

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05152

研究課題名（和文）粒子散乱蛍光装置による燃焼排出粒子中の多環芳香族炭化水素の定量分析手法の開発

研究課題名（英文）Development of quantitative analysis for polycyclic aromatic hydrocarbons in combustion emission using fluorescence and scattering signal from particles

研究代表者

三澤 健太郎（Misawa, Kentaro）

東京都立大学・理学研究科・助教

研究者番号：10431991

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：粒子からの散乱光および蛍光を同時計測可能な新規粒子検出装置を構築した。一定粒径の蛍光ポリスチレンラテックス粒子からの蛍光/散乱光強度比を測定しその粒径依存性を見出した。単一種の蛍光分子からなる粒子を生成し、同装置で検出および粒子からの蛍光/散乱光強度比を測定した。類似の手法により多環芳香族炭化水素から成る粒子を生成し、同装置で蛍光が測定可能であることを確認した。今後、多環芳香族炭化水素の蛍光強度の粒径依存性や蛍光波長の詳細な解析を行うことで、大気エアロゾル粒子中の多環芳香族炭化水素のリアルタイム定量分析への適用が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

燃焼排出粒子に含まれる多環芳香族炭化水素は、不完全燃焼により生成するすすの主成分であり、健康影響や気候影響が示唆されている。しかし、大気観測による定量精度が低く大気への排出量が正確に見積もられていない。本研究で開発された手法を用いて粒子中の多環芳香族炭化水素の量を推定することが可能になると考えられる。今後さらに各化合物の蛍光強度の粒径依存性や蛍光波長の詳細な解析を行うことで、大気エアロゾル粒子中の多環芳香族炭化水素のリアルタイム定量分析への適用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：A new apparatus that can detect scattering light and fluorescence from individual particles simultaneously was developed. A particle size dependence on the ratio of fluorescence to scattering signal from individual particles was found by measuring various sizes of fluorescent polystyrene latex particles. Particles consisted of fluorescent molecules including polycyclic aromatic hydrocarbons were detected and analyzed by the newly developed apparatus. To analyze the fluorescence intensities and wavelengths of the particles consisted of polycyclic aromatic hydrocarbons more precisely, implementation of a real-time and quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols would be expected.

研究分野：分析化学

キーワード：エアロゾル 蛍光 多環芳香族炭化水素

1. 研究開始当初の背景

都市大気中にはディーゼル排出粒子や工場からの燃焼排出粒子が多く存在し、それらの健康影響や大気環境への影響が懸念される。粒径が約 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下である $\text{PM}_{2.5}$ については、体内に吸入された際に肺胞への沈着率が高く健康影響が大きい。燃焼排出粒子に含まれる多環芳香族炭化水素(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons :PAHs)は、不完全燃焼により生成するすすの主成分であり、国際がん研究機関(IARC)の分類では発がん性が示唆されている。またPAHsを含む粒子は太陽光を吸収することから温室効果へ寄与すると考えられている。しかし、大気観測による定量精度が低く大気への排出量が正確に見積もられていない。以上から、大気中のPAHsを含む燃焼排出粒子の濃度を正確に測定することは、燃焼排出粒子が与える健康影響および大気環境への影響を評価する上で非常に重要な研究課題である。燃焼排出粒子はその排出源の特性から秒単位での濃度変動が起こるため、その排出挙動を正確に把握し、人体や大気への影響を評価するためにはオンサイトでのリアルタイム計測が望ましい。現在、粒子の化学組成分析としてはフィルターサンプリングした粒子をガスクロマトグラフィーやICP-MSなどを用いて分析することが主流となっている。しかしこの方法ではサンプリングに数時間から数日の期間を要した分析にも時間がかかるため、粒子の化学組成をリアルタイムで測定することはできない。リアルタイム分析装置としてはAerodyne社製のAMS(エアロゾル質量分析計)など質量分析法を用いた装置が市販されているものの大型の装置であることや有機化合物の定量性が低いことなどから、大気粒子中のPAHsをオンサイトで測定するのは非常に難しい。

2. 研究の目的

本研究では質量分析に比べ装置構成が簡易な光散乱および蛍光を用いたリアルタイム粒子分析装置の開発を行う。光散乱による粒子の粒径測定と蛍光を用いた化学成分分析を組み合わせる方法により質量分析を用いた装置よりもコンパクトな装置構成が可能となる。新規粒子分析装置を用いてPAHs由来の蛍光を検出し、散乱光信号と組み合わせることで粒子の粒径及び粒子中のPAHsの量を測定する新たな分析手法を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 粒子からの光散乱および蛍光信号を同時検出する装置の構築

