

8. 日本における大気中粒子状有害物質の挙動

太田 幸雄^{1*}・石田 晃祥²・村尾 直人¹・山形 定¹

¹北海道大学大学院工学研究科（〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目）

²札幌市役所（〒060-8611 札幌市中央区北1条西2丁目）

* E-mail: ohta@eng.hokudai.ac.jp

国設大気測定網(NASN)における 1975 年から 1996 年までの大気浮遊粒子状物質(SPM)中の金属成分の測定結果の解析を行い、以下の 3 点を明らかにした。(1)SPM 濃度の経年変動について解析したところ、札幌および仙台では土壌由来のアルミニウムやカルシウムの濃度が大きく減少していた。これはかつて社会問題となったスパイクタイヤ粉塵の減少によるものとおもわれる。一方その他の都市では SPM 濃度はほぼ一定の値で推移していた。(2)各金属成分について濃縮係数を用いて人為起源の微粒子成分を特定した。1982 年から 1996 年の期間に、多くの観測地点において亜鉛、ヒ素、セレン、鉛、アンチモン、カドミウムの 6 成分が人為起源成分として特定された。すなわち日本においてこれらの 6 成分は人為起源の微粒子であり、かつ日本国内で広域に分布していることが分かった。(3) 1982 年から 1996 年の期間の SPM 中のクロム、ニッケル、ヒ素、カドミウム、鉛の 5 成分について、吸入暴露に伴う発ガンリスク評価を行なった。その結果、ヒ素とクロムについて、発ガンリスク値が国の目標値である 10^{-5} と同程度の値となった。

Key Words : *suspended particulate matter (SPM), hazardous particles, variation of particle concentration, Japanese area, inhalation cancer risk*

1. 初めに

大気中には様々な有害物質が存在する。本論文では、我が国の大気中の浮遊粒子状物質(SPM)および SPM 中の金属成分の挙動と有害性を明らかにすることを研究の目的とした。環境省が我が国の大気環境を明らかにすることを目的として 1975 年から 1996 年まで行った国設大気測定網(NASN)における測定結果の中から、SPM の濃度および各化学成分濃度の測定結果を資料として、解析を行なった。大気中の SPM 濃度の経年変動や広域分布を明らかにし、また発ガン性が指摘されている成分について、その吸入暴露に伴う発ガンリスクを評価した。なお我が国では、大気中の浮遊微粒子(大気エアロゾル)のうち、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下のものを、浮遊粒子状物質(SPM)と定義している。

2. 解析方法

今回用いた資料は、NASN により測定された SPM 中の金属成分の分析値であり、その捕集・分析方法は以下の通りである。毎月の 1 日の午前 10 時から 26 日の午前 10

時まで、ニトロセルロース製メンブランフィルター(Toyo-A300A110C)を用いて、S2 型サイクロン式分粒装置を装着したローボリウムエアサンプラーにより、SPM を 25 日間連続で捕集した。捕集した試料を放射化分析法(Cd, Ni, Pb については蛍光 X 線分析法)により分析した。測定項目は、SPM, Ag, Al, As, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hf, K, La, Lu, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sm, Th, Ti, V, W, Zn, の全 32 項目である。また、測定地点は、札幌、野幌、仙台、のの岳、新潟、東京、川崎、名古屋、京都八幡、大阪、尼崎、倉敷、松江、宇部、筑後小郡、大牟田の 16 地点である。各測定地点を図 1 に示す。

測定値の解析(整理)方法は、各都市、各成分の測定結果について年平均をとり、それをグラフ化した。その際に、検出限界以下であった数値は 0 とした。また、ある成分について、平均値に対してその値より大きい値であるにもかかわらず、不確定値として表示されている値(例えば平均値 300 ng/m^3 に対し $\leq 500\text{ ng/m}^3$ と表示されている場合)については、除外した。

