

微小粒子状物質の特性及び人の生体内中の挙動

1. 粒子状物質の特性

粒子状物質は、硫酸塩、硝酸塩、炭素成分、金属成分、土壌成分等から構成される混合物であり、発生源も多様である。粒子状物質の、粒径分布、生成機構、化学組成、発生源は、それぞれ次のとおりである。

1.1. 粒径分布

環境大気中に存在する粒子状物質の粒径¹は、その大部分が 0.001～100 μm の範囲内にある。

環境大気中の粒子状物質の粒径分布には 3 つのピークが存在する。主に、破砕過程において生成され、5～30 μm にピークを持つ粗大粒子領域、主に凝縮や凝固によって形成され、0.15～0.5 μm にピークを持つ蓄積領域、主に燃焼過程から出る粒子で、0.015～0.04 μm にピークを持つ核形成領域がある(図 1.1.1)。

個数濃度分布では、粒径が 0.01 μm 程度の所にピークを持つ単峰型分布を示す。また、表面積濃度分布では、0.1 μm 程度の所にピークを持つ単峰型分布を示し、質量(体積)濃度分布では、1 μm 付近に谷を持つ二峰型を示している。(図 1.1.2)

さらに小さい粒子の定義については、研究領域により異なるが、大気環境に関する分野では、微小粒子状物質のうち粒径が 0.1 μm 以下の粒子状物質は超微小粒子(Ultra-fine particles)とされ、さらに 0.05 μm 以下の粒子はナノ粒子(Nano-particles)とされている。

¹ 粒径:大気中の粒子状物質の粒径を表す単位として空気動力学径がある。これは、対象とする粒子状物質と同一の終末沈降速度を有する単位密度(1g/cm³)の球形粒子径をいう。実際の粒子の形状と密度は様々であるため、粒径について、一般に単位密度(1g/cm³)の球形粒子とみなして空気動力学径の単位が用いられていることから、本報告においても、以下、粒径は空気動力学径によるものとする。

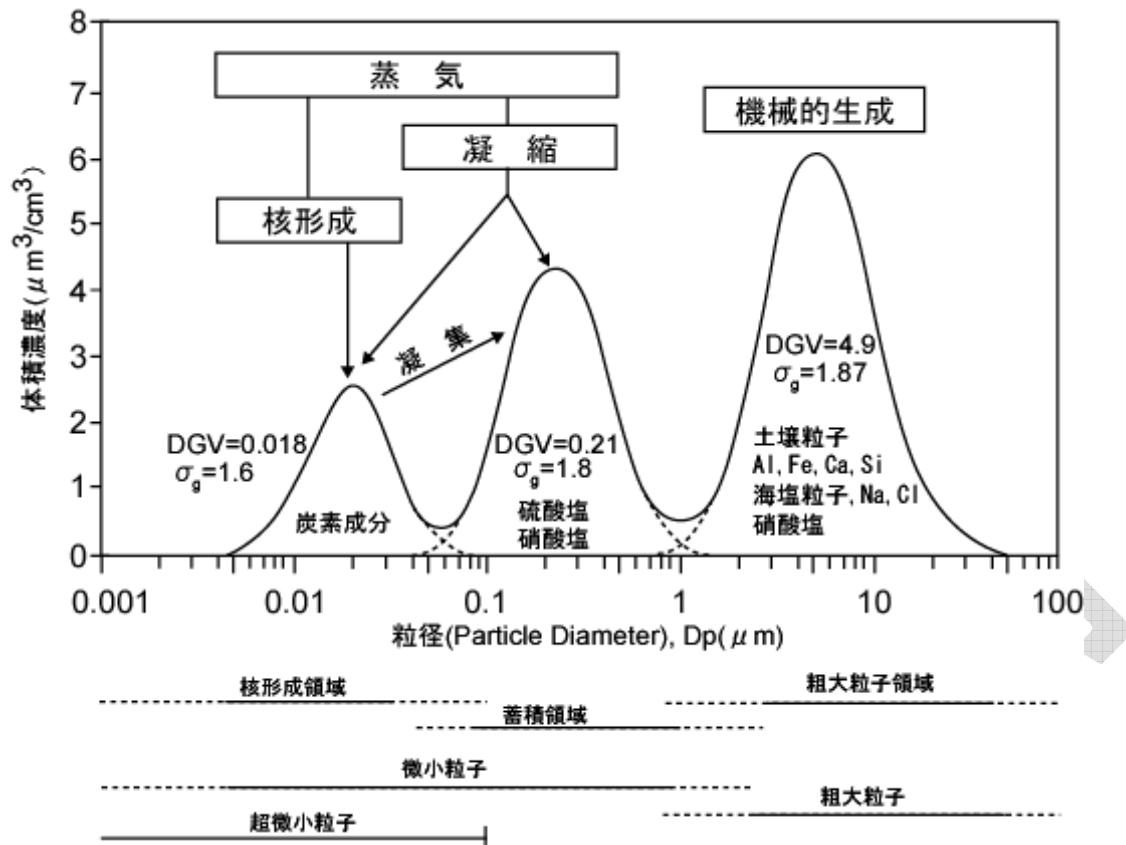


図1.1.1 大気中粒子状物質の粒径分布及び代表的な組成例
 グラフ中の数値は、各領域の粒径の幾何平均値 (DGV : Geometric mean Diameter by volume)およびその標準偏差 (σ_g : Geometric standard deviation)を示す
 (Whitby, 1978を引用・和訳)

