



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	スパイクタイヤ車粉塵の精密分析（第一報）
Author(s)	毛利, 衛; Mohri, Mamoru; 加藤, 茂樹 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 108, 71-80
Issue Date	1982-05-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41722
Type	departmental bulletin paper
File Information	108_71-80.pdf



スパイクタイヤ車粉塵の精密分析(第一報)

毛利 衛 加藤茂樹 小畑龍夫 橋場正男
佐竹 徹 山科俊郎 小林正資* 雨宮 進**

(昭和56年12月26日受理)

Microanalysis of Dust Particles from Road Surface Scraped off by Spiked Tires of Automobiles

Mamoru MOHRI, Shigeki KATO, Tatsuo OBATA, Masao HASHIBA,
Toru SATAKE, Toshiro YAMASHINA, Masashi KOBAYASHI and Susumu AMEMIYA

(Received December 26, 1981)

Abstract

Environmental problems arising from road surface particles scraped off by spiked tires of automobiles have been becoming a serious problem to inhabitants in urban areas of northern Japan in recent years. We have studied such dust particles systematically using various modern surface analysis techniques to clarify the morphology, and the constituent elements and even at a molecular level. Microanalysis by scanning electron microscopy (SEM), particle induced X-ray emission (PIXE), ion microprobe mass analysis (IMA) and Auger electron spectroscopy (AES) revealed that such dust powder is composed of fine particles of road surface materials, including rubber and metal of spiked tires. Most of dust particles are distributed in size ranging from 5 to 50 $\mu\text{m}\phi$. The compositions were found to be different depending upon sampling places.

1. 緒 言

北海道ならびに東北地方の道路では冬期間積雪凍結のため車はスノータイヤまたはスパイクタイヤを付けて運転する必要がある。特に北海道を走る車のほとんど全部が凍結道路における制動距離のより短いスパイクタイヤを使っているため、交通量の多い大都市の道路はことごとく、その表面のアスファルトがスパイクによって削り取られる。特に春先には、それが舞い散って、都市に住む人々に重大な環境汚染問題をひき起している。道路の削られる量は例えば札幌市では交通量の多い国道で一冬3~4 cm程度、平均でも4~5 mm削られる¹⁾。それ故削られ空中に舞いあがる総量は膨大なものとなる。車粉塵は油性のため自動車や道路沿いの住宅の汚れが著るしい。また舞い散った細かい車粉塵で目に傷をつける人や呼吸系統の障害を訴える人もこの時期に多い。特にアスファルトが含まれているのでタールと同じようにガンの誘発も憂慮されまた重金属による人体への影響も見逃せない。従ってできる限り広い視野に立った車粉塵の総合的分析と

原子工学科 高真空工学講座

*現在は伯東株式会社

**名古屋大学工学部 原子核工学科

これを基礎にしての対策が急務とされている。

ここでは最新の表面分析機器を用いて車粉塵の形態分析、元素分析および状態分析を行なった結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料採集法

車粉塵試料の採集は昭和56年4月1日（午後3時から午後5時の間）札幌市内3カ所で行なった。採集地点を描いた地図を図1に示す。矢印の地点はそれぞれ札幌新道（北区新川4条6丁目）、大通り（中央区南大通り西4丁目）および豊平橋（中央区南5条西4丁目）である。採集方法は以下のように行なった。道路端に堆積している車粉塵はスパチュラで採集びんに取り入れ、大気に浮遊している車粉塵は鏡面研磨した高純度珪素板を用い、道路面から1mの高さに置き、10分間放置し降積した微粒子を採集した。また比較のために各地点における道路アスファルトの破片も同時に採集した。その他スパイクタイヤのスパイクおよびタイヤの分析も行なった。

