

寒冷地冬期スパイクタイヤ車道粉塵 (降下ばいじん) のX線回折法による測定例

星 加 安 之

信州大学医学部衛生学教室

X - ray diffraction spectrometry of studded tire - generated dust

Yasuyuki, HOSHIKA

Department of Hygiene, Shinshu University School of Medicine

Key words : Studded tire - generated dust, X - ray diffraction spectrometry, Chemical Formula identification
スパイクタイヤ粉じん, X線回折法, 状態分析

1. はじめに

粒子状大気汚染物質の非破壊分析法は、全く化学的前処理を必要としない方法で、最近の多くは多元素同時分析が可能である。これらの中には、機器的中性子放射化分析 (INAA = instrumental neutron activation analysis), 蛍光X線分析 (XRF = X-ray fluorescence analysis), 荷電粒子 (または陽子) 励起X線分析 (PIXE = Particle or proton induced X-ray emission), X線回折法 (XRD = X-ray diffraction analysis) などがあり、それぞれの特徴がとりまとめられている^{1,2)}。

このうち、X線回折法は、X線の入射角と回折図形の強度から化合物を推定することができるものである。すなわち、同じ化学組成を持つ化合物であっても結晶学的に異なればX線による回折像も異なり、その回折図形からそれぞれの物質の同定が可能である。例えばシリカは非晶質シリカ、石英、クリストバライトなどの結晶形が存在するが、いずれも結晶構造が異なるのでそれぞれの物質を同定できる特徴を有するが、逆に化学組成の異なる塩化ナトリウムと塩化カルシウムの結晶 (面心立方体の結晶構造をいずれも有する) は、本法のみからは識別できず、正しい結論を得るには化学分析法との併用が欠かせないとされている³⁾。しかしながら、本法は存在する結晶性化合物の微細構造まで知ることができるという特徴を有しており、他の手法が元素分析を目的とした情報であることを考えると

生体影響、発生源特定に対する有用な手がかりを与えるものと期待されている。

すでに、大気中のエアロゾルから石英・二酸化ケイ素 (α - SiO_2)⁶⁾⁻¹¹⁾、ケイ酸アルミニウムナトリウム ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、塩化ナトリウム (NaCl) などが検出されている¹⁾。この他に、塩化アンモニウム、硫酸カルシウム・二水塩¹²⁾¹³⁾二価三価の鉄酸化物⁴⁾および四酸化三鉄、 α 型三酸化二鉄、鉄を含む硫酸アンモニウムの複合塩¹⁾、アスベスト¹²⁾¹³⁾などが検出されている。また、四塩化炭素-ヨウ化メチレン系重液分離法 (heavy - liquid separation method) により、さらに、Halite, Calcite, Plagioclase, Hematite, Magnetite, Chlorite, Biotite などが見出されている¹⁴⁾。

これらの例のように、X線分光学的手法は1970年代より飛躍的發展がみられ、高分解能半導体検出器の出現によって、常量から微量成分にわたる極めて高感度な非破壊多元素同時分析が可能となり分析に要する試料も微量でよいとされている。X線回折法は、無機定性元素分析だけでなく、それらの化学結合状態などを分析対象としており、データベースも整備されJCPDSからの電算検索などが可能となっている¹⁵⁾。

たとえば、硫酸カルシウム二水和物は大気浮遊粒子状物質や降下ばいじん中に比較的多く存在していることが知られており、その発生源も建築用材料の製造と使用、脱硫装置からの発じん、硫酸塩肥料を施した土壌のまき上げ、大気中の二酸化硫黄の酸化生成物と炭

酸カルシウムの反応などが関係していると考えられている。このように、粉塵中の硫酸カルシウム二水和物を分析することは環境中の硫黄化合物の挙動を解明するうえでも重視されている⁵⁾。

しかしながら、一つの方法で粒子状物質の元素組成の全容を知ることは現在の技術では困難であり、実際の調査研究では、いくつかの方法の併用によって、相互の特徴的情報を活用する必要がある。

