

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25410140

研究課題名(和文) 水蒸気凝縮法を用いた個別ナノ粒子質量分析法の開発と大気ナノ粒子測定への応用

研究課題名(英文) Development of water-condensation particle growth technique for single particle mass spectrometry of atmospheric nanoparticles

研究代表者

古谷 浩志 (Furutani, Hiroshi)

大阪大学・科学機器リノベーション・工作支援センター・准教授

研究者番号：40536512

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：大気ナノ粒子1つ1つの化学組成をレーザーイオン化単一エアロゾル飛行時間型質量分析計で観測するための、水蒸気凝縮法を用いた個別ナノ粒子質量分析法に関する基礎的開発と、中国北京市における大気ナノ粒子の個別化学組成分析を80日間行った。水蒸気凝縮によってナノ粒子を肥大化させた後に粒径制御を安定に行うことは難しいため、粒径制御は行わずに、粗大粒子の測定に適したノズル型インレットを備えた単一エアロゾル飛行時間型質量分析計によって直接測定する方が良いことが分かった。また、北京市での大気観測からPM2.5濃度に応じて、異なる粒子組成タイプが支配的となることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：A preliminary development of water-condensation particle growth technique for the detection of atmospheric nanoparticle with a single particle mass spectrometry and a field observation of atmospheric nanoparticles in Beijing, China for 80 days had been conducted. It was found that nozzle-type particle inlet, which performs better for the micrometer-size particles with a single mass spectrometer, should be used for the detection of the water-condensed and grown nanoparticles, rather than accommodate the diameters of water-condensed grown nanoparticles for the efficient detection with aerodynamic lens-type particle unit, which is suitable for sub-micrometer particles. Detailed data analysis of the field observation of atmospheric nanoparticles in Beijing during fall time showed that different single particle chemical types dominated under different PM2.5 mass concentration conditions.

研究分野：大気化学、質量分析学

キーワード：大気ナノ粒子 PM2.5 北京市 化学組成 単一微粒子質量分析

1. 研究開始当初の背景

大気中の粒径 100 nm 以下のナノ粒子は、質量濃度としては非常に低く、大気エアロゾル粒子の総質量濃度の僅か数%以下ではないが、個数としては大気エアロゾル粒子の大多数を占める。その個数の多さと小ささ故に μm サイズの粗大粒子($\text{PM}_{2.5}$)とは大きく異なる環境・健康影響を引き起こすことが明らかとなっている。例えば、粒径 40-50 nm 以上の大気エアロゾルは雲生成の核(雲凝結核: CCN)として働くが、個数濃度で大多数を占める粒径 100 nm 以下の大気ナノ粒子はその中心的な役割を果たす(例えば *Andreae and Rosenfeld, Env.-Sci.Rev., 2008*)。それ故、粒径 100 nm 以下の大気ナノ粒子の変動は、雲特性の変動を誘起し、地球の放射収支や水循環にまで影響を与えることになる(大気エアロゾルの間接効果、例えば *IPCC, 2007*)。

しかし CCN 能力は、粒径だけでなく、化学組成や化学物質の混合状態によって大きく変わる。化石燃料の燃焼で多数生成されるナノ粒子である元素状炭素(Elementary Carbon: EC)エアロゾルは、疎水性の EC のために CCN 能力は非常に低いが、微量の硫酸塩や硝酸塩などの親水性物質と混合されることでその CCN 能力は飛躍的に高まる(*Andreae and Rosenfeld, Env.-Sci.Rev., 2008*)。また大気ナノ粒子は、呼吸によって気管支や肺胞など肺の深部にまで侵入し、人体器官と接する粒子総表面積が大きいことも相まって、 μm サイズの粗大粒子($\text{PM}_{2.5}$)とは大きく異なる健康影響を引き起こす(例えば *Oberdörster et al., Env. Health Perspect., 2005*)。また微粒子の化学組成や化学物質の混合状態によって、これらの健康影響の度合いは大きく異なることも示唆されている(例えば自動車排ガス中の残留オイル塵灰粒子は非常に高い毒性を持つが、この微粒子に特徴的に含有される V や Ni が高い毒性の原因物質ではないかと考えられている、*Chen and Lippmann, Inhal. Toxicol., 2009*)。

