

V 粒子状大気汚染物質の電顕的研究(第2報)

1 はじめに

石田哲夫

夏期とくに光化学スモッグの発生時に大気中の粒子状物質を採取して電子顕微鏡で観察してみると、あたかもゼリ-状あるいはグリース状の油性状に見える粒子が多量に捕集される。これらのゼリ-状粒子は金属の薄膜と反応し、激しく腐食することが見出されている^{1), 2)}。また検鏡の際、電子線照射強度を更に強くすると、ゼリ-状の物質はその粒子の核と思われる固体の微粒子を残してほとんどが蒸発してしまうことが観察される。そこで我々は大気汚染粒子状物質の性状、挙動研究の一環として、二種類のサンプラーを使用して、その粒度的な形態ならびに金属薄膜における腐食性を電子顕微鏡で観察したので報告する。

2 測定方法

2.1 粒子状物質の採取

試料の採取は、夏期と冬期のスモッグ時に労研式じんあい計とカスケードインパクターを使用して行なった。図1は労研式じんあい計で、粒径約1ミクロン以下の粒子が採取される。このサンプラーで適当な観察視野を得るために、0.5~1ℓ吸引した。図2はCasella社製のカスケードインパクターで、その第4ステージを使用した。規定流量で吸引すると第4ステージには粒径0.7~2ミクロンの粒子が採取される。このサンプラーの捕集では、20ℓ程度吸引すれば電顕観察には充分であった。

図1 労研式じんあい計

左：吸引は手動ポンプの柄を強く引く。

右：集じん部。この面に試料採取用のシートメッシュをセットする。

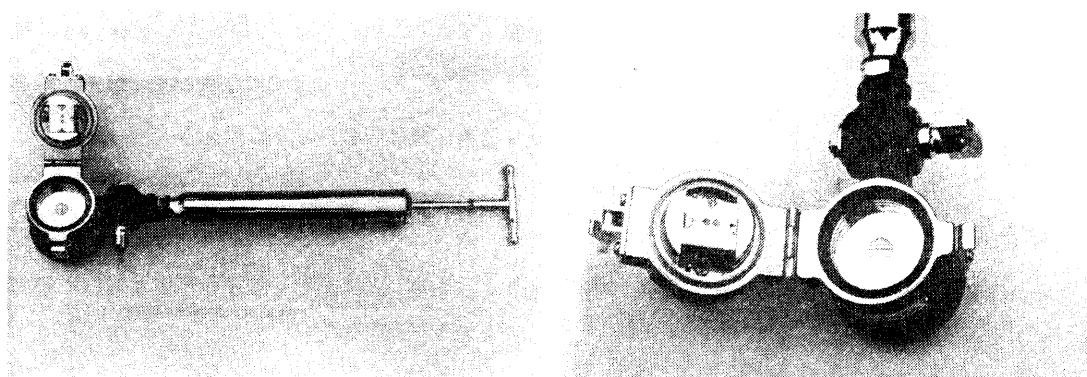


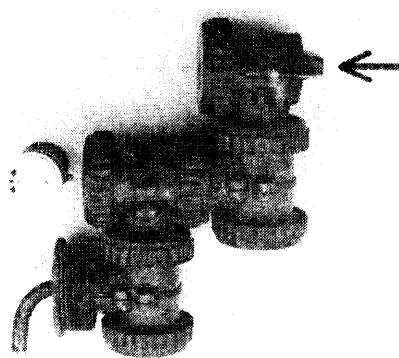
図2 Casella 社製カスケードインパクター

タタ -

右上部より空気を吸引し、粒子を

4段に分級できる。

左の部分で集じんする。



2.2 試料採取用シートメッシュ

試料採取には、労研式じんあい計では18mm角、カスケードインパクターでは18mm丸のカバーグラスを使用する。各カバーグラス上には粒子の形態と金属薄膜への腐蝕性を観察するために、150メッシュの電顕用シートメッシュを2枚ずつコロジオン膜で固定する。

2.3 粒子状物質の電顕観察および金属薄膜の蒸着

試料を採取した2枚のコロジオン膜シートメッシュのうち、片方を形態観察用に、もう一方を金属薄膜の腐食性の観察用にする。

まず一枚目のシートメッシュを電顕試料室に装填する。試料が変化しない程度の電子線強度で検鏡し、代表的な視野の写真撮影を行う。次に同一視野に更に強い電子線を照射して、試料の変化を観察し写真撮影する。一試料についてこの操作を、代表的と思われる視野について5か所位は撮影したい。以上の操作で、強い電子線照射前後に対する粒子の形態変化が観察できた。

