

庄内地域における大気中の元素

—東北公益文科大学における 2002～2003 年調査結果—

大歳 恒彦*、海老原 充**、大浦 泰嗣**

(*東北公益文科大学、**東京都立大学大学院理学研究科)

はじめに

1952年に起きた「ロンドンスモッグ」は高レベルの大気汚染が人の健康に悪影響を及ぼすことを明らかにした。煙で汚染された4日間とその後数日間に4,000人以上の死者を出し、また多くの人が心肺の病気を発症して入院した¹⁾。この悲劇を教訓として、その後、欧米諸国ではスモッグの軽減に努力を払ってきた。しかし、1990年代になって、浮遊粒子状物質(粒子径 $10\mu\text{m}$ 以下)のうち、微細な粒子径を持つ微小粒子の濃度が、たとえ環境基準値以下であってもその濃度は、有病率(喘息による入院、子供の長期欠席、呼吸機能障害)と高齢者の死亡率、特にすでに心肺疾患をもっている高齢者の死亡率の増加と有意の相関があることが明らかになってきた²⁾。このように、大気中浮遊粒子の問題は現在においても、われわれの健康にとって重要な課題である。

大気中浮遊粒子に含まれる元素は周辺の自然及び人為的な発生源の影響を受ける。火山の噴火による降灰、海水の飛沫、大陸からの黄砂などは自然による発生源の例であり、各種の工場や火力発電所、道路などから発生する粒子は人為的な発生源の例である。このため、大気中の元素の種類とその濃度を調べることによって、その地点周辺の自然及び人為的な大気汚染発生源の状況を知ることができる。庄内は一般的には大気の清浄な地域であることが知られているが、本報告では大気中の元素濃度について調べることによって地域の環境の特徴を把握することを目的とした。

本調査は日本の文部科学省が主導する「アジア原子力協力フォーラム(Forum for Nuclear Cooperation in Asia, FNCA)」、研究炉利用—中性子放射化分析プロジェクトグループ(プロジェクトリーダー海老原充、東京都立大学大学院教授)の活動の一環として行われた。同プロジェクトでは中国、日本、韓国、

タイ、インドネシア、フィリピン、マレーシア及びベトナムの参加8カ国のそれぞれ1～2地点において同様の方法による試料捕集と元素分析が行われている。我が国の調査は都市地点の東京都八王子市（東京都立大学）と郊外地点の山形県酒田市（東北公益文科大学）の2地点で行われているが、ここでは酒田市の結果について報告する。なお、試料の放射化分析はすべて東京都立大学が分担して実施した。

1. 方法

試料の捕集方法は前報³⁾と同様にローボリュームエアサンプラーと2段式フィルターを用いて粗大粒子と微小粒子を分割して集めた。試料の分析には機器放射化分析法を用いた。

1.1 試料の捕集

東北公益文科大学（酒田市）3階屋上において2002年2月から2003年12月までポリカーボネート製フィルターを用いて毎月1～2回、数日間ずつの試料捕集を行った。試料は粒子径 $10\mu\text{m}$ 以下の PM_{10} を粗大粒子（粒子径 $10\sim 2\mu\text{m}$ の粒子、Coarse Particle、「C」と略称）及び微小粒子（粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下の粒子、Fine Particle、「F」と略称）の2つに分割して捕集した。

1.2 試料の分析

試料はポリエチレン袋または石英管に封入し、放射化分析法によって約40種類の元素成分の測定を行った。分析条件の一例は表1のとおり。

表1 分析条件（機器中性子放射化分析、 k_0 法）

中性子照射	γ 線測定	測定元素
気送管 (PN3*, JRR-3) 5分間	300秒間及び2000秒間	Al, Ca, Cl, Mn, V等
照射管 (S pipe**, JRR-4)6時間	3000秒間～40000秒間	As, Fe, K, Sb, Se, W等

注) 試料の照射は日本原子力研究所 JRR-3 及び JRR-4 炉において、測定は同研究所付属実験施設または東京都立大学において実施した。* 熱中性子束密度 $1.5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, Cd ratio = 290、** 熱中性子束密度 $4.0 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, Cd ratio = 4.5)

