

2-2 粒子状大気汚染物の電顕的研究

A STUDY ON SUSPENDED PARTICULATE MATTER BY ELECTRON MICROSCOPE

石 田 哲 夫 Tetsuo Ishida

※ 本 間 克 典 Katsunori Honma

※ 坂 部 弘 之 Hiroyuki Sakabe

I 概 要

大気汚染物質中の粒子状物質については、従来、主として、その粒度、濃度および全体の化学組成等について研究がなされてきたが、個々の粒子の形態的研究ならびにその化学組成についての研究はあまり行なわれていない。我々は、最近のいわゆる光化学スモッグについて、粒子状大気汚染物質の電子顕微鏡的研究、ことに金属薄膜法による化学反応性についても調査してきた。その結果、光化学スモッグ発生時においては、従来観察してきた粒子状汚染物質とはその形態ならびに金属薄膜に対する作用がいちちしく相違することを見出したのでこれを報告する。

II 研究調査方法

1 調査期間 1972年5月～7月

2 調査場所 川崎市中原区木月住吉町 2051 労働省労働衛生研究所

3 試料採取方法

大気中試料を労研式じんあい計（写真1）により、カバーガラスに固定した電顕用コロジオン膜シートメッシュ（以下コロジオン膜シートメッシュと略す）および電顕用金属薄膜シートメッシュ（以下金属薄膜シートメッシュと略す）上に採取した。

(1) 労研式じんあい計による試料採取用コロジオン膜シートメッシュの作製法

- ① 直径約20cmのペトリ皿の中央にカバーガラス支持用金属板を置き、熱湯を金属板が充分浸るように注ぐ。
- ② 熱湯中の金属板上に、よく洗浄したカバーガラスをのせる。
- ③ カバーガラス上に、電顕用シートメッシュを中心付近にのせる。
- ④ 湯温が48℃位まで下ったら、10%コロジオン酢酸アミル溶液を駒込ピペットで一滴滴下する。
- ⑤ 溶剤の揮発後、コロジオン膜が形成され、それに適当な弾力がみられたら、温湯を排出する。このようにしてシートメッシュをコロジオン膜で覆う。

※ 労働省労働衛生研究所

- ⑥ コロジオン膜シートメッシュを電気乾燥器により約 60℃で乾燥させる。
- ⑦ 乾燥したコロジオン膜シートメッシュを赤外線ランプ下で 30～45 秒間照射する。このようにしてコロジオン膜シートメッシュの作製を完了する。

(2) 金属薄膜シートメッシュの作製法

- ① デンケーター中に保存しておいたコロジオン膜シートメッシュを、真空蒸着装置（本研究に用いたのは日立製作所製 H U S - 3 型である）内にならべる。
- ② 装置内の電極に、タングステン線で作ったバスケットコイルを固定し、このバスケットコイル中に蒸着させる金属チップ（純度 99.99 % 以上の表面の酸化物を除去したもの）を挿入する。
- ③ 以上の準備が完了したら、装置にベルジャーを取付け、ベルジャー内の空気を排気し真空度（およそ 10^{-4} mm Hg 以上）の上昇を待つ。
- ④ 所定の真空度になったら、バスケットコイルに通電し発熱させ、所定の電流にして目的の金属をコロジオン膜シートメッシュ上に蒸着させる。このようにして金属薄膜シートメッシュで試料を採取する際は、当日作製したものをを使用することを原則とした。

以上のように作製したコロジオン膜シートメッシュおよび金属薄膜シートメッシュを労研式じんあい計（試料を採取する際には、給湿用の素焼円筒をはずす）に固定し、当日の浮遊粉じん濃度を考慮し 4～20 回（1回の吸引量は 50 ml である）大気を採取し粒子状物質を捕集した。

試料を採取したカバーガラスを一昼夜室内に放置し、電子顕微鏡（本研究に用いたのは日立電子顕微鏡 H U - 11 A である）で粒子状汚染物質のコロジオン膜上における形態ならびに金属薄膜に対する反応性を観察した。観察時の倍率は 3000 倍とした。

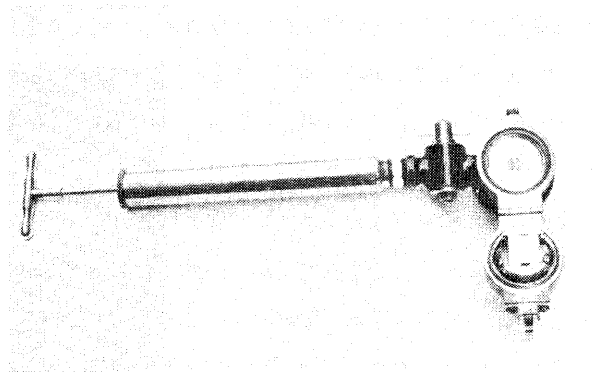


写真 1 労研式じんあい計

III 結 果

個々の粒子状大気汚染物質の形態ならびに金属薄膜（本研究ではおもに銅薄膜を使用した）に対する反応性について観察してきたところつぎのような結果を得た。

すなわち、気温、湿度が低く風向が北寄りの場合に、固体微粒子がほとんどであった。（写真 2）

しかし、いわゆる光化学スモッグの発生し易い日および発生時にはグリース状粒子が主体となり、かつ銅薄膜に対する腐蝕性はきわめて強い。(写真3)

