

【調査研究】

有害大気汚染物質に関する研究

- 全国の浮遊粒子状物質における金属元素の地域特性 -

前田 泉, 田上啓之, 植木昭博, 中桐基晴, 小田淳子 (大気科)

小川 登 (情報科), 山本弘捷 (環境科学部)

要 旨

地方における有害大気汚染物質の金属成分は、地域発生源及び、黄砂等広域的な発生源からの影響を受けている。全国の浮遊粒子状物質中の金属成分の解析は、典型的な地域の特性を検討する上で重要である。国設大気測定局における、毎月の浮遊粒子状物質中の元素別分析値約30項目のデータを用いて、各種元素の地域の特徴や季節変動について解析を行った。大都市地域、工業地域、中都市地域では12月に浮遊粒子状物質 (SPM) が高濃度となり、12月にSPM濃度が上がらない地方都市地域、清浄地域と明瞭に区別できた。Pb, Zn, Asは12月大都市地域、中都市地域の都市部で濃度が上昇し、大気安定度がもっとも大きい季節に高くなることから、地表近くの人為起源である廃棄物焼却炉等の燃焼由来による影響が伺われた。V, Ni, Mnは対Al比が0.1以下と小さく、工業地域が他地域より高い傾向にあった。Alは4月の黄砂時に濃度が上昇し、地域間の濃度差が他の金属元素より小さいことから、土壌影響をみるうえで適切な指標であると考えられた。SPM中のAl, Fe, Caは何れも濃度が他の元素より数10倍以上高く、土壌中の主要元素として4月のSPM濃度を上昇させる要因となっていた。

[キーワード：浮遊粒子状物質，国設大気測定局，金属成分，季節変動，大気安定度]

1 はじめに

粒子状物質は大気汚染物質として、肺への吸入・沈着による健康影響や視界の悪化を招くだけでなく、光化学の触媒となるとともに、雲核の形成、太陽光や赤外放射の吸収・散乱に関与して気候にも大きな影響を及ぼす。更に近年の疫学的研究から、 $2.5\ \mu\text{m}$ (50%カット) 以下の微小粒子 ($\text{PM}_{2.5}$) は環境基準程度の濃度であっても疾病率を有意に増加させることが明らかとなり、米国環境保護庁 (U.S.EPA) では、それまでの $10\ \mu\text{m}$ (50%カット) 以下の PM_{10} のほかに、 $\text{PM}_{2.5}$ に関する厳しい新基準を1997年7月に公布した。したがって、粒子状物質、特に微小粒子の汚染状況を早急に改善することは極めて重要な問題である。

浮遊粒子状物質は、発生源起源から、自然起源と人為起源に分類されると共に、粒子の生成過程から、粒子として直接大気中に放出される一次粒子と、いったんガス状物質として放出されたものが大気中で相変化して生成する二次粒子とに分類できる。このように粒子状物質の発生源は多岐にわたる上に、ガス状汚染物質の場合には通常無視できる自然発生源の汚染寄与が都市域でも20～

40%程度と大きく、かつその排出条件や排出強度の見積もりが難しい¹⁾。上記の、大気中でガスから粒子化してできる二次粒子は、ガス状物質としては問題とならない低濃度であっても、粒子化すると人の健康に与える影響が大きくなり問題となる。このように、多種多様の化学成分を含む粒子系は複雑ではあるが、逆に浮遊粒子状物質の発生源に関する多量の情報を持っているとすることができる。土壌巻き上げや都会からの人為的発生源等に起因する金属元素の総重量は、浮遊粒子状物質全体の重量からみると約10%前後を占めるのみであるが、含有元素の種類が多いことから、発生源からの影響度を知るうえでは情報量が最も多いといえる。わが国では環境省により1970年代の終わりから1996年までの間、国設大気測定局で浮遊粒子状物質が毎月採取され、得られた試料は元素分析されてきた。分析結果は毎年一般環境大気測定局測定結果報告として公開されてきた。国設大気測定局は都市域のみならず都市域から離れた地点にも設置されており、その測定は月単位の値が得られていて季節変動が読みとれる。この10数年間の長期連続調査結果は、わが国全体の浮遊粒子状物質の状況を把握する上で極めて

