

簡易な装置にて捕集した大気浮遊物質の分析電子顕微鏡による解析

塩見 正樹 (新居浜工業高等専門学校 エンジニアリングデザイン教育センター, m.shiomi@niihama-nct.ac.jp)

金子 博文 (株式会社西条環境分析センター, kaneko121@saijo-kankyo.co.jp)

中山 享 (新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科, s.nakayama@niihama-nct.ac.jp)

Analysis of airborne substances collected by a simple device using an analyzing electron microscope

Masaki Shiomi (Engineering Design Education Center, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Japan)

Hirofumi Kaneko (Saijo Environmental Research Inc., Japan)

Susumu Nakayama (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, KOSEN, Niihama College, Japan)

要約

吸引ポンプ、真空ホース、吸引ろ過瓶、吸引ろ過漏斗および精密ろ過膜で構成した本研究で考案した簡易的な大気浮遊物質捕集装置によって捕集した微粒子を、エネルギー分散型X線分析装置付きの走査型電子顕微鏡を用いて形態観察および元素分析した。ポリテトラフルオロエチレン製精密ろ過膜上に、 $1\ \mu\text{m}$ 以上の微粒子を捕集することができた。 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ の微粒子の個数推移は、近隣の大気汚染測定局が計測し公開しているPM2.5濃度推移と同じであった。さらに、捕集された微粒子を走査型電子顕微鏡による形態観察およびエネルギー分散型X線分析による検出元素種類とその質量%から、微粒子の特定および発生源などの推測が可能であることを示せた。例として、海水由来のNaCl、金属加工企業が発生源の金属加工粉および阿蘇山噴火の降灰などを特定した。

キーワード

浮遊粒子状物質, PM2.5, 元素分析, 火山灰, 精密ろ過膜

質捕集装置を考案し、捕集した大気浮遊物質について分析電子顕微鏡による形態観察および元素分析を行った。

1. はじめに

大気汚染の原因ともなる大気中を浮遊している粒子のうち、粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下のものを浮遊粒子状物質 (Suspended particulate matter: SPM)、粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下のものを微小粒子状物質 (Particulate matter: PM2.5) という。黄砂、ばい塵、PM2.5およびスギなどの花粉の総量については、環境省や都道府県が管理する自動化された観測システムが普及している。例えば、新居浜高専が位置している愛媛県新居浜市では2ヶ所に測定局が設置されている。愛媛県立衛生環境研究所によって愛媛県内の大気汚染状況を把握するため、各大気汚染測定局にてPM2.5も含む大気汚染物質を常時測定している。大気汚染物質、特にPM2.5濃度の長期間に渡る観測などについては多く報告されている(門田他, 2005; 塚田他, 2006; 上野他, 2011)。一方、大気汚染物質の元素分析などについての報告(竹内他, 2007)は多くない。大気浮遊物質の解析には、微粒子の観察・元素分析を目的とした元素分析機能を持った電子顕微鏡(分析電子顕微鏡)、無機・有機炭素成分分析を目的としたカーボンアナライザー、無機元素成分分析を目的とした蛍光X線分析装置、イオン成分分析を目的としたイオンクロマトグラフィーなどが用いられている。新居浜高専専攻科では講義実習の授業中にエネルギー分散型X線分析装置付きの走査型電子顕微鏡(分析電子顕微鏡)を用いた微小領域の元素分析を行っており、その対象物質として大気浮遊物質を取り入れることを検討している。また、大気浮遊物質の解析結果を継続的に地域へ情報公開していくことを計画している。そこで、本研究では世界各国の環境基準規格に準じた市販されている大気浮遊物質捕集装置は高価であるため、精密ろ過膜および吸引ポンプなどで構成した簡易的な大気浮遊物

2. 実験

2.1 捕集装置

捕集装置の器具には、アズワン株式会社の吸引ポンプ(オイルフリータイプ、コンパクトエアステーションCAS-1)、真空ホース(外径9 mm、長さ2 m)、吸引ろ過漏斗(マグネチックフィルターファンネル、300 mLタイプ)および吸引ろ過瓶(2,000 mLタイプ)を用いた。図1に示す外観写真のように、吸引ポンプ、真空ホース、吸引ろ過瓶および吸引ろ過漏斗の順に接続構成し、大気浮遊物質捕集装置を製作した。また、吸引ろ過漏斗に装着して大気浮遊物質を捕集するろ過膜には、アズワン株式会社のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製精密ろ過膜(孔径 $0.65\ \mu\text{m}$ 、直径47 mm、メンブレンフィルターDAWP04700)およびガラス繊維ろ紙(粒子保持能 $0.7\ \mu\text{m}$ 、直径47 mm、グレードGF/F)を用いた。