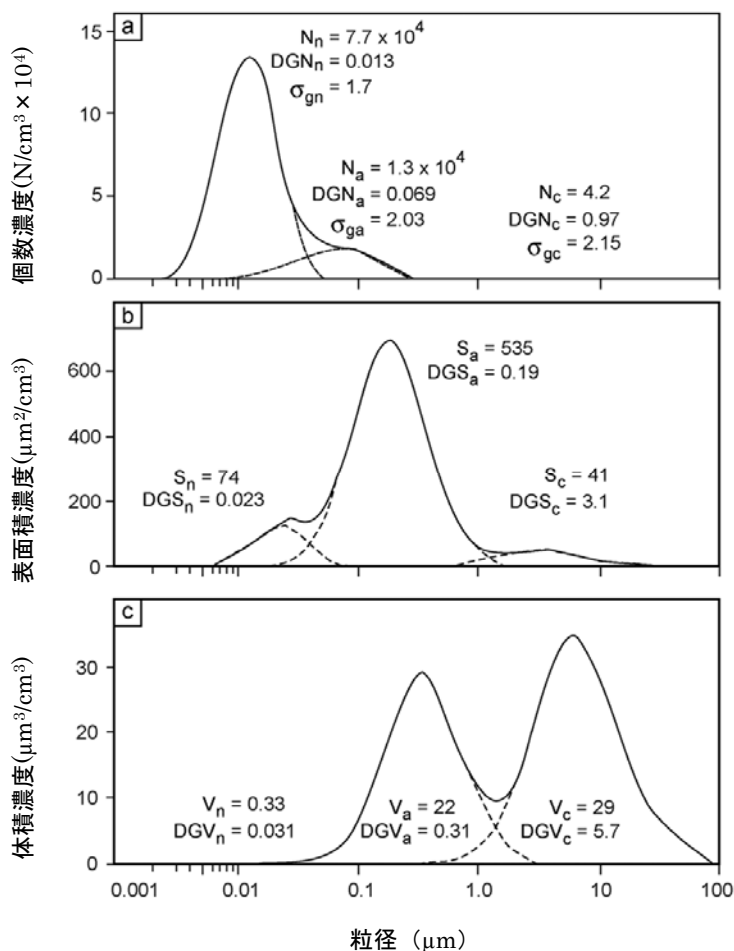


図1.1.2 粒子状物質 (n:核形成領域,a:蓄積領域,c:粗大粒子領域) の
粒子数・表面積濃度・体積 (質量) 濃度分布

上図:個数分布と各領域の平均個数濃度 (N)・幾何平均粒径(DGN)・標準偏差(σ_g)

中図:表面積分布と各領域の平均表面積濃度 (S)・幾何平均粒径(DGS)

下図:体積分布と各領域の平均体積濃度 (V)・幾何平均粒径(DGV)

(Whitby, 1978を引用・和訳)

1.2. 生成機構

一次粒子は、土砂の巻き上げ等自然現象によるものがあるが、人為起源の発生源からは、堆積物等の破碎や研磨等による細粒化や物の燃焼等に伴って排出される。堆積物の破碎や研磨等によって発生した粒子状物質は粗大粒子領域に主に分布している。一方、物の燃焼に伴って排出された粒子状物質は、微小粒子領域に主に分布している。

二次粒子は、 SO_x 、 NO_x 、 HCl 、 VOC 等のガス状物質が、主として大気中での化学反応により蒸気圧の低い物質に変化して粒子化したものである。

1.3. 化学組成

環境大気中に存在する粒子状物質の化学組成は、無機成分(硫酸塩、硝酸塩、塩化物等)、炭素成分(有機炭素(OC)、元素状炭素(EC)、炭酸塩炭素(CC)等)、金属成分、土壌成分等に分類される。

無機成分の硫酸塩粒子、硝酸塩粒子は微小粒子領域に、海塩粒子や炭酸塩粒子は粗大粒子領域に多く含まれる。その濃度や存在割合は都市部、後背地、交通量、季節等により大きく変化する。粒子が気体に変化しない元素状炭素、硫酸塩等は、大気中での滞留時間が長いため微小粒子状物質の成分として普遍的に存在している。

主要成分の生成機構、環境大気中の挙動等は次のとおりである。

1.3.1. 硫酸塩

硫酸塩の生成については、 SO_2 が大気中で水と反応するとともに、OH ラジカル²と反応し、 H_2SO_3 や H_2SO_4 となる。更に、 NH_3 と反応し、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及び $\text{H}(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ を形成する。大気中に存在する粒子状物質には、 H_2SO_4 と硫酸塩が共存する。 NH_3 は SO_2 よりも60倍近く水に溶解易いので、 SO_2 が無ければ、水との反応等により大気中から除去されるが、 H_2SO_4 粒子がある場合には、硫酸塩となって長距離輸送される。

