

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25281004

研究課題名(和文) 新粒子成長過程における大気エアロゾル粒径別化学組成の追跡分級計測システムの開発

研究課題名(英文) Development of an online measurement system for size-resolved chemical composition of aerosols during new particle formation

研究代表者

竹川 暢之 (TAKEGAWA, Nobuyuki)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号：00324369

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：エアロゾルは直接・間接効果によって地球の放射収支に大きな影響を与える。新粒子生成はエアロゾルおよび雲凝結核の数濃度を変化させる要因として重要である。本研究では、粒子分級装置と質量分析計を組み合わせて、新粒子成長過程における粒子化学組成を実時間計測するシステムの開発を目指した。ナノ粒子型エアロダイナミックレンズを新たに開発し、レーザー脱離質量分析計と組み合わせてナノ粒子組成分析を可能にした。また、粒径分級と質量分級のタンデム装置を構築し、その自動制御ソフトを開発した。全体システムの完成には至らなかったものの、アジアにおける新粒子生成の研究に向けて重要な基盤を構築することができた。

研究成果の概要(英文)：Aerosols have significant influences on the Earth's radiative budget due to direct and indirect effects. New particle formation is a key process affecting the number concentration of aerosol particles and cloud condensation nuclei. This study is aimed at developing a new system for online measurement of aerosol composition during new particle formation/growth events by combining an aerosol particle classifier and mass spectrometer. We have developed an aerodynamic lens for nanoparticles (nano-ADL) and constructed an aerosol composition analyzer using the nano-ADL and laser desorption mass spectrometer. We also constructed a tandem system of an electrostatic classifier and aerosol particle mass analyzer and developed an automated control software for the system. Although the overall integration of the classifier and mass spectrometer has not been completed, we have established an important technological basis for the study of new particle formation in Asia.

研究分野：大気化学

キーワード：環境計測 物質循環 地球温暖化 大気エアロゾル 組成分析 新粒子生成

### 1. 研究開始当初の背景

大気中の微粒子（エアロゾル粒子）は、太陽光を効率的に散乱・吸収するとともに（直接効果）、雲凝結核（CCN）として雲生成量を変化させ（間接効果）、放射収支に大きな影響を与える。IPCC 等による気候変動予測では、間接効果は CO<sub>2</sub> の加熱効果に匹敵する冷却効果を持つと推定されているが、不確実性が大きい。CCN 数濃度を決定する要因として、燃焼発生源等からの直接排出だけでなく、気体成分の光化学反応による新粒子生成が重要である。

新粒子が累積モード粒子（粒径 100-2500 nm）すなわち CCN 数に主たる寄与を持つ大きさに成長するためには、蒸気圧の低い物質による凝縮と粒子同士の凝集が十分な速度で起こる必要がある。実大気で凝縮成長に寄与する物質は硫酸塩以外に有機物が重要と考えられているが（Smith et al., GRL, 2008 等）、定量的な理解は不十分である。新粒子生成が CCN 数濃度へ及ぼす影響の解明のためには、新粒子から累積モードへの成長過程で鍵となるエイトケンモード（粒径 10-100 nm）のエアロゾル粒子について、従来行われてきた数濃度粒径分布の計測に加えて化学組成や混合状態を同時に実時間計測することが必要である。

### 2. 研究の目的

図1は本研究で明らかにする範囲とその位置付けを示したものである。エアロゾル数濃度粒径分布計測装置（SMPS）や粒子捕集・レーザー脱離質量分析計（PT-LDMS: Takegawa et al., AST, 2012）を駆使することにより、エイトケンモードにおける新粒子の成長過程を追跡しながら、粒径・混合状態別のエアロゾル化学組成（硫酸塩、硝酸塩、有機炭素）と数濃度を同時計測するシステムの開発を行う。新粒子の成長は通常数時間にわたって起こることを考慮し、全パラメータの時間分解能として30分~1時間を目標とする。さらに、開発した装置を用いて産総研（つくば）の実験室を拠点として地上観測を行い、そのデータの解析を行う。本研究の主目的は装置開発であるが、次のステップとして新粒子生成の重要性が高いアジアの都市近郊などで地上観測を行うことを計画している。このための観測場所の検討も実施する。