とくに、6月11日川崎市においても102名が粘膜刺激をはじめとする障害を訴えた日に採取した粒子状汚染物質は特異的であった。

(写真4)

すなわち、きわめて等質のグリース状物質が大半を占め、銅薄膜に対する反応がいちぢるしく強かった。

これらの銅薄膜に対する反応の強い日におけるコロジオン膜上のグリース状物質の形態は、グリース状粒子として単独に存在するものと、他の固体微粒子を核としてそのまわりに存在するものが観察され、これらに電子線を強く照射すると、グリース状物質はコロジオン膜上に固体微粒子の核とグリース状物質の痕跡をのこして蒸発してしまう。(写真5)

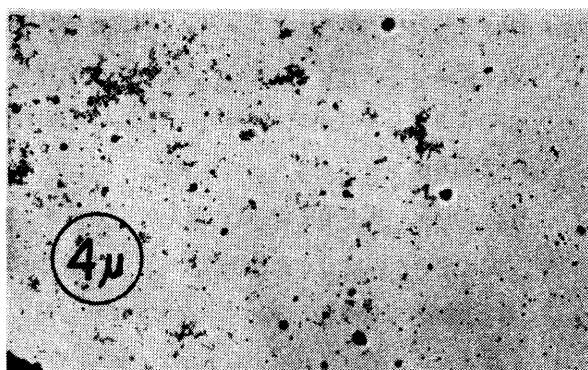


写真2 銅薄膜上に捕集された粒子 1972.5.31

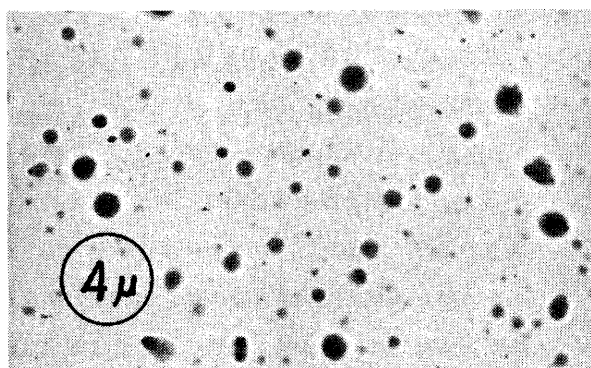


写真3 銅薄膜上に捕集された粒子 1972.6.30



写真4 銅薄膜上に捕集された粒子 1972.6.11

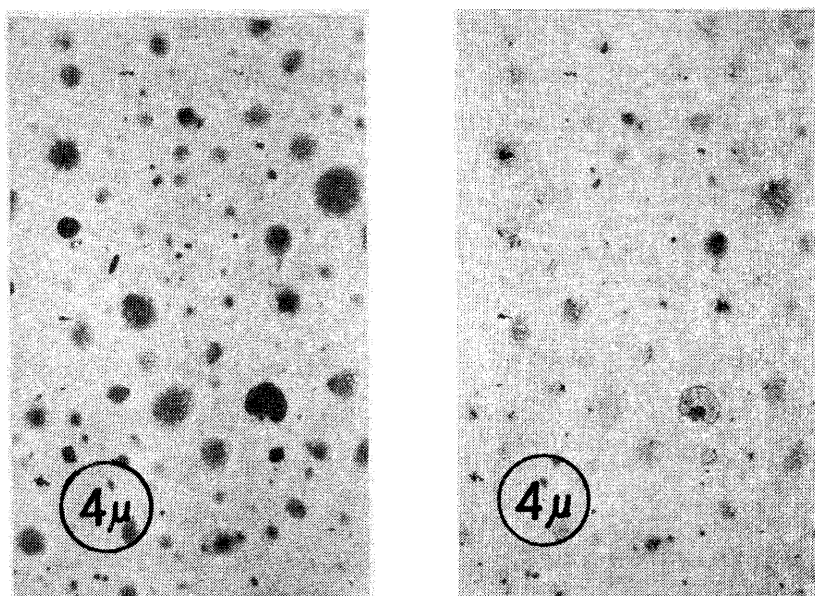


写真5 コロジオン膜上に捕集された粒子 1972.6.30

(写真右) 電子線を強く照射した後の像

銅薄膜と反応し、電顕像として見た場合、薄膜に穴をあける物質にはどのような化学物質があるかという点、大気汚染に関連する物質としては、硫酸、硝酸をはじめ、亜硫酸、硫酸、硝酸等の塩類の中である種の物質が挙げられる。

またグリース状粒子はおそらく数種の酸およびそれらの塩を含んだ状態で形成されていると考えられる。

N 考 察

銅薄膜に対するこのような強い反応性は、人間の粘膜に対しても強い刺激を与えるものと考えられ、いわゆる光化学スモッグによる健康障害を考える場合、ガス状物質だけでなく粒子状物質についても配慮する必要があると思われる。こうしたグリース状物質の生成に関しては、発生源で作られたものというより、気中において何らかの化学反応が行なわれ、その結果生成したものではないかと考えられる。