1.3.2. 硝酸塩

NO_x は SO_x と比較すると、水と反応しにくいいため、硫酸塩粒子とは挙動が異なる。 NO は O_3 や RO_2 ラジカル³と反応し、 NO_2 になる。日中には、光解離して O_3 を発生させるが、これと共にOHラジカルと反応して NO_3 を形成する。 HNO_3 は、日中ばかりではなく夜間にも生成する。この HNO_3 は、 NH_3 と反応して NH_4NO_3 を形成する。硝酸塩は粒子状物質であるが、温度が上がると再び HNO_3 と NH_3 になり、ガス状物質と粒子状物質の間で可逆的に変化する。大気中に NaCl が存在する時は、 NaCl と HNO_3 が反応して NaNO_3 粒子が生成する。

1.3.3. 炭素成分

炭素成分には、化石燃料等の燃焼に伴って発生するほとんど炭素のみから構成され

² OH ラジカル：ヒドロキシルラジカル。活性酸素種の一つで不安定で非常に強い酸化力を有する。

³ RO_2 ラジカル：アルキルペルオキシラジカル。R はアルキル基 (CH_3 , C_2H_5 など) を示す。

ている元素状炭素と、未燃の燃料や潤滑油及びその不完全燃焼物質から構成される一次生成有機炭素、並びに人為起源(トルエン等)及び自然起源(テルペン類等)の揮発性有機化合物(VOC)からいわゆる光化学反応等に伴って形成される二次生成有機炭素、土壌やアスファルトの破碎・磨耗成分に含まれている炭酸塩炭素に分類される。

元素状炭素は主として微小粒子に、有機炭素は一次生成有機炭素並びに光化学反応等による二次生成有機炭素として微小粒子に、また、有機炭素を含むタイヤ磨耗成分や花粉等は主として粗大粒子として存在している。また、ディーゼル排気粒子等に含まれている多環芳香族炭化水素やそのニトロ体等は炭素粒子等に付着して微小粒子や超微小粒子として存在している。

VOC は、OH ラジカル、 O_3 等と化学反応を起こし、揮発性の低い含酸素有機化合物を生成し、それらが自ら凝縮して新しい粒子状物質が生成されたり、又は大気中にある既存の粒子状物質の表面上で凝縮したりして、既存の粒子状物質が成長していく。

1.3.4. 金属成分

粒子状物質に含まれる金属成分には Al、Na、Fe、K、Cu、Pb、Zn、V、Mn 等がある。このうち、Al は土壌粒子、Na は海塩粒子、Mn は鉄鋼工場、K は廃棄物焼却及び植物燃焼、V は石油燃焼を主な由来とする元素として知られており、Zn は潤滑油の添加物に由来するとされている。K や V 等の燃料燃焼起源の金属成分は、高温で揮発した後に凝縮粒子化したものであり、球形の微小粒子として存在している。

1.4. 発生源

大気中粒子状物質の発生源は、人為起源と自然起源に大別され、人為起源には、固定発生源(工場・事業場等)と移動発生源(自動車、船舶、航空機等)がある(図 1.4.1)。

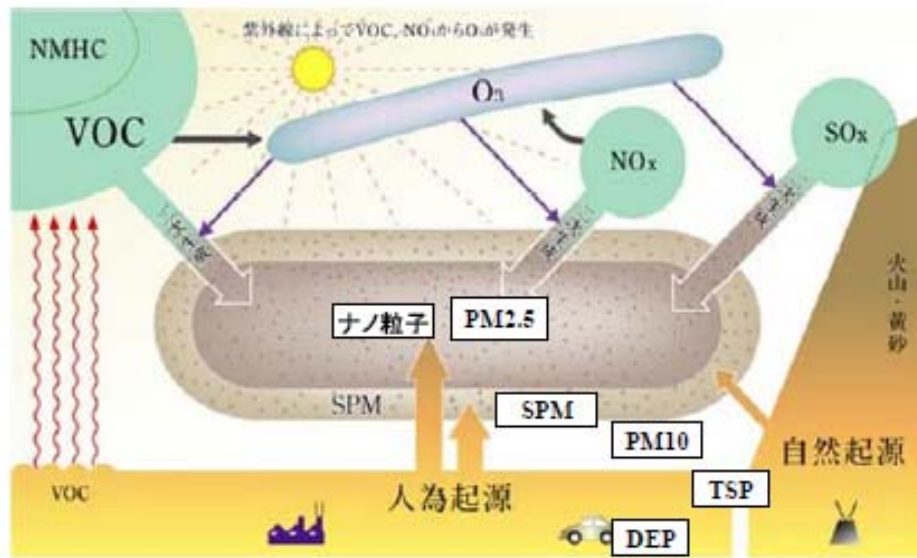


図1.4.1 粒子状物質の発生源

(出典：国立環境研究所提供)

固定発生源としては、ボイラー、焼却炉等のばい煙を発生する施設や、コークス炉、鉱物の堆積場等の粉じんを発生する施設等がある。

移動発生源としては、自動車、船舶、航空機等がある。

自然発生源としては、土壌、海洋、火山等があり、それぞれ土壌粒子、海塩粒子、火山噴煙等を発生させる。特に、四方を海に囲まれ、海岸線に沿って都市が発達している日本では、季節特有の風系により飛散する海塩粒子に留意する必要がある。