2. 結果及び考察

2.1 平均値などによる評価

本調査による庄内地域における大気中元素濃度測定結果の概要及び過去に行われた全国調査⁴⁾との比較を表2に示した。表に示した10数元素の調査期間中の平均濃度は粗大粒子及び微小粒子の合計であるPM₁₀（粒子径10 μm 以下の全粒子）中にSeの約0.4ng/m³からNa及びClの約1200ng/m³という広い濃度範囲にわたって存在していた。この平均値を全国平均値と比較すると、多くの元素濃度は全国平均と同等かそれよりも低い値となっており、大気の清浄性を示す結果となっているが、Al、Cl、Na、Wなど一部の元素では全国平均よりも高い濃度となっている。また、粗大粒子（粒子径10～2 μm 、C）と微小粒子（粒子径10 μm 以下、F）との比を見るとAl、Ca、Cl、Fe、K、Mn、Naのように、C/F比が1よりも大きく、粗大粒子側に含まれる量が多い元素と、As、Br、Mo、Sb、Se、V、W、Znのように逆にC/F比が1よりも小さく、微小粒子側に含まれる量が多い元素があることがわかる。一般的に、大気中浮遊粒子とその粒子径との関係は図1に示すように、全体的には粒子径数 μm を境とする2山型の分布を示すが、粗大粒子側には自然発生源や機械的な過程で発生したものが多く、一方、微小粒子側には人為的発生源や燃焼過程、または大気中の反応などで発生したものが多くといわれている。以上の点を考慮すると、全国平均よりも高い濃度を示したもののうちWを除いた元素は粗大粒子側に多く含まれる自然発生源を持つ元素であると推測される。特に濃度の高いCl

表2 本調査結果の概要と全国調査との比較

元素	本調査による平均値				全国調査***	
	C* (ng/m ³)	F** (ng/m ³)	PM ₁₀ (C+F) (ng/m ³)	C/F 比	平均値 (ng/m ³)	(本調査)/(全 国平均)比
Al	370	85	450	4.3	305	1.5
As	0.59	0.91	1.5	0.7	3.3	0.5
Br	2.0	4.1	6.1	0.4	15	0.4
Ca	220	41	260	5.4	270	1.0
Cl	1240	33	1270	37.1	170	7.7
Fe	220	63	280	3.4	440	0.6
K	150	98	250	1.5	210	1.2
Mn	6.1	4.1	10	1.5	19	0.5
Mo	0.14	0.23	0.37	0.6	-	-
Na	1000	210	1200	4.8	520	2.3
Sb	0.33	0.62	0.95	0.5	6.6	0.1
Se	0.14	0.28	0.41	0.5	1.1	0.4
V	0.82	1.8	2.7	0.4	4.6	0.6
W	0.29	1.3	1.6	0.2	0.37	4.2
Zn	11	18	29	0.6	140	0.2
PM****	16	10	26	1.6	27	1.0

注) *C: 粒子径 10 ~ 2 μ m、**F: 粒子径 2 μ m 以下、*** 全国調査 (環境庁): 1996 年度 16 地点における年平均値で粒子径 10 μ m 以下の浮遊粒子状物質中の濃度¹⁾、****PM: 浮遊粒子濃度、単位 μ g/m³

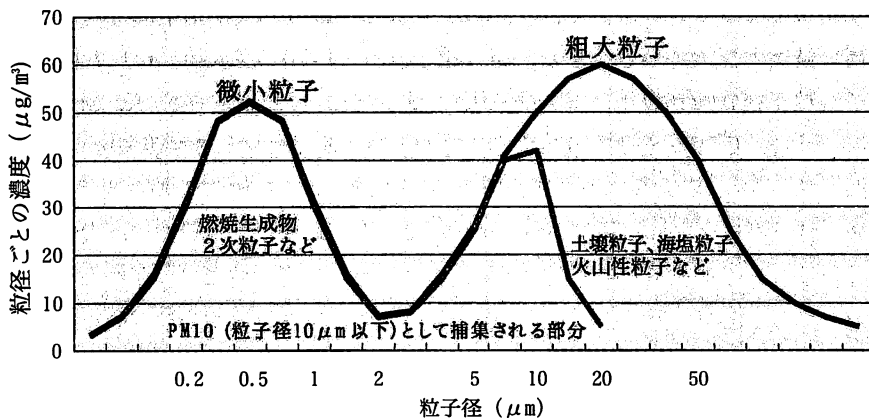


図1 大気中浮遊粒子と粒子径の概念図

及びNaは海水の飛沫により生じる海塩粒子が主な発生源と考えられ、海からの距離が約1 kmと近い調査地点の状況を反映している。また、特にCl濃度が全国平均と比較して極端に高くなっているが、全国調査では試料捕集期間が約25日間と長いためにフィルター上の粒子からClの揮散が起こって実際の濃度よりも低めに報告していた可能性がある。

