

大気中に放出された自動車排出粒子のシンクロトロン放射 マイクロ X 線分析

Characterization of airborne particle matter exhausted from automobile using synchrotron radiation micro X-ray analysis

藪谷智規¹、山之内亮二¹、中本有美¹、村井啓一郎¹、大垣光治¹、吉積幸二¹、本仲純子¹、
沼子千弥²、寺田靖子³、マデレン・アネット・ダンシラ⁴、ロディカ・スタネスク⁴
Tomoki Yabutani¹, Ryoji Yamanouchi¹, Yumi Nakamoto¹, Kei-ichiro Murai¹, Mitsuharu Ogaki¹,
Kohji Yoshizumi¹, Junko Motonaka¹, Chiya Numako², Yasuko Terada³,
Madelene Anette Dancila⁴, Rodica Stanescu⁴

¹徳島大学工学部、²徳島大学総合科学部、³高輝度光科学研究センター、⁴ブカレスト工科大学
¹Faculty of Engineering, The University of Tokushima, Faculty of Integrated Arts and Sciences The
²University of Tokushima, ³Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)
⁴Faculty of Industrial Chemistry, University POLITEHNICA of Bucharest

μ -XRFにより大気浮遊粒子表面の微量元素存在状態の解析を試みた。試料には、東欧のルーマニアにて採取された粒子および自動車から排出された粒子を利用した。 μ -XRF測定はSPring-8 BL37XUのBranch Aで行われ、鉄と鉛を指標として平面的にマッピングした。(ステップサイズ3 μm , 68 x 68点)さらに、検出された粒子についてXRFプロファイル測定(～35 keV)を実施した。その結果、多くの粒子でPbを主成分とする粒子が発見され、さらにSbを有意に含む粒子を確認した。Pbは有鉛ガソリン、Sbはブレーキパッドに含有される成分との関連が示唆される。また、自動車から排出された粒子にRhとZrが同時に検出された。これらの粒子はジルコニウム酸化物助触媒が添加された貴金属触媒を起因とするものと思われる。

This study was performed for the purpose of the characterization of airborne particle matter collected in Bucharest (Romania) and exhaust from a automobile. The samples were analyzed by micro x-ray fluorescence (μ -XRF) mapping at BL37XU in SPring-8. The μ -XRF maps of Fe and Pb contained 68 × 68 points with a step size of 3 μm vertically and horizontally. The Pb or Fe rich particles were characterized by μ -XRF profiling analysis. As a result, Pb-rich particles and Sb rich particles were identified within the particles. The presence of Pb-rich particles may be correlated to the use of the leaded gasoline in Bucharest until 2005. Moreover, the Sb-containing particles were originated from brake pad including Sb. Both Rh and Zr were detected in the automobile exhausted particles. Since the Rh and Zr are mainly used as additive of catalysis for cleanup of exhausted gas from engine, the particle originated from emission of a part of catalysis.

緒言

都市圏の環境問題として微小粒子の影響が懸念されている。ルーマニアは東欧に位置し、旧社会主義体制から現行の資本主義体制への移行を経て、最近では経済的な低迷期をやや脱しつつある現状である。しかし、環境対策の遅れからブカレストなどの都市域では、老朽化した車や粗悪な燃料の使用による大気汚染が問題となっている。現在、ルーマニアは2007年1月のEU加盟に向けて各種施策の再構築を推進しており、環境分野でもJICA, EUの協力を受けた大気汚染リアルタイムモニタリングシステムの導入など環境改善に向けた取り組みを進展させている。これらのことから、現在のルーマニアは、環境改善にむけた施策の有効性を評価する上で非常に良い時期にあると言えるが、従来、大気中の浮遊粒子に関する系統的な研究は実施されていない。これまでに、ブカレストおよび徳島市で採取された粒子中に対して誘導結合プラズマ質量分析法による多元素定量を実施した結果、ブカレスト市では鉛、アンチモンなどが高濃度で検出された。一方、徳島では鉛の濃度が相対的に低く、貴金属元素が比較的多く検出された。¹⁾以上の結果は、日本では走行しているほとんどの自動車に貴金属触媒が搭載されているが、ルーマニアでは老朽化した自動車が多いことと2004年12月まで有鉛ガソリンが使用されていたことなど、自動車排出粒子の組成の違いに起因するものと推測された。

貴金属元素及び鉛の濃縮の原因をより明確にするため、直接的な粒子の特性評価の必要性があると考え、本課題ではルーマニアで採取された粒子および自動車から採取された粒子表面の微量元素の分布解析を行った。

実験

試料には、ルーマニア ブカレスト市ブカレスト工科大学屋上において2004年6月にアンダーセンサンプラー（ローボリウム・エアサンプラー AN-200型、柴田科学製）で採取された粒子（粒子径1.01～2.1 μm）を用いた。XRF測定に利用した粒子は、両面テープ上に超音波振動子により分散させたものである。また、自動車排出粒子試料としては、自動車（外国製）2000 rpmのエンジン回転速度で排気口から10 cm離れたところで1分間両面テープ上に採取したものを観察した。μ-XRF測定は、SPring-8 BL37XUのBranch Aで行われた。なお、励起エネルギー強度30 keVとして、光学系にはK-B millor (Pt)を配置する集光系を利用してマイクロビームを得た。検出器にはsilicon drift detectorを利用し、1.5 μmのビームサイズで測定を行った。測定試料はXYステージ上に保持し、鉄と鉛を指標として平面的（ステップサイズ3 μm, 68x68点）にマッピングした。さらに、検出された粒子についてXRFプロファイル測定（～35 keV）を行った。

