

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 16 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340010

研究課題名 (和文) 実環境大気中エアロゾルの帯電状態の解明

研究課題名 (英文) Elucidation of the Electrostatic Charging State of Ambient Aerosols

研究代表者

奥田 知明 (Okuda, Tomoaki)

慶應義塾大学・理工学部 (矢上) ・准教授

研究者番号：30348809

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) : 大気エアロゾルは、呼吸によって生体内に入り込み健康に悪影響を及ぼすことが知られている。エアロゾルの帯電状態については、それが粒子の生体沈着に関わるため重要であるにも関わらず、ほとんど研究が進んでいない。そこで本研究では、実環境大気中エアロゾルの帯電状態を解明することを目的として、その計測手法の開発を行った。平成26年度は、表面電位センサ法とファラデーケージ法を並行して利用した実験、平成27年度は、Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) を用いたエアロゾル個別粒子の帯電状態測定方法の開発、平成28年度は、電気移動度法を用いたエアロゾルの帯電状態の測定を進めた。

研究成果の概要 (英文) : Exposure to atmospheric aerosols is considered a serious concern for human health. To understand the adverse effects of aerosol particle more accurately, we need to know its physico-chemical properties. In particular, it has been reported that the deposition of particles in the respiratory tract could be enhanced by the surface charge of particulate matter. In this study, we tried to elucidate the electrostatic charging state of ambient aerosol particles. In FY2014, we measured the net electrostatic charging state of PM2.5 collected on filter media using two independent methods, a Faraday cage method and a surface potential measurement. In FY2015, we developed a measurement method of the electrostatic charging state of individual ambient aerosol particles using Kelvin probe force microscopy (KPFM). In FY2016, charging state of aerosols was measured using an electrical mobility method with parallel electrode plates.

研究分野：環境化学、大気化学、微粒子工学

キーワード：環境分析 大気汚染防止・浄化 環境質定量化・予測 エアロゾル 帯電状態

1. 研究開始当初の背景

大気中を浮遊する微小な粒子(エアロゾル)は、呼吸によって生体内に入り込み有害性を示すことが知られている。このうち粒径 2.5 μm 以下のエアロゾルは一般に PM2.5 と呼ばれ、日本では 2009 年に環境基準が定められたものの、現在でも多くの地点でこの基準を超過している。現在この環境基準は質量濃度のみが対象であるが、実際の有害性は粒子の物理化学特性に起因すると考えられる。すなわち、エアロゾルの性状は個別の粒子ごとに千差万別であるため、それぞれの物理化学的特性が異なれば生体への有害性も異なると考えられる。エアロゾルの有害性を議論する上で把握すべき特性としては、そのサイズや形状、化学組成の他に、比表面積や粒子の帯電状態等が挙げられている。これらのうち、サイズや形状、さらに化学組成に関しては、数十年以上前から多くの研究が行われ、着実に科学的知見が蓄積されてきた。またエアロゾルの比表面積に関して我々の研究グループによる研究が進みつつある。近年、化学組成および粒径が同一でも、その粒子の帯電状態が異なると、粒子の気道への沈着挙動が異なることが明らかとなってきた。しかしながら、実環境大気エアロゾルの帯電状態については、その重要性が指摘されているにも関わらず、ほとんど研究が進んでいなかった。以上を踏まえ、実環境大気エアロゾルの帯電状態の解明を目指して研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究では実環境大気エアロゾルの帯電状態を解明することを目的とし、以下の2点を行った。

(1) 実環境大気エアロゾルの帯電状態の計測手法の開発

現在のところ、世界的に見ても、実環境大気エアロゾルの帯電状態の計測手法そのものが確立されていない状況にある。そこで本研究では、粒子の持つ電荷を直接計測する方法(パッチ式および吸引式ファラデーケージ法)および粒子の持つ電荷により発生する電位を計測する方法(表面電位センサ法および Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) 法)等を用いて、エアロゾルの帯電状態を計測する手法の開発を行った。

(2) (1)により確立された複数の計測手法を用いて、年間を通じてフィールド調査を行い、実環境大気エアロゾルの帯電状態を多角的に調査した。並行して可能な限りの観測(気温、湿度、風向風速、およびエアロゾル化学組成等)を行い、実環境大気エアロゾルの帯電状態を支配する要因について考察を行った。