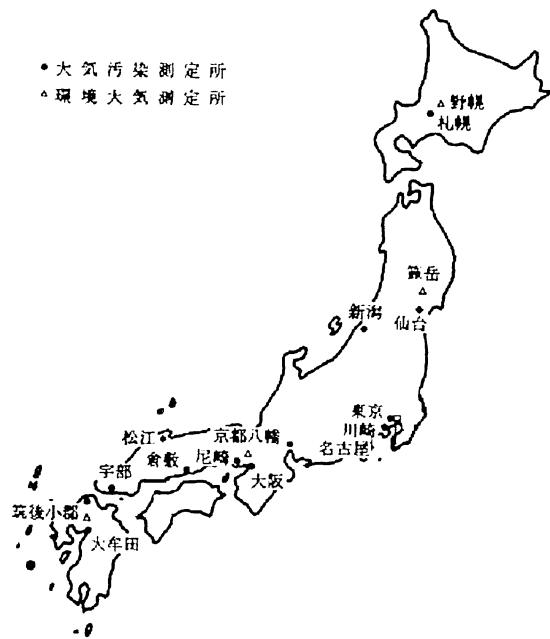


図 1. 大気中の粒子状物質 (SPM) の測定地点

3. 各都市における SPM 濃度の経年変動

各都市の SPM 濃度の経年変動を以下に示す。図 2 は札幌と仙台における SPM 濃度の季節変動、図 3 は東京、川崎、名古屋、大阪、尼崎、大牟田などの大都市の SPM 濃度の季節変動について示したものである。なお、図 4 は札幌と仙台における SPM 中の Al と Ca 濃度の季節変動を示す。

図 2 より、札幌と仙台ではどちらも測定開始年の 1975 年から 1996 年にかけて、その濃度が $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ まで大きく減少している。また、図 4 より札幌と仙台におけるアルミニウムとカルシウムの経年変動を見てみると、アルミニウムについて札幌では $1200\text{ng}/\text{m}^3$ から $200 \text{ng}/\text{m}^3$ に、仙台では $1000 \text{ng}/\text{m}^3$ から $200 \text{ng}/\text{m}^3$ に減少し、カルシウムについても札幌では $1000\text{ng}/\text{m}^3$ から $200 \text{ng}/\text{m}^3$ に、仙台では $800 \text{ng}/\text{m}^3$ から $200 \text{ng}/\text{m}^3$ に減少している。Al および Ca は土壌由来の成分であり、これらが SPM 濃度と同じ変動を示して大きく減少していることから、札幌および仙台的 SPM 濃度の大きな減少は、スパイクタイヤの規制により自動車粉塵の発生量が減少したことによると考えられる。

一方、人口密集地域や工業都市である東京、川崎、名古屋、大阪、尼崎、大牟田の SPM 濃度は、1981 年以降、 $30\sim 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、それほど大きく変動してはいない。

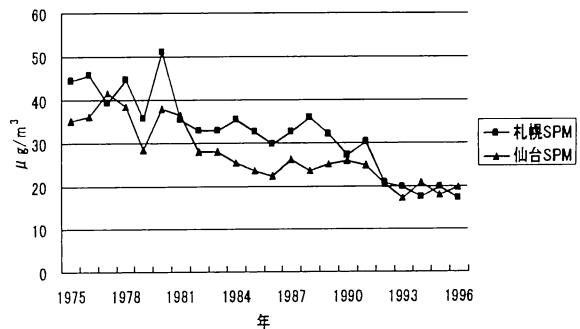


図 2. 札幌および仙台的 SPM 濃度の経年変動

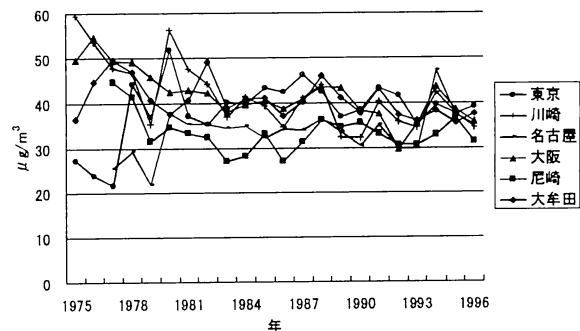


図 3. 大都市の SPM 濃度の経年変動

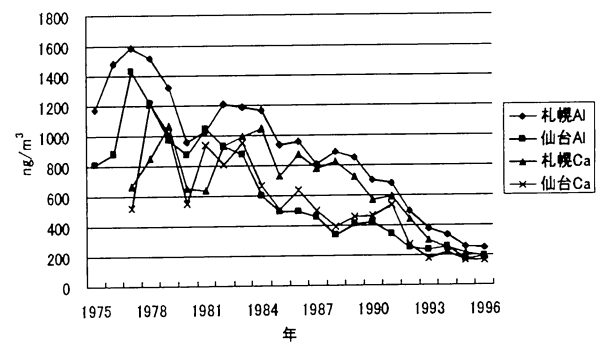


図 4. 札幌および仙台的 Al、Ca 濃度の経年変動

4. 各排出源の指標元素の濃度の経年変動

大気中の浮遊微粒子 (大気エアロゾル) は、自然現象およびさまざまな人間活動により大気中に排出されている。その中で特定の自然現象あるいは人間活動によって多量にあるいは特徴的に排出される元素を、指標元素と呼ぶ。特に人間活動により排出される指標成分として、以下のようなものがある。