これらは「ナノ粒子の組成や物質の混合状態という化学情報が、ナノ粒子の環境・健康影響の評価には非常に重要である」ことを示している。しかし、これまでナノ粒子のこれらの化学情報を得ることは、その物理的な小ささや非常に低い質量濃度のために容易ではなく、ましてや高い時間分解能で組成の日変動を追跡する事や、ナノ粒子一つ一つの化学組成を測定することは困難であった。例えば、従来のサイズ別フィルター捕集法 + off-line 化学分析の手法で、ナノ粒子の粒径別の化学組成情報を得るには、清浄大気中では 1~2 週間、粒子濃度の高い都市域でも約 1 日~数日という長い大気サンプリングと煩雑な化学処理・分析が必要である。また従来から行われている電子顕微鏡による個別粒子化学分析を、粒径 100 nm 以下のナノ粒子に対して行うことはその物質量の少なさゆえに困難である。

2. 研究の目的

本研究で用いるレーザーイオン化単一エアロゾル飛行時間型質量分析計(Aerosol Time-Of-Flight Mass Spectrometer: ATOFMS)は、1個1個の微粒子の粒径と化学組成を on-line で高速連続測定することが可能である。さらに金属・無機物・有機物まで幅広い化学物質を検出可能であり、特に他のオンライン化学測定法では測定困難な難揮発性の金属や無機物質(例えば Pb, Hg, V, Ni, Fe, Al, Ti, Si, Ag, Au、海塩粒子、土壌粒子、ブラックカーボン粒子など)それらの化合物レベルでの情報に加えて、有機物質や生物エアロゾルといった多様な元素・化合物組成を測定可能である(例えば古谷, エアロゾル研究, 2011; 2012)。また都市大気などでは1分間に100~300個程度の大気エアロゾルの分析が可能であり、1時間程度の時間分解能で化学組成やそのサイズ分布の変動を追跡可能である。しかし、化学分析を行う質量分析部は、粒径 100 nm 以下のナノ粒子1個を分析できる検出感度を持つものの、光散乱を利用した粒径測定/測定同期部の限界(最小検出粒径約 100~150 nm)のために、ATOFSM としての測定可能粒径も 100~150 nm に制限されてしまう。

そこで本研究では、ナノ粒子に意図的に水蒸気を凝縮させ、光学的に効率良く検出できるサイズ(約 300~400 nm)にまで肥大化させた後に ATOFMS に導入し、効率良く単一ナノ粒子化学組成測定を行う新しいアプローチを開発し、実際の大気エアロゾル測定を試みる。

3. 研究の方法

大気ナノ粒子を光学的に検出可能なサイズに肥大化させるナノ粒子水蒸気凝縮成長(WCG)システムを、市販の水蒸気凝結粒子カウンター(WCPC)を利用して開発する。

4. 研究成果

4.1 水凝縮粒子カウンターを利用したナノ粒子水蒸気凝縮成長と粒径制御

市販の水凝縮粒子カウンター(WCPC)を利用してナノ粒子に水蒸気を凝縮させ μm サイズの液滴状粒子に成長させた。WCPC 内では、ナノ粒子はまず加湿された冷却恒温部($T_c = 20^\circ\text{C}$)に導入され、続いて加湿された加熱部($T_H = 60^\circ\text{C}$)に導入され過飽和状態が生成され、ナノ粒子は水蒸気が凝集し肥大化される。この後、光散乱式粒子カウンター(OPC)で計数される。冷却・加熱部と OPC 部は一体化されているため、OPC 部からの出口に分取用ポートを接続し、試料ガス流の一部を吸引・分取して、粒径制御の実験を行った。

実験室空気を WCPC に導入しながら、分取した試料ガス流中に含まれる肥大化したナノ粒子の粒径を別の OPC で測定した。粒径は

1-5 μm のサイズ範囲に収まっており、肥大化された大気ナノ粒子が確認できた。しかし、同測定を行うと、すぐに OPC 内部が結露してしまい、継続的に肥大化したナノ粒子の測定が困難であった。また肥大化させたナノ粒子の化学組成分析を行う ATOFMS は、粒径 300 - 400 nm 程度のナノ粒子の検出効率が最大となる粒子導入インレット（エアロダイナミックレンズ）を用いており、数 μm の粒径の微粒子の検出効率は非常に低い。そこで、数 μm に肥大化させた液滴の粒径を 300 - 400 nm に収縮させる実験を進めた。