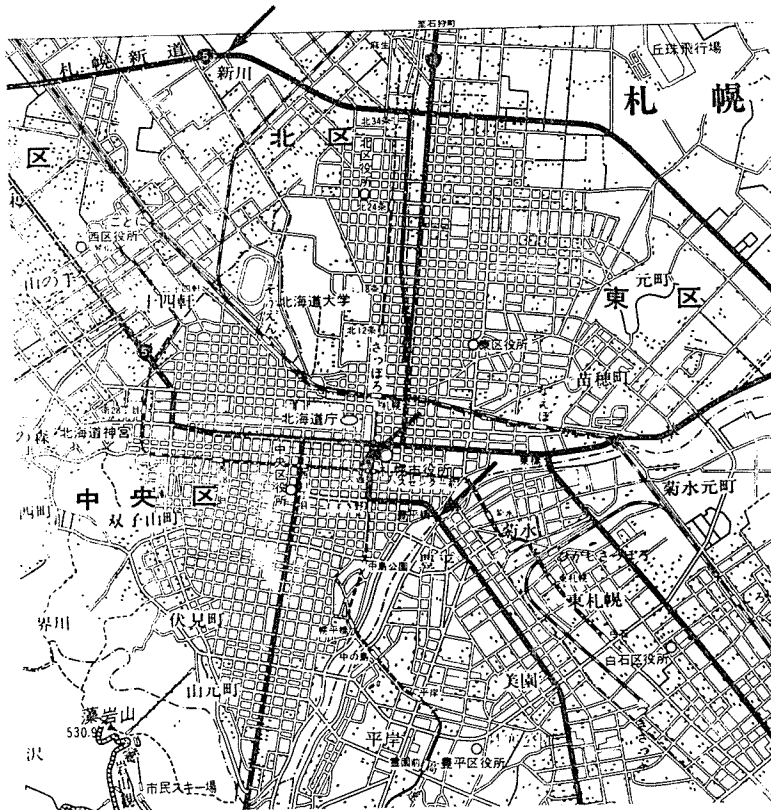


図1 車粉塵試料採集地点地図（矢印）

2.2 試料分析法

用いた表面分析機器は、車粉塵の粒度ならびに形態観察のためには走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscopy) [日立明石製 MSM4C-101], 元素微量分析には粒子励起 X 線放出分光法 (PIXE: Particle Induced X-ray Emission), 元素分析ならびに状態分析にはイオンマイクロプローブアナライザー (IMA: Ion Microprobe Analyzer) [日立 Prototype-II], 金属部分の元素分析にはオージェ電子分光器 (AES: Auger Electron Spectroscopy) [バリアン社製モデル 981] を用いた。

SEM: 鏡面研磨した珪素板上に降積した試料粒子をそのまま SEM の真空チャンバーに入れ真空度 10^{-6} Torr で 10keV の電子ビームを走査して、試料からの二次電子を観測することにより、表面の電子顕微鏡写真を得た。

PIXE: 車粉塵をさらに細かくメノウ乳ばちですりつぶして、トルエン溶解し $4\ \mu\text{m}$ 厚さのマイラーの上に蒸発乾固して試料を作製した。軽元素と重元素によって検出感度が異なるため同一試料について 2 回測定を行なった。ひとつは $1\ \text{mm}$ のマイラーを用いて低エネルギー側を落し、重元素に対する感度を上昇させて測定、もうひとつはマイラーのアプソーパーをはずし軽元素の分析を行なった。名古屋大学工学部のバンデグラフ型加速器を用い、 $2\ \text{MeV}$ の加速エネルギーでプロトンビームを試料に照射した。重元素、軽元素分析の際に照射した電荷はそれぞれ $20\ \mu\text{C}$ と $2\ \mu\text{C}$ であった。試料から放出された X-線は Si (Li) 固体検出器を用いて同定した。なお測定中の試料チャンバーの真空度は 10^{-6} Torr であった^{2,3)}。

IMA: 車粉塵を銅板上にドータイトを用いて固めながら接着し試料とした。試料分析チャンバーは真空度 10^{-7} Torr であった。デュオプラズマトロン型イオン銃を用い $12\ \text{keV}$ の O_2^+ を電流密度 $1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ で試料に照射した。この場合一次イオンの試料表面上での滞電現象のため再現性の良い IMA スペクトルが得られなかったため電子銃を用いて同時に照射し中和させることによってノイズの少ない再現性の良いスペクトルが得られた。試料から放出された二次イオンはセクター電場によってエネルギーをそろえ、セクター磁場によって質量分析をした⁴⁻⁶⁾。

AES: IMA と同じ試料の分析を試みたが表面帯電のため安定なスペクトルは得られなかった。ここでは導体である、スパイクタイヤのスパイクの部分の分析のみを行なった。試料室の真空度は 10^{-10} Torr であった。一次電子のエネルギーは $2\ \text{keV}$ であり、放出されたオージェ電子は円筒鏡面型電子エネルギー分析器を用いた⁷⁾。