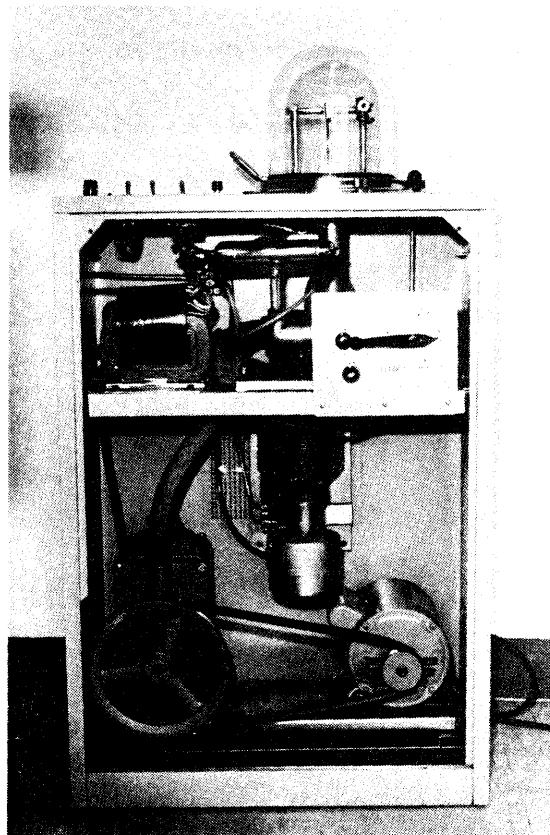
次に、捕集されたままの試料と電子線照射により形態変化した試料の金属薄膜に対する腐食性を比較するため、もう片方の未検鏡シートメッシュと上記の強い電子線照射後のシートメッシュの両方を図3の真空蒸着装置のペルジャ-内にセットして金属チップ（本研究では、Johnson Massey社製の純銅を使用した）を蒸着する。真空蒸着したシートメッシュは一昼夜室内に放置して、粒子と蒸着薄膜との反応を完了させる。これらのシートメッシュは再び電顕観察して写真撮影を行なった。

3 結果および考察

試料の採取は夏期および冬期のスモッグ発生時に川崎市内で捕集したもので、粒子の形態ならびに銅薄膜に対する腐食性を報告する。

図3 真空蒸着装置 (JEE-SS)

所要真空度 (3×10^{-5} torr)
に到達したら、通電してシートメ
ッシュ上に、金属蒸着膜を形成さ
せる。



3.1 大気汚染粒子状物質の形態

3.1.1 光化学スモッグ時の粒子

図4は光化スモッグの発生時に、労研式じんあい計でコロジオン膜上に採取した試料の電顕像である。捕集された粒子は一般的に径が大きく、コントラストの差から密度の小さいと思われる粒子が観察される。また外見的にはゼリ-状を呈する粒子が多数捕集されているのが観察される。また図4の右写真のようにこれらゼリ-状粒子は、更に強く電子線を照射すると、その生成過程において凝縮核となったと考えられる固体微粒子を残して、ほとんどが容易に蒸発してしまう。

図5はカスケードインパクターでコロジオン膜上に採取した試料の電顕像である。個々の粒子の形態は、労研式じんあい計で採取したものと大きな違いはないようである。しかし電子線照射を相当強くしないと短時間には蒸発しなかった。つまりゼリ-状粒子を形成している物質が個々の粒子中に多く含まれていることが考えられる。図5の右写真は強い電子線照射後の電顕像で、カスケードインパクターで捕集した試料の粒径範囲でも、電子線により蒸発するゼリ-状粒子が多数存在していることが認められた。