図1: 考案した大気浮遊物質捕集装置

2.2 試薬

火山灰標本としてケニス株式会社の実習用火山灰／阿蘇山、宮崎県新燃岳、鹿児島県桜島の3種類を用いた。

2.3 評価方法

図1に示す本研究で考案した大気浮遊物質捕集装置を用いて、新居浜高専の敷地内一定箇所にて4時間連続運転して大気浮遊物質の捕集作業を行った。捕集作業後のPTFE製精密ろ過膜の中央部を切断し10×10 mm角の分析電子顕微鏡観察用試料片を取り出し、試料台に導電性両面カーボンテープにて固定した。試料片表面に導電性をを持たせるために、イオン Sputter 装置(日本電子株式会社 JEC-1600)にて白金コーティングを行った。形態観察は、走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope、SEM、日本電子株式会社 JSM-6510LA)にて、元素分析はSEMに取り付けられているエネルギー分散型X線分析装置(Energy dispersive X-ray spectroscopy、EDS、日本電子株式会社 JED-2300)にて行った。測定条件は、観察時および元素分析時共に加速電圧15 kV、照射電流1.0 nAとした。

3. 結果

3.1 捕集された微粒子数の計測

紙繊維ろ紙の一般的な孔径が1～7 μmでありPM2.5の捕集は難しいと考えられるため、孔径0.65 μmのPTFE製精密ろ過膜を用いて2017年3月22日と2017年5月12日の2日間各4時間捕集作業を実施した。2017年3月22日の捕集作業後の

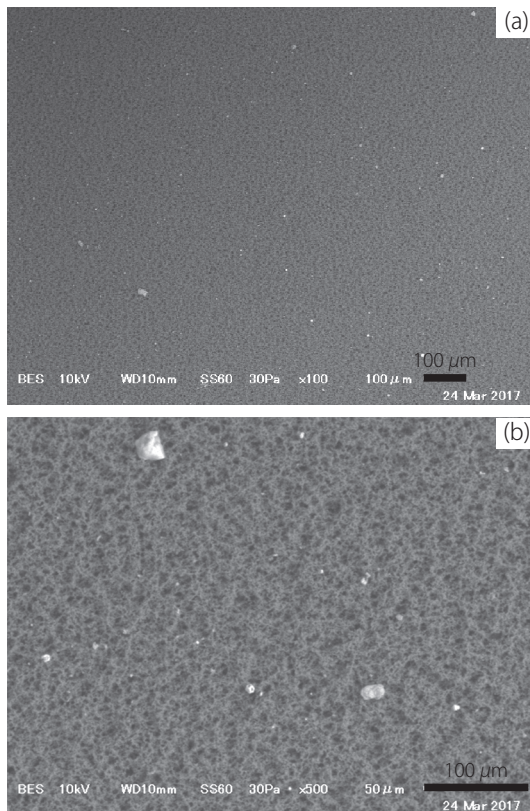


図2：4時間捕集作業後のPTFE製精密ろ過膜表面の倍率100倍(a)および倍率500倍(b)でのSEM観察画像

PTFE製精密ろ過膜のSEM観察画像として、倍率100倍の画像(画角が1.28 mm×0.95 mm)と倍率500倍の画像(画角：255 μm×190 μm)を図2に示す。

SEM観察画像から2017年3月22日実施と2017年5月12日実施の微粒子数を計測したものを表1にまとめた。倍率100倍では観察限界を5 μmとし、5～10 μmと10 μm以上を別々に、また倍率500倍では観察限界を1 μmとし、1～5 μmと5 μm以上を別々に計測した。新居浜高専に最も近い大気汚染測定局は西側に500 m離れた新居浜市久保田町1-甲605に位置しており、その大気汚染測定局で計測された2017年3月22日の1日平均濃度はPM2.5値13 μg・m⁻³、2017年5月12日の1日平均濃度はPM2.5値28 μg・m⁻³であった。これらの値は、表1に示す2017年3月22日の1～5 μm微粒子数よりも2017年5月12日の1～5 μm微粒子数が数倍多い傾向と一致した。

表1：4時間捕集した微粒子数

測定倍率	倍率500倍		倍率100倍	
大きさ	1～5 μm	5 μm以上	5～10 μm	10 μm以上
3月22日	16個	2個	17個	3個
5月12日	80個	3個	13個	13個