3. 結果および考察

3.1 SEM による車粉塵の形態観察

鏡面清浄珪素板上に降積した車粉塵微粒子の粒径分布ならびに形状を SEM で観察した。図 2 に低倍率で観察した SEM 写真を示す。どの採集地点においても道路端で大気中に浮遊している車粉塵は粒径が $5\sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲にあるものが最も多く、一般に細長い形状をもつことがわかった。図 3 (a) および (b) には典型的な浮遊車粉塵の高倍率 SEM 写真を示す。表面形態には (a) のように凹凸のはげしいものと (b) のようになめらかなものと大きくわけて 2 種類あることがわかった。これは車粉塵の種類が二つあるのか、あるいは、発生した時には凹凸のある (a) のような形態をもっていたのが、何度も舞い上がっているうちに表面がなめらかになったものか明らかではない。

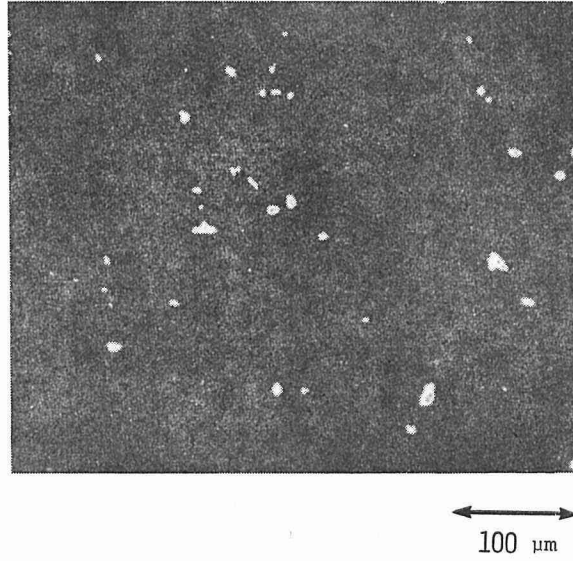


図2 車粉塵の低倍率 SEM 写真

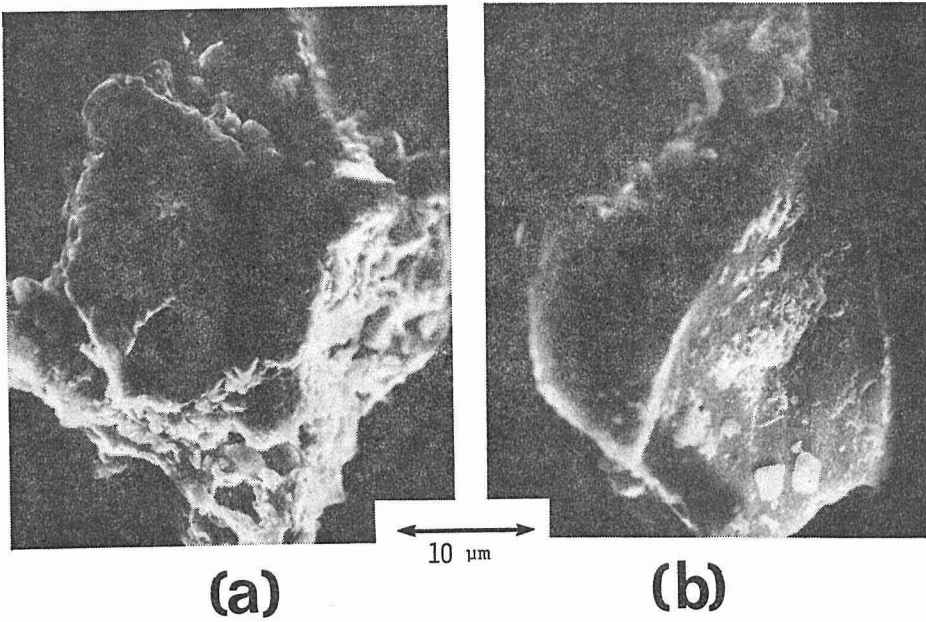


図3 典型的な車粉塵粒子の SEM 写真

3.2 PIXE による車粉塵の元素分析

図4 (a)および(b)に豊平橋で採集した車粉塵のPIXE スペクトルを示す。図4 (a)は軽元素測定のためマイラーアブソーバーをはずして測定したスペクトル, 図4 (b)は1 mmのマイラーアブソーバーをつけて測定した重元素に対するスペクトルである。軽元素側のスペクトルは採集3地点でほとんど差が見出されなかったため、札幌新道と大通りの車粉塵についてはアブソーバーをつけて測定した重元素側だけのスペクトルを図5 (a)および(b)にそれぞれに示す。PIXE で検出