①原油・重油燃焼（指標元素：V, Ni）

バナジウムとニッケルは、主に原油・重油の燃焼により特異的に排出される成分であるので、原油・重油燃焼の指標元素として用いられる。

②石炭燃焼（指標元素：As, Se, I）

ヒ素とセレンおよびヨウ素は主に石炭の燃焼により排出されるので、石炭燃焼の指標元素として用いられる。

③廃棄物燃焼（指標元素：K, Pb, Sb, Zn, Cd）

カリウム、鉛、アンチモン、亜鉛、カドミウムは、廃棄物の燃焼により特異的にまた多量に発生するので、廃棄物燃焼の指標元素として用いられる。

④鉄鋼工業（指標元素：Mn, Cr, Zn, Fe）

鉄鋼工業により、特にマンガン、クロム、亜鉛、鉄が排出されることから、これらが鉄鋼工業の指標元素として用いられる。

これらの中のいくつかの指標元素について、その濃度とSPM中に占める割合(ppm)の経年変動を以下に示す。

(1) バナジウムおよびニッケル

図5～7に、各測定地点でのバナジウム(V)およびニッケル(Ni)の大気中濃度、およびSPM中に占めるバナジウムの割合の経年変動を示す。

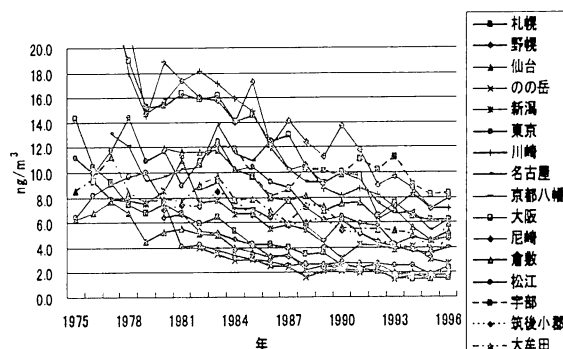


図5. バナジウム濃度の経年変動

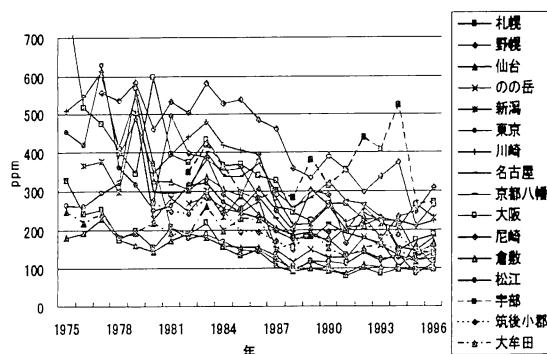


図6. SPMに占めるバナジウムの割合

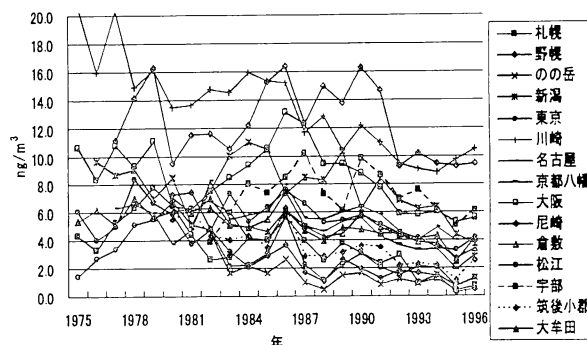


図7. ニッケル濃度の経年変動

これらの図から、川崎、尼崎、大阪、宇部といった石油化学工業が盛んな地域で、やはりVおよびNi濃度が高いことがわかる。なお、Vは、濃度およびSPMに占める割合のいずれも1980年代から1996年に向かって値が減少してきているが、Niについては、濃度もSPMに占める割合も、それほど大きく減少してはいない。

(2) ヒ素

ヒ素(As)の大気中濃度の経年変動を図8に示す。ヒ素は大阪、倉敷、大牟田で濃度が高い。なお、セレンについても大阪、尼崎、川崎で濃度が高い。このことから、これらの大都市域において、石炭燃焼に由来する粒子状物質が大量に排出されていることがわかる。

