

3. 粒径別大気浮遊粉じん中の多環芳香族炭化水素と重金属含量について

Polynuclear Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metals in Air-born Particulates of Different Particle Sizes

林久緒・石田哲夫・島田ひろ子・永田正信・市橋正之・松下秀鶴[※]

Hisao HAYASHI, Tetsuo ISHIDA, Hiroko SHIMADA, Masanobu NAGATA, Masayuki ICHIHASHI and Hidetsuru MATSUSHITA

1. 緒言

浮遊粉じん中に含まれる有害物質の粒度分布測定は、これら有害物質の生体影響や起源を考察する上で重要である。今日までに重金属^{1),2)}あるいは多環芳香族炭化水素^{3),4)}の粒度分布についての報告はあるが、両物質群の粒度分布を同時に測定した例はほとんどみあたらない。そこで我々はアンダーセンハイボリュームサンプラー（従来のアンダーセンサンプラーの20倍の吸引流量を有し、種々の成分を分析するに足る試料を比較的短時間で捕集できる粒径別捕集装置）を用い、浮遊粉じんの分級捕集を行ない、浮遊粉じんの粒度分布を求めると同時に各分級域の多環芳香族炭化水素ならびに重金属成分を分析し、これら有害物質の粒度別分布挙動等について検討を試みた。

2. 実験方法

2.1 サンプリング

2.1.1 サンプラー

サンプリングに用いたアンダーセンハイボリュームサンプラーヘッドは、Andersen 2000 inc 社製のもので各段の50%カットオフ径は表1の通りである。吸引流量は $20\text{cf}/\text{min}$ に設定した。なお5段目はバックアップフィルターである。

2.1.2 サンプリング場所及び期間

サンプリング場所は川崎市公害研究所屋上（地上高約10m）である。サンプラーは所定のシールド内にてセットし1回につき原則として2～4日間連続して作動させた。サンプリング期間は昭和50年4月から51年6月までの間で合計23回行った。

表1. アンダーセンハイボリュームサンプラー、粒度分布測定範囲

段	粒径範囲
1	$7\mu\text{m}<$
2	$3.3\sim 7\mu\text{m}$
3	$2.0\sim 3.3\mu\text{m}$
4	$1.1\sim 2.0\mu\text{m}$
バックアップフィルター	$<1.1\mu\text{m}$

2.2 成分分析方法

多環芳香族炭化水素成分〔ベンゾ(a)ピレン(B(a)P), ベンゾ(k)フルオランセン(B(k))

※産業医学総合研究所

F), ベンゾ(ghi)ペリレン(B(ghi)P)の分析は, 第1段目から第4段目のフィルターについては超音波抽出(ベンゼン-エタノール), バックアップフィルターについては薄層上連続抽出(エーテル)を行ない, 次にどちらも, 二層一次元薄層クロマトグラフィー→分光けい光光度法(Narrow Base Line 法定量)によった。

重金属成分(Fe, Pb, Cu, Mn, V, Cd, Ni, Cr)の分析は低温灰化→湿式抽出(塩酸, 過酸化水素)→原子吸光法によった。

3. 結果及び考察

3.1 各成分の粒度分布

表2には従来より用いられてきた粒度分布を対数正規分布に近似させて扱う方法により求めた重量中央径(MMD), 幾何標準偏差, 1.1 μ以下の重量パーセント, 3.3 μ以下の重量パーセント及び総量の平均濃度を各成分毎に示した。図1には各成分の累積重量パーセントを対数正規確率紙上にプロットしたものを示した。これによれば, 比較的小さい粒径に多く分布しているものとしてBa)P, Pb, Cd, 比較的大きい粒径に多く分布しているものとしてFeがあげられる。

表2. 各成分の粒度分布(対数正規分布に近似させた場合)