液滴の粒径を収縮させるために、水蒸気を除去する、冷却することで過剰な水蒸気を凝結除去し粒径を収縮させる方法を試みた。水蒸気を完全に除去すると液滴状態が消失するため、加湿空気（相対湿度 90-95%程度）をナフィオンドライヤーの乾燥ガスとして用いて実験した。しかし、液滴の粒径は収縮せず、数 μm のままであった。続いて、分取した試料ガス流を長さ 50 cm のステンレスチューブを通過させてながら冷却し、粒径を測定した。この場合でも、液滴の粒径は数 μm のままであった。これらの結果から、液滴粒径の安定的な制御は容易ではないため、液滴粒径を制御するよりも、化学成分分析を行う ATOFMS 側の粒子導入インレットを、粒径数 μm の微粒子の検出に優れたノズル型インレットに変更する方が、簡便かつ容易であるということが分かった。

4.2 中国北京市における大気ナノ粒子のレーザーイオン化単一エアロゾル飛行時間型質量分析計（ATOFMS）を用いた長期観測

当初、大気ナノ粒子の化学組成観測は、ナノ粒子水蒸気凝縮成長の技術開発が終わったのち、研究代表者が所属する大学（千葉県柏市・大阪府豊中市）において行う予定であった。しかし、清華大学（中国、北京市）の研究者から、同校において ATOFMS による北京市での長期的な PM_{2.5} 大気共同観測の打診があった。高濃度 PM_{2.5} 事象が多く発生している北京市での ATOFMS による大気ナノ粒子の観測機会は非常に貴重であるので（中国国外の研究者が、北京市において大気観測の機会を得ることは非常に稀） ATOFMS を清華大学に運び込み、北京市で大気ナノ粒子観測を行うことにした。北京市では PM_{2.5} 濃度が数 100~1000 μg/m³ と非常に高くなり、その甚大な PM_{2.5} 大気汚染だけでなく、高濃度 PM_{2.5} イベントの発生機構の解明という大気化学的な観点からも非常に興味深い。

大気ナノ粒子観測は、北京市街地の北部に位置する同大学キャンパスにある環境学院の建物に ATOFMS を設置し、2015 年 5 月から非常に高濃度が観測され冬季を含む 2016 年 2 月まで、断続的に 5 回、計 80 日間行った。

80 日間の観測の結果、粒径 100 nm の大気ナノ粒子から粒径 2 μm 程度の大気エアロ

ゾルまで、合計約 1321 万個の大気エアロゾルからそれぞれ粒径と質量スペクトル（化学組成を反映）を得た。1321 万個の質量スペクトルデータは膨大であり、現在のデータ解析手法では、一括して解析することができない（古谷ほか、人工知能学会全国大会論文集、2017）。そのため、秋季（2015 年 10 月 1 日から 10 月 18 日）の大気観測データを解析した。

4.3 中国北京市における秋季大気ナノ粒子の個別粒子化学組成

2015 年 10 月 1 日から 18 日までの 18 日間に、約 263 万個の大気エアロゾルの粒径と化学組成を ATOFMS によって観測した。表 1 は、観測した大気エアロゾル各々の質量スペクトルに対して、クラスタリング法を用いて、化学組成タイプごとに分類した結果である。2015 年 10 月期の北京 PM_{2.5} 大気エアロゾルは、未分類も含めて合計 33 種類の粒子組成タイプに分類され、更に次の 5 つに大別された。Cu や Fe といった金属元素のイオンピークが支配的な Trace Metal タイプ、石炭・バイオマス燃焼などの指標である K を含んだ K-OC タイプ、K-OC タイプに、海の波しぶきによって生成される海塩粒子との凝集・混合が示唆される Na-K タイプ、不完全燃焼によって生成される元素状炭素 (EC) タイプ、有機化合物からのイオンピークが支配的な有機炭素 (OC) タイプである。

