

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

星加安之*・劉 国林**・尾張真則**・二瓶好正**

* 信州大学医学部衛生学教室

** 東京大学生産技術研究所

Electron Probe Microanalysis (EPMA) Studied Tire-Generated Dust

* Yasuyuki HOSHIKA, ** Guo-Lin Liu, ** Masanori OWARI and ** Yoshimasa NIHEI

* Department of Hygiene, Shinshu University School of Medicine

** Institute of Industrial Science, the University of Tokyo

前報告においては、長野県松本市周辺における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の調査・測定の一部を報告した。大気汚染に関係した粒子状物質を化学分析するにあたって、重要な点は、その粒径とそれぞれの化学組成を明らかにすることであるとされている。

スパイクタイヤ粉塵についても、すでに走査分析型電子顕微鏡による分析の報告^{1)~6)} がいくつかなされている。長野県および松本市においてもスパイクタイヤ装着率、浮遊粒子状物質、降下ばいじん量、道路粉じん量、車内外での粉じん比較が行われてきている。

さらに、道路粉じんの極微量分析調査が PIXE 法（名古屋大学工学部原子核工学科雨宮 進先生、名古屋大学3.75 MV バンドグラフ加速器粒子励起X線分析法による大気浮遊粉じん調査が行われている）の新しい手法を採用して、昭和60、61年に試みられた結果、大気浮遊粉じん中の寄与率は、スパイク粉じんが約50%、土壌が約30%、排気ガスが約20%と試算され、Al, Si, Ca, Fe 等4元素は粒径が小さくなるに従って、急速に濃度が減少するのに対して、S, Cl はほとんど減少することがなかったとされている⁷⁾。

今回、我々は昭和62年度冬期の松本市内の降下ばいじん2検体について、平成元年5月にEPMA測定する機会があり、当地区粉塵の形態と組成について理解を深めることを試みた結果、降下ばいじんの中にも5 μ m付近の粒子もかなりみられること、土壌・鉱物由来のSi, Alばかりでなく、Ca, Sの多い特徴的形態の粒

子を見出したのでその一部を報告する。

採取された降下ばいじん試料は、前報のNo. 91（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もので、同時期松本市内60か所の試料としては最高の74.1 t/km²/30日で、国道254号より約300m東の温泉街主要道路直近2階ベランダ）と、No. 6（昭和63年1月11日より昭和63年2月12日までに集められたもので、ばいじん量としては52.3 t/km²/30日で、比較的交通量は少ない地域であった。ここは、南約800mに国道158号、北へ約1.2kmに国道147号とJR大糸線があり、2車線道路に面した2階ベランダである）である。

EPMAの測定条件は既報⁵⁾に準じた。すなわち、測定装置は、日立S-700 SEMにKevex-7000EDXを備えたものであり、測定方法としては、まず、二つの試料をそれぞれ両面粘着テープでアルミ製の試料台に固定し、炭素蒸着を行い、試料を導入し、SEMより各試料について任意（ランダム）に10粒子を選んで像観察し、写真をとってからスペクトル測定を行った。

エミッション電流は1~2 μ A で、加速電圧は20 kV、試料傾斜角は20°で行った。積算時間は一様ではなかったが、十分なカウント数（1万5千~2万）がえられ、スペクトルが鮮明になったところを終了とした（5分間程度）。スペクトル図の横軸は、エネルギー目盛で0~20 keV、縦軸はカウント数である。MAX値は最大ピークのカウント数である。粒別測定はそれぞれの粒子の中心部の0.05 \times 0.05 μ m範囲をスキャン測定している。