3. 研究の方法

ローボリュームエアサンプラーを用いて PM2.5 を PTFE フィルター上に採取した。フィルターに捕集された PM2.5 試料は、まずファ

ラデーケージを用いた帯電量の測定に供された。次いで、表面電位計を用いて、フィルターに捕集された PM2.5 粒子の表面電位の測定を行った。次に、KPFM を用いたエアロゾル個別粒子の帯電状態測定方法の開発を行った。さらに、電気移動度法を用いたエアロゾルの帯電状態の測定方法の開発も行った。

4. 研究成果

ファラデーケージによる帯電量の測定の結果、通気ブランクフィルターの帯電量はほぼ 0 nC 付近の値を示し、未使用フィルターの値とほぼ変わらなかった。一方で、PM2.5 が捕集されたフィルターの帯電量は、明らかに通気ブランクの値とは異なり、-2.0 nC 付近の値となった。従って本実験系においては、単にフィルターに通気を行うだけではフィルターは帯電せず、また、フィルターに捕集された環境大気中 PM2.5 の帯電量は、明確に負の値を持つことがわかった(表1)。さらに、同一の PM2.5 試料について、ファラデーケージを用いた帯電量と、表面電位センサを用いた表面電位の関係性を調べた。その結果、測定対象とした 48 試料のうち 42 試料 (87.5%) については、帯電量と表面電位の極性が一致した。また、36 試料 (75.0%) については、どちらの方法で測定しても極性が負であった。従って、エアロゾルの帯電状態が、フィルターに捕集された際にも変化しないと仮定するならば、実環境大気中 PM2.5 は主に負に帯電していると言えることがわかった。

表1 環境大気中 PM2.5 を捕集したフィルター、通気ブランク、および未使用フィルターの帯電量の比較

	正味の電荷量 [nC]		
	平均値	標準偏差	n
PM <sub>2.5</sub> フィルター (n=73)	-2.0	2.2	73
通気ブランク (n=72)	-0.1	1.0	72
未使用フィルター (n=34)	0.2	0.5	34

次に、KPFM 測定に適したエアロゾル粒子捕集基板の材質として、PTFE フィルター、ポリカーボネートフィルター、グリッド付きガラス基板を検討したところ、グリッド付きガラスを用いた場合にガラス基板の表面電位が安定してばらつきも小さく、鮮明な像が得られた。さらに、高さ像、KPFM 像、共にグリッドが明確に判別でき、また、このグリッドが粒子の高さや表面電位の測定値に影響を及ぼすことはなかった。このため、KPFM 測定にはグリッド付きガラス基板が最適であると言える。また、KPFM 測定した位置を CCD カメラによって記録した結果と SEM による観察結果の比較を行い、同一グリッド番号が観察で

きたことから、KPFM 測定を行った同一視野を SEM でも観察を行えることがわかった。測定を行った視野において、正に帯電した粒子、負に帯電した粒子でそれぞれ 2 個ずつ KPFM 測定の結果が得られた(図 1)。正に帯電した粒子の表面電位はそれぞれ、+50 mV、+50 mV であり、負に帯電した粒子の表面電位はそれぞれ、-50 mV、-40 mV であった。さらに、KPFM 測定を行った 30 個の粒子について SEM/EDX 分析を行い、バックグラウンドであるガラス基板とのスペクトルの比較を行ったところ、バックグラウンドとは明確に異なるスペクトルを示す粒子が見出された。

