

### 3. 大気微小粒子状成分分析の簡易的手法の検討（第1報）

高知県（吾川郡いの町）における通年調査（春・夏）について

坂本武大

#### Examination of the simple technique of air minute granular component analysis

Takehiro Sakamoto

**【要旨】** 環境省の「PM2.5成分分析ガイドライン」による監視測定の前補完方法として、やや精度は劣るものの、費用対効果の高い、通年的な成分実態の把握ができる簡易な方法の検討を行った。アンダーセンサンプラーを用いて粒径別に微小粒子状物質の金属成分と水溶性イオン成分の分析を行った。金属成分ではAl, Fe, およびPbに粒径別に特異的な偏りが見られた。イオン成分では、 $\text{NH}_4^+$ および $\text{SO}_4^{2-}$ が多く含まれ、粒径分布により大きな偏りが見られた。分析結果より、簡易的手法としてガイドラインによる測定法を十分に補完できるとともに、粒径別により詳細なデータの収集が可能であることを確認した。

Key words：微小粒子状物質，成分分析，粒径分布，簡易的手法

#### 1. はじめに

平成21年9月に微小粒子状物質（PM2.5）の環境基準が設定された。その後、削減対策の検討、前駆体物質の大気中での挙動や発生源の種類に関する知見を得るため、PM2.5の成分分析を実施することになり、その指針として「PM2.5成分分析ガイドライン」（以下、ガイドラインという）が定められた。

高知県でも平成24年度から当ガイドラインに基づく成分分析を民間に委託して行っている。

しかし、ガイドラインによる一般的な方法は、測定精度は高いが、測定期間が2週間/季×4季/年=8週/年にとどまるため、通年的な実態把握や測定期間内に濃度ピークを捕らえられない場合があるなど課題を持っている。また、微小粒子状成分を粒径別に把握していないため、発生源の特定や健康リスクの評価には情報不足となる事もある。

そこで、上記の課題を踏まえ、本県にふさわしいガイドラインの補完方法として微小粒子状物質の粒径別成分分析手法の確立を目指し、簡易的手法の検討を行った。

本報告では、捕集方法と分析方法の提案、H25年度の春と夏における金属および水溶性イオン成分の定量結果を速報値として報告し、微小粒子の粒径別での調査結果を考察する。

#### 2. 調査方法

##### 2.1 調査地点

調査は、伊野合同庁舎で行った（図1）。調査地点の選定理由として、微小粒子状物質成分分析を委託しており、比較参照を実施するためにも、当地での調査を実施した。



図1 調査地点

## 2.2 調査期間

微小粒子状物質成分分析の委託業務と合わせるため、春は平成25年5月16日から5月30日、夏は平成25年7月26日から8月9日に調査した。

## 3. 採取分析方法

### 3.1 採取方法

微小粒子の捕集装置として、東京ダイレック株式会社製アンダーセンサンプラーAN-200を使用した。捕集は28.3L/minの吸引量で14日間の24時間連続稼動とした。

ろ紙はADVANTEC社製PF020テフロンろ紙80mmφを、バックアップフィルターは東京ダイレック株式会社製2500QAT-UP石英繊維ろ紙80mmφを使用した。

使用前後に、デシケーター（25℃、湿度20%）に入れて1日以上乾燥させてから秤量を行った。秤量はMettler社製AE163を用いて0.1mgの読み取り精度で行った。

