浮遊粉じん中の金属成分 (第1報)

鉛による環境汚染

長谷川利雄, 杉前昭好

大阪府公害監視センター¹⁾

Trace Metals in Air Borne Particulates. I. Survey of Lead in the Atmosphere

TOSHIO HASEGAWA and AKIYOSHI SUGIMAE

*Environmental Pollution Control Center, Osaka Pref.*¹⁾

(Received July 7, 1971)

Concentration of lead in the atmosphere was measured at 12 sampling sites in Osaka every day in June (1969), October (1969) and February (1970). Lead in samples collected by High Volume Air Sampler, Cascade Centripeter, and Tape Air Sampler was determined by emission spectrographic analysis. The monthly average concentration at various locations ranged from 0.11 to 4.44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, with an overall average of 2.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Distribution of lead content in air borne particulates formed distribution of approximately logarithmic normal type. Its mean value was 0.63% and the upper limit was 1.9% at the one-side significant level of 5%. Size distribution of lead particulates in the atmosphere was also investigated, and it was found that the distribution curves at every sampling site were almost similar and 81-98% of lead particulates were less than 1 μ in diameter.

The inverse correlation was found between lead concentration in the atmosphere and wind velocity. The slope of the regression line, representing the ratio of lead concentration to wind velocity was greater in heavy traffic area than in residential area. Diurnal variation of lead concentration, determined continuously every hour by the Tape Air Sampler was also inversely correlated with wind velocity. In addition, correlation between lead and carbon monoxide concentration in the atmosphere was also studied.

緒 言

鉛による都市大気汚染は深刻化し、また、グリーンランドの雪からも鉛が検出される²⁾など、その汚染は地球上に広くひろがっている。

さて、大気中の鉛汚染の原因としては蓄電池工業、各種金属関係工場、自動車排ガスなど、種々の要因が考えられる。しかし、一般都市大気においては、自動車排ガスすなわち、ガソリン・アンチノック剤・四エチル鉛などの燃焼によるものと考えられ、大気中鉛濃度と自動車交通量との関係³⁾、鉛濃度—酸化炭素濃度⁴⁾、鉛濃度—ハロ

ゲン濃度⁵⁾の相関など、これを実証する報告も多い。

一方、自動車の高速走行時には低速時に比べて高濃度の鉛が排出されるとの報告もあり⁶⁾、今後の自動車高速化につれて、鉛汚染がさらに深刻化することが予想され、汚染の機構の解析とその対策が急がれる。しかし、汚染濃度は気象条件、地理的条件など各種要因によって著しい影響をうけ、また、汚染の現状把握も不十分であるため、汚染の機構解析には種々の問題点が残されている。

著者らは、大阪府下12地点において、大気中鉛濃度を

- 1) Location: 1-chome, Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka (大阪市東成区中道1丁目)。
- 2) 室住正世, 室蘭工大研報, **5**, 611 (1966)。
- 3) R.H. Daines, H. Motto, D.M. Chiko, *Environ. Sci. Technol.*, **4**, 318 (1970)。
- 4) J.M. Colucci, C.R. Begeman, K. Kumler, *J. Air Poll. Control Assoc.*, **19**, 255 (1969)。
- 5) J.W. Winchester, W.H. Zoller, D.A. Duce, C.S. Bensen, *Atmospheric Environ.*, **1**, 105 (1967)。
- 6) 長谷川利雄, 杉前昭好, 藤井潤子, 第11回大気汚染全国協議会, 講演要旨集, 1970。

測定し、鉛汚染の機構を解析するうえでも有意義と思われる知見を得たので報告する。

実験の部

1. 試料採取 ハイボリューム・エアー・サンプラー（紀本電子製）により、試料大気を吸引、粉じんをガラス繊維フィルター（Whatman 製 GF-81）上に捕集した。試料採取時間は午前10時より翌日の午前10時までの24時間とし、昭和44年6月、10月、昭和45年2月に土曜日をのぞく毎日浮遊粉じんを採取した。

鉛粒子の粒径分布を測定するため、カスケード・セントロピーター（Bird & Tole 製吸引流量 30 liter/min）により、浮遊粉じんをガラス繊維フィルター（Whatman 製 GFA）上に平均粒径 1, 2, 8, 18 μ に分離捕集した。