我々は、これまでに当地区の「寒冷地冬期スパイクタイヤ車道粉塵の環境と健康影響に関する研究」として、長野県松本市周辺の粉塵についての環境と健康影響調査¹⁶⁾、X線マイクロアナライザー測定(EPMA)¹⁷⁾¹⁸⁾、荷電粒子励起X線法(PIXE)¹⁹⁾など若干の知見について報告してきている。本報告は、昭和62年度冬期の松本市内の降下ばいじんのうちの1検体(最高値を示した)について、平成2年11月にX線回折(同時に蛍光X線測定を行った)測定する機会をえたので、その一部を報告する。

本誌には、ここ最近本学繊維学部の矢彦沢清允先生らのグループによる「上田地方に見出された酸性硫酸塩堆積物の生成過程と粘土鉱物組成との関係」²⁰⁾⁻²²⁾の一連の研究が、X線回折法を駆使して行われている。

我々も、整形外科領域において重要な生体石灰化組織中の微量化学成分の測定にX線回折法を適用し、変性性関節疾患、軟骨石灰化症など偽痛風(pseudogout)を確定する必要がある一症例(左膝蓋骨前面皮下石灰部)をpeak search, 1-st search match JCPDS File name inorganic 検索した結果、Reliable factor 値で

ハイドロキシアパタイト340に対して93, 72のピロリン酸態リン, 同カルシウム塩, $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ を判定しており極めて有用な手法であることを認めている²³⁾。

2. 実 験

2. 1 試料

採取された降下ばいじん試料は、No. 91¹⁶⁾¹⁷⁾(昭和62年12月1日より昭和63年1月4日までに集められた。74.l_t/km²/30日)である。ダストジャーに集められたもの(乾性のものである。)を脱イオン水10ml 3回で、東洋濾紙5Cに移し、約2年風乾したものである。総粉塵量0.7682g. 従って大部分の水溶性成分は除かれている。水溶性成分の陰イオンクロマトグラムからは、 Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , (58.8ppmで主ピーク)などが検出された¹⁶⁾。

2. 2 測定条件

使用装置：理学電気(株)製X線回折装置 RAD-RC+ グラファイトモノクロメーター

管球：Cu

電圧：60kV

電流：300mA

試料は既報²³⁾と同様コロジオン溶液固定して測定した。

3. 結果および考察

Fig.1には、蛍光X線分析結果を示した。Ca, K, Cl, S, P, Si (主成分) Al, Mg, Na, Rh, Sr, Rb, Zn, Cu Ni, Fe, Mn, Tiなどの18元素が検出された。我々は、既報¹⁶⁾