試料 No. 91 と No. 6 の EDS, SEM のデータの一部を Fig. 1, 2 に示した。

filespec : b : futa 91.004

max = 388

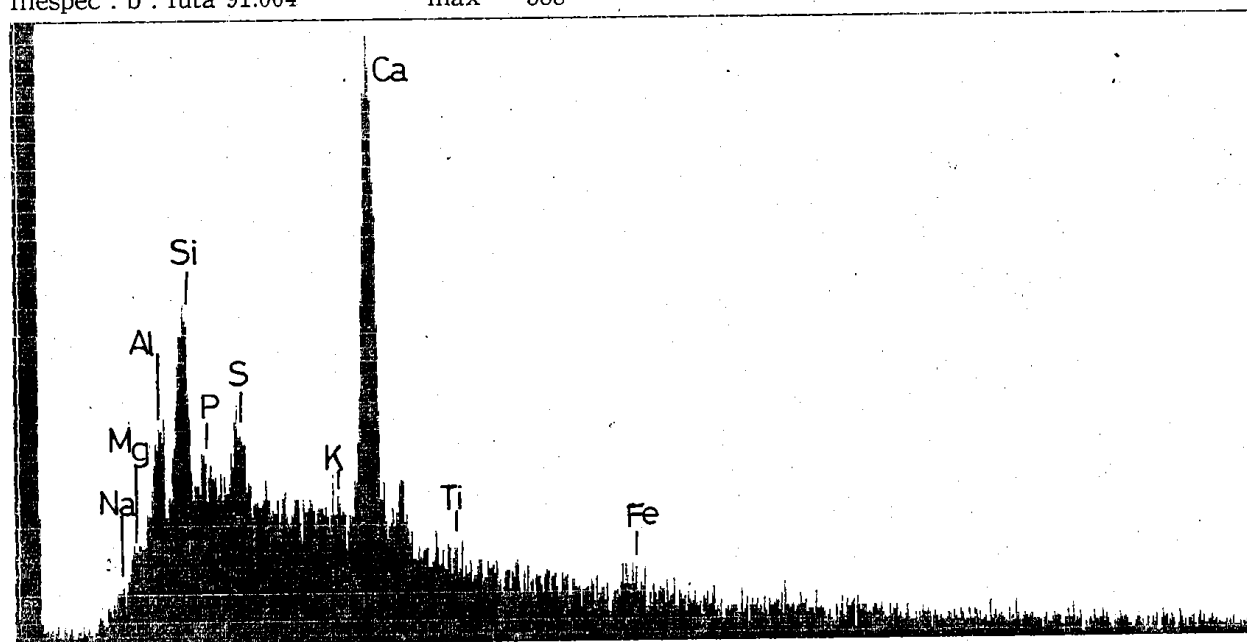


Fig.1-1 The spectrum of a No. 91 sample with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS)

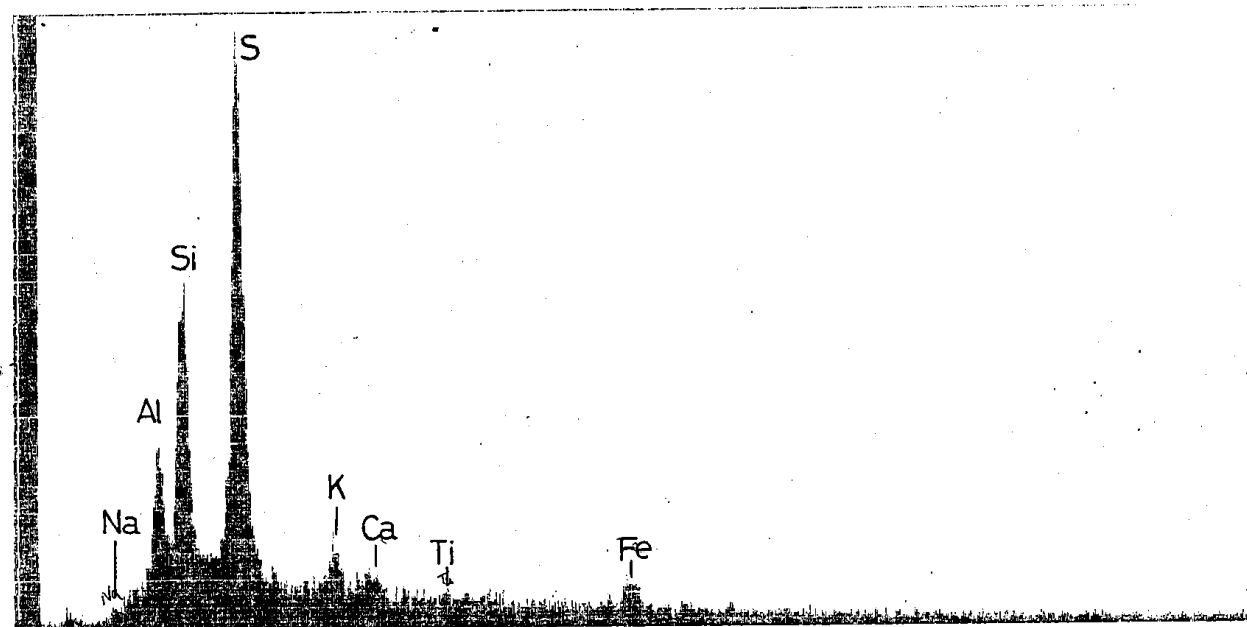


Fig.2-1 The spectrum of a No. 6 sample with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS)



Fig.1-2 Photograph of a No. 91 sample with a scanning electron microscope (SEM)

