

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26550006

研究課題名(和文) 水晶振動子マイクロバランス法を用いる大気有機エアロゾル成分の有機ガス吸収の解析

研究課題名(英文) Analysis of organic gas absorption by atmospheric organic aerosol components using quartz crystal microbalance method

研究代表者

持田 陸宏 (Mochida, Michihiro)

名古屋大学・環境学研究科・准教授

研究者番号：10333642

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：水晶振動子上の大気エアロゾルのモデル物質や大気エアロゾルからの抽出物を、水蒸気やエタノールの蒸気に曝露した。硫酸アンモニウムの水蒸気への曝露、レボグルコサンの水蒸気やエタノールへの曝露や、大気エアロゾル試料から抽出した成分のエタノール蒸気への曝露で、共振周波数の変化を観察した。これらの結果は、水晶振動子上の物質の質量の増加と、その粘性の低下によると考えられ、詳細な解釈は今後の課題として残された。

研究成果の概要(英文)：Model compounds of atmospheric aerosol and an extract from atmospheric aerosol on quartz crystals were exposed to water and ethanol vapors. Changes in the resonance frequency were observed from exposure of ammonium sulfate to water vapor, from exposure of levoglucosan to water and ethanol vapors, and from exposure of an extract of an atmospheric aerosol sample to ethanol vapor. Detailed interpretation of these results, which might be attributable to the increase of the material mass on quartz crystals and the decrease of their viscosity, remains as a subject for further study.

研究分野：大気化学

キーワード：水晶振動子 有機エアロゾル

## 1. 研究開始当初の背景

大気中の微粒子(エアロゾル)は視程の低下を招き、また人間の健康に悪影響をもたらす。さらに、太陽光を吸収・散乱し、雲粒の核として働くことで地球の気候に作用する。これらのエアロゾルの環境影響の評価には、その大気濃度の変動要因の理解が求められるが、主要成分の一つである有機エアロゾルに関する知見は乏しく、大気モデルによる有機エアロゾル濃度の予測は十分に成功していない。この主な原因としては、放出源・生成機構の知見の不足とならび、有機エアロゾルが半揮発性有機化合物を可逆・非可逆的に取り込む機構について、理解が不足している点が挙げられる。本研究課題では、有機エアロゾルによる半揮発性有機物の吸収を解明する鍵が、極微量な有機物がガスを吸収する量を定量する点にあると認識し、超微量天秤として用いられている水晶振動子マイクロバランス(QCM)法に着目した。QCM法は、水晶振動子の電極表面に物質が付着すると、質量に応じて共振周波数の変化する現象を利用して、質量変化を検出する手法である。本研究は、このQCM法を用いて、有機エアロゾル成分による有機ガス吸収能力を調べるものである。

なお、大気エアロゾルの有機ガス吸収を計測する方法としては、ほかにエアロゾル粒子をエタノール蒸気に曝露し、それに伴う粒径の変化を計測する方法がある(Vaattovaara et al., 2005)。この方法を用いる場合、連続的にエアロゾル粒子を測定器に供給する条件での測定となり、時間スケールの長い現象(凝縮相内の拡散速度が低いガス吸収)には対応できないと考えられる。一方、QCM法であれば、1時間以上など長時間の曝露時間にも対応することが可能だと見込まれる。このため、実大気で速やかに平衡に至らないガス吸収過程も含めて明らかにできる可能性がある点を、本QCM法の利点のひとつとして考えた。

## 2. 研究の目的

本研究では、質量変化を高感度で計測するQCM法を利用し、大気中の有機エアロゾルが気相の有機物を吸収する能力を解明する足掛かりを築くことを目的とした。

当初の目的として、具体的には以下の目的を設定した。第一に、極微量の凝縮相成分が吸収する有機ガスの量を、QCM法により測定する手法を確立することを掲げた。また、第二に、大気エアロゾル試料の抽出物にアルコールの蒸気を曝露し、凝縮相の質量変化からアルコールの吸収量を求め、有機エアロゾルによる有機ガス吸収能力をパラメタライズすること、そしてその吸収能力と凝縮相/ガス成分の極性や、凝縮相の粘性変化との関係を明らかにすることを目的とした。さらに、第三に、抽出物による実大気ガスの吸収について実験を試行し、QCM法の更なる応用可能