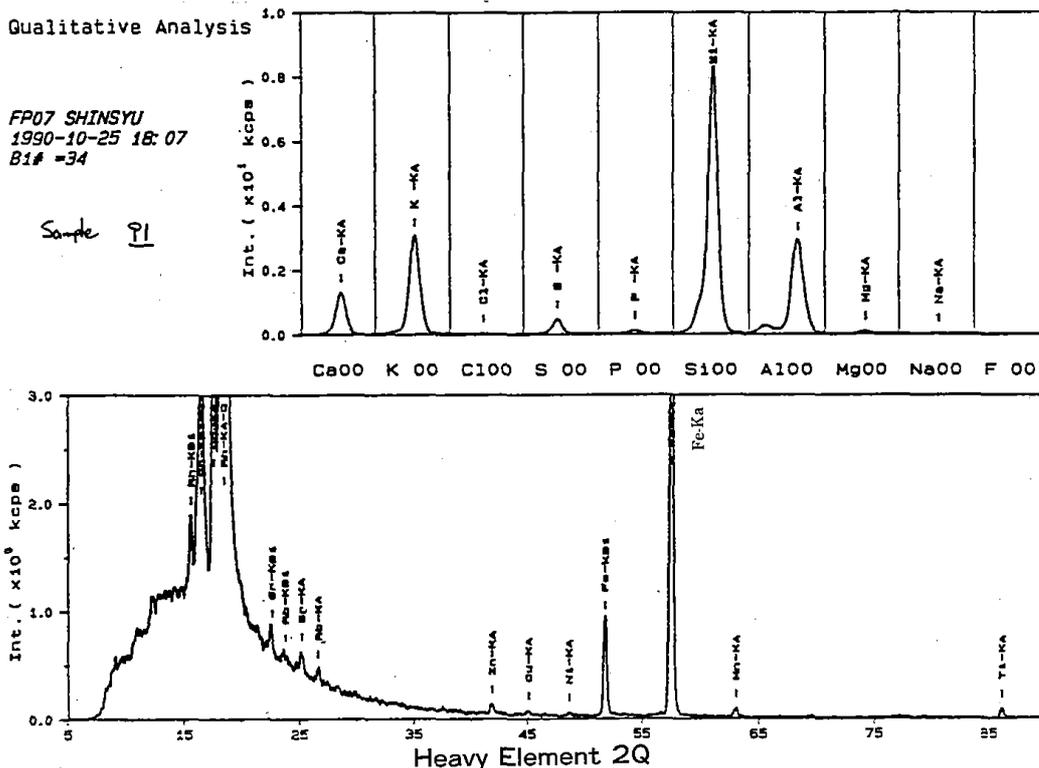


Fig.1 X-ray fluorescence Spectrum of fall out dust No.91

スパイクタイヤ車道粉塵のX線回折法

で、道路端堆積土壌を信州大学医学部総合研究施設の理学電機製ガイガーフレックスKG3で、Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Tiなど9元素を検出しているが、上記のように、微量成分の測定は困難であった。

Fig.2には、X線回折のパターン図を示した。Fig.2から明らかのように、極めてシャープなパターン図がえられている。これを1st search matchとJCPDS file name mineral chemical formulaの検索に従って

