

#### 4. 幹線道路周辺の粒径別浮遊粒子状物質中の重金属，多環芳香族炭化水素及び水溶性成分の挙動について

Metals, Polynuclear Hydrocarbons and Water Soluble Ions in Size Fractions of Suspended Particulates in the Vicinity of Main Road

林 久緒，石田哲夫，島田ひろ子，永田正信，  
市橋正之

Hisao HAYASHI, Tetsuo ISHIDA, Hiroko SHIMADA,  
Masanobu NAGATA, Masayuki ICHIHASHI

##### 1. 緒言

環境大気中の浮遊粒子状物質濃度は現在までのところ多くの都市域で環境基準を達成するに至っていない。また、これら粒子状物質の発生源は固定発生源，移動発生源，自然的要因による発生源等があるが，浮遊粒子状物質汚染対策上これら発生源の実態を粉じん総量のみでなく，粒度別，成分別には握することは重要となってきた。このうち移動発生源とくに幹線道路においては，周辺の生活空間への影響が大きいものと考えられている。今までのところ幹線道路周辺の粒子状物質濃度の測定例はいくつかあるが，粒度別に浮遊粉じんを捕集し，同時に多成分を測定した例はあまりみあたらない。本報では市内にある幹線道路周辺の実態を握するために浮遊粉じん（以下S.P）を粒度別に捕集し，さらに粒子中の重金属，多環芳香族炭化水素（以下P.A.H），水溶性成分について分析し，これらの成分の粒度分布並びに道路端からの距離減衰等について検討を試みた。

##### 2. 測定方法

###### 2-1 サンプルング

粒子状物質の分級捕集にはハイボリュウムアンダーセンサンプラ（Andersen-2000INC製）を用い2日周期で吸引空気量を20cfmに設定して試料を採取した。各分級段の捕集材及びバックアップフィルタはグラスファイバフィルタ（Gelman-A）を用いた。

サンプルングは昭和52年12月14日から12月24日までの10日間で計5回行った。

サンプルング地点は図1に示したようにこの季節の主風向を考慮して国道15号線と県道の交差点の風下方向に，道路端から3.5mの $\#1$ 地点，31m離れた $\#2$ 地点，72m離れた $\#3$ 地点とし，それぞれサンプラヘッドが地上高1.5mになるように配置した。また一般市街地として $\#1$ 地点東南1.5kmの川崎市公害研究所屋上（地上高約10m）のK地点で同一期間の試料採取を行った。

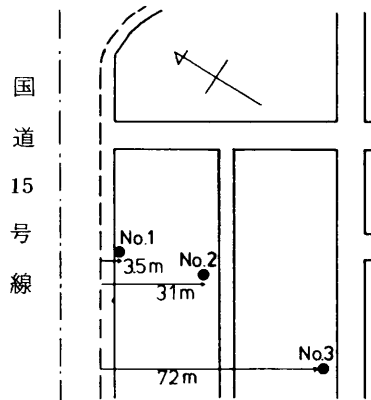


図1 試料採取地点

なお、アンダーセンサンプラはNo.1地点、K地点で5段、No.2、3地点で3段分級のタイプを用いた。その粒径範囲は次のとおりである。

5段分級； $\leq 1.1$ ， $1.1\sim 2.0$ ， $2.0\sim 3.3$ ， $3.3\sim 7$ ， $7\leq$

3段分級； $\leq 1.1$ ， $1.1\sim 7$ ， $7\leq$ （単位  $\mu\text{m}$ ）

## 2-2 測定項目及び分析方法

重金属成分〔Fe, Mn, Ni, Cr, V, Pb, Cd, Cu〕の分析は低温灰化→湿式抽出（塩酸一過酸化水素）→原子吸光光度法による。

PAH〔ベンゾ(a)ピレン(BaP)，クリセン，ベンゾ(k)フルオランセン(BkF)，ペリレン，ベンゾ(a)アントラセン(BaA)，ベンゾ(ghi)ペリレン(BghiP)，コロネン(Coro)〕の分析は分級用円形試料については超音波抽出（ベンゼン-エチルアルコール，3:1 V/V），バックアップフィルタについては薄層上連続抽出（エーテル）を行い，次にどちらも2層1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）による。