性を示すことも目的とした。そして、これらの取り組みにより、有機エアロゾルのガス吸収を対象とする研究の萌芽を作ることを目指すこととした。

## 3. 研究の方法

### 3.1. 測定対象物質

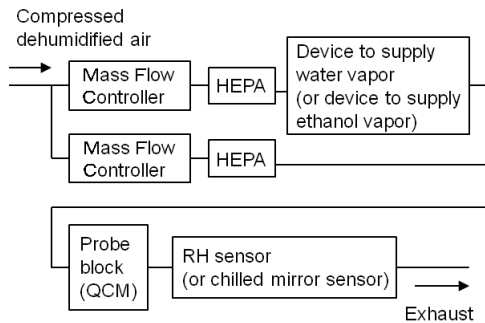
ガス成分の吸収を調べるモデル物質として、大気エアロゾルに含まれる成分の一つである硫酸アンモニウムと、有機エアロゾルを構成する物質で、バイオマス燃焼に伴って大気中に供給されることが知られているレボグルコサン(1,6-アンヒドロ- $\alpha$ -D-グルコピラノース)を用いた。また、名古屋でフィルタに採取した大気エアロゾル成分からメタノールを用いて超音波抽出することで得られた抽出物も使用した。吸収させるガス成分としては、水蒸気とエタノールの蒸気を用いた。ここで報告する実験条件においては、大気エアロゾルの抽出物に対しては、エタノールの曝露のみを行った。

### 3.2. 水晶振動子表面への試料の付着

QCM法によりモデル化合物や大気エアロゾルから得た抽出物によるガスの吸収を調べるには、これらの物質を水晶振動子の電極表面に付着させる必要がある。本研究では、モデル物質を含む水溶液や、大気エアロゾルの抽出物を含むメタノール溶液を噴霧させ、微小な粒子の状態でQCMの金電極の表面にモデル化合物や大気エアロゾル抽出物を付着させる方法を用いた。噴霧器と水晶振動子の間には、円形の孔の開いたマスクを置き、主に水晶振動子の金電極の部分に粒子が付着するようにした。

### 3.3. 水蒸気・エタノール蒸気の曝露

モデル物質や大気エアロゾル抽出物を付着させた水晶振動子を、プローブブロックに固定し、そこに水蒸気、もしくはエタノール蒸気を含む空気を導入した。これらの蒸気を含む空気の供給は、以下のように行った。まず、コンプレッサから供給された加圧空気を低露点ドライヤに通して除湿し、並列に接続した2台のマスフローコントローラに供給した。このマスフローコントローラのうち、1台から供給される空気を、HEPAフィルタを通過させた後、水蒸気の供給部(水蒸気の曝露実験時)もしくはエタノール蒸気の供給部(エタノール蒸気の曝露実験時)に通した。そして、もう1台のマスフローコントローラから供給され、HEPAフィルタを通過させた空気と合流させ、試料の付着した水晶振動子を固定したプローブブロックに導入した。ブロックに導入する水蒸気やエタノール蒸気の濃度は、水蒸気/エタノール蒸気の供給部を通過する空気の流量と、通過させない空気の流量の割合を変えることで変化させた。この割合を自動的に変えるため、マスフローコントローラの設定流量が、アナログ出力デバイ



図．実験装置の概要

スを介して PC から制御できるようにし、PC 上のプログラムによって 2 台のマスフローコントローラから供給される空気の流れを自動的に変化させた。マスフローコントローラから供給される空気への加湿は、ナフイオン管を利用して行った。一方、空気へのエタノール蒸気の供給は、容器内の液体のエタノール中にバブリングによって空気を通過させることで行った。