本報告の大気中浮遊粒子 (PM₁₀) の平均濃度26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ は全国調査の粒子径10 μm 以下の浮遊粒子状物質の平均濃度27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とほぼ同様の値となった。我が国の浮遊粒子状物質の環境基準は日平均値で100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるので、これと比較して十分に低い値といえる。また、米国の微小粒子(PM_{2.5})の新しい環境基準は年平均値で15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり²⁾、本報告の微小粒子の平均濃度10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ はこれと比較しても低い濃度であった。

2.2 元素ごとの特徴と経時変化

浮遊粒子濃度の経時変化を図2に示した。前報³⁾にも示したように、2002年の春季、特に4月には最も高濃度の黄砂が大陸から飛来し、この時期には浮遊粒子のうち特に粗大粒子濃度が高くなった。しかし、2003年の春季には大陸の砂嵐の発生が少なかったため、前年のように大規模な黄砂現象は見られなかった。一方、夏季には紫外線が強くなり、大気中の光化学反応が盛んに行われることから、2次粒子が生成して微小粒子の濃度が上昇する。このような現象は特に2003年の夏季に顕著にあらわれている。

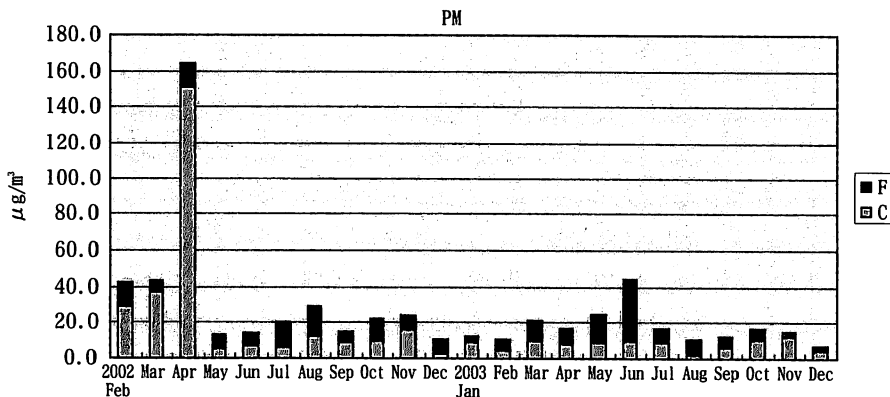


図2 大気中浮遊粒子濃度の経時変化

Al濃度の経時変化を図3に示した。Alは土壌の主要成分であり、黄砂飛来時に高濃度になることが知られている元素である⁵⁾。粗大粒子中に多く存在し、2002年4月に最高濃度となっており、同年11月に季節はずれに飛来した黄砂時にも高い濃度となっている。同様の経時変化を示す元素として、Ca、Fe、K、Mn、Moなどがあげられ、これらの元素はいずれも2002年4月に最高濃度となっており、また、粗大粒子側に多くみられる元素である。Al、Caなどの共通の特徴として春季に高濃度となり、夏季と冬季に低濃度となる。周辺の土壌の舞い上がりの影響なども受けることから、降雨量が多く土壌表面の湿度が高い夏季や、庄内地域では雪によって土壌表面が覆われる冬季にも低濃度となるものと考えられる。