### 3. 研究の方法

図2は開発するシステムのコンセプトをまとめたものである。主な構成要素は、数濃度粒径分布計測装置（SMPS）、単極荷電部・電気移動度分級器（DMA）・エアロゾル粒子質量分級装置（APM）から成る粒子分級部、粒子捕集・レーザー脱離質量分析計（PT-LDMS）、凝縮粒子カウンタ（CPC）である。

拡散ドライヤで大気を乾燥状態にして、SMPSにより粒径10-500 nmの数濃度粒径分布を常時モニターする。粒径分布変化から新粒

子生成が起こったと判定された時点で、DMAを数濃度ピーク粒径に設定してAPMによる粒子質量のスキャンを行い、有効密度（密度/形状因子）分布を計測する。

粒子分級部の下流ではPT-LDMSによる化学組成の計測、CPCによる数濃度の計測を行う。新粒子成長時には、数濃度粒径分布ピークの時間発展はいわゆるバナナカーブと呼ばれる曲線を描く（図1）。この粒径分布のピークを追跡しながら、濃度に合わせて積分時間を最適値に設定する。

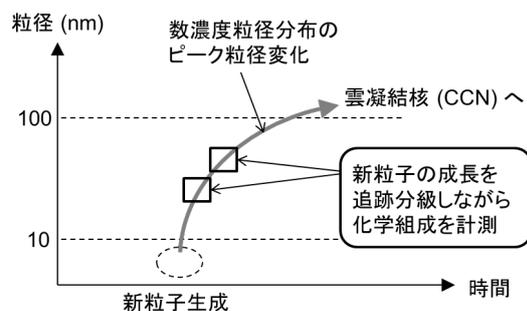


図1. 研究目的とその位置付け。

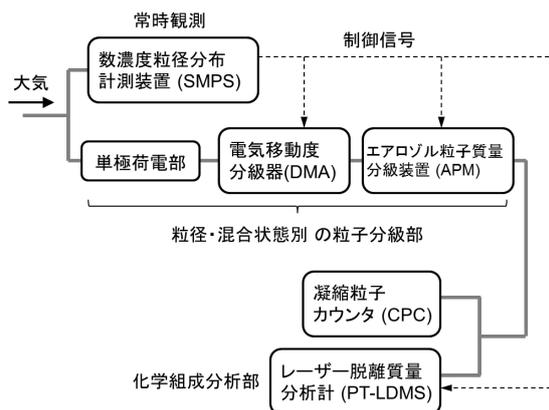


図2. 開発するシステムの構成。

### 4. 研究成果

#### (1) PT-LDMS の改良

#### ① ナノ粒子型エアロダイナミックレンズ (Nano-ADL) の開発

PT-LDMS の主な構成要素は、エアロダイナミックレンズ（ADL）、粒子トラップ、四重極質量分析計（QMS）、それらを含む差動排気真空チャンバー、および CO<sub>2</sub> レーザーである。ADL によって粒子ビームを生成し、特殊なメッシュ構造を持つ粒子トラップに粒子を捕集した後、CO<sub>2</sub> レーザーで加熱・気化させて QMS で組成を定量する。

エアロダイナミックレンズは金属管内にオリフィスが多段に配置された構造を有しており、粒子を高効率で質量分析部（真空）に導入するために用いられる。従来の研究では主にサブミクロン粒子で使われてきた。本研究では、PT-LDMS をナノ粒子分析に適用す

るために、ナノ粒子型エアロダイナミックレンズ (Nano-ADL) の開発を行った。

エアロダイナミックレンズによる粒子の集束性を決める要因として、粒子のストークス数およびオリフィスの収縮率がある (Wang and McMurry, *AST*, 2006)。収縮率は流線の断面積変化を表すパラメータであり、これが大きいほど気体分子と粒子の運動を分離しやすい一方、粒子が慣性衝突で損失しやすくなる。ナノ粒子はサブミクロン粒子に比べて慣性が小さいため、サブミクロン粒子用に比べて収縮率を上げるようにした。典型的なサブミクロン粒子用レンズでは、内径 10 mm の管内に孔径 3-5 mm のオリフィスが配置されている。本研究では、より孔径の小さい (1-3 mm) オリフィスを複数枚試作し、その性能を比較した。