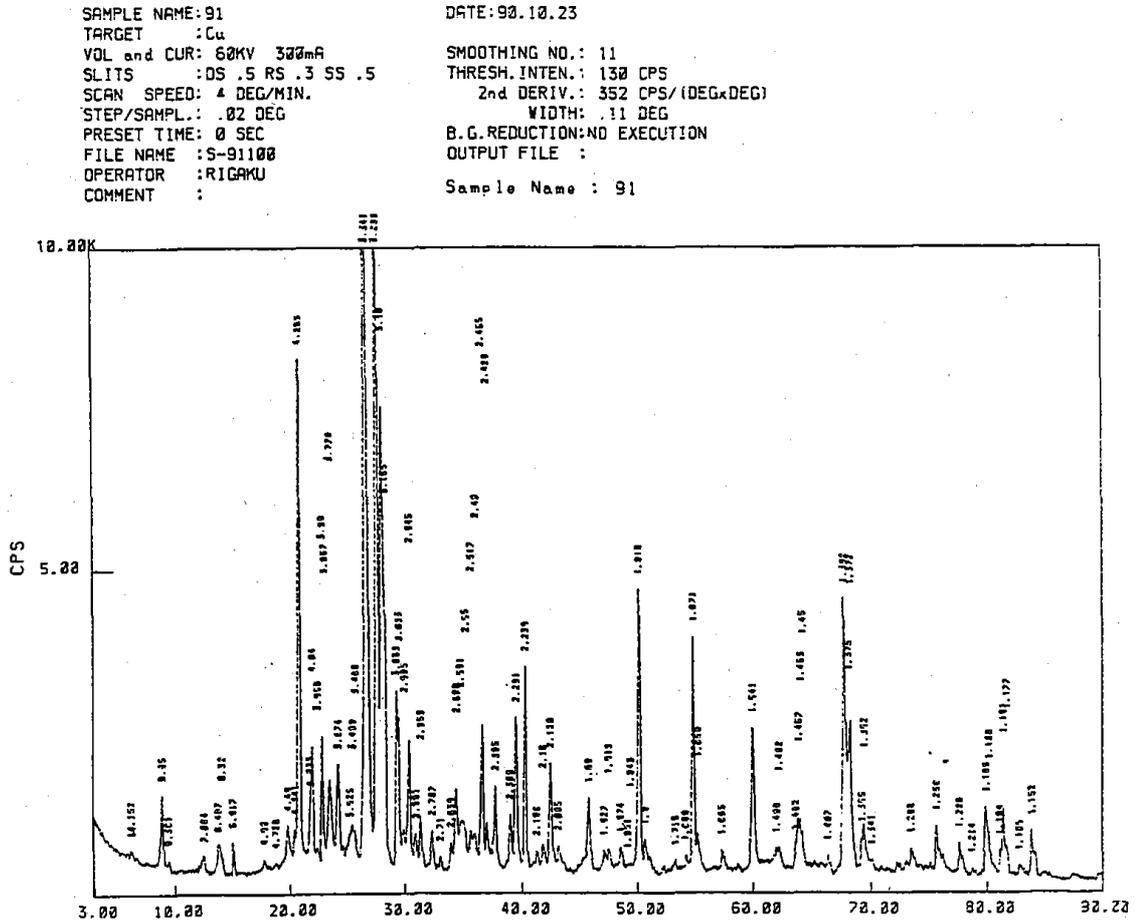


Fig.2. X-ray diffraction pattern of fallout dust No. 91

Reliable factor (R. F.値) の順にならべたものが Table 1である。

Table 1 Results of 1st research match and JCPDS file name mineral chemical formula

```

xxxxx RESULTS OF 1ST SEARCH MATCH xxxxx
xxxxx                                     xxxxx
xxxxx                                     xxxxx

Sample name = 91      File name = S-91100
Referenced peak No.: All

First Search Match condition      Number of cards: 2770
Standard file name: MINERAL
Error window: 5
d:l usage (0:No use,1:d only,2:d & l): 1
Min. peaks of matching: 5
Min. percent of matching: 20
Number of printed lines: 50      Min. reliability factor: 10
Major elements: 1 2 3 4 5
                  6 7 8 9 10
                  11 12 13 14 15
                  16 17 18 19 20
Minor : 1 2 3 4 5
        6 7 8 9 10
        11 12 13 14 15
        16 17 18 19 20
Unknown : 1 O 2 F 3 H 4 N 5 CL
          6 S 7 C 8
          11 12 13 14 15
          16 17 18 19 20

Repetition number of 1st match: 1
Variation of error window: 0
Variation of min. peaks: 0
Variation of min. percent: 0
    
```