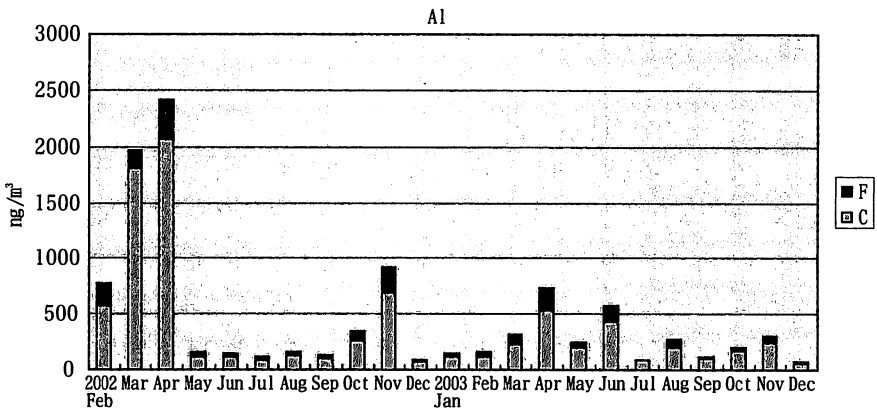


図3 Al濃度の経時変化

Na濃度の経時変化を図4に示した。Naは海水の主要成分であり、Alなどと同様に粗大粒子中に多く存在する元素であるが、その経時変化のパターンは明らかに異なり、春季だけでなく季節風によって海塩粒子が多くなると予測される冬季にも高濃度となっている。同様に海水の主要成分であるClは粗大粒子中に多いとともに経時変化もNaと類似した傾向を示している。

V濃度の経時変化を図5に示した。VをはじめAs、Br、Sb、Se、W、Znなどの微小粒子中に多く存在する元素の経時変化は前述のAl、Naなどとはもちろん異なるが、微小粒子に多いこれら元素同士も互いに少しずつ異なる経時変化パターンを示している。このことは、これら元素の発生源がひとつではなく、多様な人為活動の影響を受けていることを示唆するものと考えられる。これら

多くの元素の最高濃度は微小粒子濃度が高かった2003年3月～6月に集中している。しかしながら、前述の全国調査の結果と比較して、本調査の濃度レベルは半分以下のものが多く、十分に低いものであることから、これら元素濃度から見ても庄内地域の大気は清浄であると考えられる。