国外から越境移流する代表的な粒子状物質として、黄砂がある。大陸内部の砂漠や乾燥地域で風によって巻き上げられた鉱物・土壌粒子は偏西風によって運ばれ、しばしば日本にまで飛来する。日本においては、黄砂は一般的に3月～4月に多く観測され、11月にも観測される場合がある。なお、長距離輸送過程において汚染気塊と混合され、黄砂粒子上に大気汚染物質を付着して運ばれる場合もある。

微小粒子(超微小粒子+蓄積領域粒子)及び粗大粒子の生成過程、成分、発生源等の内容を表1.4.1に記す。

表1.4.1 微小粒子と粗大粒子の生成過程等の内容

	微小粒子		
	超微小粒子	蓄積領域粒子	粗大粒子
生成過程		燃焼、高温処理、大気反応	大きな固体/小滴の破壊
生成方法	核形成 凝縮 凝集	凝縮 凝集 粒子内又は粒子上での気体の反応 気体が溶けて反応した霧と雲滴の蒸発	機械的崩壊（破碎、粉碎、表面の擦過） しぶきの蒸発 粉じんの浮遊 粒子内外における気体との反応
成分	硫酸塩 元素状炭素 金属化合物 大気温度での飽和蒸気圧がきわめて低い有機化合物	硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、酸性大気粒子 元素状炭素 多岐にわたる有機化合物 金属：Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe 等の化合物 粒子結合水	浮遊土壌や街路の粉塵 石炭、油、木材の非管理状態の燃焼によるフライアッシュ HNO ₃ /HCl/SO ₂ と粗大粒子の反応からの硝酸塩/塩化物/硫酸塩 地殻元素の酸化物（Si, Al, Ti, Fe） CaCO ₃ 、CaSO ₄ 、NaCl、海塩 花粉、カビ、真菌孢子 植物や動物の断片 タイヤ、プレーキパット、道路摩耗破片
水への溶解度	おそらく蓄積領域粒子より溶けない	よく溶ける、吸湿性、融解性	ほとんど溶けない、非吸湿性
発生源	燃焼 大気での SO ₂ と一部の有機化合物の変化 高温による変化	石炭、オイル、ガソリン、ディーゼル燃料、精錬・製鉄等の人為起源 生物由来有機物（例：テルペン）等の自然起源	工場のばいじんと道路や街路土壌の再浮遊 廃棄した土からの浮遊（例：農業、鉱山、舗装してない道路） 生物起源
大気中での半減期	数分から数時間	数日から数週間	数分から数時間
除去過程	蓄積領域粒子に成長 雨滴に拡散	雲滴を形成し、雨を降らす 乾性沈着	落下による乾性沈着 雨滴による洗浄
移動距離	< 1 km から数 10 km	数 100 km から数 1000 km	< 1 km から数 10 km

(Wilson and Suh, 1997 を引用・和訳・一部修正)

2. 人の生体内中の挙動

粒子状物質の沈着⁴⁾は、粒子状物質の物理的及び化学的性状、気道の解剖学的要因、呼吸パターン、曝露濃度や期間等の多くの因子に依存している。気道、肺胞腔内に沈着

⁴ 沈着：呼吸器系に吸入された粒子が気道粘膜若しくは肺胞に接着すると、再び気流に戻ることもなく、この状態を沈着したという。

した粒子状物質は粘液線毛上皮系をはじめとするクリアランス(clearance)機構によって、その多くが排除される。

生体内に吸入された粒子状物質の気道や肺組織への沈着と沈着した後の生体内における動態は次のとおりである。

2.1. 生体内沈着

2.2.1. 呼吸器への沈着メカニズム

呼吸器系は鼻、咽頭、喉頭、気管、気管支、肺から構成される。構造的には(1)鼻から咽頭、喉頭までの「上気道」領域、(2)気管から気管支、細気管支を経て終末細気管支に至る「下気道」領域、(3)移行部である呼吸細気管支及び肺泡道、肺泡囊からなる「肺胞」領域の3つの領域に分けて考えることができる。(図 2.1.1)