### 3.2 金属の前処理方法

金属成分の前処理の過程をフローチャートで示し（図2）、詳細を以下に示す。

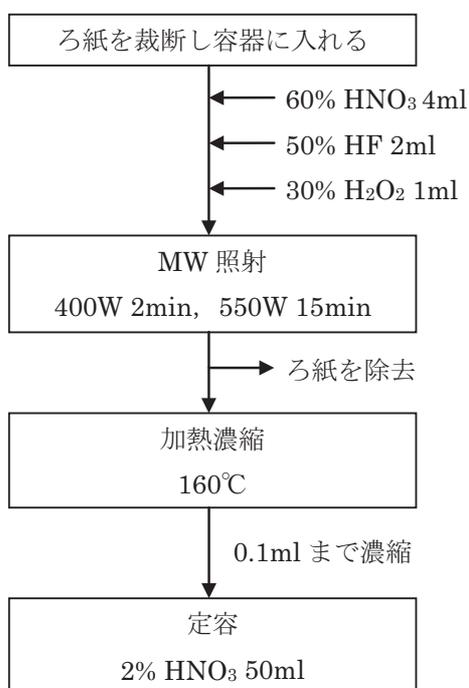


図2 前処理のフローチャート

秤量後のろ紙をセラミック製のハサミを用いて半分に切り、株式会社パーキンエルマージャパン

製マイクロウェーブサンプル分解装置マルチウェーブのPTFE製の容器に扇形に裁断し、入れた。

有害金属測定用60%濃硝酸を4ml、原子吸光分析用50%フッ化水素酸を2ml、原子吸光分析用30%過酸化水素水を1ml加え、マイクロウェーブを照射して加熱分解を行った。

加熱は400Wで2分間、550Wで15分間の2段階で行い、加熱後は室温中で十分に放冷した。

PTFE製容器の中にあるテフロンろ紙を、テフロン製ピンセットで取り出した。

160℃に加熱したホットプレートの上に、PTFE製の容器を差し込めるグラファイト製インゴットを置き、その中に容器を入れて加熱濃縮を行った。

乾固させないように注意しながら0.1ml程度まで濃縮させた後、2%の希硝酸50mlに投入して定容した。

### 3.3 ICP-MS分析

微量金属の分析にはAgilent社製7500ceを使用した。チューニングパラメータを表1、測定元素を表2、内部標準物質を表3にまとめた。

定量は検量線法で行い、スタンダードはICP汎用混合液XSTC-760Aを使用した。

表1 チューニングパラメータ

RF パワー	1500W
RF マッチング	1.72V
キャリアガス	0.8L/min
メイクアップガス	0.2L/min
H <sub>2</sub> ガス	5mL/min
He ガス	4.2mL/min

表2 測定元素

11 B	63 Cu	111 Cd
27 Al	66 Zn	121 Sb
52 Cr	75 As	208 Pb
55 Mn	78 Se	238 U
60 Ni	95 Mo	

表3 内部標準物質

7 Li	59 Co	89 Y	205 Tl
------	-------	------	--------

### 3.4 イオン成分の前処理方法

イオン成分の抽出は、環境省大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアルのイオン成分分析法に基づいて行った。

秤量後のろ紙を4分の1に切り、それを1cm<sup>2</sup>程度の大きさに細かく裁断して共栓付き50mlポリエチレン製の遠沈管に入れた。

ホールピペットで超純水を20ml加えた後、容器を攪拌しながら超音波で常温にて30分間抽出を行った。抽出後は分析を行うまで冷暗所に保管した。

### 3.5 イオンクロマトグラフ分析

イオン成分の分析はDIONEX社製ICS-90イオンクロマトグラフィーシステムを使用し、水溶性イオン9成分の分析を行った。

定量は検量線法を用いて行った。イオンクロマトグラフの測定条件について表4にまとめた。

表4 イオンクロマトグラフ測定条件

	アニオン	カチオン
機種	ICS-90	ICS-90
カラム	AS12A	CS12A
サブレッサー	ASRS300	ASRS300
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
溶離液	2.7mmol/L	CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> H
	NaHCO <sub>3</sub>	20mmol/L
	0.3mmol/L	

### 3.6 電子顕微鏡による測定

捕集した粒子の外形寸法や主要成分の確認のため、走査型電子顕微鏡による測定を行った。

走査型電子顕微鏡は日本電子株式会社製JSM-6010LAを用いて行い、SEI 15kV, WD 11mm, SS 60で測定を行った。

## 4. 結果と考察

### 4.1 本調査の分析誤差の評価

#### 4.1.1 金属成分分析における精度確認

サンプリングしたろ紙から微量金属を定量するまでの技術的な誤差を検討した<sup>1)</sup>。

ろ紙で捕集した粒子中の金属成分のイオン化率の確認は、環境標準物質のNIES8, 28, 30で行い、溶液化した金属イオンの検出率は、カスタムプラズマ標準液SPEX-1667, 1668を用いて行った。

結果、金属成分の溶出率については、70~80%程度であることが分かった (図10)。

また、イオン化した金属成分の定量は、ほぼ100%の割合で正確に定量できることが分かった (図11)。

金属成分の溶出率が70~80%程度であったことから、酸処理による金属のイオン化がどの程度行われているか確認するため、複数回の酸処理を行い、抽出率を算出した (表5)。

表5 金属イオンの抽出率 (%)

