特集 化学実習を通して行なう高校での環境教育
—大気汚染を題材にした実験手法の確立—

浮遊粉じんの測定

大阪府私立中学校高等学校

理科教育研究会

池田順作*, 尾崎賢†

井上司郎‡, 中沢久子§

1. はじめに

大気汚染といえば、窒素酸化物や硫黄酸化物、又それらによる酸性雨の問題などがクローズアップされやすいが、それに比べると粉塵（浮遊粒子状物質）に関する関心や注目度は低い。

阪神大震災後、建築物の解体過程で多量の粉塵が発生しており、現にアスベストも検出されていて、現地の人々の健康への影響が心配されているが、災害ではない通常の国民生活の中では、粉塵は人々の健康にどのような関わりをもっているだろうか。

例えば、洗車した乗用車を屋根のない駐車場で2~3日放置するだけでも、フロントガラスやボディに白っぽい「ほこり」が付着することはよく経験される。あるいは住宅の窓ガラスの外側、ベランダの手すりを指で触れるだけでも「ほこり」の付着は確認できる。このような目視できるものもあれば、目で確認できない微小粒子もある。いずれにせよ、これらは空気中を浮遊していた物質であり、従って我々の呼吸器にも出入りしているものである。

風による土ほこり、砂ほこりのまき上げなどの自然現象もあれば、人為的な石油・石炭等の化石燃料、廃棄物処理などにおける燃焼過程からのものや、生産過程、生産施設から漏れ出してくるものの他、自動車排ガスからのものなど、その発生源は多様である。通常粉塵の中にはアスベストやタールの他、種々の有害な重金属も含まれている。

労働現場、例えば炭坑、鉱山、地下鉄・地下下水道・トンネル等の掘削工事では、粉塵が健康に及ぼす影響は大きく、じん肺法、労働安全衛生法などの法的規制はあるが、現在じん肺患者だけでも全国で約2万5千人といわれ、毎年約千人が死亡している。

粉塵（浮遊粒子状物質）とは、「直径 0.002 μm から約 500 μm 程度までの粒子状のもので固体又は液体の状態で、空気中に一定期間滞留するもの」である。

粒子状物質は、その大きさに応じて自然沈降し、特に粗大な粒子は比較的速やかに発生源近くで地表上に沈降する。従って風のない大気中では、粒径 10 μm 以下のものが多く浮遊している。

10 μm 以上の粒子状物質は、鼻腔および咽喉頭で殆ど捕捉されるが、10 μm 以下では気道および肺胞にまで到達し、肺胞沈着率は 2~4 μm が最大とされる。

このような理由から、わが国の環境基準として

直径 10 μm 以下の浮遊粒子状物質の濃度が

(1) 連続する 24 時間の平均 1 時間値—

—0.1 mg/m³以下 (100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下)

(2) 1 時間値—0.2 mg/m³以下 (200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下)

(昭 47.11.11 環境庁示)

このいずれも満たすことが定められている。

従って、正式な測定としては、粒径 10 μm 以上をカットし、10 μm 以下を捕集するために、“サイクロン付き、又は整粒装置付きロウボリュームサンプラー”を用いるべきではあるが、今回の測定や実験は、粉塵問題の初歩的アプローチとして、粒径の大きさにとらわれずに捕集して行うこととした。又、分析としては重金属のうち比較的検出しやすい、鉄と銅の2種について、通常の高校程度の実験器具で定量した。

尚、いかにして粉塵を集めるか、つまりサンプリングはこの実験の重要な部分であるが、通常これは、しかるべき装置と、吸引にかなりの長時間を要する。本来はここから実験を始めるべきだが、今回は時間の関係で事前にサンプリングを行ったので、その装置と捕集結果を紹介したい。