JCPDS FILE NAME	MINERAL	CHEM	CHEMICAL FORMULA	R.F.
1	211198	18 18	TANTALUM OXIDE	494
2	311161	18 18	QUARTZ, LOW	452
3	50072	18 18	DL LEUCINE	589
4	120302	18 18	AMMONIUM HYDROGEN FLUORIDE	579
5	100031	10 10	SODIUM ALUMINUM SILICATE	564
6	90388	18 18	POTASSIUM THIOCYANATE	516
7	40520	8 8	STRONTIUM OXIDE	512
8	70062	18 18	MUSCOVITE-KT	506
9	210056	18 18	ARSENIC OXIDE	495
10	40436	18 18	MOLYBDENUM BORIDE	495
11	180203	18 18	BARIUM OXALATE	495
12	231036	17 18	CALCIUM ALUMINUM OXIDE	494
13	10486	6 6	MERCURY OXIDE CHLORIDE	487
14	191188	18 18	ALBITE, LOW	485
15	250097	18 18	SASSOLITE, SYN	485
16	300752	18 18	LITHIUM CHROMIUM OXIDE HYDRATE	485
17	301928	18 18	SODIUM SALICYLATE	485
18	100399	18 18	HALADITE, SYN	485
19	240495	18 18	ILLITE-2M2	485
20	291488	18 18	KALINITE-1M2	474
21	250190	18 18	CERIUM IODIDE SULFIDE	474
22	10954	18 18	SODIUM SULFITE HYDRATE	474
23	190926	18 18	MICROCLINE, MAX	474
24	361249	5 5	IRON CARBIDE	468
25	90060	17 18	WENKITE, SYN	466
26	140240	18 18	TRIDYMITE-20H, SYN	464
27	140617	17 18	POTASSIUM IRON SILICATE	455
28	290197	18 18	BARIUM NITRATE HYDRATE	453
29	241101	18 18	ALUMINUM TUNGSTEN OXIDE	453
30	221035	18 18	AMMONIUM ACETATE	453
31	270012	18 18	ALUMINUM CHLORIDE HYDROXIDE HYDR	453
32	110600	16 17	BISMUTH CHLORIDE	450
33	200675	17 18	MAGNESIUM HYDROGEN PHOSPHATE	447
34	350010	18 18	MANGANESE HYDROGEN PHOSPHATE HYD	443
35	301736	18 18	D GLUCOSE HYDRATE	443
36	210623	18 18	POTASSIUM BORATE	443
37	300024	18 18	ALUMINUM IRON OXIDE	443
38	250079	18 18	SODIUM ALUMINUM SILICATE HYDRATE	443
39	341194	18 18	BARIUM ALUMINUM FLUORIDE	443
40	240084	18 18	BARIUM BORATE	443
41	250652	17 18	POTASSIUM IRON OXIDE	438
42	140243	11 11	NICKEL BROMATE HYDRATE	435
43	60263	17 18	MUSCOVITE-2M1	433
44	250029	18 18	AMMONIUM THIOCYANATE	432
45	220687	18 18	MICROCLINE, MAX	432
46	290120	18 18	AMMONIUM TARTRATE	432
47	230472	18 18	POTASSIUM BORATE	422
48	230846	18 18	BERYLLIUM PHOSPHATE	422
49	160561	8 8	COPPER BROMATE HYDRATE	421
50	331486	17 18	LANARKITE, SYN	418

主成分として Quartz [SiO_2] が同定され、微量成分として Muscovite [$(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{10.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$], Illite [$\text{K}_{0.7}\text{Al}_{2.1}(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$], Kaolinite [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], 酢酸アンモニウムが同定された。この他に、DL-ロイシン、チオシアン酸カリウムなどが検出されていることも興味深い。本検体は、総粉塵量0.7682g に対して脱イオン水 30ml

で水溶性成分を除去しているため、NaClをはじめ大気汚染物質のうちでも水溶性のものについての知見はえられていないと考えられるが、溶解度のみの要因では十分説明のつけられないデータもあり興味深い。

Fig. 3 には、多重記録として 2nd search match のデータを Quartz その他の鉱物と No.91 試料の X 線回折パターンの比較を示した。