元素	1回目	2回目	3回目
B	68.8	24.4	6.8
Al	70.5	24.8	4.7
Cr	60.4	35.5	4.0
Mn	74.6	21.7	3.6
Fe	73.4	23.7	2.9
Ni	60.4	36.1	3.5
Cu	88.3	10.5	1.3
Zn	45.1	52.4	2.5
As	84.3	12.5	3.1
Se	69.9	23.2	6.9
Mo	67.0	19.5	13.5
Cd	61.1	34.0	4.9
Sb	96.7	3.2	0.1
Pb	66.0	30.5	3.5
U	98.6	1.4	0.0

全ての標準試料において共通元素であることから、Alの抽出率をグラフ化した (図12)。

その結果、抽出回数により1回目は60%程度、2回目は30%程度とイオンの量に変化した。

3回目は10%程度となったため、2回の抽出によりほぼ全ての金属がイオン化されたと考えられる。

また、図8と図9から、主要なAlなどと比較してほかの金属元素は、総量が3桁以上低いため、粒径別分布を見るには1回目の抽出で十分であると思われる。

#### 4.1.2 イオン成分分析における精度確認

イオン成分の分析においても、ろ紙からの抽出が確実にされているか確認を行った<sup>2)</sup>。

超音波抽出を行ったろ紙を回収し、20mlの超純水の中に入れ、3.4で記述した条件で再び抽出を行った。

上記の手順を複数回行い、抽出液の分析を行った結果、主要成分である $\text{NH}_4^+$ および $\text{SO}_4^{2-}$ を含め、全てのイオンが1回目で80%程度抽出されることが分かった（表6および図17, 18）。

複数回の抽出率を考慮しなければならない金属成分と比較して、これらのイオン成分は、1回の抽出でほぼ全量が測定できると考えても良いと思われる。

表6 イオン成分の抽出率（%）

イオン	1回目	2回目	3回目
$\text{Na}^+$	96.2	1.9	2.0
$\text{NH}_4^+$	75.7	16.0	8.3
$\text{K}^+$	92.0	4.1	3.9
$\text{Mg}^{2+}$	79.0	10.3	10.7
$\text{Ca}^{2+}$	80.9	8.8	10.3
$\text{Cl}^-$	96.4	1.6	2.1
$\text{NO}_3^-$	98.6	0.7	0.7
$\text{SO}_4^{2-}$	93.5	2.5	4.0

#### 4.2 捕集量と粒径分布

大気中の微小粒子状物質の捕集量の秤量を、0.1 mgまで測れる電子天秤で行ったところ、粒径別に捕集量を測定できることが分かった（図3）。

金属、イオン、炭素成分を全て含めた質量分布において、約 $3\ \mu\text{m}$ と約 $0.6\ \mu\text{m}$ 付近をピークとした二峰型分布が確認できた<sup>3)</sup>。

また、春と夏の平均値より、二次粒子由来の約 $0.6\ \mu\text{m}$ 付近の粒子が多いことが分かった（図3）。

#### 4.3 金属成分の粒径分布

大気中の金属元素の濃度を粒径ごとにグラフにしたところ、金属量から、主要金属と微量元素に分けることができた。

主要金属としては、Al, Fe, Cu, Znが上げられ、微量元素としてはそれ以外の、B, Cr, Mn, Ni, As, Se, Mo, Cd, Sb, Pb, Uが上げられる。

図4, 5に春のグラフを、図6, 7に夏のグラフを示した。

主要金属ではAlとFeに、微量元素ではPbに、粒径分布に特徴があった。

AlとFeでは、 $11\ \mu\text{m}$ 以上の大きな粒径と、 $7\sim 2.1\ \mu\text{m}$ の領域において濃度が増大し、 $11\sim 7\ \mu\text{m}$ の領域において濃度の谷が確認できた。

これは、二峰型分布になっているが両ピークとも、AlとFeが多く含まれ、これは土壌粒子が発生源と思われ、堆積物の破碎や研磨などの細粒化などによる一次粒子として捕集されたと考えられる<sup>4)5)</sup>。

微量元素においては、図5, 図7のとおり、Pbが $1.1\ \mu\text{m}$ 以下の領域で顕著に増大している。これは、二次粒子の表面上や粒子内部との化学反応により生成した微小粒子として捕集された可能性があり、発生由来の究明が今後の検討課題と考えられる。

