

微小粒子状物質に関する研究（その2） —パーティクル分析の検討—

三好 康彦 白井 清嗣 鎌滝 裕輝
中村 優 * (*東京都産業技術研究所)

要 旨

浮遊粒子状物質は個々の粒子を基本構成単位としているので、1つ1つの粒子（パーティクル）の特性を調べることは極めて重要なことであると考える。大気浮遊粒子のパーティクル分析に適した電子顕微鏡試料調製方法を開発検討するとともに、パーティクル分析の有用性を検証した。

(1) 電子顕微鏡の試料調製方法

大気浮遊粒子の捕集フィルターとして金プレコートドフィルターを採用することにより、浮遊粒子状物質の構成比の高いカーボン粒子を鮮明に観測でき、また、微小粒子状物質の前駆粒子とされる超微小粒子（エイトケン粒子）についても明瞭に観察できた。

(2) パーティクル分析の有用性

大気浮遊粒子は実に様々な形態と成分とを有していることが分かった。今後、多数の粒子についてパーティクル分析を行うことにより新たな知見が得られ、特に次の研究内容にパーティクル分析が有用であると考える。

- ①個々の粒子の発生起源を直接的に推定することにより発生源寄与を明確に算定するなどの研究
- ②環境中の形態変化や金属成分吸着などの粒子特性の変化状況を明らかにするなどの研究
- ③有害成分含有粒子の粒子数や表面積を測定することによる健康影響度を考慮するなどの研究

キーワード：浮遊粒子状物質、微小粒子状物質、エイトケン粒子、走査型電子顕微鏡、パーティクル分析

1 はじめに

浮遊粒子状物質は、粒子1つ1つを基本構成単位とした混合物であり、個々の粒子それぞれが発生した後に環境中で変質し、生体に取り込まれて影響を与える^{1),2)}。したがって、個々の粒子の形態と成分とを分析することにより、粒子の発生起源及び環境中での様々な変化、さらに生体に取り込まれた際の健康影響に関する新たな知見を得ることができると考えられる。

浮遊粒子状物質の成分分析は、これまで、通常粉じんをバルク試料として捕集し一括して分析している（以下、「バルク分析法」と言う。）。バルク分析法は、採取試料の平均的成分濃度を求めることであり、個々の粒子（パーティクル）の特性に関する情報は見落として

いることになる。そこで、個々の粒子の形態及び成分の分布状況などを調べる必要があり（以下、「パーティクル分析法」と言う。）、パーティクル分析法とバルク分析法との両者の利点を活かすことが重要である。

大気浮遊粒子は、粒径サイズ別に次の3種類に分類されている^{1),2)}。

①粒径0.1 μm程度以下のエイトケン粒子または超微小粒子（以下、「エイトケン粒子」と言う。）

②粒径0.1 μm程度を超える粒径2.5 μm以下の微小粒子

③粒径2.5 μmを超える10 μm程度以下の粗大粒子

これらの各粒子サイズの形態観察及び元素成分分析は、走査型電子顕微鏡（以下、「SEM」と言う。）及びそれに付属するエネルギー分散型X線分析装置（以下、

「EDX」と言う。) によって行うことができる。

そこで、SEM及びEDXを用い、大気浮遊粒子のパーティクル分析に適した試料採取及び調整方法を開発検討した。また、実際に都市環境大気中の浮遊粒子を採取分析することにより、パーティクル分析の有用性について検証した。

2 SEM試料調製方法の開発及び検討

大気浮遊粒子のパーティクル分析は、ポリテトラフルオロエチレン製フィルターで捕集した粒子を両面粘着テープではぎ取り、試料台に固定することにより行なわれた報告がある³⁾。しかし、この方法は粗大粒子には有効な方法であるが、微小粒子及びエイトケン粒子の観察には適していない。

そこで、本報告ではエイトケン粒子の明瞭な観察ができる目的として、表面が平滑なポリカーボネット製フィルターを使用することとし、捕集フィルターを直接観察することを試みた。さらに、ディーゼルなどから排出される軽元素成分であるカーボン粒子とフィルター材質とのコントラストを強化して鮮明に観察できるよう、あらかじめ金(Au)をプレコーティングしたフィルターを用いることとした。

その結果、ポリカーボネット製フィルターの金プレコーティドフィルターの採用により、粒径0.07 μm前後のエイトケン粒子の明瞭な観察ができるとともに、カーボン粒子の識別も明確に行うことができた。この方法は、今後、パーティクル分析の自動化を進めるうえでも極めて有効であることが分かった。

3 パーティクル分析結果及び考察

サンプリングは、当研究所(東京都江東区新砂1-7-5)で行った。捕集用フィルターは、孔径0.8 μmのポリカーボネイト製フィルターにあらかじめ金コーティングを施したプレコーティドフィルターを用いて行った。サンプラーは、R&P社製のPM2.5サンプラー及び柴田科学製の個人サンプラーを用いた。

