

## 東京都内 6 地点における大気中微小粒子 PM<sub>2.5</sub> の有害元素について

栗田 雅行\*, 大橋 則雄\*, 上原 眞一\*

### Toxic Elements of Fine Particles PM<sub>2.5</sub> in Ambient Air at Six Sites in Tokyo, Japan

Masayuki KURITA\*, Norio OHASHI\* and Shin-ichi UEHARA\*

Fine particle samples with an aerodynamic diameter of less than 2.5 μm (PM<sub>2.5</sub>) were collected over 72-h periods beginning at 9AM on the third Monday of each month between January 2001 and April 2002. A concentration of 12 elements, Al, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Sb, and Ba, was determined from all PM<sub>2.5</sub> samples by ICP-AES or ICP-MS. Our study compared the spatial variations in the mass and the toxic elements of ambient air PM<sub>2.5</sub> at six sites: Ohshima, Ome, Kodaira, Machida, Ota, and Adachi, covering areas of rural-background to urban-industrial, in Tokyo, Japan.

The PM<sub>2.5</sub> concentrations ranged from 8.7 μg/m<sup>3</sup> at Ohshima to 52.8 μg/m<sup>3</sup> at Adachi. By Tukey's multiple comparison test, the PM<sub>2.5</sub> level in Adachi was statistically significant compared to the levels at the other sites ( $p < 0.05$ ). Although the elemental concentrations detected did not exceed the levels that cause acute or chronic health effects, Zn, Cd, and Pb concentrations showed an increasing gradient from Ohshima to Adachi. In correlations between the toxic elements transformed to logarithmic levels, strong associations ( $r > 0.85$ ) were found among Zn, Cd, and Pb, which are known to be emitted by refuse incinerators. These results suggest that PM<sub>2.5</sub> originating from refuse incinerators has to be recognized as a contributing factor to the urban air pollution problem in Tokyo.

**Keywords:** 粒子状物質 particulate matter, 空気力学的粒径 aerodynamic diameter, 微小粒子 fine particle (PM<sub>2.5</sub>), 有害元素 toxic elements, 大気 ambient air

### 緒 言

大気中の粒子状物質は、古くは炭鉱などにおける塵肺症やロンドンスモッグ事件、東京牛込柳町の鉛事件などに代表されるように健康との関わりが深い。この粒子状物質のうち、空気力学的粒径（以下、粒径とする）が 10 μm 以下の粒子は、わが国の大気汚染基準において浮遊粒子状物質（SPM）として 1972 年以来規制されている。一方、米国では、粒子状物質のうち、特に粒径が 2.5 μm 以下の微小粒子（以下、PM<sub>2.5</sub> とする）濃度と米国 6 大都市の死亡率との間に非常に強い相関がみられることが 1993 年に報告されている<sup>1)</sup>。また、米国環境保護庁（U.S.EPA）が 1997 年に自国の大気質基準（NAAQS）に PM<sub>2.5</sub> の規制を追加したことなどから、この PM<sub>2.5</sub> が世界的に注目され今日に至っている。この間、ぜん息など呼吸器疾患をもつ患者が病院に救急搬送される件数の増加<sup>2)</sup>や、心肺機能の変化<sup>3)</sup>などの疫学調査、あるいは採取した粒子状物質を動物に投与してその有害金属の影響を比較した動物実験<sup>4)</sup>など、米国を中心に PM<sub>2.5</sub> 関連の文献が多く報告されている。

しかし、わが国においてこの PM<sub>2.5</sub> についての報告は依然として少なく、特に PM<sub>2.5</sub> に含まれる有害元素を取り上げた調査研究は極めて少ない。本調査は、付近に自然がま

だ少なからず残っている地点から、都市化や産業基盤が進んだ地点までに及ぶ、すなわち大気汚染の程度が異なると予測される東京都内 6 地点を選定し、PM<sub>2.5</sub> とその有害元素に関わる空間的差異を検討した。

### 調査方法

#### 1. 調査地点

調査地点は、大島町、青梅市、小平市、町田市、大田区及び足立区内にある小学校各 1 校の敷地内とした（以下、それぞれ、大島、青梅、小平、町田、大田及び足立とする）。