鉛汚染濃度の時間別変化を測定するため、テープ・エアー・サンプラー（紀本電子製）に東洋汙紙 No.5 C ロール状汙紙を装着、試料大気を吸引流量 15 liter/min で吸引し、汙紙上 32mm ϕ のスポット状に浮遊粉じんを捕集した。

浮遊粉じん採取地点の配置と周辺環境は Fig. 1 のごとくである。なお測定点地上、高さは約 10 m（庁舎屋上）であり、実験目的によつては道路面においても粉じんを捕集した。

鉛の分析 1, ガラス繊維フィルター上に捕集した粉じん中の鉛の定量⁷⁾——発光分光分析法によつた。すなわち、6mm ϕ 黒鉛電極を穴径 4mm、穴深 4mm に成形し、パラフィン-四塩化炭素溶液に浸漬したのち、乾燥し、電極表面をパラフィンコート処理する。電極凹孔部にフッ化ナトリウム、黒鉛粉末を 1:4 の重量比で混合した緩衝剤粉末を充填する。この上に 4mm ϕ に打ち抜いた試料ガラス繊維フィルターを載せ、インジウム濃度 30 ppm の内標準溶液 50 μ l を滴下する。フッ化ナトリウムの加水分解によって生成したフッ化水素酸により、電極内でガラス繊維フィルターを分解した後、直流アーク 10 A、スリット幅 30 μ 、予備放電なし、露光時間 60 秒で励起、分析線対 Pb (I) 2833.069 Å/In (I) 3256.090 Å により鉛を定量し、さらに 1 m³ 空気中の鉛量を算出する。なお、分光器は島津回折格子分光写真器 GE-170（回折格子 1200本/mm、分散度 4.8 Å/mm）、発光装置は島津モジュラーソース、直流アーク、測微光度計は島津測光 3 形である。

2. 汙紙上に捕集した粉じん中の鉛の定量⁸⁾——6mm ϕ 黒鉛電極を穴径 4mm、穴深 5mm に成形し、シリコン-四塩化炭素溶液に浸漬、乾燥し、電極表面を防水性に

Fig. 1. Sampling Sites

Site No.	Classification	Location
1	Mixed	Environ. Pollut. Control Center
2	Commercial	Osaka Pref. Office
3	Commercial	Industr. Research Institute
4	Commercial	Tanabe Pharm. Company
5	Residential	Toyonaka City Office
6	Industrial	Toyonaka Fire Department
7	Commercial	Suita City Office
8	Residential	Osaka Industr. Univ.
9	Commercial	Higashiosaka City Office
10	Residential	Sakai City Inst. of Hygiene
11	Residential	Takaishi City Office
12	Rural	Nose Town Office

する。電極凹孔部に 4mm ϕ に打ち抜いた試料汙紙を充填、インジウム濃度 10 ppm の内標準溶液 50 μ l を滴下する。乾燥後、炭酸ナトリウム、黒鉛粉末を 1:4 の重量比で混合した緩衝剤粉末を充填したのち、直流アーク 10 A、スリット幅 25 μ 、予備放電 15 秒、露光時間 30 秒で励起し、1 と同様の操作により鉛を定量する。

結果および考察

1. 大気中の鉛濃度

ハイボリューム・エアー・サンプラーにより捕集した大気中鉛の各サンプリング月平均値、濃度範囲および変動係数を Table I に示す。

大気中鉛の濃度範囲は <0.01—10.9 μ g/m³ であり、月平均濃度は 0.11—4.44 μ g/m³ であった。また、鉛濃度の変動係数は 31.9—100.3 % であり、日々大きな変動を示している。

7) 長谷川利雄, 杉前昭好, 分析化学, **20**, 840 (1971).

8) 長谷川利雄, 杉前昭好, 分析化学, **20**, 1406 (1971).

