

大気中微小粒子状物質の SEM-EDS による解析

加藤 寛子 細末 次郎 神田 康弘 原田 敬輔
 吉森 雅弘 宮野 高光 村野 勢津子 福田 裕*
 坂本 哲夫

はじめに

大気中の粒子状物質は、降下ばいじんと浮遊粉じんに大別され、特に粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 以下の微小粒子状物質(以下「PM_{2.5}」という。)は、呼吸器の深部まで到達するため人体への影響も懸念されている。2009 年には PM_{2.5} の環境基準が定められ、広島市では、市内 11ヶ所の大気測定局で PM_{2.5} を自動測定器でテープ状ろ紙に捕集し濃度を測定している。

当所ではこれまでに、テープ状ろ紙を用いた PM_{2.5} のイオン成分の分析法について検討した。¹⁾

今回は、PM_{2.5} のイオン成分以外の成分を分析する方法として、エネルギー分散型 X 線分析装置付き走査型電子顕微鏡(SEM-EDS)を用いた PM_{2.5} の成分分析を検討したので、その結果を報告する。

方法

1 調査地点

広島市立伴小学校(広島市安佐南区)

2 試料

(1) 浮遊粉じん調査試料

ハイボリウムエアサンプラー($10 \mu\text{m}$ カット)を用いて 72 時間(約 $4,000\text{m}^3$)大気を捕集した PTFE 製ろ紙を用いた。

(2) PM_{2.5} 調査試料

PM_{2.5} 自動測定器で1時間大気を捕集したテープ状ろ紙(PTFE 製)を用いた。

3 調査日

(1) 浮遊粉じん調査

平成 26 年度 4 季(春季:5月19~22日,夏季:7月14~17日,秋季:10月21~24日,冬季:1月16~19日)

(2) PM_{2.5} 調査

平成 26 年 7~11 月に PM_{2.5} 自動測定器で捕集された試料から各月 1 試料ずつ無作為に選定した(7月:7月15日8時,8月:8月25日6時,9月:9月24日8時,10月:10月22日7時,11月:11月17日7時)。

4 調査方法

(1) 前処理

それぞれ捕集済みのろ紙をポンチで打ち抜き、さらにセラミックハサミで4分割したものを試料台にカーボンテープで張り付け、炭素蒸着したのち観察試料とした。SEM-EDS で 1 試料につき 20 粒子(計 100 粒子)を観察し元素分析した。

(2) 解析法

浮遊粉じん調査試料は、SEM-EDS による元素分析と ICP-MS による分析結果を比較した。PM_{2.5} 調査は、SEM-EDS による元素分析と一般環境大気測定局の測定データを比較した。

5 使用機器等

カーボンコーター: VC-100・真空デバイス製
 SEM-EDS: JSM-6010・JEOL 製(分析条件:加速電圧 15kV, 分析時間 60 秒)

結果

1 浮遊粉じん調査

大気採取量が多いことから粉じん量が多く、個々の粒子を観察・分析するには不向きであったため、マッピングで元素分析を行った。春季試料のスペクトルを図1, ICP-MS 分析値を表1に示す。すべての浮遊粉じん調査試料において SEM-EDS で検出された重金属は ICP-MS 分析値も高かった。特に春季試料については ICP-MS 分析値が高く、SEM-EDS でも O, Si, S, Al, Mg, K, Ca, Fe 及び Cu 等多くの元素が検出された(ろ紙の構成元素等は除く)。