試作した Nano-ADL の粒子ビーム透過率と幅を測定するために、粒子発生部、分級部 (DMA)、ADL 評価用チェンバー、凝縮粒子カウンタ (CPC) から成る実験システムを構築した。凝縮法によりオレイン酸粒子を発生させ、DMA で分級した後に ADL 評価用チェンバーと CPC に分岐する。ADL 評価用チェンバーには粒子数を検出するファラデーカップ電流計と幅を計測するための可動遮蔽版が装着されており、導入部のフランジにおいて Nano-ADL の脱着が容易に行えるようになっている。

評価実験は 5 種類の試作機について行い、そのうちオリフィス径が上流から 1.3、2.3、4.0 mm の場合に最適な透過率が得られた。粒径別透過率の測定結果を図 3 に示す。粒径 40-70 nm ではほぼ 100% の透過率が得られ、粒子ビーム幅 (2-sigma) は想定されるターゲット (粒子捕集部) の位置で 0.6 mm となった。粒子捕集部の直径 5 mm に比べて十分狭い領域に粒子を集束させることが可能になった。

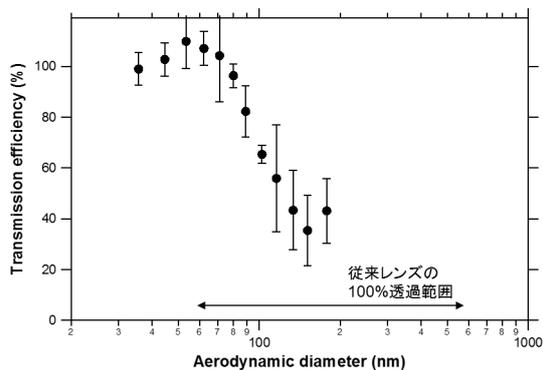


図 3. 開発した Nano-ADL の粒子透過率の測定結果。

## ② 検出感度の向上

エイトケン粒子の質量濃度は極微量であるため、時間分解能を高くするためには検出感度を向上させることが重要である。検出感

度 (信号と導入質量の比) のセル温度およびレーザー強度に対する依存性を詳細に評価するとともに、誤差要因について検討した。

開発した Nano-ADL を PT-LDMS に組み込み、凝縮法により硫酸塩粒子を発生させて性能を評価した。DMA により粒径 30、40、50、60 nm の単分散の硫酸塩粒子を生成し、粒径別の検出感度の評価を行った。上記粒径範囲では感度のばらつきは 20% 以内となった。

さらに、校正粒子が安定的に発生できる粒径 50 nm を基準として検出感度の向上を試みた。具体的には、粒子トラップの格子パターンの変更、レーザービームホモジナイザの導入、質量分析パラメータの最適化などを行った。改良されたシステムによる m/z 48 ( $S_0^+$ ) 信号波形を図 4 に、検量線を図 5 に示す。信号のノイズから推定される検出限界は 5 分積分で 0.1 ng となった。都市大気の 50 nm のナノ粒子はサンプル流量  $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ 、5 分積分で 0.01-1.0 ng 程度の質量になると予測される。ただし、実際に捕集できる質量は分級部の性能に依存するため、総合的な評価のためには分級部との統合が必要である。

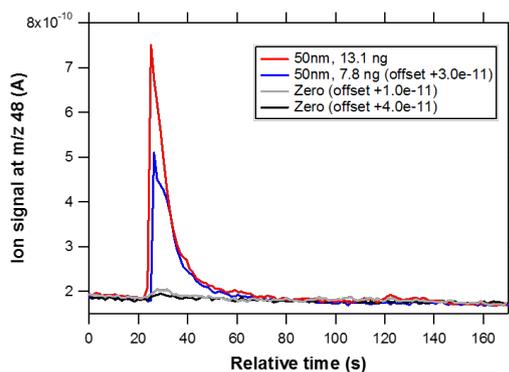


図 4. 硫酸塩粒子に対する質量分析計の信号波形 (m/z 48)。赤と青が粒径 50 nm の粒子を導入した場合 (導入量が異なる)、黒と灰が粒子を含まないゼロ空気の場合を表す。信号は見易さのためシフトさせている。