このうち最も寄与の高い組成タイプは K-OC タイプであり、石炭燃焼やバイオマス燃焼に伴い生成されたエアロゾルの、高濃度 PM_{2.5} への寄与が考えられる。しかし、全ての粒子組成タイプにおいて、二次粒子物質で

| 化学組成タイプ名 | | | | 化学組成 | | | 時間変動 | |
|----------|--------------|-------------|--------|--------|-----------|------------------|-----------|-------------------|
| 番号 | 大区分 | 組成タイプ名 | 粒子数 | 主要組成1) | 主要組成2) | 硝酸塩(Nit)硫酸塩(Sul) | 出現条件 | |
| 1 | Trace Metals | Cu-K | 9354 | Cu | K, OC | Nit >> Sul | 高PM2.5 | |
| 2 | | Fe-Na-K | 65216 | Fe | Na, K, OC | Nit > Sul | | |
| 3 | Na-K | Na-K-1 | 46239 | Na, K | OC | Nit >> Sul | 高PM2.5 | |
| 4 | | Na-K-2 | 36010 | | | Nit > Sul | | |
| 5 | | Na-K-3 | 32121 | | | Nit ≥ Sul | | |
| 6 | K-OC | K-OC-LPM-1 | 58034 | K | OC | Sul >> Nit | 低PM2.5 | |
| 7 | | K-OC-LPM-2 | 18401 | | | Nit >> Sul | | |
| 8 | | K-OC-LPM-3 | 39657 | | | | | |
| 9 | | K-OC-LPM-4 | 19057 | | | | | |
| 10 | | K-OC-LPM-5 | 5334 | | | | | |
| 11 | | K-OC-HPM_A1 | 314160 | | | | Nit > Sul | |
| 12 | | K-OC-HPM_A2 | 104452 | | | | | |
| 13 | | K-OC-HPM_A3 | 184299 | | | | | |
| 14 | | K-OC-HPM_A4 | 22390 | | | | | |
| 15 | | K-OC-HPM_B1 | 133718 | | | | | Nit ≥ Sul |
| 16 | | K-OC-HPM_B2 | 54240 | | | | | |
| 17 | | K-OC-HPM_B3 | 10433 | | | | | |
| 18 | | K-OC-HPM_B4 | 7674 | | | | | |
| 19 | | K-OC-HPM_C1 | 297256 | | | | | |
| 20 | | K-OC-HPM_C2 | 126736 | | | | | |
| 21 | | K-OC-HPM_C2 | 27504 | | | | | |
| 22 | | K-OC-HPM_D1 | 94537 | | | | | Sul > Nit |
| 23 | EC | EC_K_OC_1 | 126137 | EC | OC | | | Nit > Sul |
| 24 | | EC_OC_1 | 129083 | | | Nit > Sul | | |
| 25 | | EC_OC_Sul_1 | 16292 | | | Sul >> Nit | | |
| 26 | | EC_OC_Sul_2 | 8535 | | | Sul >> Nit | | PM2.5濃度に無関係(常に存在) |
| 27 | OC | OC_A1 | 213543 | OC | K | Nit ~ Sul | | 高PM2.5 |
| 28 | | OC_B1 | 39184 | | | Nit ~ Sul | | |
| 29 | | OC_B2 | 29884 | | | Nit ~ Sul | | |
| 30 | | OC_B3 | 29795 | | | Sul > Nit | | |
| 31 | | OC_B4 | 28814 | | | Sul > Nit | | |
| 32 | | OC_C1 | 9491 | | | Nit >> Sul | | |
| 33 | Others | Others | 290012 | 未分類 | | | | |

表 1. ATOFMS によって観測した 2015 年 10 月期の北京市の PM_{2.5} を 33 の粒子組成タイプの一覧。化学組成、時間変動、粒径の類似性・相違をもとにグループ化した。表中の粒子数は 2015 年 10 月期（10/18 まで）の粒子数。OC: 有機成分, EC: 元素状炭素, Sul: 硫酸塩, Nit: 硝酸塩, HPM: 高 PM_{2.5} 濃度時, LPM: 低 PM_{2.5} 濃度時。

ある硝酸塩・硫酸塩・有機物質との混合も認められるため、K-OC タイプ粒子は単に粒子成長のための微小な核として働き、それに続く二次粒子成分の凝縮が PM_{2.5} の高い質量濃度に寄与している可能性もあり、他の観測データや気象データなどとも比較しながら慎重な検討が必要である。

硝酸塩と硫酸塩であるが、粒子タイプによってその強度比が異なっていた。例えば、低い PM_{2.5} 濃度時だけに現れる粒子タイプ(表 1 の番号 6 - 10)は、硝酸塩と硫酸塩のうち、どちらか一方のイオン強度だけが非常に高いタイプの区別された。もし同じ排出源や生成メカニズムによって硝酸塩と硫酸塩が生成されたのであれば、このような違いは生じないはずである。そのため、この違いは少なくとも 2 つの異なる PM_{2.5} 発生源あるいは生成メカニズムが存在することを示唆している。

