Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-06-21

SEM-EDSを用いた神戸市東部におけるエアロゾルの個別粒子分析

向井，将平
大串，健一

(Citation)
神戸大学大学院人間発達環境学研究科研究紀要,6(1):47-52

(Issue Date)
2012-09

(Resource Type)
departmental bulletin paper

(Version)
Version of Record

(JaLCDOI)
https://doi.org/10.24546/81004270

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/81004270

KOBE UNIVERSITY

神戸大学大学院人間発達環境学研究科 研究紀要 第6巻 第1号 2012
Bulletin of Graduate School of Human Development and Environment, Kobe University, Vol.6 No.1 2012

研究論文

SEM-EDSを用いた神戸市東部におけるエアロゾルの個別粒子分析

Individual particle analysis of aerosol particles in eastern Kobe city by SEM-EDS

向 井 将 平* 大 串 健 一**
Shohei MUKAI* Ken'ichi OHKUSHI**

要約：神戸市は関西の大都市圏北西部に位置し産業活動が活発な地域であるため人為起源物質の発生源となる。また本地域は北部に六甲山が位置しているため起伏に富み，季節的に風向が変わるため周辺地域から様々な汚染物質の影響を受ける可能性がある。本研究では神戸市における大気汚染物質の面的影響を評価するための基礎データ収集を目的として，4地点から大気中浮遊粒子であるエアロゾルを採取し分析した。採取したエアロゾルは走査型電子顕微鏡により個別粒子分析を行った。各地点で粒子100個の粒径測定を行い，付属のエネルギー分散型X線分析装置で化学組成を分析した。その結果，4地点で分析したエアロゾルの粒径分布に大きな差はなく，PM2.5の環境基準で考慮すべき2μm付近の粒径が最も多く存在した。各試料すべてに海塩粒子が含まれていたが，その割合と化学組成は試料によって異なっていた。海塩粒子のCl/Na比は粒径の減少とともに海水値より低下する傾向が見受けられ，人為的な活動の影響が反映されていることが確認された。また各試料に含まれている粒子の重金属元素，Ca，Siの含有量を検討した。重金属およびCaは神戸市南部の人為的な活動の活発な地点で含有量が増加する傾向が観察された。Siは採取地と天候の影響が示唆された。また炭素粒子の可能性の高いエアロゾルは各試料とも20%以上存在した。

1．はじめに

黄砂やアスベスト，花粉などのように大気中に浮遊する粒子は「エアロゾル（aerosol）」と呼ばれている。エアロゾルのなかには大気汚染の原因として近年問題視されているものもある。わが国ではこれまで多くのエアロゾルに関係した環境基準が設けられてきた。2009年9月には環境基本法に基づいて微小粒子状物質に係る新たな基準が設けられた。微小粒子状物質とは大気中に浮遊する粒子状物質であって，粒径が2.5μm以下の粒子を50%の割合で分離できる分粒装置を用いて，より粒径の大きい粒子を除去した後に採取される粒子をいう。この微小粒子状物質は，一般にはParticulate Matter 2.5と呼ばれ，PM2.5と略して使用される。PM2.5のようにエアロゾルの粒径が2.5μm以下の粒子は，呼吸器系への付着の影響が大きいことから発ガンや気管支喘息などの健康影響の観点からきわめて重要な環境問題となる。しかし本基準はほとんどの地域で達成されていない（微小粒子状物質健康影響評価検討会，2008）。この理由としてエアロゾルの起源の特定が難しく具体的な措置を取ることができないためである。起源の特定が難しい原因にはエアロゾルの化学組成や粒径などがきわめて多様であるため基本的な情報の不足があげられる。

神戸市を含む大阪湾沿岸域は日本の三大都市圏の一つであり産業活動が活発であることから人為的な活動に伴って発生するエアロゾルによる大気汚染の影響が近年懸念されている。人為的な活動にともなって発生するエアロゾルは自動車や工場，焼却施設，発電所，などがある。伊藤・溝畑（2006）は大阪府堺市で19年間にわたって長期的なエアロゾルの観測を行い，エアロゾルの化学的性状を調べた。その結果，環境対策によって大気環境は改善方向に向かっているが，人為的な活動による汚染がまだ残っている事も示した。