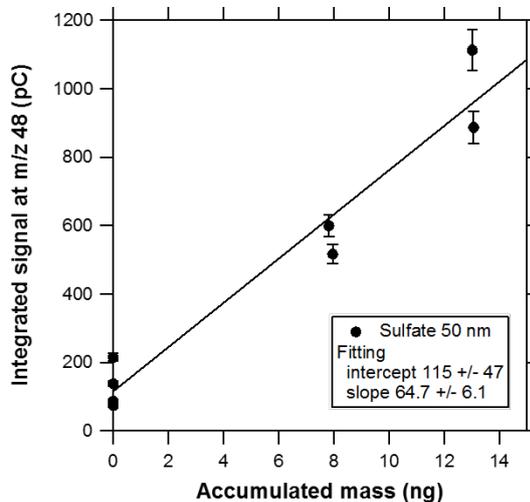


図 5. 粒径 50 nm 硫酸塩粒子に対する検量線。

## (2) 高効率粒子分級部の開発

PT-LDMSは粒子分級部(単極荷電部・DMA・APM)の下流に設置され、分級された粒子の組成を計測する。APMでは、粒子に作用する遠心力と静電気力のつり合いを利用して、質量により分級する。DMAによる分級粒子から多価帯電粒子を除去し、+1価粒子のみを取り出すことを目的とした回転速度と電圧の最適化を粒径50 nmと100 nmにおいて行った。図6は多分散エアロゾルをDMAのみ、またはDMA-APMタンデムで分級したものの粒径分布である。DMA設定値はいずれも100 nmである。DMA-APMタンデムにおいて多価帯電の150 nm付近のピークがほぼ消失している。粒径50 nmと100 nmの両方について、多価粒子の+1価粒子に対する割合を1/10に低減することが可能となった。

放電型単極荷電装置の粒子荷電効率を、粒径10 nm、30 nm、100 nmにおいて評価し、従来の放射性同位体型荷電装置の効率と比較した。粒径10 nmと30 nmでは、両極荷電と比較して+1価の荷電効率が大きく向上した。一方、100 nmではほとんど変わらないという結果が得られた。

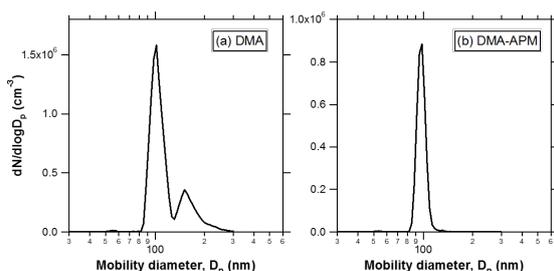


図6. 多分散エアロゾルを、(a) DMA単体または(b) DMA-APMタンデムで分級したエアロゾルの粒径分布。DMA設定値はいずれも100 nmである。

## (3) 粒子発生法の最適化

本研究において、エレクトロスプレー式エアロゾル発生器を新たに導入し、その最適化を行った。機器校正に必要な長時間安定な粒子発生が可能となるよう、発生装置の改良を行った。

さらに、非水溶性の有機物粒子を用いた校正を可能とするために、凝縮法によるオレイン酸粒子発生法の最適化を行った。流路中の高温部でオレイン酸の飽和蒸気を生成し、急速に冷却して過飽和を作り出すことで、均一核生成により粒子を生成した。粒径分布の温度・流速に対する依存性を調べ、30-50 nmの粒子を安定的に高濃度発生できる条件を見出した。

## (4) 全体システムの開発と試験観測

各要素技術のうち粒子分級部の中心となるDMA-APMタンデム装置の開発を行った。DMAの粒径を段階的に変化させて各粒径でAPMの

質量をスキャンし、質量別粒子数濃度を測定するためのハードウェア・ソフトウェアを構築した。また、測定データから各粒径で有効密度分布を導出するためのアルゴリズムを開発した。この装置を用いて産総研において試験観測を行った。図7は粒径100 nmの粒子に対する有効密度分布の時系列である。このケースではおおよそ単一のモードが観測されたが、燃焼起源粒子と新粒子生成による粒子ではモードが分離することが期待される。

実大気観測に適用可能な質量分析部およびDMA-APMタンデム分級部の開発は実現したものの、DMA-APM-MS全体システムの完成には至らなかった。研究期間終了後も開発を継続し、早期の完成を目指す。