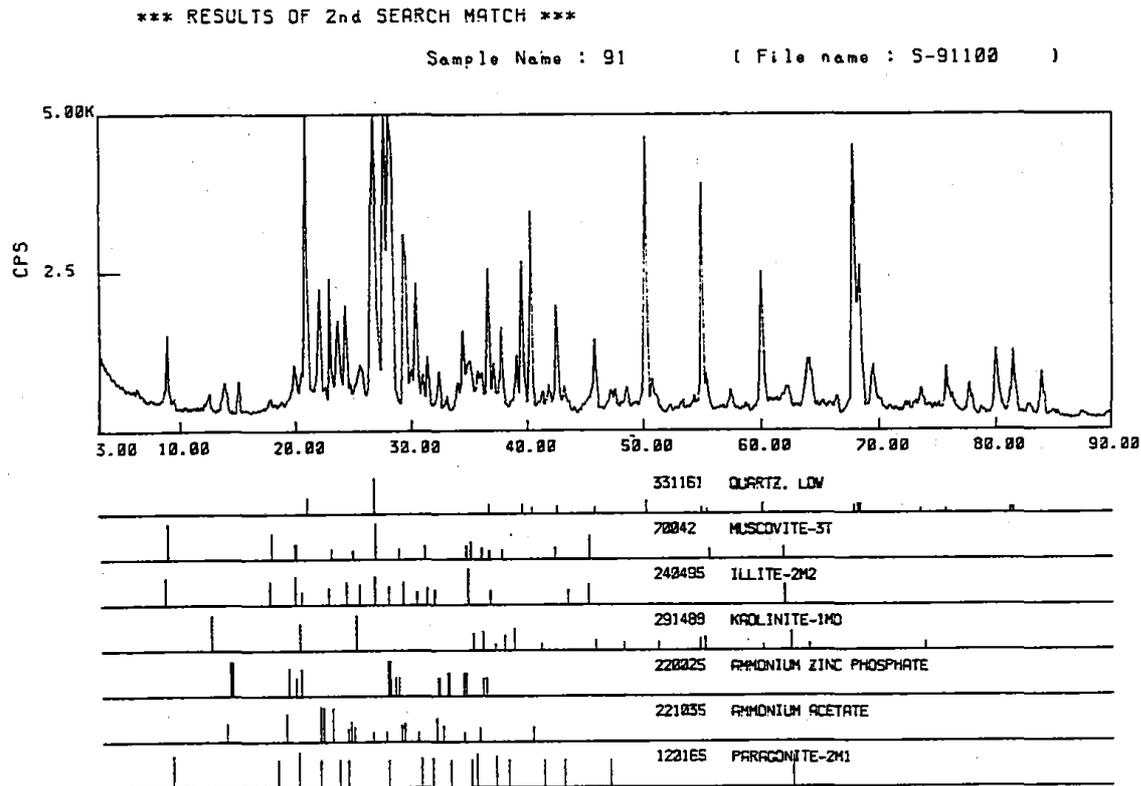


Fig.3 Relationship between X - ray diffraction patterns of sample No. 91 and other mineral components, i, e, Quartz, Muscovite - 3T, Illite - 2M2, Kaolinite - 1M0, Ammonium, Zinc phosphate, Ammonium Acetate, (Results of 2nd search Match).

全体として、各ピーク的一致は高く、R. F. 値の値の信頼度は高いものと考えられた。

4. おわりに

以上のように、昭和62年度のNo.91の降下ばいじん、74.1 t / km² / 30日、総粉塵量0.7682 g (10mlの脱イオン水で3回水溶性成分を除去した残さ)の蛍光X線分析とX線回折のデータからは、他地域の既報データと類似して Si, Al, K, Fe, Ca, などが多く、Cl, S, P, Mg, Na, Sr, Rb, Zn, Cu, Ni, Mn, Ti などの微量成分を検出したが、回折パターンは Quartz (SiO_2) が主成分で R. F. 値でみた場合、50ほどの Chemical formula が推定された。

Rh ロジウム の 検 出 は、 比 較 的 例 が 少 な い も の と 考

えられる。

現在 X 線回折分析は、JCPDS file 電算検索が可能となっており、一見差が判別しにくい回折パターンも、R. F 値の順に、あるいは 2 nd search match などの手法によりさらに、成分同定、さらには定量が迅速に、精度よく行えるものと考えられる。

これまでに、イオンクロマト¹⁶⁾、EPMA^{17), 18)}、PIXE¹⁹⁾、XRF、XRD などいくつかの分析手法によって当地区粉塵の化学形態と組成について検討を行ったがこれらの中で、X線回折法 (XRD法) は、有機・無機態を問わず高感度な非破壊分析法であり化学成分の状態分析の情報をえることができる極めて有用な手法であると考えられる。

今後、これら各種の分析手法を活用し、環境分析化

学的情報と病理組織化学的生体情報との相互関連性の にご協力いただいた、理学電機㈱と高山ラボテック㈱
 なお一層の研究の発展が望まれる。終わりに、本研究 に深謝致します。

