

[22053]

大気中微粒子化学形態分析技術の開発と越境大気汚染分析への応用 Development of chemical composition analysis for fine air-particulate matters and application to transboundary air pollution analysis

加田 渉^{#1,A)}, 臼井 洗貴^{A)}, 中津 颯太^{A)},
熊谷 貴美代^{B)}, 田子 博^{B)}, 佐藤 隆博^{C)}, 石井 保行^{C)} 花泉 修^{A)}
^oWataru Kada^{#,A)}, Koki Usui^{A)}, Sota Nakatsu^{A)},
Kimiyo Kumagai^{B)}, Hiroshi Tago^{B)}, Takahiro Satoh^{C)}, Yasuyuki Ishii^{C)}, and Osamu Hanaizumi^{A)}

^{A)} Faculty of Science and Technology, Gunma University

^{B)} Gunma Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences

^{C)} Takasaki Advanced Radiation Research Institute, National Institutes for Quantum Science and Technology

Abstract

The concentration and elemental composition of Particulate Matter (PM) are essential indicators for precise assessment of the atmospheric environment, including estimating the origin of transboundary air pollution events. In some location there are several biological contaminations on PM, bioaerosol, is also correcting interests among researchers for such transboundary propagation of the organic compounds. On the other hand, the PM concentrations collected in specific periods in Japan are generally minimal, and it is not easy to analyze their compositions by existing analytical techniques. In response to this, we have proposed using focused ion beam analysis techniques and successfully obtained elemental and chemical compositions of individual filters collected from the atmospheric environment. In this study, we attempted to extend its application to analyze the characteristics of PM samples collected in specific atmospheric events using various focused ion beam analysis approaches including particle induced X-ray emission (PIXE) and newly developed analytical method of ion beam induced luminescence (IBIL). Experimental results suggested that focused ion beams can effectively extract multiple features from PM samples with limited concentrations.

Keywords: ion beam induced luminescence (IBIL), bioaerosol, particle matters (PM)

1. はじめに

大気汚染のその越境伝播は世界的な問題であり、人類や生態系に対する長期的なリスクとなりうる点において大きな注目を集めている。多国間にまたがる大規模な越境大気汚染の起源推定を含め、大気中微粒子(Particulate Matters: PM)の濃度や元素組成は、これらの大気環境中の現象の評価を行う上で重要な指標の一つとされている[1]。

本邦における PM の濃度変化は、季節風などの影響により、1 時間程度の短時間のタイムドメインにおいて変化する可能性が高い。このような短時間で捕集される PM 濃度は極めて微量であるため、多くの場面において既存の分析手法の適応範囲の外にあり、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)等の感度が高く汎用性に優れた元素組成分析手法をもってしても、感度の面において十分ではない懸念が残されており、より高感度な分析方法の確立が求められている[2]。さらに大気汚染は無機物のみに限らず、バイオエアロゾルと呼称されるような有機物もその影響の要因となりうる点が示唆されており、分析対象が極めて多様となっている点も大きな問題である。

これに対し、量子ビームプローブ、とりわけイオンビーム分析(Ion beam analysis: IBA)はその優れた感度から、しばしば PM の分析に応用されている。

例えば、多元素同時分析法である粒子励起 X/γ 線

放出(Particle Induced X/γ-ray Emission, PIXE/PIGE)分析では、長期間の PM の濃度変遷や、越境汚染の評価が国際原子力機関(IAEA)のもとで確立されている[3]。さらに、IBA の高い感度を利用すると、本邦で想定される低濃度の PM について対応が可能となる。我々の研究でも、1 時間を単位時間間隔で捕集した国内の PM 測定機からの試料についてマイクロ PIXE 法を用いた元素組成評価に成功している[4]。

しかしながら、大気汚染は無機物等に限定されておらず、バイオエアロゾルに代表される有機物の輸送も問題視されている。残念ながら PIXE/PIGE 法では、特性 X 線や γ 線を介して元素組成を分析する計測体系の都合上、一般的に有機物の分析には対応できない。特に短時間ごとに捕集された PM 試料中の有機物については、その濃度がさらに限定的となることが予想され、一般的に分析は困難とされている。

この課題に対し、我々は、PIXE/PIGE 法と併用可能な分析法として、荷電粒子誘起発光(Ion Beam Induced Luminescence: IBIL)に着目し、IBIL を対象とした分析法の開発に着手した。IBIL を用いることで、先行研究において、NADH やリボフラビンといったバイオエアロゾルの指標となる有機物の分析例を報告している[5]。さらに特定の波長帯域(400-600 nm)を活用することで、PM 試料からバイオエアロゾルの弁別が可能と想定される。

[課題番号]

そこで本研究では、MeV 級イオンマイクロビームプローブを活用した微量大気中微粒子試料の評価手法実現を目的に、マイクロ PIXE 分析体系と併用可能な IBIL 分析システムの構築と、これらを活用した時分割捕集 PM 試料の分析・評価を進めた。単位時間ごとの元素組成の変動や、これに対応した有機固着粒子起因の IBIL 信号の相関を評価した。

