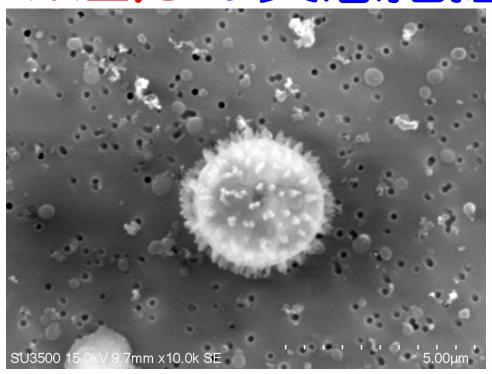


# 走査型電子顕微鏡を用いた PM2.5の実態把握



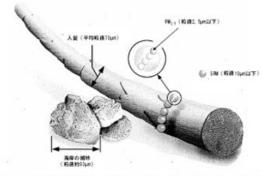
調查研究部

石割 隼人

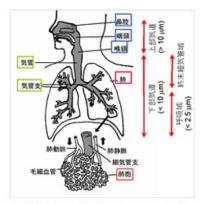
#### PM2.5とは

#### 1. 微小粒子状物質 (PM2.5) とは

- •大気中に浮遊している2.5µm(1µmは1mmの千分の1)以下の小さな粒子のことで、従来から環境基準を定めて対策を進めてきた浮遊粒子状物質(SPM:10µm以下の粒子)よりも小さな粒子です。
- PM2.5は非常に小さいため(髪の毛の太さの1/30程度)、肺の奥深くまで入りやすく、呼吸器系への影響に加え、循環器系への影響が心配されています。



PMの大きさ(人髪や海岸細砂)との比較(概念図) (出典: USEPA資料)



人の呼吸器と粒子の沈着領域(概念図) (出典:国立環境研究所)

#### PM2.5とは

環境基準(平成21年9月9日環境省告示第33号)

項目

環境上の条件

微小粒子状物質 (PM2.5) 1年平均値が15μg/m<sup>3</sup>以下であり、かつ、1日平均値が35μg/m<sup>3</sup>以下であること。





#### 質量濃度のみ!?

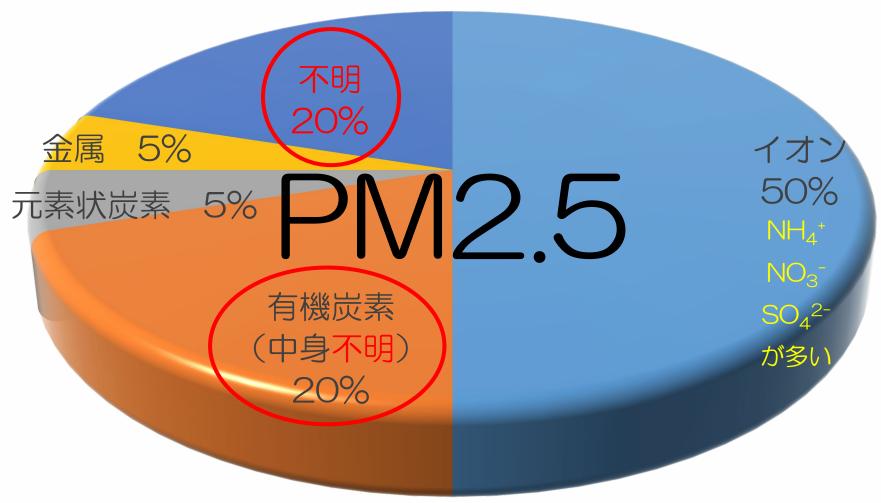
効果的なPM2.5対策を推進するため

2011年に「微小粒子状物質 (PM2.5) の成分分析ガイドライン」 2012年に「大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル」 を策定(環境省)

↓ (分析結果を用いてシミュレーション)

発生源の種類と地域を(間接的に)推定!

## PM2.5の成分分析



不明分が多く残されている

(良くも悪くも) 単純化された全体像しかわからない

#### 敵を知り、己を知れば百戦危うからず

我々は粒子を相手にしている! 相手のことをよく知らなければ!



あまり情報がないなぁ…

#### PM2.5の発生源対策

質量濃度と一部の成分分析だけでは 有効な削減対策につながらない!?

一粒一粒観察・分析して集計すれば 発生源の種類と割合が見えてくるのでは? 現状に即した削減対策を提案できるかも!?

神奈川県環境科学センターには アスベスト対策のための 走査型電子顕微鏡(SEM)と エネルギー分散型X線分析装置(EDX)

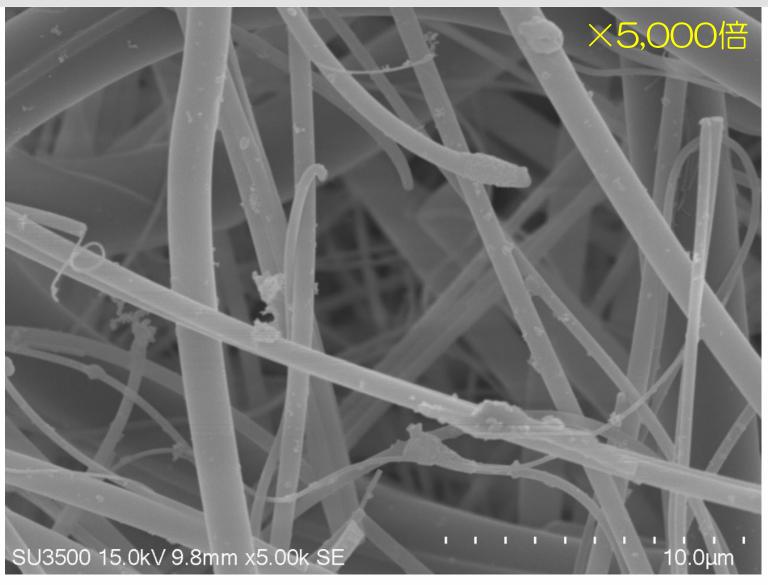
があるじゃない!?