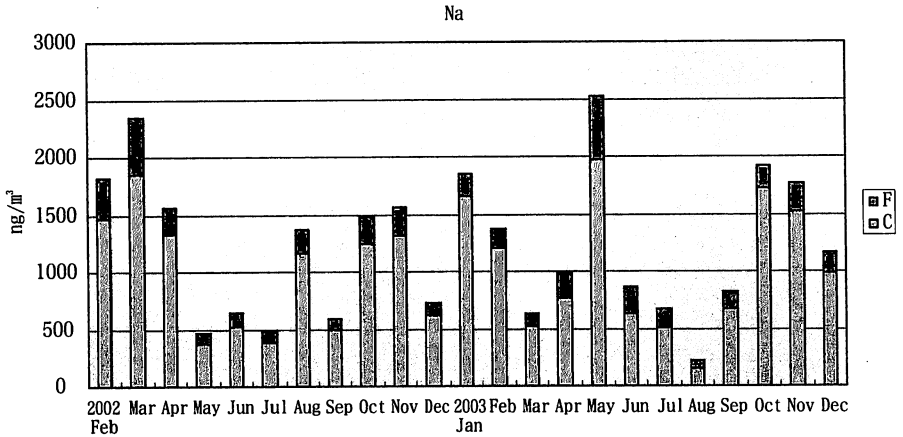


図4 Na濃度の経時変化

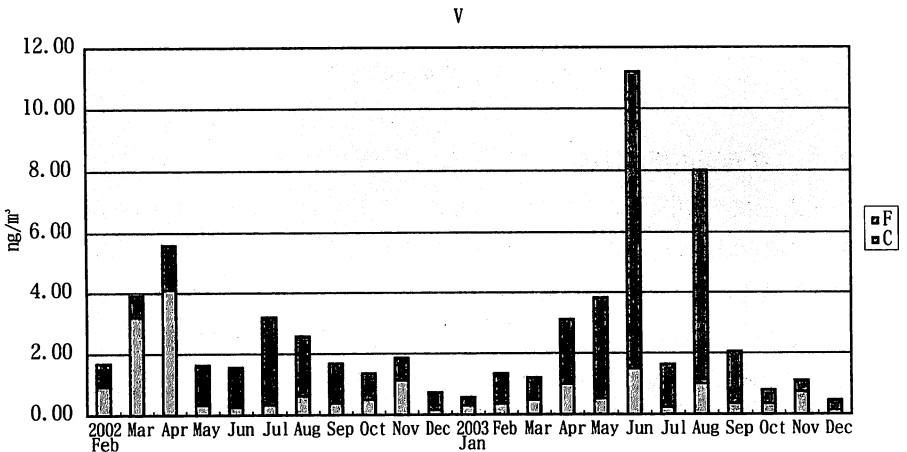


図5 V濃度の経時変化

W濃度の経時変化を図6に示した。Wは微小粒子に多い元素の中でただ一つ全国平均値と比較して濃度が約5倍高い元素であり、その経時変化のパターンは他の元素とは異なっている。他の微小粒子に多く含まれる元素は、いずれも微小粒子濃度の高い時期に元素濃度も高くなっているのに対して、Wの最高濃度は粗大粒子濃度の高い2002年11月に記録されている。同月の調査期間中の風向は南西～北西であり、その他に高濃度が見られた2002年8月、2003年2月の風向も南西～南南西が卓越している⁶⁾ことから、調査地点から南西側に位置する工業団地の工場群からの影響の可能性が考えられる。

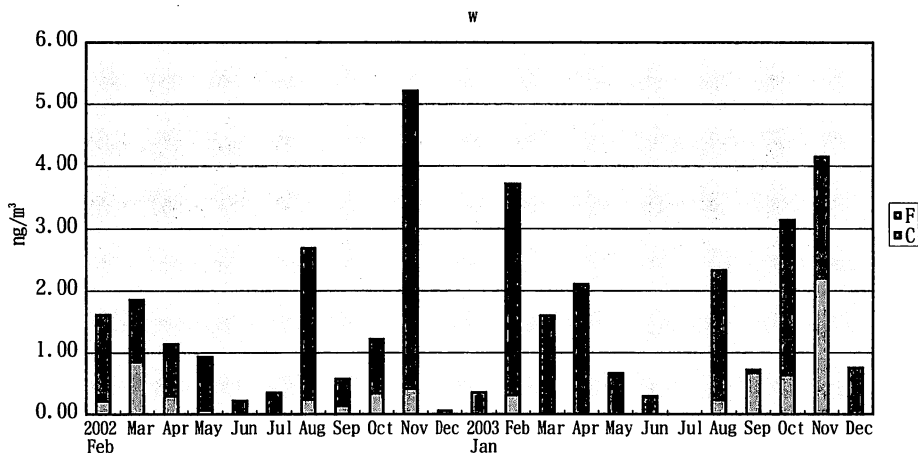


図6 W濃度の経時変化

2.3 各元素の相関関係

各元素濃度の相関係数を表3に示した。ここでは、粗大粒子と微小粒子の合計であるPM₁₀（粒子径10μm以下の粒子）の中に含まれる元素濃度について相関係数を計算した。相関係数が0.9以上の場合には下線を付けて表示した。Al、Ca、Fe、K、Mnの元素のグループはいずれもお互いに相関係数が高く、土壌などの同じ発生源の影響が大きいと考えられる。また、海塩を発生源に持つと考えられるClとNaは相関係数が0.90であり高い相関があるが、これ以外の元素とはNa、Brの相関係数が0.74で、Cl、Brの相関係数が0.58で、ある程度の相関があることを除けば、他に類似の挙動をする元素は見あたらない。

微小粒子に多く存在するVについて見ると、ほとんどの元素と異なった挙動を示すようであるが、Sb及びZnとは相関係数が0.6前後となっている。また、その他の元素についてもSeのように比較的土壌に多く含まれる元素との相関の高い元素もあるが、相関係数が0.9以上というように高いものはなかった。このことは、微小粒子に多く含まれる元素の発生源が多様であることを示唆するものと考えられる。