*Junsaku IKEDA, 樟蔭高校

†Masaru OZAKI, 大阪高校

‡Shiro INOUE, 関西大倉高校

§Hisako NAKAZAWA, 近畿大学附属高校

2. サンプラーの例

2.1 ハイボリュームサンプラーの構造

短期間に多量の試料を捕集する。シェルター付は、粗大粒子の混入を防ぐ。約 $1.5\text{m}^3/\text{min}$ のとき、 $40\mu\text{m}$ 以下の粒子が捕集できる、とされている。1回の測定で24時間吸引して捕集する。24時間の吸引量は、約 2000m^3 に達する。図1は、今回使用したサンプラーの概略図で、高さ約140cmの市販のものである。

紀本電子工業 MODEL120

図1(1)の概略図

有効濾過面積	$16.9\text{cm} \times 22.6\text{cm} = 382\text{cm}^2$
流量	約 $1300\ell/\text{min}$ (約 $1872\text{m}^3/\text{day}$)
使用フィルター	シリカ繊維フィルター QR-100 (東洋濾紙 ADVANTEC)
フィルターサイズ	$20.3\text{cm} \times 25.4\text{cm}$ ポアサイズ $0.3\mu\text{m}$

2.2 簡易型ロウボリュームサンプラーの例

図2は、学校の理科室にある真空ポンプを利用したものである。吸引量は約 $20\ell/\text{min}$ 、24時間で約 28.8m^3 1回の測定で数日間吸引する。(人間1日の空気呼吸量 $0.5\ell \times 16 \times 60 \times 24 = 11.52\text{m}^3/\text{day}$ と比較)

3. サンプラーによる吸引結果

いずれも、大阪府東大阪市菱屋西4-2-26の樟蔭学園の屋上(鉄筋5階建)にて捕集したもの。(表1の1~6回)

ロウボリュームサンプラー(ガラス繊維フィルター GB-100R)による捕集結果については、4以下の分析には関係ないので省略する。

図2(2)の概略図

今回使用したサンプラー	プラスチックホルダー PPO-47
有効濾過面積	13.5cm^2
使用真空ポンプ流量	約 $20\ell/\text{min}$ (約 $28.8\text{m}^3/\text{day}$)
使用フィルター	ガラス繊維フィルター GB-100R (東洋濾紙 ADVANTEC)
ポアサイズ	$0.6\mu\text{m}$

4. QR-100 フィルターの切断

このフィルターは大きいので、以下の成分分析のため切断する。フィルターにグラフ用紙を軽く重ね合わせ、上下をセロテープでとめる。更半紙用の大型カッターで幅35mmの線にそって切断する。一辺が35mmの正方形になるように切る。静かにグラフ用紙を外す。

5. 捕集された粉塵の成分分析(今回は、事前にハイボリュームサンプラーで捕集した粉塵について行う。)

5.1 粉塵中の鉄の定量

原理

Fe^{3+} は、チオシアン酸塩によって錯体を形成し赤色を呈する。それを吸光度測定又は肉眼比色によって定量する。但し、酸化剤を添加せずに行うと退色していくので、比色決定はすぐに行う。チオシアン酸塩を加える以前に、Feはすべて酸化剤によって Fe^{3+} にしておく。

試薬

- ① 鉄標準溶液; モール塩 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (標準試薬) 0.7022g を水 50ml に硫酸 5ml を加えた液に溶解後 0.2N 過マンガン酸カリウム溶液を1分間桃色が消失しなくなるまで滴下し、さらに水を加えて 1000ml とし、原液とする。褐色びんに保存する。原液 10ml を水で 100ml とし、標準溶液とする。鉄標準溶液 $1\text{ml} = 0.01\text{mg Fe}$
- ② 3M チオシアン酸アンモニウム溶液; NH_4SCN の 22.84g を水にとかして 100ml とする。
- ③ 0.2N 過マンガン酸カリウム溶液; KMnO_4 の 0.632g を水にとかして 100ℓ とする。