## SEM&EDX



SEMで高倍率観察&EDXで元素分析

#### PM2.5採取済み石英ろ紙の表面SEM像



石英ろ紙の表面はスカスカ

#### SEM観察用PM2.5サンプリング

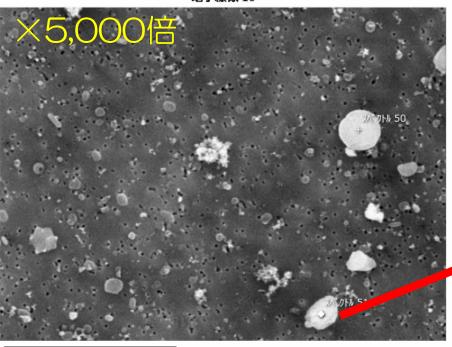


採取用ろ紙 (ポリカーボネート製:**φ** O.2 μm)

サンプリング(当C2Fベランダ) 5 L/minで24h(10:00-10:00)

#### 観察・分析のイメージ

電子線像 16



#### (測定原理上水素~ベリリウムは検出されない)

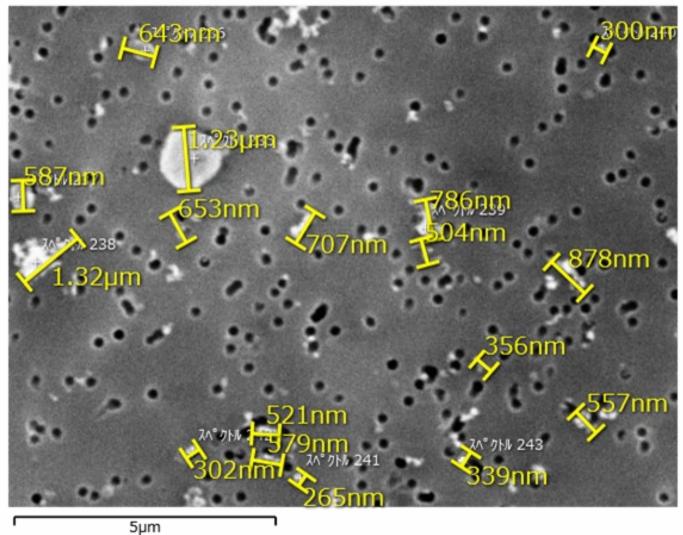


10µm

SEMで高倍率観察 & EDXで元素分析 それぞれの粒子の正体がわかる!?

## 観察・分析のイメージ

**電子線像** 15

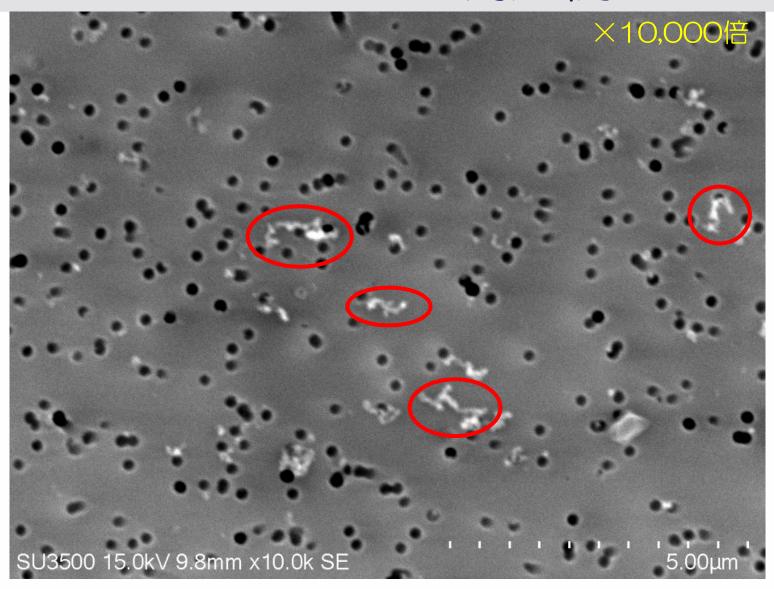


Kanagawa Prefer PM2.5粒子のSEM観察例(×10,000倍)

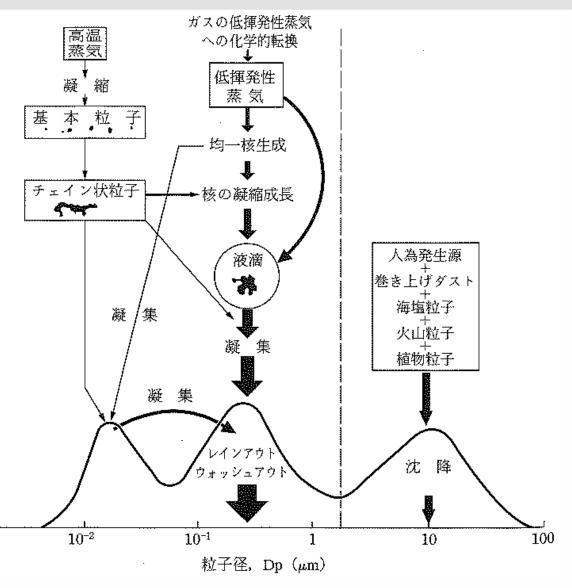
## 観察・分析のイメージ

| 倍率              | ×10.0        | k            |
|-----------------|--------------|--------------|
| 計数対象粒子          | 0.2~4.0      | μm           |
|                 |              |              |
| 画面上の5 µmスケールの長さ | 13. 55       | cm           |
| 画面上の視野の長さ(縦)    | 25. 85       | ст           |
| 画面上の視野の長さ(横)    | 34. 50       | cm           |
| 画面上の1 µmの長さ     | 2.71         | ст           |
| 視野範囲の長さ(縦)      | 9. 538745387 | μm           |
| 視野範囲の長さ(横)      | 12. 73062731 | μm           |
| 視野範囲の面積         | 121. 4342125 | μm2          |
| 視野範囲の面積         | 0.000121434  | mm2          |
| フィルターの有効面積      | 1193. 985    | mm2          |
| 吸引空気量           | 7200000      | mL           |
|                 |              |              |
| 要求される定量下限値      | 0.1          | 個/mL         |
|                 |              |              |
| 視野計測数 (n)       | 100          | 1日25視野くらいが限界 |
| n視野観察時の検出下限値    | 0. 013656057 | 個/mL         |
| n視野観察時の定量下限値    | 0. 045520189 |              |

