

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 25 日現在

機関番号：82405

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510027

研究課題名(和文)磁気分離法を利用した微小粒子中金属の化合形態の解明

研究課題名(英文)Clarification of chemical species of element in fine particulate matter using magnetic separation technic

研究代表者

米持 真一 (Yonemochi, Shinichi)

埼玉県環境科学国際センター・その他部局等・主任研究員

研究者番号：90415373

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：(1)微小粒子中に含まれる金属元素の磁気分離を行うために、2段階磁気分離法を検討し、0.4T、1.2Tのネオジウム磁石で分離する手法を開発した。

(2)中国の最新の微小粒子組成を把握するため、夏と冬に日中同時観測を実施し、PM1、PM2.5試料を得た。

(3)得られた試料に対し、磁気分離を試みたが、加須、北京とも、磁性フラクション(MF)は質量に対し1～2%であった。MFの個別粒子の元素分析をSEM-EDXにより行ったが、少量のFeとCuのみが検出され、酸化物の情報が得られた。一方、石炭燃焼灰はMFが70%程度であった。As/Vに着目すると夏季でも越境大気汚染の影響が示された。

研究成果の概要(英文)：(1)Magnetic separation technique with two-step, using neodymium magnets of 0.4T and 1.2T was developed in order to classify elements in fine particulate matter.

(2)Simultaneous sampling campaign in China and Japan was carried out in summer and winter in order to obtain PM2.5 and PM1 samples and characterize its chemical components in recent years.

(3)Ratios of Magnetic fraction(MF) to total mass of samples at Beijing and Kazo were in the range of 0.01-0.02. EDX spectrum and individual particle analysis of MF showed oxides of Fe and Cu. The ratio of MF to total mass of fly ashes collected in China was more than 0.7. The ratio As/V, as an indicator of coal combustion increased when air mass came from China in summer.

研究分野：大気環境科学

キーワード：PM2.5 PM1 中国 磁性 越境大気汚染 磁気分離 金属元素

1. 研究開始当初の背景

大気中に浮遊する粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) は、呼吸器系疾患の原因物質として、健康への影響が懸念されていた。また、2009年9月に環境基準が設定されたが、離島でも、基準の達成は困難と見られていた。このことから、 $\text{PM}_{2.5}$ 対策は国内対策だけでなく、長距離輸送による、いわゆる越境大気汚染対策も重要と考えられていた。

一般に、 $\text{PM}_{2.5}$ には、分級特性上、主に土壌粒子や海塩粒子に由来する粗大粒子の一部が混入することが知られている。そこで我々は、2005年から、 $\text{PM}_{2.5}$ より更に微小粒径である PM_1 に着目して、 $\text{PM}_{2.5}$ と並行で通年採取を行ってきた。その結果、黄砂飛来期などは、 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度に上昇が見られても、 PM_1 は上昇しないことが分かった。このことは、 PM_1 が粗大粒子の影響を受けないことを意味している。また、微小粒子中に含まれる金属元素成分は、非常に低濃度であるため、質量濃度への寄与は少ない一方で、発生源に関する情報を豊富に含んでいる。しかしながら、これまでの分析法では、金属元素成分は各元素およびその化合物の合計値として評価されてきた。

一方、我々は、これまで磁場を用いた磁気分離法を検討してきた。これは、金属元素は、化合形態によって磁化率が異なる性質を利用したものである。例えば、都心(新宿)と郊外(埼玉県加須市)で捕集した PM_1 に磁気分離を試み、ニッケル(Ni)に着目すると、都心の試料は、郊外の試料と比較して、磁性フラクションの比率が高いことが分かった。このため、微小粒子に磁気分離法を適用することで、金属元素について新たな情報が得られる可能性が考えられた。

2. 研究の目的

本研究では、各地点で採取した微小粒子(主として PM_1) 試料に対して、その組成の特徴を把握した上で、磁気分離法を適用し、金属元素の化合形態の解明を目指す。また、日本だけでなく、中国国内で採取した試料についても磁気分離を適用することで、越境大気汚染の新たな指標成分として利用できるかどうか検討を行う。

3. 研究の方法

(1) 二段階磁気分離法の開発

これまで我々が検討してきた磁気分離法では、試料を液体窒素 -196°C に浸漬した上で、凍結粉碎し、粉碎後の試料について表面磁束密度 0.4 Tesla (T) のネオジウム磁石を用いて磁気分離を行ってきた。しかしながら、本手法で得られる磁性フラクションは非常に少なく、分析可能な成分は限られていた。そこで、本研究では二段階の磁気分離法を開発することとした。これは、1段階目の磁気分離後の非磁性フラクションに対して、磁束密度 1T 以上の磁場を超伝導磁石等を用いて作用させる方法である。

