

大気中の塵の走査型電子顕微鏡による形態観察

渡辺弘明・小阪優子・馬淵映美・周 国平・野田修司・田崎和江

Scanning electron microscopic observation of aerosol dusts

Hiroaki Watanabe, Yuko Kosaka, Emi Mabuchi, Zhuo Guoping, Shuji Noda and Kazue Tazaki

Abstract

Aerosol dusts observed in August, September and November 1991 over Matsue, Shimane, were collected by air-sampler. The dust samples were examined by using X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy-Energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX). XRD data show that aerosol dusts are mainly composed of amorphous materials with sulfur, sulfate (barite, gypsum, etc.) and halite. SEM observation revealed that the amorphous materials were derived from pollen of *Altemisia*, *Bougainvillea Spectabilis*, *Sciadopitys Verticillata*, *Crypomeria Japonica*, scales, carbonaceous soot aggregates and volcanic glass. SEM with EDX showed that cubic barite and platy gypsum were aggregated with volcanic glass contain high concentration of S, Ca or Ba. The most likely source of these aerosol dusts come from volcanic ash, such as Sakurajima or Unzen in Kyushu. Various pollen in the aerosol suggest that the dust components are seasonal changed. Based on these microanalytical observations, the circulation of aerosol system and component in atmosphere influence greatly on local environmental condition.

1. はじめに

大気中には鉱物、粘土鉱物、火山灰、黄砂などの自然発生的な塵に加え、人類の活動により生じた人為起源の塵も存在する。生態系への影響が問題にされている主要酸性降下物は、化石燃料燃焼に伴う窒素酸化物(NO_x)や硫黄酸化物(SO_x)などがあげられる。これらは大気汚染や酸性雨の原因となり、地球レベルの環境破壊の一つとして問題視されている。しかし、これらの酸化物がどの様に飛来し、大気中の微細粒子物質と結びつき、地上に降下するのかわからない点が多い。特に、これまで大気中の塵の化学的成分は多くの研究者により究明されているが(高谷他, 1990; 田崎他, 1991; 原, 1991; 山口他, 1991)電子顕微鏡による微細形態及び鉱物学的検討は少ない。

本研究に於て、1991年8月19日~12月2日の間に島根大学理学部棟屋上でエアサンプラーにより採集した大気中の塵について、その微細形態を走査型電子顕微鏡で観察した。また、X線粉末回折分析、エネルギー分散分析により、鉱物の同定と、化学組成を調べた。その結果塵の成分の季節変化、硫黄酸化物と硫化鉱物との関係など、新しい知見を得たのでここに報告する。

2. 試料および実験

エアサンプラーによる大気中の浮遊粉塵の採集方法

大気中の浮遊粉塵の採集方法は以下のとおりである。柴田科学機器工業(KK)製ハイボリウム・エアサンプラーHVC-1000型に、Toyoろ紙のガラス繊維製・GB 100 R (203×254 mm)をセットし、吸引流量1000 l/min・吸引圧力2000 mmAqで、一週間採集を行なった。エアサンプラーは島根大学理学部棟屋上(8階)に設置し、1991年8月19日~8月24日、8月

24日～8月31日, 8月31日～9月7日, 9月7日～9月14日, 9月20日～9月27日, 11月11日～11月18日, 11月25日～12月2日の計7回の採集を行なった。ただし8月19日～8月24日は6日間浮遊粉塵の採集を行なった。

X線粉末回折法

X線粉末回折分析は, 理学電機(株)製ガイガーフレックスD-1型2013X線回折装置を使用し, カウンターモノクロメーターによるCu K α 線をを用い, 電圧35 kV, 電流20 mAで測定を行なった。エアサンプラーによって採集した塵を蒸留水で洗いだし, その溶液をピペットで取りガラス板に塗布して分析を行なった。

走査型電子顕微鏡観察

エアサンプラーにより採集した浮遊粉塵を, 両面テープで接着し, 金蒸着を施した後に, 観察を行なった。走査型電子顕微鏡は, 日立製作所製S-2100型及び日本電子製JSN-T220Aを用い, 加速電圧15～25 kVで観察した, エネルギー分散型分析は, 走査型電子顕微鏡に取り付けられた, 堀場製作所製EMAX 3000 エネルギー分散型X線分析装置により, 加速電圧20 kVで分析した。定量分析結果は, すべて酸化物として, 分析装置のデータ処理機能として付加されているZAF補正法によった。なお, エネルギー分散法による定量分析では, すべてK-ファクターにより値が補正されている。