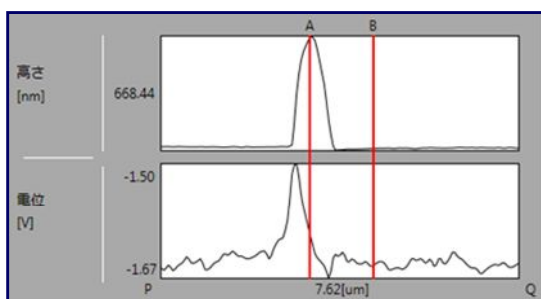
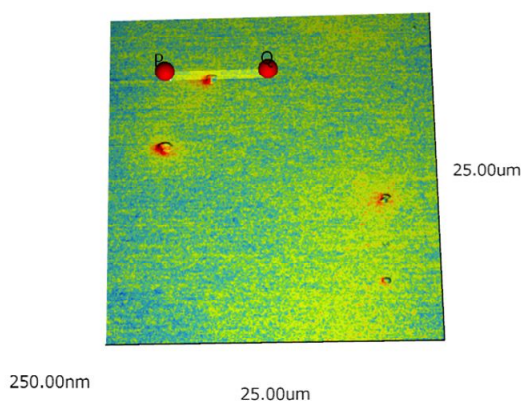


図 1 正に帯電した粒子の KPFM 観察イメージ (上：取得画像、下：解析画面)

電気移動度法を用いたエアロゾルの帯電状態の測定の結果、荷電中和器を通したエアロゾル粒子のうち、荷電数 0 の粒子の存在割合は 25 ~ 30% の範囲となり、測定日による違いは最大で 5 % の範囲に収まることわかった。また、測定日による荷電分布のパターンは互いによく類似していた。したがって中和器を通過させた際には、概ね一定の荷電分布を持った粒子群を平行板デバイスに導入することができているといえる。また、中和器を通過させると粒子の荷電分布はやや負の側に偏ることがわかった。これは正負のイオン移動度の差によるものと考えられる。一方、実環境大気エアロゾルの荷電分布の測定結果は、中和器を通過させた場合の結果とは異なっていた。例えば荷電数 0 の粒子の存在割合は 20 ~ 40% の範囲となった。また、荷電分布はやや負の側に偏っていた。さらに、エア

ロゾルの帯電状態に対する湿度の影響を検討した。その結果、絶対湿度が低い日には、荷電数 0 の粒子の存在割合が増加することがわかった(図 2)。一方、荷電分布の形状は、測定日や気象条件が変化しても、やや負側にシフトしたボルツマン平衡荷電分布に常に類似しており、ほとんどの粒子は  $\pm 3$  価の範囲で荷電していた。荷電数 0 の粒子の存在割合と絶対湿度の相関は高かった ( $r^2 = 0.86$ ) が、相対湿度との相関は低かった ( $r^2 = 0.27$ )。これより、エアロゾルの帯電状態は絶対湿度に大きく影響されている可能性があることがわかった。

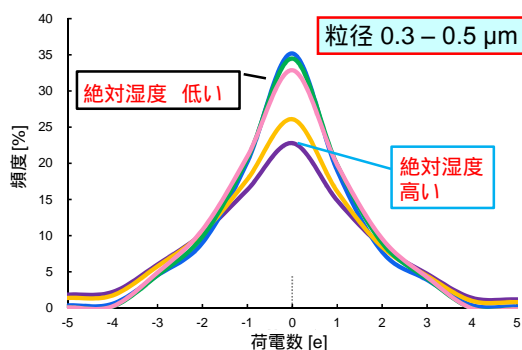


図 2 絶対湿度の違いによるエアロゾル粒子の帯電状態の違い (粒径 0.3 ~ 0.5  $\mu\text{m}$ )

## 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 6 件)

1. Ogino, K., Nagaoka, K., Okuda, T., Oka, A., Kubo, M., Eguchi, E., Fujikura, Y. (2017) PM2.5 induced airway inflammation and hyperresponsiveness in NC/Nga mice, *Environmental Toxicology*, **32** (3), 1047-1054, doi:10.1002/tox.22303. (査読有)
2. 奥田知明 (2017) 環境大気エアロゾルの帯電状態測定の現状と展望, *クリーンテクノロジー*, **27** (4), 37-40. (査読無)
3. Okuda, T., Yamazaki, H., Hatoya, K., Kaneyasu, N., Yoshino, A., Takami, A., Funato, K., Inoue, K., Nishita, C., Hara, K., Hayashi, M. (2016) Factors controlling the variation of aerosol surface area concentrations measured by a diffusion charger in Fukuoka, Japan, *Atmosphere*, **7** (3), 33, doi:10.3390/atmos7030033. (査読有)
4. Hatoya, K., Okuda, T., Funato, K., Inoue, K. (2016) On-line measurement of the surface area concentration of aerosols in Yokohama, Japan, using the diffusion charging method, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, **10** (1), 1-12, doi:10.5572/ajae.2016.10.1.001. (査読有)