考察

ルーマニアで採取された粒子をマッピングした結果、Fig. 1に示したようにPbを主成分とする粒子が発見された。この結果は、ICP-MSによるバルク分析による結果と合致するものである。2004年12月まで有鉛ガソリンの使用が行われていたことに関係する結果と思われる。さらに、Sbを有意に含む粒子を確認した。都市粉じん内にSbが高濃度で含まれていることは、ブレーキパッドへの利用との関連が示唆されている。²⁾また、自動車か

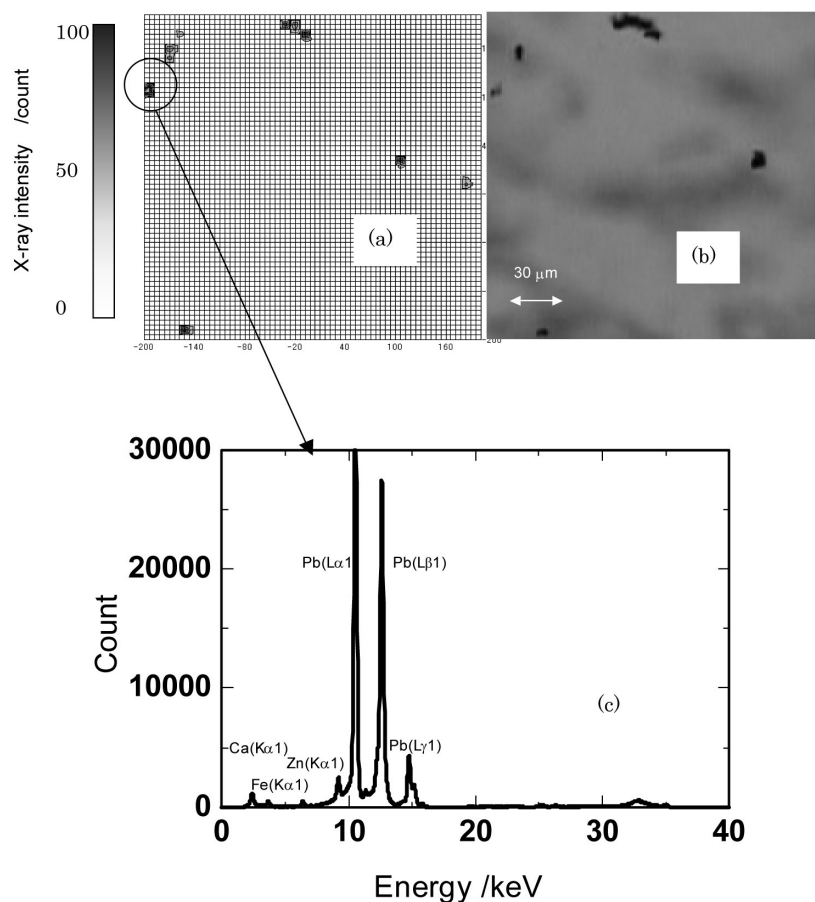


Fig. 1 Characterization of atmospheric airborne particles by μ X-ray fluorescence analysis.

Two dimensional XRF image of lead (a) and a photograph (b) of atmospheric airborne particles collected at Bucharest city and (c) XRF spectrum of the particle.

ら排出された粒子に Rh と Zr が同時に検出された。この粒子はジルコニウム酸化物助触媒が添加された貴金属触媒を起因とすることが予想される。^[1] 以上の μ -XRF による重金属測定の結果は、ICP-MS によるルーマニアの粒子中微量元素濃度の解析から推測された考察をいずれも強く支持している。

今後の予定

粒子に鉛が比較的高濃度に含有されるとした本実験の成果を踏まえ、粒子表面の鉛の存在形態を直接把握することを試みる。鉛の毒性は化学種に依存しており、その存在形態の把握は、環境中での動態、生体への影響を詳細に解明する上で非常に重要な情報となりえ

る。これまでに大気中鉛のバルク分析および局所組成解析は多く行われているものの、1-10 μ m オーダーの粒子中の鉛を解析した例はほとんど無い。今後は、2006B 期 SPring-8 BL37XU において、有機鉛 (Trimethyllead, Triethyllead) および無機鉛 (酸化鉛、塩化鉛、鉛硫酸塩など) の XAFS 解析およびルーマニア試料の局所 XAFS 解析を実施する予定である。

論文発表状況

[1] 中本 有美・大垣 光治・吉積 幸二・沼子千弥・寺田 靖子・村井 啓一郎・藪谷 智規・本仲 純子・ロディカ スタネスク・マデレン ダンシラ, 日本分析化学会第 5 年会 (口頭発表, 2006) .

参考文献

- [1] Y. Nakamoto, T. Yabutani, M. Ogaki, K. Yoshizumi, E. Kanezaki, K. Murai, J. Motonaka, M. A. Dancila and R. Stanescu, *Proceeding of Advanced Materials Development & Performance Conference 2005*, Auckland, 2005.
- [2] N. Furuta, A. Iijima, A. Kambe, K. Sakai, K. Sato, *J. Environ. Monit.*, **7**, 1155-1161, 2005.
- [3] 須田明彦、曾布川英夫、鈴木正、神取利男、右京良雄、杉浦正治、*豊田中央研究所 R & レビュー*、**33**, 3-12, 1998.