

浮遊粒子状物質を構成する個々の粒子の元素分析と性状分析

渡邊武春* 若林明子
(*前主任研究員)

要 旨

従来から行われている浮遊粒子状物質の測定方法では、試料採取に長期間を要するために、得られた結果は平均的な値となり、急速に変化する気象や発生源の状況等に対応した解析は困難である。

本研究では、これらの変化に即応し得る方法として、短時間に採取した試料中の浮遊粒子状物質を分析電子顕微鏡 (AEM) を用いて同定することを試みた。

はじめに、基礎実験により、二次粒子の試薬薄膜法による化学反応物の形態観察等により、その妥当性を確認した。その後、アンダーセンサンプラーで粒径別に短時間採取し、大気中の浮遊粒子状物質の同定を行った。その結果、個々の粒子の形態観察と粒子を構成する金属成分の分析により、一次粒子として自動車排出粒子、土壌、海塩等及び、二次粒子として硫酸イオン、硝酸イオン等を含む粒子を同定した。

Elemental and Property Analysis of Individual Corpuscle Constituting Suspended Particulate Matter

Takeharu Watanabe* and Meiko Wakabayashi
*Ex Chief Researcher

Summary

As more than 24 hrs necessary for sampling suspended particulate matter by high volume air sampler, the data obtained show the time average value. Besides, the analytical methods cannot respond to rapid changes of atmospheric phenomena and pollution sources. In this study, an investigation was carried out to identify suspended particulate matter by short time sampling with analytical electronic microscope, to verify this method could conform to atmospheric rapid variations.

The validity was first confirmed by fundamental experiment. Thereafter, short time sampling of atmosphere was made according to particle size with Andersen sampler.

The first corpuscle (soot in vehicle exhaust emissions, soil, sea salt) and second corpuscle (containing sulfate ion, nitrate ion) were identified for form observation and metal component analysis.

1 はじめに

浮遊粒子状物質(Suspended Particle Matter : SPM)の環境基準適合率の向上は、極めて困難な状況にある。

この要因は、SPM自体が複雑で未解明な部分が多く、対応が不十分なままで推移していることに起因する。

SPMの発生源は、①海塩粒子や土壌等、自然界由来の一次粒子(粗大粒子側)と②自動車排出ガスや、生産活動の際の排出物等、燃焼過程を中心とした人為的由来の一次粒子(微細粒子側)と③二次粒子とに大別でき、粒子の発生機構や消滅機構の違いにより、粒径 $2\mu\text{m}$ 前後を谷として、その両端にピークを持つ二山型の分布となる³⁾。

このうち、二次粒子は、いったんはガス状物質として排出されたものが大気中の気象条件(温度、湿度等)により、固相、液相に形態が変化した粒子であり、自然界由来のものとな人為的由来のものに大別できるが、いづれにしても SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ を含む粒子及び炭化水素含有粒子により構成されている。

SPMによる大気汚染を正しく把握するためには、SPM濃度が、発生源の排出量に依存するほか、気象条件によっても変化するので、急速に変化する気象現象に対応した分析方法を開発することが必要となる。

このような方法としては、SPMを構成する個々の粒子を透過電子顕微鏡用のメッシュ(TEMメッシュ)上に、カスケードインパクト法により、そのままの状態数十秒から数分間採取し、電子顕微鏡(EM: Electric Microscope)でSPMを構成する粒子を形態的に確認し、次いで、その粒子を構成する金属成分をエネルギー分散型X線分析計(EDS: Energy Dispersive Spectroscopy)で同定する方法がある。

本研究では、EMにEDSを付加した分析電子顕微鏡(AEM: Analytical Electric Microscope)を用い、上記の方法により、SPMを構成する一次粒子と二次粒子の同定を試みたので、その結果を報告する。

2 調査方法

(1) 調査の手順

二次粒子と薄膜試薬との特異反応を確認するために、基礎実験として成分及び濃度既知の水溶液を用いて二次粒子を発生させ、これによる反応を確認した。

次いで、大気環境中のSPMの採取を行い、二次粒子

については、基礎実験と同様の特異反応の確認により同定した。また、一次粒子についても形態観察とEDS分析法により個々の粒子を同定した。

(2) 電子顕微鏡観察用試料の作成

ア 薄膜メッシュ

薄膜メッシュは、図1に示す多層薄膜の概念図のように、ニッケル又は銅製のTEMメッシュ(MAXTAFORM: 200メッシュ)上に、支持膜としてコロジオン(2%)薄膜を張ったものを用いた。このままでも、一次粒子の試料採取には使用できるが、支持膜補強のために、カーボン真空蒸着法で被覆したものも併せて用いた。二次粒子に含まれる硝酸イオンとの反応には、カーボン被覆の上に 10^{-6} Torr程度の真空状態でニトロン(Nitron: $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$)を蒸着したもの、硫酸イオンとの反応には、塩化バリウム(BaCl_2)粉末を真空蒸着したものを併用した。

