



Characterization of metal particles by single particle analysis in urban environment

Adachi, Kouji

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2005-03-25

(Date of Publication)

2009-04-28

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲3253

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1003253>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【 240 】

氏 名・(本 籍) 足立 光司 (兵庫県)

博士の専攻分野の名称 博士(理学)

学 位 記 番 号 博い第277号

学位授与の 要 件 学位規則第5条第1項該当

学位授与の 日 付 平成17年3月25日

【 学位論文題目 】

Characterization of Metal Particles by Single Particle
Analysis in Urban Environment
(都市環境における個別粒子分析法を用いた金属粒子の
キャラクタリゼーション)

審 査 委 員

主 査 教 授 田結庄 良昭

教 授 宮田 隆夫

教 授 上地 真一

(氏名：足立光司 NO. 1)

本論文は、都市環境における金属粒子による環境汚染現象について、特に金属粒子の起源やその挙動を個別粒子分析法によって解析した。

第一章：はじめに

都市の土壌、大気、および水質中には人為起源の金属や他の有害物質による汚染現象がある。そのような汚染現象は、製造工場周辺や、工場跡地、不法投棄場などポイントソースによる汚染に加え、都市の土壌、大気、または水質中で普遍的に存在するバックグラウンド濃度を決定する微量で広域に及ぶ汚染がある。特に金属濃度では、発生源から飛散し大気を経由して拡散した微小金属粒子による寄与が大きい。そのような金属粒子の大部分は、工場や自動車交通、または焼却場などの摩擦や燃焼といった物理現象によって発生し、その粒径に応じて大気中に飛散し、広域に拡散する。特に大気環境において粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下 (PM_{2.5}) の粒子は人体に深刻な害を与え、また地球温暖化現象にも深くかかわる物質であり、その性状や分布に関する研究が世界各国の大型プロジェクトとして行われている。このような研究ニーズがある中で、本研究は特に、微小から粗大粒子 ($0.2\text{--}2000\mu\text{m}$) の金属粒子に対し、電子顕微鏡による個別粒子分析法を用いた独自の着眼点から研究を進め、いくつかの重要な知見を得た。

第二章：分析方法と調査地域の概要

本調査は、主に電界放射型走査電子顕微鏡を用いて、個別の粒子の化学的・物理的特徴を詳細に分析した。調査地域は神戸市の東部地域であり、南部に海岸部、北部に山麓を有する市街地である。

第三章：製鉄所由来の鉄粒子

神戸市東南部において、道路粉塵 13 試料、公園土壌 11 試料を採取し、含まれる球状鉄粒子の含有量を個別粒子分析法によって求め、その分布を検討した。その結果、熱の履歴を示す特徴的な形態をした球状鉄粒子が、製鉄所を中心に分布していることが確認された。その分布傾向は、製鉄所の溶鉱炉施設からと、高煙突からの飛散による二峰性の分布を示した。この結果は球状鉄粒子が、その分布傾向をもとに製鉄所由来の粒子であると特定した初めての研究である。また、工場などの特定点源から飛散した固有粒子の分布が個別粒子分析法により詳細に決定できることを示した研究であり、形態を考慮して特定粒子の影響を分別・見積もる本研究で用いた研究手法は、他の地域においても応用可能である。

(氏名：足立光司 NO. 2)

第四章：道路粉塵中におけるタイヤダストの形態的特徴及び化学組成への寄与

神戸市南部に位置する国道 43 号線において、道路粉塵試料を 29 試料採取し、含まれるタイヤダストの形態的、構造的特徴を走査型電子顕微鏡により解析した。また、道路粉塵試料の光学的な特徴をデジタル処理し、輝度として定量的に評価し、その値と Mg,S,Ca,Cu,Zn 濃度との高い相関性を見出した。これらの結果は、タイヤダストが単純なタイヤトレッド部の磨耗ではなく、道路上に存在するアスファルト成分や金属粒子を取り込んだ複合的な汚染物質であることを示した。また、道路粉塵の輝度と人為由来が示唆される元素との相関関係は、人為汚染物質が輝度によって簡易的に評価できることを示唆したものであり、汚染現象の簡易判定法として応用可能である。