捕集したフィルターの一部分を試料台上にドータイトを用いて貼付した。その後、カーボン又は金をコーティングし導電処理を施した。SEM及びEDXは、東京都産業技術研究所西が丘庁舎及び駒沢庁舎で使用した。また、東京都産業技術研究所との共同開発研究で得られた分析結果も含まれている。

都市環境中の浮遊粒子を捕集し、パーティクル分析した結果は、表1及び図1から図19のとおりである。以下に、(1)エイトケン粒子、(2)微小粒子及び(3)粗大粒子の3峰分類し、粒子形状ごとに考察する。

(1) エイトケン粒子

エイトケン粒子が比較的少数が凝集したものは、図1のSEM写真及びEDXスペクトルである。個々のエイトケン粒子は0.06から0.08 μmの範囲にあり、球形に近いかたちをしている。高温蒸気が凝集し一次粒子としてエイトケン粒子が生成され、その後にエイトケン粒子が凝集して微小粒子が生成するとされる^{1),2)}。エイトケン粒子を明瞭に観察できることは様々の研究に役立つと考えられる。

エイトケン粒子が鎖状(チェーン状)に連鎖した「鎖状連鎖粒子」は、図2である。鎖状連鎖粒子はエイトケン粒子が凝集して生成するとされている²⁾。図1及び図2のエイトケン粒子及び鎖状連鎖粒子は、いずれも炭素が主成分であり、その他の金属成分は検出されなかつた。燃焼の過程で生成されたカーボン粒子と考えられる。

(2) 微小粒子

(ア) カーボン粒子

エイトケン粒子が塊状に凝集してきたと見られる粒径1.5 μm及び1.9 μmの微小粒子は、図3及び図4である。いずれも、炭素を主成分としていた。図2のような鎖状連鎖部の長いものは、燃料リッチ状態での燃焼時に生成され、図3及び図4のような凝集状で塊に近いものは燃料希薄の状態で生成するとされている⁴⁾。

(イ) 球形粒子

図5は、球形をした粒径0.83 μmの粒子である。これは、アルミニウム及びシリコンなどの土壤成分と炭素成分とが凝縮した粒子と考えられる。また、図6のように粒径0.65 μmで鉄が凝縮した粒子も見られた。

(ウ) 結晶状粒子

長辺2.6 μm短辺1.5 μmのシリカ結晶と考えられるものは、図7である。図8は、長辺2.5 μm短辺1.4 μmの硫酸カルシウムの結晶中に土壤粒子が取り込まれたものと考えられる。図9の粒子は、粒径1.0~1.2 μmの炭酸カルシウム結晶と推定できる。長辺2.3 μm、短辺1.4 μmの珪酸アルミニウムの粒子は、図10である。

(エ) 摩耗による粒子

長辺1.7 μm、短辺0.7 μmの鋭利な形をした粒子で鉄、

クロム及びニッケルを主成分とする粒子は、図11である。この粒子はステンレス鋼の摩耗によって生じたものと推定される。長辺 $2.1\text{ }\mu\text{m}$ 、短辺 $1.4\text{ }\mu\text{m}$ の粒子で、鉄、硫黄、カルシウム、アルミニウム、シリコンなどが検出されたものは、図12である。図12の検出成分は、タイヤの成分分析と類似しており³⁾、タイヤ摩耗粒子と推測される。

(3) 粗大粒子

(ア) 結晶状粒子

海塩粒子は、一般にナトリウム及び塩素を主成分とする立方体状の結晶粒子を形成する。長辺 $3.2\text{ }\mu\text{m}$ 、短辺 $2.8\text{ }\mu\text{m}$ の海塩粒子は、図13である。図13の海塩粒子の表面には土壌成分の付着が見られた。図14は、粒径 $4.4\sim5.3\text{ }\mu\text{m}$ で丸みを帯びているが、ナトリウムと塩素成分からなる海塩粒子である。図14は、一部分が溶解したと見られ、図13のように立方体をしていないものもあった。図15は、粒径 $17.5\sim21.2\text{ }\mu\text{m}$ でカルシウム及び硫黄成分から硫酸カルシウムの結晶と炭素及びアルミニウム成分からスス及び土壌粒子等が凝縮・結合したものと見られる。

(イ) カーボン粒子

粒径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 程度の微小粒子が凝集した長辺 $11.3\text{ }\mu\text{m}$ 短辺 $7.5\text{ }\mu\text{m}$ の粒子は、図16である。炭素を主成分とする粒子でチェーン状に連鎖した部分も見られる。図17は粒径 $22\sim37\text{ }\mu\text{m}$ の粒子であるが、成分は炭素のほかシリコン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、カリウム及び塩素などが検出され、スス粒子、土壌粒子及び海塩粒子などが混合して凝縮したものと推定される。