神戸市においても大気環境調査は活発に行われている。例えば，神戸市南部を東西に走っている国道43号線では人為的な活動によって発ガンリスクが高いという報告がなされている（近藤ほか，2003）。またエアロゾルに注目した研究も多数行われている。六甲山で長期間採取した霧水や降水の化学組成の分析から人為的に発生したガスやエアロゾルによって酸性化していたことが明らかとなった（Aikawa et al., 2001）。さらに神戸大学発達科学部G棟屋上で採取されたエアロゾルに重金属元素が存在することも確認されている（Adachi, 2006）。加えて，岩崎ほか（2007）は，同上のG棟屋上において黄砂発生時に粒子を採取して形態・化学組成

* 神戸大学大学院人間発達環境学研究科博士課程前期課程
** 神戸大学大学院人間発達環境学研究科准教授

（2012年4月1日 受付
2012年6月29日 受理）

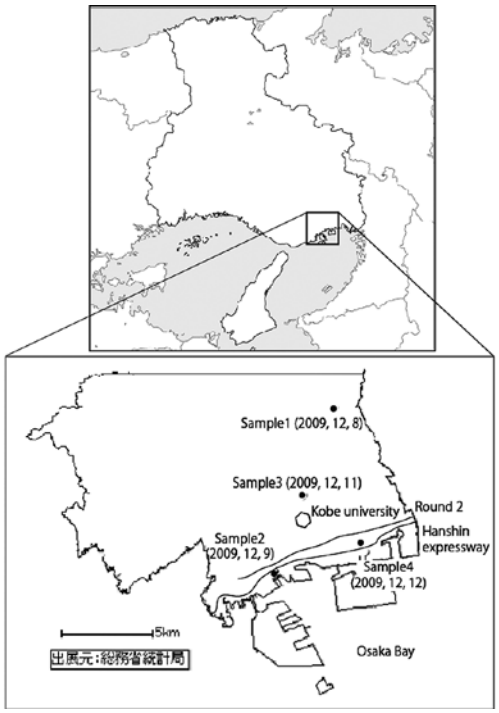

図１．試料採取地点を示す位置図。括弧内は採取日を示す。

の特徴を報告している。近年，黄砂については中国からの輸送過程で汚染物質を付着させるため越境汚染として問題視されている。このように本地域では汚染物質に関して，エアロゾル，降水，ガス成分など多くの視点で研究が進められてきた。しかしエアロゾルに関する詳細な研究や基礎情報の把握はまだ多いとは言えない。

神戸市の都市圏は，その南部を大阪湾に，その北部を六甲山に遮られた東西に細長い地域に集中しており，季節的にも風向が変わるためエアロゾルの起源も多様であり，エアロゾルの性状把握を困難にしている。

神戸市の北部は東西方向に主稜線をもち，白亜紀後期の花崗岩を基盤岩とする六甲山系の山地を主体とする地域である。南部は大阪湾に面した関西大都市圏北西部に位置する産業活動の活発な地域である。本調査地は大阪湾から六甲山まで約７km と起伏が大きい斜面の縁に形成された特異な大都市圏である。神戸市全体の人口は2007 年時点では約153万人にもなるが，その半数近くがこの狭い六甲山南斜面側の地域に居住している。

本研究では神戸市東部における大気汚染物質の面的影響を評価するための基礎データ収集を目的として，４地点からエアロゾルを採取し，個別粒子分析を行った。そのため人為的な活動の活発な南部の地点から非活発な北部の地点を入れて計４地点でエアロゾルを採取した。エアロゾルは電界放射型走査電子顕微鏡を用いて個々のエアロゾルの形態を観察し粒径を測定した。また付属のエネルギー分散型Ｘ線分析装置を用いてエアロゾルの化学組成を分析した。