また、硫酸イオンと硝酸イオンを同時に検出するため、ニトロンの被覆後、塩化バリウムを真空蒸着(二重蒸着)したものも併用した⁴⁾。

この方法は、試薬薄膜法ともいわれるもので、粒径が $1\mu\text{m}$ 未満のいわゆるサブミクロンレベルの粒子中に含まれる特定成分と試薬が1対1で特異的な化学反応を起こすことを利用して特定成分を同定する方法である⁴⁾。したがって、試料を適量採取すれば粒子の個数及び粒径等の把握も可能である。

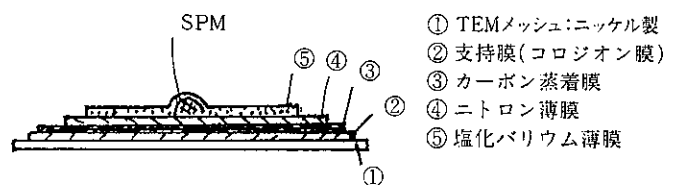


図1 多層薄膜の概念図

(3) EDSによる分析方法

この分析法は、細く絞った電子線を、任意の1個の粒子に照射すると、粒子を構成する各々の金属元素から特性X線が発生するので、これを検出器で受け、その信号を波高分光器で処理し、同時多元素分析を行うものである。なお、当研究所のX線検出器は、Na(原子番号11)からU(原子番号92)までの元素について検出可能である。

3 基礎実験

(1) 標準試料

基礎実験に使用した標準試料液は次の三種類である。

- 液 ①硝酸カリウム (KNO_3) 水溶液：0.02%
 - ②硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) 水溶液：0.02 %
 - ③硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 水溶液：0.2 %
- の三種。

(2) 粒子化した標準試料をフィルター上に採取する方法

S P Mを採取する方法には、微粒子を吸引ろ過する方式とガラス板等に慣性衝突させるカスケードインパクト方式があるが、数度実験した結果、アンダーセンサンプラーを用いるカスケードインパクト方式を採用した。

基礎実験では、図2に示すように標準試料液を入れた容器を微粒子発生装置に接続し、微粒子化した標準試料をアンダーセンサンプラーを通過させ、各微粒子に適した組み合わせを用いて採取した。

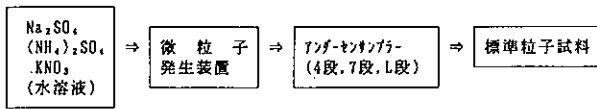


図2 標準二次粒子採取方法

なお、標準試料からの微粒子発生条件は、採気量 20 l/minで、30秒又は1分間である。

アンダーセンサンプラーの組み合わせは、硫酸ナトリウムと硝酸カリウムは、L1段（ノズル径：0.25mm、分級粒径：0.33 μ m）、L2段（ノズル径：0.25mm、分級粒径：0.22 μ m）で採取し、硫酸アンモニウムについては、アンダーセンサンプラーの組み合わせを変えて、4段（分級粒径：2.1~3.3 μ m）と7段（分級粒径：0.43~0.65 μ m）で採取した。

