

東京における大気粉塵 PM0.1 に含まれる元素、イオン、 炭素成分を基にした発生源の解明

Elucidation of the source based on elemental, ion and carbon components in airborne particulates PM0.1 collected in Tokyo

応用化学専攻 金子 公洋

KANEKO Kimihiro

1. 緒言

大気粉塵 (Airborne Particulate Matter, APM) は大気中に浮遊する粒子のことであり、大気汚染の原因の一つである。APM は呼吸によって人体に取り込まれ、肺機能障害の原因になるなど、人体に様々な悪影響を及ぼすと考えられている。特に粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の APM である PM0.1 は体積に対する表面積の割合が大きいこと、呼吸器疾患や心肺疾患を誘発する可能性があると考えられている。また、APM を構成する成分は元素成分やイオン成分、炭素成分など様々である。そのため PM0.1 中の各成分の組成を把握し、発生源を明らかにしていくことが重要となる。そこで、本研究では 2017 年より毎月東京都心において PM0.1 を捕集し、元素濃度、イオン濃度及び炭素濃度を、それぞれ Inductively Coupled Plasma (ICP)-Optical Emission Spectrometer (OES) と ICP-Mass Spectrometer (ICP-MS)、イオンクロマトグラフ及び熱光学炭素分析計を用いてモニタリングした。そして、得られた元素濃度、イオン濃度及び炭素成分から発生源を解明することを目的とした。

2. 実験

東京都文京区の中央大学理工学部 6 号館屋上 (地上約 45 m) において、ナノサンプラーを用いて APM を粒径別 (<0.1 , $0.5\text{--}1.0$, $1.0\text{--}2.5$, $2.5\text{--}10$ 及び $>10 \mu\text{m}$) に捕集した。フィルターには直径 55 mm の PTFE フィルター又は石英繊維製フィルターを用いた。サンプリングは 17 日間の捕集を 1 ヶ月分として、2017 年 6 月～2019 年 7 月に行った。捕集後のフィルターを 2 分の 1 に切りテフロン製のベッセルに入れ、HF 3 mL, HNO₃ 21 mL, H₂O₂ 1 mL を加え、マイクロ波分解装置を用いて酸分解を行った。この溶液に含

まれる Na, Mg, Al, K, Ca 及び Fe を、ICP-OES を用いて測定し、Li, Be, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Sn, Ba 及び Pb を、ICP-MS を用いて測定した。残りのフィルターの 4 分の 1 は超純水で超音波抽出して、フィルターでろ過したのち、NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻ 及び SO₄²⁻ を、イオンクロマトグラフを用いて測定した。また、残りの 4 分の 1 のフィルターは Organic Carbon (OC) 及び Elemental Carbon (EC) を、熱光学炭素分析計を用いて測定した。

さらに、APM が自然起源または人為起源であるかを評価するために、得られた各元素濃度と地殻の元素濃度の割合 (Enrichment Factor, EF) を算出した。PM0.1 中の各元素に対し、EF の傾向によってクラスター分析を行うことで、24 元素を分類して発生源を推定した。

また、コロジオン膜付きの Cu のグリッドに捕集した PM0.1 中の一粒子の形状と組成を、STEM-EDX を用いて測定した。

3. 結果及び考察

3-1. PM0.1 に含まれる各成分濃度の測定結果

PM0.1 の平均元素濃度及び EF の結果を図 1 に示す。元素濃度に関して、PM0.1 では Ca, Al, Fe, K, Na, Mg の順に高い濃度を示した。さらに

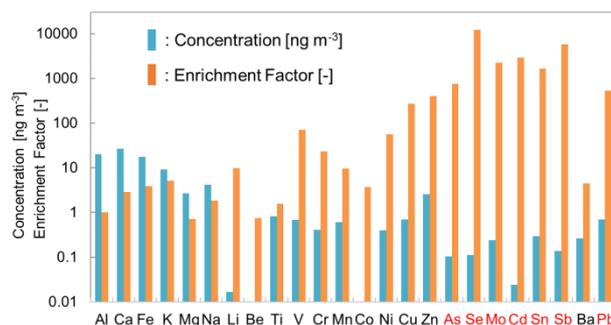


図 1. PM0.1 中の各元素濃度及び EF

PM0.1に含まれる各元素のEFはSe, Sb, Cd, Mo, Sn, Asの順に高い値を示し、揮発性元素がPM0.1に凝縮して存在していることが考えられた。また、V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb及びPbは、EFが10より大きい値を示し、人為起源に由来する元素であることが考えられた。イオン濃度に関しては、PM0.1及び0.5–1.0 μm のAPMで NH_4^+ 及び SO_4^{2-} が高い濃度を示した。したがって、1.0 μm 以下のAPMには $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が多く存在していると推測された。炭素濃度に関して、PM0.1に含まれるOCとECの存在比は2:1であった。