第五章：タイヤダストに付着した金属粒子の特徴

神戸市東南部地域の複数の地区から道路粉塵中を採取し、そこに含まれるタイヤダスト粒子を各 10 粒子ずつ選定した。その表面に付着した金属粒子計 2200 個余りの化学組成、粒径、形態の特徴を、電界放射型走査電子顕微鏡を用いて分析し、統計的手法によってこれらの金属粒子の起源を推定した。その結果、Fe,Cu,Ba,Sb などを指標とするブレーキダスト粒子、Fe を指標とする粒子、Zn を指標とする酸化亜鉛粒子、Cr・Pb を指標とする黄色ペイント粒子に分類され、その中でも特にブレーキダストがタイヤダスト表面に多く付着している結果を得た。この結果は、あらゆる人為粒子発生源の中で最大級の寄与源であるタイヤダストが、多くの金属粒子を付着させ、特に有害元素を多く含むブレーキダストを多く付着させていることを明らかにした研究である。また、この研究ではタイヤダスト、ブレーキダストなどの詳細な形態特徴、化学組成を報告しており、これらの基礎データも都市環境中の粒子起源特定に貢献する。

第六章：粒径ごとの道路粉塵粒子の特徴

神戸市の国道 43 号線のある交差点において、等間隔に計 50 試料の道路粉塵を採取し、その粒度組成、各粒度における化学組成、また粒子構成を分析した。その結果、道路粉塵は粒度ごとにその化学組成を大きく変化させ、特に細粒部 ($50\mu\text{m}$ 以下) に金属粒子を多く含み、また $100\mu\text{m}$ 前後に亜鉛が濃集するなどの傾向が確認された。各粒度ごとの構成粒子分析では、金属粒子が最小粒径に濃集し、また、タイヤダスト粒子が $100\mu\text{m}$ 前後に濃集するなど、化学組成値と粒子構成分布に良好な相関関係が見られた。これらの結果は、道路粉塵をその起源粒子から検討した研究であり、水系や大気中に飛散する際には特定の粒度の粒子が飛散することから、道路粉塵ような粒度ごとにその構成粒子が大きく変化する粒子群の各粒径における特徴を把握するには、複数の異なる粒子を同時に扱うバルク分析より、個々の粒子の特徴を扱う個別粒子分析法が有効であることを示した。また、都市環境における最大のシンク・ソースである道路粉塵の構成物質を詳細に検討した研究であ

(氏名：足立光司 NO. 3)

り、その結果は、道路粉塵の化学的特徴の分析に加え、変異原性や毒性分析などにも大いに貢献する。

第七章：チタン鉄鉱による道路粉塵の汚染現象

神戸市の国道 43 号線において 64 試料の道路粉塵を採取し、その試料に含まれる鉱物粒子を化学組成、X 線結晶回折、電子顕微鏡、統計分析から特定した。その結果、チタン鉄鉱によるチタン濃集現象が確認された。また、その道路粉塵中のチタン鉄鉱の形態的、化学組成特徴から工業原料由来の可能性が示唆された。この結果は、道路粉塵の粒子起源に、地質由来に加え、人為的に使用される鉱物粒子が多数含まれることを示した。鉱物粒子は都市で多方面に用いられ、その組成も金属元素を多数含むなど、汚染原因物質としての特徴を備えているものの、これまで鉱物粒子が汚染原因物質として考慮された研究は少なく、本研究は貴重な例である。また、本研究で用いた鉱物学的な分析が、道路粉塵分析に非常に有効であることを示した。