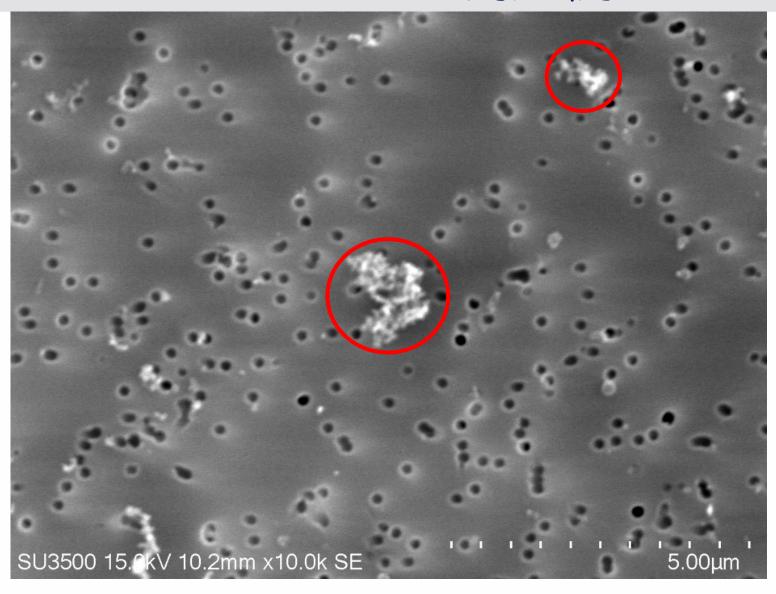
#### 分析条件等

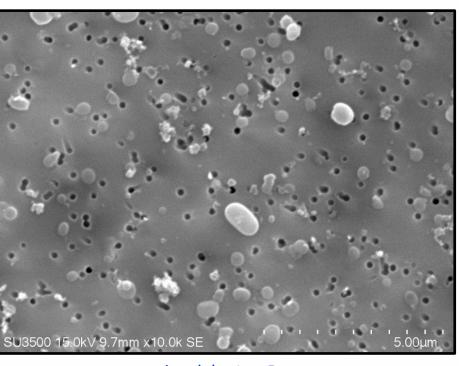


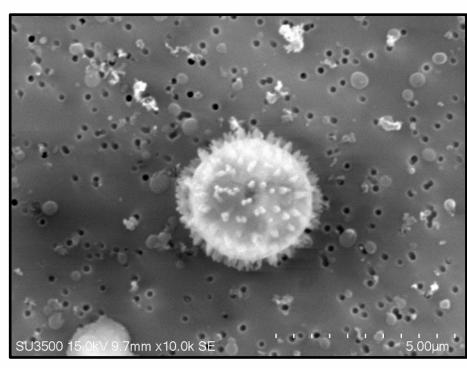
#### チェイン状粒子とは?



本気エアロゾル粒子の主な発生過程と除去のメカニズム







細菌!?

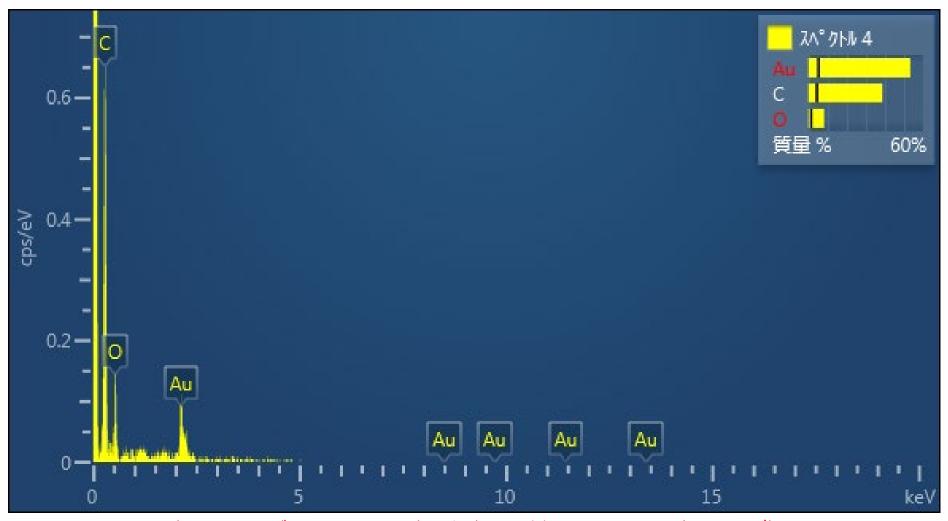
真菌!?

(×10,000倍)

7割が水分であることに注意が必要!?