3. 結 果

X線粉末回折分析

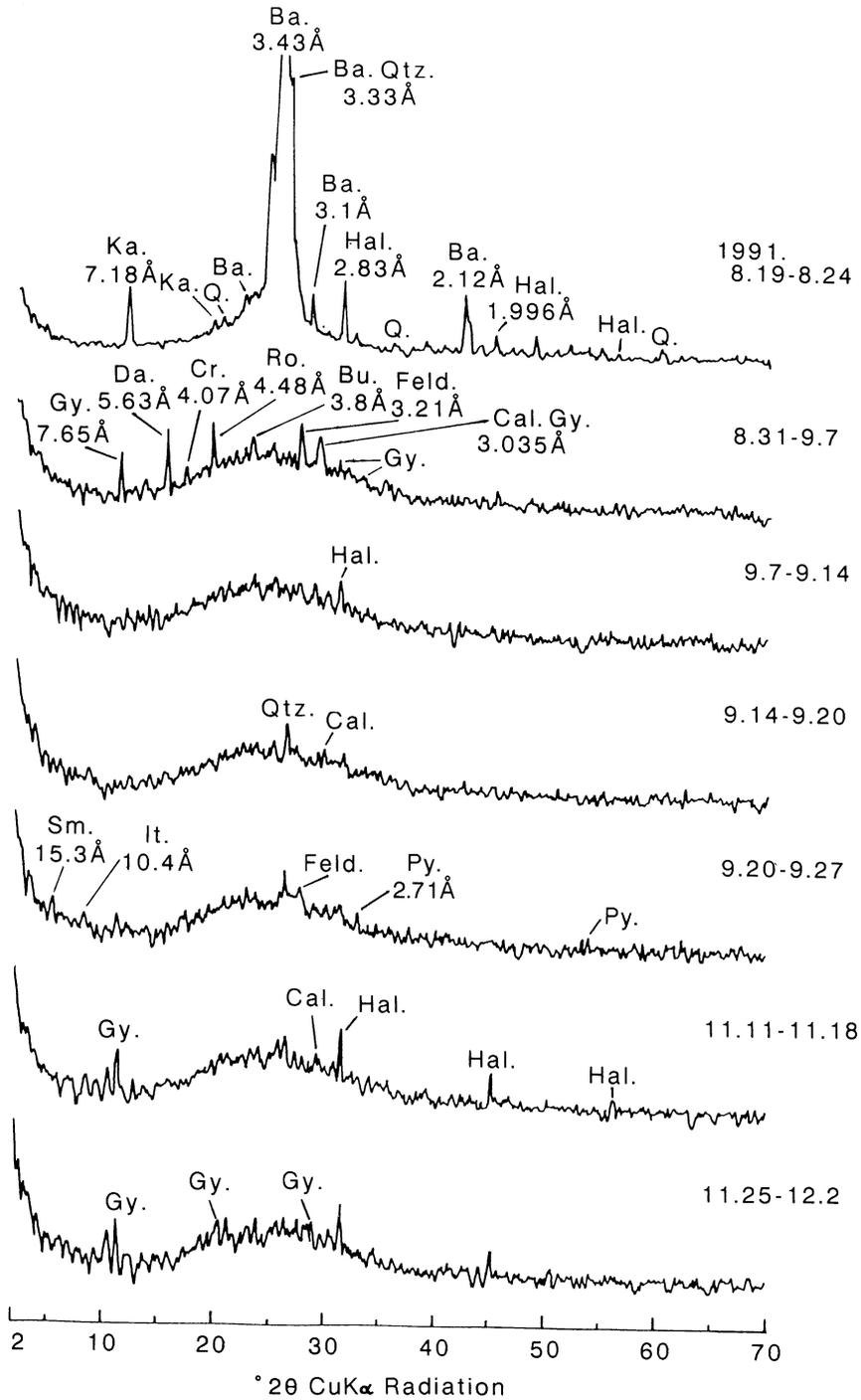
1991年8月～12月にかけて採集した大気中の塵のX線粉末回折分析(XRD)の結果を第1図および第1表に示した。8月19日～8月24日は鉱物の含有量が多く, バライト(3.43Å)とハライト(2.83Å)の強い反射が認められる。3.3Åの反射はバライトと石英がオーバーラップしている。7.18Åの反射はカオリン鉱物が存在することを示している。8月31日～9月7日の試料にはジプサム, パーカイト, ローゼナイト, カルサイト, ドーソナイトの反射が認められる。長石類(3.21Å)と, 弱いクリストバライト(4.07Å)の反射も認められるが, 石英の反射は認められない。これらの鉱物の化学式, 格子面間隔を第1表にまとめた。9月7日～9月27日の試料中には, 石英, 長石類, ハライト, カルサイト, ジプサム, パイライト及び粘土鉱物の反射が認められるがいずれも弱い。15°～35°の

間の高いバックグラウンドは非晶質物質と有機物の存在を示唆している。この試料中には走査型電子顕微鏡観察によっても多くの非晶質物質と有機物が確認されている。11月11日～11月18日と11月25日～12月2日の試料はジプサムとハライトの反射が顕著である。以上の結果は8月下旬と11月中旬～下旬に於て, バライト, ジプサム, パーカイト, ローゼナイトなどの硫化鉱物が顕著であることを示唆している。

走査型電子顕微鏡観察

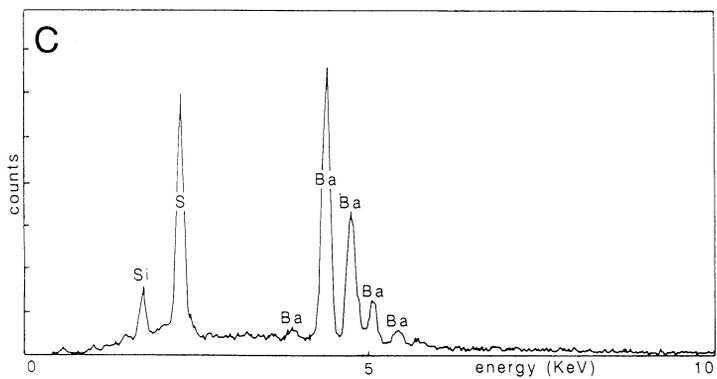
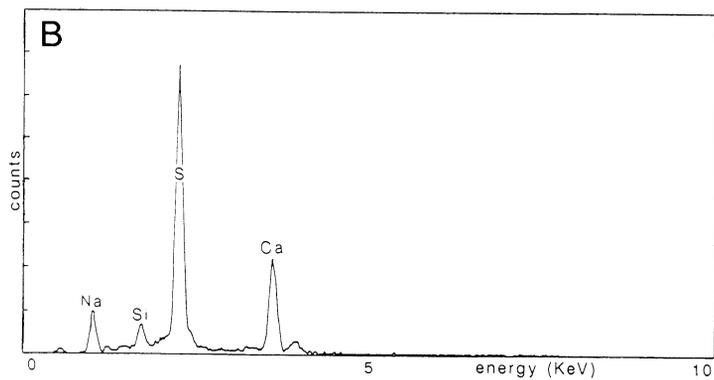
X線粉末回折分析(XRD)ではその確認が難しい数%以下の微量成分や非晶質物質を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。1991年8月から12月にかけて採集した塵の微細形態は, 第2図～第8図に示したように多様である。大きく分けると, 鉱物質の塵と生物由来の物とに分類される。放射状に成長した拍子木状結晶(第2図A, 第3図A, 第4図C2)は8月から12月にかけて普遍的に認められ, 多くは他の粒子に付着している。この結晶をエネルギー分散分析(EDX)により分析すると, SとCaが顕著であり, その比からジプサムと同定される(第2図B)。またジプサムに伴って立方体の結晶も認められ, これはEDXによりSとBaが顕著なのでバライトと同定される(第2図C)。SEMによる微細形態の観察はXRDの結果ともよく対応し, 大気中に多量の硫黄酸化物や硫化鉱物が存在することを示唆している。さらにリボン状物質(第2図A1)や糸状物質(第2図A2)も試料中に一般的に認められ, その形状と表面形態からペレーの毛(Heiken and Wohletz, 1985)と考えられる。これは第2図Aに示したように, しばしばジプサムに付着している。また, 第3図Bに示したような立方体～直方体のハライトの結晶も8月～12月の塵の中に一般によく見られる。その大きさは5 μ m～10 μ mで, 表面は比較的平滑であり, エネルギー分散分析によれば, NaとClが顕著である。今回採集した殆どの試料の中に球状物質が多く認められた(第3図C1, 第4図A・B, 第5図, 第6図, 第7図A, 第8図C)。この球状物質は, 1991年2月に採集した雪のなかの塵に多く認められた粒子(田崎他, 1992)と同様の形態を示すので, 炭化物と考えられる(第3図C1, 第4図A・B, 第5図A・B)。この粒子は0.5 μ m～10 μ mの直径を持つが, 平均すると10 μ m前後の粒子が多い。この炭化物が他の鉱物粒子に付着したのも認められる。さらに板状鉱物(第4図C1)も認められる。