TABLE I. Atmospheric Lead Concentrations

Sampling	Month	Sample No.	Average ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Range ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	C. V. (%)
Environ. Pollut. Control Center	June, 1969	28	4.32	2.59—7.53	39.4
	Oct., 1969	28	1.95	0.12—4.86	64.3
	Feb., 1970	19	4.44	1.57—7.70	47.6
Osaka Pref. Office	June, 1969	23	2.09	0.62—4.81	47.2
	Oct., 1969	25	1.44	0.63—3.49	51.3
	Feb., 1970	19	3.35	0.44—7.65	56.9
Industr. Research Institute	Oct., 1969	24	1.90	0.31—4.62	60.7
	Feb., 1970	23	3.99	0.59—10.2	73.5
Tanabe Pharm. Company	Oct., 1969	30	1.09	0.37—2.51	44.9
	Feb., 1970	21	1.28	— —3.55	79.9
Toyonaka City Office	June, 1969	25	1.92	1.06—3.95	31.9
	Oct., 1969	23	0.98	0.31—3.20	69.4
	Feb., 1970	23	1.57	— —5.25	100.3
Toyonaka Fire Department	June, 1969	26	4.25	1.93—10.9	51.0
	Oct., 1969	26	1.66	0.49—3.34	51.6
	Feb., 1970	21	1.44	— —3.61	73.8
Suita City Office	June, 1969	26	1.82	0.40—3.40	40.1
	Oct., 1969	26	1.34	0.52—2.27	35.4
	Feb., 1970	22	2.96	— —8.51	78.8
Osaka Industr. Univ.	Oct., 1969	24	1.21	0.29—2.48	51.6
	Feb., 1970	21	1.21	— —4.31	88.9
Higashiosaka City Office	June, 1969	26	3.90	1.14—8.42	57.1
	Oct., 1969	22	2.61	0.77—5.18	44.7
	Feb., 1970	21	1.28	0.41—3.52	58.9
Sakai City Inst. of Hygiene	June, 1969	23	1.89	— —4.60	52.6
	Oct., 1969	24	1.89	— —3.08	34.8
	Feb., 1970	20	1.43	0.43—3.11	43.7
Takaishi City Office	June, 1969	27	1.54	0.45—2.75	38.9
	Oct., 1969	26	1.65	0.52—3.16	47.0
	Feb., 1970	19	0.91	0.28—1.61	43.4
Nose Town Office	June, 1969	26	0.93	— —1.65	—
	Oct., 1969	8	0.15	— —1.18	—
	Feb., 1970	6	0.11	— —0.30	—
Total		751	2.03	— —10.9	31.9—100.3

CV : coefficient of variation $\nu = \frac{100}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}}$ — : $< 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下

Fig. 2. Frequency Distribution of Atmospheric Lead Concentrations

鉛による大気汚染の程度を判断するための基礎資料としては、その上限値を検討することが必要であるので、

Fig. 2 に本測定期間における大気中鉛濃度のヒストグラムを示す。

すなわち、大気中の鉛濃度は近似的に対数正規分布に従うことが明らかになり、中央値 $1.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、上限は片側危険率 5% で $5.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、片側危険率 1% では $10.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

つぎに浮遊粉じん中の鉛の重量百分率のヒストグラムを示すと Fig. 3 のごとくなる。すなわち、この結果から鉛の重量百分率は近似的に対数正規分布となり、中央値は 6 月 0.78%, 10 月 0.72%, 2 月 0.62% であった。Fig. 4 に本測定期間における粉じん中の鉛の重量百分率の対数正規確率紙を示す。

本測定期間における中央値は 0.63%, 片側危険率 5% で 1.9%, 片側危険率 1% で 2.8% であった。

著者らの得た浮遊粉じん中の鉛の重量百分率の測定例数は 711 例であるが、これから得られた上限などの数値

Fig. 3. Frequency Distribution of Lead Content in Air Borne Particulates

(1) June, 1969 (2) October, 1969 (3) February, 1970

Fig. 4. Frequency Distribution of Lead Content in Air Borne Particulates

は、さらに大きな母集団にも適合するものと考ええる。

2. 鉛汚染と風速

大気中鉛濃度は日々大きく変動している。しかし、周辺環境の類似した測定地点では、その変動はよく類似しており、その1例を Fig. 5 に示す。

各測定地点はたがいに相当離れた地点であるにもかかわらず、鉛濃度日別変化はよく類似しており、この現象は気象条件を考慮に入れることにより説明出来るものと考えられ、以下に風速と鉛汚染濃度の関係を中心に述べる。