これまでのエアロゾルの分析は粒子を一定量集め，１試料として分析するバルク分析が多い。バルク分析は比較的手法が確立されており分析に多くの手間を必要としない。しかし同手法では実際のエアロゾル１個ずつの形態や化学組成を把握できない。電子顕微鏡を用いた個別粒子分析は，粒子を１個ずつ個別に分析することが可能であるため粒子の粒径や形態が把握できる。また付属の検出器を利用することで化学組成の把握が可能となり，粒子の混合状態や発生起源が特定できる。電子顕微鏡を用いたエアロゾルの研究はこれまで行われてきているが化学反応や大気中での挙動に不明な点は依然として多い。

本調査地である神戸市では黄砂発生時のエアロゾルの個別粒子分析や大気中の乾性沈着した粒子の個別粒子分析がなされてきた（岩崎ほか，2007; 鈴木ほか，2008）。しかしこれらは特定の時期であり，分析対象とした粒子が特定の金属粒子に着目したものである。本地域において面的にエアロゾルの個別粒子分析を行った研究事例はほとんどない。そこで本研究ではエアロゾルの特徴に関する採取地別の面的な変化に注目した。

２．手法

2.1　試料採取地

試料は兵庫県神戸市東部の４地点で採取した（図１）。選定の条件としては，周囲の人為的な活動影響の程度が異なるように選んだ。Sample 1は，人為的な活動がごくわずかな標高931m の六甲山山頂，Sample 2は周囲が住宅街や工場が位置し，交通量が多い道路も存在する HAT 神戸内の公園であるなぎさ公園の地上６m 地点，Sample 3は周囲に閑静な住宅街が立ち並ぶ，六甲山の麓にあたる六甲ケーブル駅付近，Sample 4は産業活動が活発な六甲アイランドが南部に面し，国道43号線と阪神高速線に挟まれた南魚崎駅付近に位置する６階建てのマンションの屋上の計４箇所で採取した。ただし４地点はすべて直接に特定の自然，もしくは人為的な排出の影響を受けるような地点ではなかった。

試料の採取は2009年12月８日にSample1，12月９日にSample2，12月11日に Sample3，12月12日に Sample4を採取した。

試料採取にあたり，採取時の温度，湿度を多機能環境測定器（Model AHLT-100，株式会社カスタム）を用いて測定した。これらのデータは表１に示す。

2.2　試料採取方法

試料採取は携帯型のエアサンプリング用ポンプ（MP-Σ300N,

表1．採取時間の1時間当たりの温度・湿度．

	時間	10:00	10:30	11:00	11:30	12:00	12:30	13:00	13:30	14:00	14:30	15:00	平均
Sample1(12/8)	温度(℃)	12.9	11.5	12.7	12.3	14.0	11.2	11.7	14.8	13.2	10.3	12.4	12.5
Sample2(12/9)		12.5	12.7	12.4	12.3	12.3	12.7	12.7	13.0	12.8	14.0	13.2	12.8
Sample3(12/11)		13.7	11.8	14.5	13.2	12.7	13.0	13.7	13.2	13.5	13.3	12.8	13.2
Sample4(12/12)		18.4	17.8	20.3	17.3	16.9	18.0	18.4	17.3	18.4	17.8	15.7	17.8
Sample1(12/8)	湿度(%)	42.6	47.6	39.3	44.3	32.9	50.6	49.8	40.4	41.2	53.2	51.4	44.8
Sample2(12/9)		47.4	52.3	55.9	58.6	56.4	58.6	60.7	61.7	62.7	60.9	55.4	57.3
Sample3(12/11)		54.0	58.0	56.0	60.1	60.2	54.8	55.1	56.1	57.9	59.5	52.5	56.7
Sample4(12/12)		64.2	70.2	62.2	60.9	70.0	67.8	67.6	64.9	60.6	60.2	70.0	65.3

柴田科学株式会社）を用いた。大気吸引の流量は3.0l min^{-1}で 5 時間採取した。採取は12月8・9・11・12日に Sample1, 2, 3, 4の順で行った。エアロゾルの捕集は孔径0.8μm，直径2.5cm の MCE（親水性混合セルロースエステル）フィルター（Z008BA, Zfon Inc.）を用いた。