今回観察した試料中には多様な有機物様物質が多く



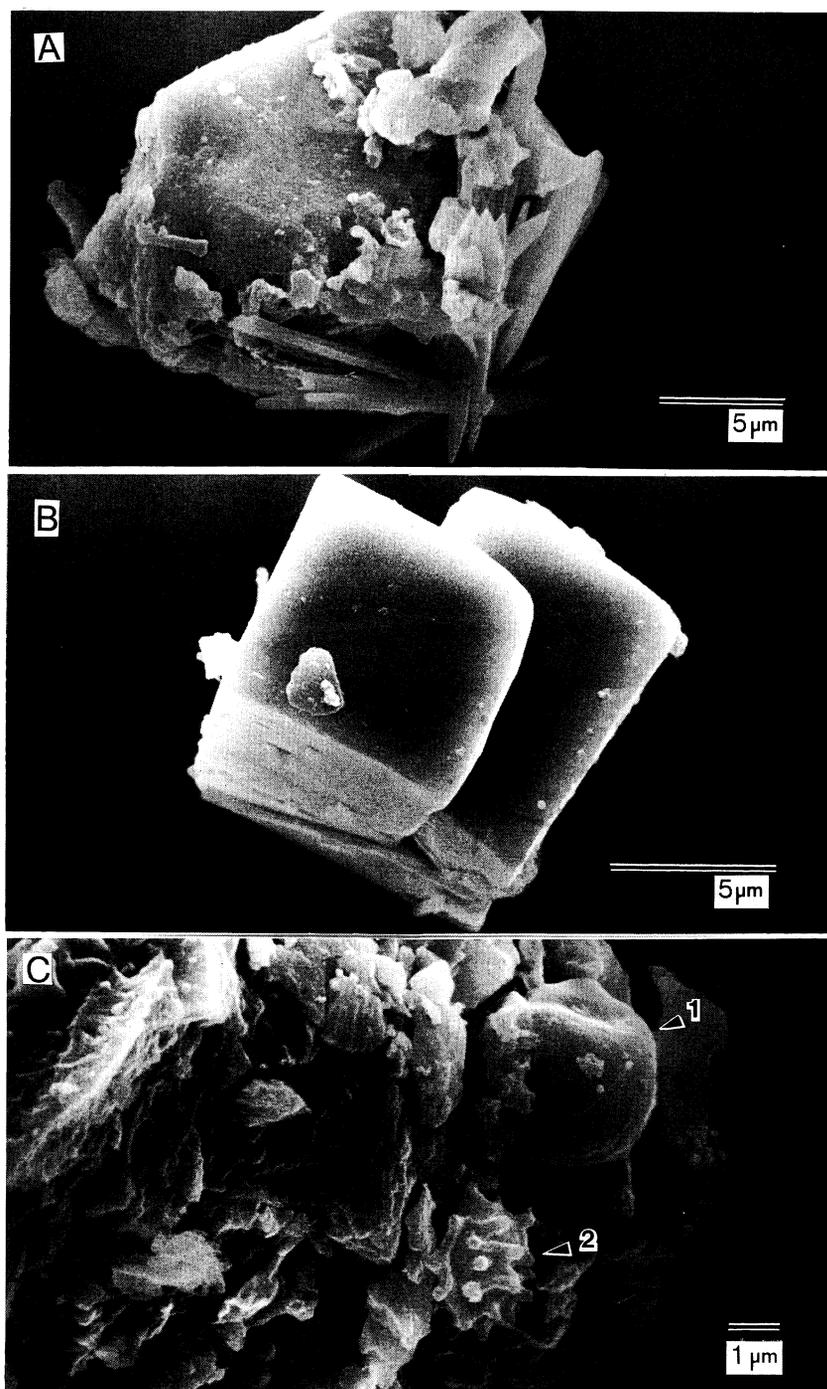
第1図 大気中の塵のX線粉末回折分析

Ka.; カオリン鉱物, Q. or Qtz.; 石英, Ba.; バライト, Hal.; ハライト, Gy.; ジブサム, Da.; ドーソナイト, Cr.; クリストバライト, Ro.; ローゼナイト, Bu.; バーカイト, Feld.; 長石類, Cal.; カルサイト, Sm.; スメクタイト, It.; イライト, Py.; パイライト