その他、Zn, Cu, Mnについては、粒径により捕集量に変動が見られた。

春の $4.7\sim 3.3\ \mu\text{m}$ の粒径でのSbの挙動については、非常に特異的な挙動を示しており、今回の評価の対象から除外することとした。

#### 4.4 金属成分の総量変化

各金属成分の総量を比較すると、夏に比べて春の方が多い傾向があった。

特に土壌、岩石成分由来のAlや主要金属であるFeに強い傾向が見られている（図8）。

それに対して、Pbは夏の方が増大しており、これはイオン成分の総量に対する増加傾向と同じ挙動を示している（図9）。

#### 4.5 イオン成分の粒径分布

粒径ごとのイオン成分の分布では、 $\text{NH}_4^+$ と $\text{SO}_4^{2-}$ 以外では、 $7\sim 2.1\ \mu\text{m}$ の領域に小さなピークが見られる。 $\text{NH}_4^+$ と $\text{SO}_4^{2-}$ では $1.1\ \mu\text{m}$ 以下の領域において大きなピークが見られた（図14, 16）。

$\text{NH}_4^+$ と $\text{SO}_4^{2-}$ が検出された $1.1\ \mu\text{m}$ 以下の領域は、主に二次粒子に由来する領域であることから、二次粒子は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を主成分として生成していると考えられる。

また、 $7\sim 2.1\ \mu\text{m}$ の領域における粒子の成分は、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , およびカチオンにNaを含む複数のイオン成分が主たる成分であることが分かった。

ただし、イオンの総量の観点から、イオン成分は $1.1\ \mu\text{m}$ 以下の領域における $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が非常に大きな割合を占めている<sup>6)</sup>。

#### 4.6 電子顕微鏡による微小粒子の観察

PM2.5の領域に近い $4.7\ \mu\text{m}$ 以下のサンプルの電子顕微鏡写真を撮り、微小粒子の観察を行った。

その結果、設定された粒径にしたがって分粒が

行われ、ろ紙に付着されていることが確認された(写真1, 2).

4.7 $\mu\text{m}$ ~0.65 $\mu\text{m}$ までは一次粒子とそれに伴う微小粒子と思われる形の粒子がろ紙に付着しているのが確認された。

0.65 $\mu\text{m}$ ~0.43 $\mu\text{m}$ および0.43 $\mu\text{m}$ 以下の2枚については、二次粒子由来の球形に近い微小粒子と、比較的大きな結晶構造をした粒子が確認できた。

#### 4.7 EDSによる成分分析

微小粒子と結晶構造の粒子について、生成由来および成分を調べるためエネルギー分散型X線分析装置(以下EDS)による分析を行った。

EDSにより写真1と写真2の粒子の元素分析を行ったところ、結晶構造の粒子からはSの成分が多く確認できた(図19)。

この結晶は、 $\text{NH}_4^+$ や $\text{SO}_4^{2-}$ の成分が少ない4.7 $\mu\text{m}$ ~0.65 $\mu\text{m}$ の写真では確認できず、大気中の含有量が多くなる0.65 $\mu\text{m}$ 以下の領域に特異的であることが分かった。

このことから、球形に近い微小粒子は金属を含んだ通常の粒子であり、結晶構造をした比較的大きな粒子は $\text{SO}_4^{2-}$ イオンを含んだ二次粒子が、ろ紙上で捕捉された際に新しい大きなイオン結晶を生成したものであることが分かった。