#### 2. 調査期間及び試料採取

調査期間は、平成 13 年 1 月から平成 14 年 4 月までの 16 ヶ月間とした。試料は、毎月 1 回、第 3 月曜日午前 9 時から木曜日の同時刻にかけて 72 時間採取した。

#### 3. 試料採取法

試料採取には、インパクターとフィルターホルダーが一体型になったニールフィルターホルダー（東京ダイレック製 PCI）を全天候型のシェルターに入れて用いた。本装置を毎分 20 L で吸引することにより、テフロン材質で孔径 2 μm、直径 47 mm のゼフロア（Zefluor, Pall 製）フィルター上に PM<sub>2.5</sub> を採取した。

\* 東京都健康安全研究センター環境保健部環境衛生研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

\* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

#### 4. 調査項目

質量, アルミニウム(Al), バナジウム(V), マンガン(Mn), 鉄(Fe), ニッケル(Ni), 銅(Cu), 亜鉛(Zn), ひ素(As), カドミウム(Cd), 鉛(Pb), アンチモン(Sb)及びバリウム(Ba).

#### 5. 試薬

濃硝酸: 関東化学製ウルトラピュア

金属標準液: 関東化学製 ICP-MS 用混合標準液(調査項目である上記 12 元素)及び和光純薬製原子吸光用標準液(内標準元素としてイットリウムとインジウム).

#### 6. 分析装置

セミマイクロ上皿電子天びん: メトラートレド製 AE240.  
誘導結合型プラズマ発光分析装置(ICP-AES): サーモジャーレルアッシュ製 IRIS 1000 (Al, Fe, Zn).

誘導結合型プラズマ質量分析計(ICP-MS): HP 製 4500 (V, Mn, Ni, Cu, As, Cd, Pb, Sb, Ba).

#### 7. 質量濃度の測定

試料採取の前後, フィルターはペトリスライド(MILLIPORE 製 PD15047)に入れ, 20 の恒温室内で 2 日間以上経過したものを上皿電子天びんで秤量した. この秤量値の差を採取時の吸引量で除して, 質量濃度とした.

#### 8. 試料の調製及び分析

試料採取したフィルターを小片に裁断し, 濃硝酸 5mL を加えて, マイクロ波反応加速装置(CEM 製 MARS5)により 180 で 15 分間分解した. 3 日間室温で放置した分解液をディスクフィルター(ADVANTEC 製 25HP020AN)によりメスフラスコ内にろ過し, さらに高純度水(Milli-Q)を加えて 50 mL に調整し, ICP-AES 及び ICP-MS 分析用の試料とした. 併せて, 未使用のフィルターを同条件で処理し, ブランクとした. なお, フラスコなど調製に用いた器具類は, 清浄なものを事前に 15%硝酸溶液に 3 日間以上浸潤させ, 高純度水で洗浄してから使用した.

定量分析は, 内標準元素として ICP-AES ではイットリウムを, また ICP-MS ではイットリウムとインジウムをそれぞれ添加して, 内標準法により行った.

#### 結果及び考察

大島, 青梅, 小平, 町田, 大田及び足立の地点は, 付近の幹線道路や都市化の状況などから判断して, この順に従い大気汚染の程度がより悪化している(以下, 濃度勾配とする)可能性があることから, この濃度勾配を作業仮説とし本調査によって得られた数値と比較検討した.

##### 1. PM<sub>2.5</sub> 質量濃度

調査期間内に毎月採取した PM<sub>2.5</sub> について, 地点ごとの質量濃度を比較した(Fig.1). 72 時間平均質量濃度の最低値は大島の 8.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (平成 13 年 1 月)で, 最高値は足立の 52.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (平成 13 年 11 月)であった. この 2 地点間の同月の質量濃度は, 調査期間内でほぼ一貫しておよそ 2 倍の違いがあった. そして, 他の 4 地点の質量濃度は, この大島と足立の 2 地点に対して中間的な濃度であり, また 4 地点間に顕著な差はみられなかった. すなわち, これら

6 地点間の濃度水準における大小関係は, 調査期間中ほぼ一貫した傾向であった. 加えて各地点の PM<sub>2.5</sub> 濃度について Tukey の多重比較検定を行うと, 足立に対して他の 5 地点すべてが有意水準 5%かそれ以下で, 統計的有意差を示した. しかし, その他の 5 地点間では有意な差はみられなかった. したがって, PM<sub>2.5</sub> の質量濃度においては, 足立とそれ以外の 5 地点に明確な差が認められたものの, 予測された濃度勾配は明らかでなかった.