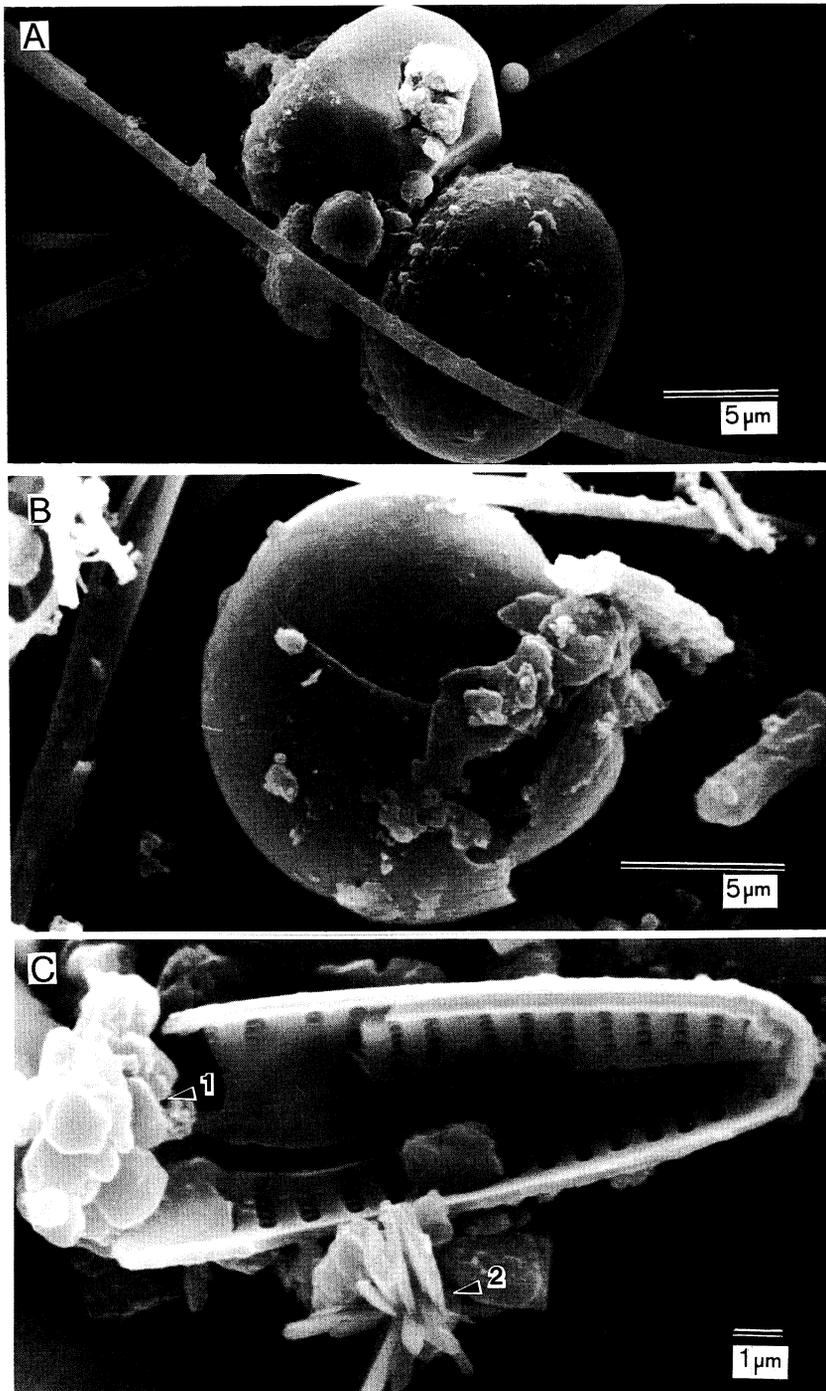
第2図 大気中の塵の走査型電子顕微鏡観察(A)とエネルギー分散分析(B・C)

A・B：1991年8月19日～8月24日採集試料，C；1991年9月7日～9月14日採集試料，A；放射状に成長したジプサム結晶と，Pele's hair (1・2)，B；主にCaとSからなる．Aに対応する．C；主にBaとSからなる．