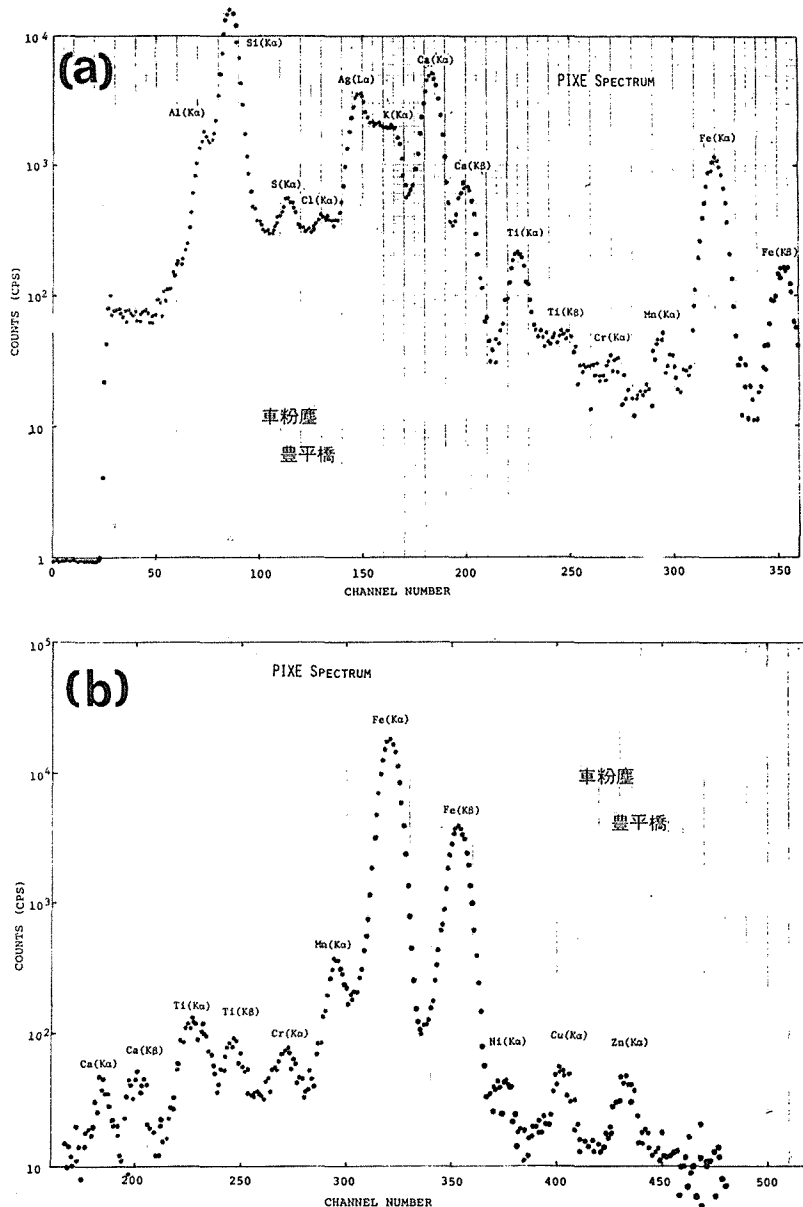


図4 豊平橋で採集した車粉塵のPIXE スペクトル (a) 軽元素スペクトル (マイラーアブソーバーなし) (b) 重元素スペクトル (マイラーアブソーバあり)

