テクニカルレター

市街地沿道大気中のPM_{2.5}の粒別分析

中野 智^{®1}, 平野 雅子¹, 富安文武乃進², 二瓶 好正¹

Characterization of individual particles in a PM_{2.5} fraction of an urban air sample

Satoshi NAKANO¹, Masako HIRANO¹, Bunbunoshin TOMIYASU² and Yoshimasa NIHEI¹

¹ Tokyo University of Science, 2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510

² Environmental Science Center, The University of Tokyo, 5-1-5, Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-8581

(Received 19 May 2003, Accepted 7 October 2003)

The analysis of individual particles in a PM_{2.5} fraction of an urban air sample was carried out using scanning electron and electron microprobe analysis. Sampling was done using a portable cascade impactor with a silver substrate to obtain information about some lighter elements (C, N and O). It was found that particles in PM_{2.5} could be classified into 6 groups based on their shape and composition. Some of the groups could be attributed to specific anthropogenic origins. We observed a difference in the deformation of particles during the microprobe analysis, which might provide unique additional information concerning the classification protocols in the future.

Keywords : PM_{2.5}; DEP; light elements; shape; EPMA.

1 緒 言

都市大気中に浮遊する環境微粒子のうち、特に粒径 2.5 μm 以下の微小粒子 (PM_{2.5}) は、肺の奥まで侵入することで呼吸器系疾患や肺がんなどの健康被害を引き起こすと言われている¹⁾。また、都市大気環境中の PM_{2.5} の主たる構成粒子であるディーゼル排気微粒子 (DEP) は、発がん性物質として人体への影響が懸念されている^{2)~4)}。しかしながら、このような微小粒子に対する社会的関心が高まってから日が浅いため、既に PM_{2.5} に関する法整備が進んでいる米国においても PM_{2.5} に関する知見は粒径 10 μm 以下の環境微粒子 (環境省によれば SPM, 米国環境保護局によれば PM₁₀) に比べて極めて少ない⁵⁾。

ここで大気環境微粒子とは、様々な起源から発生した粒子であるとともに、粒子ごとに輸送・変質過程が異なるため、極めて複雑な混合物の総称である。したがって、個々

の粒子の健康影響や大気環境に及ぼす影響を議論するためには、複雑な混合物である粒子状物質を詳しく調べることにより、粒子個々の組成や形状あるいは各発生源などの最も重要な情報を得ることが求められている¹⁾⁵⁾。しかしながら、PM_{2.5} に関するこのような情報あるいは実験報告は少ない。本研究では、市街地沿道で採取した PM_{2.5} 群に属する個々の粒子の詳細な分析を行い、その特徴を明らかにしたので報告する。

2 実 験

2・1 沿道捕集 PM_{2.5} の分析

2002 年 8 月 1 日の日中、3 分間に約 180 台の自動車が通過する東京理科大学グラウンド付近 (千葉県野田市) の国道 16 号線沿道で粒子捕集を行った。この際、本研究のために特注した PM_{2.5} 用のカスケードインパクト型捕集装置を用いて、富安⁶⁾に準じ、後に軽元素組成の情報を得るために、粒子を銀板上に捕集した。粒径 2.5 μm 以下の粒子を捕集した銀板試料を、蒸着処理などの前処理をせずに分析装置内に導入した。分析装置は、電界放射型走査

¹ 東京理科大学理工学部工業化学科: 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

² 東京大学環境安全研究センター: 277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

Table 1 Results of the cluster analysis of individual particles in PM_{2.5} collected near an urban traffic route

Source	Number of particles	Number percentage, %	Averaged diameter/ μm
DEP			
1. Small cluster	6	12.0	0.4
2. Large cluster	6	12.0	4.4
C and O particle			
1. Rough surface	8	16.0	0.3
2. Flat surface	3	6.0	0.4
3. S contained	3	6.0	0.6
C particle containing Fe	3	6.0	0.7
Mineral of soil	21	42.0	1.5
Total/Average	50	100	1.4

電子顕微鏡 JSM-6500F (日本電子製) と、エネルギー分散型 X 線分析装置 JED-2200 (日本電子製) で構成された電子線マイクロアナライザー (EPMA) である。次いで、粒子がまばらに捕集されている $30\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ の視野で、視野内の粒子を見落とすことなしに 58 粒子を選択した。選択した粒子を粒別分析し、炭素並びに酸素を含む組成情報に基づいたクラスター分析を行い、粒子の起源を推定した^{7,8)}。

2・2 球形粒子分析

一般に、微小な球形の粒子は燃焼過程などで生成した粒子であると考えられる⁹⁾。このような球形粒子について起源などに結び付く情報を得ることを目的として、2・1 の試料に対し、様々な分析視野で球形粒子のみに着目した粒別分析を行った。分析した粒子の形状は、単一の球形粒子が 10 粒子、球形粒子が凝集した凝集粒子が 14 粒子である。また、24 粒子の電子線衝撃後の粒子変形についても調査した。

3 結果と考察

3・1 沿道捕集 PM_{2.5} の分析結果

2・1 の 50 粒子の起源解析結果を Table 1 に示す。土壤鉱物粒子の個数寄与率は 42% であり、一番高い値を示した。今回の粒別起源解析では、C 並びに O の K α 線を組成指標値に含んでいる。土壤鉱物粒子に分類された PM_{2.5} の粒別 X 線スペクトルパターンは軽元素情報を除いたエネルギー範囲で従来のパターンとよく一致した。一方で、土壤鉱物粒子に分類されたすべての粒子は、O の K α 線強度が C の K α 線強度より 2 倍程度強い値を示していた。これは、土壤鉱物粒子が主として酸化物から構成されていることから容易に説明できる⁶⁾。