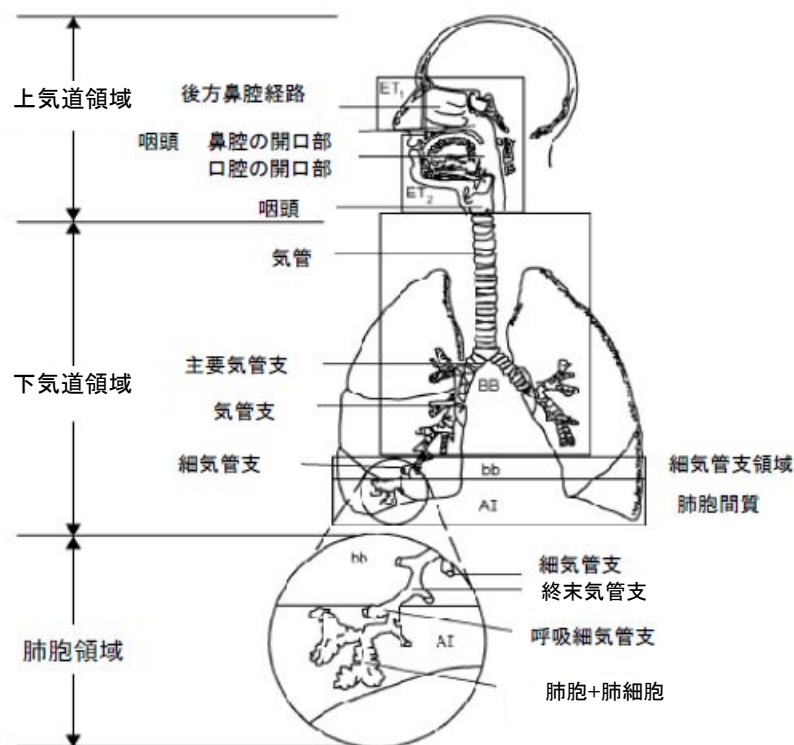


図2.1.1 ヒトにおける呼吸器系の構造

(U.S.EPA, 2004を引用・和訳)

粒子状物質の呼吸器系への沈着部位や沈着量を決定する要素として、粒子の粒径、粒径分布、粒子の形、表面の性状、密度のほか吸湿性、水溶性等の物理・化学的性状や気道の構造、気道内での気流の状態や呼吸のパターン(口呼吸か鼻呼吸、呼吸回数

や一回換気量等の換気因子)等がある。

呼吸器に吸入された粒子状物質は、大気中に浮遊していたときと同様の運動を続けようとするが、その肺内への侵入深度は物理的な特性(形、密度、空気動力学特性)だけでなく、個人の呼吸状態にも依存する。安静呼吸で、気道各部位の粘膜及び肺胞に沈着する粒子状物質の割合は、図 2.1.2 のとおりである。この曲線は Weibel の解剖学的気道計測に基づいて推定されており、その結果は実験結果とほぼ一致することが報告されている。

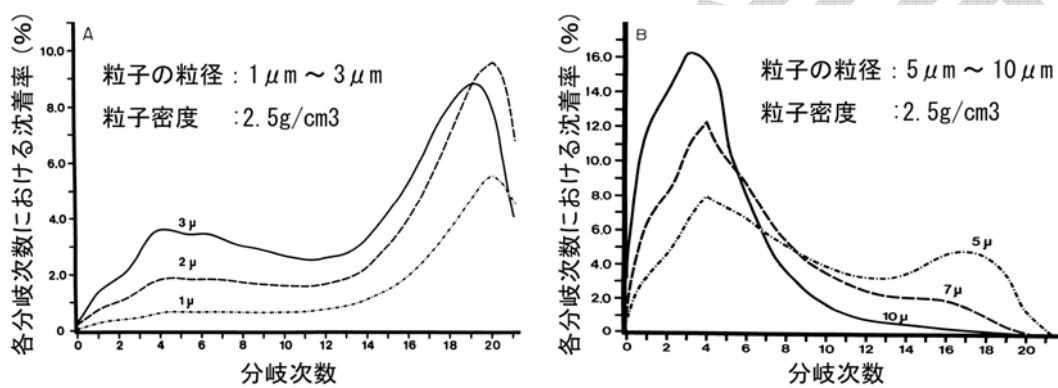


図2.1.2 Weibelのモデルを用いた球状粒子の気道への分布比率

平均気流速度(体積速度): 500cm³/s、一回換気量: 700ml、呼吸回数: 15.8/min
(Gerrity *et al.*, 1979 を引用・和訳)

体内に吸入された粒子の運動には、慣性による衝突(inertial impaction)、沈降(sedimentation)、遮り(interception)、粒子荷電、拡散(ブラウン運動)の5つがあり、粒子状物質の大きさや形状等により運動形態が変わる。(図 2.1.3)

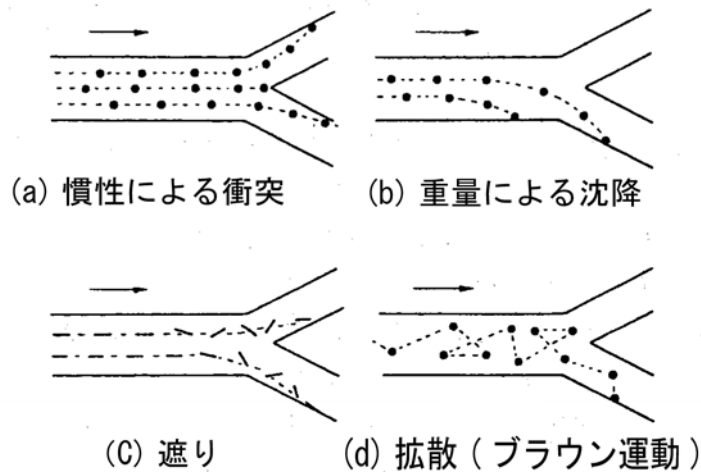


図2.1.3 気道における粒子沈着様式

(Parkes, 1994を引用・和訳)