なお、アンダーセンサンプラー4段の孔数は400個、7段は216個なので、同一条件の試料を適宜採取可能である。

(3) EMによる反応の確認

TEMメッシュ及び薄膜メッシュ上に採取した粒子はEMで形態観察を行うとともに、EDS法により金属成分分析も行った。

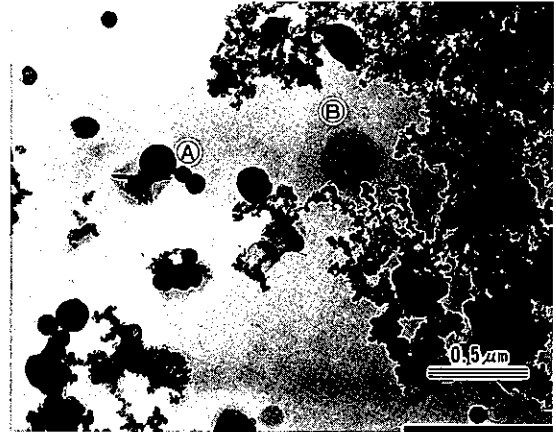


写真1-1(1) 硫酸ナトリウムの反応
(オクタノール蒸気処理前)
A : Na_2SO_4 , B : BaSO_4

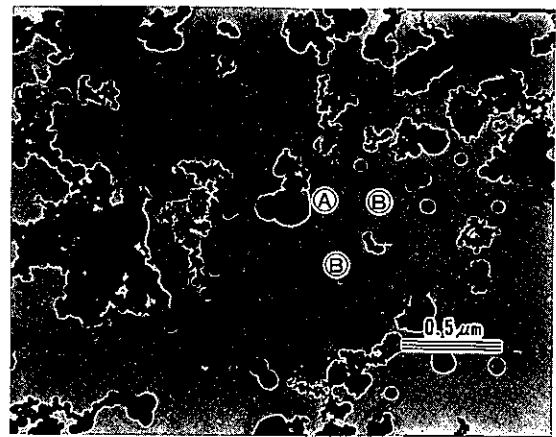


写真1-1(2) 硫酸ナトリウムの反応
(オクタノール蒸気処理後)
A : Na_2SO_4 , B : BaSO_4

ア 二次粒子の形態観察

(ア) 硫酸イオン

硫酸ナトリウムと薄膜試薬の塩化バリウムの反応は、粒子に液滴の状態に含まれている硫酸ミストと塩化バリウムが反応して水に溶けない硫酸バリウムが粒子を中心に同心円状に生成する特徴のある形状、いわゆるリーゼンガングを呈するが、固体状の硫酸ナトリウムでは反応が起こらない。

次に、この薄膜試料を屋内（室温）で、16時間（一晚）、オクタノール蒸気雰囲気内に静置し、再び、AEMで観察し分析した。

ここでの反応は、固体状の硫酸イオンを含む粒子の多くはオクタノール蒸気を吸収して液滴状態に変わり硫酸ミストとなり、塩化バリウムと反応して水に溶けない硫酸バリウムを生成し、リーゼンガングを呈する。

大気環境中での硫酸塩は、通常硫酸アンモニウムとして存在するので、硫酸アンモニウムの反応実験も行った。

写真2-1)に示すように、硫酸アンモニウムと塩化バリウムとの反応では、同心円状に硫酸バリウムの微粒子が配列する、いわゆるサテライト構造を伴ったリーゼンガングを呈する特徴のある反応が起きた。