(ウ) 球形粒子

図18に示した粒径 $7.9\text{ }\mu\text{m}$ の粒子は、炭素、ナトリウム、アルミニウム、シリコン、塩素、カルシウム及びチタンが検出された。スス粒子、土壌粒子及び海塩粒子などが凝縮して生成されたと考えられる球形粒子である。

(エ) 生物粒子

粒径 $31\text{ }\mu\text{m}$ 程度の杉花粉粒子は、図19である。杉花粉の発生時期に多く見られた。杉花粉は、炭素を主成分としており、微小粒子と同程度サイズの粒子が付着していることが見られる。杉花粉とディーゼル排出粒子との因果関係は、このような形態面にも一因がある可能性が考えられる。

以上、(1)エイトケン粒子、(2)微小粒子及び(3)粗大粒子の各粒径分類ごとに粒子形状別に考察した。都市環境中の浮遊粒子は、それぞれの粒子が様々な形態と成分をもっていることが分かった。従来から行っているバルク分析による平均成分濃度を求めることだけでは見落としている情報が多いことが分かった。今後、発生源及び環境中での多数の粒子についてのパーティクル分析を行い、個々の粒子ごとの粒子サイズ、形態力テゴリ一分類及び含有成分のデータベース化を図ることが重要である。

大気浮遊粒子のパーティクル分析は、次のような研究に有用であると考える。

① 発生源寄与の明確化

発生源度寄与の推計は、従来、バルク分析により求めた成分をケミカルマスバランス法(以下、「CMB法」と言う。)により推計している。しかし、CMB方法は正確な発生源情報の入手を前提としているにもかかわらず、これらの情報入手が現実的には難しい。そこで、個々の粒子の起源解析をパーティクル分析により直接的に行うことによりCMB法を補完し、発生源寄与を明確に求めることができる。

② 環境中での粒子特性変化

大気浮遊粒子は、様々な発生過程をもち、輸送過程においても様々に変質する^{1),2)}。本調査においても、様々な形態及び金属成分の吸着が確認された。このような環境中での粒子特性の変化については明らかになっていないことが多い。環境濃度の低減対策を検討するための基礎的知見として重要である。

③ 健康影響度の考慮

浮遊粒子状物質による健康影響は、一種の触媒反応を考えることができること⁵⁾から、有害成分の重量だけでなく、粒子及び表面積が大きく関与すると考えられる。有害成分含有粒子の粒子数、サイズ、表面積及びそれらの分布などを調査することにより、健康影響度を考慮した対策を優先的に行うことができる。

4 まとめ

浮遊粒子状物質のパーティクル分析に適したSEM試料調整方法を開発検討した。また、パーティクル分析の有用性を検証した。その結果は、次のようにまとめられる。

(1) SEM試料調整方法

ポリカーボネート製フィルターの金プレコートedd フィルターを採用することにより、大気浮遊粒子状物質のなかでも特に構成比率の高いカーボン粒子の識別が明確にできた。また、微小粒子生成の前駆粒子とされるエイトケン粒子も明瞭に観察できた。このことは、今後、パーティクル分析の自動化を進めるうえでも重要である。

(2) パーティクル分析の有用性

都市環境中の大気浮遊粒子は、個々の粒子それぞれが様々な形態と成分とをもっていることが分かった。したがって、従来から行っている平均成分濃度を求めるバルク分析に加え、個々の粒子の特性を調べるパーティクル分析を併用して行うことにより、新たな有用な知見が得られるはずである。大気浮遊粒子のパーティクル分析は、次のような研究に有用であると考えら