5. 奥田知明, 郡司裕真, Lenggoro, I.W. (2015) Kelvin Probe Force Microscopy を用いたエアロゾル個別粒子の帯電状態の測定, *エアロゾル研究*, **30** (3), 190-197, doi:10.11203/jar.30.190. (査読有)【2016年度日本エアロゾル学会計測賞受賞】
  6. Okuda, T., Yoshida, T., Gunji, Y., Okahisa, S., Kusdianto, K., Gen, M., Sato, S., Lenggoro, I.W. (2015) Preliminary study on the measurement of the electrostatic charging state of PM2.5 collected on filter media, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, **9** (2), 137-145, doi:10.5572/ajae.2015.9.2.137. (査読有)
- 〔学会発表〕(計 7 件)
1. Okuda, T., Yamazaki, H., Hatoya, K., Kaneyasu, N., Yoshino, A., Takami, A., Funato, K., Inoue, K., Nishita, C., Hara, K., Hayashi, M. (2016) Aerosol surface area concentrations measured by a diffusion charger in Fukuoka, Japan. 26th V.M.Goldschmidt Conference, P230, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, June 29, 2016.
  2. 岡久峻一, 北川みどり, 高島拓, 奥田知明 (2015) 電気移動度法を用いたエアロゾルの帯電状態の測定, 第 56 回大気環境学会年会, 早稲田大学, 東京都新宿区, 2015 年 9 月 17 日。
  3. Okuda, T., Takashima, T. (2015) Measurement of the electrostatic charging state of ambient aerosols. 9th Asian Aerosol Conference, P1-056, Kanazawa Tokyu Hotel, Kanazawa, Japan, June 24, 2015.
  4. Okuda, T. (2015) Advances in measurement methods for PM2.5 monitoring. 2nd JST-CAS Workshop on New Environmentally Sustainable Systems for Japan and China, Fuji Calm, Fujiyoshida, Yamanashi, Japan, April 18, 2015. [invited]
  5. 奥田知明, 吉田哲郎, 郡司裕真, 岡久峻一, K. Kusdianto, 玄大雄, 佐藤誠一, Wuled Lenggoro (2014) フィルターに捕集された PM2.5 の帯電状態の測定, 第 31 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 筑波大学, 茨城県つくば市, 2014 年 8 月 8 日。
  6. 奥田知明 (2014) エアロゾルの帯電状態解明の試み, 第 31 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 筑波大学, 茨城県つくば市, 2014 年 8 月 7 日。
  7. 郡司裕真, 奥田知明 (2014) Kelvin Probe Force Microscopy を用いたエアロゾルの帯電状態の測定, 第 31 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 筑波大学, 茨城県つくば市, 2014 年 8 月 6 日。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

【受賞】

受賞者: 奥田知明, 郡司裕真, Lenggoro, I.W.

授賞者: 日本エアロゾル学会

賞名: 2016 年度計測賞

理由: 「Kelvin Probe Force Microscopy を用いたエアロゾル個別粒子の帯電状態の測定」による

受賞年月日: 2016 年 9 月 1 日

【研究代表者ウェブサイト】

トップページ:

<http://www.applc.keio.ac.jp/~okuda/>

研究内容紹介:

<http://www.applc.keio.ac.jp/~okuda/research/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥田 知明 (OKUDA, Tomoaki)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号: 3 0 3 4 8 8 0 9

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

レンゴロ, ウレット (LENGGORO, I. Wuled)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 1 0 3 0 4 4 0 3

(4) 研究協力者

藤岡 謙太郎 (FUJIOKA, Kentaro)

岡久 峻一 (OKAHISA, Shunichi)

北川 みどり (KITAGAWA, Midori)

高島 拓 (TAKASHIMA, Taku)

吉田 哲郎 (YOSHIDA, Tetsuro)

郡司 裕真 (GUNJI, Yuma)