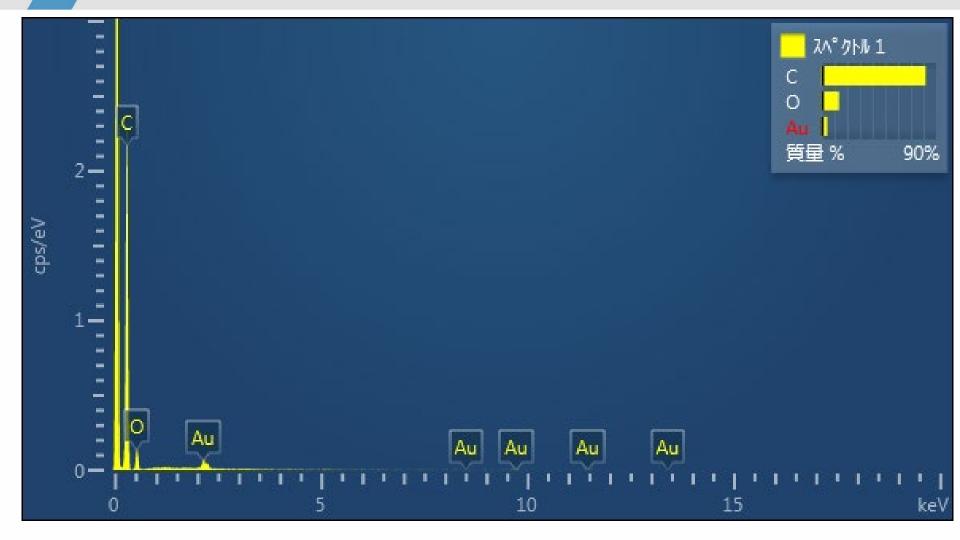
Kanagawa Prefectural Government

水分はどう扱うべきか…



(バックグラウンド(ろ紙)も拾っているだろうが)

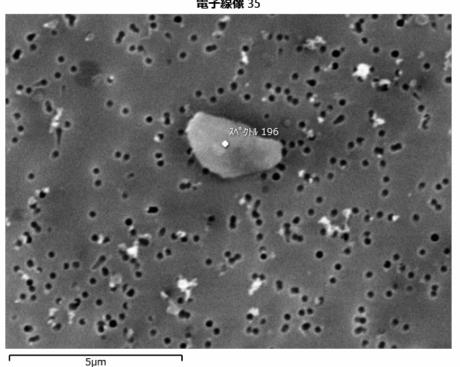
☆炭素で酸素のみしか検出されない(酸素が多い)

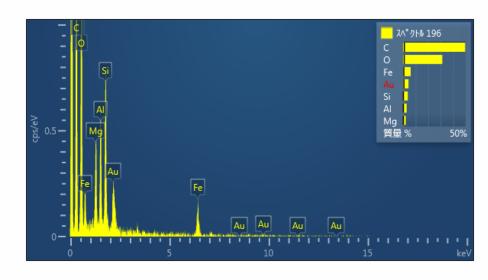


ブランク(金蒸着を2回したろ紙)

(のが小さい)

電子線像 35

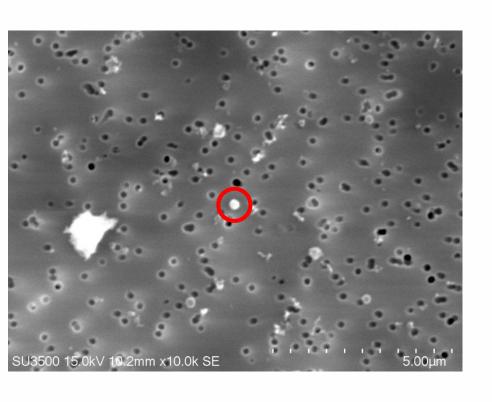


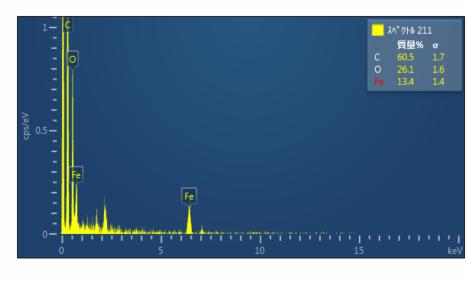


鉱物系粒子(ケイ酸塩鉱物?) (×10,000倍)

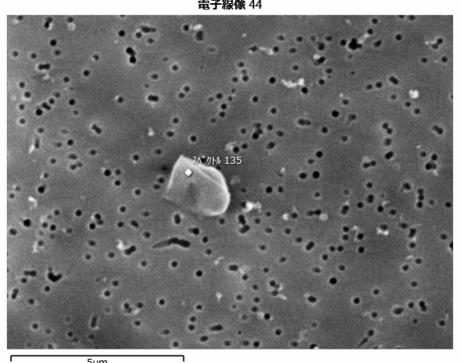
Kanagawa Prefectural Government

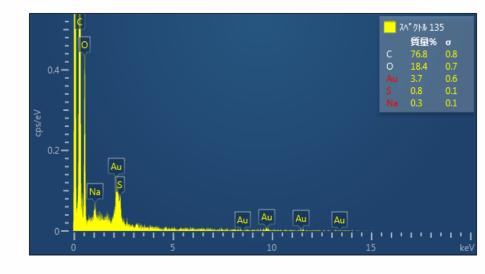
Si測るの大事!?



