

令和 5 年 5 月 7 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2022

課題番号：17K05909

研究課題名(和文) 大気中にガス成分またはナノ粒子として存在する揮発性元素のリアルタイムモニタリング

研究課題名(英文) Real-time monitoring of volatile elements existing in the atmosphere as gas components or nano-particles

研究代表者

古田 直紀 (Furuta, Naoki)

中央大学・理工学部・名誉教授

研究者番号：90101055

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：数濃度で大気粉塵の粒径分布を表すと0.05 μm にピークを持つ一山となります。大気中には0.1 μm 以下の大気粉塵(PM_{0.1})が圧倒的に多いのです。ナノサンプラーによりPM_{0.1}をフィルター上にサンプリングしその組成を分析してみました。その結果、1/3は硫酸アンモニウムであり、1/3が炭素であり、1/3が主成分元素と微量元素でありました。

PM_{0.1}粒子を電子顕微鏡で観測してみると、2種類の粒子が観測されました。一つは数珠状に繋がった炭素粒子であり、もう一つは球形のイオウを含むソフトな粒子でした。数珠状の粒子はディーゼル排ガス粒子であり、イオウを含むソフトな粒子は硫酸アンモニウムの液滴でした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気粉塵の粒径分布を重量濃度でプロットすると、0.5 μm と6.0 μm にピークを持つ二山になりますが、数濃度でプロットすると、0.05 μm にピークを持つ一山となります。大気中には0.1 μm 以下の大気粉塵(PM_{0.1})が圧倒的に多いのです。ヒトがこのPM_{0.1}粒子を吸い込むと、肺の奥深くまで入り込み人体に悪影響を及ぼします。本研究では、PM_{0.1}の起源を明らかにしました。PM_{0.1}粒子には2種類あります。一つは、数珠状に繋がった炭素粒子であり、ディーゼル排ガス粒子です。もう一つは、球形のイオウを含むソフトな粒子であり、硫酸アンモニウムの液滴でした。

研究成果の概要(英文)：On the mass bases, the radial distribution of airborne particulates has two peaks at 0.5 μm and 6.0 μm , but on the number bases, there is only one peak at 0.05 μm . Abundant airborne particulates less than 0.1 μm , which is called as PM_{0.1}, exist in the atmosphere. To investigate the origin of PM_{0.1}, PM_{0.1} was collected on a filter using a nano-sampler, and the constituents were analyzed. As a result, 1/3 is ammonium sulfate, 1/3 is carbon, and 1/3 is major and trace elements.

PM_{0.1} particles were observed by Scanning Electron Microscope. We could see two kinds of particles. One is a string of carbon particles and the other is a spherical soft particle containing sulfur. The string of particles was diesel exhaust particles, and a spherical soft particle was a droplet of ammonium sulfate.

研究分野：Analytical Chemistry and Environmental Chemistry

キーワード：PM_{0.1}大気粉塵 リアルタイムリングリング ガス交換器(GED) ICPMS 揮発性元素 ガス粒子化装置(GPD) 発生源の解明

1. 研究開始当初の背景

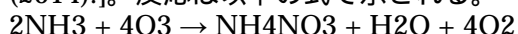
大気粉塵の粒径分布は、数濃度で表すと、ナノ粒子(0.1 μm 以下)が圧倒的に多い。その起源は、ディーゼル排気ガス粒子や焼却場飛灰などが考えられるが、最近では、工業的に生産されたナノ粒子も検出されたと報告されている[F. Kammer, et al., Environ. Toxicol. Chem., 31(1), 32-49 (2012).]。ナノ粒子は呼吸を通して肺の奥深くに入り込み、人体への影響が懸念されている[C. Chunying, et al., Nanotoxicology, 9(2), 181-189 (2015).]。本申請研究の目的は、粒径 0.1 μm 以下の大気粉塵 (PM0.1) 及びガス成分中に含まれる揮発性元素 (ヒ素 (As), アンチモン(Sb), セレン(Se)等)をリアルタイムモニタリングし、その発生源を解明することにある。この研究の成果は、今後増加が予測されるナノ粒子の規制を策定する際の有用なデータを提供する。