粒子状物質の沈着に関しては、吸入大気気道の各部位における流速が重要な要素となるが、Weibelの気道分岐次数による積算気道断面積を図2.1.4に示す。

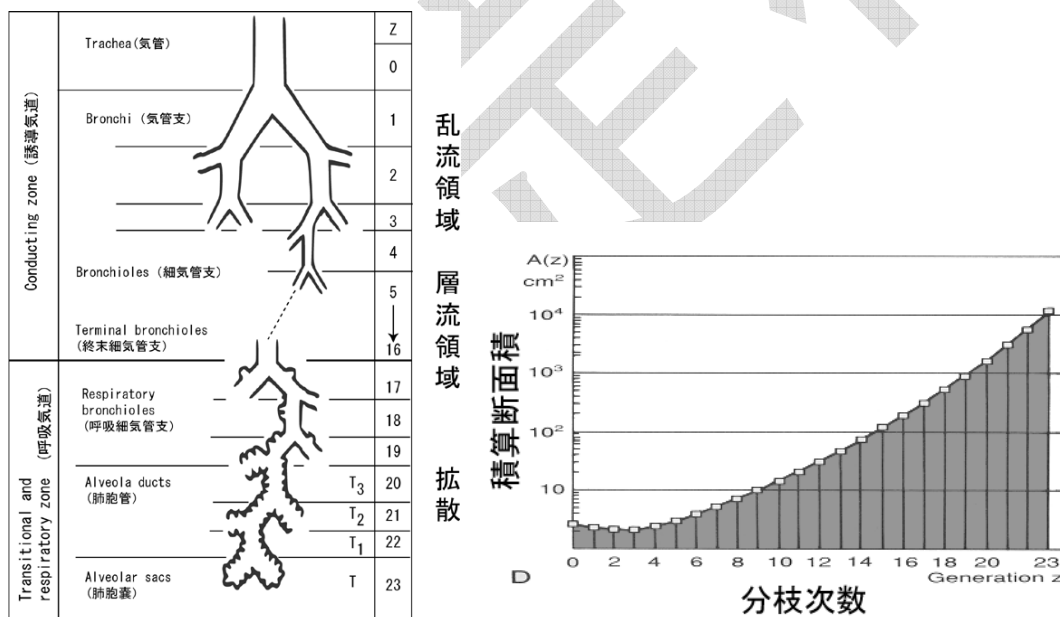


図2.1.4 分岐次数による気道の積算断面積

(Weibel, 1963を引用・和訳)

この資料を基に、気道分岐次数の気流速度(線速度)を算定すると、気管および中枢気道は乱流領域、小気道は層流領域、肺胞レベルではもはや気流としてではなく、ブラウン運動による拡散が支配的になる。

2.1.2. 粒径と沈着部位等

ヒトの体に吸入された粒子状物質は、粒径に応じて呼吸器部位へ沈着する。その沈着過程は、これまでに実験系に基づく結果(図 2.1.5)と、モデルを用いて推測された結果(図 2.1.6)として示されている。実験系及びモデル推測の結果は、粒径の大きさに応じて沈着率が二峰型分布を示している等、同様の傾向を示している。

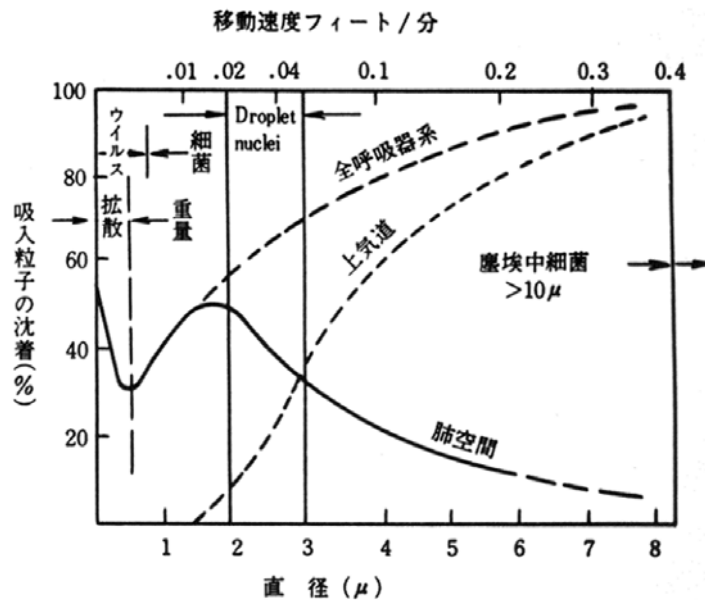


図2.1.5 吸入粒子の呼吸器系への沈着—大きさとの関係

直径 $2\mu\text{m}$ より小さい吸入粒子の沈着率は $30\sim 60\%$ で、ほとんど肺空間(肺胞領域)に沈着する。直径 $3\mu\text{m}$ より大きい粒子では上気道に沈着する吸入粒子が多くなり、肺空間まで達する粒子は減少する。

(Hatch, 1961を引用・和訳)