貴重なデータであると言える。

そこで、国設大気測定局における、毎月の浮遊粒子状物質中金属成分の30項目にわたるデータ10年分を用いて、浮遊粒子状物質の各種金属元素の季節変動を地域別に解析し、都市起源や中国大陸起源等による発生源からの影響等、地域特性について検討したので報告する。

2 方法

環境省が国設大気測定局で、10ミクロンカット付口 - ポリュ - ムエアサンプラ - により毎月採取した浮遊粒子状物質（以下SPMという）中の金属成分約30項目を機器的中性子放射化分析法（INAA:Instrumental neutron activation analysis）により分析したデータ²⁾から1987～1996年度の10年間分³⁾について、項目毎に、月平均値、年平均値を求め解析した。

3 結果

3-1 国設大気測定局の地域区分とその概要

国設大気測定局を5つの地域に分け、各々の地域の代表測定局を以下のとおり決めた。

A) 大都市地域：東京，大阪 B) 工業地域：倉敷，尼崎，名古屋 C) 中都市地域：京都八幡，筑後小郡（海岸線から30km以上離れた内陸） D) 地方都市地域：松江，仙台（降雪地，海岸線から10km以内） E) 清浄地域：籠岳（宮城県山地），野幌（北海道札幌市郊外）

上記11測定局を、1992～1996年度のSO₂年平均濃度⁴⁾をX軸に、同年のNO₂年平均濃度⁴⁾をY軸に展開し、各地域のガス状大気汚染物質の状況をみた（Fig.1）。5地域はSO₂ 0.002～0.008ppm，NO₂ 0.003～0.036ppmの範囲に

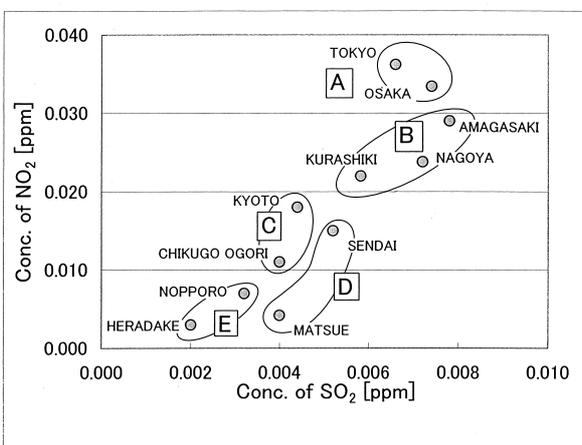


Fig.1 国設大気測定局の濃度散布図（1992-1996Ave）

あり、正の傾きをもつ直線の周囲に分布した。大都市地域は、SO₂，NO₂共に最も濃度が高く、かつNO₂が若干高い域にあった。工業地域は、大都市地域に次いでSO₂，NO₂濃度が高く若干SO₂が高い域にあった。中都市地域では、SO₂，NO₂濃度共に中程度で若干NO₂濃度が高い域にあった。地方都市地域は、SO₂，NO₂濃度共に低かったが若干SO₂が高い傾向にあった。清浄地域ではSO₂，NO₂濃度共に最も低い域にあった。

3-2 浮遊粒子状物質（SPM）濃度の季節変動（Fig.2）

1987～1996年度の10年間のSPM年平均値は、大都市地域で最も濃度レベルが高く39 μg/，ついで工業地域33 μg/，中都市地域29 μg/，地方都市地域23 μg/，清浄地域13 μg/であり、ガス状汚染物質SO₂，NO₂濃度が高い地域（Fig.1）ほどSPM濃度が高い結果となった。SPMの季節変動は、高濃度側の大都市地域，工業地域，中都市地域と、低濃度側の地方都市地域及び清浄地域の間で、明瞭な違いがみられた。すなわち大都市地域等の高濃度側では、12月に最も高いピークが認められ、大都市地域で最大50 μg/に達した。これに対し、清浄地域等の低濃度側では、12月の明確なピークはなかった。4月には全地域で濃度が高くなり、清浄地域を除くと32～45 μg/の範囲にあった。大都市地域，工業地域では7月にも若干濃度の高くなる傾向が認められた。清浄地域では、濃度レベルは他地域に比べると約1/2，18 μg/以下の低い範囲に留まった。