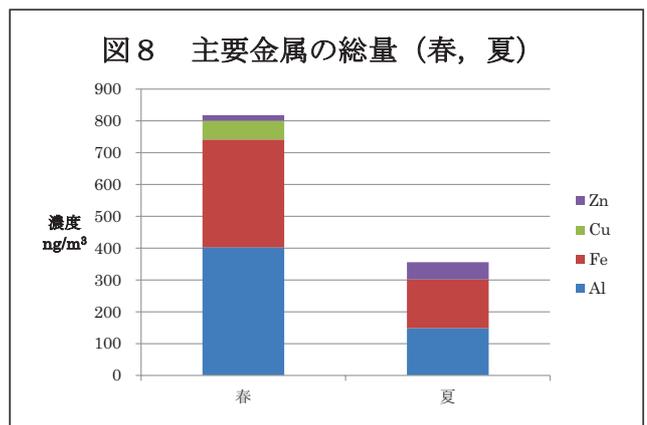
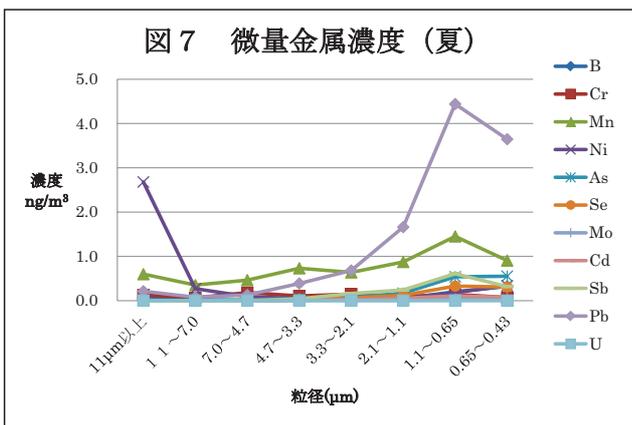
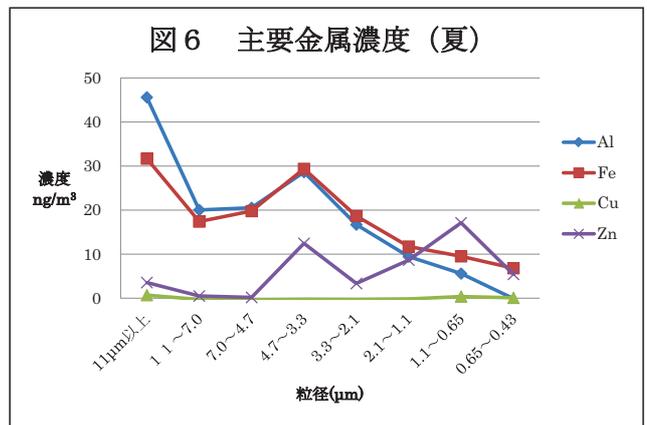
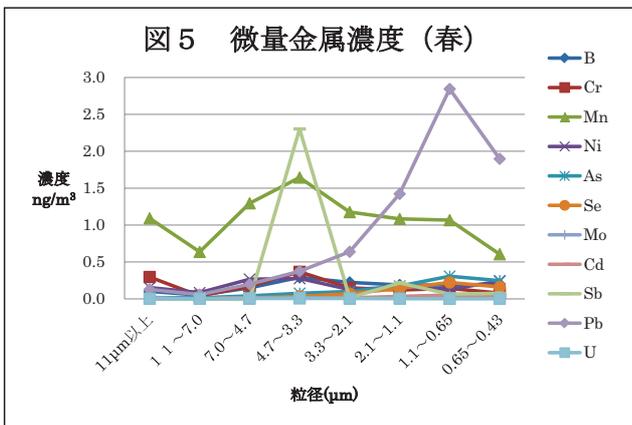
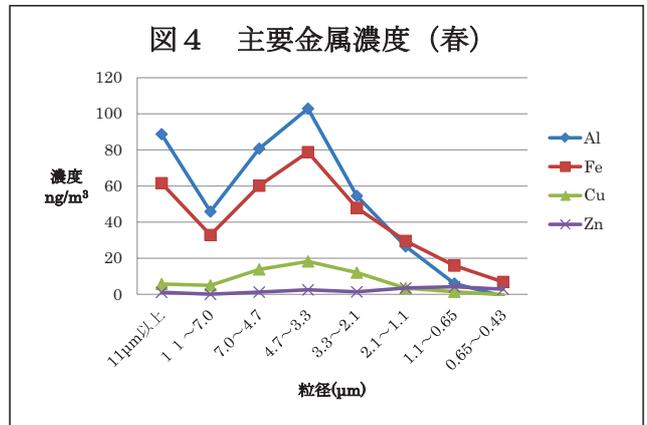
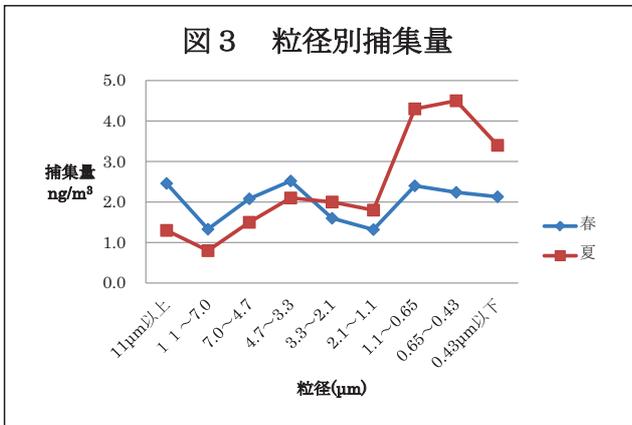