れる。

① 発生源寄与を明確に算出する研究

個々の粒子の発生起源をパーティクル分析により直接的に推定し、CMB法による発生源寄与を補完することにより、発生源寄与を明確に算出する。

② 環境中での粒子特性変化の調査研究

環境中での形態変化及び金属成分吸着などの粒子特性の変化状況を調査することにより、環境濃度の低減対策等に役立つ基礎的知見を得る。

③ 粒子の健康影響度を考慮した研究

有害成分含有粒子の粒子数及び表面積の分布状況を算出することにより、健康影響度を考慮した対策を優先的に行うための知見を得る。

なお、電子顕微鏡によるパーティクル分析の自動化に関する研究は、東京都産業技術研究所との共同開発研究で進めているところである。

表1 大気浮遊粒子のパーティクル分析結果表

3峰粒径分類	粒径／形状	検出元素	図番号
エイトケン粒子	0.06～0.08 μm 球形	C, O	図1
エイトケン粒子	0.06～0.08 μm 鎖状連鎖(連鎖長4 μm)	C, O	図2
微小粒子	1.5 μm 凝集状	C, O	図3
微小粒子	1.9 μm 凝集状	C, O	図4
微小粒子	0.83 μm 球形	C, O, Mg, Al, Si, Ca, Fe	図5
微小粒子	0.65 μm 球形	C, O, Fe	図6
微小粒子	2.6 × 1.5 μm 結晶状	C, O, Si	図7
微小粒子	2.5 × 1.4 μm 結晶状	C, O, Al, Si, S, K, Ca	図8
微小粒子	1.0～1.2 μm 結晶状	C, O, Ca	図9
微小粒子	2.3 × 1.4 μm 結晶状	C, O, Fe, Mg, Al, Si, K	図10
微小粒子	1.7～0.7 μm 摩耗状	C, O, Fe, Ni, Cr	図11
微小粒子	2.1 × 1.4 μm 摩耗状	C, O, Fe, Al, Si, S, Ca	図12
粗大粒子	3.2 × 2.8 μm 結晶状	C, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe	図13
粗大粒子	4.4 × 5.3 μm 結晶状	C, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe	図14
粗大粒子	17.5～21.2 μm 結晶状	C, O, Al, Si, S, Ca	図15
粗大粒子	11.3 × 7.5 μm 0.2 μm 粒子の凝集	C, O, Si	図16
粗大粒子	22～37 μm 凝集状	C, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca	図17
粗大粒子	7.9 μm 球形	C, O, Na, Al, Si, Cl, Ca, Ti	図18
粗大粒子	31 μm 生物(花粉)	C, O	図19

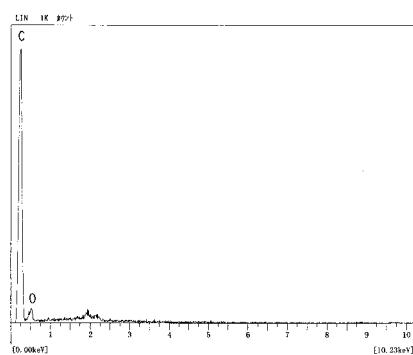
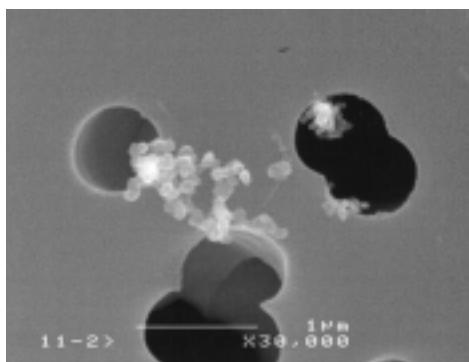


図1 エイトケン粒子
(超微小粒子)

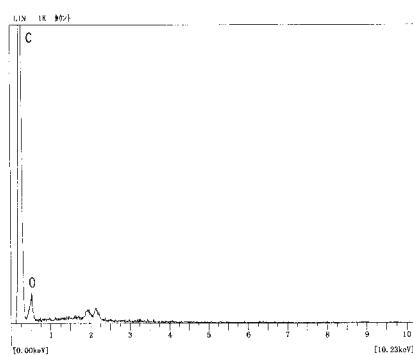
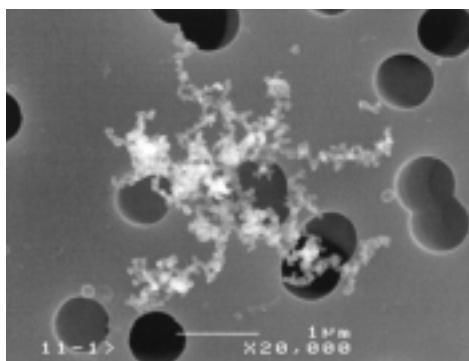


図2 エイトケン粒子
(鎖状連鎖粒子)

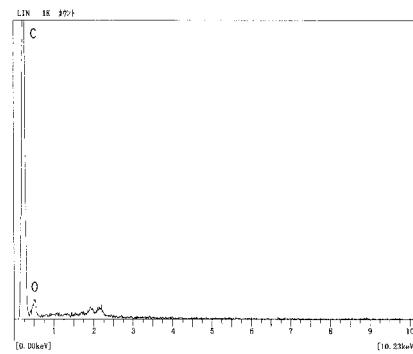
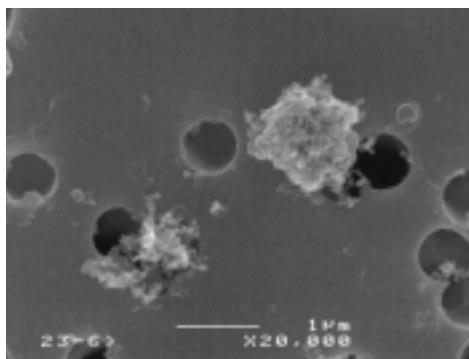