3.2 捕集された微粒子の元素分析

微粒子の元素分析を行う前に、比較試料として捕集作業前のPTFE製精密ろ過膜表面およびガラス繊維ろ紙表面の元素分析を行った結果を図3に示す。EDSスペクトルはSEM観察画像全体の面分析で行ったものである。図3(a)からわかるよ

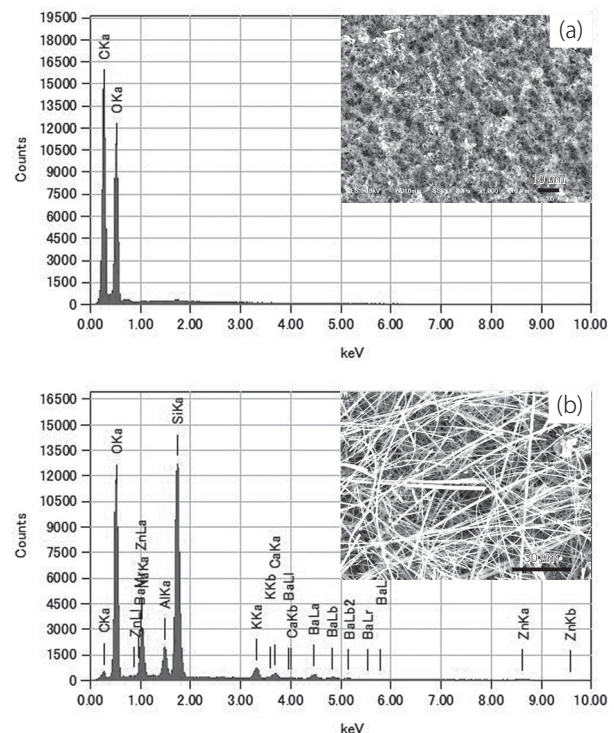


図3：PTFE製精密ろ過膜表面(a)およびガラス繊維ろ紙表面(b)のSEM観察画像およびEDSスペクトル

うにPTFE製精密ろ過膜ではC成分とO成分のみが検出され、ZAF補正法による元素の簡易定量分析(窯業協会, 1987)の結果から元素の質量%はC / 45.8とO / 54.2であった。PM2.5の捕集が可能な精密ろ過膜としてガラス繊維ろ紙もよく用いられているが、図3 (b) からわかるようにC成分とO成分以外にNa, Al, Si, K, Ca, Zn, Baも検出されることから、捕集した微粒子の元素分析には注意が必要である。本研究では、PTFE製精密ろ過膜を用いて捕集した微粒子のみについて検討を行った。

図4に本研究で考案した大気浮遊物質捕集装置にて捕集された4種類の微粒子のSEM観察画像およびEDSスペクトルをまとめた。図4 (a) は、1 μm 以下の微粒子からなる20 μm 程度の塊が観察されている。その塊の中央付近を点分析した元素の質量%はC / 18.8, O / 44.6, Mg / 1.5, Al / 7.3, Si / 14.8, Cl / 2.3, K / 2.2, Ca / 3.4, Fe / 5.2であり、Si, AlおよびFeを主成分とする砂と推測できる。C成分とO成分の質量%の一部は、PTFE製精密ろ過膜の影響があると考えられる。図4 (b) の微粒子は4 μm 程度の立方体であり、その中央付近を点分析した元素の質量%はC / 32.7, O / 11.9, Na / 23.42, Cl / 32.0であった。新居浜高専の北側1 kmには瀬戸内海があり、海水由来のNaClと推測できる。図4 (c) の微粒子は4 μm 程度で、破砕物のようなものである。その中央付近を点分析した元素の質量%はC / 17.2, O / 38.8, Mg / 0.6, Si / 1.4, S / 2.5, Cl / 0.5, Ca / 2.3, Fe / 24.6, Zn / 2.6, Sn / 1.8, Ba / 7.9であり、Zn, SnおよびBaなどの重金属を含むFeを主成分とする破砕微粒子であることから金属加工粉と推測できる。近隣地域には愛媛県東予地域の主力産業の金属・化学工業を支える金属加工企業が多く存在しており、そこが発生源となっている可能性が考えられる。図4 (d) の微粒子は球状で、その大きさは0.1 ~ 2 μm 程度と幅広い。凝集している中央付近を点分析した元素の質量%はC / 13.4, O / 35.7, Mn / 50.7であり、酸化マンガンを考えられる。酸化マンガンは乾電池やリチウムイオン電池の電極材料、フェライト、有機溶剤製造の酸化剤およびガラスの着色などとしての使用が知られている。その中で、球状のものはリチウムイオン電池の正極材料 LiMn_2O_4 があり(菅野他, 2009)、その大きさは1 μm 付近が多い。LiはEDS分析できる元素ではないため、図4 (d) の球状微粒子は LiMn_2O_4 の可能性も考えられるが、近隣地域で LiMn_2O_4 を製造している企業はなく、発生源は今のところ不明である。