2. 研究の目的

大気粉塵の粒径分布は、重量濃度で表すと、4 μm にピークを持つ粗大粒子と 0.6 μm にピークを持つ微小粒子の二山存在する。一方、数濃度で表すと、ナノ粒子(0.1 μm 以下の超微小粒子、PM0.1)が圧倒的に多い。我々は、日常、数濃度の高いナノ粒子を吸い込んでいる。その起源は、ディーゼル排気ガス粒子や、(NH₄)₂SO₄ の二次発生源粒子であることが明らかになってきた。しかも、その(NH₄)₂SO₄ の二次発生源粒子は硫酸性液滴として大気中に存在していると推測される。ナノ粒子は呼吸を通して肺の奥深くに入り込み、人体への影響が懸念されている。本申請研究の目的は、粒径 0.1 μm 以下の大気粉塵 (PM0.1) 中、及びガス成分として存在する揮発性元素 (ヒ素(As)、アンチモン(Sb)、セレン(Se)等)をリアルタイムモニタリングし、揮発性元素の発生源を解明することにある。As のように揮発しやすい元素は、大気中で、ガス状として存在する場合と、極微粒子として存在する場合があり、大気粉塵中の As をフィルター上に捕集しようとしたとき、フィルター上に捕集されずに通過してしまうことを実証した。口径 0.1 μm のテフロンフィルターを通した大気粉塵中の As を、ガス交換器(GED)-誘導結合プラズマ質量分析装置(ICPMS)で直接定量しようとしたが、粒子状 As の濃度が低すぎて測定不可能であった。そこで、1.0 μm のカスケードインパクターを用いて、1.0 μm 以下の大気粉塵を選択し、GED-ICPMS に直接導入することで、大気粉塵中 As のスパイク状の信号を得ることができた。このスパイク状の信号を効率よく測定できるように、積分時間を 10 ms と短くして、信号対のノイズ比 (S/N)の良い信号を得た。検出下限は、As として 1.00 fg であった。

3. 研究の方法

(1) ガス粒子化器(GPD)の機構は大気中で PM2.5 大気粉塵が生成される二次粒子の生成機構と類似している。酸素(O₂)を放電してオゾン(O₃)を発生させ、Ar ガスにより運ばれた NH₃ ガスと反応させる[K. Nishiguchi, et al., Anal. Chem. 86, 11925-11926 (2014).]。反応は以下の式で示される。



生成された NH₄NO₃ 凝集体に、ガス成分として存在する揮発性元素が吸着させる。ガス成分として存在する水素化物の濃度が低くなくてもガス - 粒子化効率は悪くならないか確認する。まず最初に、大気の代わりに、テトラヒドロほう酸ナトリウムを用いて発生させた SbH₃ ガスと AsH₃ ガスを用いて、水素化物発生効率とガス - 粒子化効率を測定する。水素化物の濃度が低くなった時に、ガス - 粒子化効率が悪くなった場合には、O₃ と NH₃ の濃度を増やして NH₄NO₃ の発生量を増やしてやる必要がある。ガス粒子化器(GPD)とガス交換器(GED)を直列につないだ時、粒径 0.1 μm のナノ粒子がガス粒子化器(GPD)を通した段階で損失しないかを確認する。

既存のナノサンプラー-II を用い、大気粉塵を PM10 以上、PM10-2.5、PM2.5-1.0、PM1.0-0.5、PM0.5-0.1、PM0.1 以下に分けてサンプリングし、粒径分布を測定する。そして、各粒径の元素組成を測定する。特に、PM0.1 大気粉塵の主成分元素が何であるかを明らかにし、その起源を推定する。

(2) ガス粒子化器(GPD)とガス交換器(GED)を直列につないで、ガス成分及び PM0.1 大気粉塵中に存在する揮発性元素 (As, Se, Sb, Cd, Pb) のリアルタイムモニタリングを実施する。

時々刻々と変化する大気粉塵中の揮発性元素濃度(As, Sb, Se, Cd, Pb)及び主成分元素濃度(C, Ca, Fe, Al, Na, K, Mg)を ng/m³ の単位で求め、気象要素(風向、風速、降雨等)との相関を解析し、PM0.1 大気粉塵及び揮発性元素の発生機構を解明する。