既存の粒子導入用チャンバー、光散乱検出用の $532\ \text{nm}$ 緑色レーザー、光検出器を組み合わせることで粒子検出装置を構築する。粒径のそろった単分散粒子であるポリスチレンラテックス(PSL)粒子を用いて数種の粒径の粒子に対する光散乱信号を測定し、信号強度と粒径との相関を評価する。次に本研究費にて蛍光検出用の紫外光レーザーを購入し粒子からの蛍光検出機構を構築する。当初は $266\ \text{nm}$ レーザーを購入予定であったが予算の都合上、より価格を抑えた $375\ \text{nm}$ の紫外レーザーを購入した。この波長においてもPAHsの検出は可能である。 $375\ \text{nm}$ 紫外レーザーを蛍光性のPSLに照射し構築した蛍光検出機構において散乱光と蛍光が同時に検出できることを確認する。

(2) 蛍光分子でできた粒子の散乱光および蛍光信号検出

液滴の溶液濃度と粒径及び蛍光信号強度の関係から定量関係を導くことを目的として 375 nm 紫外光レーザーによる蛍光強度測定を行う。数種の蛍光分子について水または有機溶媒に溶解させネブライザーを用いて固体粒子を気中に生成する。分級装置を用いて粒径を一定にそろえた粒子に紫外レーザーを照射して蛍光および散乱光の強度測定を行う。

(3) 新規装置による多環芳香族炭化水素(PAHs)の検出

新規装置による PAHs の検出を行う。測定対象はアントラセン、フルオランテン、ペリレン、コロネンで生成した粒子である。各 PAHs を水または有機溶媒に溶解させネブライザーを用いて固体粒子を気中に生成する。新規装置に粒子を導入し紫外レーザーを照射して蛍光および散乱光の強度測定を行う。

4. 研究成果

(1) 粒子からの光散乱および蛍光信号を同時検出する装置の構築

既存の粒子導入用チャンバー、光散乱検出用の 532 nm 緑色レーザー、光検出器を組み合わせることで粒子検出装置を構築した。粒径のそろった単分散粒子である PSL 粒子を用いて数種の粒径の粒子に対する光散乱信号を測定し、散乱光の信号強度と粒径との関係が Mie 理論に基づく予想と一致することを確認した。本研究費で購入した 375 nm 紫外レーザーでも同様の実験を行い、散乱光信号と粒径との関係性を確認した。次に紫外光吸収により可視蛍光を発する蛍光性 PSL 粒子を粒子検出装置に導入し、375 nm レーザーを照射して蛍光および散乱光強度測定を行った。単分散で球形の粒径 0.5、1.1、2.1 μm の粒子からの蛍光強度および散乱光強度を同時に測定したところ、蛍光強度/散乱光強度比が粒径ごとに一定値となることが示唆された(図1)。

シミュレーションにより各粒径の粒子の波長 375 nm に対する散乱光強度を計算し、測定された蛍光強度/散乱光強度比とかけ合わせることで蛍光強度を求めた。この蛍光強度は粒径に依存して大きくなっており実験当初は粒子の表面積に依存していると考えていたが、一方で誤差も大きく、粒子の体積に依存しているとも考えられる。この結果については投稿論文 (Misawa and Kasai, 2024) にて報告した。

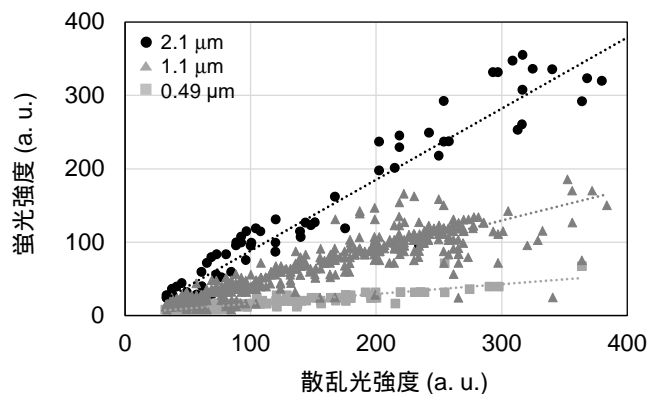


図1. 各粒径における蛍光PSLの蛍光/散乱光強度比 (Misawa and Kasai, 2024)