図9 微量金属の総量（春，夏）

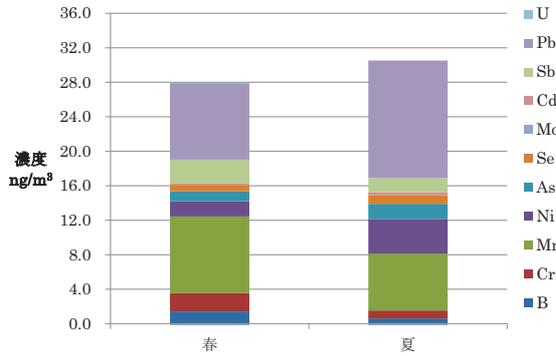


図10 イオン化した金属の回収率

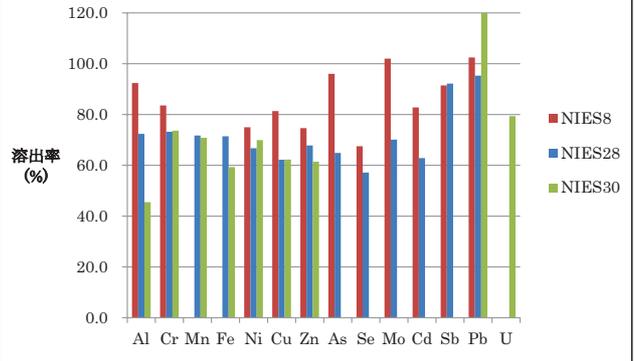


図11 金属成分の検出率

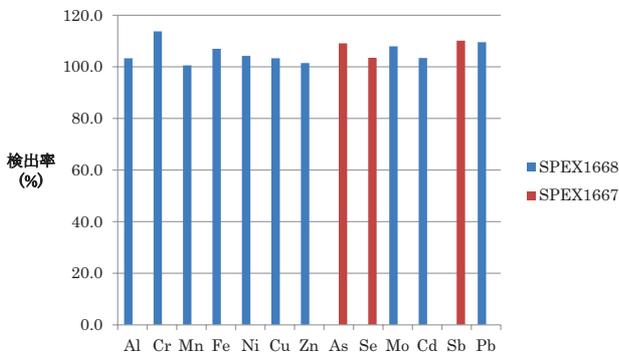


図12 Alの抽出率

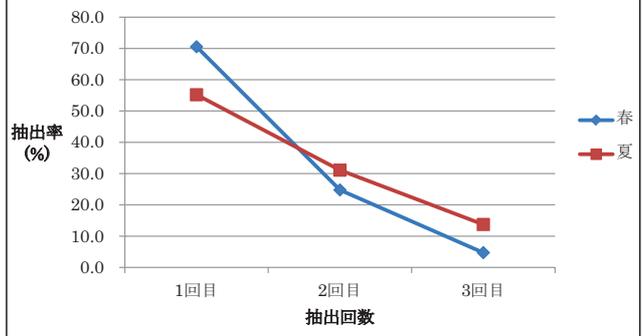


図13 カチオン成分濃度（春）

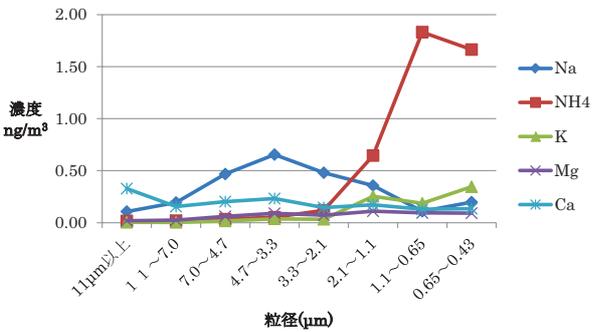


