 $\text{NaNO}_3$  と  $\text{NaCl}$  の混合粒子では、 $m/z$  23 ( $\text{Na}^+$ ) で解析した場合に相互干渉による影響が無視できないことが分かった。この解決策として、複数のイオン信号から最小二乗法によって最適解を推定する方法を検討した。

## (3) 装置自動化と校正方法の開発

実大気連続観測に向けて、装置を小型化して一体型のラックに組み込むとともに、粒子捕集、回転導入端子調整、レーザー照射、信号取得を自動化するためのハードウェアとソフトウェア (LabVIEW) を開発した。手動や簡易タイマー制御に比べて、ソフトウェア制御とすることで操作の自由度が飛躍的に改善された。

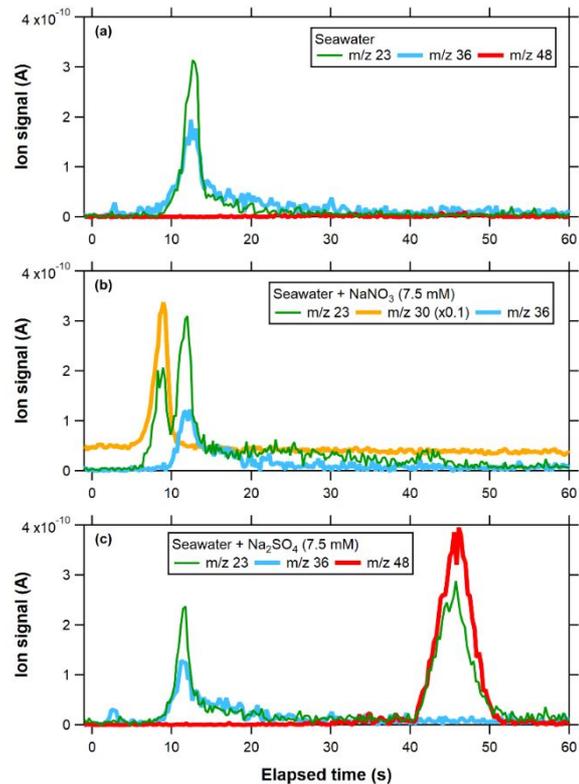


図 5. (a) 東京湾で採取した海水から生成した粒子に対するイオン信号の時間変化。(b) 海水と  $\text{NaNO}_3$  の混合溶液に対する結果。(c) 海水と  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の混合溶液に対する結果 (Kobayashi and Takegawa, 2022)。

さらに、フィールド観測で適用可能な多分散粒子校正法の開発も行った。電気移動度分級装置は粒径 100 nm 程度以下の数濃度粒径分布を高精度で測定可能であるが、粒径が大きくなると相対的に精度が低下する。一方、質量濃度の推定では大きい粒径側の精度が重要となる。本研究では、数濃度粒径分布と質量濃度粒径分布を同時に対数正規分布でフィッティングし、双方の残差を最小化することで NanoScan による質量濃度の推定精度を向上させる方法を考案した。

#### (4) 実大気テスト観測

図 6 に東京都立大学における実大気テスト観測で得られた結果を示す。イオン信号の時間変化から、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  が主成分であったと推定される。近隣の大気汚染常時監視局で測定された PM2.5 の濃度と比較したところ、PM2.5 に対する硫酸塩の質量割合は過去の都市域における測定事例 (Takegawa et al., 2006 等) と大きな矛盾はないと推定された。海塩粒子起源の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  は検出されなかったが、これは観測点が東京湾から離れているためと考えられる。

東京海洋大学で実施した観測では  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の割合が増えることが期待されたものの、ごく微小な信号が短時間検出されたのみであった。海塩粒子は微小粒子側にも排出されるが、主要部分は粗大粒子側にある。現段階では粒子導入部の ADL が粗大粒子用に最適化されていないため、検出効率が低かった可能性がある。この改良のために粗大粒子を効率的に捕集するための ADL の開発も行ったが、研究期間終了時点で評価が完了しなかった。今後は可能な限り早期に粗大粒子 ADL を完成させた上で実大気観測を行いたいと考えている。

#### 謝辞

東京都立大学における実大気テスト観測のデータ解析では、環境省の大気汚染常時監視局のデータを引用した。また、東京海洋大学における実大気テスト観測では、同大学の村山利幸教授の多大なるご協力を頂いた。