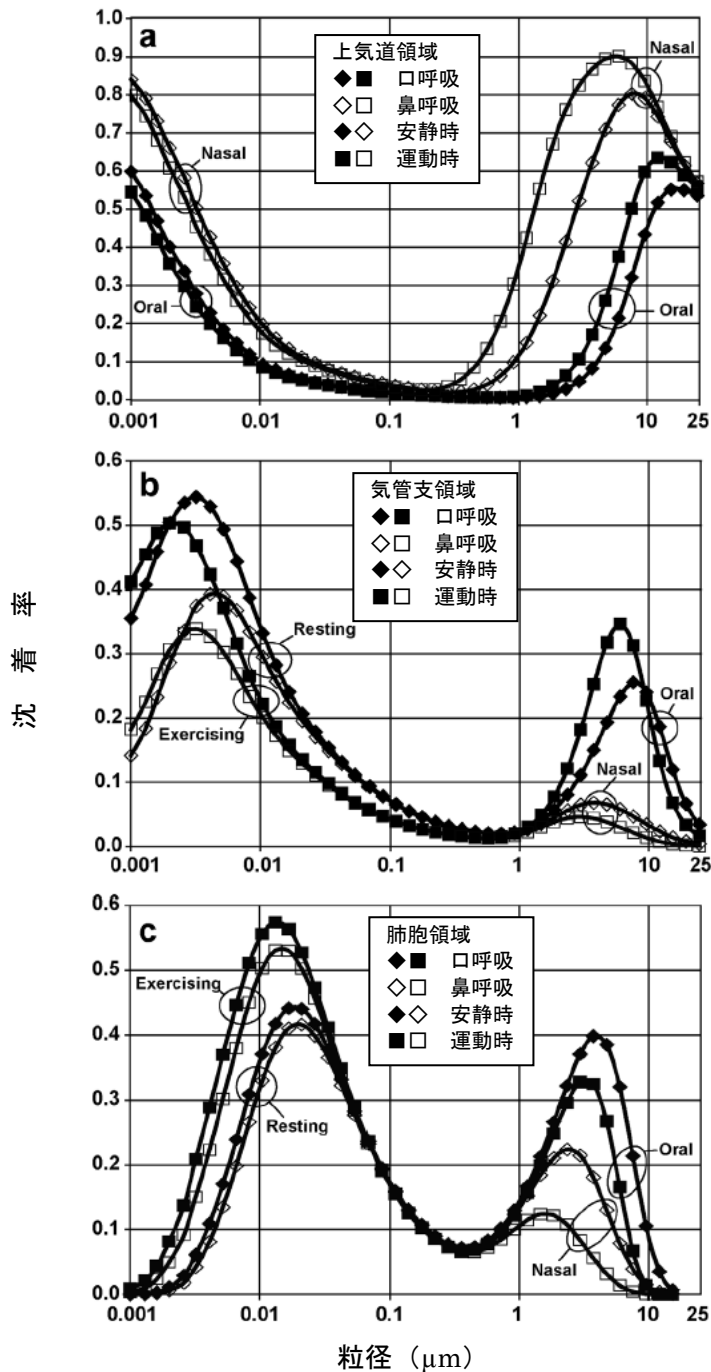


図2.1.6 安静時及び運動時において鼻呼吸、口呼吸した際の粒子径による沈着率(上段図：上気道領域、中段図：気管支領域、下段図：肺泡領域、0.01 μm 未満の推定値は不確実であるが動向を表すものとして示す。)

(U.S.EPA, 2004を引用・和訳)

口及び鼻呼吸毎の上気道領域、下気道領域、肺泡領域における粒子沈着をモデルによって推計したところ、粒子状物質の沈着率の傾向として、上気道領域では 0.01～1 μm の粒子(鼻呼吸)及び 3 μm までの粒子(口呼吸)は沈着率が低く、下気道領域では

0.05～2 μm までの粒子(口呼吸)、0.05 μm より大きい粒子(鼻呼吸)の沈着率が低く、肺胞領域では0.1～1 μm 、0.001 μm あたりの粒子、10 μm 以上の粒子の沈着率が低くなっている。

また、微小粒子領域の粒子は肺内に沈着しにくいものの、一部の粒子は肺内の中で保持されている時に沈着されるものも存在し、呼吸器内の湿度の影響を受けて膨潤化して沈着するものも存在する。高湿度条件下では、核形成領域及び蓄積領域の粒子は1 μm を超えるまで成長し、気道分岐部における粒子の沈着を増大させる。このことから、吸湿性が気道内における粒子状物質の沈着機構に影響を及ぼすことにも留意が必要である。

2.1.3. 生物学的因子の影響

生物学的因子(性別、年齢、呼吸器系疾患の有無)の沈着への影響に関し、1)男女差に明確な差があるとは言えないこと、2)小児は成人と比較すると、単位表面積あたりに沈着する粒子量に差はみられないが、肺の表面積当たりの呼吸数や分時呼吸量が大きく、吸入粒子に対してリスクが大きいとも考えられること、3)呼吸器系疾患の存在は、気道構造と換気パラメータに影響し健常人とは異なった沈着パターンを生じさせ、COPD患者では気道閉塞により全肺、特に気管支領域での沈着が増加すること、が示唆された。