2 PM_{2.5} 調査

PM_{2.5} 調査試料の SEM-EDS 画像を図 2 に示す。個々の粒子の形状観察・分析・粒径測定が可能で

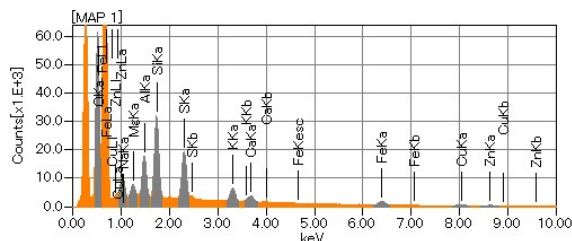


図1 浮遊粉じん調査春季試料のスペクトル

*: 現 衛生研究所生活科学部

表 1 浮遊粉じん調査 ICP 分析結果

		春季	夏季	秋季	冬季
浮遊粒子状物質	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	16.0	17.3	10.4	17.0
Th	ng/m^3	0.044	ND	ND	ND
Pb	ng/m^3	12	4.6	3.9	15
Sm	ng/m^3	ND	ND	ND	ND
Ce	ng/m^3	0.25	0.068	0.032	0.076
La	ng/m^3	0.15	0.11	0.040	0.078
Ba	ng/m^3	2.7	1.6	0.77	1.4
Cs	ng/m^3	0.15	0.038	0.035	0.10
Sb	ng/m^3	0.80	1.3	0.61	0.82
Cd	ng/m^3	0.47	0.28	0.20	0.33
Mo	ng/m^3	0.50	1.6	1.2	1.1
Rb	ng/m^3	0.83	0.17	0.19	0.64
Se	ng/m^3	0.99	0.79	0.53	1.1
As	ng/m^3	1.5	0.93	0.89	2.5
Zn	ng/m^3	43	24	52	25
Cu	ng/m^3	35	45	31	32
Ni	ng/m^3	ND	ND	ND	ND
Co	ng/m^3	0.097	0.18	0.091	0.11
Fe	ng/m^3	190	78	56	71
Mn	ng/m^3	12	14	7.3	8.4
Cr	ng/m^3	0.84	1.1	0.37	1.5
V	ng/m^3	2.7	4.7	2.1	1.9
Ti	ng/m^3	14	ND	ND	ND
Sc	ng/m^3	0.037	ND	ND	ND
Ca	ng/m^3	90	20	13	26
K	ng/m^3	170	48	78	172
Al	ng/m^3	210	17	11	35
Mg	ng/m^3	68	6.9	11	ND
Na	ng/m^3	87	65	76	85
Be	ng/m^3	ND	ND	ND	ND

※網掛けは SEM-EDS で検出された元素

あった。個々の粒子の主要構成元素を調べたところ、72% (72/100 個) の粒子が S を主要構成元素とする粒子であった (図 3)。代表的なスペクトルを図 4 に示した。次に多かったものは O, Si, Al などを主要構成元素とする鉱物粒子で、15% (15/100 個) であった。試料ごとにみると、S を主要構成元素とする粒子の割合は 45~85% と差があった。各試料について粒子の主要構成元素を図 5 に示した。一般環境大気測定局の測定データ (表 2) と比較

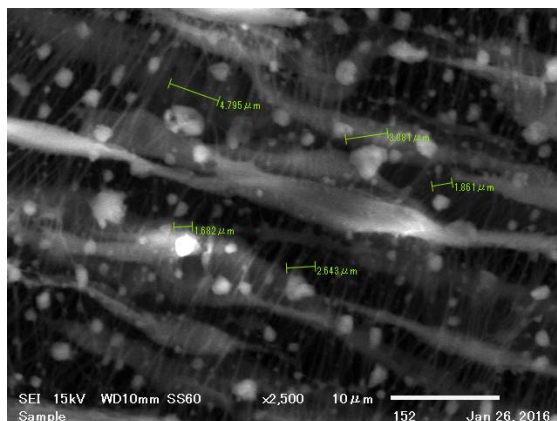


図 2 PM_{2.5} 調査試料の SEM-EDS 画像

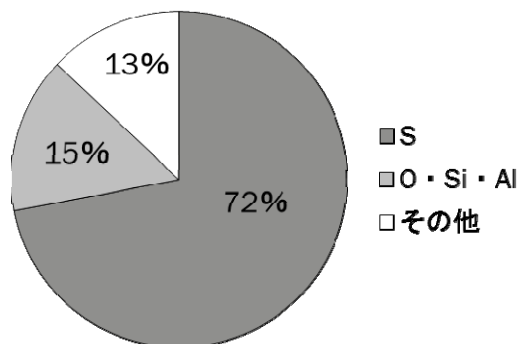


図 3 粒子の主要構成元素 (n=100)