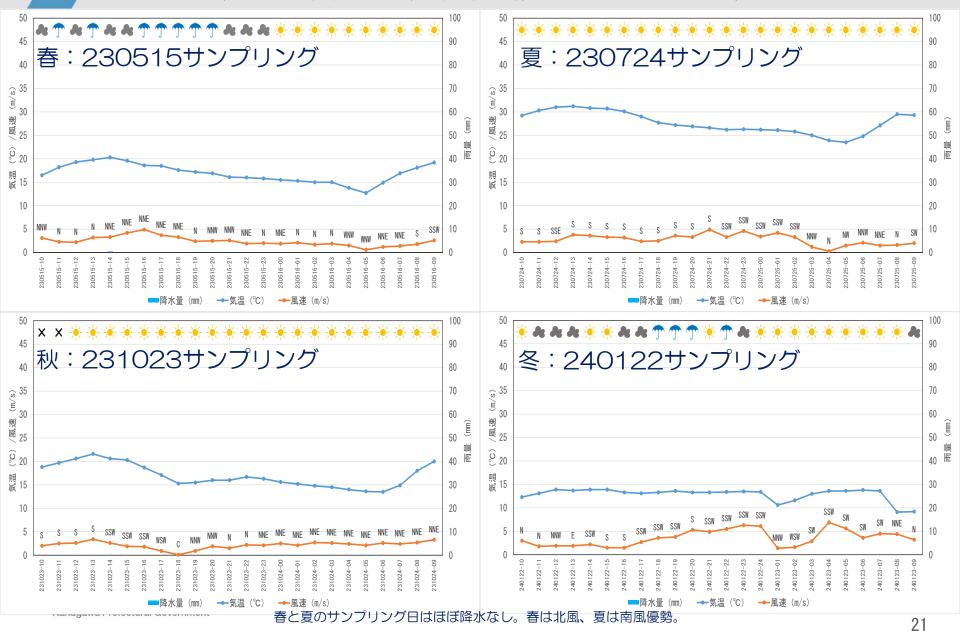


電子線像 44





#### PM2.5試料採取時の気象条件 (成分分析期間(春夏秋冬)に合わせて実施)



## データ集計のイメージ

#### 230515サンプリング

| 4H HIZ N | 粒子01   |                                       | 粒子02    |        | 粒子03 |         |         | 粒子04 |         |        | 粒子05 |         |        |      |         |
|----------|--------|---------------------------------------|---------|--------|------|---------|---------|------|---------|--------|------|---------|--------|------|---------|
| 視野No.    | 球径(µm) | k径 (μm) 種類 その他の内容等 球径 (μm) 種類 その他の内容等 |         | 球径(μm) | 種類   | その他の内容等 | 球径 (µm) | 種類   | その他の内容等 | 球径(μm) | 種類   | その他の内容等 |        |      |         |
| 1        | 1.88   | Si系                                   |         | 1.7    | Si系  |         | 0.436   | チェイン |         | 0.403  | 微生物  |         | 0.484  | チェイン |         |
| 2        | 0. 989 | Si系                                   |         | 0.823  | Si系  |         | 0.454   | 微生物  |         | 0.63   | 不明   |         | 0.484  | 不明   |         |
| 3        | 1.21   | Fe系                                   |         | 0.812  | 微生物  |         | 0.64    | 不明   |         | 0.469  | 不明   |         | 0.548  | チェイン |         |
| 4        | 2.68   | Si系                                   |         | 0.812  | Si系  |         | 0. 268  | 微生物  |         | 0.314  | 微生物  |         | 0.675  | チェイン |         |
| 5        | 2.83   | Si系                                   |         | 0.753  | 不明   |         | 0.564   | チェイン |         | 0.467  | 不明   |         | 0. 299 | 微生物  |         |
| 6        | 2.73   | 不明                                    |         | 0.534  | 微生物  |         | 0.48    | 微生物  |         | 0. 268 | 微生物  |         | 0. 268 | 微生物  |         |
| 7        | 0.466  | 微生物                                   |         | 1. 36  | 凝集粒子 |         | 1.86    | 凝集粒子 |         | 0.553  | 不明   |         | 0.438  | チェイン |         |
| 8        | 0.778  | Fe系                                   |         | 0.804  | Si系  |         | 0.832   | チェイン |         | 0.312  | Fe系  |         | 0.476  | 不明   |         |
| 9        | 2.78   | Si系                                   |         | 0.434  | その他  | Na      | 0.312   | 微生物  |         | 0.683  | その他  | Na      | 1.02   | チェイン |         |
| 10       | 0.732  | Si系                                   |         | 0.565  | 凝集粒子 |         | 0.398   | 微生物  |         | 0.31   | 微生物  |         |        |      |         |
| 11       | 3. 24  | Si系                                   |         | 0.594  | 凝集粒子 |         | 0.49    | チェイン |         | 0.391  | チェイン |         | 0.519  | チェイン |         |
| 12       | 1.66   | Si系                                   |         | 0.339  | 微生物  |         | 0.377   | 微生物  |         | 0.426  | チェイン |         | 0.863  | チェイン |         |
| 13       | 0.952  | Si系                                   |         | 0.9    | チェイン |         | 0.816   | チェイン |         | 0.547  | チェイン |         | 0.542  | 凝集粒子 |         |
| 14       | 0.531  | 微生物                                   |         | 0.404  | 微生物  |         | 0.407   | 微生物  |         | 0.4    | 不明   |         | 1.65   | チェイン |         |
| 15       | 2.77   | S系                                    |         | 2.51   | Si系  |         | 1.65    | S系   | £酸カルシウ♪ | 3.08   | S系   | t酸カルシウム | 1.47   | S系   | £酸カルシウ⊿ |
| 16       | 3. 32  | Si系                                   |         | 1.13   | S系   | n酸カルシウム | 0.409   | Si系  |         | 0. 575 | チェイン |         | 0. 247 | 微生物  |         |
| 17       | 0.666  | その他                                   | Na      | 0.372  | 微生物  |         | 0.624   | 凝集粒子 |         | 0.76   | チェイン |         | 1.09   | チェイン |         |
| 18       | 1.56   | Si系                                   |         | 0.781  | 凝集粒子 |         | 0.519   | チェイン |         | 0.674  | チェイン |         | 0.362  | 微生物  |         |
| 19       | 1.43   | Si系                                   |         | 1.06   | 凝集粒子 |         | 0.701   | S系   | Na, Ca  | 0.496  | その他  | Na      | 0.554  | 不明   |         |
| 20       | 0.455  | S系                                    | 抗酸ナトリウム | 1.03   | チェイン |         | 0.612   | S系   | £酸ナトリウ♪ | 0.819  | その他  | Na      | 0.509  | Si系  |         |
| 21       | 1.03   | 凝集粒子                                  |         | 1.54   | S系   | n酸カルシウム | 0.518   | 微生物  |         | 0.468  | チェイン |         | 0.531  | その他  | Na      |
| 22       | 0.507  | チェイン                                  |         | 0.489  | チェイン |         | 0.441   | チェイン |         | 0.668  | 凝集粒子 |         | 0. 434 | Fe系  |         |
| 23       | 0.688  | チェイン                                  |         | 0.612  | チェイン |         | 0.477   | チェイン |         | 0. 299 | Fe系  |         | 0.359  | Fe系  |         |
| 24       | 0.568  | 微生物                                   |         | 0.502  | 微生物  |         | 0.408   | 微生物  |         | 0.473  | 不明   |         | 0.361  | その他  | Na      |
| 25       | 1.16   | Si系                                   |         | 0.709  | Fe系  |         | 0.863   | Fe系  |         | 0.691  | その他  | Na      | 0.99   | チェイン |         |