これによって、非磁性フラクションから更に磁性フラクションを得られる可能性がある。

(2) 中国での試料採取

越境大気汚染について最新の情報を得るために、また、経済発展著しい最近の中国の微小粒子の成分を把握するために、上海市、北京市でも試料の同時採取を行った。試料採取には、現地の研究者でも扱いが容易な、マルチノズル・カスケード・インパクト(MCI) サンプラー(東京ダイレック)を用いた。

現在、都市大気汚染の実態把握は、 $\text{PM}_{2.5}$ による評価が一般的であるため、 PM_1 とともに $\text{PM}_{2.5}$ の並行採取を行った。 $\text{PM}_{2.5}$ 採取は MCI サンプラーをそのまま用い、 PM_1 採取には MCI の $\text{PM}_{2.5}$ 分級板を PM_1 に交換したものをを用いた。本サンプラーは吸引流量 20.0L/min であり、フィルターは PTFE フィルター(Teflo, Pall) とした。

(3) 実試料への適用と成分分析

(1) および(2)により得られた試料は、テフロン製分解容器に入れ、硝酸、フッ化水素酸、過酸化水素酸を添加したのち、マイクロウェーブ前処理装置を用いて分解処理を行い、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP/MS)によって金属元素成分を定量した。また磁気分離で得られた磁性フラクションはエネルギー分散型検出器付き走査電子顕微鏡(SEM-EDX)によって個別粒子の元素分析を行った。

併せてイオンクロマトグラフ法により水溶性無機イオンも分析した。

4. 研究成果

(1) 二段階磁気分離法の検討

従来通りのネオジウム磁石 (0.4T) を用いた磁気分離後に、表面磁束密度 1.2T のネオジウム磁石を用いた磁気分離を検討した。2段階目でもネオジウム磁石を用いたのは、当初予定していた超伝導磁石が故障により使用できなくなったためである。研究当初は $0.4\sim 0.5\text{T}$ 程度のネオジウム磁石が最も強力であったが、近年、 1.2T の強力なネオジウム磁石が市販されたことから、これを代用することとした。

これまでに採取した粒子試料に対して、2段階目の磁気分離を試み、メンブランフィルター上に、磁気分離することに成功した。

(2) 中国での試料採取

2013年1月に日本国内とともに北京市、上海市で $\text{PM}_{2.5}$ および PM_1 の並行採取を行った。採取期間は2週間、採取時間は48時間もしくは72時間とし、期間中に6回の試料採取を行った。この調査期間に含まれる1月12日深夜に、米国大使館(北京市)の $\text{PM}_{2.5}$ 測定値(1時間値)が $885\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達したことから、世界中に報道され、日本でもこれを期に連日 $\text{PM}_{2.5}$ 汚染が報道されるようになった。我々の得た試料では、この期間を含む72時間平均

値は $364 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に達しており、米国大使館の測定値とも整合していた。また、 PM_{10} 濃度は $345 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。同時期の上海では $8.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、埼玉県加須 $12.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、新宿区 $12.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、北京市だけが突出して高濃度であった。この時の $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2.5}$ は全ての試料で 0.95 以上であり、 $\text{PM}_{2.5}$ のほとんどが粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下に存在していた。北京市の 1 月 12 日を含む試料では、硝酸イオン (NO_3^-) $46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、硫酸イオン (SO_4^{2-}) $78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と特に高濃度であり、分析を行った金属元素成分を同時期の埼玉県加須市と比較すると、ヒ素 (As)、鉛 (Pb)、カドミウム (Cd) が特に濃縮されていた。As は約 50 倍高濃度であった。これらは $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 共に同じであった。

試料採取はその後も 2013 年 8 月、2014 年 1 月、2014 年 8 月と計 4 回実施した。夏季の試料採取地点には富士山頂も含めることとした。これは、自由対流圏に位置する富士山頂が、夏季の越境大気汚染の影響を受けた試料を採取するのに適した場所であるためである。また、2013 年 8 月からは、韓国济州島も採取地点に含め、日本・中国・韓国の 3 国での $\text{PM}_{2.5}$ と PM_{10} の同時採取を実施した。

図 1 に、2013 年 8 月の各地点の PM_{10} 濃度および PM_{10} 中の SO_4^{2-} 濃度を示す

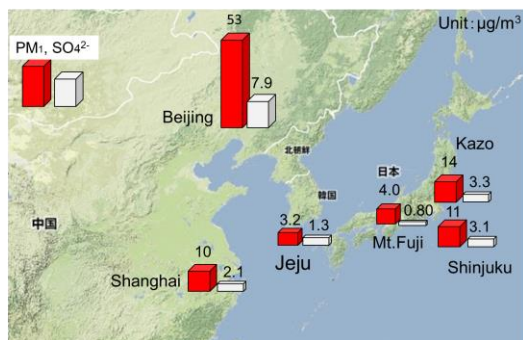


図 1 2013 年 8 月の PM_{10} および SO_4^{2-} 濃度

北京の PM_{10} は 2 週間平均値で $53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。最高濃度は $71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であったが、このときの $\text{PM}_{2.5}$ は $173 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2.5}$ は 0.42 で 2013 年 1 月とは状況に差が見られた。