#### 参考文献

- IPCC: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press.
- Jayne, J. T., D. C. Leard, X. Zhang, P. Davidovits, K. A. Smith, C. E. Kolb, and D. R. Worsnop, Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles, *Aerosol Sci. Technol.*, 33, 49-70, 2000.
- Kobayashi, Y., Y. Ide, and N. Takegawa, Development of a novel particle mass spectrometer for online measurements of refractory sulfate aerosols, *Aerosol Sci. Technol.*, 55, 371-386, 2021.
- Kobayashi, Y. and N. Takegawa, A new method to quantify particulate sodium and potassium salts (nitrate, chloride, and sulfate) by thermal desorption aerosol mass spectrometry, *Atmos. Meas. Tech.*, 15, 833-844, 2022.
- Miyakawa, T., N. Takeda, K. Koizumi, M. Tabaru, Y. Ozawa, N. Hirayama, and N. Takegawa, A new laser induced incandescence - mass spectrometric analyzer (LII-MS) for online measurement of aerosol composition classified by black carbon mixing state, *Aerosol Sci. Technol.*, 48, 853-863, 2014.
- Saleh, R., E. S. Robinson, A. T. Ahern, and N. M. Donahue, Evaporation rate of particles in the vaporizer of the Aerodyne aerosol mass spectrometer, *Aerosol Sci. Technol.*, 51, 4, 501-508, 2017.
- Takegawa, N., T. Miyakawa, Y. Kondo, J. L. Jimenez, Q. Zhang, D. R. Worsnop, and M. Fukuda, Seasonal and diurnal variations of submicron organic aerosol in Tokyo observed using the Aerodyne aerosol mass spectrometer, *J. Geophys. Res.*, 111, D11206, 2006.
- Takegawa, N., T. Miyakawa, T. Nakamura, Y. Sameshima, M. Takei, Y. Kondo, and N. Hirayama, Evaluation of a new particle trap in a laser desorption mass spectrometer for online measurement of aerosol composition, *Aerosol Sci. Technol.*, 46, 428-443, 2012.

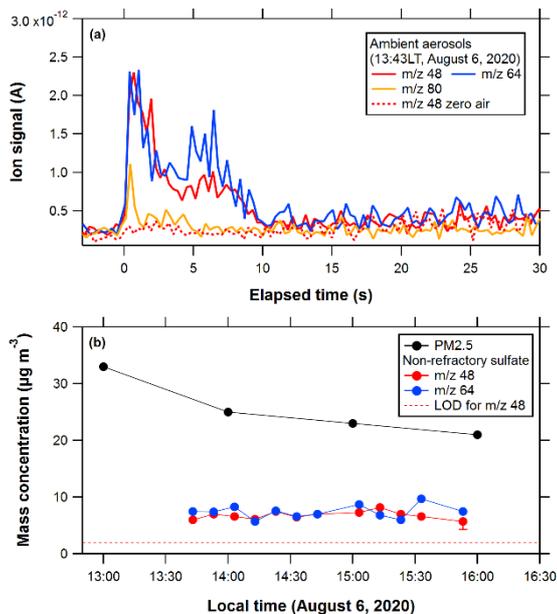


図 6. (a) 東京都立大学構内 (八王子) において 2020 年 8 月に取得された大気中の硫酸塩エアロゾル由来のイオン信号の例。(b) 大学構内の観測で得られた硫酸塩質量濃度および大学近傍の常時監視局で得られた PM2.5 質量濃度の比較 (Kobayashi et al., 2021)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Kobayashi, Y. and Takegawa, N.	4. 巻 15
2. 論文標題 A new method to quantify particulate sodium and potassium salts (nitrate, chloride, and sulfate) by thermal desorption aerosol mass spectrometry	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Atmos. Meas. Tech.	6. 最初と最後の頁 833-844
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5194/amt-15-833-2022	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 -

1. 著者名 Kobayashi, Y., Ide, Y., and Takegawa, N.	4. 巻 55
2. 論文標題 Development of a novel particle mass spectrometer for online measurements of refractory sulfate aerosols	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Aerosol Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 371-386
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/02786826.2020.1852168	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 小林 優也, 竹川 暢之
2. 発表標題 多分散エアロゾルを用いた粒子組成分析計の校正方法の開発：簡易型粒径分布測定装置の評価
3. 学会等名 第27回大気化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kobayashi, Y. and Takegawa, N.
2. 発表標題 A new method for quantifying sodium sulfate, sodium nitrate, and sodium chloride aerosols
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2021年大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kobayashi, Y. and Takegawa, N.
2. 発表標題 A new method to quantify particulate sodium and potassium salts (sulfate, nitrate, and chloride) by thermal desorption aerosol mass spectrometry
3. 学会等名 AAAR 39th Annual Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kobayashi, Y., Ide, Y., and Takegawa, N.
2. 発表標題 Development of a novel particle mass spectrometer for online measurements of refractory sulfate aerosols
3. 学会等名 JpGU-AGU Joint Meeting 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020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
研究分担者	三澤 健太郎 (Misawa Kentaro)  (10431991)	東京都立大学・理学研究科・助教  (22604)	

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
---------	---------