水溶性成分の分析は，硝酸イオン（ $\text{NO}_3^-$ ）は2，4キシレノール法（比色法），硫酸イオン（ $\text{SO}_4^{2-}$ ）は塩化バリウム法（比濁法），塩素イオン（ $\text{Cl}^-$ ）はチオシアン酸第2水銀法（比色法）により行った。

各成分分析に供した試料は前記測定のうち後半の昭和52年12月18日から12月24日までの6日間，3回分である。ただし水溶性成分は12月20日から12月24日までの4日間，2回分を分析用試料とした。

また，各成分分析用サンプルは，分級用円形試料については中心から放射状にきりとり重金属用としては全体面積の $\frac{1}{2}$ ，PAH用として $\frac{1}{4}$ ，水溶性成分用として $\frac{1}{4}$ をそれぞれ分析に供した。バックアップフィルタについては重金属用として全体の面積の $\frac{1}{4}$ （25%），PAH用として15mm $\phi$ （0.43%）2個，水溶性成分用として72mm $\phi$ （9.7%）をきりとりそれぞれの分析に供した。

表1 浮遊粉じん及び各成分の粒径別濃度

項目	粒径域 μm	No. 1.						No. 2				No. 3				K					
		≥7	7~ 3.3	3.3~ 2.0	2.0~ 1.1	1.1≥	Total	≥7	7~1.1	1.1≥	Total	≥7	7~1.1	1.1≥	Total	≥7	7~ 3.3	3.3~ 2.0	2.0~ 1.1	1.1≥	Total
浮遊粉 じん	濃度	82	25	18	19	104	249	54	31	89	175	47	30	88	164	39	17	12	15	70	153
	割合	33	10	7	8	42		31	18	51		28	18	53		26	11	8	10	46	
Fe	濃度	3.02	0.95	0.34	0.44	0.75	5.52	1.85	0.79	0.60	3.24	1.70	0.73	0.73	3.16	1.57	0.72	0.22	0.41	0.54	3.46
	割合	55	17	6	8	14		57	24	19		54	23	23		45	21	6	12	16	
Mn	濃度	0.070	0.019	0.014	0.015	0.041	0.159	0.045	0.030	0.037	0.112	0.048	0.028	0.043	0.119	0.047	0.019	0.011	0.015	0.045	0.138
	割合	44	12	9	9	26		40	27	33		40	24	36		34	14	8	11	32	
Ni	濃度	0.018	0.010	0.003	0.008	0.007	0.045	0.023	0.011	0.006	0.040	0.014	0.012	0.010	0.036	0.012	0.010	0.005	0.009	0.007	0.043
	割合	39	22	6	17	15		56	28	16		40	33	28		29	24	7	21	19	
Cr	濃度	0.011	0.008	0.003	0.007	0.004	0.030	0.009	0.008	0.003	0.019	0.010	0.009	0.003	0.022	0.008	0.008	0.004	0.007	0.003	0.030
	割合	36	27	1	23	13		45	41	14		44	42	14		26	28	14	23	10	
V	濃度	0.006	0.015	0	0.016	0.017	0.054	0.005	0.014	0.017	0.036	0.006	0.014	0.017	0.036	0.007	0.013	0.001	0.014	0.016	0.052
	割合	11	28	0	29	31		15	38	46		16	38	46		13	26	2	28	32	
Pb	濃度	0.056	0.040	0.039	0.055	0.232	0.422	0.032	0.102	0.197	0.331	0.032	0.091	0.224	0.347	0.033	0.029	0.027	0.053	0.202	0.343
	割合	13	9	9	13	55		10	31	60		9	26	65		10	8	8	15	59	
Cd	濃度	0.0014	0.0015	0.0003	0.0016	0.0065	0.0114	0.0002	0.0017	0.0054	0.0074	0.0003	0.0017	0.0061	0.0081	0.0002	0.0007	0.0003	0.0019	0.0064	0.0093
	割合	12	13	3	14	57		3	23	74		4	21	75		2	7	3	19	69	
Cu	濃度	0.035	0.017	0.011	0.013	0.036	0.112	0.023	0.029	0.028	0.080	0.177	0.326	0.245	0.748	0.035	0.022	0.016	0.022	0.048	0.144
	割合	31	15	9	12	32		28	36	35		24	44	33		25	15	11	16	34	
灰化減 少量	濃度	22	6	8	8	59	103	12	12	46	70	13	13	46	71	11	4	6	7	32	59
	割合	21	6	8	8	57		17	18	65		18	18	64		18	6	10	12	54	