オクタノール蒸気雰囲気内に静置後の反応では、写真2-2)で示すようにこのサテライト構造を伴うリーゼンガング現象を呈する粒子が大幅に増えている。

写真2の粒子をEDS法により成分分析した結果では、反応生成物はS, Ba, Clにより構成されていた。

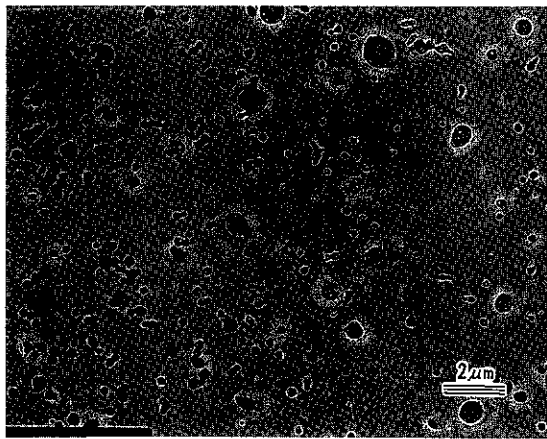


写真2-1) 硫酸アンモニウムの反応 (オクタノール蒸気処理前) A: (NH₄)₂SO₄, B: BaSO₄

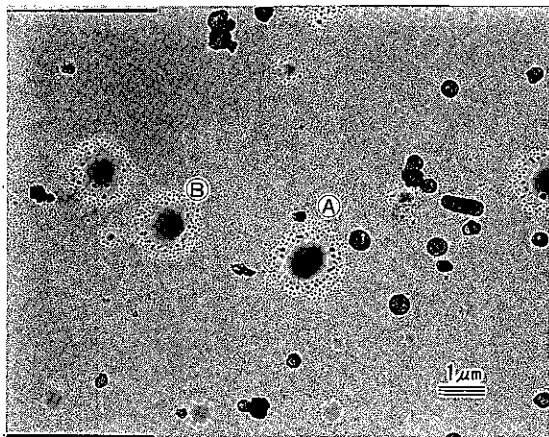


写真2-2) 硫酸アンモニウムの反応 (オクタノール蒸気処理後) A: (NH₄)₂SO₄, B: BaSO₄

(イ) 硝酸イオン

硝酸カリウム (KNO₃) とニトロンとの反応では、オクタノール蒸気内に静置後、写真3-2)に示すように、針状結晶が現れる。

この反応は、硝酸カリウムとニトロンの反応であり、

薄膜試薬のニトロンは、粒子に液滴の状態に含まれている硝酸ミストと反応して、水に溶けない独特な硝酸ニトロンの針状結晶の集合体が生成される。

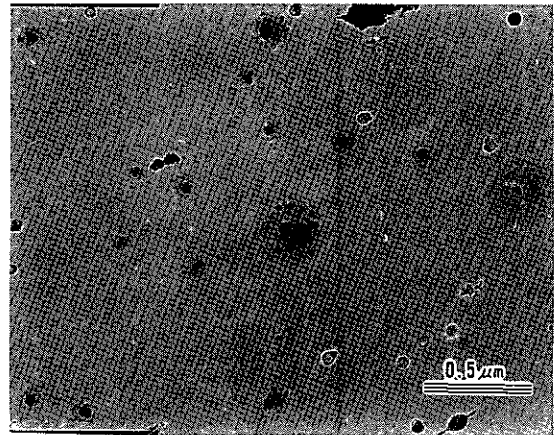


写真3-1) 硝酸カリウム (オクタノール蒸気処理前)

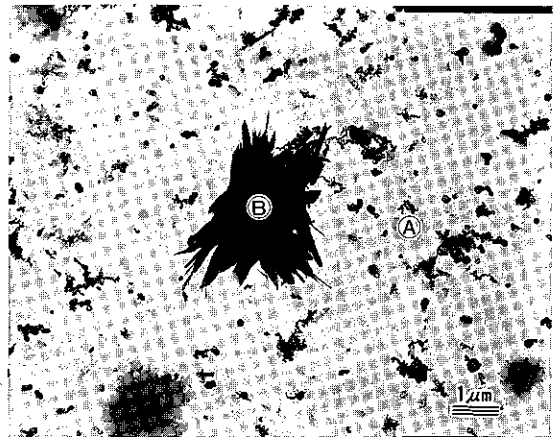


写真3-2) 硫酸カリウムの反応 (オクタノール蒸気処理前) 硝酸-ニトロン反応

(ウ) 硫酸イオンと硝酸イオン

塩化バリウムとニトロンを二重蒸着した薄膜を用いて、硫酸アンモニウムと硝酸カリウムの反応実験を行った。この結果、写真4に示すように、オクタノール処理後、針状結晶とリーゼンガング反応生成物が一緒に析出する反応が起きた。これは、硫酸イオンと硝酸イオンを含む二次生成粒子 (複合粒子) が生じたためである。

表1に二次粒子の形態観察結果のまとめを示す。

薄膜メッシュに使用した試薬はミストとは反応するが、塩 (硝酸塩や硫酸塩) とは反応しない。したがって、オクタノール蒸気処理の前後における反応生成物の個数の変化数を計数すれば、ミストと塩の粒子数を求めることができる。

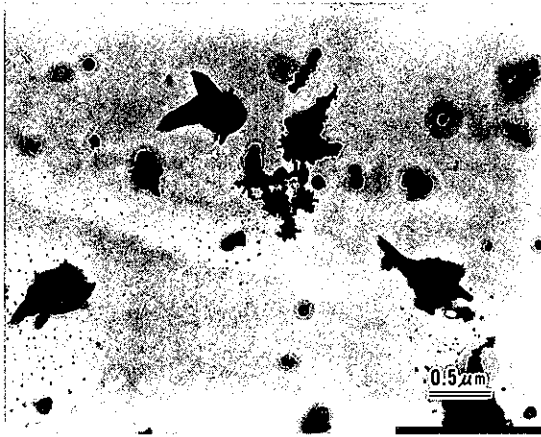


写真4 SO₄²⁻とNO₃⁻の複合反応
(オクタール蒸気処理後)

(4) 顕微鏡による形態観察法の検討

環境中のSPMを構成する粒子の同定のため、事前に自然界由来の粒子として、海塩、土壌（黒土、珪藻土）、岩石試料、花粉（杉、桜、ツツジ、椿、山茶花等）、土筆等の孢子を採取し、光学顕微鏡（OM：Optical Microscope）又はEMで写真撮影を行い、EDS法で粒子を構成する金属成分分析を行った。

また、人為的由来の粒子についても、東京都実走行パターンでのディーゼル排出物、清掃工場焼却炉や下水処理場焼却炉等から採取したEPダスト、道路近傍の堆積物、一般環境中の堆積物、繊維状粒子、タイヤ磨耗粉塵等について同様な調査を行った。

4 大気環境中のSPMの同定

(1) 試料の採取

大気環境中の試料採取は、当研究所内で基礎実験の結果も勘案して次の方法で行った。アンダーセンサンプラーの組合せは、0段、4段、7段とし、一次粒子採取用のTEMメッシュは、①コロジオン膜だけのものと②コロジオン膜補強のためにカーボン蒸着を施したものをを用いた。また、二次粒子採取用にはTEMメッシュにニトロンと塩化バリウムの蒸着を施した薄膜メッシュを用いた。