3.3 火山灰と推測される微粒子の元素分析および発生源の特定

2016年10月8日未明に発生した阿蘇山の噴火では新居浜市でも降灰が観測され、自動車などへの付着が目視できた。2016年10月9日に、本研究で考案した大気浮遊物質捕集装置にて捕集した微粒子のSEM観察画像およびEDSスペクトルを図5に示す。検出元素にはNa, Mg, Al, Si, K, Ca, Feの他にS成分も含まれることから、阿蘇山の噴火に由来する火山灰の可能性が考えられる。阿蘇火山灰の火山ガラス化学組成wt%は、 SiO_2 / 70.9, TiO_2 / 0.5, Al_2O_3 / 15.7, FeO / 1.9, MnO / 0.1, MgO / 0.5, CaO / 1.6, Na_2O / 5.6, K_2O / 4.3

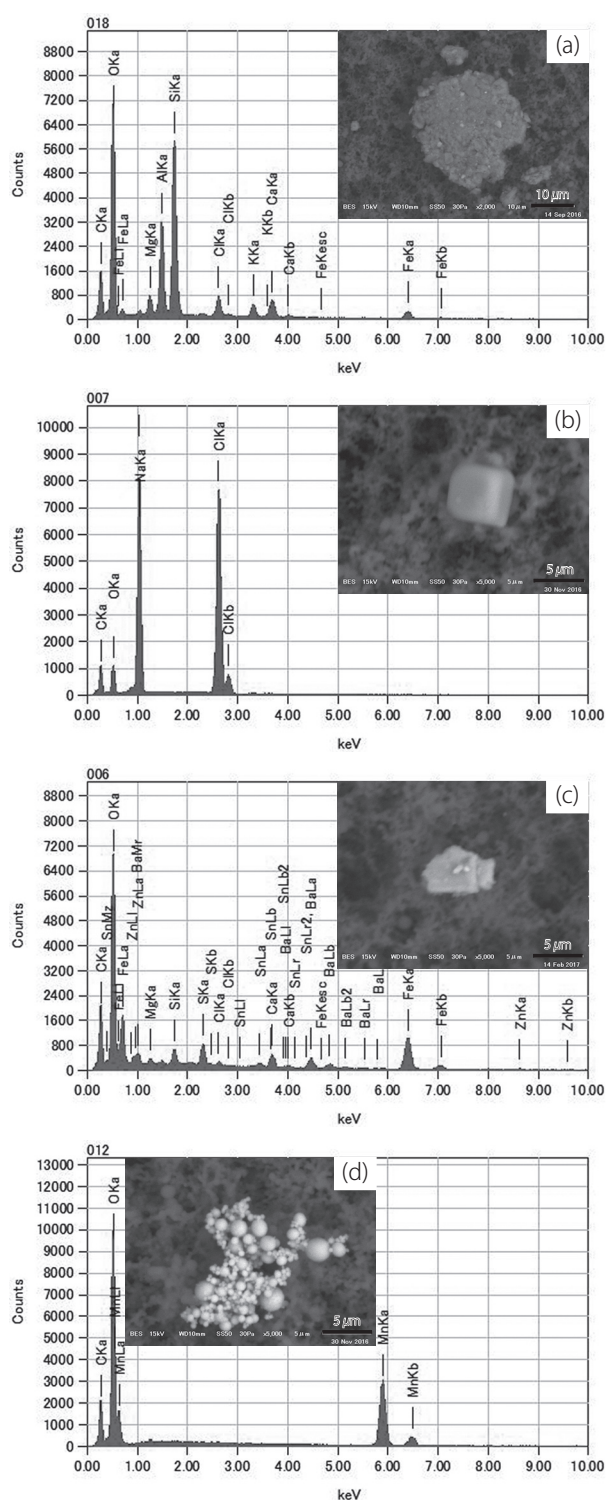


図4：PTFE製精密ろ過膜上に捕集された4種類の微粒子のSEM観察画像およびEDSスペクトル

と報告されているが(長橋他, 2014)、図5のEDSスペクトルではTiとMnが検出されていない。

図5の2016年10月9日に捕集した微粒子を、前日10月8日の阿蘇山の噴火に由来する火山灰であると特定する目的で、市販されている火山灰標本のうち現在活動中の阿蘇山、新燃岳および桜島の火山灰を入手して、同様にSEM観察およびEDS分析を行った。SEM観察画像およびEDSスペクトルを図