2.3　試料作製法

試料採取に使用したフィルターは，カーボンテープを付着させた試料台（真鍮製，1.25cm Φ）に合うように切り出して張り付けた。さらに，SEM による観察時のチャージアップを防ぐために厚さ20nm のカーボン蒸着を施すことで試料に伝導性をもたせ電子顕微鏡用試料とした。

2.4　分析条件

採取したエアロゾルの形態観察は，本研究科に設置されている電界放射型走査電子顕微鏡（Field Emission Scanning Electron Microscope，日本電子株式会社，JSM-6330F，以下 SEM と称す）を使用した。SEM の分析条件は，加速電圧15kv，作動距離15-8mm とした。本研究では粒子の観察は二次電子像（Secondary Electron Image）を用いた。SEI 像で観察した粒子は長径と短径を測定し，二軸の幾何平均径を求め，粒子の粒径として扱った。

また得られた個々の粒子の化学分析の把握には SEM とリンクしたエネルギー分散型 X 線分析装置（Energy Dispersive X-ray Spectrum，オックスフォード製　LinkISIS3.34，以下 EDS と称す）を用いた。

分析にあたって，それぞれ 1 グリッドにつき100個を選定し，形態の観察，粒径測定，粒子の化学組成を分析した。1 個の粒子につき50秒間分析した。EDS での分析は，岩崎ほか（2007）の報告に準じた。この報告では土壌粒子や海塩粒子などの自然起因の粒子だけでなく，工場のような産業活動から発生した人為起因の粒子の可能性を考慮して，Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, O の元素を対象としたことから本研究でも同じ条件で分析を行った。Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb の元素を含む金属粒子は人為起因の可能性が高いと予想される。EDS による化学組成値は，ZAF 補正法により，これらの元素で全体を100%となるように算出された値が得られる。各元素は原子個数比 (%) で求めた。ZAF 補正法とは分析試料のもつ X 線強度に，原子番号補正（atomic number，Z），吸収補正（absorption，A），蛍光補正（fluorescence，F）を施して真の濃度を求める方法である。また，カーボンテープ，炭素蒸着を施したため本研究では炭素を含む粒子は正確な値を得ることができなかった。

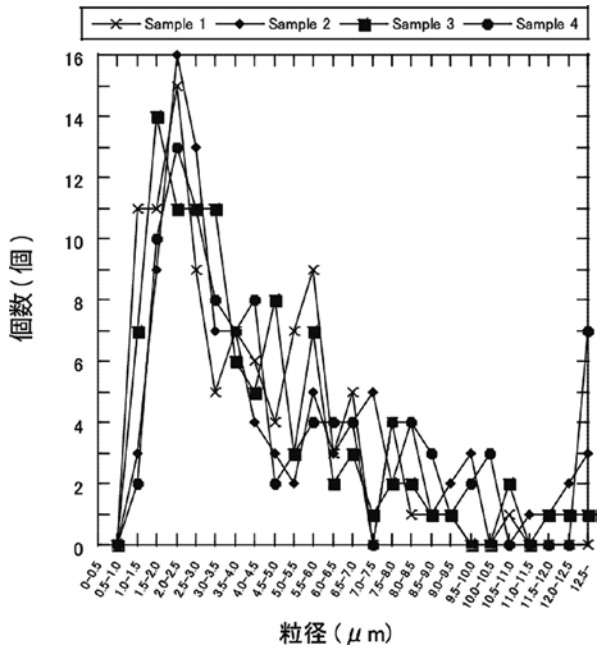

図 2．各試料で計測された全粒子の粒径分布。

3．結果と考察

大気中に浮遊する粒子は 1 個につき 1 種類の粒子が存在するだけでなく，何種類もの粒子が内部，もしくは外部混合して存在するため粒子を 1 つの種類として区別してすべて分類することは適切でないと考えた。そこで本研究では分析した粒子に多く含まれていた元素に着目し，分析条件で述べた分析対象元素の総検出量に対する相対比率で比較・検討した。