図4 光化学スモッグ時の粒子を労研式じんあい計で、コロジオン膜上に
捕集して観察した電顕像

右：電子線を強く照射した後の電顕像

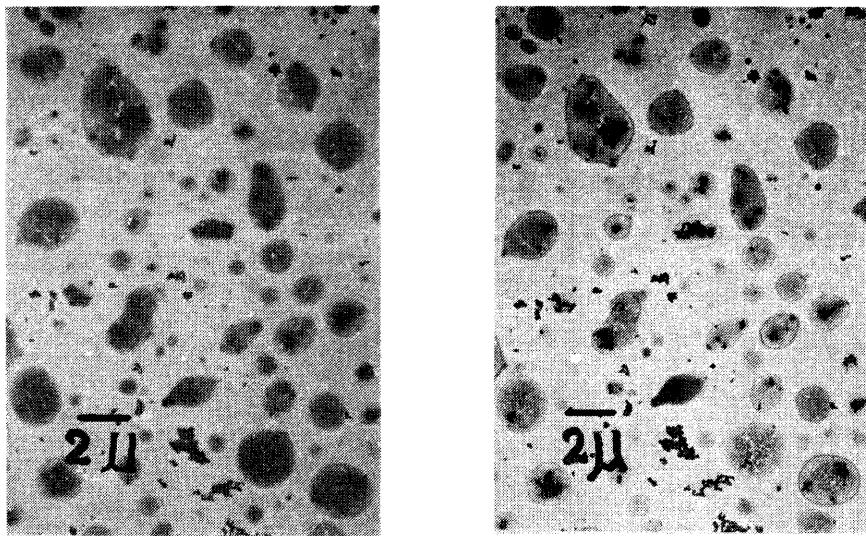
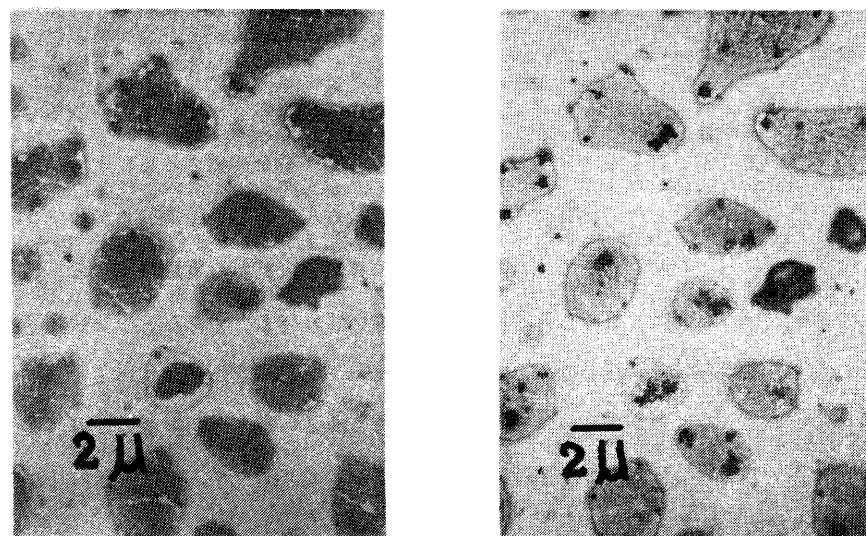


図5 光化学スモッグ時の粒子をカスケードインパクターで、コロジオン
膜上に捕集して観察した電顕像

右：電子線を強く照射した後の電顕像



3.1.2 冬期スモッグ時の粒子

図6は冬期スモッグ発生時に、労研式じんあい計でコロジオン膜上に採取して観察した試料の電顕像である。一般的に粒子径は小さく、電顕像の形状とコントラストの差から粒子の密度は割合大きいと思われる結晶性の固体物質や微粒子が大部分のようである。また電子線強度を更に強く照射しても、右写真のように変化する粒子はほとんど見当らない。

図7はカスケードインパクターでコロジオン膜上採取して観察した試料の電顕像である。粒子の形態的構成は、労研式じんあい計で採取した試料とほとんど違いはないようである。すなわち冬期スモッグ時には、固体状の微粒子が大気中に広い粒度範囲で存在していると考えられる。