B(a)P	濃度*	0.21	0.24	0.38	1.03	6.73	8.58	0.20	1.34	5.57	7.11	0.25	1.27	5.98	7.50	0.12	0.19	0.30	0.98	5.01	6.58
	割合	2	3	4	12	78		3	19	78		3	17	80		2	3	4	15	76	
クリ セン	濃度*	0.53	0.48	0.58	1.07	6.68	9.34	0.73	1.68	5.35	7.75	0.93	1.62	5.80	8.36	0.35	0.36	0.50	1.07	4.26	6.53
	割合	6	5	6	11	71		9	22	69		11	19	69		5	5	8	16	65	
B(k)F	濃度*	0.15	0.19	0.28	0.67	4.14	5.43	0.19	0.87	3.75	4.81	0.26	0.83	4.05	5.14	0.11	0.17	0.27	0.71	3.83	5.08
	割合	3	3	5	12	76		4	18	78		5	16	79		2	3	5	14	75	
ペリ レン	濃度*	0.06	0.06	0.07	0.21	1.49	1.89	0.05	0.28	1.19	1.52	0.06	0.27	1.30	1.63	0.03	0.05	0.07	0.21	1.13	1.49
	割合	3	3	4	11	79		3	18	78		4	16	80		2	3	5	14	76	
B(a)A	濃度*	0.33	0.31	0.40	0.75	4.26	6.05	0.39	1.15	3.50	5.04	0.71	1.14	3.62	5.47	0.21	0.22	0.33	0.70	2.59	4.04
	割合	5	5	7	12	70		8	23	69		13	21	66		5	3	8	17	64	
B(ghi)P	濃度*	0.61	0.60	0.80	1.81	13.05	16.86	0.44	2.18	10.38	12.99	0.41	2.02	11.25	13.68	0.32	0.40	0.64	1.58	9.62	12.57
	割合	4	4	5	11	77		3	17	80		3	15	82		3	2	5	13	76	
コロ ネン	濃度*	0.34	0.32	0.42	0.77	5.20	7.04	0.20	0.91	4.53	5.64	0.19	0.91	4.64	5.75	0.17	0.21	0.30	0.68	4.52	5.88
	割合	5	5	6	11	74		4	16	80		3	16	81		3	4	5	12	77	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	濃度	7.7	6.1	7.1	6.4	18.8	46.1	8.0	6.4	19.8	34.2	7.1	6.8	19.5	33.4	7.0	6.1	6.5	6.1	17.8	43.5
	割合	17	13	15	14	41		23	19	58		21	20	58		16	14	15	14	41	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	濃度	0.66	0.51	0.55	0.81	4.45	6.98	0.61	1.14	3.99	5.74	0.65	1.09	4.40	6.14	0.61	0.50	0.50	0.72	3.66	5.98
	割合	9	7	8	11	64		11	20	70		11	18	72		10	8	8	12	61	
Cl <sup>-</sup>	濃度	0.92	0.56	0.62	0.98	8.53	11.61	0.93	1.63	7.42	9.98	0.90	1.50	8.39	10.79	1.07	0.58	0.49	1.01	6.95	10.10
	割合	8	5	5	8	73		9	16	74		8	14	78		11	6	5	10	69	

濃度は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，※については $\text{ng}/\text{m}^3$ ，割合は％である。水溶性成分は12/20～12/24までの2回分の平均，その他は12/18～12/24までの3回分の平均値として示した。

### 3. 結果及び考察

S・P及び各成分についての粒径別濃度と各分級段の総和量に対する各分級段の重量の割合(%)を平均値として表1に示した。

なお、期間中の平均風速は2.2 m/sec., 風向はNW-N系の風が80%以上を占め、№1~№3地点はほぼ幹線道路の風下に位置していた。交通量は期間中の12月22日午前7時から午後10時までの間の測定例では、県道の上り下りも含めて2500~5400台/時間であった。<sup>4)</sup>