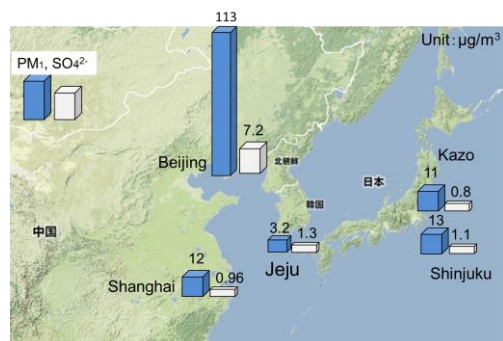


図 2 2014 年 1 月の PM_{10} および SO_4^{2-} 濃度

(3) 実試料への適用と成分分析

同時観測で得られた試料のうち 2014 年 1 月の試料を対象に磁気分離法を適用した。一段階目の磁気分離 (0.4T) で得られた非磁性フラクションに対して、1.2T で二段階目の磁気分離を試みた結果、加須の PM_{10} で $10 \mu\text{g}$ 、北京の PM_{10} で $40 \mu\text{g}$ の磁性フラクションが得られた。これらは粒子質量に対して、加須が 1.5%、北京が 1.3% に相当するが、二段階磁気分離後もほとんどが非磁性フラクションであった。これらの試料に対し、金属元素の化合形態を推定するため、SEM-EDX による元素分析を行った。EDX スペクトルを図 3 に示すが、指標となり得る重金属元素で検出されたものは、Fe および Cu であった。個別粒子について面分析も行ったが、酸化物としての情報が得られたにとどまった。金属元素の多くは、酸化物として存在すると考えられることから、本手法による酸化物以外の化合形態に関する情報を得ることはできなかった。

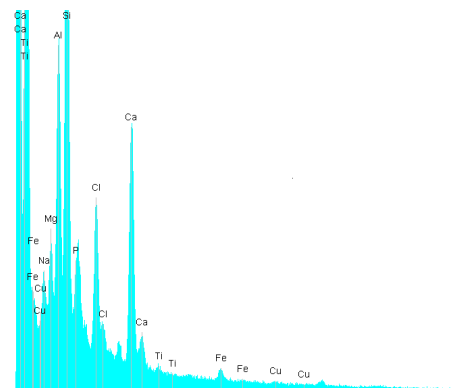


図 3 北京で採取した試料の EDX スペクトル

一方、我々は、中国で用いられている石炭試料および石炭焼却灰試料も入手し、磁気分離を行った。その結果、原炭の磁性フラクションは質量の 2% 程度であったが、焼却灰では 70% 近い比率であることが分かった。これらの元素分析を行うことはできなかったが、燃焼により磁化率が上昇する現象が生じている可能性が考えられた。環境試料では、磁気分離による有意な成果は得られなかったが、今後は石炭に着目することで、磁性成分に関する有意な情報が得られる可能性が示唆された。

また、詳細な金属元素分析データから、北京で特に濃縮されていた、石炭由来と考えられる As に着目し、As/V 比と後方流跡線によって気塊の起源を調べたところ、日本国内で夏季においても As/V 比の上昇時には、中国からの気塊が輸送されていることが分かった (図 4 参照)。これまで関東地方の夏季は、南風の卓越により、越境汚染の影響はほとんどないと考えられていたが、本解析により、夏季でも少なからず越境大気汚染の影響を受けていることが分かった。