表 1 ハイボリュームサンプラー（シリカ繊維フィルター QR-100）による捕集結果

回	補集年月日 年 月 日	吸引時間 h	フィルター質量 (g)			吸引空気量 m ³	粉塵濃度 μg/m ³
			吸引前	吸引後	増加量		
1	7.5.23	24	4.367	4.528	0.161	1,848	87.1
2	7.5.24	24	4.395	4.579	0.184	1,848	99.6
3	7.5.31	24	4.401	4.539	0.138	1,823	75.7
4	7.6. 6	24	4.366	4.450	0.084	1,895	44.3
5	7.6.16	24	4.370	4.449	0.079	1,872	42.2
6	7.6.27	24	4.378	4.518	0.140	1,823	76.8

(注) 大阪の空気に関する、大阪府等の公的な機関のハイボリュームサンプラー測定結果も（測定地点によるが）大体、50～100 μg/m³の範囲にある。これは、空気 1m³中に 0.05～0.1mg の粉塵があること、従って人間の 1 日の空気呼吸量の中で、(0.05～0.1)mg×12m³ = 0.6～1.2 mg の粉塵が鼻喉を通過し、肺に吸入されていることになる。

標準比色液

呈色反応皿に、表 2 の組み合わせになるよう、所定のスポイトで各液を滴下して反応させ、呈色後直ちに比色する。（但し、呈色後退色する傾向があるので、NH₄SCN の滴下はすべての準備を終えた後、試料の比色直前に行う[注 1]。所定のスポイト 1 滴 = 0.042mℓ）

表 2 鉄標準比色液の組合せ

鉄標準 溶液	蒸留水	3M- NH ₄ SCN	Fe 濃度 (a)mg/mℓ
10 滴	0 滴	1 滴	0.010
9	1	1	0.009
8	2	1	0.008
7	3	1	0.007
6	4	1	0.006
5	5	1	0.005
4	6	1	0.004
3	7	1	0.003
2	8	1	0.002
1	9	1	0.001

以下、粉塵に含まれる鉄のうち、水溶性の鉄（鉄イオン等）の定量分析を (1) で行い、次いで水に不溶性の鉄（酸化鉄など）を含む全鉄の定量分析を (2) で行う。

(1) 蒸留水・超音波洗浄法による分析

① 粉塵捕集後のフィルターを 35mm 平方に切り取る。粉塵部分やフィルターには手や金属ピンセット等

が触れないように注意する。竹ばさみでその 2 枚を 2 つ折りして大型試験管に深く入れ、蒸留水 30mℓを入れて、超音波洗浄器（水温 70～80℃）で約 10 分間振動させる。（図 3-a）

② 濾紙 5A を用いてろ過する。きれいな試験管に受ける。（図 3-b）

③ 5mℓホールビペット（濾液で共洗いの後）で濾液 5mℓを 50mℓビーカーにとり、メスピペットで 4M 塩酸 3mℓを加える。ついで所定のスポイトで 0.2N 過マンガン酸カリウム溶液を 1 分間桃色が消失しなくなるまで滴下する。この時滴数を数えておく。（図 3-c）（1 滴 = 0.042mℓ色は白い紙の上で判断する。薄い茶色はかまわない。これは、次の NH₄SCN を加えることによって消失する。）

④ ついで 1mℓメスピペットで蒸留水（必要量を計算しておく）を加えて全量を 10mℓにする。よく混合してから、この 10 滴を呈色反応皿にとり、3M チオシアン酸アンモニウム溶液の 1 滴を加え、標準比色液で比色する。（但し、呈色後退色する傾向があるので、NH₄SCN の滴下はすべての準備を終えた後、試料の比色直前に行う。）（図 3-d）