#### 3-1 道路端の粒度分布

図2に道路端(№1地点)と比較の意味で市街地として想定したK地点の各成分の粒度分布を示した。図中のたて軸はS・P及び各成分における各分級段の総和量に対する各段の重量の割合(%)を、横軸は各段の粒径範囲を示した。この図から道路端№1地点について1.1 $\mu$ mから3.3 $\mu$ mを境として分布がどちらにかたよっているかを各成分について検討すると、既報<sup>5)</sup>と比較的類似した次の3種の分布パターンに大別された。

(1) 粒径の大きい側(7 $\mu$ m以上)に分布がかたよっているもの：Fe, Ni

(2) 粒径の小さい側(1.1 $\mu$ m以下)に分布がかたよっているもの：Pb, Cd, BaP, クリセン, BkF, BaA, ペリレン, BghiP, Coro, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 灰化減

(3) 2 $\mu$ m前後を境にして両側にはほぼ同程度に分布するもの：S・P, V, Cr, Cu, Mn

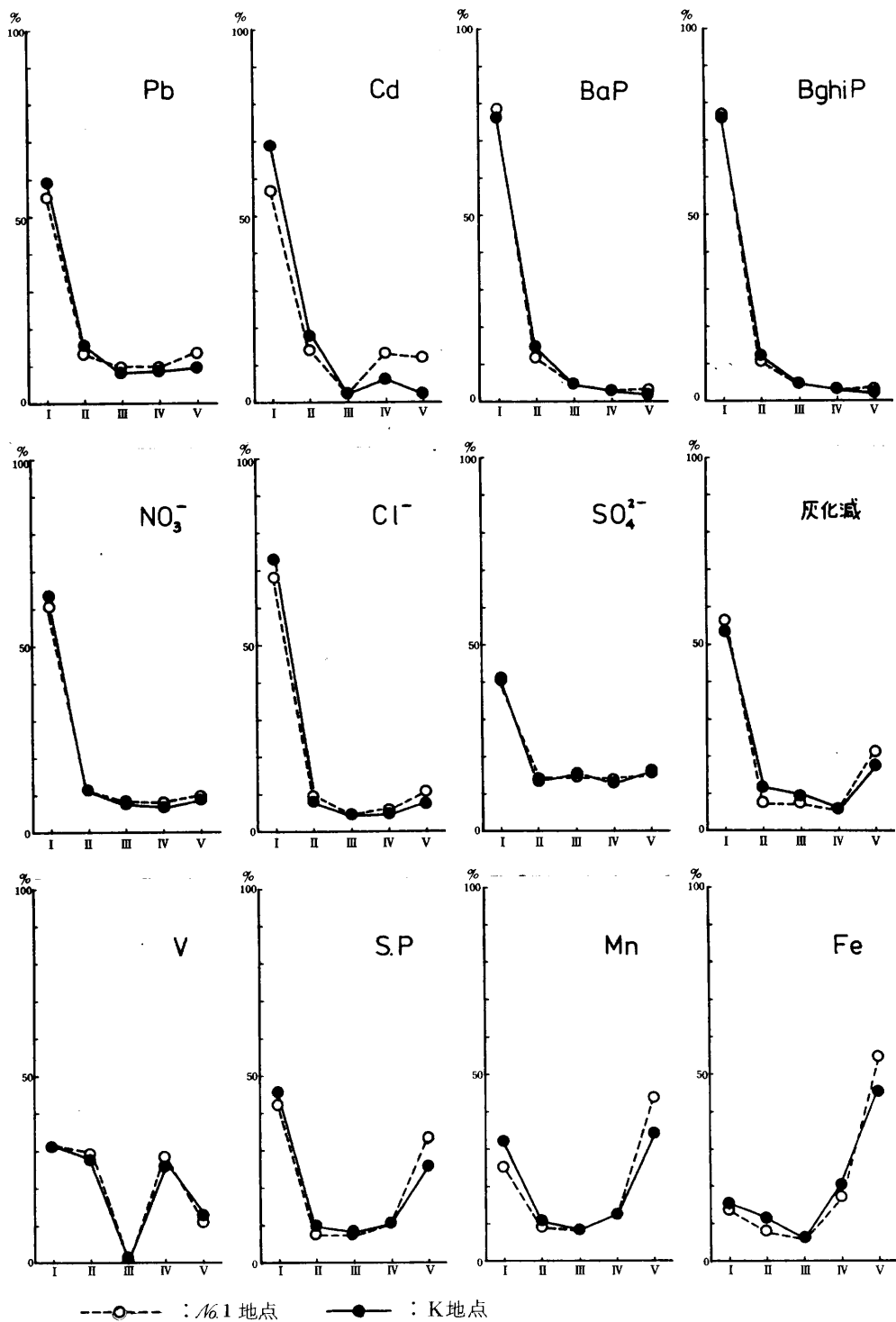
なお、S・P, Vは若干(2)の要素が、Mn, Crは(1)の要素が含まれていた。また(1)に属するFeでは7 $\mu$ m以上に50%以上存在していた。これに対し(2)に属するBaP等7種のPAHは全ての成分が分布図上で重なりあうといった同一挙動を示し、70%以上がバックアップフィルタ部の1.1 $\mu$ m以下に存在していた。