(4) 揮発性元素 (As, Sb, Se, Cd, Pb) 及びその他の多元素 (C, Ca, Fe, Al, Na, K, Mg, Ni, Sb, Cr, Zn, Pb, Mn, Ti, Cu, Ba, V) のリアルタイムモニタリング結果、走査型電子顕微

鏡 (SEM) による粒子形状、PM0.1 大気粉塵の元素組成、気象要素との相関、統計的処理 (ケミカルバランス法、主成分分析) より PM0.1 大気粉塵及び揮発性元素の起源を推定する。そして、ディーゼル排ガス粒子、焼却場飛灰、自動車関連粒子、化学工場の重油燃焼、石炭燃焼、土壌の舞い上がり、海塩粒子、黄砂などの発生源との相関関係を明らかにすることにより、工業的に生産されたナノ粒子の判定方法を検討する。

4. 研究成果

(1) 水素化物発生装置により生成される AsH₃ および SbH₃ のガスを、先ずガス粒子化装置 (GPD) を用い、硝酸アンモニウム粒子に AsH₃ および SbH₃ のガスを吸着させ粒子を発生させる。その後、ガス交換器 (GED) に通し空気をアルゴンに変換させる。その際にガス成分は除去される。アルゴンガスによって運ばれる As および Sb 粒子を ICPMS に直接導入し、As と Sb の定量を行った。水素化物発生効率も含めた GPD の粒子化効率は約 50% であった。水素化物発生装置により生成される AsH₃ および SbH₃ のガスの濃度を変化させ、濃度を X 軸にとり、Y 軸に ICPMS の信号強度をプロットすると、2 次関数に近似することが明らかとなった。

標準ガラスをレーザーアブレーションさせ生成させた揮発性元素 (Ga, Ge, As, Sb 等) をフィルター (孔径 0.1 μm のテフロンフィルター) を通過させ、GED を通した場合と通さない場合で ICPMS 中に導入した時の信号強度を比較した。揮発し易い元素は GED を通すと、GED を通さない場合と比べ、信号強度が減少した。不揮発性元素に関しては GED を通す場合と通さない場合の信号強度は変化しなかった。このことより、レーザーアブレーションで生成された揮発性元素の 62~82% はガス成分として 0.1 μm のテフロンフィルターを通過してしまうことが分かった。このフィルターをアドバンテック東洋製繊維状テフロンフィルター (J050A047A) に交換すると、ガス成分の揮発性元素は通過せずに、全てフィルター上に捕集されることが明らかとなった。このことにより、揮発し易い元素は 0.1 μm 以下の粒子に吸着されており、その粒子は GED でガスと共に除去されてしまっていたのではないかと推測される。

(2) 1.0 μm のインパクターを通った大気粉塵を更に 0.1 μm の PTFE 製フィルターを通し、大気粉塵 PM0.1 のリアルタイムモニタリングを行った。29 元素を同時モニタリングした結果、Zn, Sn, Pb は北西方向の豊島清掃工場からの風が吹いている時に同じ様な挙動を示した。また、V と Mn は南方向の京浜工業地帯から風が吹いている時に、同じ挙動を示した。Sb は、交通量の多い朝と夕方に元素濃度が増加したので、自動車による排出源であると推定した。リアルタイムモニタリングをしながら同じ大気粉塵を孔径 0.5 μm の PTFE 製フィルターで捕集し、フィルター捕集データとリアルタイムモニタリングデータを比較した結果、大気粉塵中の酸化物融点の低い As, V, Co (揮発性元素) は、フィルター捕集データの方が小さく、フィルターを通過してしまっていることが考えられた。これらの元素は、ガス状又は小さな微粒子に吸着された状態で存在すると考えられる。

大気中のガス状物質を測定する方法を確立するため、ヒ素を含むアルシン (AsH₃) ガスの定量を試みた。AsH₃ をガス粒子化装置 (GPD) を用いて粒子化した後、雰囲気ガスをガス交換器 (GED) でアルゴンガスに変換し ICP-MS で測定した。AsH₃ ガスの 9.28 ppm 標準ガス (市販品) を希釈し、ppb レベルの検量線用ガスを調整した。1-10 ppb AsH₃ において、相関係数が 0.999 と良い直線性の検量線が得られた。検出下限は 6 ppt (19.2 ng/m³) 及び定量下限は 22 ppt (70.4 ng/m³) であった。