図 1 は、ATOFMS で測定した大気エアロゾルを 33 の粒子組成タイプに区別し、それらの時間変動をプロットしたものである。また各時間における 33 粒子組成タイプの寄与比も示してある。10/4 ~ 10/8 にかけての高濃度 PM_{2.5} が観測されたが、ATOFMS もそれに応じて測定した粒子数も増えていた。PM_{2.5} 濃度が高い期間と低い期間での各粒子組成タイプの寄与を比較すると、明らかに異なっているのが分かる。PM_{2.5} 濃度が高い場合には、K-OC タイプのうち硝酸塩を多く含むタイプが支配的となり、また EC タイプの寄与も増え、OC タイプも低濃度時とは異なるタイプの寄与が大きくなっていった。

図 2 は高 PM_{2.5} 濃度期間中の各粒子組成タイプ

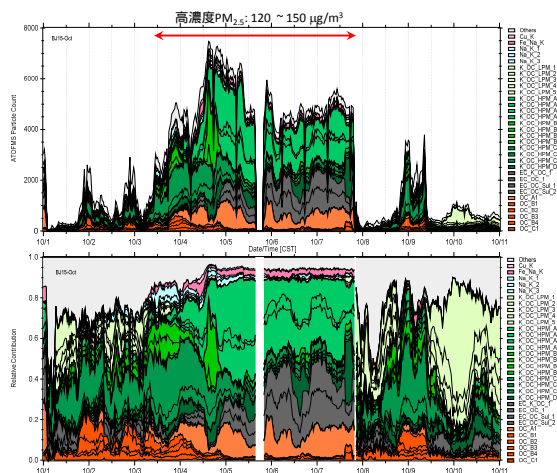


図 1 . ATOFMS によって観測した 2015 年 10 月期の北京市の PM_{2.5} 単一微粒子化学組成とその時間変動。30 分ごとの値。10 月 1 日から 11 日までの 10 日間では合計 122 万個の大気エアロゾルの粒径と化学組成を測定した。33 の粒子組成タイプに区分された。表 1 に各粒子組成タイプの詳細をまとめてある。高濃度 PM_{2.5} 時とそれ以外で明確に PM_{2.5} の化学組成が異なることが分かる。また粒子組成タイプによって異なる時間変動をすることも分かる。上図は各 30 分ごとに測定された粒子の個数の変動であり、下図は各時間における各粒子組成タイプの寄与比。粒子組成タイプの名称は表 1 と同じ。

タイプの粒径分布であるが、EC タイプは、他の粒子組成タイプの粒径分とは異なり、ナノ粒子態の 300 nm 以下において寄与が増大していた。一般に発生源から放出された直後の EC タイプの粒径は 100 nm 以下と非常に小さく、大気中での二次粒子物質の凝縮や付着を受けながら成長してゆく。高 PM_{2.5} 濃度時に、粒径 300 nm 以下で EC タイプの寄与が増えていることは、発生源から放出されて少しの時間しか経過していない(すなわち観測地の近くで放出された) EC タイプ粒子が増えていることを示唆していた。

4.4 今後の展望

図 1 の時間変動を詳細に見てみると、興味深いことに、粒子組成タイプのよっては逆相関の時間変動(日内の変動)パターンを持っていることが分かる。これらの PM_{2.5} 濃度に対応した粒子組成タイプの入れ替わりや異なる時間変動は、各粒子組成タイプの発生源や生成メカニズムの違いを反映している可能性が高い。ATOFMS と並行して清華大学の研究チームによって NO_x、SO_x、CO、NO_y、O₃、全 VOC 量といった大気化学反応に関係する微量成分ガスの濃度や PM_{2.5} 中の硝酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩、全 OC・EC 濃度といったバルク粒子組成情報も連続観測されている。今後はこれらの同時観測データの時間変動パターンなどと比較し、気象データなどとも合わせて詳細に検討してゆくことで、PM_{2.5} 濃度増加のメカニズムやそれに寄与する粒子発生源や発生メカニズム