これら道路端の粒度分布パターンを同時に並行して試料採取したK地点のそれと比較すると、ほとんどの成分で道路端の方が粗大粒子側の存在比が高くなる傾向であったが、前記大別したパターンが異なるほどの相違はみられなかった。

#### 3-2 道路端からの各成分濃度の距離減衰

図3-1, 3-2に道路端№1地点から№3地点までの各成分における各段の総和濃度を地点別にプロットし距離による減衰状況を示した。たて軸は№1地点の濃度を1としたときの№2, №3地点の濃度比である。

各成分とも道路端から30m付近の№2地点までの濃度減少が比較的大きく、№2地点から№3地点の間では減少傾向はあまり顕著ではなく、成分によっては増加しているものもあった(Mn, Cr, Pb, Cd, BaP, BghiP, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, 灰化減)。№1地点から№2地点までに30%以上濃度減少している成分はFe, Cr, V, Cd, 灰化減であり、減少傾向のゆるやかな成分はPb, BaP, BghiP等のPAH, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>であった。



I (≤1.1 μm), II (1.1~2.0 μm), III (2.0~3.3 μm), IV (3.3~7 μm), V (7 μm ≤)

図2 各成分の粒度分布

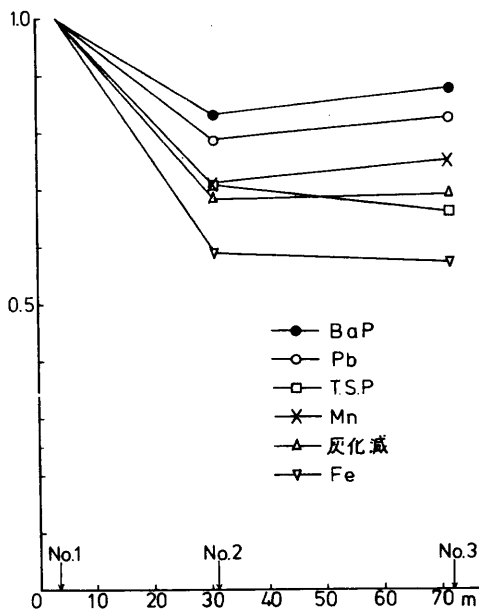


図3-1 道路端からの距離と各成分濃度

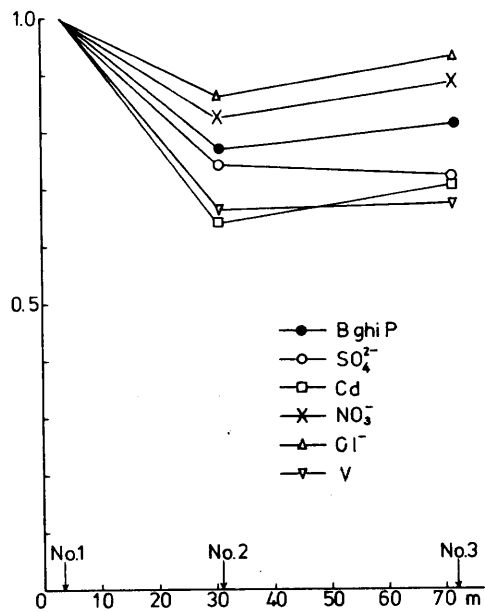


図3-2 道路端からの距離と各成分濃度

また、道路端からの各成分の濃度減少傾向を粒径毎に評価するため各成分濃度を粗大粒子 ( $\geq 7 \mu\text{m}$ ), 中間粒子 ( $1.1 \sim 7 \mu\text{m}$ ), 微小粒子 ( $1.1 \mu\text{m} \geq$ ) に分け地点別に比較してみた(図4)。

この図から以下のようなことが認められた。Fe, Mn, Pb, Cd, S.Pにおいては、粗大粒子ほど明確に距離による濃度の減少傾向を示しており、微小粒子ではそのような減少傾向がみられなかった。

さらに、各段の総和濃度を地点別に比較したときNo.2地点からNo.3地点の間で増加傾向にあった成分のうち、Mn, Pb, Cd, BaP, BghiP, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>などでは微小粒子側の濃度がNo.2地点よりNo.3地点の方が高くなっており、総和濃度が増加したのは微小粒子の影響によるところが大きいことがわかった。これらの成分のうちほとんどは微小粒子側に分布がかたよっている粒度分布パターンに属していた。

逆にNo.1地点からNo.2地点までの総和濃度の減少傾向が大きいもののうち粗大粒子側に分布がかたよっているFeや $2 \mu\text{m}$ 前後を境にして両側に分布するMn, Cr, S.Pでは、粗大粒子側の濃度が道路端より離れるに従って減少することにより、総和濃度も減少したと考えられる。