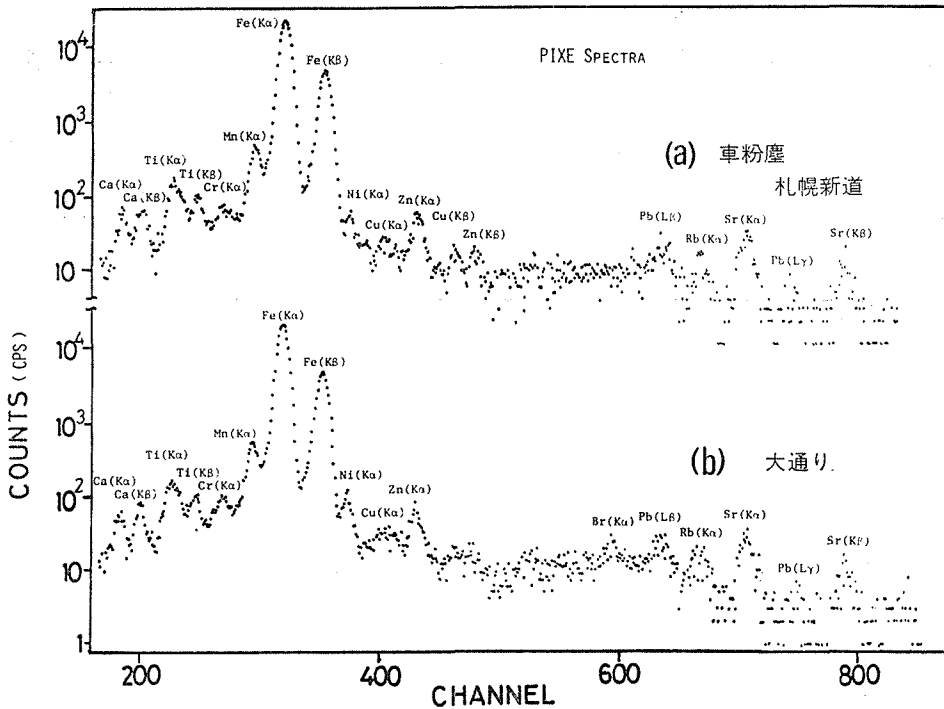


図5 車粉塵の PIXE スペクトル (a) 札幌新道 (b) 大通り

された元素は Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb の17種類であった。重元素中 Fe が最も多く観測された。この量は名古屋市内道路端での大気浮遊塵と比較して2~3桁も多い事がわかった⁸⁾。各元素について厳密な定量分析はまだ行っていないが、3地点のスペクトルを比較すると、大通りでは他の地点に比べ Br, Pb が多いことがわかった。これは自動車の排気ガスからの成分と推測されるが、大通りでは交通量が多いのと、信号待ちで停発車のため通常運転時より多量の燃料を消費する結果と思われる。また豊平橋では他の2地点と比べ Cu が多く検出された。

3.3 IMA による車粉塵の元素および状態分析

図6, 図7および図8に札幌新道, 豊平橋および大通りの道路端で採集した車粉塵の IMA スペクトルを示す。PIXE に比べ元素によって検出感度がかなり低い場合もあるので, PIXE スペクトルほど多くの元素種は同定できないが, 一次イオンビームによって表面からスパッタされ放出される粒子を検出するので化合物の状態分析が可能である。アルカリ金属 Na, K, アルカリ土類金属 Ca, Mg のピークがいずれにも強く出ていることがわかる。その他軽元素の Al, Si やそれらの酸化物はどの試料にも入っている。これらは含まれている量が多いばかりではなく, 二次イオン化効率が他の元素や分子種に比べ非常に大きいので, 一層大きなピークとして観測される。3地点のスペクトルを比較すると, $m/e=45$ を除いて, 札幌新道と大通りの車粉塵は非常に良く似たスペクトルパターンを示すことがわかる。一方豊平橋で採集した車粉塵は特に質量数50以上においてそのスペクトルパターンは, 前2者と比較して大きく異なることがわかる。 $m/e=56$ と63が顕著に増加しているほかは, 全体的に質量数の大きいシグナルは少ない。

比較のために札幌新道の舗装に使用しているアスファルト破片とスパイクタイヤ (G社) のゴムの部分についても IMA で調べた。それぞれのスペクトルを図9および図10に示す。道路アス

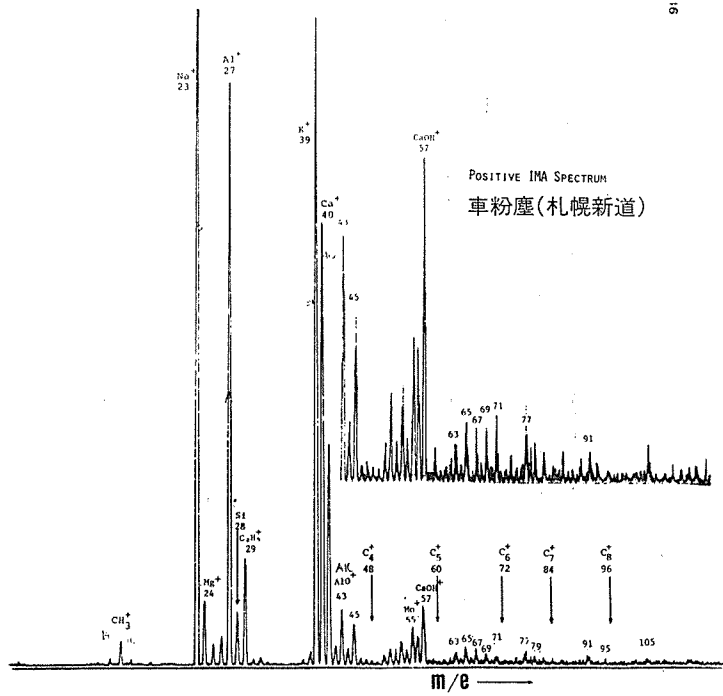


図6 車粉塵の IMA スペクトル (札幌新道)