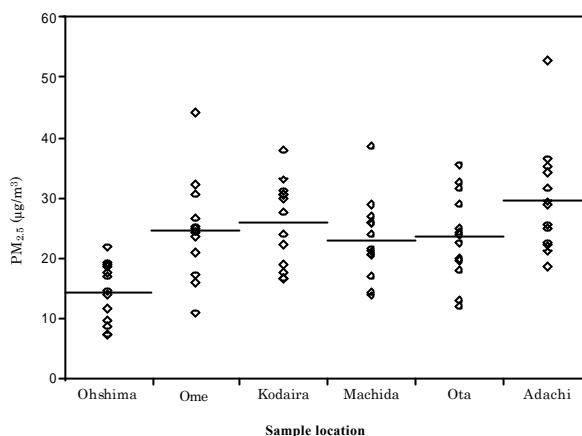


Fig.1. Comparison of Ambient Air PM<sub>2.5</sub> Measurements at 6 Sites in Tokyo from January 2001 to April 2002. Level lines are mean concentrations.

##### 2. 元素濃度

PM<sub>2.5</sub>に含まれる Al から Ba までの 12 元素濃度について, 地点ごとに比較した箱ひげ図を Fig.2 に示す. これら有害元素のうち, Mn, Ni, Cu, As, Cd 及び Pb については, Wu と Pratt が報告した急性または慢性影響を起こす吸入毒性濃度<sup>5)</sup>と, 今回の調査によって得られた濃度とを比較しても, 毒性濃度以下であり直ちに問題となるものではなかった. これら以外の 6 元素については経口毒性が知られているが, 吸入毒性に関する明確な数値は現在のところ示されていない.

Fig.2 において, 地点間の濃度勾配が明らかであった元素は, Zn, Cd 及び Pb であった. これら以外の元素濃度のうち特徴的なものを見ると, Al と Fe の濃度では, 大島と足立に対して他の 4 地点の方が高い傾向にある. 石油燃料の燃焼を主な発生源とする V<sup>6)</sup>の濃度は, 大田を除くと大島でむしろ高い. これは, 地理条件から近くの港に停泊している船舶の影響である可能性を指摘することができるが, 原因は明らかでない. As は, 他の元素に比べると全地点で低濃度であり, また地点ごとの変動の幅が大きい, 各地点の中央値や 75%値から判断して, As にもわずかながら濃度勾配の傾向が示唆される.

##### 3. 元素濃度間の相関

各元素濃度は Fig.2 のとおり, Cd や As の 1  $\text{ng}/\text{m}^3$ 未滿から, Al や Fe の 1000  $\text{ng}/\text{m}^3$ 程度までの 3 桁以上に及び