ガス吸収を調べるモデル物質や大気エアロゾル抽出物を付着させた水晶振動子の表面を水蒸気に曝露する実験においては、水晶振動子を取り付けたプローブブロックの下流側に湿度温度センサを取り付け、相対湿度を計測した。一方、エタノール蒸気に曝露する実験においては、プローブブロックの下流側に鏡面式露点計を取り付け、エタノール蒸気が凝結する温度を計測することによって、エタノール蒸気の多寡を計測した。

#### 4．研究成果

##### 4.1. 硫酸アンモニウムへの水蒸気・エタノール蒸気の曝露

硫酸アンモニウムを付着させた水晶振動子を水蒸気に曝露したところ、低湿度から高湿度へと変化させる過程において、共振周波数の明確な上昇が見られた。顕著な上昇が見られたのは、相対湿度がおおよそ 80% からおおよそ 90% に切り替えた時であった。この共振周波数が見られた相対湿度の測定値は、硫酸アンモニウムの潮解点（相対湿度 80%）より高いが、潮解により変化が現れたと考えて大きく矛盾しない。水晶振動子の共振周波数は、付着した質量の質量が大きいほど下がる一方、その粘性が低くなるほど共振周波数が逆に上がることが考えられる。相対湿度 80% ~ 90% の条件における共振周波数の上昇は、付着した硫酸アンモニウムが潮解により固体結晶から液体に変化することで、その粘性が下がった効果（山本ほか，1999）が質量増加の効果よりも強く現れたためだと解釈できる。

硫酸アンモニウムにエタノールの蒸気を曝露した場合は、曝露した飽和比の範囲において、共振周波数の変化はほとんど見られなかった。Vaattovaara et al. (2005) は、

硫酸アンモニウムの微粒子にエタノール蒸気を曝露する実験を行い、粒子の成長が見られなかったことを報告している。QCM の実験で得られた結果は、彼らの報告の結果と整合的である。

##### 4.2. レボグルコサンへの水蒸気・エタノール蒸気の曝露

レボグルコサンを付着させた水晶振動子を水蒸気に曝露した場合には、50%未滿の相対湿度において共振周波数の低下が見られた一方、50%を超える相対湿度においては、逆に共振周波数が上昇に転じる現象が見られた。Mochida and Kawamura (2004) は、吸湿タンデム DMA を用いてレボグルコサンの微粒子の吸湿成長度を調べ、それが明確な潮解の挙動を示さないことを報告している。このことから、水晶振動子の金電極の表面においても、付着したレボグルコサンが過飽和液滴の状態として存在し相対湿度の上昇に応じて連続的に水を取り込んでいた可能性が挙げられる。その場合、取り込む水の量が小さい低湿度下では粘度が高く水の質量に応じて共振周波数が下がるが、取り込んだ水の量が増えて粘度が下がるに従い、共振周波数に対する粘度の効果が強まり、共振周波数が上昇に転じた可能性が考えられる。

本研究では金表面に付着させた状態で実験を行っており、微小なエアロゾル粒子とは異なり、過飽和液滴の維持にとって不利な条件であると考えられることから、過飽和液滴が生じていなかった可能性についても考慮が必要である。この場合、低湿度条件における共振周波数の低下は固体結晶のままその周囲に水が吸着する機構でも説明ができるかもしれない。しかし、高湿度条件での挙動を潮解に伴う粘度の低下を伴う水の取り込みで説明するのは難しい。Mochida and Kawamura (2004) では、レボグルコサンの飽和水溶液上の相対湿度の測定から、その潮解点を 80% (20 ) と見積もっているが、本実験で共振周波数が上昇に転ずる湿度は、これよりも低かった。

レボグルコサンをエタノール蒸気に曝露する実験では、エタノールの飽和比を高めた状態において共振周波数の低下が見られた。実験を継続するとそこから共振周波数が再び上昇する現象が見られたが、その挙動の解釈は十分にできていない。