2018年9月に捕集したPM0.1の粉塵量に対する元素、イオン、炭素成分の割合を図2に示す。図2より、イオン成分(NH_4^+ , Cl^- , HNO_3 及び SO_4^{2-})が37%、炭素成分(OC, EC)が41%を占めることがわかった。これより、イオン成分と炭素成分がPM0.1の3分の2を占める結果となった。2019年6,7月においても、ほぼ同じ結果が得られた。図中のunknown成分は、酸素とケイ素であると考えられる。

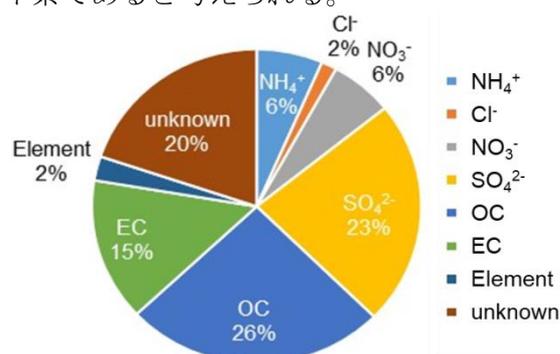


図2. PM0.1の化学成分

3-2. クラスタ分析による発生源の推定

PM0.1中の24元素のEFについてクラスタ分析を行ったところ、グループA (Na, Mg, Al, Ca, Fe, Li, Ti, Mn, Co及びBa)、グループB (V, Cr及びNi)、グループC (Be, K, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb及びPb)の3つのグループに分類することができた。推定された発生源を図3に示す。グループAの発生源についてはEFの値が低い元素が含まれ、自然起源の土壌粒子や海塩

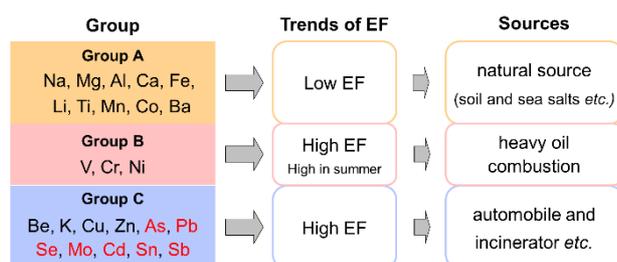


図3. クラスタ分析による発生源の推定

粒子などが推定された。グループBについては重油燃焼が推定された。グループCについてはEFの値が高い揮発性元素が含まれ、発生源として自動車起源、廃棄物の燃焼起源が推定された。

3-3. STEM-EDXによる一粒子の観察

PM0.1の中の一粒子を観察した、STEM像を図4に示す。PM0.1の粒子の形状については、鎖状に連なった固体状の粒子と、ソフトな粒子の2種類の粒子を観察することができた。これらの粒子に対してSTEM-EDX測定を行ったところ、赤線で囲った粒子については、Cは見られたが、Sは見られず、その形状からディーゼル排ガス粒子であると考えられた。また、緑色で囲った粒子に関しては、Sは見られたが、Cは見られなかったため、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粒子であると考えられた。

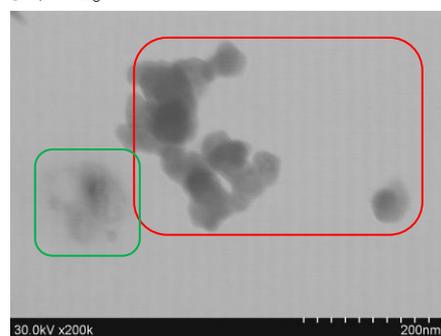


図4. PM0.1のSTEM像

4. 結論

PM0.1の化学組成について、3分の1が炭素成分であり、3分の1が塩であり、残りが酸素、ケイ素及びICP-OESとICP-MSで測定した元素成分であることがわかった。PM0.1の発生源は主にディーゼル排ガス粒子と、 NH_3 ガス及び SO_2 ガスから生成される $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (二次粒子)であることがわかった。

引用文献

- (1) Kuwayama, T.; Ruehl, R. C.; Kleeman, J. M. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 13957–13966.

対外発表

- 1) 金子公洋, 池田智洋, 古田直紀: プラズマ分光分析研究会 2018 筑波セミナー, 2018, 茨城, ポスター発表.
- 2) 金子公洋, 池田智洋, 古田直紀: 日本分析化学会第67年会, 2018, 仙台, 口頭発表.
- 3) Kimihiro Kaneko, Tomohiro Ikeda, Naoki Furuta: 2020 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, 2020, Tucson, USA, Poster.