分析項目	浮遊粉じん S.P	鉄 Fe	鉛 Pb	銅 Cu	マンガン Mn	クロム Cr	ニッケル Ni	バナジウム V	カドミウム Cd	ベンゾ ピレン Ba)P	ベンゾ フルオ ラセ ン B(k)F	ベンゾ (ghi) ペリ レン B(ghi)P
サンプル数	5 a)									3 b)		
濃度 μg/m ³ , ng/m ³	175.4	5.30	0.344	0.305	0.208	0.0294	0.0327	0.0524	0.0215	9.23 [※]	4.46 [※]	12.7 [※]
MMD μm	2.3	8.5	0.68	3.5	3.5	3.5	2.2	1.2	0.92	0.81	0.81	0.63
St. geo. dev	1.65	47.2	5.7	6.5	6.5	6.5	10.0	9.2	4.8	3.5	3.2	3.9
<1.1 μm%	4.00	14.7	60.8	27.7	27.0	29.6	40.1	49.2	54.3	59.4	60.5	65.6
<3.3 μm%	54.8	28.2	81.7	48.2	48.2	48.7	56.8	67.8	78.3	85.9	88.4	88.6

a) サンプリング年月日 1975,12/19-22, 1976,1/16-30, 4/25-28, 6/11-19, 6/19-7/3

b) " 1975,12/19-22, 1976,1/16-30, 4/25-28

5),6),7)

また, 最近の報告では都市大気中の浮遊粉じんの粒度分布は1~2 μに谷をもち, その谷を境に両側に2つのピーク(0.5 μ付近, 5 μ付近)をもつといわれ, 対数正規確率紙上で1本の直線に載らないことが指摘されているが, 図1からは, はっきりとしたその傾向

は把握できなかった。これはアンダーセンハイボリュームサンプラーの分級特性、すなわち分離段数が少なく、各段、とくに最終段の粒径範囲がひろいことなどによると思われる。

そこでアンダーセンハイボリュームサンプラーの分級特性を考慮して各成分について図2～図4に示すような粒度分布の表現方法を取りいれてみた。すなわち、たて軸に各成分における総量に対する各段の重量パーセント値を横軸には各段の粒径範囲を示し粒度分布図とした。図中のたて棒は試料による変動幅(最大, 最小)である。

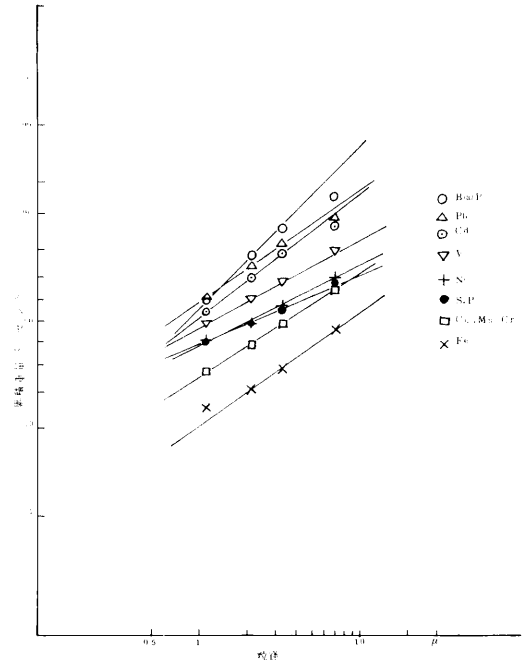


図1. 大気浮遊粉塵中の各成分の粒径分布(累積重量パーセント)