試料採取は、雨水による試料への直接的な影響を避けるために、シェルター内にアンダーセンサンプラーを収納して行った。

なお、大気の吸引速度を28.5ℓ/minとし、採取時間は気象状況や、SPM濃度等を勘案して5分間又は15分間採取した。各段の中で、0段目は粒径10μm以上の粒子除去用とした。

(2) 粗大粒子及び微細粒子の同定

アンダーセンサンプラーの4段目で粗大粒子をTEMメッシュ及び薄膜メッシュ上に採取し、AEMにより形態観察を行った。

ここでは採取された粒子の中で、特徴のある形態から同定し得た物質は、海塩、土壌（黒ぼく、珪藻土）、自動車排出粒子であり（写真5）、繊維状粒子（珪酸カル

表1 多層薄膜法による二次粒子の反応（基礎実験）

	1. Na ₂ SO ₄	2. 硫酸ミスト	3.(NH ₄) ₂ SO ₄	4. 硫酸ミスト	5. 硝酸ミスト	SO ₄ ²⁻ NO ₃ ⁻ 複合反応
採取直後						
オクタール処理後						
オクタール処理後の変化	変化なし	リーゼンガング鮮明になる	変化なし	サテライトを有し、リーゼンガングが鮮明	針状結晶	リーゼンガング(硫酸アンモニウムはサテライトを伴う)と針状結晶を共有する

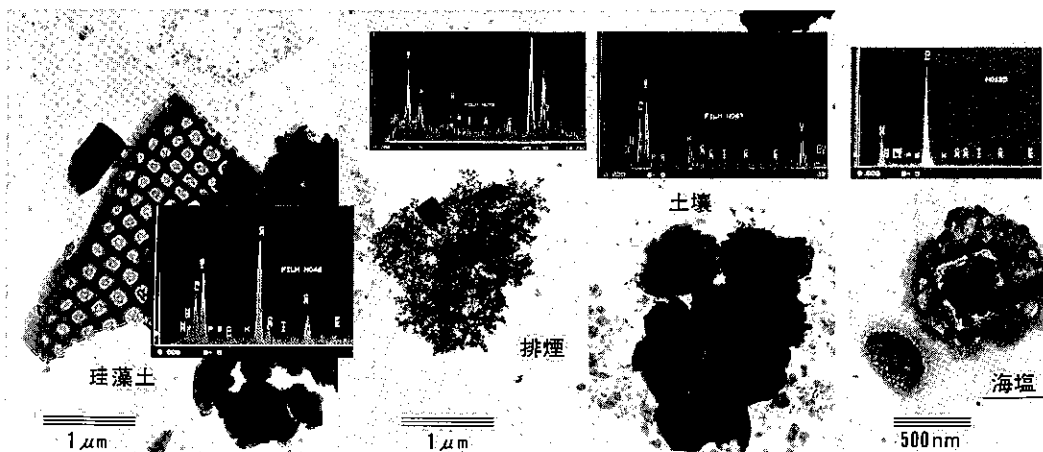


写真5 SPM構成粒子（4段目で採取した粒子）

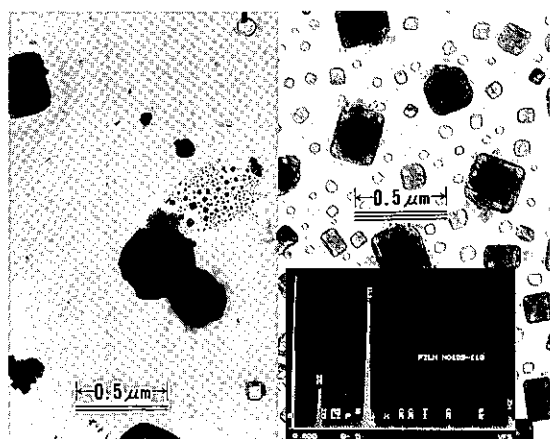


写真6 破碎したNaCl粒子（一次粒子）

シウム、硫酸カルシウム、石英繊維）等も見られた。

また、慣性衝突で破碎して微細化したNaCl粒子も観察した（写真6）。

第7段目でも、海塩粒子、自動車排出粒子は形態観察できたが、Sと次の元素成分Si, Al, Na, Cr, Cl, Mg, K, Ca等のうち数種類の元素で構成された微細粒子も多かった。

(3) 二次粒子の同定

大気中の二次粒子は、曇天時と降水時に各1回調査した。

採取時の気象条件及び大気環境濃度を表2に示す。

ア 曇天時の調査

試料は、平成6年10月19日16時36分から15分間採取した。

4段目で採取した試料は、粒径は2 μm前後の粒子が多く、写真7-(1)に示すように、硫酸イオンの同定指標となるリーゼンガングは少なかった。粒子は硫酸塩の状態で存在しているものと考えられる。