引用文献

- 1) 諫早典夫, 中江 茂, 平沢紘介編: 空気清浄のための浮遊微粒子の計測・制御総合技術, pp.964, 997, 1002. R & D プランニング (1987).
- 2) 溝畑 朗, 松田八束, 坂本和彦, 角脇 怜: 粒子状大気汚染物質の化学組成. 大気汚染学会誌, 21, 83-103 (1986).
- 3) Biggins, P. D. E. and Harrison, R. M: The identification of specific chemical compounds in size - fractionated atmospheric particles collected at roadside sites, Atmos, Environ, 13, 1213-1216 (1979).
- 4) Warner, P. O. Saad, L. and Jacobson, J. O.: Identification and quantitative analysis of particulate air contaminants by X - ray diffractions spectrometry, J. Air Pollut. Control Assoc., 22, 887-890 (1972).
- 5) 中村利廣, 田口雅俊, 貴家怒夫: 粉末X線回折法を用いた大気浮遊粒子状物質中の硫酸カルシウム二水和物の定量. 分析化学, 29, 159-164 (1980).
- 6) H. E. Bumsted: J. Am. Ind. Hyg. Assoc., 34, 150 (1973)
- 7) A. Mangia: Anal. Chem., 47, 927 (1975).
- 8) J. Leroux, A. B. C. Davey, A. Paiillard: J. Am, Ind, Hyg. Assoc., 34, 409 (1973).
- 9) S. Altree - Williams: Anal, Chem., 49, 429 (1977).
- 10) S. S. Pollac: J. Am. Ind, Hyg, Assoc, 36, 73 (1975).
- 11) W. W. Henslee, G. E. Gurra: Adv. X - ray Anal., 20, 139 (1977).
- 12) B. A. Lange, J. C. Haartz: Anal Chem., 51, 520 (1979).
- 13) 及川紀久雄, 野村俊男, 円山 弘: 分析化学, 25, 524 (1976).
- 14) T. Fukasawa, M - Iwatsuki, S. Kawakubo, and K. Miyazaki: Heavy - liquid separation and X - ray diffraction analysis of air - borne particles. Anal, Chem., 52, 1784-1787 (1980).
- 15) 大野勝美: 無機定性分析—機器分析, ふんせき1986—4, 198-208; Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
- 16) 星加安之: 寒冷地冬期スパイクタイヤ車道粉塵の環境および健康影響に関する研究について. 環境科学年報—信州大学—12, 131-141 (1990). (第一報)
- 17) 星加安之, 劉 国林, 尾張真則, 二瓶好正: 寒冷地冬期スパイクタイヤ車道粉塵 (降下ばいじん) のX線マイクロアナライザー測定 (EPMA) について. 同誌, 12, 142-145 (1990). (第二報)
- 18) 星加安之, 劉 国林, 尾張真則, 二瓶好正: 長野県松本市における冬期スパイクタイヤ車道粉塵 (降下ばいじん) のX線マイクロアナライザー測定 (EPMA). 日本化学会誌, 印刷中 (第三報)
- 19) 星加安之, 湯川雅枝, 藤井 孝: 寒冷地冬期スパイクタイヤ車道粉塵 (降下ばいじん) の荷電粒子励起X線法 (PIXE) による測定例. 環境科学年報—信州大学—13, (1991). 印刷中 (第四報)
- 20) 矢彦沢清允・上野満夫, 藤松 仁: 上田地方に見出された酸性硫酸塩土壌について. 信州大学環境科学論集, 10, 32-41 (1988).
- 21) 矢彦沢清允・上野満夫, 藤松 仁: 上田地方の新第三紀海成堆積物中に見出される微小パイライトについて. 環境科学年報—信州大学, 11, 33-42 (1989).
- 22) 矢彦沢清允, 荒井智彦, 上野満夫, 山本満寿夫, 藤松 仁: 上田地方に見出された酸性硫酸塩堆積物の生成過程と粘土鉱物組成との関係. 同誌, 12, 78-85 (1990).
- 23) 星加安之: X線回折法による生体石灰化組織中の微量化学成分の測定例. 日本微量元素学会, Biomed. Res on Trace Elements, 1(2), 233-234 (1990).

本研究報告を「寒冷地冬期スパイクタイヤ車道粉塵の環境と健康影響に関する研究」第五報とする。