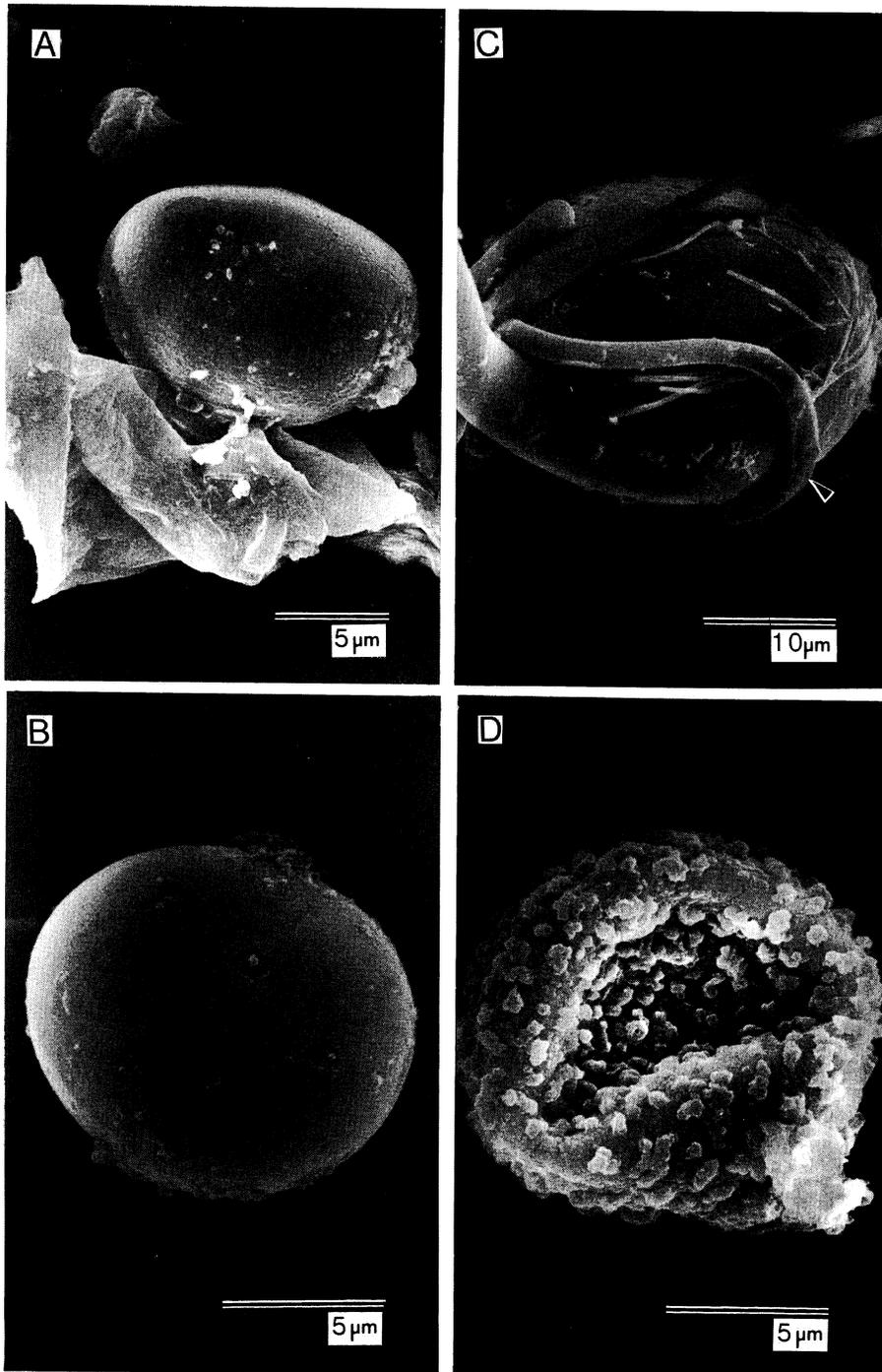
第3図 大気中の塵の走査型電子顕微鏡観察

A～C：1991年9月19日～9月24日採集試料，A；鉱物粒子に付着したジブサム，B；立方体のハライト結晶，C；粒子が凝集した様子を示している（1；炭化物，2；こんべい糖様物質）。



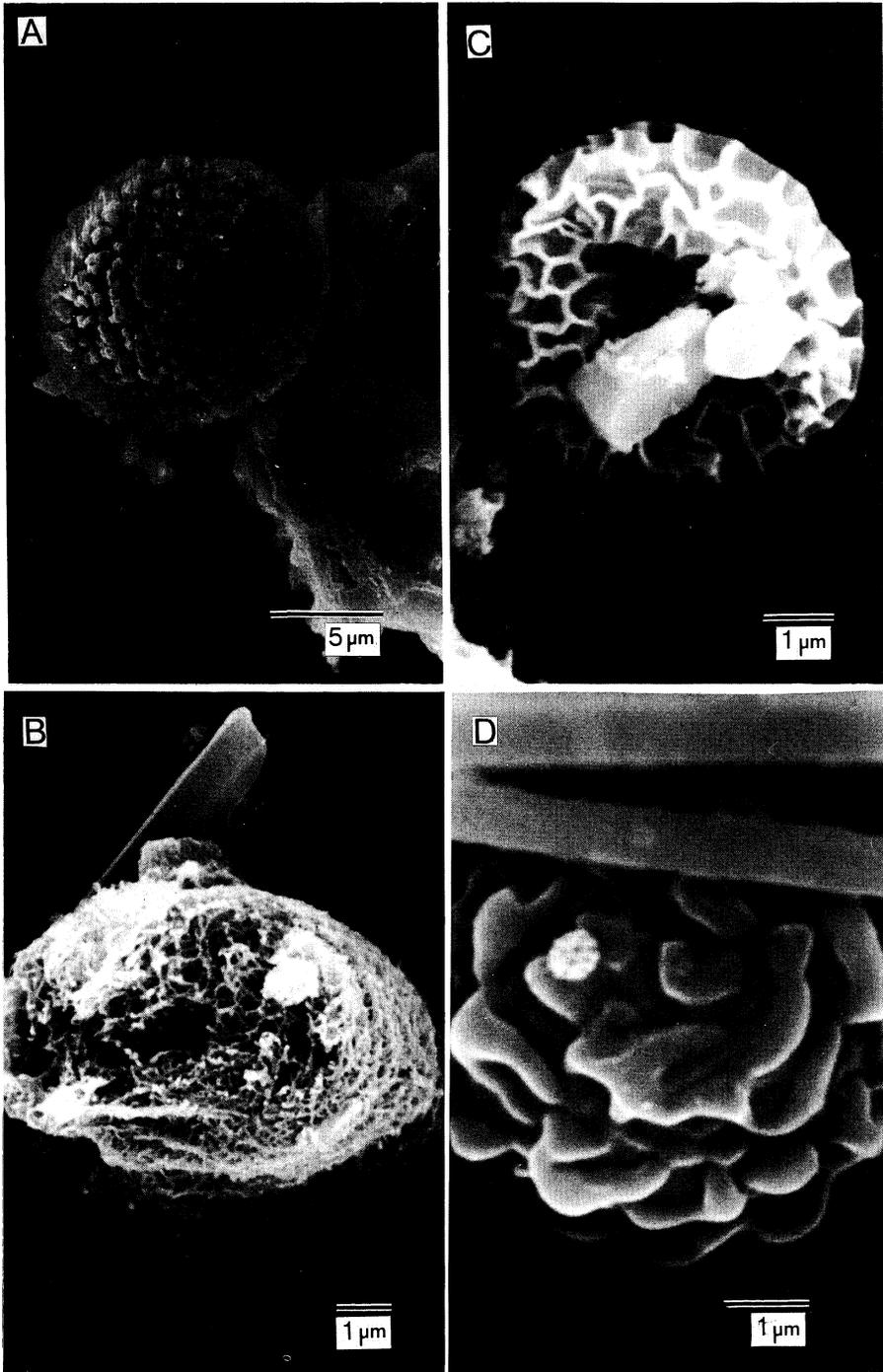
第4図 大気中の塵の走査型電子顕微鏡観察

A：1991年8月19日～8月24日採集試料，B・C：1991年8月31日～9月7日採集試料，A：鉱物粒子に付着した炭化物，B：こわれた炭化物，C：珪藻の破片に付着した鉱物粒子（1：板状鉱物，2：ジプサム結晶）。