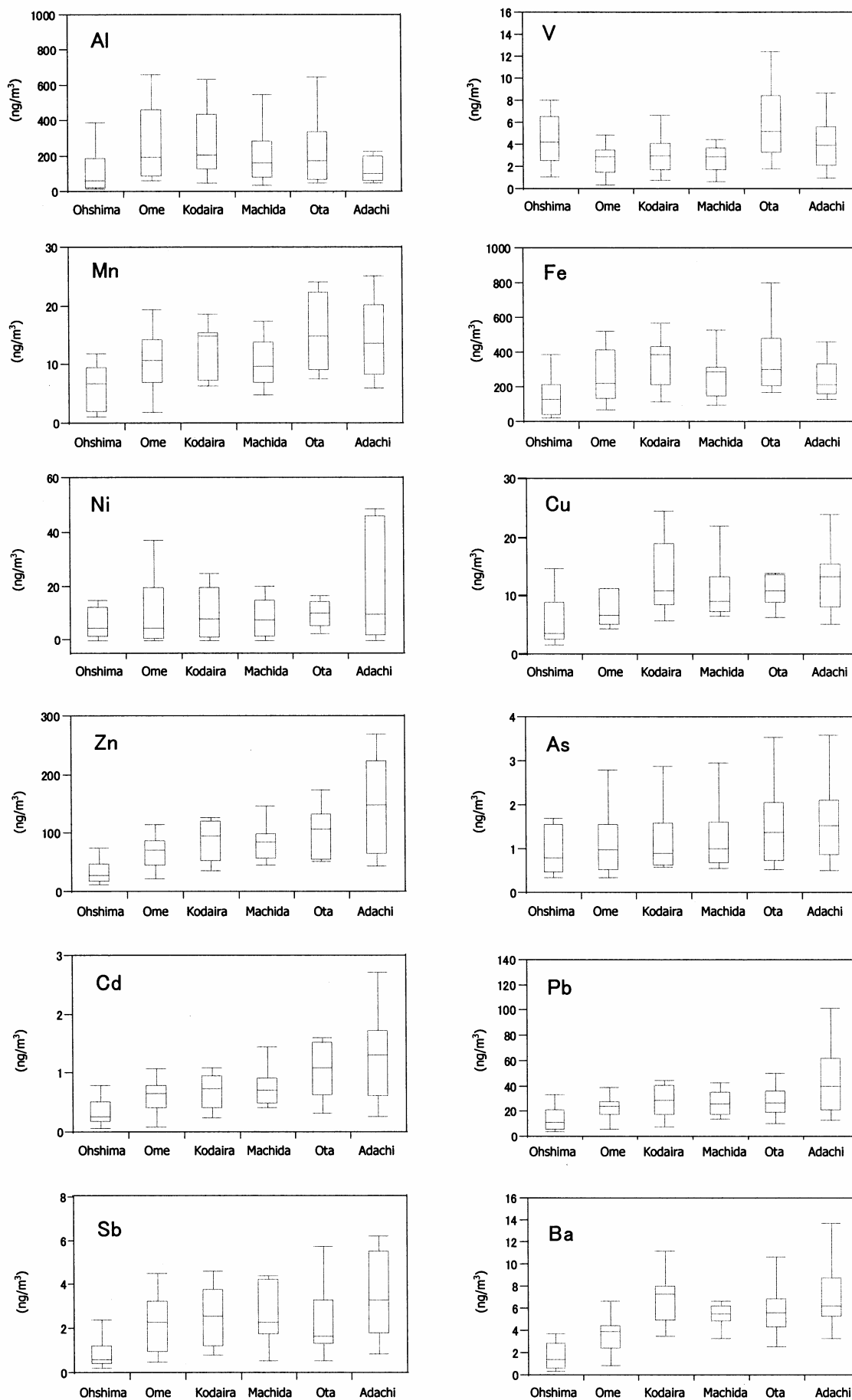


Fig.2. Box Plots of Elemental Concentrations for  $\text{PM}_{2.5}$  at 6 Sites in Tokyo from January 2001 to April 2002. Boxes, 25th-75th percentiles ; whiskers, 10th-90th percentiles ; solid lines, medians.

Table 1. Pairwise Correlation Coefficients among Elemental Concentrations transformed to Logarithms.

	Al	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Sb	Ba
Al	1											
V	0.069	1										
Mn	0.716	0.220	1									
Fe	0.911	0.189	0.910	1								
Ni	-0.157	-0.003	0.005	-0.053	1							
Cu	0.167	0.067	0.489	0.394	0.328	1						
Zn	0.069	-0.028	0.619	0.373	0.162	0.684	1					
As	0.448	0.387	0.719	0.586	-0.395	0.148	0.449	1				
Cd	0.252	0.060	0.744	0.528	-0.118	0.498	0.851	0.704	1			
Pb	0.217	0.013	0.720	0.480	-0.053	0.521	0.922	0.646	0.888	1		
Sb	-0.111	-0.241	0.379	0.127	0.079	0.529	0.819	0.241	0.698	0.725	1	
Ba	0.607	-0.102	0.839	0.789	0.048	0.567	0.698	0.496	0.721	0.723	0.545	1