ほとんどが微生物、チェイン状粒子、Si系粒子、その他は、Ti系粒子等

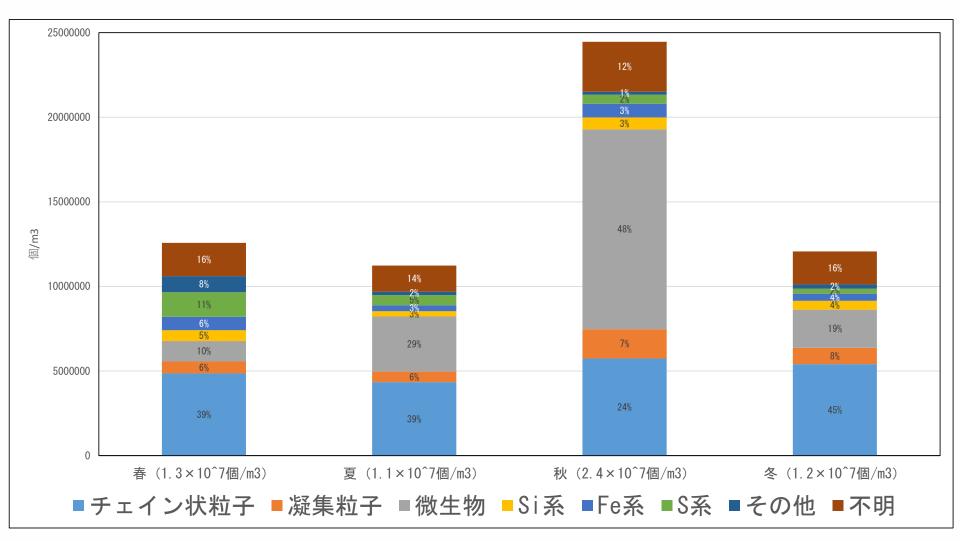
(燃焼由来) (鉱物?)

## データ集計

|         |                   |          |         |         |          | _      |        | i       |        |         |
|---------|-------------------|----------|---------|---------|----------|--------|--------|---------|--------|---------|
| サンプリング日 |                   | A11      | チェイン    | 凝集粒子    | 微生物      | Si系    | Fe系    | S系      | その他    | 不明      |
| 230515  | 粒子数               | 922      | 356     | 52      | 88       | 47     | 58     | 106     | 70     | 144     |
|         | 平均径(μm)           | 0.58     | 0.58    | 0.80    | 0.42     | 1. 27  | 0.46   | 0.64    | 0.44   | 0.42    |
|         | 標準誤差              | 0.01     | 0.01    | 0.05    | 0.02     | 0. 12  | 0.05   | 0.05    | 0.02   | 0.02    |
|         | 割合 (%)            | 100      | 38.61   | 5. 64   | 9.54     | 5. 10  | 6. 29  | 11.50   | 7. 59  | 15. 62  |
|         | PM2.5粒子濃度 (個/ml)  | 12. 59   | 4.86    | 0.71    | 1.20     | 0.64   | 0.79   | 1. 45   | 0.96   | 1. 97   |
|         | 参考PM2.5粒子濃度(個/m3) | 12590906 | 4861565 | 710116  | 1201735  | 641836 | 792053 | 1447545 | 955926 | 1966476 |
|         | 粒子数               | 823      | 318     | 46      | 238      | 23     | 26     | 44      | 15     | 113     |
| 230724  | 平均径               | 0.51     | 0.49    | 0.87    | 0.41     | 0.69   | 0.41   | 0.86    | 0.81   | 0.46    |
|         | 標準誤差              | 0.01     | 0.01    | 0.07    | 0.01     | 0.11   | 0.04   | 0.10    | 0.14   | 0.02    |
|         | 割合                | 100      | 38. 64  | 5. 59   | 28. 92   | 2.79   | 3. 16  | 5. 35   | 1.82   | 13. 73  |
|         | PM2.5粒子濃度 (個/ml)  | 11. 24   | 4. 34   | 0.63    | 3. 25    | 0.31   | 0.36   | 0.60    | 0. 20  | 1.54    |
|         | 参考PM2.5粒子濃度(個/m3) | 11238954 | 4342634 | 628180  | 3250147  | 314090 | 355058 | 600868  | 204841 | 1543137 |
|         | 粒子数               | 1791     | 421     | 126     | 865      | 52     | 59     | 39      | 13     | 216     |
|         | 平均径               | 0.51     | 0.55    | 0.89    | 0.40     | 0.72   | 0.66   | 0. 78   | 0. 53  | 0.50    |
| 001000  | 標準誤差              | 0.01     | 0.01    | 0.04    | 0.01     | 0.08   | 0.08   | 0.10    | 0.07   | 0.02    |
| 231023  | 割合                | 100      | 23. 51  | 7.04    | 48.30    | 2.90   | 3. 29  | 2. 18   | 0.73   | 12.06   |
|         | PM2.5粒子濃度 (個/m1)  | 24. 46   | 5. 75   | 1.72    | 11.81    | 0.71   | 0.81   | 0. 53   | 0. 18  | 2.95    |
|         | 参考PM2.5粒子濃度(個/m3) | 24458040 | 5749210 | 1720666 | 11812510 | 710116 | 805709 | 532587  | 177529 | 2949713 |
| 240122  | 粒子数               | 884      | 396     | 71      | 165      | 38     | 31     | 22      | 18     | 143     |
|         | 平均径               | 0.55     | 0. 57   | 0.83    | 0.38     | 0.72   | 0.46   | 1.09    | 0.52   | 0.47    |
|         | 標準誤差              | 0.01     | 0.01    | 0.05    | 0.02     | 0.11   | 0.04   | 0. 15   | 0.07   | 0.02    |
|         | 割合                | 100      | 44.80   | 8.03    | 18.67    | 4. 30  | 3. 51  | 2.49    | 2.04   | 16. 18  |
|         | PM2.5粒子濃度 (個/ml)  | 12.07    | 5. 41   | 0.97    | 2. 25    | 0.52   | 0.42   | 0.30    | 0.25   | 1.95    |
|         | 参考PM2.5粒子濃度(個/m3) | 12071975 | 5407808 | 969582  | 2253253  | 518931 | 423339 | 300434  | 245809 | 1952820 |