⑤ 比色して定められた濃度を $a(\text{mg/mℓ})$ とし、最初の試料空気中の Fe 量を $x(\mu\text{g/m}^3)$ 24 時間の空気流量を $V(\text{m}^3)$ とすると、

$$\frac{x}{1000} \times V \times \frac{3.21}{100} \times 2 = a \times \frac{10}{5} \times 30$$

$$x = \frac{3 \times 10^6 \times a}{3.21 \times V} (\mu\text{g/m}^3)$$

(2) 硝酸法による分析

- ① 粉塵捕集後のフィルターを 35mm 平方に切り取り、その 2 枚を 200ml 丸底フラスコに入れ、硝酸 (1 + 1) 30 ml を加え、冷却管をつけて水冷還流しながら、水浴上で 30 分以上加熱する。のちフラスコに軽く綿で栓をして、1~2 分間フラスコに水道水をかけて冷やす。(図 3-e, f)
- ② 濾紙 5A を用いてろ過する。試験管に受ける。(図 3-g)
- ③ .5ml ホールビペットとその安全ビベッターで、濾液 5ml を 50ml ビーカーにとり、ホールビペットで水 5ml を加える。よく混合してから、所定のスポイトでこの 10 滴を呈色反応皿にとり、3M チオシアン酸アンモニウム溶液 1 滴を加え、標準比色液で比色する。(図 3-h, d)
- ④ 上式で、 $X (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ を計算する。

5.2 粉塵中の銅の定量

原理

試料中に共存する金属元素のマスキング剤として、クエン酸塩及びエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを加え、アンモニア水で pH を約 9 とした後、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加え、 Cu^{2+} と反応して生成する黄褐色の銅錯体を、吸光度測定又は肉眼比色によって定量する。ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムは、白色の

結晶で水に溶けやすく、 Cu^{2+} とは上のような錯体をつくり、黄褐色を呈する。

試薬

① クエン酸アンモニウム EDTA 溶液；

クエン酸アンモニウム $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$ 5.00g とエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムの 1.25g を水 20ml に溶解し、これに濃アンモニア水を滴下して弱アルカリ性 (pH9) とする。(pH 試験紙で)

クエン酸塩や EDTA は、Fe, Ni, Mn, Co などの妨害を除くためのものである。

② ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液；

粉末の $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム) 0.132g を水 100ml に溶解し (0.1%)、褐色びんに保存する。不安定なので数週間たったものは使用しない。

③ 銅標準溶液；

硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の 0.393g を水に溶解し、硫酸 1ml を加えた後、全量を 1000ml とし、原液とする。原液 10.0ml を水で 100ml とし、標準溶液とする。

銅標準溶液 1ml = 0.01mg Cu

④ 2% アンモニア水と 10% アンモニア水

標準比色液

呈色反応皿に、表 3 の組み合わせになるよう、所定のスポイトで各液を滴下して反応させ、呈色後直ちに比色する。(所定のスポイト 1 滴 = 0.042 ml) (表 3) 普通、粉塵に含まれる銅は、鉄よりかなり少ない。従って、ここでは水に可溶性の銅のみの測定はせず、銅全量の定量分析を行う。

操作

① 「(2) 硝酸法による分析」の② の濾液 15ml を、ホールビペットで 100ml コニカルビーカーにとり、ドラフト内で加熱し蒸発乾固させる。(但し、過熱しすぎないこと。〔注 2〕参照) (図 4-a)

② 放冷後、メスビペットで蒸留水を 2ml、ついで 10% アンモニア水を所定のスポイトで滴下し、pH9 にする。(pH 試験紙、0~14 の WHOLE RANGE 試験紙)

この時、滴下したアンモニア水の滴数 (b) を数えておく。(1 滴 = 0.042ml) (図 4-b)

③ よく混合してから、所定のスポイトで呈色反応皿に 10 滴とり、クエン酸アンモニウム EDTA 溶液を 4 滴入れ、2% アンモニア水 1 滴とジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液 2 滴を加えて、標準比色液で比色する。〔注 3〕 (図 4-c)