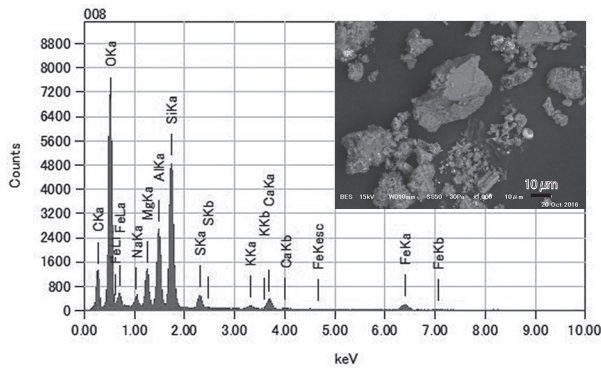


図5：2016年10月9日に捕集された前日の阿蘇山噴火に伴う降灰と推測される微粒子のSEM観察画像およびEDSスペクトル

6に、そして図5および図6に示すEDS分析から得られたZAF補正法による元素の簡易定量分析結果を表2にまとめた。図6のEDSスペクトル中で元素帰属されていない2.05 eV付近のピークは、SEM-EDS試料に導電性を持たせるための白金コートのPtKm線である。阿蘇山、新燃岳および桜島の火山灰標本の明確な違いは認められないが、2016年10月9日捕集した微粒子に検出される元素およびそれぞれの元素の質量%が阿蘇山の火山灰標本と比較的によく一致しており、このことから阿蘇山に由来するものと考えた。

本研究で考案した大気浮遊物質捕集装置を用いPTFE製精密ろ過膜上に捕集した大気浮遊物質からは砂などの微粒子は観測されたが、花粉症の原因となるスギなどの花粉類がほとんど観測されなかった。この解決策としては、PTFE製精密ろ過膜の代わりにガラス繊維ろ紙を用いると多くに花粉が捕集できるがわかった。今後は、大気浮遊物質捕集装置の改良を進め、未知の部分が多い地域、季節および天候によって大気浮遊物質にどのような差違（成分、濃度および粒度分布など）があるかについての調査を進めていく計画である。また、本研究の一部は地域向けの新居浜高専・研究シーズ発表の場で公開したが、引き続き大気浮遊物質の解析結果を地域へ情報公開していく。

4. まとめ

市販の吸引ポンプ、吸引ろ過瓶、吸引ろ過漏斗およびPTFE製精密ろ過膜などで構成した簡易的な大気浮遊物質捕集装置を考案し、捕集した微粒子の形態観察および元素分析を分析電子顕微鏡により行った。

- PTFE製精密ろ過膜上に、大気浮遊物質のうち1 μm以上の微粒子を捕集できることを示した。また、捕集された1～5 μm微粒子の個数推移は、最も近隣の大气汚染測定局で計測された1日平均PM2.5濃度推移と同じ傾向であった。
- EDS分析よりPTFE製精密ろ過膜表面から検出される元素はCとOのみであり、捕集された微粒子のEDS分析への影響が少ないことを示した。捕集された微粒子は、検出される元素およびその質量%から砂、海水由来のNaClおよび金属加工企業が発生源の金属加工粉などと推測が可能である。