図3 微小粒子
(カーボン粒子)

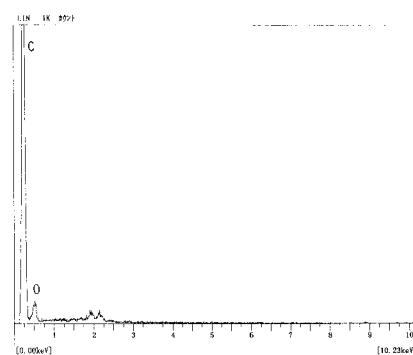
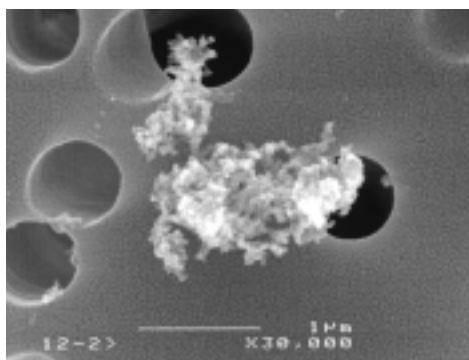


図4 微小粒子
(カーボン粒子)

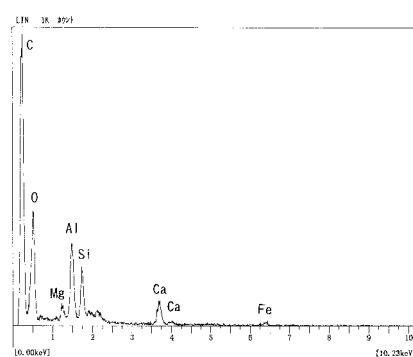
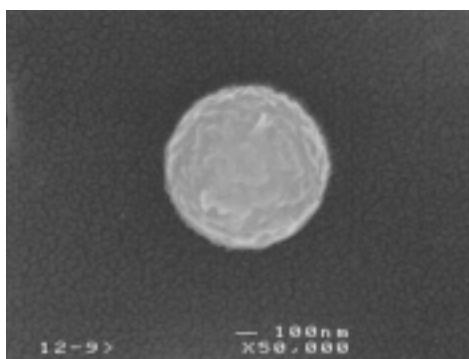


図5 微小粒子
(球形粒子)

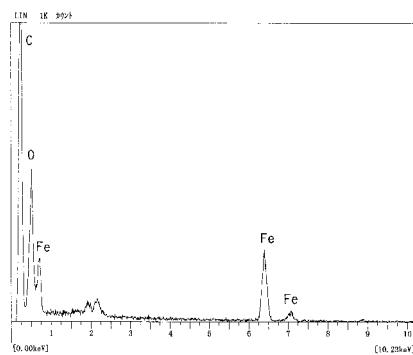
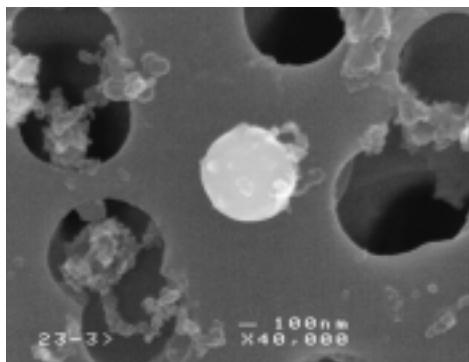


図6 微小粒子
(球形粒子)

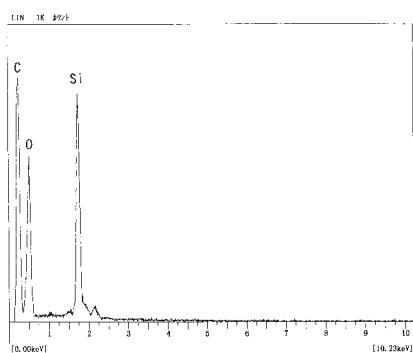
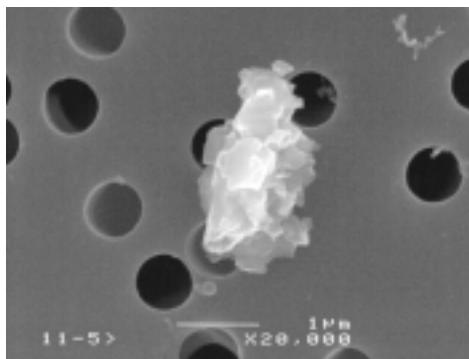


図7 微小粒子
(結晶状粒子)