3.1　粒子の粒径

本研究で観察した粒子の各試料の粒径は図 2 に示す。試料によって粒径の分布が完全な一致はしていなかったものの，どの試料も1.5－2.5μm にピークがあった。本研究で用いたフィルターの孔径は0.8μm であり，この粒径以上であればほぼすべての粒子を捕集していることからエアロゾルの粒径に系統的誤差が出たとは考えにくい。このことから本研究で採取されたエアロゾルの粒径は1.5－2.5μm が最も多い。言いかえると，本地域における粒径分布は PM2.5の環境基準で考慮すべき粒子が最も多いことを示している。

3.2　Na と Cl を含む粒子

分析した粒子のほとんどに Na が含まれていた。Na を含む粒子は海塩粒子が候補の一つとして考えられるが，他に焼却炉や道路粉塵，土壌，火力発電所からの排出など様々な原因が考えられる（Shandilya and Kumer, 2010）。本研究試料は比較的産業活動が活発な地域の付近で採取した試料もあることから Na の特定の原因をつかむのは困難であった。そこで本研究では Na を含み，かつ Cl/Na 比が0.1よりも高い粒子を海塩粒子と判断した。表 2 は各試料で存在した海塩粒子個数を示している。海塩粒子は全試料から確認されたが Sample1，2 がそれぞれ30%，28%と多かった。また Sample3では海塩粒子は 6 %と最も少ない傾向を示した。Sample3は前日に雨が降っていたことから水溶性の海塩粒子が雨に吸収され沈着したため採取日には採取地に到達しなかったことが考えられる。