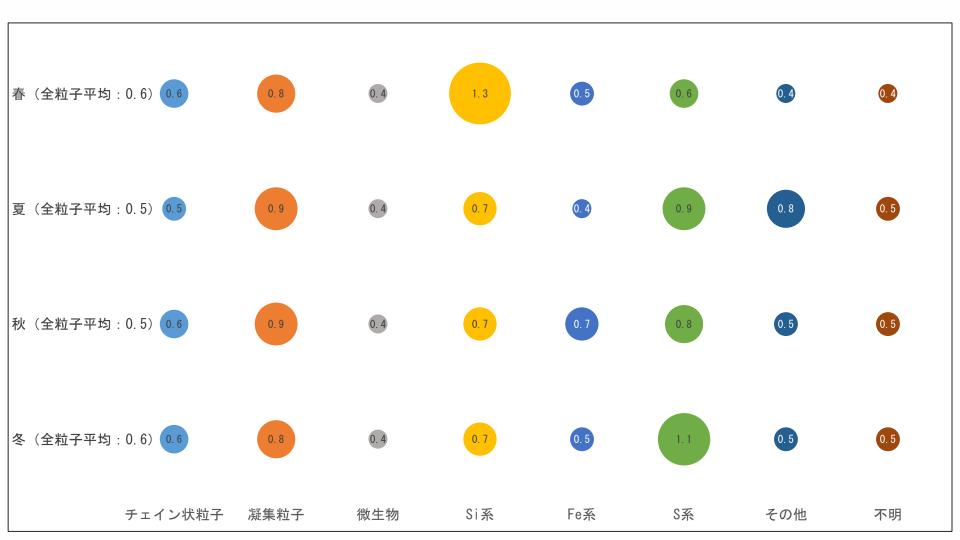
春と夏と冬で計数対象粒子数はほぼ変わらず。 秋は計数対象粒子数は春、夏および冬のほぼ倍。

### データ集計



PM2.5粒子の種類別(数)割合(%)

#### データ集計



PM2.5粒子の種類別平均粒径(µm)

#### まとめ

- 100視野中(ろ紙全体の約1/100,000) に粒子が1,000個存在すると 換算濃度:約14,000,000個/m3 平均粒子径(長):0.5~0.6 μm 14,000,000×14.4 ÷ 200,000,000個/day 吸い込んでる!?
  (成人の呼吸量:14,400 L (14.4 m3)/day)
- ・春、夏、秋および冬で平均粒径ほぼ変わらず。
- 大半がサブミクロン粒子!?
- チェイン状粒子の数は春、夏、秋および冬でほぼ同じ。粒径もほぼ変わらず。
- ・凝集粒子の割合は春、夏、秋および冬でほぼ同じ。粒径もほぼ変わらず。
- ・微生物の濃度・割合は各季節間で変動が大きい。種構成が気になるところ… (次世代シーケンサーや定量PCRでざっくり分かるか?)。粒径は変わらず。
- ・微生物が思いの外多い

都市部の大気中微生物濃度が多いという知見があるが、人間活動に伴うもの? 規制は難しい?(基準を厳しくしても対応できない?)

先行研究によると、蛍光顕微鏡分析による総細菌量推定は10<sup>3</sup>~10<sup>7</sup>細胞/m3/定量PCRによる総細菌量推定は10~10<sup>6</sup>細胞/m3

#### まとめ

• 焼却に伴うチェイン状粒子が多い

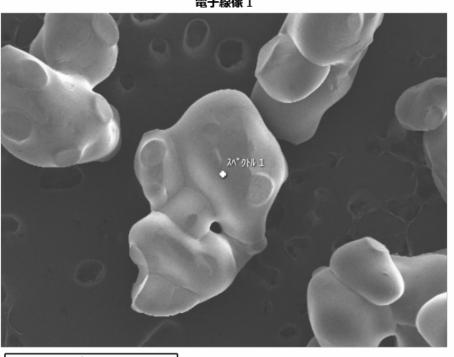
人間はもの燃やしすぎ? 火力発電、ゴミ焼却・野焼き、自動車・船・飛行機等の内燃機関、ボイラー、ガスコンロ、ガス給湯器、etc.… もっと減らせないか?

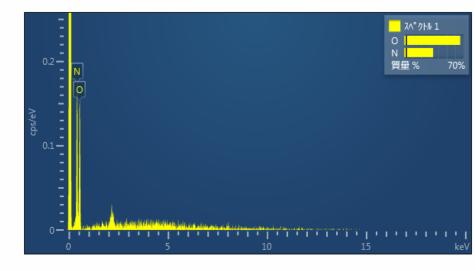


#### 燃やす量自体を減らすか、チェイン状粒子を環境中に排出させない工夫が必要!

- ・S系粒子(≒硫酸塩)は季節によって<mark>陽イオン</mark>が異なる?春はほぼ硫酸ナトリウムだが、夏は硫酸カリウムも認められ、秋と冬については硫酸カルシウムが支配的(冬は硫酸亜鉛が含まれていたことも)。
- ・窒素化合物(アンモニウム塩、硝酸塩等)が見当たらない 粒子がさらに小さいか、サンプリング中に潮解している? 他の粒子に吸着しているのかも?