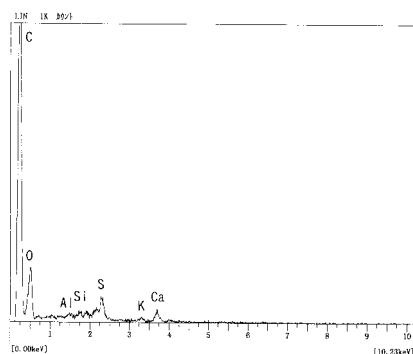
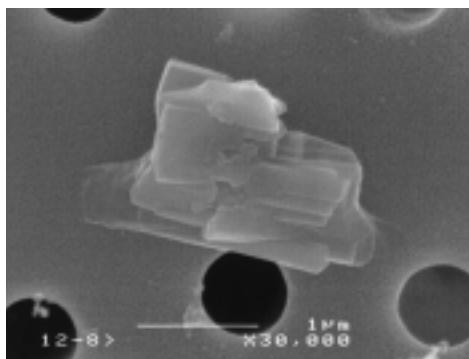


図8 微小粒子
(結晶状粒子)

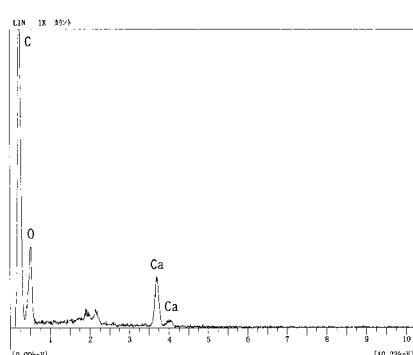
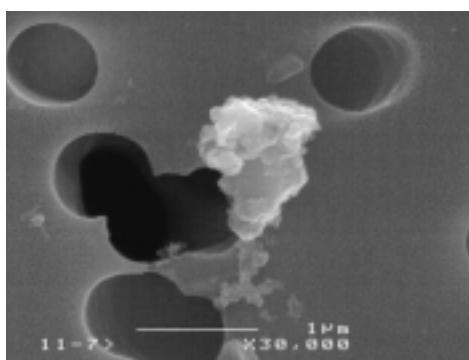


図9 微小粒子
(結晶状粒子)

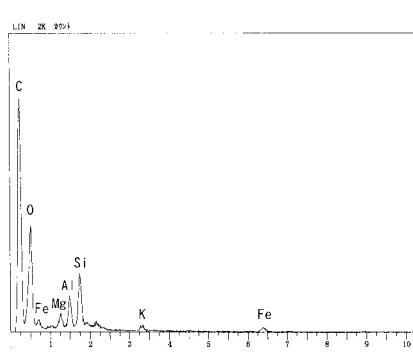
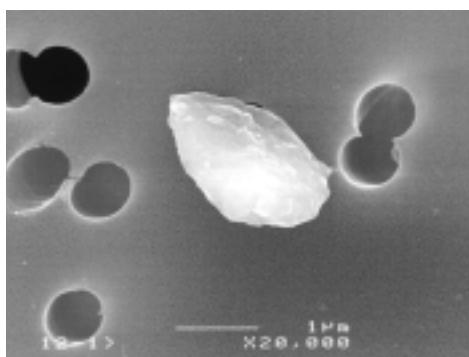


図10 微小粒子
(結晶状粒子)

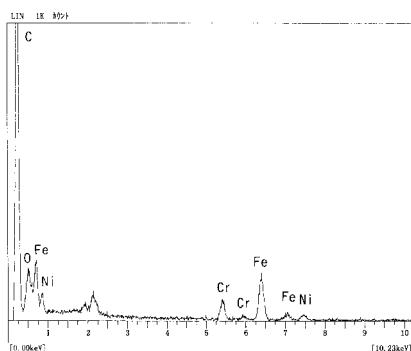
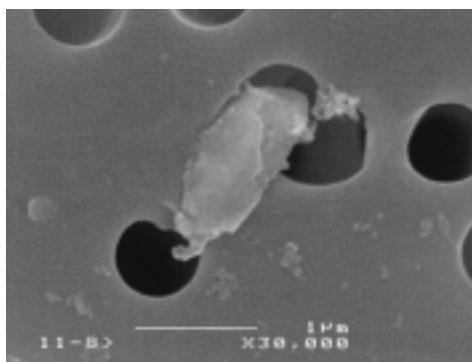


図11 微小粒子
(摩耗粒子)