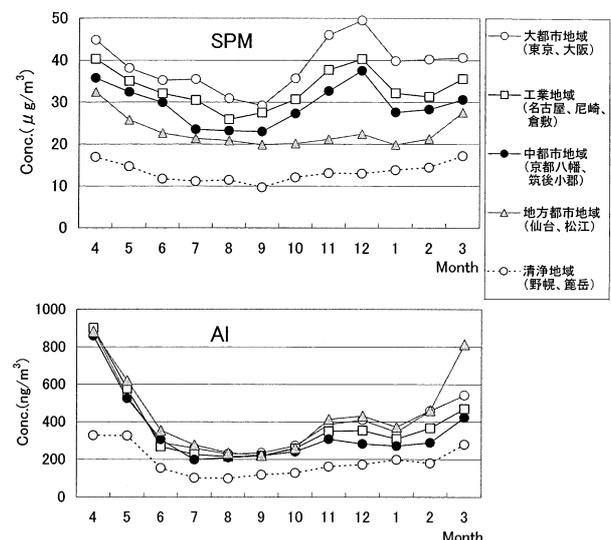


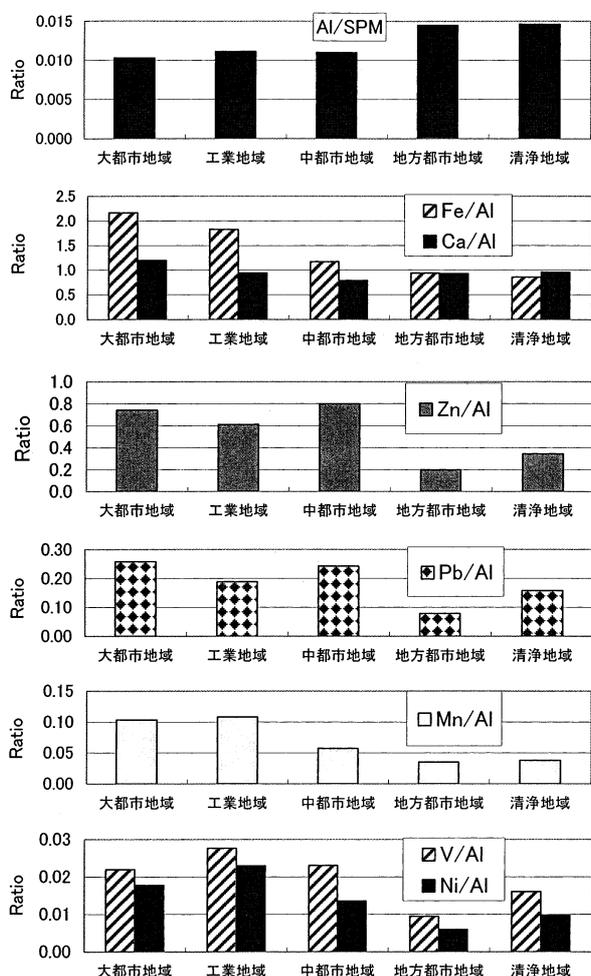
Fig.2 浮遊粒子状物質及びAIの地域別月変動（1987-1996Ave）

3-3 AIの季節変動 (Fig.2)

AIは清浄地域を除くと、各月における4地域の濃度は変動幅±100ng/以内の範囲にあり、地域間による濃度差は他の元素に比べ明らかに小さかった。そのなかでは地方都市地域のAI濃度が高くなるのが多く3月、他地域より高くなった。AIの月平均値は2,3月から上昇を続け、4月には急上昇して最大となり清浄地域を除く4地域で900ng/前後のほぼ同一濃度に達した。その後5月に半減し6月まで激減した。8,9月に最低値200ng/とほぼ同一の値となり、11,12月に若干濃度の上昇がみられたが、他の元素に比べ顕著ではなかった。

3-4 AIのSPM中含有比及び他元素の対AI比

年平均値において、AIのSPMにおける含有比及び代表的な元素の対AI比を地域別にFig.3に示した。



地域区分	局数	代表局
大都市地域	2	東京 大阪
工業地域	3	名古屋 尼崎 倉敷
中都市地域	2	京都八幡 筑後小郡
地方都市地域	2	松江 仙台
清浄地域	2	野幌 鹿岳

Fig.3 地域別AI含有比及び元素の対AI比 (1987-1996Ave)