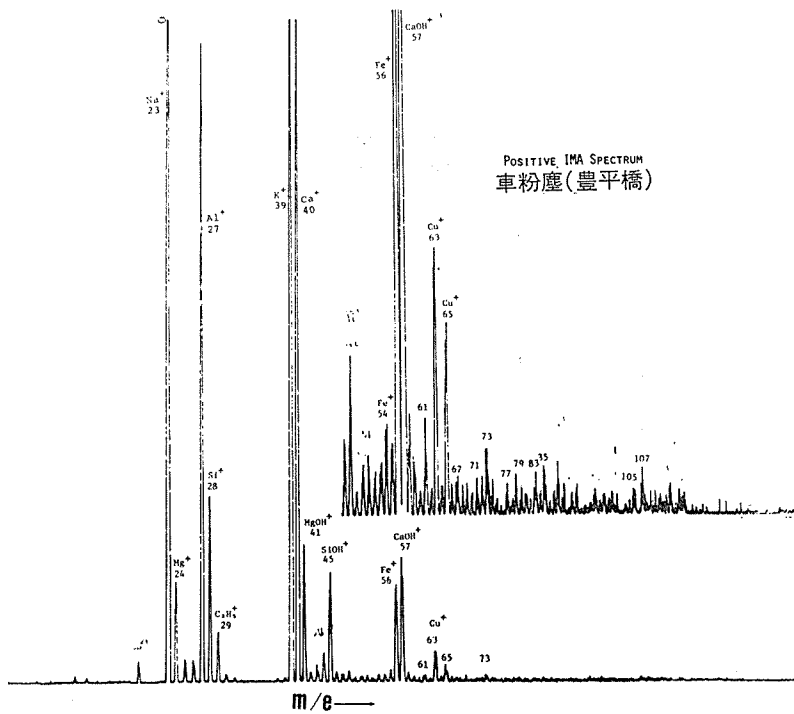


図7 車粉塵の IMA スペクトル (豊平橋)

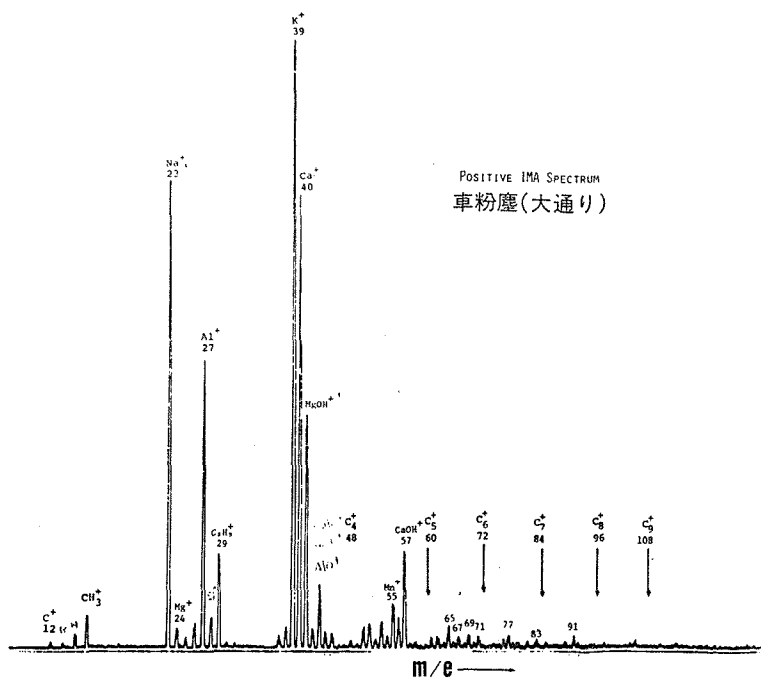


図8 車粉塵の IMA スペクトル (大通り)

ファルトは豊平橋の車粉塵と全体のパターンが似ていることがわかる。一方タイヤには質量数の大きいところにピーク群が観測されるが、これは大通りおよび札幌新道における車粉塵のパター