##### 4.3. 大気エアロゾルの抽出物へのエタノール蒸気の曝露

名古屋の大気エアロゾル試料から抽出した成分を水晶振動子に付着させ、エタノールの蒸気に曝露する実験においては、レボグルコサンにエタノールの蒸気を曝露した場合と同様に、飽和比の低い条件では共振周波数の低下が見られた。また、実験を継続すると共振周波数が上昇する結果も得られたが、飽和比との関係について、結論を得るには至つ

ていない。これらの共振周波数の変化は、抽出物に含まれる有機物によるエタノールの取り込みが寄与していると考えられる。

#### 4.4. 今後の課題と展望

今回の実験で得られた水晶振動子の共振周波数の変化には、付着させた物質への気相物質（水、エタノール）の取り込みに伴う質量の増加と、取り込みに伴う付着物の粘性の低下の2つの効果が重なって寄与していることが示唆された。水晶振動子の金電極への物質の付着の状態により、これらの2つの効果の現れ方は変わると考えられるが、粘性の低下の寄与を完全に除くことができない場合には、2つの効果が重なって得られる結果の解釈が大きな課題として残される。また、現象を裏付ける証拠は得られていないものの、水晶振動子に付着した物質が気相の成分を取り込み液体となることで、粒子の形態であった付着物が液滴となって金電極表面で広がり、別の液滴とひとつになる可能性が考えられる。この場合、液滴同士の併合にともなう液滴の形状の変化が、付着物に対する QCM の感度の変化をもたらすことも考えられ、共振周波数の変化の解釈が難しくなる恐れがある。

こうした点について評価するには、水晶振動子表面の付着物の挙動について、QCM 測定そのものとは異なる手法で検証することが必要となるだろう。例えば、対象物質を付着させた水晶振動子を水蒸気やエタノール蒸気に曝露させる前後の表面を顕微鏡で観察し、付着物の形態の変化を調べることで、液滴同士の併合の程度について確認できるかもしれない。この現象が顕著だと認められる場合には、水晶振動子の金電極表面の物質の付着の量や形態を、噴霧の条件（噴霧の時間や溶液の濃度）を変えて調節し、より実験に適した条件を決定できるかもしれない。

気相 / 粒子相間の物質移動に関する定量的な知見については、本課題では得ることができていない。現時点において、QCM 法を用いた測定で本研究に関係し実績のあるものとして、有機 / 無機物の混合物の潮解点を調べる研究があり (Arenas et al., 2012)。このような研究で QCM を用いる気体成分吸収の測定についてノウハウを蓄積した上で、量的な解析を検討することが有効かもしれない。なお、実大気中の気体成分の吸収について調べる実験も未実施のまま残された。適切な実験手法について検討が必要であるが、引き続き重要な課題だと考える。

謝辞：

本研究は、名古屋大学大学院環境学研究科の藤成広明氏の協力を得て実施された。

文献：

Mochida, M. and K. Kawamura: Hygroscopic properties of levoglucosan and related

organic compounds characteristic to biomass burning aerosol particles, *J. Geophys. Res.*, **109**, D21202, doi:10.1029/2004JD004962, 2004.

Mihara, T. and M. Mochida: Characterization of solvent-extractable organics in urban aerosols based on mass spectrum analysis and hygroscopic growth measurement, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 9168-9174, 2011.

Vaattovaara, P., Räsänen, M., Kühn, T., Joutsensaari, J., and Laaksonen, A.: A method for detecting the presence of organic fraction in nucleation mode sized particles, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 3277-3287, 2005.

Arenas, K. J. L., Schill, S. R., Malla, A., and Hudson, P. K.: Deliquescence Phase Transition Measurements by Quartz Crystal Microbalance Frequency Shifts, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 7658-7667, 2012.

山本正弘, 升田博之, 小玉俊明: 海塩粒子の吸湿過程の QCM を用いた検討, *Zairyo-to-Kankyo*, **48**, 633-638, 1999.

#### 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0件)

[学会発表](計0件)

[図書](計0件)

[産業財産権]  
出願状況(計0件)  
取得状況(計0件)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

持田 陸宏 (MOCHIDA, Michihiro)  
名古屋大学・大学院環境学研究科・准教授  
研究者番号: 10333642