AIのSPM中含有比は、清浄地域、地方都市地域で最も大きく1.5%、大都市地域で最も低く1%前後を示し、SPMの低濃度側と大都市地域等高濃度側で差が認められた。

対AI比において、1近くを示したのはFe, Caであった。Mn, V, Niは0.1以下の小さな値を示した。Fe/AIは大都市地域において2.2、工業地域1.8、中都市地域1.2、地方都市地域及び清浄地域の0.9で、大都市地域、工業地域と中都市地域、地方都市地域、清浄地域との間に差があった。Ca/AIは全地域において1.2~0.8のほぼ同一の範囲にあった。Pb/AIは大都市地域に加え中都市地域でも対AI比が大きく、Zn/AIと類似の地域特性を示した。すなわちPb/AIとZn/AIでは、中都市地域の値が特に大きくなり、大都市地域、工業地域と対AI比の小さな地方都市地域、清浄地域とは明確に区別できた。対AI比が工業地域で最も大きな値となったのは、Mn, V, Niであった。

3-5 元素の地域別季節変動 (Fig.4)

3-5-1 季節変動の特徴

年間で4月に最大濃度となる代表的な元素はAI, Ca, Feで、何れも4月におおむね500ng/以上となり、SPM中でも最も高い濃度域を示した。これら3元素は、11~12月において4月に次ぐ大きなピークがみられた。11~12月に最も濃度が高くなる代表的な元素はPb, Zn, Asでいずれも大都市地域、中都市地域、工業地域で高くなる傾向を示し、SPM中では数~数百ng/の濃度域を示した。また、Pb, Zn, Asは4月において小さなピークが認められた。Mnは4月と12月に濃度が上昇した。夏季7月に工業地域、大都市地域で濃度が高くなる元素は、V, Niで、工業地域がどの月も最大濃度を示した。V, Niは7月に次いで4月及び11~12月にも濃度が高くなる傾向がみられた。濃度は共に11ng/以下でSPM中では比較的低い濃度域を示した。

3-5-2 地域における特徴

Pbは、大都市地域の高濃度側と、工業地域、中都市地域の中濃度側及び、地方都市地域、清浄地域の低濃度側に分けられた。大都市地域、工業地域、中都市地域では、12月に最大値を示し、大都市地域において最も高い値120ng/となり、他地域と明瞭な濃度差がみられた。中都市地域は11~12月の冬季に濃度が上昇し、工業地域と濃度順位が逆転した。地方都市地域と清浄地域における濃度は低く季節変動は明瞭ではなかった。AsはPbと