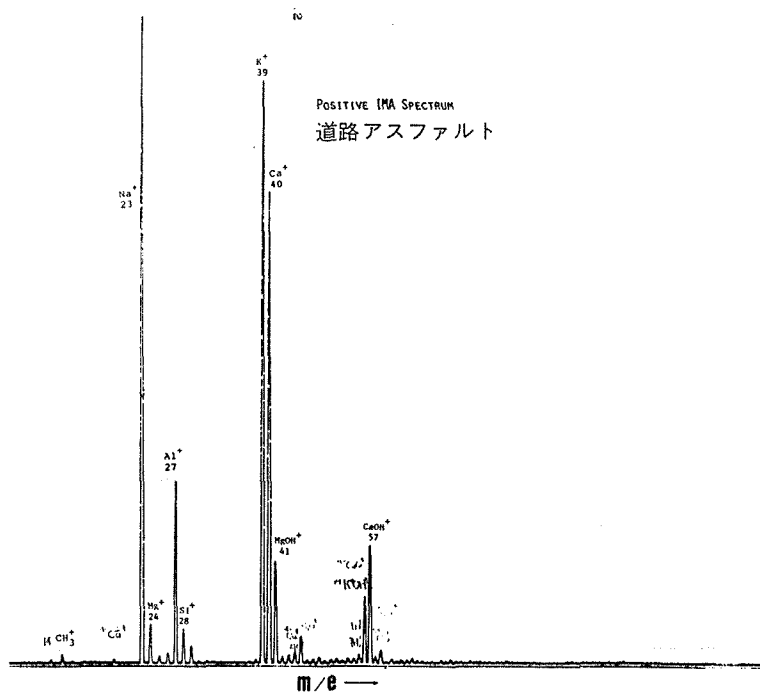


図9 道路アスファルト破片の IMA スペクトル

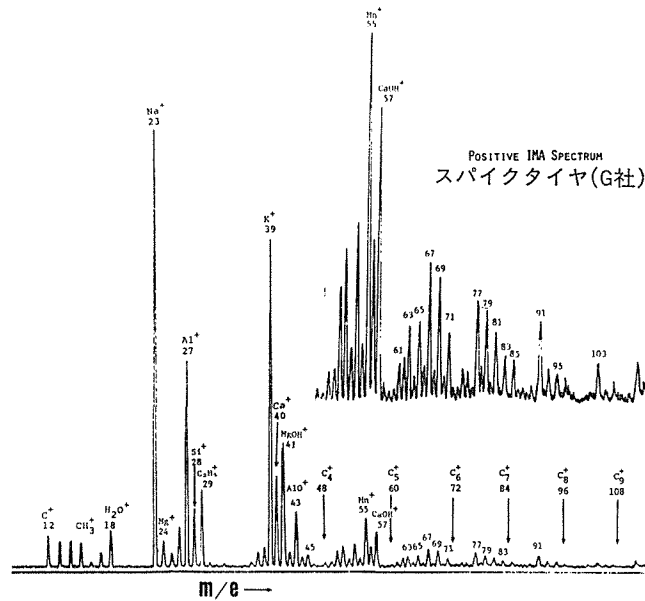


図10 スパイクタイヤ (G社) のゴムの IMA スペクトル

ンに似ていることがわかる。タイヤの IMA スペクトルにおけるピーク群は、いずれもゴムの主成分である炭化水素の重合物のイオンによるクラッキングパターンを示しており、札幌新道と大通りではタイヤ磨耗によるゴムの粉末がかなり車粉塵に含まれていることがわかる。豊平橋の車粉塵にはゴムの成分が少ないが Fe と Cu が他の 2 地点に比べ非常に多い。これは PIXE の結果とも良く一致する。これは豊平橋における道路の舗装材料が他の 2 地点と異なりコンクリート成分を多くし、スパイクによって削られにくい仕上げにしているためと思われる。