図6 冬期のスモッグ時の粒子を労研式じんあい計で、コロジオン膜上に捕集して観察した電顕像

右： 電子線を強く照射した後の電顕像

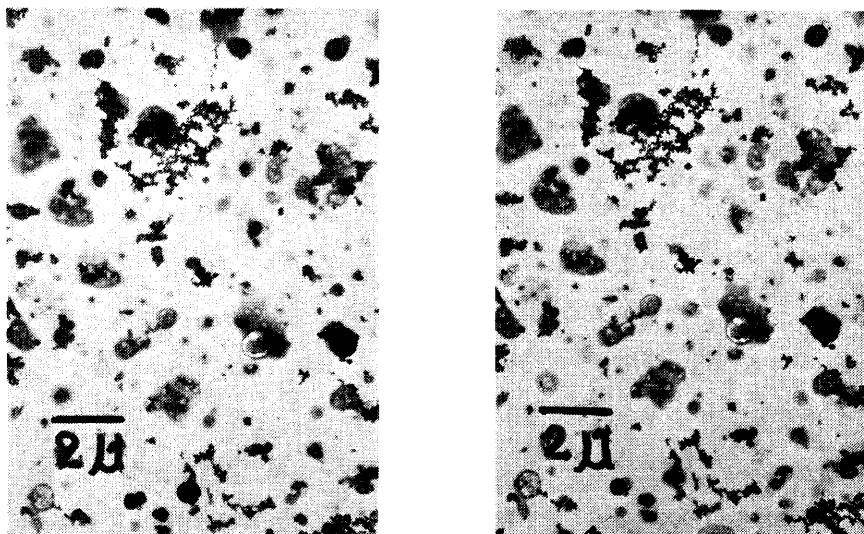
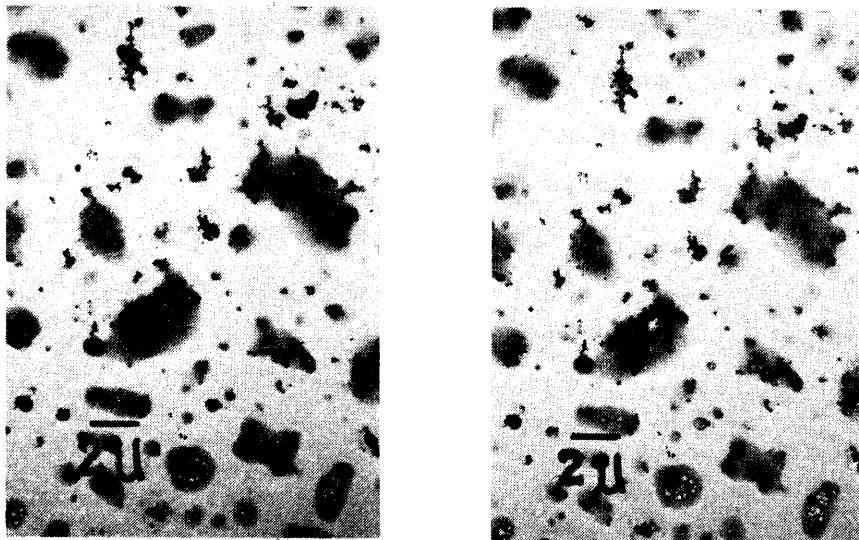


図7 冬期のスモッグ時の粒子をカスケードインパクターで、コロジオン膜上に捕集して観察した電顕像

右： 電子線を強く照射した後の電顕像



3.2 大気汚染粒子状物質の銅薄膜に対する腐食性

3.2.1 光化学スモッグ時の粒子

図8は光化学スモッグの発生時にコロジオン膜上に採取した試料に、銅を真空蒸着した電顕像である。写真A，Bは労研式じんあい計で、写真C，Dはカスケードインパクターで捕集したものである。

また写真A，Cはコロジオン膜シートメッシュに捕集したままの試料に銅を真空蒸着したものである。その電顕像を細かく観察してみると、腐食形態は複雑である。つまり、粒径によっては同じ腐食形態を示す粒子などもあるが、周囲の銅を激しく侵食する粒子、周辺のみ腐食する粒子、ほとんど腐食作用を示さない粒子などが観察される。これら腐食形態の違いから、夏期のスモッグ発生時の粒子状物質の化学的組成は複雑な構成と思われる。

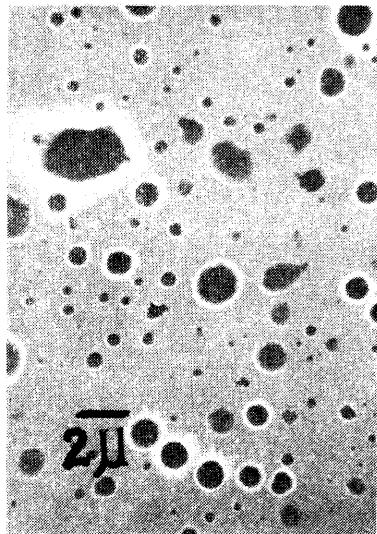
写真B，Dは強い電子線を照射しゼリー状物質を蒸発したものに銅を真空蒸着した試料の電顕像である。これらの試料の観察像からは、銅薄膜を腐食するようなものはまったく見当たらなかった。

これらのことから電顕鏡筒内において、強い電子線照射により蒸発してしまう粒子を形成している物質（ゼリー状物質）が銅の薄膜を腐食する性質を有することを認めた³⁾。

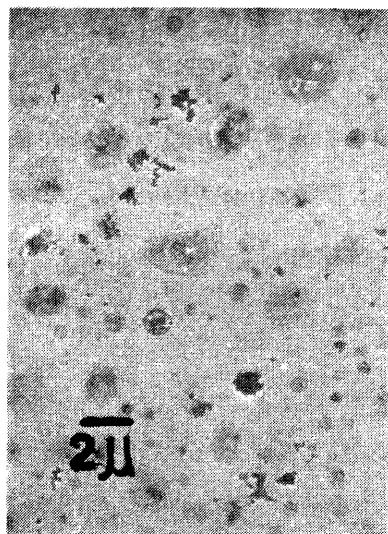
図8 コロジオン膜上に捕集した光化学スモッグ時の粒子に銅蒸着した後腐食状態を観察した電顕像