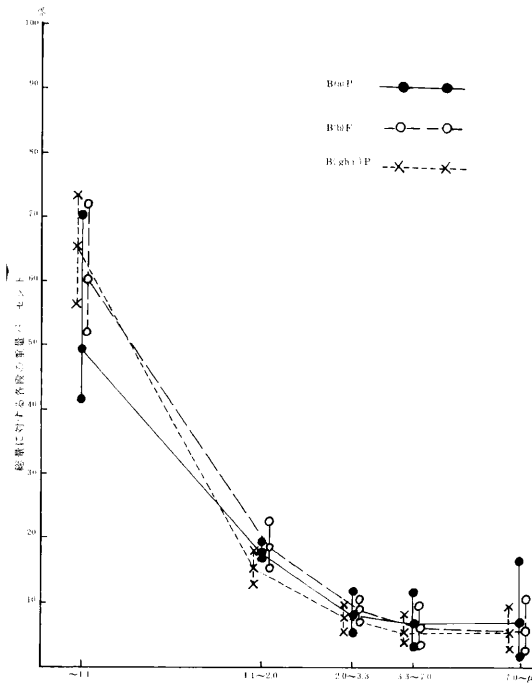


図2. 大気浮遊粉塵中のベンゼン(a)ベンゼン等の粒径分布

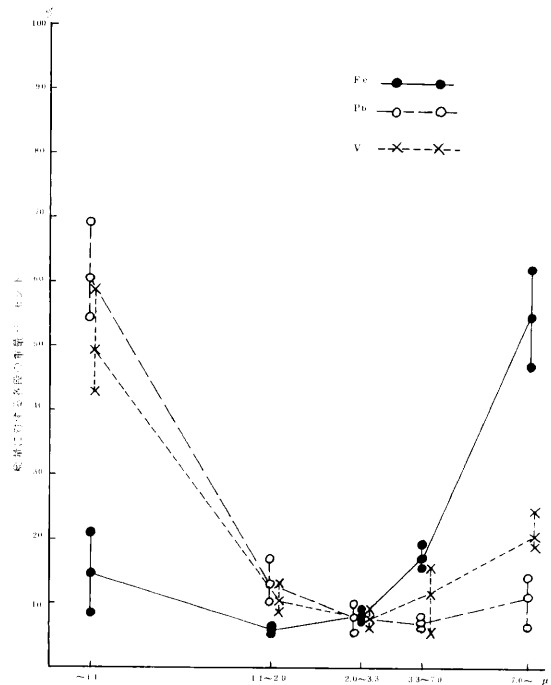


図3. 大気浮遊粉塵中の鉄, 鉛, バナジウムの粒径分布

なお表3には各成分における総量に対する各段の重量パーセント値(平均, 最大, 最小)を示した。この方法によれば各成分の粒度分布相互の比較が簡単にでき, 1.1 μから3.3 μを境界として分布がどちらに偏っているかが明らかになる。また先の報告等によると, 微粒子側に分布のピークをもつ物質は人の生活活動(大半の固定発生源及び移動発生源等の燃焼活動)に由来し, 大きい粒子側に分布のピークをもつ物質は自然現象(風でまきあげられた土砂や粉じん等)に由来するといわれている。