第八章：都市環境における金属源としての大気降下粒子

神戸市山麓部において大気降下粒子を採取し、その粒子の化学的な特徴を個別粒子分析法で特定し、大気降下粒子からの金属降下量を見積もった。その結果、複数種類の金属粒子が大量に降下していることが定量的に示され、大気降下金属粒子の都市環境への寄与の重要性を示した。大気降下粒子はこれまでも金属寄与源として知られていたが、個々の金属粒子を考慮した個別粒子分析法で分析された例は少なく、本研究が貴重な研究例を示した。

第九章：個別粒子分析法を用いた冬季大気降下粒子の特徴

第八章と同地点の冬季において、24 時間毎、計 10 日間の連続サンプリングを行い、得られた大気降下粒子の化学特徴、粒径分布および分布傾向からその粒子の起源を検討した。その結果、Fe, Pb, Zn などを含む金属粒子がアジア大陸より飛散し、Cu, Zn を含む粒子が近隣都市から由来して神戸に降下していることが明らかになった。この結果は、個別粒子分析法により金属粒子のみを分析した点において、独創的な結果である。本研究では、特に個々の金属粒子の性状やその起源について、従来のバルク分析以上の詳細な解析結果が得られた。その結果は、都市大気中の金属粒子分析研究および都市環境金属汚染研究に重要な寄与を果たし、また神戸地域においての長距離輸送や近距離輸送に関係する金属粒子の詳細が明らかになり、アジア大陸から輸送される金属粒子の重要性を示した。

(氏名：足立光司 NO. 4)

上記の研究で詳細な特徴が得られた粒子は、大気、土壌、水質、粉塵中などを移動、混合し、複雑に関係しあって都市環境を汚染する。例えば、自動車の制動時に発生するブレーキダストは、発生時数マイクロメートルの粒子として一部は大気中で浮遊し、周辺や広域にわたる環境汚染を引き起こす。また一部は道路上に堆積し、道路粉塵を構成し、またタイヤダスト中に取り込まれる。ブレーキダストを取り込んだタイヤダストは、自動車の走行風により再飛散し、周辺の土壌、大気、最終的に水系に移行し、各環境を汚染する。このように、本研究で示した金属粒子は、お互いに関係し合い、その過程において複合的な影響を各環境に与える。第十章では、それらの流れをモデル図で示し、今回対象とした神戸地域以外にも、あらゆる都市環境に対応できる汎用性ある金属粒子汚染モデルを提唱した。