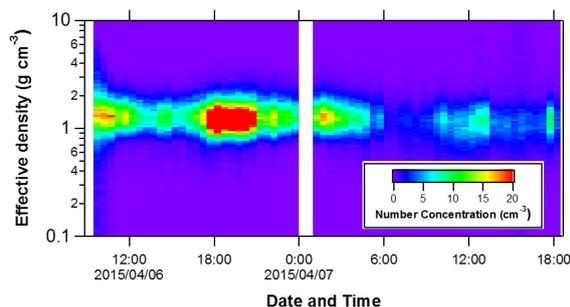


図7. 産総研(つくば)におけるDMA-APMタンデムシステムを用いた粒子有効密度分布の観測例。カラーコードは数濃度を表す。

## (5) 今後の新粒子生成研究に向けた準備

過去に実施した航空機観測のデータを解析し、アジアにおける新粒子生成がエアロゾル粒子数濃度に及ぼす影響について事例解析を行った。また、ナノ粒子数濃度の測定精度を向上させるために、凝縮粒子カウンタの詳細な性能評価を実施した。さらに、新粒子生成の重要性が高い中国や韓国の観測場所を訪問し、研究基盤の構築を行った。

## <引用文献>

- Smith, J. N., et al., *Geophys. Res. Lett.*, 35, L04808, 2008.  
Takegawa, N., et al., *Aerosol Sci. Technol.*, 46, 428-443, 2012.  
Wang, X., and P. H. McMurry, *Aerosol Sci. Technol.*, 40, 320-334, 2006.

## 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2件)

- ① Ozawa, Y., N. Takeda, T. Miyakawa, M. Takei, N. Hirayama and N. Takegawa, Evaluation of a particle trap laser desorption mass spectrometer (PT-LDMS)

for the quantification of sulfate aerosols, *Aerosol Sci. Technol.*, 50, 173-186, doi:10.1080/02786826.2016.1139685, 2016 (査読有).

- ② Takegawa, N., N. Moteki, N. Oshima, M. Koike, K. Kita, A. Shimizu, N. Sugimoto, and Y. Kondo, Variability of aerosol particle number concentrations observed over the western Pacific in the spring of 2009, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 119, 13, 474-13, 488, doi:10.1002/2014JD022014, 2014 (査読有).

[学会発表] (計6件)

- ① 村上 功一, 大竹 啓記, 竹川 暢之, ナノ粒子分析法評価のための凝縮粒子発生法の開発, 日本地球惑星科学連合 2016 年大会, 幕張メッセ国際会議場 (千葉県千葉市), 2016 年 5 月 25 日.
- ② 竹川 暢之, 飯田 健次郎, 桜井 博, 低圧条件における凝縮粒子カウンタの性能評価, 第 21 回大気化学討論会, 東京工業大学 (東京都目黒区), 2015 年 10 月 21 日.
- ③ 小澤 優哉, 武田 直希, 小泉 和裕, 竹川 暢之, レーザー誘起白熱光-質量分析計 (LII-MS) を用いたブラックカーボン混合状態別のエアロゾル化学組成のオンライン測定, 日本地球惑星科学連合 2015 年大会, 幕張メッセ国際会議場 (千葉県千葉市), 2015 年 5 月 27 日.
- ④ 大竹 啓記, 竹川 暢之, ナノ粒子用エアロダイナミックレンズの開発と初期評価, 日本地球惑星科学連合 2015 年大会, 幕張メッセ国際会議場 (千葉県千葉市), 2015 年 5 月 27 日.
- ⑤ 大泉 智隆, 小澤 優哉, 竹川 暢之, 粒子トラップ-レーザー脱離質量分析計を用いた硝酸塩エアロゾルのオンライン測定法の評価, 日本地球惑星科学連合 2015 年大会, 幕張メッセ国際会議場 (千葉県千葉市), 2015 年 5 月 27 日.
- ⑥ 小澤 優哉, 武田 直希, 宮川 拓真, 平山 紀友, 竹川 暢之, 粒子トラップ-レーザー脱離質量分析計による硫酸塩エアロゾルの定量, 第 20 回大気化学討論会, 府中グリーンプラザ (東京都府中市), 2014 年 10 月 27 日-29 日.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

竹川 暢之 (TAKEGAWA, Nobuyuki)  
首都大学東京・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 00324369

### (2) 研究分担者

桜井 博 (SAKURAI, Hiromu)  
産業技術総合研究所・物質計測標準研究部門・研究グループ長  
研究者番号: 50392618