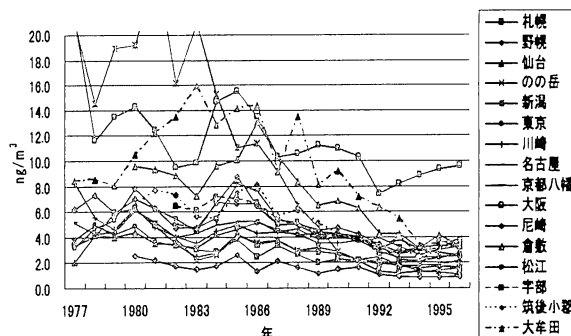


図8. ヒ素濃度の経年変動

(3) カドミウムと鉛

図9、10にカドミウム(Cd)と鉛(Pb)の大気中濃度の経年変動を示す。カドミウム、鉛のいずれも1970年代から1980年前半までに濃度が大きく低下し、1984年以降はある程度の濃度で推移している。1984年以降で見ると、カドミウムは川崎、大阪などの工業地帯での濃度が高く、鉛は、川崎、尼崎、大牟田などの工業地域、および東京、大阪などの大都市で濃度が高い。

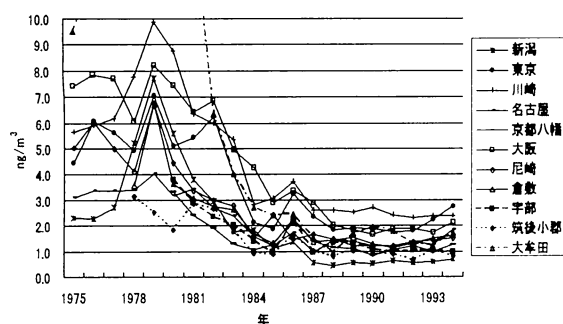


図9. カドミウム濃度の経年変動

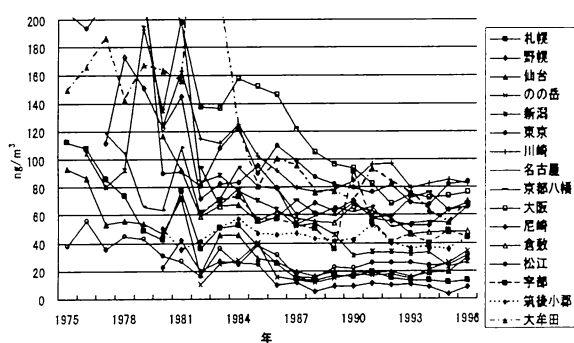


図10. 鉛濃度の経年変動

(4) クロム

図11にクロムの大気中濃度の経年変化を示す。1980～1996年まで、非常に大きな変動は見られない。川崎、尼崎、大阪、宇部などの工業都市において、高濃度を示している。

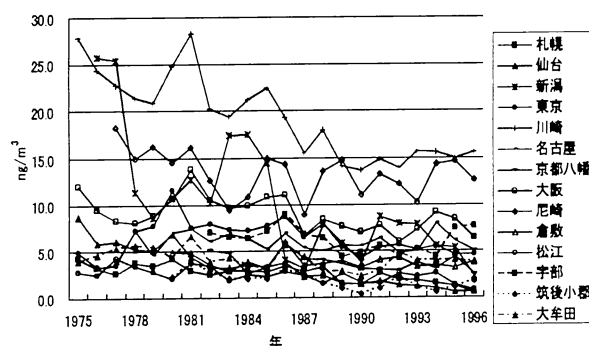


図11. クロム濃度の経年変動

5. 濃縮係数を用いた人為起源金属成分の特定

5.1 濃縮係数

人為起源の金属成分を特定するための指標として、濃縮係数 E を用いた。濃縮係数 E は以下の式によって表される。

$$E = \frac{(x_i / x_{Al})_{\text{エアロゾル}}}{(x_i / x_{Al})_{\text{地殻}}}$$

式の右辺の分母は地殻中の成分 i とアルミニウムの存在割合の比であり、分子は大気エアロゾル中の成分 i の濃度とアルミニウムの濃度の比である。日本における地殻中のアルミニウムの存在割合は、太田らの研究と海外での研究による文献値から 80,000 ppm (8%) とした。他の成分の地殻中の濃度については、日本における値がないことから、Bowen の値を用いた。またエアロゾル中の成分割合については、NASN で観測された各都市におけるアルミニウムの濃度と成分 i の濃度を用いた。