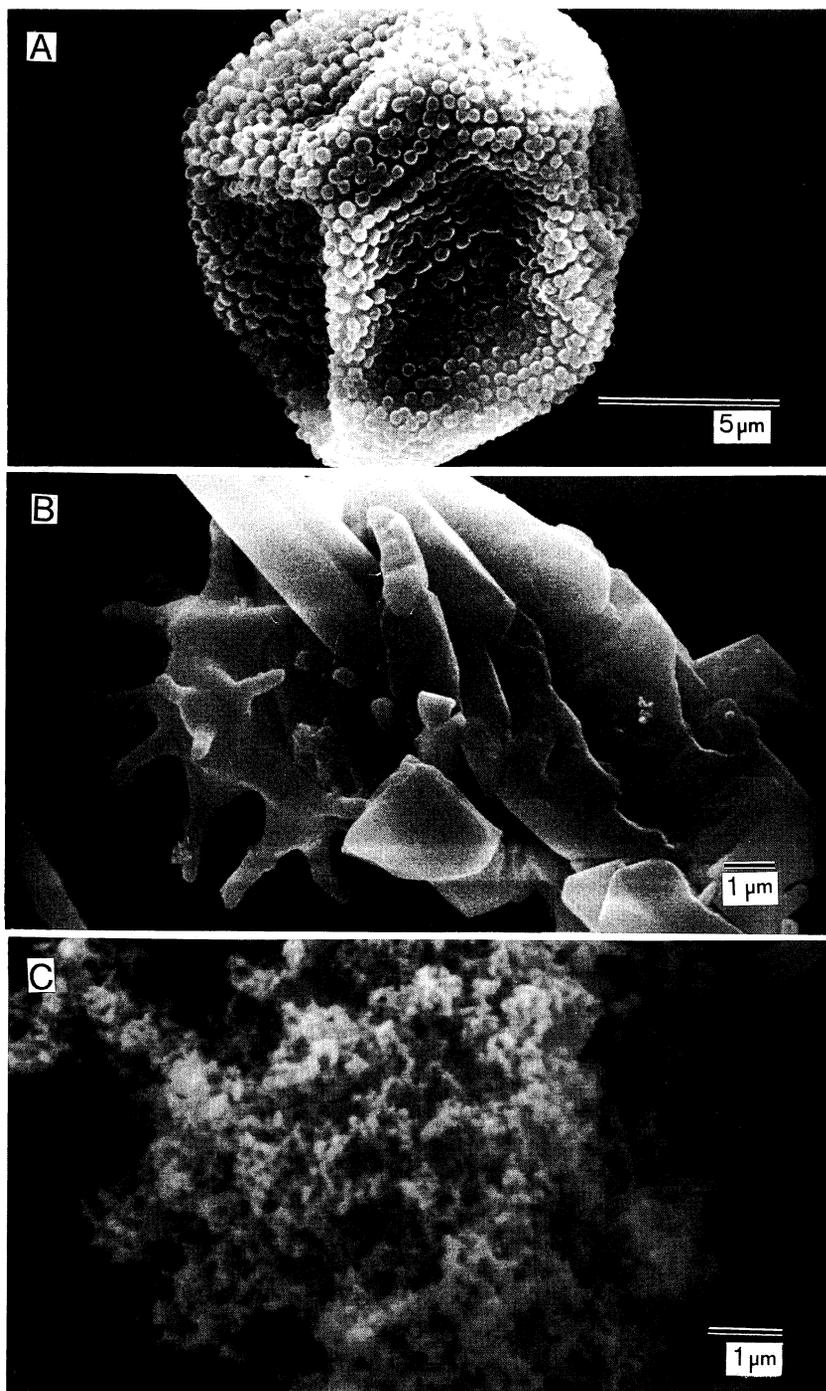
第5図 大気中の塵の走査型電子顕微鏡観察

A～D；1991年9月7日～9月14日採集試料，A；鉛物粒子に付着した炭化物，B；炭化物は平均すると $10\mu\text{m}$ 前後のものが多かった，C；矢印は，植物由来と思われる球粒に付着した花粉粘糸（viscifer）を示す，D；コウヤマキの花粉に似ている。