(AとBは労研式じんあい計、CとDはカスケードインパクター)

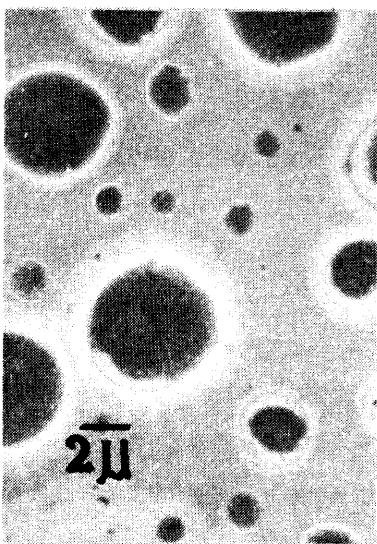
(BとDはゼリー状物質を蒸発した後、銅蒸着して観察したもの)



A



B



C



D

3.2.2 冬期スモッグ時の粒子

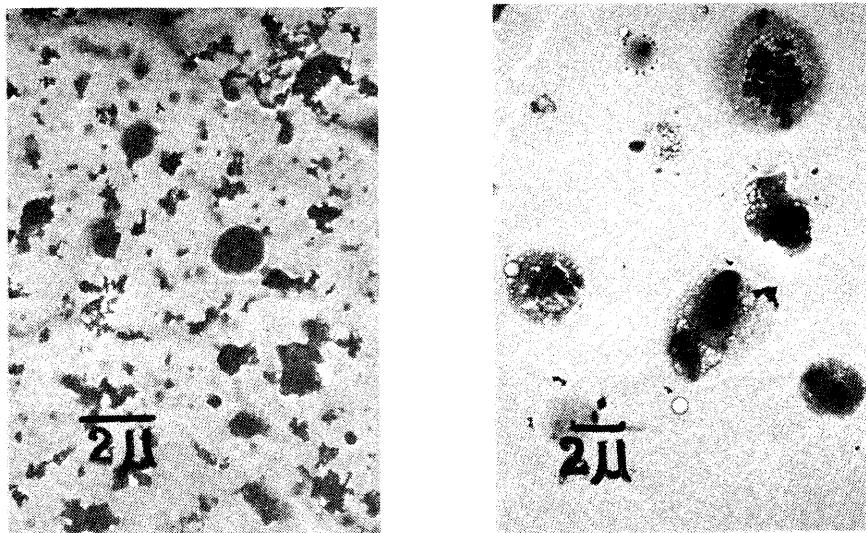
図9は冬期スモッグの発生時にコロジオン膜上に捕集したままの試料に、銅を真空蒸着して観察した電顕像である。左写真は労研式じんあい計で捕集したもの、右写真はカスケードインパクターで捕集したものである。

これらのように、冬期のスモッグ時に捕集した粒子には、銅薄膜を腐食するものはほとんど観察されなかった。つまり冬期のスモッグ時の粒子状物質は、いわば発生源から排出された粒子や土砂の舞上がりなどにより沈降速度の遅い固体状の粒子がそのままの状態で存在していると思われる。

図9 コロジオン膜上に捕集した冬期スモッグ時の粒子に銅蒸着して腐食状態を
観察した電顕像

左： 労研式じんあい計で捕集したもの

右： カスケードインパクターで捕集したもの



4. ま と め

光化学スモッグ時の粒子と冬期スモッグ時の粒子の形状、形態はかなり異なっており、夏期の粒子は大気中の水蒸気をはじめ種々の物質を吸収または吸着し、衣を羽織った状態のような、いわゆるゼリー状の粒子が多い。これに対し冬期のものは、固体状の粒子が大部分であり、ゼリー状の粒子はほとんどなかつた。また粒子の銅薄膜における腐食性は、光化学スモッグ時の粒子は激しいが、冬期の粒子にはほとんど見られない。またその腐食作用は、電顕鏡筒内において強い電子線照射されると蒸発してしまう物質が有することがわかった

参考文献

- 1) 本間克典； 空気清浄， 12， 5， 16 (1975)
- 2) 本間克典； 大気汚染研究， 9， No. 2， 76 (1974)
- 3) H, SaKabe, K, Homma and T, Ishida ; Ind. Health, 12, 73 (1974)