また、DEP の個数寄与も高い値を示した。DEP は、その高分解能走査電子顕微鏡 (SEM) 像で観察した凝集粒子数により Table 1 に示すように、2 種類に分類することができた。Fig. 1 にその代表的な SEM 像を示す。ここで、凝集粒子数の少ない DEP は平均粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であ

る。このような微小な DEP は、ポリテトラフルオロエチレンフィルター上に粒子捕集する従来の粒子捕集法⁷⁾では、フィルターの穴の中へ粒子が入り込み、分析不能となる可能性がある⁶⁾。したがって、PM_{2.5} のようなより微小な粒子を評価対象とするためには、カスケードインパクト型粒子捕集法が有効である。

一方、平均粒径 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下であり、DEP とは異なる形状を示す炭素と酸素を主成分とする粒子が 28% 存在した。これらの粒子も極めて小さいため、先ほどの DEP と同様な理由により、これまでは検出することができなかったと考えられる。この粒子は、DEP に比べて、O の K α 線強度に対する C の K α 線強度の比が小さいことから、DEP とは別のクラスターに分類された。これらの炭素と酸素を主成分とする粒子は、粒子の形状 (凹凸があるかないか等)、あるいは微量成分の違いから 3 種類に細分類され、それぞれ発生源や発生過程が異なると推測される。炭素を主成分として鉄を含有する粒子は、50～数百 nm の粒径の球形粒子がチェーン状につながる、Fig. 1(c) に示すような特徴的な形状をしていた。また、Fig. 1(d) に示すように、球形の粒子が凝集している部分も観察された。これらの炭素を主成分とする粒子は、微小な粒子が多く、小さいものは粒径 $0.2\ \mu\text{m}$ 程度であった。したがって、本研究で行った解析により、人の肺に最も沈着しやすい大きさの粒子¹⁰⁾の形や組成など、人体影響を考える上で重要な知見が得られたと考える。

3・2 球形粒子分析結果

単一の球形の 10 粒子の組成は様々であり、Fig. 2 にその一部の粒子の形状及び X 線スペクトルを示す。この 3 粒子は、大きさや形状が似ていてもその組成は大きく異なることが分かる。その他の粒子についても、形状の似た球形粒子でありながら、組成が一様でないことが分かった。すなわち、微小な球形粒子であっても、その起源は粒子ごとに大きく異なり、このような球形粒子に対する起源解析の重要性が明らかとなった。

球形粒子が凝集した 14 粒子のうち 7 粒子は、Fig. 3 に

Fig. 1 Scanning electron microscopy images of DEP and carbon particles containing Fe

Fig. 2 Scanning electron microscopy images and X-ray spectra of spherical particles

示すように、分析後に粒子形状が変形することが確認できた。このときの電子線照射条件は約 1 C/cm^2 で、測定時間は 100 秒であった。Fig. 3 の粒子の組成は炭素主成分であり、微量成分として鉄を含有しており、7 粒子中 2 粒子存在した。その他、X 線スペクトルパターンと形状が DEP とよく似ているにもかかわらず、分析後に変形する粒径 $0.3 \mu\text{m}$ 程度の粒子が 2 粒子確認できた。DEP は分析

後にも変形しないことから、この粒子は DEP と似ていても別起源である。すなわち、分析後の形状変化を起源分類指標の 1 つとして用いれば、更に詳しい粒子の分類及び起源の推定に結び付く情報の獲得ができると考えられる。

4 結 言

球形粒子に注目した粒別分析の結果、形状や成分が異なる

Fig. 3 Scanning electron microscopy images of an organic particle which changed its shape after EPMA measurement

る様々な粒子が検出され、かつ電子線衝撃後に変形する粒子も存在することが分かった。同じ球形でも様々な組成のものが存在することから、粒子の組成及び形状の両因子共に重要であることが確認できた。このように、PM_{2.5}のような微小粒子の起源解析を行う上で、粒子の形状・組成・大きさ・変形など様々な粒子パラメーターを実効的に（効率よく）採り入れることを今後の展開として提案することができた。その提案だけでなく、本研究で得られた環境解析データ自体も非常に貴重であると考えられる。

文 献

- 1) 小林 剛訳：“ディーゼル排気の影響—米国 HEI ディーゼル・ワーキング・グループ特別報告書”，p. 30 (1999), (産業環境管理協会)。
- 2) 笠原三紀夫：環境科学会誌, **32** (2), 96 (2002)。
- 3) 嵯峨井 勝著：“これでわかるディーゼル排ガス汚染—いま、解き明かされる自動車排ガスの人体影響・

その対策”，(2002), (合同出版)。

- 4) 児玉昌彦, 井上富貴子, 金子元久, 齊藤裕樹, 森洋樹, 市瀬孝道, 嵯峨井 勝：磁気共鳴と医学, **4**, 46 (1993)。
- 5) 横山栄二, 内山巖雄編：“大気中微小粒子の環境・健康影響—わが国の現状と諸外国の取り組み状況”，p. 17 (2000), (日本環境衛生センター)。
- 6) 富安文武乃進, 小倉郁史, 竹内勇人, 尾張真則, 二瓶好正：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 237 (2001)。
- 7) 劉 国林, 富安文武乃進, 尾張真則, 二瓶好正, 杉本伸行, 内山俊一：環境科学会誌, **7**, 53 (1994)。
- 8) 尾張真則, 後藤 誠, 大岩真登, 福田昭浩, 武藤義一, 二瓶好正：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **34**, 523 (1991)。
- 9) 環境庁大気保全局大気規制課監修, 浮遊粒子状物質対策検討会著：“浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル”, (1997), (東洋館出版)。
- 10) 高橋幹二編著：“応用エアロゾル学”, p. 14 (1984), (養賢堂)。