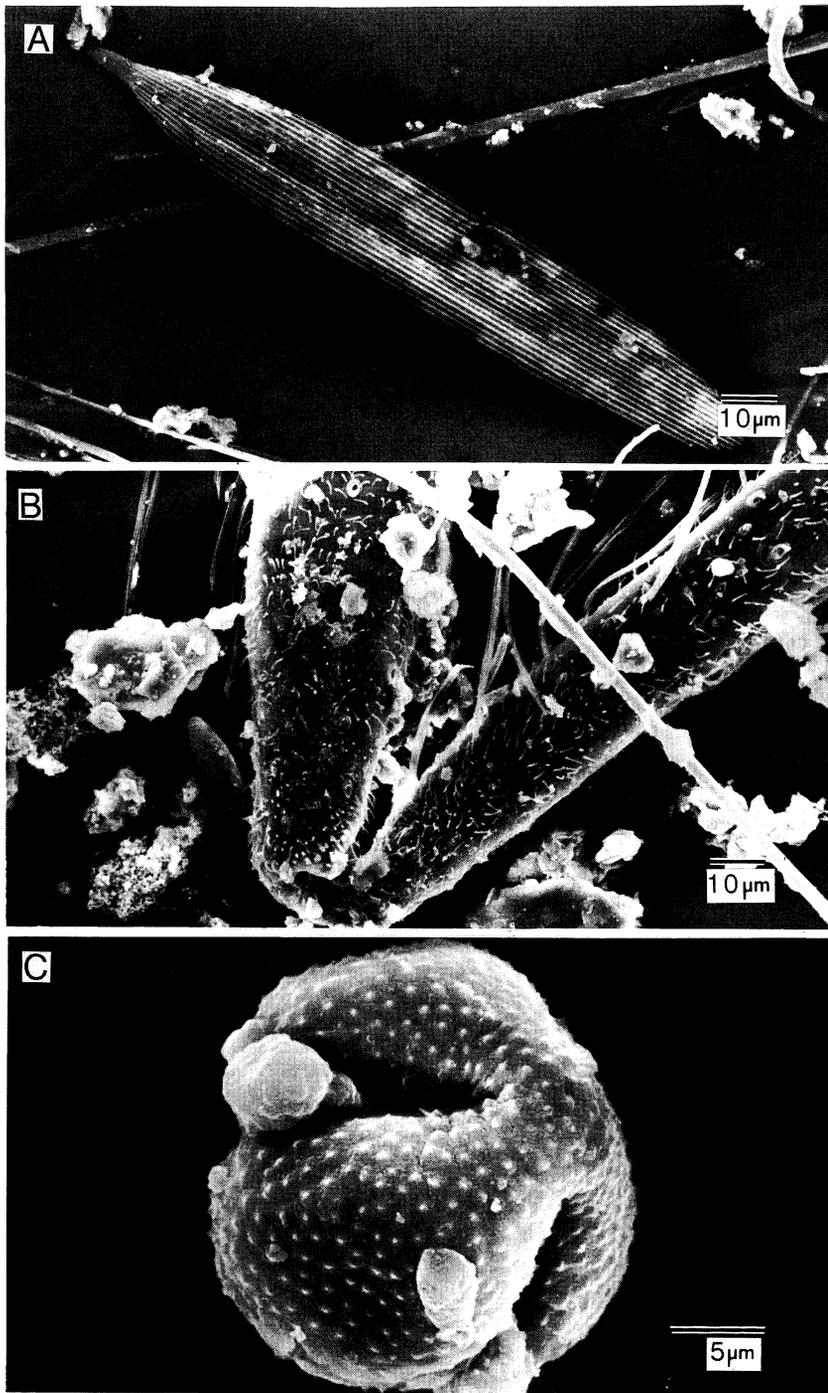


第6図 大気中の塵の走査型電子顕微鏡観察

A～D；1991年11月25日～12月2日採集試料，A；スギ花粉に似ている，C；ブーゲンビレアの花
粉，B・D；植物由来と思われる物質。



第7図 大気中の塵の走査型電子顕微鏡観察
A・B；1991年8月19日～8月24日採集試料，C；1991年8月31日～9月7日採集試料，A；タイワ
ンスギの花粉に似ている，B；こんべい糖様物質，C；油かす様物質.



第 8 図 大気中の塵の走査型電子顕微鏡観察

A～C；1991年9月20日～9月27日採集試料，A；蝶や蛾の鱗片，B；繊毛に覆われた物質，C；ヨモギの花粉。

認められる(第3図C2, 第4図C, 第5図C・D, 第6~第8図). 第6図Cはブーゲンビレア(オシロイバナ科 *Bougainvillea Spectabilis*)の網目状花粉で, その開花期(7月~10月)と試料採集の時期とが一致する. 第8図Cはヨモギ(キク科 *Altemisia*)の花粉で, その開花期(8月~10月)と試料採集の時期とが一致する. 一方, 第5図Cの糸状物質は, シャクナゲ(ツツジ科 *Rhododendron Metternichii*)の花粉粘糸(viscifer)と似ている. また, 第5図D, 第6図A, 第7図Aは, 形態的にはコウヤマキ(スギ科 *Sciadopitys Verticillata*), スギ(スギ科 *Cryptomeria Japonica*), タイワンスギ(スギ科 *Taiwania Cryptomerioides*)などの花粉に似ているが, それらの開花期(3月~5月)と試料採集時期とは一致しない. 第6図B・Dも植物由来の物質と思われる. また, 第8図Aに示した約140 μ mの長さの薄い小片は, 蝶や蛾の鱗片に由来すると考えられる. さらに, こんべい糖様物質(第3図C2, 第7図B), 珪藻(第4図C), 油かす様物質(第7図C), 繊毛に覆われた物質(第8図B)も認められた.

4. 考 察

大気汚染の原因を考えると, 常に自然発生的な物質循環と人為的な起源の両方を考えなければならない. 前者には火山活動, 陸上の生物活動, 黄砂現象などがあり, そのうち硫黄化合物については, 火山や土壌などからの発生源が主と考えられる(原, 1991; 向井他, 1989). 火山国日本に限ってみれば, 現在九州地方では桜島, 阿蘇山が活動を続けており, 雲仙岳は1990年11月から噴火が始まり, 1991年5月にその活動が活発化した. そしてこれらの火山からは火山灰や火山ガラスなどの噴出物が大気中に放出されている. 折しも, 1991年8月22日から8月30日にかけて台風12号が九州南海上から九州北西海上, 黄海へと向かって進んだ. この時, この台風の風向, 風力, 進行方向により九州地方から火山ガスや火山ガラスが松江上空まで輸送された可能性が高い. 地上天気図と上空700mbの高層天気図をみると大気中の塵, 火山ガラス, 火山ガスが九州から移動してきた可能性を示唆している. 1991年8月19日~8月24日と8月30日~9月7日の大気中の試料のX線粉末回折分析と走査型電子顕微鏡観察, エネルギー分散分析をした結果, 両試料中に硫化鉱物が卓越していた. 当時の1500mbにおける流跡線は, これらが九州, 桜島の火山ガス中の硫黄酸化物が飛来

した可能性が強いと考えられる(中尾 允, パーソナルコメント). 試料中には火山ガラス(ペレーの毛)が一般的に認められ, しばしばジプサムを伴っている. 一方, 日本における大気中の塵の土壌成分は中国大陸の黄砂の影響下にあり, その寄与を考えなければならない(植松他, 1991; 向井他, 1989). 1980年以来中国大陸の工業化に伴い, 黄砂粒子中には SO_4^{2-} , NO_3^- などの汚染成分が偏西風により日本にもたらされるようになった. 黄砂は主に3月から5月にかけて出現するが, 最も頻繁に現れる4月に採集した黄砂と, 中国本土, 西安, 蘭州, 敦煌で採集した黄土を分析すると, その主成分は石英, 長石類, 粘土鉱物などである(石井, 1979; 石坂他, 1981; 田崎他, 1990). しかし, 今回1991年8月19日から12月2日の間に採集した試料のX線粉末回折分析では, これらの鉱物は殆ど認められず, この時期の黄砂の影響は少ないと考えられる.

走査型電子顕微鏡によって観察された花粉を主とする多くの植物性の粒子の存在は, 前述の火山ガラスの存在と共にX線粉末回折分析の高いバックグラウンドに寄与している. 特に春から秋にかけて風媒花がその開花期と一致すると大量の花粉を放出する結果, 大気中にはさまざまな種類の花粉が浮遊している. また, 植物の少ない都市や, 400kmも離れた海上にさえも花粉は空輸される(市河他, 1975; 岩波, 1964). また, ある種の大量の花粉は花粉症の原因にもなり, 開花期の違いによって空中散布される種類は異なる. 今回の採集試料中に多く認められたヨモギの花粉は, ブタクサの花粉と共に, 8月から9月に放出され, 花粉症の原因となる. 一方, スギやマツの花粉は3月から5月に放出され, 花粉症の原因の一つとなっている(市河他, 1975). 試料中にはしばしば開花期と一致しない植物の花粉も含まれている. 花粉の外側の構造は腐食しにくく(岩波, 1964), 一度降下, 堆積した後も, 再び風により遠方まで空中輸送される可能性が高い. さらに試料中に認められた蝶や蛾の鱗片の種の細分は難しいが, その繁殖期と一致する.