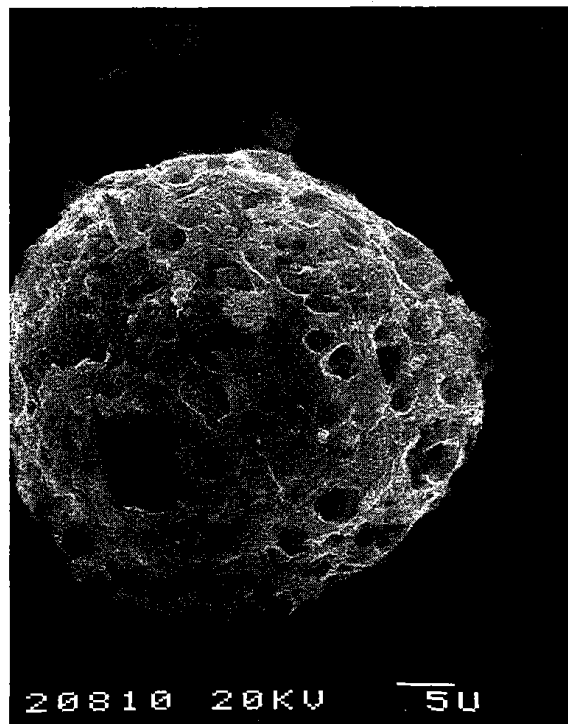


Fig.2-2 Photograph of a No. 6 sample with a scanning electron microscope (SEM)

基本的には、土壌・鉱物起源粒子（Si, Al, Fe, S など）が主に考えられるが、Fig. 1 からは、Ca が強く認められており、前報で示したようにカウンターイオンの Cl⁻が検出されており、融雪剤の寄与とともに、Al, Si, S, Ca, Fe の各ピークからタイヤゴムの存在も推定される⁵⁾。また、Ca, Si, S などが主成分とされているのでコンクリート系建材の起源とも推定される⁵⁾。一方、Ca が主成分で、この他に S, Si, Fe, Ti を含有していることからアスファルト舗装材の存在も推定される⁷⁾。SEM 像からは、かなり角ばった粗大長形粒子の存在が特徴としてあげられる。

Fig. 2 の SEM 像は極めて特徴のある球形の多孔性粒子が見出されている。ここでは、S が主成分であることを加味して土壌粒子とともに B または C 重油燃焼ボイラー由来のものと推定される²⁾。

Fig. 1 および 2 から明らかなように、本 EPMA 法は、粒子の粒径形状とともに、構成元素の組成、主成分、比率など極めて有用なデータを提供することが明

らかとなった。今後さらに、標準的試料によるデータの確保、クラスター分析、ケミカルマスバランス法による発生源の推定、寄与率の解析など検討を加え、前報で報告したような、陰イオンのイオンクロマトグラフィーなどのデータをも含めて考察することによって、スパイクタイヤによる車道粉じんの実像が一步步解明されていくものと考えられる。これらの中にあって、X線分光学的手法は、粉じん粒子そのものの化学分析の手段として有用であり、粉じんの生体影響を一步進めてさらに、固体表面の特性と対応づけて行くためにも極めて重視されるものの一つである。多くの研究手法の導入と研究者の参画が望まれている分野であると考えられる。

終わりに、試料採取に協力していただいた昭和62年度学 I フィールドワーク調査参加者諸君に深謝します。本研究は、昭和62年度信州大学特定研究（代表者村山忍三医学部衛生学講座主任教授）の一環として行われたものであり、関係各位に深謝します。

引用文献

- 1) 下原孝章, 宇都宮 彬, 岩本眞二, 今 武純, 武藤博明: 走査-分析型電子顕微鏡によるスパイクタイヤ粉じんの分析. 大気汚染学会誌, 22, 269-277 (1987).
- 2) 下原孝章, 宇都宮 彬, 岩本眞二: 走査-分析型電子顕微鏡を用いた発生源粉じんの指標化および環境粉じん

寒冷地冬季スパイクタイヤ車道粉塵のX線測定

評価の試み. 同誌, 24, 100-111 (1989).

- 3) 高尾真一, 田上四郎, 櫻井利彦: 分析電子顕微鏡による環境中のアスベストに関する研究 (第1報) — 商業地域について. 同誌, 24, 214-226 (1989).
- 4) S. Ohyama, A. Tanaka, A. Hisanaga and N. Ishinishi : Chronic toxicity tests of road dust which was produced by studded tires and intratracheally instilled into hamstars. J. Japan Soc, Air Pollut., 24, 270-275 (1989).
- 5) 劉 国林, 尾張真則, 迫 雄二, 江川 一, 鈴木周一, 二瓶好正: X線マイクロアナライザーによる粒別分析とクラスター分析に基づく都市大気浮遊粒子状物質の起源解析. 分析化学, 38, 515-521 (1989).
- 6) 平田 衛: EPMA による微粒子の組成分析・空気清浄, 24(3), 31-44 (1986).
- 7) 松本市公害関係調査結果等報告書 (昭和61年度)

前報は, 本誌, 「寒冷地冬季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 (星加安之)」