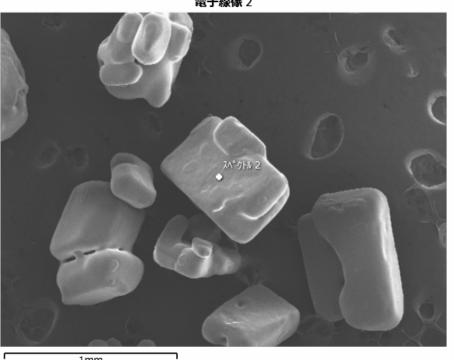
電子線像1

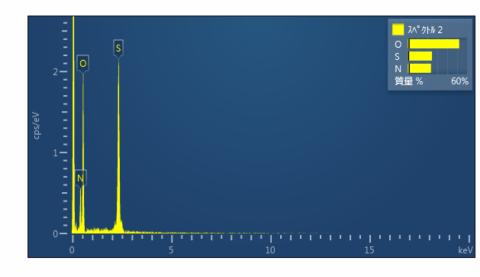




1mm

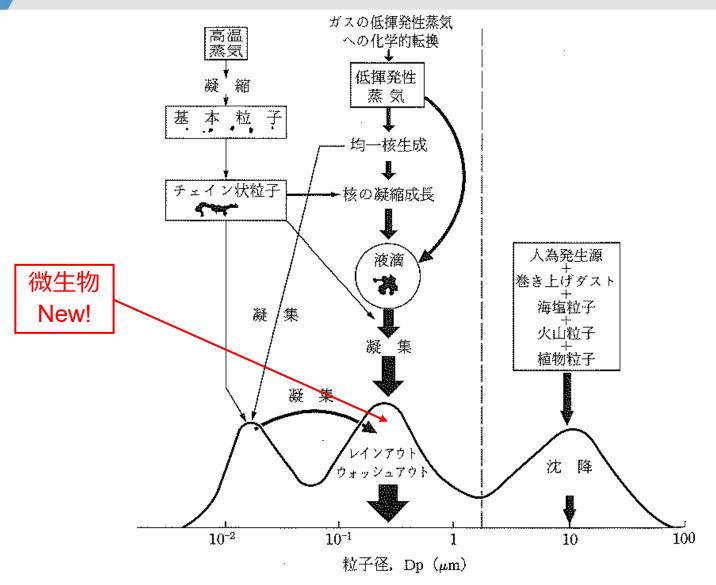
電子線像2





1mm

#### チェイン状粒子とは?



大気エアロゾル粒子の主な発生過程と除去のメカニズム

#### 固定発生源とSPM=PM2.5

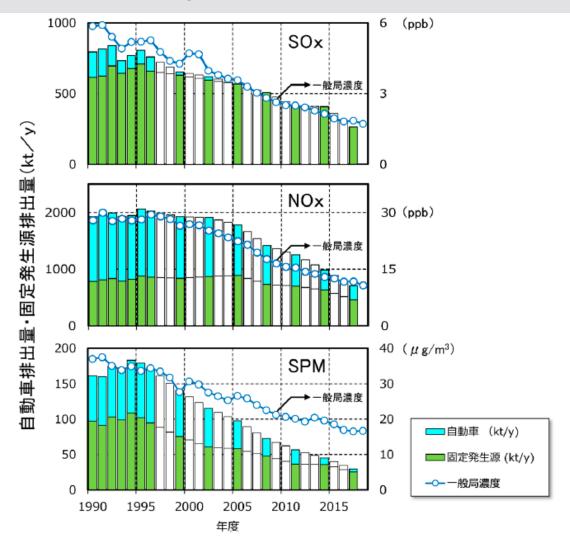


図42 全国の固定発生源と移動発生源の大気汚染物質排出量と SO<sub>2</sub>、NOx、SPM の全国平均濃度の経年変化 (作成: 小林伸治、伊藤晃佳)

若松伸司:大気環境 むかし・いま 一第2 講 大気環境常時監視データの活用に向けて一,大気環境学会誌,58,A153-A180(2023) 31

#### 成果発表

#### ★学会発表

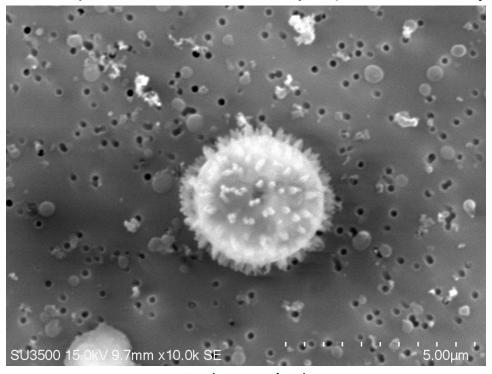
- 第61回大気環境学会年会(令和2年9月(誌上開催))PM2.5中の微生物を走査型電子顕微鏡で観察してみた
- 第64回大気環境学会年会(令和5年9月)走査型電子顕微鏡を用いたPM2.5の実態把握
- 第65回大気環境学会年会(令和6年9月)走査型電子顕微鏡を用いたPM2.5の季節変動観察
- ・第66回大気環境学会年会(令和7年9月) シルバーメンブレンフィルターを用いたPM2.5の詳細元素分析 ~チェイン状粒子と微生物類を主役に据えて~

#### ★その他の発表

・第51回環境保全・公害防止研究発表会(令和6年11月) 走査型電子顕微鏡を用いたPM2.5の実態把握



# 炭素および酸素に着目した PM2.5粒子の詳細元素分析



調查研究部

○石割 隼人・菊池 麻希子・小野寺 薫平

#### ご清聴ありがとうございました!

## ぜひご意見等お願いします!

$$m(\underline{})m$$