2.1.4. 共存汚染物質の影響

吸気中にオゾンや二酸化いおう等の共存汚染物質が存在する場合、これらの刺激物質による気管支収縮は、下気道への粒子状物質の沈着を増加させる可能性がある。

2.2. 体内動態

2.2.1. 粒子状物質のクリアランスのメカニズム

沈着した粒子状物質は呼吸器系がもつ種々の自浄作用によって除去されるか、又はそれぞれの領域における固有のプロセスにより別の部位(呼吸器の別な領域又は呼吸器外)に移動する。これを粒子状物質のクリアランスと呼ぶ。これらの粒子状物質のクリアランス機序は吸収性(気道分泌液及び細胞内における粒子状物質の溶解による吸収)と非吸収性(粒子状物質のまま輸送)に分けられる。

くしゃみ、鼻汁、咳、痰、嚥下、粘液線毛輸送、肺胞マクロファージ等による貪食と貪食後の移動、間質への浸透、血流中への移行、リンパ系への移行等の機構がある。

肺胞領域に沈着した粒子状物質は、貪食と輸送という二つの機構により除去されるが、肺胞領域に沈着した粒子状物質は一般に、粘液線毛輸送で排出される気道に沈着した粒子状物質より滞留時間が長い。

気道及び肺に沈着する粒子状物質の成分には、数秒から数分で溶解するものも、数時間から数日かけて溶解するものもあるが、何ヶ月又は何年も肺に残るほど溶けにくい成分もある。生体内持続性は、時間をかけて蓄積する不溶性の粒子状物質にとって重要である。

近年、循環器系への影響が懸念される超微小粒子の動態に関して、他の粒子と異なった役割や作用を有することが示唆されているが、その動態・クリアランスや循環血液中への移行経路は解明されておらず、今後の検討が必要である。

2.2.2. 生物学的因子等の影響

生物学的因子(性別、年齢有無)の動態への影響に関して、1)性別に関して差はないことが示されている。2)小児から子供、成人から高齢者まで年齢による差についても、これまで報告がない。

肺胞領域のクリアランスは、吸入刺激物質の短期及び長期曝露により変化し、個別の刺激物質や曝露期間に依存し影響を受ける。

3. 微小粒子状物質の粒径

我が国では、粒子状物質の指標に関して、粒径に着目し、粒径 10 μ m以上の粒子を100%カットする浮遊粒子状物質(SPM)の環境基準を設定している。

この理由として、生活環境審議会公害部会浮遊ふんじん環境基準専門委員会「浮遊粒子状物質による環境汚染の環境基準に関する専門委員会報告」(昭和45年12月25日)において、以下のとおり示されている。

- (1) 10 μ m以下の粒子状物質は、沈降速度が小さく、大気中に比較的長期間滞留する。
- (2) 10 μ mを超える粒子状物質は鼻腔及び咽喉頭でほとんど捕捉されるが、10 μ mから5 μ mの粒子状物質は90%が気道及び肺胞領域に沈着し、呼吸器系に影響

響を与える。

(3) 粒子状物質の肺胞領域への沈着率は粒径 2~4 μm の間で最大である。

一方、米国では、1997年に、粒径 10 μm 以下の粒子状物質(PM₁₀)に加えて 2.5 μm 以下の粒子を 50%カットする微小粒子状物質(PM_{2.5})の環境基準を設定している。

これは、粒径が 2.5 μm 以下の微小粒子状物質に関する健康影響の知見が蓄積されてきたことや、大気・体内中の挙動や発生源の特徴からみても、粒径 10 μm 以下の粒子の中でも微小粒子に着目したことによるものである。

微小粒子状物質の粒径については、次の理由から粒子状物質に関する微小粒子と粗大粒子の間の粒径のカットポイントとして 2.5 μm とすることが妥当である。①蓄積領域粒子は大気中に長期間滞留し、一定地域内ではより均一に存在し、屋内にも侵入しやすく、大気環境測定結果はヒトへの曝露量とみることができること、②微小粒子領域の粒子は肺胞領域にまで侵入しやすいこと、③高湿度等の条件において粒子が膨潤化した状況でも微小粒子領域の粒子の大半が含まれること、④PM_{2.5}について、米国等で多くの健康影響に関する研究論文や測定データは蓄積されている。

参考文献

- Gerrity, T.R., Lee, P.S., Hass, F.J., Marinelli, A., Werner, P. & Lourenco, R.V. (1979) Calculated deposition of inhaled particles in the airway generations of normal subjects. *Journal of Applied Physiology*, 47, 867-873.
- Hatch, T.F. (1961) Distribution and deposition of inhaled particles in respiratory tract. *Bacteriological Reviews*, 25, 237-240.
- Parkes, W. (1994) *Aerosols: their deposition and clearance. Occupational Lung Disorders*(3rd edition). Butterworth-Heinemann Ltd.: Oxford. 38 p.
- U.S.EPA. (2004) *Air quality criteria for particulate matter*. EPA.U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC. EPA/600/P-99/002aF
- Weibel, E.R. (1963) *Morphometry of the human lung*. Academic Press Inc.: New York. 151 p.
- Whitby, K.T. (1978) The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment*, 12, 135-159.
- Wilson, W.E. & Suh, H.H. (1997) Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47, 1238-1249.