2. 実験手法

2.1 IBIL 顕微分光システム

本研究では、高崎量子応用研究所に構築された優れた元素組成分析システムである PIXE, PIGE 分析法に、荷電粒子誘起発光 (Ion beam induced luminescence: IBIL) を複合化する技術を開発し、環境試料の分析に応用した。初年度報告書に記載した通りマイクロ PIXE システムに、荷電粒子誘起発光 (Ion beam induced luminescence: IBIL) を複合化し、極短時間に捕集された大気中微粒子 (Particle Matter: PM) の化学形態分析が実現した。本年度は PIXE/PIGE の元素組成分析と並行して、IBIL 分析により、PM 特徴量とバイオエアロゾル指標との関連付けを目指した。

2.2 PM 捕集試料

群馬県の協力を受け、群馬県内の特定地域で一時間ごとに捕集される実環境からの大気中微粒子を捕集した。群馬県衛生環境研究所が管轄する群馬県内の一般大気汚染常時監視局 (群馬県太田市, 36.290° N, 139.381 °E) の PM_{2.5} 自動測定器により 2020 年 3 月 26 日 00:00 から 2020 年 3 月 27 日 22:59 までの期間において単位時間毎に捕集された PM フィルタ試料を分析に利用した。試料提供許諾を受けた PM フィルタテープを単位時間ごと、PM_{2.5}, PM_{2.5-10} 粒径分離捕集スポットごとに切り取った。次いで、PIXE 分析, IBIL 分析を同時に実施するために、捕集 PM フィルタ上の 1/4 片を約 7 μm 厚程度のポリカーボネート薄膜上 (大気取り出し窓) に固定し、同一の薄膜で挟み込むことにより、大気中に PM フィルタ試料を設置したまま、ガス性の分解や脱離、試料変質等を抑圧しつつ、分析に供した。3 MeV H⁺ マイクロビームを 400 × 400 μm² の領域に照射することで、一連の PIXE/IBIL スペクトルを取得した。

3. 結果

計画初年度において確認された PM からの 400-600 nm 近傍のブロードな波長成分と、300nm 近傍の 2 種類の IBIL についてその起源を推定するべく、PIXE 法と併用した分析応用を展開した。サンプル取得期間を PIXE にスクリーニングし、元素組成 (Al, Si, S, Cl, K, Ca) 変化を追跡したところ、本分析例では 16 時台 (16:00-16:59) において顕著なカルシウム (Ca) 濃度の増大が確認された。当該時間帯において IBIL により Fig.1(a) のように顕著な 300nm 近傍の発光が確認された。他方で、Ca が減少した時間帯 (代表例: Fig.1(b)) では発光が確認されず、300nm 近傍の IBIL が結びつく化合物は Ca 含有量の多い起源を有

することが推定された。現時点で本測定は分析例が限定的であり、起源推定法や確定的な議論には、より多数の分析データの蓄積が求められる。

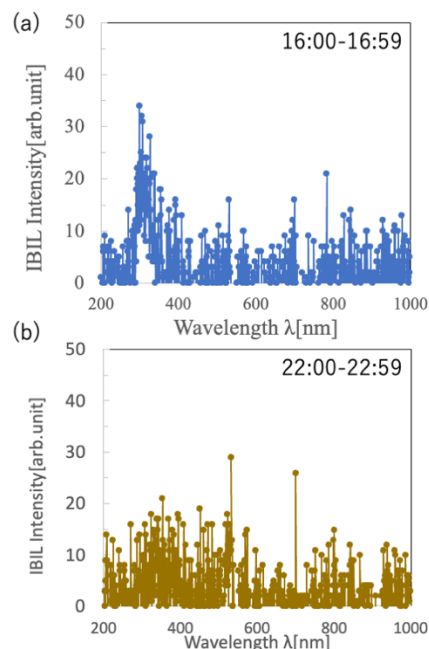


Figure 1. Two extracted IBIL spectra of hourly-collected PM samples obtained at (a) 16:00-16:59, 27th March, 2020 and (b) 22:00-22:59, 27th March, 2020.

4. まとめ

本技術開発により、IBIL を利用した時分割捕集 PM 試料の分析が実施された。本研究では、

- (1) 実環境から得られた PM 試料から IBIL 分析により有機物指標波長を初めて検出できた。
- (2) PIXE 分析法と IBIL の併用が可能であり、PIXE 法による元素組成と一部相関する形で、IBIL を通じてバイオエアロゾル指標波長の増減が確認できた。

今後、分析評価例を蓄積していくことで、対応関係が明らかでないバイオエアロゾルと越境大気汚染の関係性や、起源対応元素組成因子、未解明である固着メカニズムに対応する情報が得られる有用な IBA として本技術の展開が可能と考えられる。

謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費 (JP26706025, JP20H04450) の助成を受けた研究開発の成果を利用して実施された。

参考文献

- [1] D. Cohen, et al., *Atmospheric Pollution Research*, **2**, 182-189, (2011).
- [2] 斎藤勝美ら, NMCC 共同利用研究成果報文集 **13**, 381, (2005).
- [3] A. Markwitz, *I.J. PIXE*, **15(03n04)**, 271-276, (2015).
- [4] W. Kada et al, *Nucl. Instr. and Meth. Sec. B*, **477**, 133-137, (2020).
- [5] W. Kada, et al, *Nucl. Instr. and Meth. Sec. B*, **332**, 42-45, (2014).