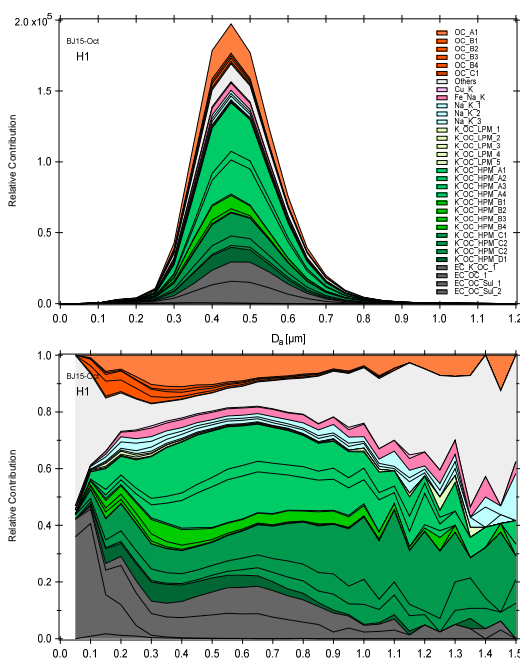


図 2 . 2015 年 10 月 4 日から 7 日にかけての高濃度 PM_{2.5} 期間中の各粒子組成タイプの粒径分布。粒子組成タイプによって粒径分布が異なることが分かる。上図は実際に測定した大気エアロゾルの粒径分布。下図は 50 nm ごとに粒径を区切り、各粒径ビンにおける各粒子組成タイプの存在比。粒子組成タイプの名称は表 1 と同じ。

を推定できるのではないかと考えている。

また、既に述べたように毒性の高い微量元素を含有する大気ナノ粒子に注目したデータ解析も、大気エアロゾルの健康影響という観点から重要である。

Andreae, M. O., and D. Rosenfeld (2008), Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols, *Earth-Science Rev.*, 89, 13–41.

Chen, L. C., and M. Lippmann (2009), Effects of Metals within Ambient Air Particulate Matter (PM) on Human Health.

IPCC4 (2007), *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, and H. L. Miller, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Oberdörster, G., E. Oberdörster, and J. Oberdörster (2005), Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles, *Environ. Health Perspect.*, 113.

古谷浩志 (2011), 単一微粒子質量分析法による粒径・化学組成の同時実時間計測と物質混合状態, *エアロゾル研究*, 26, 183–194.

古谷浩志, Nat Pavasant, 福井健一, 前田幸輝, 豊田岐聡, 紀本岳志, Ma Tao, Duan Fengkui, Ma Yongliang, He Kebin (2017), *PM_{2.5} 化学組成解析のための個別粒子質量スペクトルのビッグデータ分析: 北京市での PM_{2.5} 観測を例に, 人工知能学会全国大会論文集*, 4P2-OS-38b-2, <https://kaigi.org/jai/webprogram/2017/paper-639.html>.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

古谷浩志, PM_{2.5} 大気汚染を先端質量分析技術で探る, *生産と技術*, 査読無, 69巻, 2017, 21-30.

〔学会発表〕(計3件)

前田幸輝, 古谷浩志, Ma Tao, Duan Fengkui, He Kebin, 紀本岳志, 豊田岐聡, 単一微粒子質量分析計による北京市 PM_{2.5} の粒径別化学組成と混合状態の連続観測, 第64回質量分析総合討論会, 2016年5月20日, 大阪・ホテル阪急エキスポパーク.

Tao Ma, Hiroshi Furutani, Kouki Maeda, Michisato Toyoda, Fengkui Duan, Kebin He, Takashi Kimoto, Characteristics and formation mechanism of severe autumn hazes in Beijing,

European Aerosol Conference 2016, Tours, France, September 4 – 9, 2016.

古谷浩志, Nat Pavasant, 福井健一, 前田幸輝, 豊田岐聡, 紀本岳志, Ma Tao,

Duan Fengkui, Ma Yongliang, He Kebin, PM_{2.5} 化学組成解析のための個別粒子質量スペクトルのビッグデータ分析: 北京市での PM_{2.5} 観測を例に, 人工知能学会全国大会, 2017年5月26日, 名古屋・ウインクあいち.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

古谷 浩志 (FURUTANI, Hiroshi)
大阪大学・科学機器リノベーション・工作
支援センター・准教授
研究者番号: 40536512