オクタノール蒸気中に16時間(1夜)静置後の試料からは、写真7-(2)に示すように①硫酸イオンと同定し得るリーゼンガングを多数検出したほかに、②硝酸イオンと同定できる針状結晶、及び③硫酸イオンと硝酸イオンを同一粒子に含む混合型の粒子も存在していた。更に、混合型の粒子からは、アンモニウムイオンの反応を示すサテライト構造が現れている。また、粒子をEDS分析した結果、非晶体の塩も検出した。

表2 SPM採取時の気象及び大気環境濃度

区分	SPM採取日 時間	気象条件			大気環境濃度		
		天候	風向・風速	気温・湿度	SPM	THC	NO _x
試料1	H6.10.19 16:36-16:51 (15分採取)	曇	17時 SSE 4.4m/s	22.1℃	μg/m ³	ppmC	ppb
				57%			
試料2	H6.10.31 18:12-18:17 (5分採取)	雨	18時 N 4.0m/s	17.7℃	19	202	29

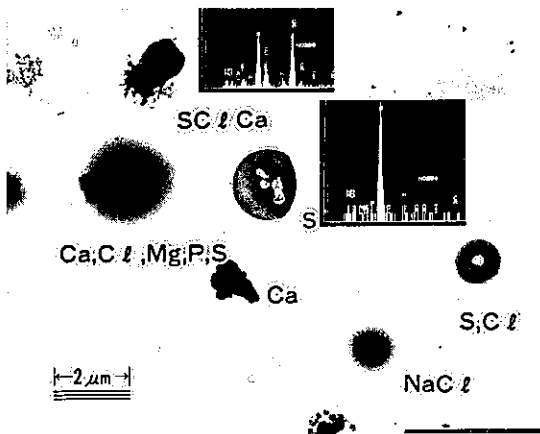


写真7-1:(a)大気中二次粒子(4段階目で採取)
(オクタノール蒸気処理前)

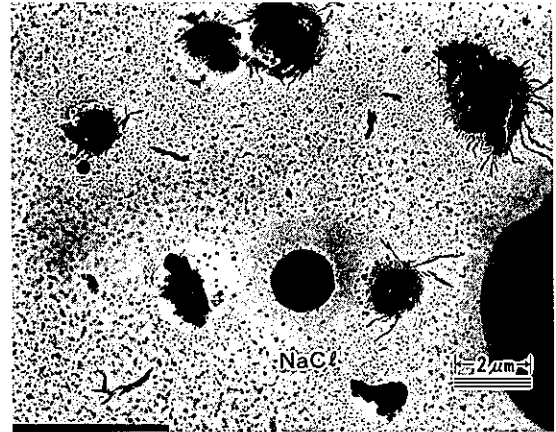


写真7-2:(a)大気中二次粒子(4段階目で採取)
複合反応(オクタノール蒸気処理後)
注:写真7-1:(a)と7-2:(a)は同一画面ではない

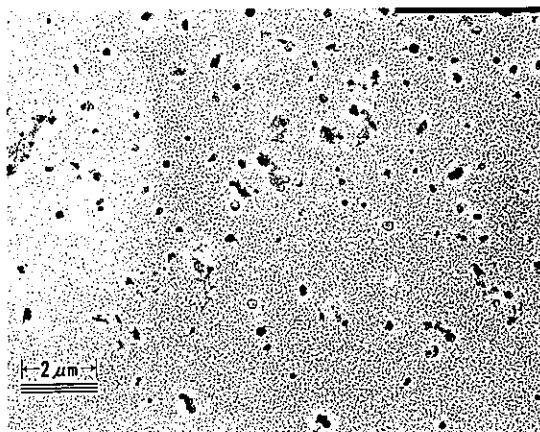


写真7-1:(b)大気中二次粒子(7段階目で採取)
(オクタノール蒸気処理前)