図 3 は各試料における海塩粒子の粒径分布を示した。海塩粒子が少なかった Sample 3を除けば6.0－9.0μm におおよその海塩粒

表 2．SEM-EDS により同定された海塩粒子の個数（各試料100個中）

試料番号	1	2	3	4
個数(個)	30	28	6	15

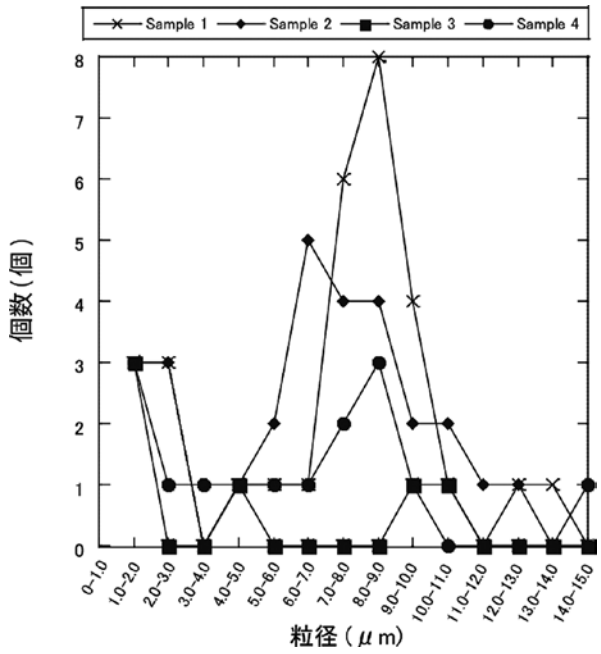

図 3．各試料の海塩粒子 (Cl/Na>0.1) の粒径分布。

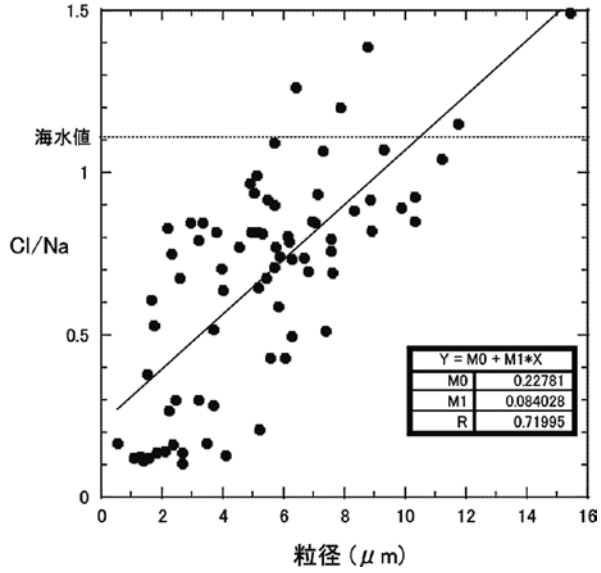

図 4．海塩粒子における Cl/Na 比と粒径の関係。点線は純粋な海水の Cl/Na 比を，実線は海塩粒子の分析値の近似直線を示す。

子のピークが存在した。海塩粒子を含む自然起因の粒子は比較的粗大な粒径（ >2.5 μm ）に粒子が存在すると言われている（Kasahara, 1996）。試料数が少なかった本研究でも近い傾向が図 3 から確認できた。

海塩粒子中に含まれている Cl は大気中の窒素酸化物や硫黄酸化物のような酸性物質と反応することによって Cl が粒子から抜けだすことが知られている（Roth and Okada, 1998）。この作用は海塩粒子の変質と呼ばれ本研究で分析された海塩粒子でも確認された。図 4 は全試料の海塩粒子の Cl/Na 比と粒径のグラフである。同図では Cl/Na 比と粒径は正の相関（R=0.72）を示していた。したがって，海塩粒子の変質は粒径との関連性があると考えられる。このような海塩粒子の変質と粒径の関係は先行研究によっても同様な傾向が示されている（Kawakami et al., 2008）。また各試料の海塩粒子では Cl/Na 比と粒径に大きな違いは見られなかった。

3.4　Si を含む粒子

Si を含む粒子は珪酸塩鉱物からなる土壌粒子が主な起源と考えられる。図 5 (a) は本研究で分析した各試料の各粒子に含まれる Si の原子個数比と粒子の累積個数（含有量の少ない粒子から順に並べた）を示す。Sample1，3，4では似た度数分布を示していたが Sample2 では Si を含む粒子が少なかった。Sample2は海岸近くで採取したため，海から発生する海塩粒子の寄与が大きくなり相対的に土壌粒子の寄与が減ったと考えられる。一方，Sample2と海岸からの距離が似た Sample4は採取時間直前まで雨が降っていた。このことから，海塩粒子などの大気中の水溶性エアロゾルが雨に吸収され沈着することにより減少し，非水溶性エアロゾルとして大気中に残存した Si を含む粒子の割合が相対的に上昇した可能性がある。したがって，Si を含む粒子は採取地だけではなく天候も大きく影響したと考えられる。

3.3　Ca を含む粒子

Ca を含む粒子は自然起源と人為起源の両方に含まれ多様であるため起源の把握が難しいと言われている（Niemi et al., 2006）。本研究で分析した粒子にも Ca が含まれる粒子が存在した。図 5 (b) は分析した各試料の各粒子に含まれる Ca の原子個数比と粒子の累積個数（含有量の少ない粒子から順に並べた）の関係を示す。各試料とも85%の粒子には Ca は含まれていなかった。しかしながら Sample2，4は Sample1，3と比較すると Ca を含む粒子が多い傾向があった。Sample2，4は人為的な活動が活発な地域で採取した試料であることから Ca を含む粒子が Sample2，4で多く確認できたのは人為起源が関係していることが示唆される。

3.4　重金属元素を含む粒子

本研究では重金属元素を含む粒子について検討した。図 5 (c) は分析した各試料の粒子に含まれる重金属（Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd の和）の原子個数比と粒子の累積個数（含有量の少ない粒子から順に並べた）の関係を示す。図 5 (c) から Sample1は重金属元素がほとんど含まれていなかった。他の試料は重金属元素が含まれていた。中でも Sample4は高い割合で重金属元素が含まれている粒子が多かった。Sample1は人為的な活動の少ない六甲山の山頂で粒子を採取したことが重金属元素の少なくなった原因ではないかと推測される。その他の試料は比較的人為的な活動が多い地域であるため重金属元素が存在した可能性が高い。さらに Sample4は採取地近くで産業活動が活発であることから人為的な排出物の影響が考慮される。重金属元素は鉱物起源の可能性もあるが，本研究では自然起源が多いと考えられる六甲山頂で重金属をあまり含まないため鉱物に含まれる重金属元素の影響は少ないと判断した。