(2) 蛍光分子でできた粒子の散乱光および蛍光信号検出

蛍光分子であるローダミンを含む水溶液から作成した液滴粒子を用いて 532 nm レーザーを用いて蛍光および散乱光測定を行った。その結果、ローダミンの濃度によって蛍光強度が異なり、ある濃度を越えた場合蛍光強度信号が飽和することが確認された。次にクマリンをエタノール/DOP (フタル酸ジオクチル) に溶解した溶液からネブライザーによって発生させた液滴に 375 nm レーザーを照射し、蛍光および散乱光測定を行った。その結果、ローダミンの場合と同様に蛍光強度および蛍光強度/散乱光強度比の溶液濃度依存性が確認された。一方で液滴発生手法に依存した発生液滴の粒径分布の非再現性により正確な定量関係を導くことは困難であった。また揮発性の有機溶媒を用いた場合、液滴が揮発することによる液滴中の溶液濃度の変化や微小粒径の固体粒子が生成することでの粒子が球形ではなく不規則な形状となる効果もあり、定量性の検証に不確実性を与えることとなった。

次に蛍光分子である NADH (ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド) を水に溶解させネブライザーを用いて固体粒子を気中に生成した。分級装置を用いて粒径を一定にそろえた粒子粒子に 375 nm レーザーを照射して蛍光および散乱光の強度測定を行った。粒径を変化させて各粒径での信号強度を測定したところ、粒径の増加とともに各信号強度が増加した。この結果については理論的な考察と合わせて 2024 年度に学会発表を行う予定である (升木、三澤、エアロゾル学会、2024 年 8 月予定)。この結果から粒径と蛍光強度の相関関係がわかり、粒子中の蛍光物質の量と蛍光強度の関係が推定できる。これを用いれば粒子中の蛍光物質の量が推定できると考えられる。

(3) 新規装置による多環芳香族炭化水素(PAHs)の検出

粒子検出装置にアントラセン、フルオランテン、ペリレン、コロネンで生成した粒子を導入し 375 nm レーザー照射による蛍光および散乱光の強度測定を行った。はじめに水溶液として各溶液を作成しネブライザーからの粒子生成を試みたが、溶解度が低いため十分量の粒子生成が困難であった。そこで各化合物ともエタノール溶液を作成しネブライザーからの粒子生成を行った。その結果、各化合物で生成した粒子において蛍光が観測された(例、フルオランテン、図2)。しかし、溶媒の揮発性が高いことにより最終的に生成する粒子の粒径が一定とならず、蛍光信号の粒径依存性を取得するには至らなかった。今後は安定した一定粒径の粒子発生法を考案し、蛍光信号の粒径依存性を PAHs 粒子でも測定する必要がある。また、これ

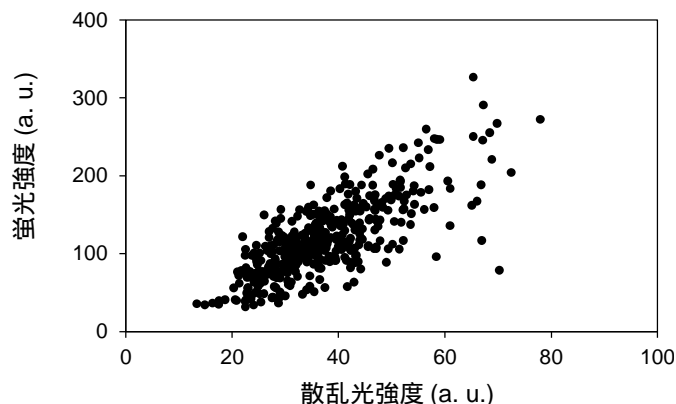


図2. フルオランテン粒子の蛍光/散乱光強度比

と併せて蛍光波長の詳細な解析を行うことで大気エアロゾル粒子中の PAHs のリアルタイム定量分析への適用が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Misawa Kentaro, Kasai Yuto	4. 巻 175
2. 論文標題 Relationship of laser-induced fluorescence and scattered signal intensities of fluorescent PSL particles	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Aerosol Science	6. 最初と最後の頁 106264 - 106264
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jaerosci.2023.106264	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 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 三澤健太郎、河西優杜、竹川暢之
2. 発表標題 液滴粒子のレーザー誘起蛍光強度の蛍光物質濃度依存性の測定
3. 学会等名 第39回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三澤健太郎、河西優杜、竹川暢之
2. 発表標題 レーザー誘起蛍光・散乱光強度比を用いた粒子中の蛍光分子種分類法の開発
3. 学会等名 第38回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 升木亮佑、三澤健太郎
2. 発表標題 蛍光分子の単一粒子におけるレーザー誘起蛍光と散乱光の相対強度比の測定
3. 学会等名 第41回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2024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
--	---------------------------	-----------------------	----

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