3.4 AES によるスパイクの分析

一般に市販されているスパイクタイヤのスパイクの部分は普通自動車用で直径 5 mmφ の円柱形状で中心に直径 2 mmφ の芯が通っている。それぞれの部分を AES で測定した。図11(a)および (b) に芯の部分ならびに芯を囲んでいる外側の部分の AES スペクトルをそれぞれ示す。表面は数原子層、炭化水素や水の吸着物、また酸化皮膜で被われているので、5 keV のアルゴンイオンでスパッタエッチングし、スパイク自身の成分が表面に出ていることを確認してスペクトルを描いた。図11(a)のスペクトルから、タングステンとカーボンが同定されたが、カーボンのシグナルは典型的なカーバイド型を示しており、タングステンカーバイドであることがわかる。一方外側の部分は図11(b)で示すように鉄でできていることがわかる。わずかに酸素が見られる以外は他の金属成分は含まれず、かなり純粋な鉄であることがわかった。PIXE でも IMA でもタングステン検出されなかった事から、芯の部分はほとんど削られていないことが推測される。また長期使用したスパイクタイヤを見ると、スパイクの芯の部分は、ほとんどそのまま残り、まわりの鉄の部分が減っていることから、この推論が支持される。豊平橋車粉塵の IMA スペクトルで、Fe が非常に多いのは道路の成分ばかりでなく、スパイクの鉄成分もかなり含まれていることが推測される。つまりスパイクによって削られにくいコンクリート仕上げをしていることは、逆にスパイクの鉄の部分は道路表面によって削られ易く、その成分が車粉塵に混入するであろう。名古屋市内の浮遊塵と比較して Fe が 2~3 桁も多い事はスパイク自体から Fe 成分が混入するとも考えられよう。

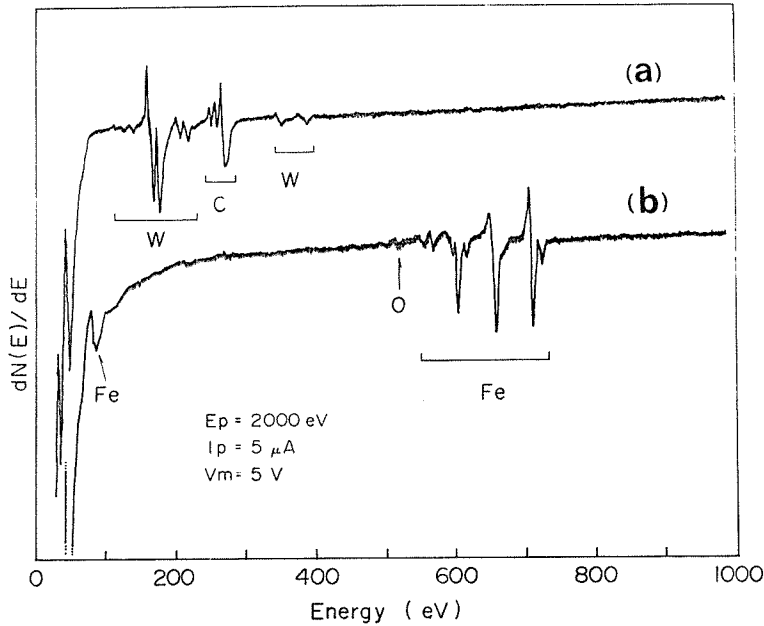


図11 スパイクタイヤ (G社) のスパイクの AES のスペクトル (a) 芯の部分 (b) 周囲の部分

4. 結 論

札幌市内で採集した車粉塵，スパイクタイヤおよび道路アスファルト破片の分析を SEM, PIXE, IMA および AES で行なった。その結果，車粉塵は粒径 $5\sim 50 \mu m\phi$ のものが最も多く，道路アスファルト，スパイクタイヤのゴムおよびスパイクの鉄，三者の微粒子から構成されていることがわかった。またそれら三者の含有比は道路状態，交通量等，場所によってもかなり異なることがわかった。

本研究は，「積雪地舗装道路におけるスパイクタイヤ車粉塵の分析と対策に関する研究」の題目により「財団法人トヨタ財団」の研究助成を受け昭和56年度より研究を開始したものである。本報告は研究の第一段階のもので，今後名古屋大学工学部原子核工学科加藤研究室の協力をえて，車粉塵による大気汚染の問題を総合的かつ系統的に検討し，実態と対策についての基礎資料を関係機関に提供しようとするものである。

参 考 文 献

- 1) 安部英夫：北海道新聞 昭和56年12月7日付朝刊
- 2) 雨宮 進，野村茂彰，加藤敏郎：X線分析の進歩，12，103 (1981)
- 3) 毛利 衛，山科俊郎：真空，24，533 (1981)
- 4) 毛利 衛：表面，16，653 (1978)
- 5) 佐竹 徹：ぶんせき，740 (1981)
- 6) M. Mori, S. Kato, S. Shinada, K. Watanabe and T. Yamashina: J. Nucl. Mater., 93/94, 692 (1980)
- 7) 染野 壇，安盛岩雄：表面分析，講談社サイエンティフィック (1976)
- 8) 雨宮 進：未発表データ