表3 各元素濃度の相関係数

	Al	As	Br	Ca	Cl	Fe	K	Mn	Mo	Na	Sb	Se	V	W	Zn
Al	1.00														
As	0.35	1.00													
Br	0.42	0.13	1.00												
Ca	<u>0.93</u>	0.34	0.44	1.00											
Cl	0.34	-0.09	0.58	0.36	1.00										
Fe	<u>1.00</u>	0.35	0.44	<u>0.91</u>	0.31	1.00									
K	<u>0.97</u>	0.42	0.47	<u>0.92</u>	0.41	<u>0.97</u>	1.00								
Mn	<u>0.94</u>	0.34	0.52	<u>0.91</u>	0.36	<u>0.95</u>	<u>0.92</u>	1.00							
Mo	0.81	0.25	0.27	0.81	0.43	0.79	0.80	0.76	1.00						
Na	0.41	-0.06	0.74	0.39	<u>0.90</u>	0.39	0.49	0.41	0.38	1.00					
Sb	0.22	0.28	0.24	0.30	-0.34	0.27	0.23	0.36	0.03	-0.25	1.00				
Se	0.64	0.45	0.38	0.76	0.11	0.65	0.72	0.68	0.58	0.22	0.51	1.00			
V	0.35	0.13	0.32	0.32	-0.35	0.39	0.28	0.35	0.01	-0.14	0.58	0.27	1.00		
W	0.16	0.16	0.30	0.27	0.42	0.14	0.22	0.16	0.22	0.34	0.26	0.35	-0.11	1.00	
Zn	0.40	0.31	0.34	0.51	-0.23	0.44	0.44	0.50	0.21	-0.14	0.84	0.74	0.60	0.24	1.00

2.4 発生源寄与率の推定

各種の発生源について指標元素を定め、大気中浮遊粒子の中にそれらの元素がどのような割合で含まれているかによって、各発生源の寄与率を推定する方法を化学質量平衡法（Chemical Mass Balance、CMB法）と呼んでいる⁷⁾。ここでは、種々の発生源の指標元素としてAl（土壌、6.7%含有）、Na（海塩、30%含有）、K（廃棄物焼却、20%含有）、Mn（鉄鋼工業、2.2%含有）、V（重油燃焼、0.92%含有）、炭素（自動車排ガス、71%含有、炭素の含有量はフィルター

の色差測定による簡易法によった)を用いて、発生源の寄与率の推定を試みた。その結果、2002年4月の黄砂時期には土壌粒子の寄与が約 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と非常に大きく、2003年5月のNa濃度が高い時には海塩粒子の寄与が約 $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と土壌粒子の寄与よりも大きくなっていった。また、2003年6月のV濃度が高い時には重油燃焼の寄与が約 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度までになっていた。全期間の平均としては、土壌粒子が約 $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、海塩粒子及び自動車排ガスがそれぞれ約 $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であり、廃棄物焼却、鉄鋼工業、重油燃焼の寄与についてはおおむね $0.1 \sim 0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であった。

3. まとめ

本調査によって庄内地域の大気中元素について、つぎのことが明らかになった。

- 1) 多くの元素は全国的なレベルと比べて低いが、海塩や土壌などの自然発生源から生成すると思われる元素では高い濃度を示すものがあった。
- 2) 自然発生源によると考えられる元素は粗大粒子に多く、人為的発生源によると考えられる元素は微小粒子に多く存在していた。
- 3) 経時変化及び相関係数の検討から、土壌及び海塩を発生源に持つと考えられる元素群はそれぞれ類似の挙動を示すが、人為的な発生源を持つと考えられる元素については一様の挙動を示さず、発生源の多様性を示唆するものと考えられた。
- 4) 人為的な発生源を持つと考えられるWについては全国平均と比較しても濃度が高く、風向などから付近の工場群の影響などが考えられ、今後の検討が必要である。

引用文献

- 1) Devra Davis、和波雅子訳、煙が水のように流れるとき、ソニーマガジズ、p67-100(2003)

- 2) 横山栄二、内山巖雄編、入門 大気中微小粒子の環境・健康影響、(財)日本環境衛生センター、p64-68(2000)
- 3) 大歳恒彦、庄内地域における大気中浮遊粒子及び降水の現況—東北公益文科大学における2002年調査結果—、東北公益文科大学総合研究論集第5号、p15-23(2003)
- 4) (財)日本環境衛生センター、平成8年度環境庁委託国設大気測定網(NASN)浮遊粉じん及び浮遊粒子状物質分析結果報告書(1997)
- 5) 田中茂 他、黄砂現象によるアジア大陸からの土壌粒子の移動とわが国に及ぼす影響(NASNデータによる考察)、大気汚染学会誌、18、p263-270(1983)
- 6) 気象庁ホームページ (<http://www.data.kishou.go.jp/>)、酒田測候所の観測データ
- 7) 岡本眞一、大気環境予測講義、p305-321、ぎょうせい(2001)