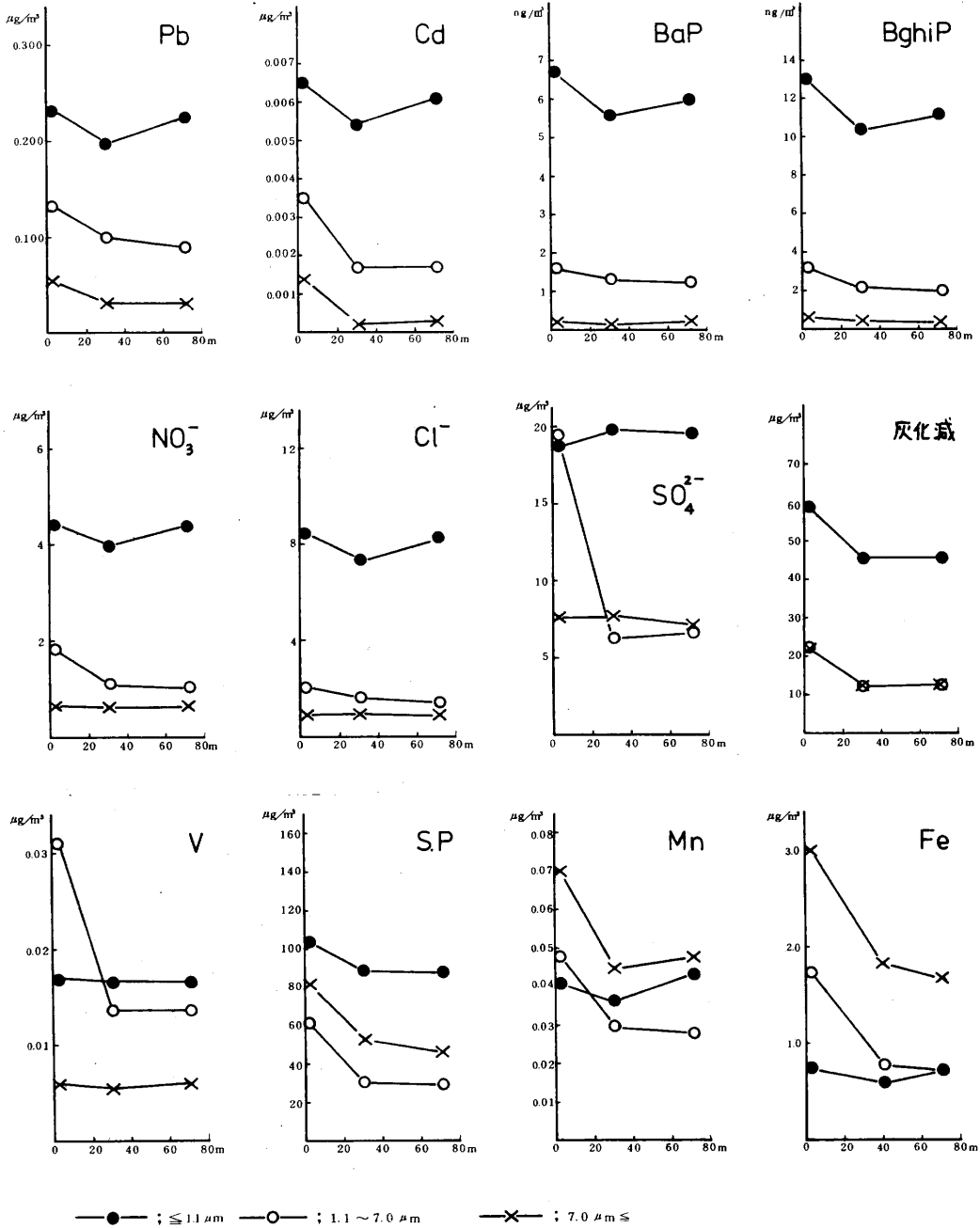


図4 道路端からの距離と粒径別濃度



#### 4. 結 語

以上幹線道路周辺のS.Pおよびその中の種々の成分について、粒度分布パターンや総和濃度の減衰、粒度別の濃度減衰状況を調べた。これらの実態を自動車走行と一律に対応させるのは困難であるが、自動車走行による粒子状物質の発生として考えられる排気ガス、機械的振動や摩耗、堆積物の土壌を含めた舞上り等とのある程度の関係づけが得られたものと思われる。

すなわち、自動車排ガスに由来すると考えられるBaP等のPAHやPbの粒度分布パターンは2 $\mu$ m前後を境にして微小粒子側にかたよった分布をしていることなどから、道路端からの濃度減少はさほど著しくはない。さらにこれらの成分を含む粒子は滞留時間が長いいため幹線道路からかなり離れたところまで拡散しているものと考えられる。

また、自動車走行による機械的振動や摩耗、堆積物や土壌の舞上り等に由来すると考えられるFe、Mnの粒度分布パターンは2 $\mu$ m前後を境にして粗大粒子側にかたよった分布をしていることなどから、道路端からの濃度減衰は比較的大きい。さらにこれらの成分を含んだ粗大粒子は重力沈降等によりさほど遠方には達しないものと考えられる。