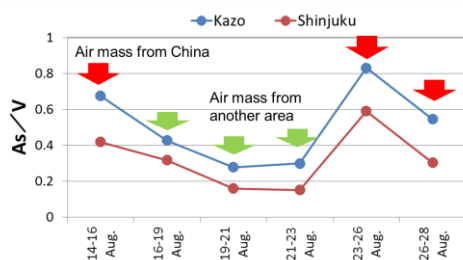


図4 As/V比と気塊の起源

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① 米持真一、日本と中国のPM_{2.5}の性状と関東地域の越境大気汚染の影響、環境システム計測制御学会誌PM_{2.5}特集号、査読無し、19巻、2015、58-62
- ② S. Lu, D. Liu, W. Zhang, P. Liu, Y. Fei, Y. Gu, M. Wu, S. Yu, S. Yonemochi, X. Wang, Q. Wang, Physico-chemical characterization of PM_{2.5} in the microenvironment of Shanghai subway, 査読有り, Atmospheric Research, 153巻, 2015, 543-552
- ③ S. Lu, F. Yi, X. Hao, S. Yu, J. Ren, M. Wu, F. Jialiang, S. Yonemochi, Q. Wang, Physicochemical properties and ability to generate free radicals of ambient coarse, fine, and ultrafine particles in the atmosphere of Xuanwei, China, an area of high lung cancer incidence, 査読有り, Atmospheric Environment, 97巻, 2014, 519-528.
- ④ 米持真一, X. Chen, P. Miao, S. Lu, 王効挙, 梅沢夏実, 2013年1月に北京市で採取した高濃度PM_{2.5}, PM₁の特徴, 大気環境学会誌, 査読有り, 48巻, 2013, 140-144.

[学会発表] (計10件)

- ① S. Yonemochi, S. Lu, K. Lee, H. Tanaka, Y. Yanagimoto, S. Oishi, T. Nagoya, H. Okochi, Comparison of chemical components of collected at six sites in Japan, China and south Korea in August, 2013. 9th Asian Aerosol Conference, 2015年6月23日~27日, 金沢市.
- ② S. Ogawa, H. Okochi, T. Isobe, T. Nagoya, Y. Minami, M. Takeuchi, H. Kobayashi, K. Miura, S. Kato, M. Uematsu, N. Umezawa, S. Yonemochi, Observation of acids gases, gaseous mercury, and water-soluble inorganic aerosol species at the top and foot of Mt. Fuji, International Conference of Asian Environmental Chemistry 2014, 2014年11月24日~26日, Bangkok, Thailand.
- ③ 米持真一, S. Lu, X. Chen, J. Yang, K. Lee, 王効挙, 田中仁志, 柳本祐輔, 大石沙紀,

名古屋俊士, 大河内博, 日中韓同時観測における2013年夏季と冬季のPM_{2.5}の特徴, 第56回大気環境学会年会, 2014年9月17日~19日, 愛媛.

- ④ P. Liu, D. Liu, S. Lu, X. Hao, W. Zhang, R. Zhang, Q. Wang, S. Yonemochi, Physicochemical characterization and perspectives on the studies of nanoparticles emitted from coal combustion, 16th Annual meeting of China association for science and technology, 2014年5月23日~26日, Yunnan, China.
- ⑤ D. Yu, W. Zhang, S. Lu, P. Liu, R. Zhang, Q. Wang, X. Wang, S. Yonemochi, Physicochemical characterization of street dust collected from Xuanwei, China, 16th Annual meeting of China association for science and technology, 2014年5月23日~26日, Yunnan, China.
- ⑥ S. Yonemochi, K. Lee, H. Tanaka, Characterization of aerosol pollution by joint observation between Japan, China and south Korea, 10th Japan-Korea Environmental Symposium, 2014年7月31日, 埼玉.
- ⑦ 米持真一, 呂森林, 大石沙紀, 王効挙, 梅沢夏実, 大河内博, 名古屋俊士, 越境汚染の解明を目的とした磁気分離法の開発と応用, 第9回富士山測候所を活用する会成果発表, 2014年1月26日, 東京.
- ⑧ 米持真一, X. Chen, P. Miao, S. Lu, 王効挙, 梅沢夏実, 2013年1月に北京市, 上海市で採取したPM_{2.5}, PM₁の特徴, 第54回大気環境学会年会, 新潟.
- ⑨ 米持真一, S. Lu, 柳本祐輔, 大河内博, 名古屋俊士, 微小粒子中に含まれるレアアースと磁性成分に着目した越境大気汚染の評価, 第54回大気環境学会年会, 2013年9月18日~20日, 新潟.
- ⑩ 米持真一, 北京市のPM_{2.5}測定データと日本への影響, 室内環境学会講演会, 2013年9月4日, 東京.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

米持 真一 (YONEMOCHI, Shinichi)
 埼玉県環境科学国際センター・主任研究員
 研究者番号: 90415373

(2) 研究分担者

王 効挙 (O, Kokyo)
埼玉県環境科学国際センター・主任研究員
研究者番号：20415392
梅沢 夏実 (UMEZAWA, Natsumi)
埼玉県環境科学国際センター・担当部長
研究者番号：30415369

(3) 連携研究者

大河内 博 (OKOCHI, Hiroshi)
早稲田大学理工学術院・教授
研究者番号：00241117

名古屋 俊士 (NAGOYA, Toshio)
早稲田大学理工学術院・教授
研究者番号：90189176

緒方 裕子 (OGATA Hiroko)
早稲田大学理工学術院・助教
研究者番号：80613512