自動車交通量が多く、鉛濃度の高い吹田市役所および

比較的鉛濃度の低い堺市衛生研究所における風速と大気中鉛濃度の関係を Fig. 6, Fig. 7 に示す。

両測定地点とも、風速と鉛濃度の間には良好な相関が認められ、吹田市役所、堺市衛生研究所において、それぞれ、 $\log y = -6.27 \log x + 3.40$, $\log y = 1.63 \log x + 0.93$ (但し y : 鉛濃度, x : 風速) なる関係式をえた。

以上の結果から大気中鉛濃度の風速による影響は明らかである。また、風速と鉛濃度の間の関係式は2つのパターンに大別され、自動車交通量の多い地点では勾配が大きく、鉛濃度は風速によって著しい影響を受けている。

Fig. 5. Lead Concentration

—○—: Industr. Research Inst
—●—: Osaka Pref. Office
—○—: Suita City Office

Fig. 6. Relation between Lead Concentration and Wind Velocity (Suita City Office, February 1970)

Fig. 7. Relation between Lead Concentration and Wind Velocity (Sakai City Inst. of Hygiene, February 1970)

さて6月, 2月における測定結果を比較した場合, 自動車交通量が多く鉛濃度の高い地点(大阪府公害監視センター, 大阪府庁, 吹田市役所)における鉛濃度は6月<2月であり, 鉛汚染濃度の低い堺市衛生研究所, 豊中市役所, 高石市役所では6月>2月である。また, 鉛濃度の変動係数は一般に6月<2月の傾向をもつ。これは大阪における月平均風速および風速の変動係数が, それぞれ6月2.1 m/sec, 30.1%, 2月3.4 m/sec, 43.1%であること, および Fig. 6, Fig. 7 より説明できる。すなわち, 自動車交通量が少なく, 鉛濃度の低い地点で

は, 風による鉛の拡散が強く作用し, 6月>2月となる。一方, 自動車交通量の多い地点では, スモッグが発生し, 無風に近い状態では著しく鉛濃度が上昇し, 6月<2月になったものと考えられる。なお, 鉛濃度の日別変化の変動幅は6月<2月であり, これについては風速の日別変化の変動係数が6月<2月であることから, 大体の説明は出来る。

一方, 風速の小さい日の続いた場合, 汚染濃度が風速に追従しないこともあり, 大気中での鉛粒子の蓄積が考えられる。そのため自動車走行台数が減少し, 鉛の排出源の減少する夜間の鉛濃度の昼間に対する減少率と風速の関係を検討した。Table II に12時—20時, 20時—4時の時間帯に, 交差点地上1.5 m, 地上10 mにおいて測定した鉛濃度, 減少率およびその時の平均風速を示す。

すなわち, 昼間, 夜間の平均風速に大きな変化のない場合, 地上1.5 mでは昼間の26—75%, 地上10 mでは31—91%に鉛濃度は減少し, 特に地上1.5 mにおける鉛濃度減少率が大きい。これに対し, 夜間に風速が著しく低下する場合には, 鉛排出源が減少しているにもかかわらず, 地上1.5 mでは, 鉛濃度はほとんど減少せず, むしろ増加の傾向を示す。一方, 地上10 mでは, 夜間に鉛濃度が著しく増大し, その増加率は19.1倍にも達し, 地上1.5 mにおける汚染濃度に近似していく。