濃縮係数 E は、地殻の主要構成元素であるアルミニウム、カルシウム、チタンでは、1 から 10 の値をとる。一方、ヒ素、カドミウム、鉛、アンチモン、セレン、バナジウム、亜鉛といった燃焼などの人間活動により排出されると考えられる元素では、 E の値は $10^2 \sim 10^3$ 程度の値となる。本研究では E の値が 10^2 以上のものを人為起源の金属成分エアロゾルと考えた。

5.2 各都市の濃縮係数の結果と考察

全ての観測地点で観測が行われるようになった 1982 年から 1996 年までの期間における各都市の濃縮係数の算出結果のうち、札幌、東京、尼崎の結果を以下に示す。対象とした成分元素は、地殻の主要構成元素であるカルシウム、チタン、鉄と、多くの都市で測定値が得られておりかつこれまでに人為起源成分とされているコバルト、クロム、マンガン、亜鉛、バナジウム、ヒ素、セレン、鉛、アンチモン、カドミウム、ニッケルである。

(1) 札幌

図12に札幌における濃縮係数の経年変動を示す。各成分とも一定の範囲内で濃縮係数が推移していることから、1982年から1996年にかけて新たな人為起源エアロゾルの発生はないものと思われる。本研究では E の値が 10^2 以上のものを人為起源とみなしているが、図より近年では亜鉛、鉛、アンチモンがこの値を超えており、人為起源成分と考えられる。

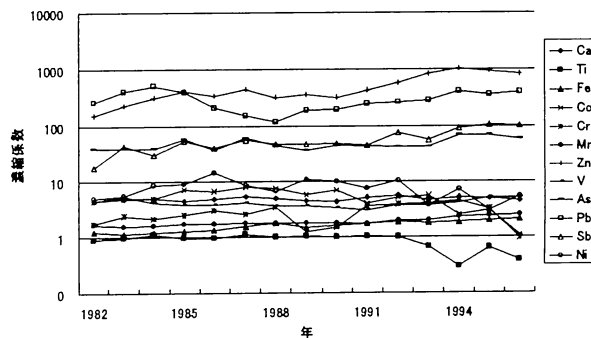


図12. 札幌の濃縮係数

(2) 東京

図 13 に東京における濃縮係数の経年変動を示す。各成分とも一定の範囲以内で濃縮係数が推移している。近年では亜鉛、ヒ素、セレン、鉛、アンチモン、カドミウムについて、 E の値が 10^2 以上となった。またニッケルの値も 10^2 に近い値になっている。

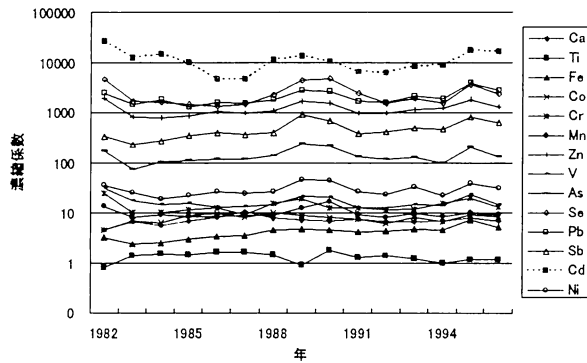


図 13. 東京の濃縮係数

(3) 尼崎

図 14 に尼崎における濃縮係数の経年変動を示す。各成分とも一定の範囲内で濃縮係数が推移している。近年では亜鉛、ヒ素、セレン、鉛、アンチモン、カドミウムについて、 E の値が 10^2 以上となった。

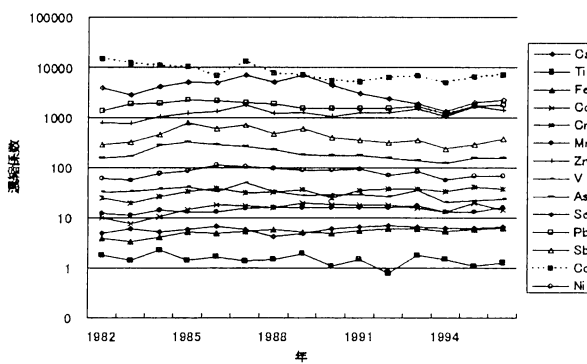


図 14. 尼崎の濃縮係数

5. 3 濃縮係数のまとめ

濃縮係数 E の値が 10^2 以上となった成分は、札幌では亜鉛、鉛、アンチモンであり、札幌を除く各都市では亜鉛、ヒ素、セレン、鉛、アンチモン、カドミウムの 6 成分であった。(ただし、カドミウムの濃度は札幌、野幌、仙台、のの岳、松江において、不確定値が多く削除している。同じ理由でセレンも新潟の測定値を削除した。また、亜鉛についても大牟田の濃度測定値が欠損している。) このことから、日本の大気中に存在する SPM の成分の中で、亜鉛、ヒ素、セレン、鉛、アンチモン、カド