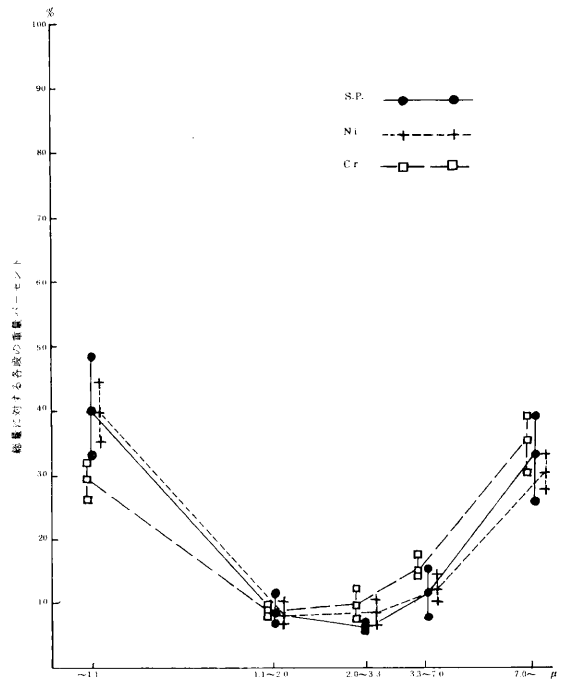


図4 大気浮遊粉じん及びその中のニッケル、クロムの粒径分布

表3. 各成分における各段の重量パーセント

段	浮遊粉じん	多環芳香族炭化水素				重金属成分							
		S.P.	Ba/P	Bk/F	B _P (ghi)	Fe	Pb	Cu	Mn	V	Cd	Ni	Cr
1	最大	39.8	17.1	10.9	9.9	62.2	14.2	45.0	43.8	24.7	20.6	33.3	39.6
	最小	26.2	2.4	2.8	3.4	47.3	6.6	23.1	32.6	18.9	8.6	28.0	31.1
	平均	33.5	7.5	5.9	5.7	54.6	11.3	36.0	36.8	20.7	13.8	30.9	36.0
2	最大	15.2	12.1	10.0	8.5	19.3	7.7	17.1	16.8	16.2	10.4	14.6	17.7
	最小	7.9	3.4	3.8	3.9	15.1	6.6	12.7	13.5	5.9	3.8	10.6	14.4
	平均	11.8	6.7	6.8	5.7	17.1	7.0	15.8	15.0	11.5	8.0	12.3	15.3
3	最大	7.1	11.9	10.6	9.9	9.1	9.8	11.5	11.7	9.2	12.0	10.6	12.6
	最小	6.0	6.0	7.3	5.9	6.5	5.7	9.6	9.0	6.4	6.8	6.5	7.7
	平均	6.6	8.3	9.0	7.6	7.6	7.7	10.2	9.9	7.8	8.6	8.4	9.9
4	最大	11.7	19.7	23.2	18.4	6.6	16.9	11.1	13.1	13.4	23.3	10.2	9.8
	最小	7.1	17.3	15.9	12.7	5.2	10.5	9.2	9.6	8.8	9.5	7.2	8.1
	平均	8.2	18.2	18.9	15.4	5.9	13.2	10.3	11.3	10.8	15.4	8.3	9.2
5	最大	48.3	70.8	72.2	73.7	20.2	68.9	41.6	30.8	58.8	69.7	44.4	32.3
	最小	33.3	41.7	52.5	56.6	8.6	54.6	19.6	19.9	43.2	43.7	35.2	26.3
	平均	40.0	59.4	60.5	65.6	14.7	60.8	27.7	27.0	49.2	54.3	40.1	29.6

これらを考慮に入れ、浮遊粉じん、多環芳香族炭化水素成分、重金属成分について分布のパターンを検討すると次の3つに大別された。

- (1) 粒径の大きい側 (7 μ 以上) に分布がかたよっているもの ; Fe
- (2) 粒径の小さい側 (1.1 μ 以下) に分布がかたよっているもの ; B(a)P, B(ghi)P, B(k)F, Pb, Cd, V
- (3) 1.1 μ ~ 3.3 μ を谷として両側にはほぼ同程度に分布するもの ; 浮遊粉じん, Mn, Cu, Ni, Cr

なおバナジウムには若干(3)の要素が含まれていた。B(a)P, B(k)F, B(ghi)P といった多環芳香族炭化水素成分はすべて同一の分布パターンに属し、表2下欄にも示したようにB(a)Pではいわゆる Respirable dust といわれる3.3 μ 以下に85.9%も存在していた。これと同じ範囲に属する成分の3.3 μ 以下の存在比率はPbでは81.7%, Vでは67.8%, Cdでは78.3%であった。一方(1)に属するFeでは7 μ 以上(Non respirable dust)が55%となっていた。

3.2 バックアップフィルター中のベンゾ(a)ピレンと他成分の相関

3-1で明らかのように、代表的な発ガン性炭化水素であるB(a)Pは肺内侵入率の高い微粒子側にその多くが存在している。このことは人体影響を考慮するとき重要となってくる。また重金属成分との関係はその発生源を推定する上で意味をもっている。