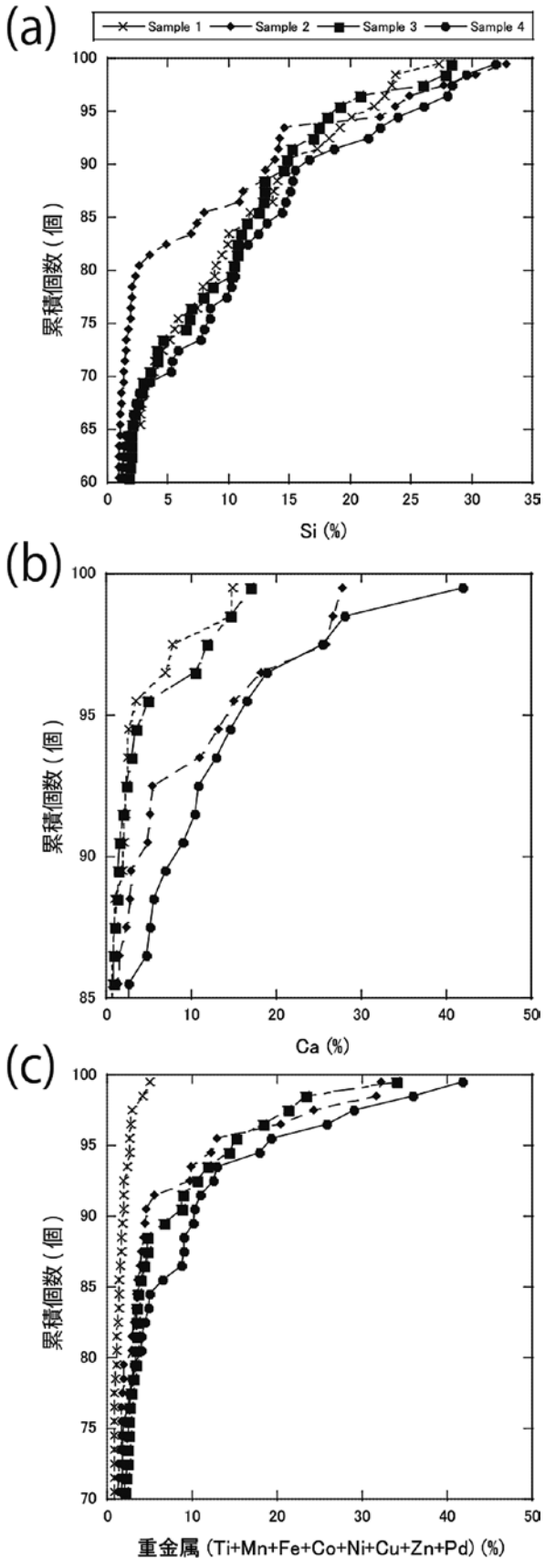

図５．分析した各試料の各粒子に含まれる Si (a), Ca(b), 重金属 (c) の原子個数比と粒子の累積個数（含有量の少ない粒子から順に並べた）の関係。試料採取地点の凡例は図 3 と同じ記号を使用した。

表３．炭素を主成分とする可能性の高い粒子数（各試料100個中）

試料番号	1	2	3	4
個数(個)	20	21	38	25

3.5　炭素を主要構成元素とする可能性の高い粒子

本分析で得られる EDS スペクトルにおいて O と C 以外では特定のピークをもたなかった粒子が存在した。これらの粒子は主に C を主とした粒子であると考えられる（岩崎ほか，2007)。各試料のピークをもたなかった粒子の個数を表 3 に示す。ピークをもたなかった粒子は Sample3で最も多い結果が得られた。この原因としては採取日の天候が影響していると考えられる。Sample3の採取日の前日は雨が強く降った。この作用によって大気中の海塩粒子のような水溶性の粒子がウォシュアウトされたと考えられる。C を含む粒子は本研究で使用した電子顕微鏡では定量的に分析することができない。これらの粒子は有機化合物など非常に多種の化学物質が存在するため本研究では詳しくは追求できなかった。