(3) 実大気 of As 濃度は ppt レベルである。そこで、Ar ガスをベースとして作製した As 9.28 ppm の AsH₃ を希釈して、テドラバッグ中に As 10~1000 ppt の AsH₃ を作製し、GPD-GED-ICPMS で検量線を作成した。検量線は直線を示した。検出下限は 1.9 ng/m³ で、平均的な実大気 of As 濃度が 1.4 ng/m³ であるので、大気中の As が測定できるか、ぎりぎりであることが分かった。

ガス状の As を測定できるようにするために、ガス粒子化装置 (GPD) の改良を行った。ガス粒子化装置 (GPD) では、ガス状 As を硝酸アンモニウム NH₄NO₃ のナノ粒子に吸着させ、ガスをナノ粒子に変換させる。ガス状の As を測定するために、GPD を通してナノ粒子に変換させた後、GED-ICPMS に導入すれば、ガス状の As と極微粒子状の As の和を測定することができる。大気粉塵を、GPD を通さずに GED-ICPMS に直接導入すれば、極微粒子状の As のみを測定することができる。テドラバッグ中に生成した AsH₃ ガスを ICPMS に直接導入した場合と、GPD-GED-ICPMS を用いて測定した場合を比較すれば、GPD のガス粒子化効率が求まる。

(4) ガス状の As を測定できるようにするために、ガス粒子化装置 (GPD) のさらなる改良を行った。GPD では、ガス状 As を硝酸アンモニウム NH₄NO₃ ナノ粒子に吸着させ、ガスをナノ粒子に変換させる。ナノ粒子に変換させた後、ガス交換器 (GED) -ICPMS に導入すれば、ガス状の As を測定することができる。テドラバッグ中に Ar ガスで希釈した As 10~1000 ppt のアルシンガス (AsH₃ ガス) を ICPMS に直接導入した場合と、GPD-

GED-ICPMS を用いて ICPMS で測定した場合を比較して、GPD のガス粒子化効率を求めた。GPD のガス粒子化効率は 100%であった。

GPD-GED-ICPMS による 5 分間における大気中のガス状 As 濃度は、ブランクと同程度の信号であり、ガス状 As は検出できなかった。よって、大気中のガス状 As 濃度は、検出下限の 0.49 ng/m³ 以下であることが分かった。

大気中の As 粒子を GED-ICPMS により観測した。ICPMS の積分時間を 10 ms と短くすることにより、シグナル対ノイズ比 (S/N) を上げることができ、As 粒子によるスパイク状信号を得ることができた。5 分間における大気中の粒子状 As の平均濃度は、0.35 ng/m³ であった。この濃度は、ナノサンプラーを用いて行った PM_{0.5} ~ 1.0 のモニタリングで得られた As の平均濃度 0.25 ng/m³ とほぼ等しい値であった。

(5) ナノサンプラーを用いて PM_{0.1} (0.1µm 以下の大気粉塵) を石英繊維フィルター上にサンプリングし、化学成分を分析した。その結果、1/3 は炭素 (有機炭素と無機炭素) で、1/3 は主成分元素 (O, Si, Al, Fe など) と微量元素 (Pb, Cd, As, Se, Sb など)、残りの 1/3 は硫酸アンモニウム塩 ((NH₄)₂ SO₄) であることが明らかとなった。

ナノサンプラーを用いて PM_{0.1} (0.1µm 以下の大気粉塵) をコロジオン膜上にサンプリングし、透過型電子顕微鏡 (STEM) でナノ粒子を観測した。その結果、2 種類のナノ粒子が多数観測された。一つは、球形のナノ粒子が数珠状に連なったディーゼル排ガス粒子であり、もう一つは、球形をした硫酸アンモニウムの液滴であった。

大気中での硫酸アンモニウムの生成メカニズムは、二酸化硫黄 (SO₂) ガスとアンモニア (NH₃) ガスとが反応し、二次発生源である硫酸アンモニウム塩が生成し、その硫酸アンモニウム塩は吸湿性なので、大気中の水分を吸収し、硫酸アンモニウムの液滴となる。