④ 比色して定められた濃度を $a (\text{mg}/\text{ml})$ とし、最初の試料空気中の Cu 量を $x (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 24 時間の空気流量を $V (\text{m}^3)$ とすると、

$$\frac{x}{1000} \times V \times \frac{3.21}{100} \times 2 = a \times \frac{2 + 0.042b}{15} \times 30$$

$$x = \frac{(2 + 0.042b)a \times 10^5}{3.21 \times V} (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

以上の Fe, Cu の定量は、いずれも呈色反応皿で目視によって比色する方法をとったが、時間が許すならば、比色計によって特定波長 (Fe は 480nm, Cu は 430nm) で吸光度を測定し、あらかじめ作成しておいた検量線から、その含有量を算出の方が望ましい。

注 1) 鉄のチオシアン酸塩錯体の組成は、チオシアン酸アンモニウムの量が変わると変化し、極大吸収の位置や強さが変わるから、チオシアン酸塩は一定量を用いなければならない。

注 2) ここでは、銅を硝酸塩などの形で得るのが目的である。従って加熱し過ぎた場合、硝酸塩が分解して酸化

図 3

図 4

銅になってしまう。こうなると、次の呈色反応が不可能となる。

注3) Cuの定量では、 Fe^{3+} は500mg/l以下ならば、クエン酸塩の存在でpHを9にすれば妨害しない。またEDTAは、Fe, Ni, Mn, Bi, Ag, Coなどの妨害を除くことができる。

6. 実験結果

今回の研修会では、参加者は9班に分かれて実験した。(1つの班は2~3名)表4a, b, cは、2日間の実験結果である。

表 3

銅標準溶液	蒸留水	クエン酸アンモニウム E D T A 溶液	2% アンモニア水	ジエチルジチオ カルバミン酸 Na	Cu 濃度 (a)mg/ℓ
10 滴	0 滴	4 滴	1 滴	2 滴	0.010
9	1	4	1	2	0.009
8	2	4	1	2	0.008
7	3	4	1	2	0.007
6	4	4	1	2	0.006
5	5	4	1	2	0.005
4	6	4	1	2	0.004
3	7	4	1	2	0.003
2	8	4	1	2	0.002
1	9	4	1	2	0.001

表 4(a) 8 月 1 日午後の結果

班	鉄 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		銅 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	蒸留水法	硝酸法	
1	0.51	1.52	0.13
2	0.51	4.10	0.21
3	1.03	2.56	0.24
4	—	1.03	0.07
5	0.51	2.05	0.33
6	0.51	1.54	0.18
7	0.50	1.00	0.08
8	0.45	1.00	0.12
9	0.50	1.00	0.17
平均	0.57	1.76	0.17

表 4(c) 8 月 2 日午後

班	鉄 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		銅 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	蒸留水法	硝酸法	
1	0.0	1.63	0.13
2	0.0	1.00	0.11
3	0.0	1.50	0.20
4	0.0	1.86	—
5	0.0	1.01	0.29
6	—	—	—
7	0.0	1.52	0.11
8	0.0	2.05	0.11
9	0.0	2.02	0.27
平均	0.0	1.57	0.17

表 4(b) 8 月 2 日午前

班	鉄 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		銅 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	蒸留水法	硝酸法	
1	0.46	1.0	0.10
2	0.50	1.0	0.10
3	0.50	2.0	0.10
4	0.46	2.3	0.13
5	0.47	1.4	0.10
6	0.46	1.4	0.06
7	0.50	2.1	—
8	—	—	—
9	0.50	1.5	0.30
平均	0.48	1.6	0.13

注 1) この最後の表の蒸留水法が、どの班もすべて 0 になっているのは、超音波洗浄器が作動しなかった等の共通のトラブルがあった、と思われる。

注 2) ハイボリュウムサンプラーで捕集された、大阪の空気に関する公的な機関の分析結果（測定場所にもよるが）は、大体鉄 $1.0 \sim 4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 銅 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の値が得られている。