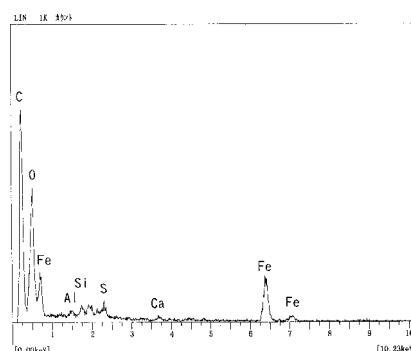
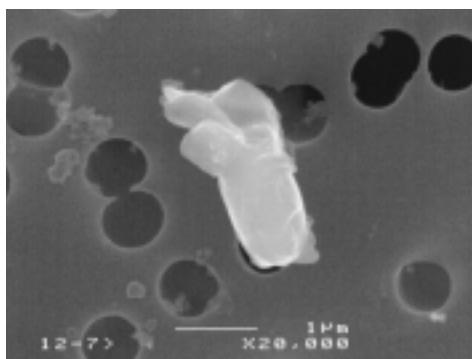


図12 微小粒子
(摩耗粒子)

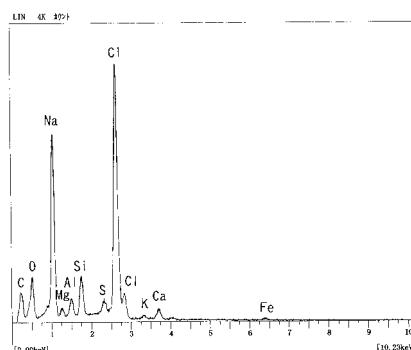
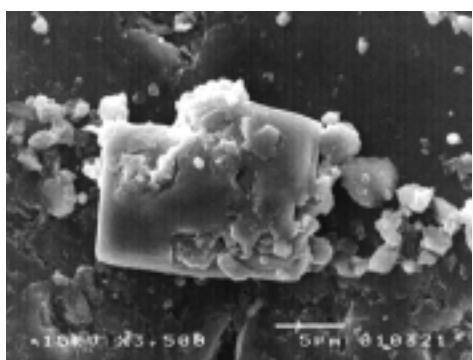


図13 粗大粒子
(海塩粒子)

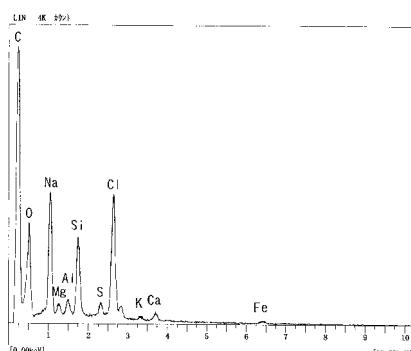
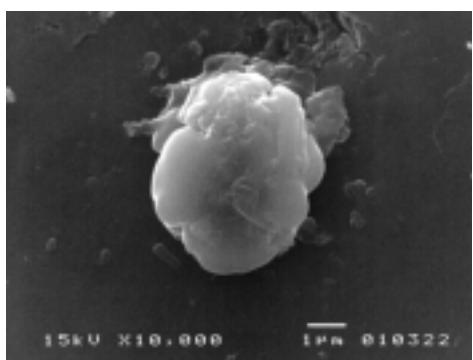


図14 粗大粒子
(海塩粒子)

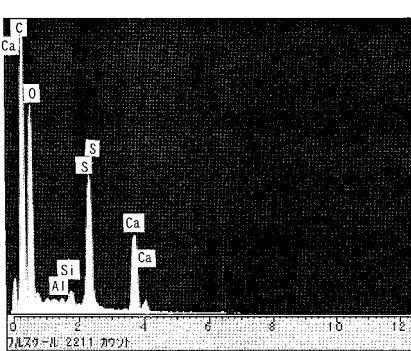
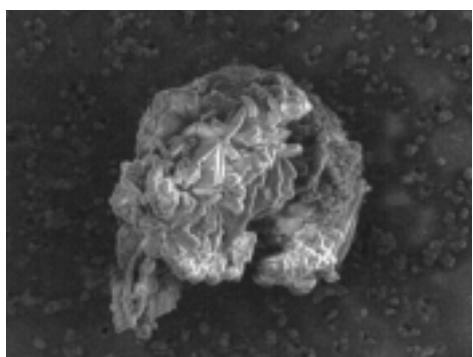


図15 粗大粒子
(結晶状粒子)

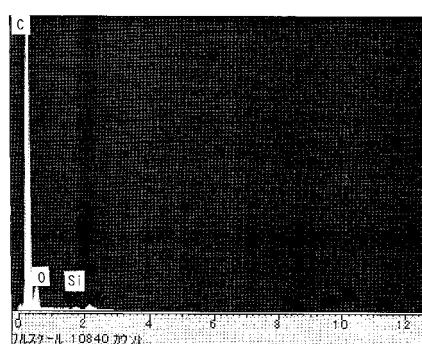
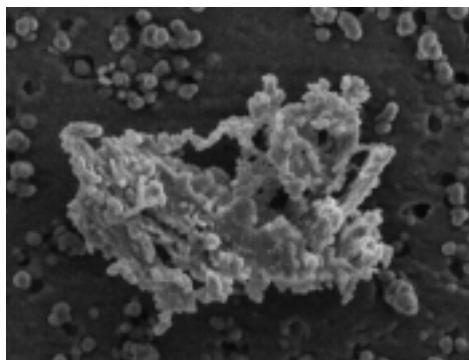