広範囲な値を示すことから、元素濃度を対数変換した数値間の相関について検討した。この相関表を Table 1 に示す。Mn は Al, Fe, As, Cd, Pb 及び Ba の 6 元素との相関で、そして Cd は Zn, Pb 及び Ba との相関で、すべてが 0.70 より大きい相関係数となった。特に、Zn, Cd 及び Pb の組み合わせでは相関係数が 0.85 を超え、さらに Zn と Pb の間には Table 1 の中で最高値の相関係数 0.922 がみられる。

Zn, Cd 及び Pb は、廃棄物焼却によって比較的高濃度で大気中に放出される特徴をもつ<sup>6)</sup>。この 3 種の有害元素について、前節で確認された濃度勾配、及びここに指摘した高い相関結果から判断すると、都内の大気汚染に寄与している要因のひとつが、廃棄物焼却に由来した PM<sub>2.5</sub>であることが示唆される。最近、ディーゼル車排出ガスの指標として元素状炭素が適当であることが再確認されている<sup>7)</sup>。今回の調査では、ディーゼル車に代表される自動車排出ガスによる汚染を把握することはできなかった。ディーゼル車に起因する大気汚染をより明確に把握するには、近傍にある道路端における測定を通して調査地点との関連を捉え、加えて、熱分離法など分析法がまだ定式化されてない元素状炭素の測定を積極的に行うことが今後必要であろう。

#### ま と め

大気汚染の程度が次の順でより悪化している（正の濃度勾配がある）可能性がある大島、青梅、小平、町田、大田及び足立の地点において、平成 13 年 1 月から平成 14 年 4 月までの期間に毎月 1 回 72 時間にわたり PM<sub>2.5</sub> を採取してその有害元素を分析し、次の結果を得た。

- 1) 質量濃度は 調査期間中ほぼ一貫して大島が最低値、足立が最高値、その他の地点がその中間的な数値であった。足立に対してその他の地点の濃度が、多重比較により有意に異なった。
- 2) Zn, Cd 及び Pb の元素濃度において、地点間の濃度勾配がみられ、As においてもその傾向がみられた。測

定した有害元素の濃度は、健康に直ちに影響するほど高濃度ではなかった。

- 3) 対数変換した元素濃度間の相関では、相関係数が 0.70 を超える組み合わせが多くあり、Zn, Cd 及び Pb の間では 0.85 以上と高く、特に最も相関が高かった Zn と Pb の間で 0.922 であった。

Zn, Cd 及び Pb は廃棄物焼却を発生源とするので、以上の濃度勾配や相関の結果から判断すると、都内の大気汚染に寄与している要因のひとつが廃棄物焼却に由来した PM<sub>2.5</sub>であることを示唆した。

謝辞 本報告は、平成 12 年度から 14 年度にわたり健康局地域保健部環境保健課によって実施された「大気中微小粒子等の健康影響調査」に関連したものである。試料採取等にご協力いただいた環境保健課並びに保健所環境衛生監視員の方々に感謝します。

#### 文 献

- 1) Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X. *et al.*: *New Engl. J. Med.*, **329**, 1753-1759, 1993.
- 2) Sheppard, L., Levy, D., Norris, G. *et al.*: *Epidemiology*, **10**, 23-30, 1999.
- 3) Schwartz, J., Neas, L. M.: *Epidemiology*, **11**, 6-10, 2000.
- 4) Dye, J. A., Lehmann, J. R., McGee, J. K. *et al.*: *Environ. Health Perspect.*, **109**(suppl 3), 395-403, 2001.
- 5) Wu, C.Y. and Pratt, G.C.: *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **51**, 1129-1141, 2001.
- 6) 溝畑 朗, 伊藤憲男, 楠谷義和: 大気環境学会誌, **35**, 77-102, 2000.
- 7) 東京都: ディーゼル車排出ガスと花粉症の関連に関する調査委員会報告書, 別冊ディーゼル車排出ガス関連環境調査, 3-18, 2003.