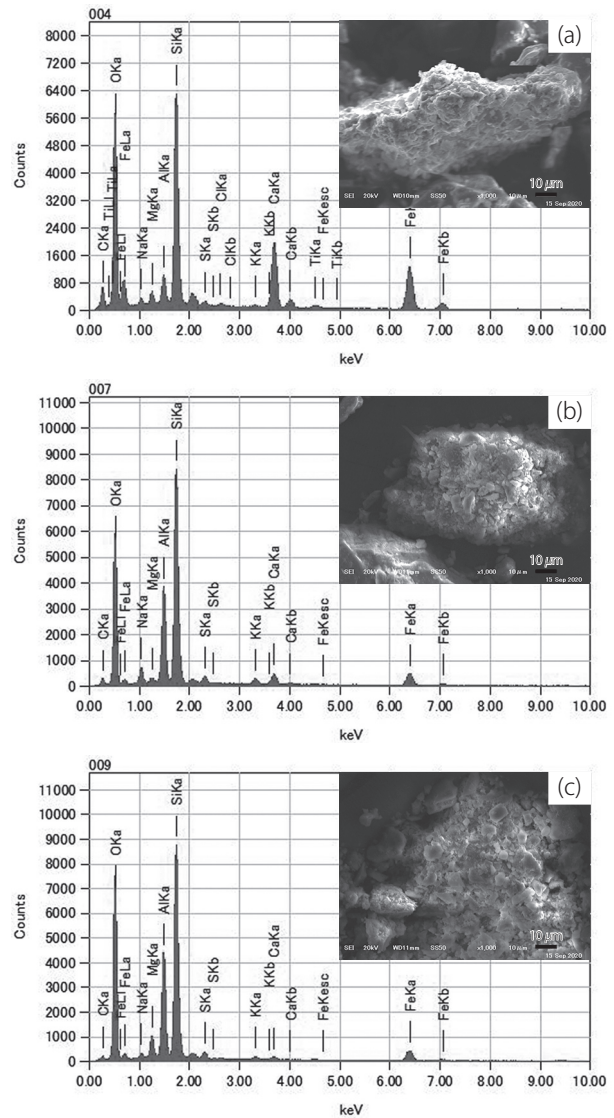


図6：阿蘇山 (a)、新燃岳 (b) および桜島 (c) の火山灰標本のSEM観察画像およびEDSスペクトル

表2：元素の簡易定量分析結果

元素	2016年10月9日捕集微粒子	質量%		
		市販の火山灰標本	阿蘇山	新燃岳
C	18.1	9.4	6.9	4.5
O	46.4	49.7	48.9	52.0
Na	1.3	0.9	2.6	0.8
Mg	3.5	1.1	0.5	2.5
Al	7.2	2.2	9.8	11.0
Si	14.2	15.0	22.6	22.8
S	1.7	0.4	1.0	1.0
Cl	—	0.2	—	—
K	0.6	0.2	0.8	0.4
Ca	2.3	7.1	1.6	0.3
Ti	—	0.4	—	—
Fe	4.7	13.3	5.4	4.8

ることを示した。

- 2016年10月8日の阿蘇山噴火の翌日に捕集された微粒子は、EDS分析より火山灰標本に検出される元素およびその質量%から阿蘇山噴火の降灰によるものと推測が可能であることを示した。

謝辞

本研究は、2016年度科学研究費(奨励研究)「大気浮遊物質の小型捕集装置の開発および電子顕微鏡による分析と地域への情報公開」により実施したものであり、厚く御礼申し上げます。

引用文献

- 門田実・石井学・植木昭博・中桐基晴・前田泉(2005). 環境中の大気汚染物質に関する研究(粒子状物質による大気汚染)第2報—浮遊粒子状物質(SPM)秤量精度の検討—. 岡山県環境保健センター年報, Vol. 29, 19-26.
- 長橋良隆・片岡香子(2014). テフラ学(第5回)—火山ガラスの主成分元素組成とテフラ層の対比—. 第四紀研究, Vol. 53, No. 5, 265-270.
- 菅野裕士・丸山剛・獨古薫・金村聖志(2009). 球状 LiMn_2O_4 を用いた焼結式多孔性電極の電気化学特性の評価. 電気化学および工業物理化学, Vol. 77, No. 4, 309-314.
- 竹内浄・井上俊明(2007). 電子プローブマイクロアナライザーを用いるテープ紙上の浮遊粒子状物質の元素分析. 分析化学, Vol. 56, No. 10, 885-889.
- 塚田進・山川雅弘・西山亨(2006). 浮遊粒子状物質の大気汚染について(1)—県下の微小粒子(PM_{2.5})濃度—. 三重保環研年報, Vol. 8, 67-73.
- 上野広行・秋山薫・石井康一郎・三好猛雄・横田久司・名古屋俊士(2011). 東京都における夏季のPM_{2.5}及び水溶性有機炭素とオキシダント濃度との関係. 大気環境学会誌, Vol. 46, No. 2, 124-130.
- 窯業協会編集委員会講座小委員会(1987). セラミックスのキャラクターゼーション技術—5.2分析電子顕微鏡(AEM)—. 社団法人窯業協会. 177-188.

(受稿：2020年10月14日 受理：2020年10月29日)