PAHに関するSawicki<sup>6)</sup>らの研究によると自動車排ガスによる汚染空気ではBaP/BghiPは0.6以下、BaP/Coroは1以下という報告がある。今回の調査において得られた値はBaP/BghiP 0.46~0.63、BaP/Coroは1.0~1.6でありSawickiらと比較的近い値であった。これらPAH比や先にのべた道路端とK地点の粒度分布パターンが多くの成分について類似していること等は市街地への自動車走行による排出ガス等の影響を考えると重要であると思われる。

今後、ディーゼル排ガスに由来するといわれるVをはじめ他の金属成分、水溶性成分等も含め、自動車走行による発生との因果について、適切な沿道の選定、測定地点数、サンプリング法などを考えながらさらに調査を重ね検討して行く必要があろう。

#### 参 考 文 献

- 1) 太田正雄ら：大気汚染学会第19回大会抄録，124，1978
- 2) 広野富雄，松下秀鶴，嵐谷奎一ら：大気汚染研究，12，209~215，1977
- 3) 藤村満，橋本芳一：第18回大気汚染研究全国協議会大会抄録，294，1977
- 4) 佐藤静雄，中村貢ら：窒素酸化物の濃度分布調査，環境庁委託業務報告書，公衆衛生協会，1977
- 5) 林久緒ら：川崎市公害研究所年報，5，23~28，1977
- 6) E. Sawicki. Ind. Hyg. J., Mar-Apr., 1962