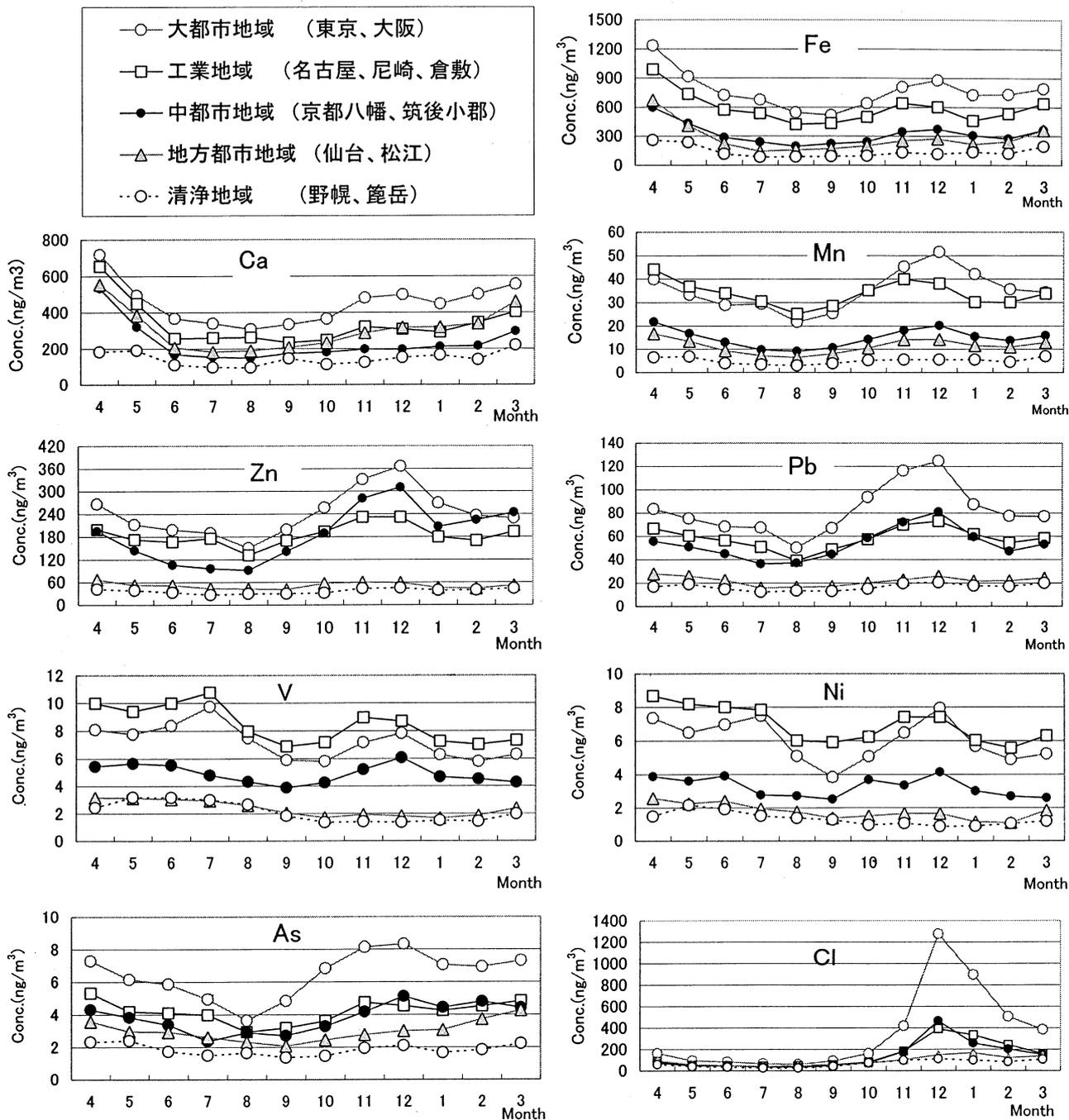


Fig.4 金属元素の地域別月変動 (1987-1996Ave)

類似の季節変動を示し、特に冬季に、大都市地域で他地域と明瞭な濃度差がみられた。ZnもPbと類似の季節変動を示したが、大都市地域と中都市地域の差が、Pb, Asより小さかった。

Mnは、高濃度側の大都市地域及び工業地域と低濃度側の中都市地域、地方都市地域、清浄地域の二つのグループに分けられ、大都市地域、工業地域は他地域の2倍以上の濃度となり明瞭な差が認められた。大都市地域で

は12月が4月より高くなった。これに対し工業地域は、4月の濃度が逆に高く、春季から秋季の間、大都市地域の濃度より高かった。

Vは、工業地域、大都市地域の高濃度側、中都市地域の中濃度側、地方都市地域と清浄地域の低濃度側の3つのグループに分けられた。工業地域、大都市地域では7月に高い濃度がみられた。しかし他の地域では7月の高い濃度はみられなかった。さらに11~12月には、工業地

域,大都市地域と中都市地域において高濃度がみられた。NiはVと類似の季節変動を示し,工業地域,大都市地域の順に濃度が高かった。工業地域と大都市地域では,7月と12月は同等の濃度レベルを示した。また,NiはVよりも4月に高くなる傾向がみられた。

Cl濃度は大都市地域,中都市地域,工業地域で冬季12月~1月に高かった。中でも大都市地域では,12月1300ng/ を示し,これに続く中都市地域,工業地域の3倍以上の高濃度を示した。これに対し夏季~秋季では濃度が100ng/ 以下とかなり低く,かつ地域差がほとんどみられなかった。

4 考察

4-1 元素の地域特性

SPM中の元素は,地域別季節変動及び自然起源の土壌影響を示す対Al比の特徴から大きく,Pb,Zn,AsとV,Ni,Mn及びAl,Fe,Caのグループに分けられた。

Pb,ZnはFig.4で春季から秋季の間,中都市地域の方が工業地域より低い濃度であったが,12月前後はこの順位が逆転し,中都市地域の濃度が上昇した。AsもPb,Znと類似の傾向にあった。また,Zn,PbはFig.3の対Al比において,中都市地域が他地域より大きな値を示し,人為起源影響が大きいことを示した。