４．まとめ

本研究では神戸市東部の4地点からエアロゾルを採取し，SEM-EDS を用いて個別粒子分析を行った。その結果，採取した地点によって粒径分布パターンは似ており粒径が1.5－2.5 μm に粒子のピークが存在して PM2.5の寄与が高かった。しかし採取地点によってエアロゾルの種類やその化学組成が異なっていた。各試料で検出された海塩粒子は，全体的傾向として汚染の影響を受けることによって Cl 含有量が減少することが確認された。さらに，汚染の進行とともに Cl/Na 比と粒径はともに減少することが明らかとなった。また六甲山の山頂では人為起源と考えられるエアロゾルの影響が他の地点よりも少なかった。その他の地点では重金属元素が多く存在し，直接的に人為起源物質の影響を受けた可能性が示唆される。

本研究により明らかになった人為起源エアロゾルの影響をより詳しく解析するためにも，今後も継続的に本調査地である神戸市東部において個別粒子分析など多くの観点からエアロゾルの調査・研究を行っていくことが必要とされる。

５．謝辞

本研究を進めるにあたって気象研究所の足立光司博士，元神戸大学の岩崎みすず博士，名古屋大学の長田和雄准教授にはサンプリングにおいて多くの助言をいただきました。本研究科の寺門靖高教授には電子顕微鏡および真空蒸着装置の使用を許可していただきました。また査読者の方のご指摘により原稿の改善がなされました。ここで感謝の意をお伝えいたします。

参考文献

Adachi, K. (2006) Characterization of atmospheric dry deposition particulates in Kobe, Japan, Chemosphere, 64, 1311-1317.

Aikawa, M., Hiraki, T., Shoga, M., and Tamaki, M. (2001) Fog and precipitation chemistry at Mt. Rokko in Kobe, April 1997-March 1998, Water, Air, and Soil Pollution, 130, 1517-1522.

微小粒子状物質健康影響評価検討会（2008）微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書，199p，環境省.

伊藤憲男・溝畑 朗（2006）堺で観測した大気エアロゾル粒子の長期（1986-2004）観測結果，エアロゾル研究，21，297-304.

岩崎みすず・八木悠介・田結庄良昭（2007）2003年 4 月と 9 月に神戸市で採取した浮遊粒子状物質の個別粒子分析，大気環境学会誌，42，200-207.

Kasahara, M. (1996) Chemical composition and production mechanism of atmospheric aerosols, Journal of Aerosol Research, 11, 120-126.

Kawakami, N., Osada, K., Nishita, C., Yabuki, M., Kobayashi, H., Hara, K., and Shiobara, M. (2008) Factors controlling sea salt modification and dry deposition of nonsea-salt components to the ocean, Journal of Geophysical Research,113(D14),1-13, doi: 10.1029/ 2007JD009410.

近藤 明・石 世昆・井上義雄・加賀昭和・大西潤治（2003）418 道路近傍の自動車排ガス濃度の数値計算，環境工学総合シンポジウム講演論文集，13，334-337.

Niemi, J. V., Saarikoski, S., Tervahattu, H., Makela, T., Hillamo, R., Vehkamaki, H., Sogacheva, L., and Kulmala, L. (2006) Changes in background aerosol composition in Finland during polluted and clean periods studied by TEM/EDX individual particle analysis, Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 5049-5066.

Roth, B. and Okada, K. (1998) On the modification of sea-salt particles in the coastal atmosphere, Atmospheric Environment, 32, 1555-1569.

Shandilya, K. K. and Kumar, A. (2010) Morphology of single inhalable particle inside public transit biodiesel fueled bus, Journal of Environmental Sciences, 22, 263-270, doi:10.1016/ S1001-0742(09)60103-0.

鈴木元治・松村千里・中野武（2008）兵庫県に飛来した黄砂による POPs の大気中濃度への影響，兵庫県立健康環境科学研究センター紀要，5，75-83.