2022 年 1 月アメリカのツーソン (Tucson) で開催された 2022 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry 国際会議で、"From ICP Emission to Mass Spectrometry and Isotope Ratio Measurements" と題する on-line 講演を行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件／うち国際共著 4件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 K. Hirose and N. Furuta	4. 巻 35
2. 論文標題 Atomization and changes in chemical composition by laser ablation in liquid prior to determination of trace elements in gallium nitride	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Anal. Sci.	6. 最初と最後の頁 557-563
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -

1. 著者名 M. Fujiwara, K. Hirose, N. Nonose, S. Nishida and N. Furuta	4. 巻 24
2. 論文標題 Evaluation of measurement uncertainty in the elemental analysis of sintered silicon carbide using laser ablation in liquid- inductively coupled plasma mass spectrometry with external calibration and isotope dilution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Accred. Qual. Assur.	6. 最初と最後の頁 329-339
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00769-019-01389-5	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 -

1. 著者名 D. Gomez, T. Nakazawa, N. Furuta, P. Smichowski	4. 巻 133
2. 論文標題 Multielemental chemical characterisation of fine urban aerosols collected in Buenos Aires and Tokyo by plasma-based techniques	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Microchem. J	6. 最初と最後の頁 346 ~ 351
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.microc.2017.03.041	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 該当する

〔学会発表〕 計29件（うち招待講演 4件／うち国際学会 9件）

1. 発表者名 Naoki Furuta
2. 発表標題 From ICP Emission to Mass Spectrometry and Isotope Ratio Measurements
3. 学会等名 2022 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木幸志, 池田智洋, 古田直紀
2. 発表標題 ガス粒子化-ガス交換技術を用いたICPMSによるAsH ₃ のリアルタイムモニタリング
3. 学会等名 日本分析化学会第68年
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上曾山 毅, 池田智洋, 古田直紀
2. 発表標題 フィルター捕集法によるLAエアロゾルの元素分別効果の評価
3. 学会等名 日本分析化学会第68年
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Furuta, K. Kaneko, T. Ikeda, A. Fushimi
2. 発表標題 Sources of volatile elements airborne particulate PM _{0.1} in the atmosphere
3. 学会等名 2020 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Kaneko, N. Furuta, T. Ikeda, A. Fushimi
2. 発表標題 Monitoring of elemental, ion and carbon components in airborne particulates PM _{0.1} collected in Tokyo
3. 学会等名 2020 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hirosawa, T. Ikeda, N. Furuta
2. 発表標題 Nanoparticulation and changes in chemical composition by laser ablation in liquid to determine trace elements in gallium nitride
3. 学会等名 SciX 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Takahashi, T. Ikeda, N. Furuta
2. 発表標題 Gas to particle conversion-gas exchange device for direct analysis of arsine by ICPMS
3. 学会等名 SciX 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金子 公洋, 池田智洋, 古田直紀
2. 発表標題 ナノサンプラー捕集による大気粉塵 (PM0.1) の元素濃度から推定される発生源の解明
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. Furuta
2. 発表標題 The current status and future direction of plasma spectrochemistry
3. 学会等名 APWC 2017 Post-Conference in Tokyo (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Y. Ono, S. Nishida, N. Furuta
2. 発表標題 Detection of toxic trace elements in airborne particulate matter passing through a micro-pore filter
3. 学会等名 The 7th Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高橋 康祐, 西田 翔, 古田 直紀
2. 発表標題 ガス微粒子化装置-ICPMSによる大気ガス成分に含まれる揮発性元素の定量
3. 学会等名 日本分析化学会第66年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 広沢 光貴, 藤原 正英, 野々瀬 菜穂子, 西田 翔, 古田 直紀
2. 発表標題 液中レーザーアブレーション法および同位体希釈分析法による炭化ケイ素中の微量元素の定量
3. 学会等名 日本分析化学会第66年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 古田 直紀	4. 発行年 2022年
2. 出版社 株式会社 オーム社	5. 総ページ数 30
3. 書名 ベーシックマスター 分析化学 第13章 原子スペクトル分析法	

1. 著者名 古田 直紀	4. 発行年 2023年
2. 出版社 三共出版	5. 総ページ数 132
3. 書名 これならわかる 分析化学	

〔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
---------	---------