5. ま と め

1991年8月19日から12月2日にかけて, 島根大学理学部棟屋上でエアサンプラーにより採集した大気中の塵の観察と分析から, 以下のことが明らかになった.

1) X線粉末回折分析による大気中の塵の鉱物組成は, 第1表に示したとおり, バライト, ジプサムをはじめとする硫化鉱物の存在が顕著であった. 一

表1 大気中の塵の鉱物組成
XRD data of the minerals from aerosol dusts

| Minerals | Chemical composition | d-value of XRD (Å) | | |
|--------------|--|--------------------|------|------|
| Quartz | SiO ₂ | 3.34 | 4.25 | 1.81 |
| Cristobalite | SiO ₂ | 4.05 | 3.14 | 4.96 |
| Feldspar | (Na, K) AlSi ₃ O ₈ | 3.18-3.21 | 3.66 | 3.73 |
| Calcite | CaCO ₃ | 3.04 | 2.29 | 2.10 |
| Halite | NaCl | 2.82 | 1.99 | 1.62 |
| Kaolinite | Al ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ | 7.12-7.20 | 3.56 | 2.37 |
| Smectite | (Ca, Na)(Si ₄ , Al) (Al, Fe, Mg) ₃ O ₁₀ (OH) ₂ | 12-15 | 4.90 | 3.31 |
| Illite | (K, Na, Ca) ₂ (Al, Fe, Mg) ₄ (Si, Al) ₈ O ₂₀ (OH) _n H ₂ O | 9.9-10.10 | 4.90 | 3.33 |
| Pyrite | FeS ₂ | 2.71 | 1.63 | 2.43 |
| Gypsum | CaSO ₄ ·2H ₂ O | 7.64 | 4.28 | 3.07 |
| Barite | BaSO ₄ | 3.45 | 3.10 | 2.12 |
| Dawsonite | NaAlCO ₃ (OH) ₂ | 5.67 | 2.78 | 2.60 |
| Rozenite | FeSO ₄ ·4H ₂ O | 4.49 | 3.99 | 2.98 |
| Burkeite | Na ₆ CO ₃ (SO ₄) ₂ | 3.80 | 3.53 | 2.80 |

方、石英、長石類、粘土鉱物など黄砂由来の主成分を示す鉱物は少なかった。また、高いバックグラウンドは非晶質物質や有機物の存在を示唆している。

- 2) X線粉末回折分析でその存在が認められたバライトとジブサムは、走査型電子顕微鏡観察とエネルギー分散分析によれば立方体の結晶はバライト(BaSO₄)、放射状に成長した拍子木状結晶はジブサム(CaSO₄)と同定される。
- 3) 走査型電子顕微鏡観察では、X線粉末回折分析では認められなかった火山ガラス(ペレーの毛)が一般的に認められた。ペレーの毛はジブサムを伴っているものも多く認められ、ジブサムが火山由来である可能性を示した。
- 4) 九州地方で火山活動を続けている桜島や雲仙岳の噴出物が、1991年8月22日から8月23日にかけて台風12号により、九州南海上から北西海上に移動し、松江上空に火山性物質をもたらした可能性が強い。
- 5) 走査型電子顕微鏡観察で多数の花粉や、蝶や蛾の鱗片がよく認められ、塵の採集時期とこれらの生物活動の活発な時期とが一致していることを示した。大気中の塵は植物と共に季節によって変化することを明らかにした。

謝 辞

有益な御助言をいただいた島根県衛生公害研究所の中尾 允氏にお礼申し上げる。

文 献

- 家永善文・岡村はた・橋本光政・平畑政幸・藤本義昭・前田米太郎・室井 綽, 1982: 図解植物観察辞典, 地人書館。
- 石井英二, 1979: 「ひまわり」と電子顕微鏡で見た黄砂. 気象, 23, 22-26.
- 石井英二, 1980: 黄砂—大陸の砂—. 気象, 24, 24-27.
- 石坂 隆・小野 晃・角脇 恰, 1981: 日本上空に飛来した砂塵の性状とその発現地. 天気, 28, 47-61.
- 市河三次・富田 仁, 1975: 花粉アレルギーと抗原植物, 黎明書房, 64-84.
- Iwatani, Y., Sasakuma, T., and Yamada, Y., 1988: Pollen Illustrations and Scanning Electronmicrographs, Kodansha Ltd.
- 岩波洋造, 1964: 花粉学大要, 風間書房, 227-245.
- 上野実朗, 1978: 花粉学研究, 風間書房.
- 植松光夫・Anikiev, V. V. and Medvedev, A. N., 1991: アジア大陸から海洋を通して輸送される陸起源物質の化学成分の特徴. 日本地球化学会年会, 講演要旨集, 1991, 28-29.
- 高谷祐吉・広瀬勝巳・杉村行勇, 1990: 日本の12地点の降水中の化学成分について. 日本地球化学会年会, 講演要旨集, 1990, 2.
- 田崎和江・森川真理子・中尾 允・富田克利, 1990:

- 黄土および黄砂中の粘土鉱物. 島根大学地質学研報, 9, 17-27.
- 田崎和江・島根大学理学部地質学教室環境自主ゼミナール, 1991: 松江市内における大気中の NO₂ 量. 島根大学地質学研報, 10, 35-38.
- 田崎和江・野田修司・島根大学理学部地質学教室環境自主ゼミナール, 1992: クウェートの油井火災によるとみられる「すす」の特性. 地球科学, 46, 39-56.
- 原 宏, 1990: わが国における酸性雨の現状. 第5回衛生公害研究所研究発表会, 抄録集, 6-9.
- 原 宏, 1991: 酸性雨-第1講「酸性雨」と pH. 大気汚染学会誌, 26, 1-8.
- Heiken, G. and Wohletz, K., 1985: Volcanic Ash, University of California Press, 23-28.
- 向井人史・安部善也・椋 達則・竹下和男・福間常男・高橋順一・溝田真司, 1989: 隠岐島における大気粉じん成分の長期的変動. 国立公害研究所研究報告, 123, 7-42.
- 山口幸祐・田中文夫・多田納力・中尾 允・原 宏, 1991: 第5回衛生公害研究所研究発表会, 抄録集, 10-11.