図14 アニオン成分濃度（春）

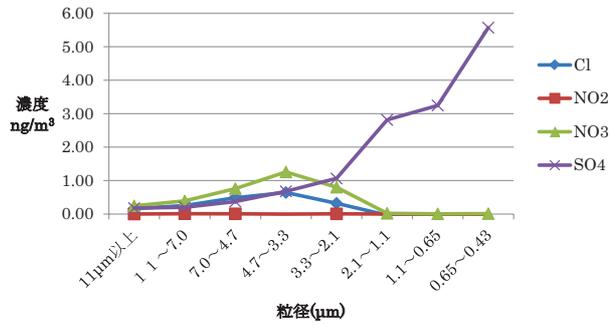


図15 カチオン成分濃度（夏）

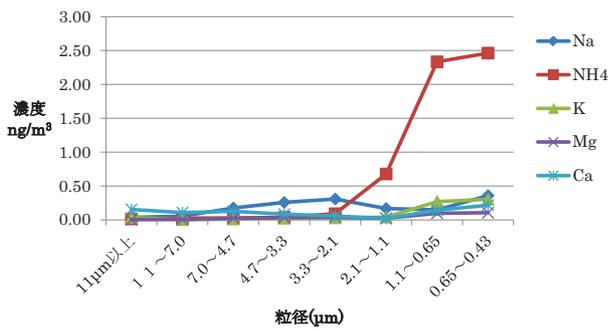


図16 アニオン成分濃度（夏）

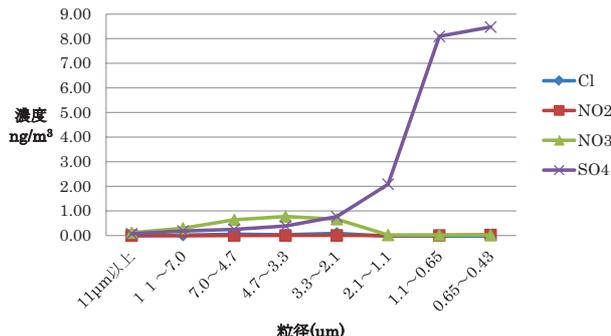


図17 イオン成分の抽出率 (春)

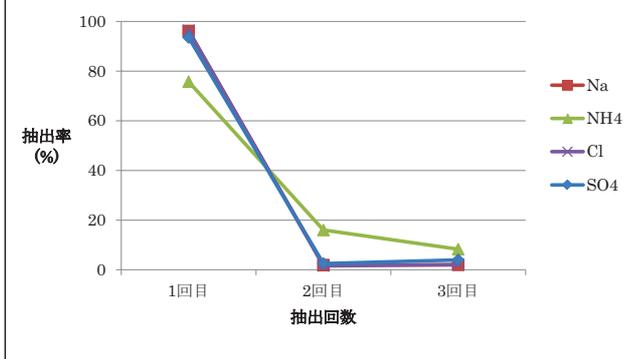


図18 イオン成分の抽出率 (夏)