氏名	足立光司		
論文 題目	Characterization of Metal Particles by Single Particle Analysis in Urban Environment (都市環境における個別粒子分析法を用いた金属粒子のキャラクタリゼーション)		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	田結庄良昭
	副 査	教授	宮田隆夫
	副 査	教授	上地真一
	副 査		
	副 査		
要 旨			
本博士論文は、日本で最初の道路脇粉塵による都市の環境汚染を研究したもので、特に、タイヤダストに最初に注目し、それによるZnなどの重金属汚染について言及した研究であり、きわめて独創性が高い。これら成果は社会的にも注目され、新聞にも掲載された。研究の方法も創意工夫が行われている。すなわち、従来のように試料のバルクを原子吸光で分析するのではなく、電界放射電子顕微鏡を用いるすべての粒子（約数千個）を個別に画像解析し、化学分析を行う個別粒子分析法という全く新しい分析法を考案し、実施した。その結果、汚染の由来が具体的に明らかにされた。以上のように、本論文はこれまでの環境汚染研究では行われていない研究方法、対象を取り上げ、あまり解明されてこなかった都市での環境汚染を重金属微粒子に注目し、その実態を明らかにした独創的な研究である。本論文は10章から構成されているので、以下にその要旨と検討した点を列記する。 第1章は都市環境における有害物質の存在状況の概要と研究目的を述べている。都市での土壌や大気および水質中には、人為起源とされる重金属やその他の有害物質が時に濃集して存在する。これら有害物質の濃集現象をみると、点源と呼ばれる工場周辺や工場跡地、不法投棄場など多くの地点で見られるほか、濃集度は低いが、都市環境での土壌や大気さらに水質中に普遍的に存在する汚染が存在する。これらは都市のバックグラウンド濃度に関与する汚染として存在する。このような都市でのバックグラウンドの値の研究は全く研究されてこなかった。都市環境で普遍的に存在する有害物質のうち、金属濃度をみると、発生源から飛散し、大気を経由して広範囲に拡散する微小金属粒子による寄与が大きいと言える。このような微小な金属粒子は、自動車の走行や工場での製造過程さらに焼却場での燃焼など、様々な所で発生する。有害物質のうち、金属粒子の拡散をみると、その粒径によって大気中に飛散し、広域に拡散する。微小粒子の中で、特に、粒径2.5μm以下のPM_{2.5}と呼ばれる浮遊粒子状物質は、人体の呼吸器に容易に入り、健康被害を生じさせる。そのため微小粒子の挙動や化学組成など、その実態を明らかにすることはきわめて重要である。しかしながらあまりに細かいため、通常の走査型電子顕微鏡では鮮明画像が得られず、これら微小粒子の研究の必要性が望まれていた。 第2章は金属粒子を電界放射電子顕微鏡を用いて、微小(0.2μm)から粗大(2000μm)粒子まで個別に分析する個別粒子分析法という独自の研究方法について述べ、この方法で研究を進め、重要な知見を得ている。この方法の長所は粒子の由来を探るのにきわめて有効である。本研究で扱う試料としては道路粉塵とタイヤダストがある。これらはいずれも自動車の走行により再飛散を受け、その多くは数キロメートル以内の周辺環境を汚染する。より微小な粒子は大気中に浮遊して長距離移動し、都市環境に対し大きな影響を与える。このような物質の解析は都市での大気環境研究に大きく貢献する。 第3章は重金属微粒子の中で、特に製鉄所由来の鉄粒子について述べている。調査地は製鉄所のある神戸市東南部で、その付近の道路粉塵13試料、公園土壌11試料を採取した。採取した試料から、電界放射電子顕微鏡による個別粒子分析法により、球状鉄粒子の含有量を求め、その分布を検討した。その結果、球状鉄粒子は製鉄所を中心に極大値を2つ有する分布をしていることを明らかにした。分布傾向から製鉄所の溶鉱炉施設から飛散したものと、高い煙突から飛散したものと2峰性の分布をなすことを明らかにした。このことは球状鉄粒子が製鉄所由来の粒子で、そこから放出された微粒子の分布傾向を特定した日本で最初の研究で、微粒子の飛散を個別粒子分析法により解明できることを示した良き研究例である。 第4章は道路粉塵中のタイヤダストの形態や化学組成への寄与を述べている。調査地は神戸市南部の国道43号線で、電界放射電子顕微鏡を用いて道路粉塵に含まれるタイヤダストの画像を解析し、形態や構造的特徴を明らかにした。また、道路粉塵を電界放射電子顕微鏡での輝度を定量評価し、Mg、S、Ca、Cu、Zn濃度との高い相関性を見出した。その結果タイヤダストはタイヤトレッド部の磨耗だけではなく、道路上の金属粒子やコンクリート成分を取り込むことによる汚染も大きいことを明らかにした。			