表4. バックアップフィルター中におけるB(a)Pと他成分との相関及び回帰式

物 質		回 帰 式		相 関 係 数 r, n=23
Y ng/m^3	X $\mu g/m^3$	Y = bX + a		
		b	a	
B(a)P	S.P.	0.094	-2.98	0.941**
	Pb	28.2	-2.72	0.825**
	Cd	35.0	-1.52	0.900**
	V	23.3	-2.42	0.494*
	Cr			0.183
	Fe			0.024
	Mn			0.267
	Ni			-0.013
	Cu			-0.146
	B(k)F※	2.48	-1.16	0.928**
	B(ghi)P※	0.798	-1.17	0.967**

表5. バックアップフィルターにおける各成分平均濃度
単位: $\mu g/m^3$, ※ ng/m^3

物 質	最 大	最 小	平 均
浮遊粉じんS.P.	15.3	2.4	6.0
B(a)P ※	12.0	0.35	2.8
B(k)F ※	4.5	0.31	1.6
B(ghi)P※	14.8	1.3	4.9
Fe	2.2	0.23	0.72
Pb	0.41	0.086	0.19
Cu	0.20	0.018	0.070
Mn	0.097	0.020	0.056
V	0.035	0.0098	0.022
Cd	0.035	0.0043	0.012
Ni	0.018	0.0049	0.013
Cr	0.013	0.0034	0.0081

※ ng/m^3 , * 危険率5%で有意, ** 危険率1%で有意

そこで、B(a)Pの存在量が総量に対して50%以上を占めかつ肺内侵入率の高い粒径範囲(1.1 μ 以下)、すなわちバックアップフィルター中のB(a)Pと他成分との相関を調べた結果を表4に、平均濃度を表5に示す。1年を通じてB(a)Pと高度に有意な相関(危険率0.1%)を示したものは、Pb, Cd, B(k)F, B(ghi)P, 浮遊粉じんであり、Vは危険率2%で有意な相関を示した。これらB(a)Pと有意な相関を示したもののほとんどが3.1における(2)の分布パターンかあるいはそれに近い分布パターンのものであることがわかった。また、有意な相関を示さないものは、3.1の(1)のパターンであるFeと(3)のパターンであるCu, Mn, Ni, Crであった。これらのことは種々の燃焼に伴ない発生する微粒子中の重金属(Pb, Cd, V)とB(a)Pが同様の発生態様をもつことをうかがわせる。

4. まとめ

アンダーセンハイボリュームサンプラーを使用して大気中の浮遊粉じんの捕集を行ない分析、検討したところ次のようなことがわかった。

- (1) アンダーセンハイボリュームサンプラーは粒度分布をみる場合、分布の偏在等を知ること、あるいは多くの成分の分析を可能にすることといった面で実用的なサンプラーである。
- (2) アンダーセンハイボリュームサンプラーで捕集した粉じん中の各成分の分布は、3つのパターンに大別された。すなわち粒径の大きい側に偏在するもの、粒径の小さい側に偏在するもの、そのどちらともつかないもので両側に同程度の割合で分布するものの3つである。
- (3) もっとも肺内侵入率の高い1.1 μ 以下の粒子について相関をとって見たところ、B(a)Pは粒径の小さい側に分布が偏在する重金属元素(Pb, Cd, V)と有意な相関があった。

(第17回大気汚染全国協議会大会で発表)

参考文献

- 1) Robert E. Lee, et. al; Environ. Sci. Technol, **6**, No. 12, 1025-1030, 1972
- 2) 溝畑朗, 松並忠男, 真室哲雄; 大気汚染研究, **11**, 124, (1976)
- 3) Burton, R.M. Howard, et. al; J. Air Pollut. Control Assoc. **23**, 277-281, (1973)
- 4) Ronald C. Pierce, and Morris Katz; Environ. Sci. Technol, **9**, No. 4, 347-353, (1975)
- 5) Joseph F. Roesler, et. al; J. Air Pollut. Control Assoc, **15**, No. 12, 576-579, (1965)
- 6) 藤村満, 橋本芳一; 分析化学, **24**, 36-41, (1975)
- 7) 角脇怜; 分析化学, **23**, 490-495, (1974)