以上より鉛汚染濃度は, 風速によって大きな影響を受け, また, 風速の弱い日の続いた場合, 鉛の大気中での蓄積は明らかである。

3. 大気中鉛の粒径分布

Landahl,⁹⁾ Altshuler,¹⁰⁾ は2 μ以下の粒径粒子は呼吸によって肺胞まで侵入し, 肺胞内沈着率は0.3 μ以下あ

TABLE II. Daytime and Nighttime Lead Concentrations

Pb concentration (μg/m ³)						Wind velocity (m/sec)		
1.5 m above ground			10 m above ground					
Day	Night	Night Day	Day	Night	Night Day	Day	Night	Night Day
3.40	1.90	0.56	0.93	0.44	0.49	2.4	1.7	0.71
3.24	1.76	0.54	1.50	0.78	0.52	2.0	1.3	0.65
3.27	2.44	0.75	1.04	0.95	0.91	1.4	0.7	0.50
4.08	1.08	0.26	0.96	0.29	0.31	1.1	0.4	0.36
3.58	1.23	0.34	0.92	1.68	1.78	1.4	0.3	0.21
3.35	3.61	1.08	0.38	3.88	10.2	3.3	0.6	0.18
1.79	3.39	1.89	0.21	1.60	7.62	2.6	0.4	0.15
2.37	2.35	0.99	0.13	2.48	19.1	2.0	0.02	0.01

sampling time day: 1200—2000, night: 2000—0400

9) H.D. Landahl, T.N. Tracewell, W.H. Lassen, *AMA Arch. Industr. Hyg.*, **3**, 359 (1951).

10) B. Altshuler, L. Yarmas, E.D. Palmes, N. Nelson, *AMA Arch. Industr. Health.*, **15**, 293 (1957).

Fig. 8. Size Distribution Curves

—●—: air borne particulates
—○—: atmospheric lead

るいは1—2 μ の粒子が大きいと報告しており、鉛の人体影響などを検討する場合、その粒径分布の測定は必須事項となりつつある。

その検討として Fig. 8 にカスケード・セントリピーターにより浮遊粉じんを平均粒径1, 2, 8, 18 μ に分離捕集し、得られた粉じんおよび鉛の粒径分布曲線の1例を示した。

浮遊粉じんは粒径8 μ に極大のピークをもつ分布曲線が得られた。これに対し鉛粒子はその86%が粒径1 μ であり、平均粒径18 μ の大粒径粒子は1.2%にすぎない。この粒径分布曲線の傾向には日別変化あるいは地域による特性はほとんど認められず、鉛の1 μ , 18 μ の粒子の重量百分率はそれぞれ81—98%, 0—5%の範囲にある。

Robinson ら¹¹⁾は、ロスアンゼルスなどで大気中鉛の粒径分布を測定し、鉛粒子の25%が0.16 μ 以下、25%が0.43 μ 以上の粒子であり、粒径分布の地域差は少ないと報告しており、ほぼこれを裏づけるものである。

4. 鉛濃度の高度分布

Fig. 9 にハイボリューム・エアー・サンプラーにより8時間毎に粉じんを捕集、測定した地上1.5m, 10mにおける大気中鉛濃度を示す。

地上10mにおける鉛濃度の変化は地上1.5mによく追従しており、地上10mにおける鉛濃度は地上1.5mの35%であり、鉛濃度は地上高さによって著しい影響をう

Fig. 9. Atmospheric Lead Concentration

—○—: 1.5m above ground
—●—: 10 m above ground

Fig. 10. Size Distribution Curves

—○—: 10 m above ground
---●---: 1.5m above ground

ける。これをさらに検討するため、地上高さの鉛粒径分布におよぼす影響を検討した。結果を Fig. 10 に示す。

地上1.5mにおいては、鉛の大粒径粒子の占める割合が増加し、また、粒径分布曲線の日別変化に法則性が認

11) E. Robinson, F.L. Ludwig, J. Air Poll. Control Assoc., 17, 664 (1967).

められない。

路面上における鉛の主な発生源は自動車排ガスと考えられる。しかし、自動車排ガス中の鉛の粒径について、Mueller¹²⁾は68%以上が 0.3μ 以下であるとし、Preis¹³⁾は、そのほとんどが 0.1μ 以下であると報告している。また、著者らの測定でも⁹⁾自動車排ガス鉛の80—98%が粒径 1μ 程度の粒子であった。