図16 粗大粒子
(カーボン粒子)

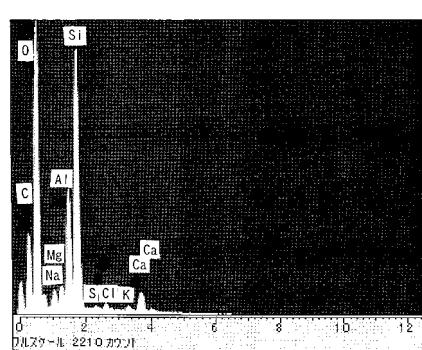
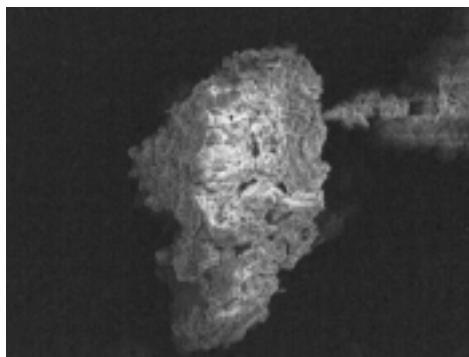


図17 粗大粒子
(カーボン粒子)

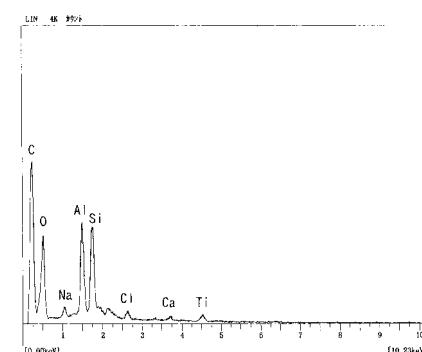
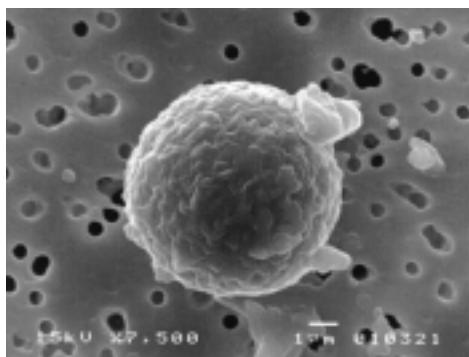


図18 粗大粒子
(球形粒子)

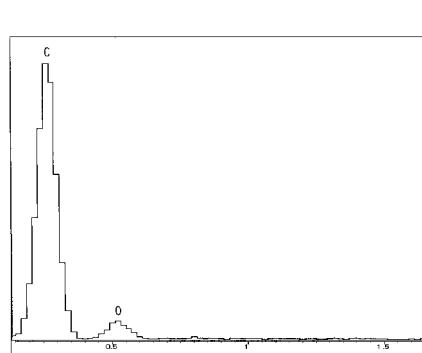
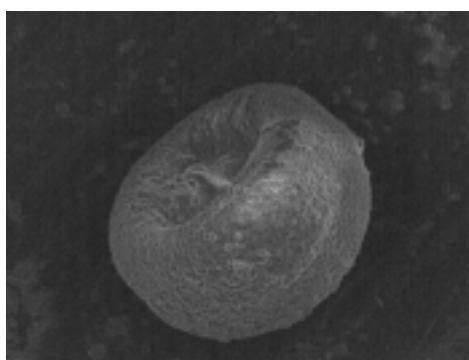


図19 粗大粒子
(杉花粉粒子)

参考文献

- 1) 坂本和彦：大気中微小粒子の一次発生と二次生成，
大気環境学会・日本エアロゾル学会合同セミナー —
大気中の微小粒子PM2.5の発生と影響-, 平成12年6
月, p. 1 ~p.10
- 2) 環境庁大気保全局：浮遊粒子状物質汚染予測マニ
ュアル、東洋館出版社、1997年12月
- 3) 二瓶好正ら：都市大気環境中SPMの粒子別起源解
析、第4回環境工学サロン講演資料(平成12年4月18
日) p.19~p.40
- 4) J. Lahaye, G. Prado : Particulate Carbon
Formation During Combustion, p.47, Plenum
Press, New York-London (1981)
- 5) 齊藤和雄ら：環境科学 健康と環境、p.23~p.25,
朝倉書店、1984年8月