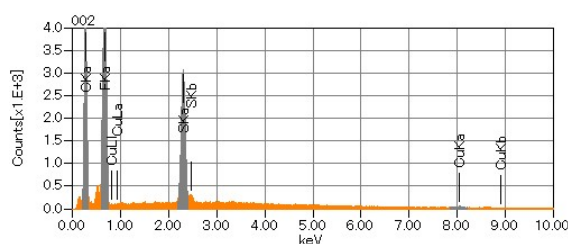


図 4 S を主要構成元素とする粒子の代表的なスペクトル

すると、S を主要構成元素とする粒子の割合が低かった 8 月の試料は PM_{2.5} 濃度が最も低かった。よって 8 月試料の PM_{2.5} 濃度の減少は主に S を主要構成元素とする粒子の減少によるものと思われた。また、この試料の元素分析では含有量は少ないが P を含む粒子の数が多かった。ディーゼルエンジンオイル由来粒子には PO₄³⁻ が多く含まれることから、ディーゼル排気粒子の影響があったことが推察された。少数であるが Ti や Ba を含む粒子もあり、道路粉じんやブレーキ粉じん由来の粒

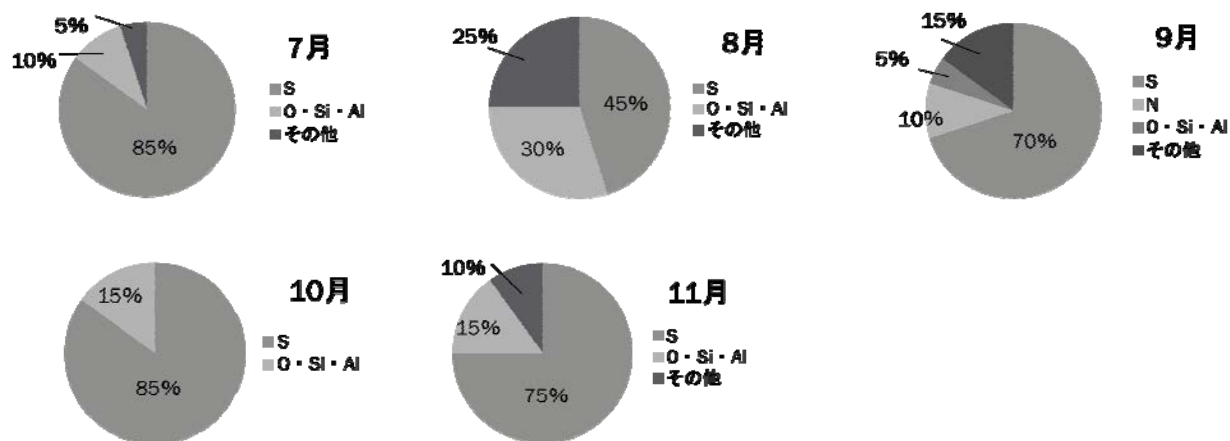


図5 各試料における粒子の主要構成元素

表2 一般環境大気測定局の測定結果

	SO ₂	NO	NO ₂	NO _x	OX	SPM	PM _{2.5}
試料名	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	μg/m ³	μg/m ³
7月	2	3	8	11	9	91	17
8月	2	4	5	9	1	21	9
9月	2	1	10	11	12	26	22
10月	2	8	14	22	2	18	14
11月	2	2	7	9	6	16	14

子と考えられた。

ま と め

ICP-MS 分析結果との比較により、SEM-EDS 分析でも主な元素については検出可能であることが分かった。

SEM-EDS による PM_{2.5} の分析で S を主要構成元素とする粒子の割合が多く、既報¹⁾の結果と同様に、二次生成粒子である硫酸アンモニウムが PM_{2.5} の大部分を占めていると考えられた。また次に O, Si, Al など主要構成元素とする鉱物粒子が多く、

土壌由来であるケイ酸塩鉱物であると考えられた。これらの粒子の組成は PM_{2.5} 濃度の増減に伴い変動していた。黄砂時における PM_{2.5} の SEM-EDS による分析では、Si を主要構成元素とする粒子が 70%以上を占めていた報告もあり²⁾、SEM-EDS による粒子組成の分析は PM_{2.5} の発生源の推測に有用であると考えられた。また、個別粒子の元素分析結果からは、ディーゼル排気や道路粉じんなどの影響も推測できた。SEM-EDS による分析は、試料を非破壊・迅速に分析することができるため、自動測定器で異常値がでた際の迅速な対応にも活用できると思われる。

文 献

- 1) 広島市ホームページ: 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に含まれるイオン成分の解析について 第2報 (平成26年度), http://www.city.hiroshima.lg.jp/shakai/eiken/pdf/gyoseki/gyoseki_h26.pdf
- 2) 中口 譲 他: 2005・2006年に東大阪市で捕集された黄砂粒子の個別粒子分析, 地球化学, 41, 155~163 (2007)