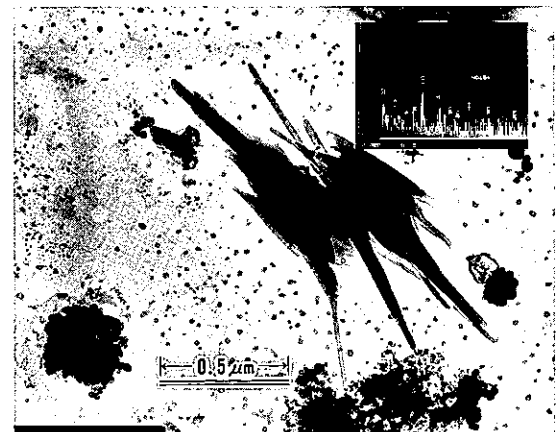


写真7-2:(b)大気中二次粒子(7段階目で採取)
複合反応(オクタノール蒸気処理後)
注:硝酸ニトロンの反応

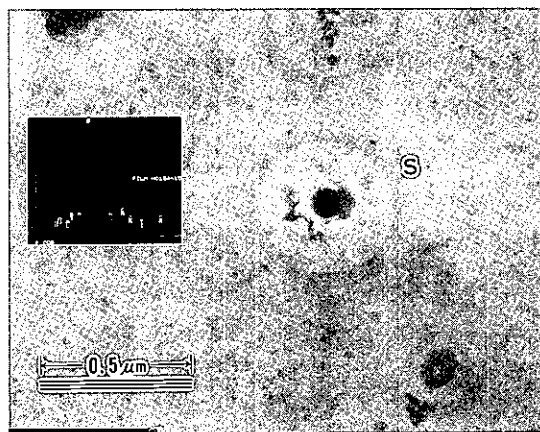


写真7-1:(c)大気中二次粒子(7段階目で採取)
拡大写真(オクタノール蒸気処理前)

このような結果から、4段階目で採取した二次粒子は、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、海塩等を含む塩化物粒子で構成されているものと考えられる。

4段階目と同時に採取した7段階目の粒子は、粒径0.01μm程度の粒子が圧倒的に多かったが、排煙は粒径0.05μ

m、後述の二次粒子は、0.5μm程度の粒子で構成されていた。

個々の粒子は、S、Si、Naを主成分とし、Cl、Ca、Mg、K等の金属成分を含有するものも多かった。また、試料の一部には、Na、Cr等、特定の金属粒子が占めているものもあり、発生源はNaは海塩、Crは製鉄、鉄鋼関連の工場由来と推測される。

7段階目で採取した二次粒子には、写真7-1)に示すように硫酸イオンを含むと同一し得るリーゼンガングがあった。

この試料をオクタノール蒸気中に16時間(1夜)静置後の二次粒子の性状は、4段階目と同様に硫酸イオンを含む粒子、硝酸イオンを含む粒子、一つの粒子で硫酸イオンと硝酸イオンが混在し、アンモニウムイオンを示すサテライト構造を伴ったものも検出している。更に、塩の非晶質も検出している。

したがって、7段目の二次粒子の成分は、4段目と同様に、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、及び塩化物と推定される。

イ 降水時の調査

試料は、平成6年10月31日18時12分~17分の5分間、採取した。なお、参考までにアンダーセンサンプラーの4段目の1個の孔に採取された粒子を計数したところ、429個であった。