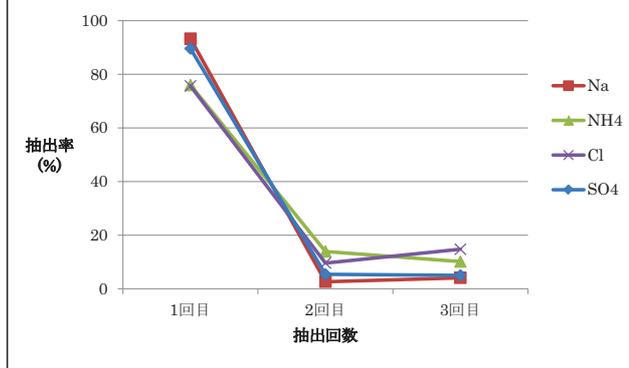


図19 EDSによる成分分析結果

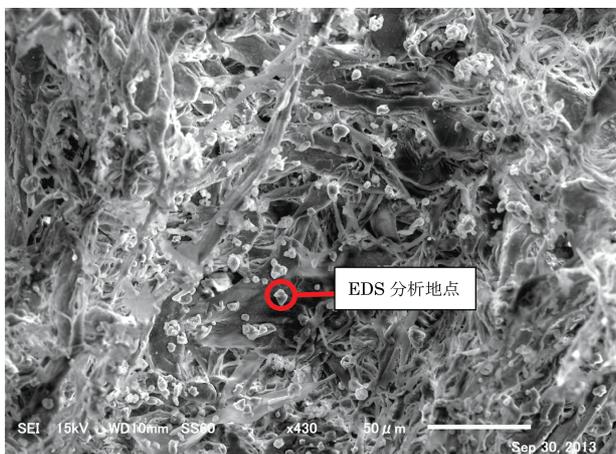
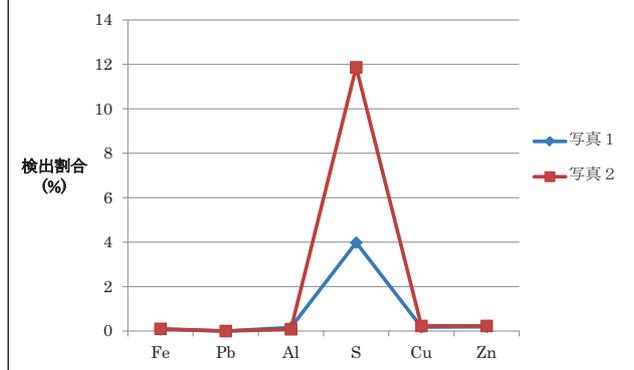


写真1 430倍 粒径 3.3~4.7 μm

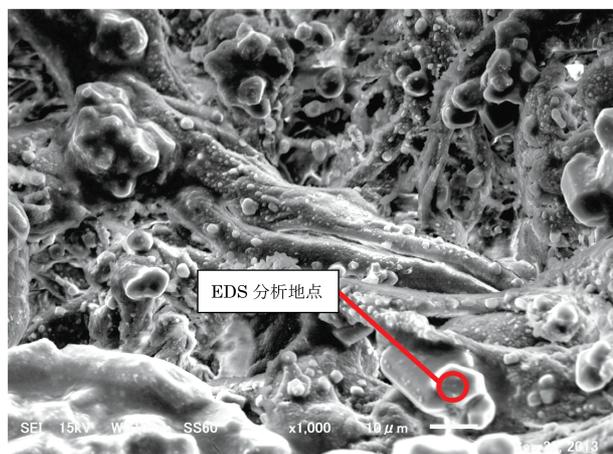


写真2 1000倍 粒径 0.43~0.65 μm

5.まとめ

- (1) PM2.5成分分析ガイドラインによる測定法を補完する簡易的手法として十分実用可能であり、さらに粒径別の有用なデータが得られることを確認した。
- (2) 粒径別の質量分布において、約3 μmと約0.6 μm付近をピークとした二峰型分布が確認できた。

- (3) 金属成分では、捕集量から主要金属と微量元素に分けることができ、主要金属ではAlおよびFeが、微量元素ではPbが粒径分布に特徴を示した。

総量の季節変化では、土壌や岩石成分由来のAlおよび主要金属のFeが春に増大し、Pbはそれとは対称的に夏に増大していた。

NIESおよびSPEXを用いた金属成分のイオン化率および抽出率の検討では、イオン化が70～80%程度、抽出率は2回行うと90%程度の抽出が可能であることが分かった。

- (4) イオン成分の粒径分布では、 $0.65\mu\text{m}$ 以下の領域において $\text{NH}_4^+$ と $\text{SO}_4^{2-}$ が多く測定され、二次粒子の主成分となっていることが分かった。
- (5) 電子顕微鏡で微小粒子を観察したところ、 $4.7\mu\text{m}\sim 0.65\mu\text{m}$ の領域では一次粒子とそれに伴う微小粒子が、 $0.65\mu\text{m}$ 以下の領域では二次粒子由来の微小粒子と結晶構造をした比較的大きな粒子が確認できた。

EDSで成分分析を行ったところ、結晶構造の粒子は $\text{SO}_4^{2-}$ を含んだ二次粒子がイオン結晶を生成したものであることが分かった。

- (6) 今後の予定として、秋および冬のサンプリングを行い、通年での成分分析結果の評価を行う。また、同時に黄砂期間におけるのサン

プリングも実施し、微小粒子状物質に対する黄砂の影響とそれらを構成する成分に対する知見を得る予定である。

#### 参考文献

- 1) 環境省 大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル 無機元素測定法
- 2) 環境省 大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル イオン成分測定法
- 3) 船坂邦弘ら：大阪市立環科研報告，第69集，41-48，2007
- 4) 環境省 微小粒子状物質健康影響評価検討会 報告書
- 5) 林 隆義ら：岡山県環境保健センター年報，35，1-7，2011
- 6) 西村理恵，中戸靖子，木田愛子：第27回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会 講演要旨集，2013