氏名	足立光司
第5章は神戸市東南部地域から採取した6試料の道路粉塵中からタイヤダスト粒子を各10粒子ずつ選定した。そして、タイヤダストに付着した金属粒子の特徴を述べている。電界放射電子顕微鏡により表面に付着した金属粒子計2200個余りの画像解析、化学組成、粒径を明らかにし、統計的手法から4種類の起源が判明した。これら4種類は①Fe、Cu、Ba、Sbなどを指標とするブレーキダスト粒子、②Feを指標とする粒子、③Znを指標とする酸化亜鉛粒子、④Cr、Pbを指標とする黄色ペイント粒子に分類が可能である。これらの特徴として、ブレーキダストがタイヤダスト表面に多く付着している結果であるとしている。このことは、タイヤダストが、多くの金属粒子を付着させていることを結論づけている。 第6章は電界放射電子顕微鏡を用いて、神戸市の国道43号線のある交差点で、等間隔に計50試料の道路粉塵を採取し、粒径ごとの道路粉塵粒子の特徴について述べている。採取地点の試料は電界放射電子顕微鏡を用いて、粒度組成、各粒度における化学組成、また粒子構成を検討し、分析している。その結果によると、粒度ごとに化学組成を大きく変化させることや細粒部に金属粒子を多く含むことを報告している。また、粒度でみると、100μm前後に亜鉛が濃集する傾向も報告している。粒度の構成粒子分析をみると、金属粒子が最小粒径に濃集し、タイヤダスト粒子が100μm前後に濃集する特徴をもつ。これらから、化学組成値と粒径が密接に相関していることがわかる。このような特徴から、個別粒子分析法が大気中に飛散する際には特定の粒度の粒子が飛散することを示している。すなわち、個別粒子分析法は大気汚染研究にきわめて有効であることを実証している。 第7章は国道43号線において12の交差点から64試料の道路粉塵を採取し、その中のチタン鉄鉱による道路粉塵の汚染現象について述べている。国道43号線の試料に含まれる鉱物粒子を化学組成、結晶回折、電子顕微鏡、統計分析など様々な方法で、これら鉱物粒子の同定を行った。そして、この結果から、この地域では、チタン濃度において特異的な濃集現象が確認され、その現象がFeTiO₃であるチタン鉄鉱に由来すると結論づけている。道路粉塵中のチタン鉄鉱の形態的、化学組成特徴を同地域の六甲花崗岩由来のチタン鉄鉱と比較した結果、それとは別のものであることを報告している。可能性として、Tiを取る工業原料が原因であることが示唆され、運搬過程で飛散した可能性を報告している。 第8章は神戸市山麓部において大気降下粒子を採取し、電界放射電子顕微鏡を用いて粒子の化学的な特徴を個別粒子分析法で特定し、都市環境における金属源としての大気降下粒子について詳細に述べている。また、それら総量から大気からの金属降下量を見積もっている。これらの検討結果から、多数の起源を異にする金属粒子が降下していることが定量的に示された。このような定量的な検討はこれまででなく、大気汚染での貴重なデータとなりうる。 第9章は冬季において、24時間毎、計10日間の連続サンプリングを行い、得られた大気降下粒子を電界放射電子顕微鏡を用いて、化学的、粒径特徴および分布傾向からその粒子の起源を見積もっている。これは個別粒子分析法を用いた冬季大気降下粒子の特徴を電界放射電子顕微鏡を用いて検討した研究である。その結果の中で、幾つの特徴を述べると、Fe、Pb、Znなどを含む金属粒子がアジア大陸より飛散する一方、Cu、Znを主に含む粒子が阪神工業地域などから由来していることを報告している。このようなデータは個別粒子分析法を用いてのみ解明されるものである。 第10章は電界放射電子顕微鏡を用いた個別粒子分析法で、都市の汚染環境について、これまでの章で得られた重要な結論を述べ、個別粒子の由来を明らかにしている。すなわち、これら個別粒子が大気、土壌、水質、粉塵中などを移動、混合し、複雑に関係しあつて都市環境を汚染していく過程を詳細に明らかにし、都市環境での環境汚染の仕組みを明らかにした。 本研究は初めて都市の環境汚染について、その道路脇粉塵による環境汚染を研究したものであり、特に、タイヤダストに最初に注目し、さらに、個別粒子分析法という新しい手段で研究を行った画期的な研究で、複雑に関係しあう都市環境での汚染について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。 よって、学位申請者の足立光司は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。	