粒子の形態観察で、曇天時の粒子との相違点は、降水時の粒子は、4段目、7段目の粒子とも、雨粒の凝結核として働いていることである。

4段目で硫酸イオンを含む粒子は、既に溶液状態なのでリーゼンガングを呈していた。また、硝酸イオンを含む複合粒子もみられた(写真8-1)。

この試料をオクタノール蒸気中に16時間(1夜)静置後、再びEMで形態観察した。この場合にも、硫酸イオンと硝酸イオンを共有する粒子が観察された。

7段目で採取した粒子も同様であった。

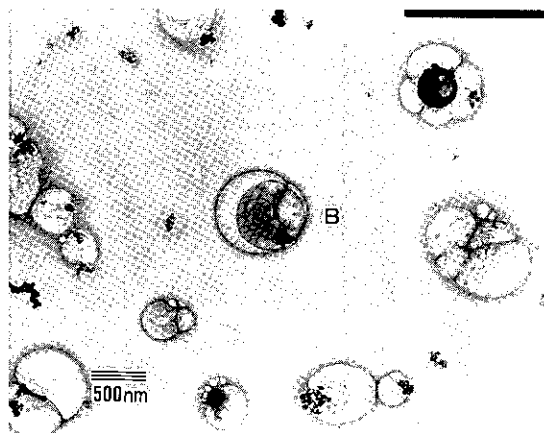


写真8-1(1): (c) 雨中のSPM試料(7段目で採取) 拡大写真(オクタール蒸気処理前) B: BaSO₄

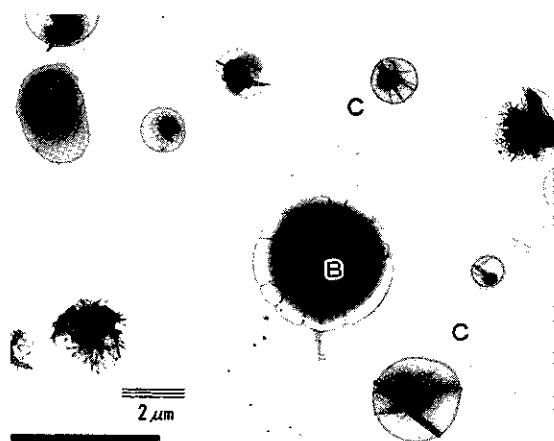


写真8-1(1): (a) 雨中のSPM試料(4段目で採取) (オクタール蒸気処理前) B: 硫酸塩 C: 複合反応粒子

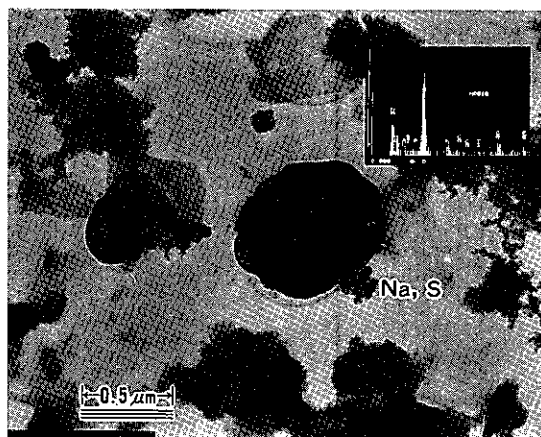


写真8-1(1): (d) 雨中のSPM試料(4段目で採取) (オクタール蒸気処理後)

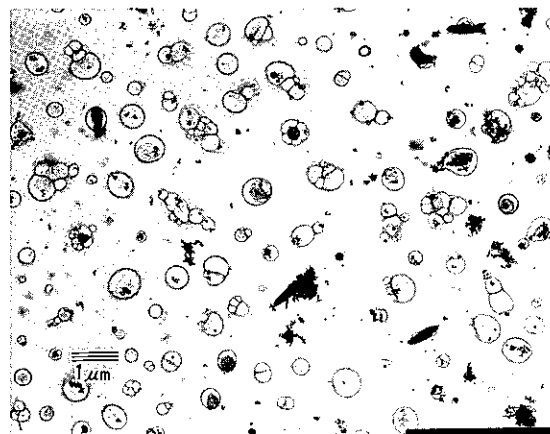


写真8-1(1): (b) 雨中のSPM試料(7段目で採取) (オクタール蒸気処理前)

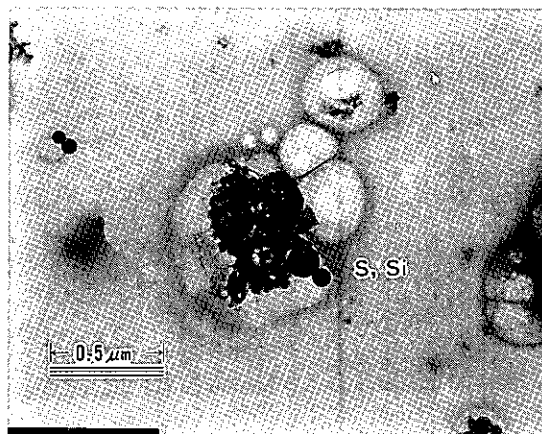


写真8-1(1): (e) 雨中のSPM試料(7段目で採取) (オクタール蒸気処理後)

5 まとめ

大気中のSPMを粒径別に採取し、粗大粒子側と微細粒子側に大別して、各SPMを構成する個々の粒子の同定を試みた。

粗大粒子側の4段目では、①海塩（大粒の塩、集塊状の塩）②土壌（黒ぼく、珪藻土等）、③集塊状の自動車排出粒子（排煙）が同定され、少数の繊維状粒子（珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、石英繊維等）も見られたが未解明の粒子も多かった。

微細粒子側の7段目では、粒径は4段で採取した粒子の約1/6であるが、粒子数は多く、①4段目の試料よりは、はるかに小さな集塊状の自動車排出粒子と②塩の粒子は同定できたが、同定し得なかった単体の粒子も多数あった。

試薬薄膜法による二次粒子の同定では、主成分が硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化物であることがAEM法による形態観察で確認できた。また、降水時の粒子は、凝結核として作用していることも確認できた。

以上のように、AEM法は、一次粒子だけでなく、硫酸イオン、硝酸イオンから成る二次粒子の同定にも有効であり、今後更に検討・改良を加えれば、二次粒子の粒子数、及び各イオン別の粒子数、濃度の算出等も可能と考えられ、SPMの短時間情報を得る手段としての活用が期待できる。

6 謝辞

標準試料の作成、粒子発生装置のメンテナンス等で基盤研究部の栗田恵子氏に、多大な協力を頂いた。ここで厚く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 環境科学研究所：浮遊粒子状物質等データ集，環境科学研究所資料1-2-14（平成6年3月）。
- 2) 一都三県公害防止協議会：平成5年度南関東浮遊粒子状物質合同調査結果報告書（平成7年3月）。
- 3) 笠原三紀夫：粒子状大気汚染，大気汚染研究学会誌 25, No.2, 1990, p111-121.
- 4) 銭公望，石坂隆：薄膜法による個々の粒子の性状分析，エアロゾル研究8(2), p106-111(1993)。