中都市地域の京都八幡,筑後小郡はともに海岸より30km以上内陸に立地し,臨海工業地域とは離れ,冬季地表付近に形成される逆転層の影響を受けやすく,発生源の混在する地域で,汚染質の拡散除去が著しく抑制されるため,都市では微小側領域にあるPb,Zn,As等燃焼由来となる廃棄物焼却炉等の発生源の影響^{1),2)}を多く受けると考えられた。

V,Ni,Mnは対Al比が0.1以下と小さく,工業地域が他地域より高い傾向にあった。中でも,V,Niは,7月に工業地域で高く,他の地域との濃度差が明瞭であった。7月は年間で最も海陸風が発達しやすいことから,臨海地域に石油コンビナートを有する工業地域で,石油燃焼等による影響が出やすいことが示唆され,Vが石油燃焼に伴う発生源の指標成分として使われること³⁾が裏付けられた。また,工業地域のMn,V,Niが対Al比で他地域より大きいことから,工場からの影響が示唆された。

Fe,Caは対Al比が1近くにあることから,Alとともに土壌からの影響が大きい元素と考えられた。Alは,地域

間による濃度差は他の元素に比べ明らかに小さかった。月平均値は2,3月から上昇を続け,4月には急上昇して最大となり5月に半減し6月まで激減した。AlのSPM中含有比は,大都市地域で最も低く,清浄地域,地方都市地域で最も大きくなった。FeはAlと類似した季節変動を示したが,地域差が明確であり,Fe/Alは大都市地域,工業地域において大きく,地方都市地域及び清浄地域で小さかった。このことから,Feは土壌の影響を大きく受けるが,大都市地域や工業地域で鉄鋼業等の人為的な影響も受けていることが示唆された。Caは,季節変動においてAlと類似し,Ca/Alでどの地域においても1近くの値となったが,Alと比較すると地域差がみられ,大都市地域で濃度が高いことから,道路粉じん等の影響が大きいことが伺えた。

なお地域特性を検討するに際し,大都市地域として,東京,大阪の値を解析したが,両者とも,臨海部に工業地帯が立地していることから,都市部に加え工業地域の特性も併せ持つことが伺えた。従って,工業地域を除いた都市部からの影響を見るうえでは,中都市地域がより適切であると考えられた。

4-2 黄砂の影響

Alにおいて,4月に1000ng/ 以上の高濃度を示したのは,大牟田,宇部,倉敷,尼崎,大阪,松江の西日本地域で東日本より若干高い値となった。日本列島全域における,4月を中心としたSPM高濃度ピークは,中国北部の黄土高原やモンゴルの砂漠での土壌巻き上げに起因する黄砂の影響によることが考えられ,4月におけるSPM中の土壌による影響は28%になることが推計された。

4-3 濃縮係数(EF値)による元素の評価

主要発生源の一つと想定される土壌との関わりと,単に元素濃度の高低の見かけからは判断できない人為汚染等の影響を評価するため,各元素の地殻濃度を基準とした濃縮係数(EF値)を求めた。

濃縮係数(EF=enrichment factor)は次式で定義される。

$$EF_i = (C_i/C_s)_{\text{aerosol}} / (C_i/C_s)_{\text{reference}}$$

ここで,(C_i/C_s)は問題とする元素iと基準元素sとの濃度比,添字aerosol,referenceはそれぞれ粒子状物質中,基準物質中の意味である²⁾。ここでは,SPM中のAl

濃度に対する目的元素の濃度比を、地殻中のAl濃度に対する目的元素の濃度比で規格化して計算しEF値とした。EF=1ならばAl濃度を基準として濃縮は起こっておらず、EF>1ならば地殻から試料への濃縮が、EF<1ならば希釈が起こっていることを示す⁵⁾。