以上の結果より路面における高濃度鉛の検出は、自動車によってまきあげられる鉛含有量の多い路面の砂ぼこりが大きな要因となっているものと考ええる。

5. 鉛と一酸化炭素濃度の関係

大気中鉛の発生源を自動車排ガスと仮定した場合、自動車走行時、同時に排出される鉛と一酸化炭素の大気中濃度の相関は当然考えられる。Fig. 11 に路面上で測定した鉛濃度と一酸化炭素濃度の関係を示す。ただし、一酸化炭素濃度は堀場製赤外線分析計により同時に測定したものである。

鉛濃度と一酸化炭素濃度の間には良好な相関が成立し、 $(Pb)\mu g/m^3 = 0.32(CO)ppm + 0.98$, $r = 0.79$ が得られた。

Fig. 11. Lead-Carbon Monoxide Regression Line

6. 大気中鉛濃度の時間別変化

テープ・エア・サンプラーにより粉じんを1時間毎に濾紙上に捕集し、得られた大気中鉛の時間別変化のうち、典型的な1例を Fig. 12 に示す。

一般に8—10時に極大のピークを示し、その後、昼間の自動車交通量など鉛の汚染源の増大するにつれて増加し、20時前後より鉛濃度が減少する。しかし、昼間に鉛汚染濃度が減少する場合もあり、この時の鉛濃度と風速の時間別変化を Fig. 13 に示す。

Fig. 12. Atmospheric Lead Concentration (10 m above Ground, November 18, 1970)

Fig. 13. Diurnal Variation of Lead Concentration and Wind Velocity (November 21, 1970)

—●— : lead concentration
—○— : wind velocity

鉛汚染濃度は風速によく追従しており、2 で述べた風速の鉛汚染におよぼす影響を裏付けるものである。

結 論

昭和44年6月、10月および昭和45年2月に大阪府下12測定地点において、浮遊粉じんをハイボリューム・エア・サンプラー、カスケード・セントリピーター、テープ・エア・サンプラーにより捕集し、大気中鉛の日別変化、時間別変化および粒径分布などを測定した。その

12) P.K. Mueller, H.L. Helwig, A.E. Alcocer, W.K. Gong, E.E. Jones, "Symposium on Air Pollution Measurement Methods," Special Technica Publication No. 32. Am. Soc. for Testing Mat., (1964).

13) H. Preis, Z. Praventivmed, 2, 397 (1957).

結果、次の結論を得た。

1) 月平均鉛濃度は $0.11\text{--}4.44\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、全測定値の中央値は $1.36\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

2) 浮遊粉じん中の鉛含有量の分布は、近似的に対数正規型分布であり、中央値 0.63% 、上限は片側危険率 5% で 1.9% であった。

3) 大気中鉛の粒径は、その $81\text{--}98\%$ が粒径 $1\text{ }\mu$ 以下の微粒子であり、粒径分布曲線に測定地点周辺環境による差異は認められなかった。

4) 鉛濃度と風速の間には逆相関が成立し、交通量の多い地点では、住宅地域に比較して、風速-鉛濃度の勾配が大きく風速が小さくなった場合、大気中鉛濃度は著しく上昇する。

5) 夜間の鉛濃度は昼間の $26\text{--}91\%$ であり、自動車交通量など鉛の排出源が減少するため、一般に鉛濃度は低下する。しかし、夜間に風速が小さい場合、鉛排出源が減少したにもかかわらず、著しく鉛濃度が上昇する。

6) 大気中鉛濃度の時間別変化には、一般に午前 8 時頃より上昇し、午後 7 時より下降するパターンが得られた。しかし、風速によっても著しい影響をうけ、その時間別変化が風速に追従している例も多い。

7) 鉛濃度と一酸化炭素濃度の間には良好な相関が認められ、 $(\text{Pb})\mu\text{g}/\text{m}^3 = 0.32(\text{CO})\text{ppm} + 0.98$, $r = 0.79$ なる関係式を得た。

8) 鉛濃度の高度分布を測定し、路面上における高濃度鉛の検出は、自動車などによってまきあげられた路面の鉛含有量の高い砂じんが大きな因子になっているものと推論した。

謝辞 本研究を行うにあたり、粉じん試料採取に協力していただいた大阪府公害室および関係市役所の職員各位に深く感謝する。また、多くの御助言をいただいた大阪府公害監視センター 熊沢安正氏に謝意を表する。