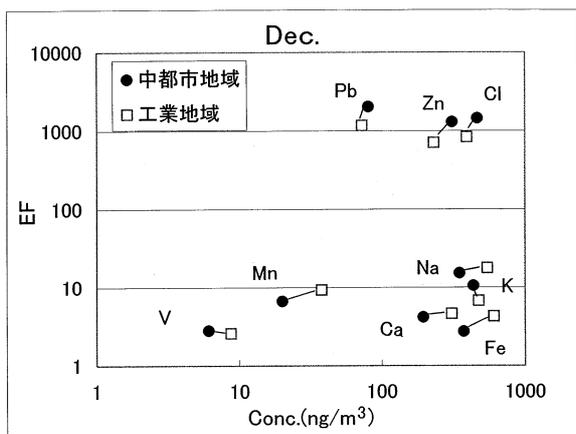


Fig.5 12月における中都市地域及び工業地域における各元素のEF値と濃度

中都市地域と工業地域における、12月の各元素の濃度とEF値を比較するため、濃度をX軸、EF値をY軸として散布図Fig.5を作成した。EF値が 10^3 以上の高い値を示すPb, Zn, Clでは、中都市地域が濃度、EF値ともに、工業地域より高かった。逆にEF値が10以下のV, Mn, Ca, Feでは、工業地域の方が濃度が高かった。KはEF値が10前後の低い元素の中では、唯一中都市地域の方がEF値が高かった。なおEF値は溝畑²⁾らの、10以下: Fe, Ca, Na, K, Mn, V, $10 \sim 10^2$: Cu, Ni, $10^2 \sim 10^3$: Cl, Zn, Pbと符号していた。

4-4 冬季の塩素成分

Clが冬季大都市地域で明らかに高かった。これは、冬季の微小粒子中には NH_4Cl と思われる量がかなりあり、廃棄物焼却炉等から排出されたHClと大気中の NH_3 が反応して生成したものと考えられる⁸⁾。Clは気相への開離圧が大きい NH_4Cl として存在し、気温の高い夏季はガス化し気温の低い冬季にのみ粒子として存在していると考えられる。

4-5 発生源での元素含有率

SPM主要発生源の元素含有率は文献より^{6), 10)}、道路粉じんは、Fe, Ca, Alが各々7.4, 6.9, 6.83%で比較的土壌に近い値である。石油燃焼は、Fe, Ca, Ni, Naが7.1~1.4%でMn, Vは0.48, 0.24%である。廃棄物焼却炉は、

Na, K, Zn, Pbが11.2, 11.0, 2.6, 2.45%で、Ca, Fe, Al, Mnが0.72~0.30%である。鉄鋼工業は、Fe, Zn, Mnが15.7, 5.15, 2.2%である。

5 まとめ

環境省が国設大気測定局において実施した、浮遊粒子状物質(SPM)中の元素分析結果のうち、1987~1996年度の10年間のデータについて解析したところ、以下の結果を得た。

大都市地域、工業地域、中都市地域では12月にSPMが高濃度となり、12月にSPM濃度が上がらない地方都市地域、清浄地域と明瞭に区別できた。Pb, Zn, Asは12月大都市地域、中都市地域の都市部で濃度が上昇し、大気安定度がもっとも大きい季節に高くなることから、地表近くの人為起源である廃棄物焼却炉等の燃焼由来による影響が伺われた。V, Ni, Mnは対Al比が0.1以下と小さく、工業地域が他地域より高い傾向にあった。Alは4月の黄砂時に濃度が上昇し、地域間の濃度差が他の金属元素より小さいことから、土壌影響をみるうえで適切な指標であると考えられた。SPM中のAl, Fe, Caは何れも濃度が他の元素より数10倍以上高く、土壌中の主要元素として4月のSPM濃度を上昇させる要因となっていた。

文 献

- 1) 笠原三紀夫：粒子状大気汚染の現状と今後の課題，大気環境学会誌，37，96-107，2002
- 2) 溝畑 朗他：粒子状大気汚染物質の化学組成，大気汚染学会誌，21，83-103，1986
- 3) 環境庁大気保全局大気規制課編：昭和62~平成8年度一般環境大気測定局測定結果報告，1983~1997
- 4) 環境庁大気保全局大気規制課編：平成8年度一般環境大気測定局測定結果報告，1997
- 5) 京谷智裕，岩附正明：大気中微小粒子と粗大粒子の質量及び各種元素濃度の特徴と季節変化，大気環境学会誌，35，287-300，2000
- 6) 環境庁大気保全局大気規制課監修：浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル，東洋館出版社，1997
- 7) 国立天文台編：理科年表，丸善株式会社，64，726~728，1991
- 8) 兼保直樹，吉門 洋，近藤裕昭：広域高時間分解観測による初冬季高濃度SPMの主要化学組成及び水分

影響の解析，大気環境学会誌，37，108-120，2002
9) 大気汚染研究会第3小委員会編：大気汚染ハンドブック，コロナ社，57～71，1969

10) 環境庁大気保全局大気規制課：浮遊粒子状物質汚染の解析・予測，日本環境衛生センター，418，1987