ミウムの 6 成分は人為起源成分であると考えられる。また札幌を除く他の観測地点において一様に、亜鉛、ヒ素、セレン、鉛、アンチモン、カドミウムの 6 成分が抽出されたことは、これらの成分が日本全体に広域に分布していることを示している。また多くの都市において、ヒ素とアンチモン、亜鉛と鉛が、似通った濃縮係数の経年変動を示していた。

6. SPM 中の金属成分の発ガンリスクの評価

クロムやニッケル及び人為起源由来の成分と特定されたヒ素とカドミウム、鉛は IARC (International Agency for Research on Cancer) の発ガン性評価において「ヒトに対して発ガン性がある」もしくは「ヒトに対しておそらく発ガン性がある」と評価された項目である。そこで本研究では次にこれら 5 成分の吸入暴露に伴う発ガンリスクについて評価した。

6.1 SPM 中の金属成分の発ガンリスク

本研究では、発ガンの生涯個人リスクについて、朝倉らが電力中央研究所報告の中で示した以下の式により計算した。

生涯個人リスク

$$= \text{最大着地濃度} \times \text{吸入暴露係数} \times \text{ユニットリスク}$$

最大着地濃度については、測定された各成分の濃度をそのまま用いた。また一般に化学物質に関する暴露評価では、評価対象地域の最大着地濃度出現地点における最大個人暴露量が計算されるが、今回は EPRI (Electric Power Research Institute) が定義した、屋内における濃度低減効果や、個人が屋内・屋外で過ごす生活時間等を考慮した合理的個人暴露量を用いて、吸入暴露係数を求めた。それによると生涯吸入暴露係数は、屋外労働者で 0.773、屋内労働者で 0.727、無業者で 0.726 となっている。本研究では、一般に我が国では屋外労働者に比べ圧倒的に屋内労働者が多いことから、吸入暴露係数として 0.73 を採用した。ユニットリスクについては、成分ごとに公表されているユニットリスク値を用いた。

なお日本においては、1996 年の中央環境審議会において、発ガン性物質に対する生涯個人リスクレベルの目標値として、 10^{-5} を当面の目標値とすることが答申されている。

6.2 SPM 金属成分の発ガン性

各成分の吸入暴露に伴う発ガンリスク値を以下に示す。

(1) クロム(Cr)

六価クロムは IARC の発ガン性評価で「ヒトに対して発ガン性がある」と評価されている。エンドポイントは肺癌である。全クロムに対する六価クロムの大気中の存在割合は過去の研究から 4% とし、ユニットリスクに関しては OEHHA (Office of Environmental Health Hazard

Assessment) が公表している値 $1.5 \times 10^{-1} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ の 1/25 の値を用いた。

その結果を表 1 に示す。各都市とも国の目標値に近い値となっており、継続的な測定と対策が必要である。

表 1 クロムの生涯個人リスク値 [単位は $\times 10^{-5}$]

	札幌	野幌	仙台	のの岳	新潟	東京	川崎	名古屋
1982	1.1	n.d.	1.4	n.d.	4.4	3.5	8.9	2.6
1990	0.6	n.d.	0.6	n.d.	1.6	1.9	6.0	2.4
1996	0.2	n.d.	0.2	n.d.	1.0	2.0	6.8	2.2
	京都八幡	大阪	尼崎	倉敷	松江	宇部	筑後小郡	大牟田
1982	2.2	4.6	5.5	1.5	1.5	3.1	1.3	1.7
1990	1.3	3.1	4.8	1.4	0.7	2.1	0.2	1.0
1996	1.1	2.8	5.5	1.6	0.3	3.4	0.7	1.6

(2) ニッケル(Ni)

ニッケルは大気中では様々な化学種として存在している。個々の化学種に対するユニットリスクも公表されているが、大気中の存在割合のデータが得られていないので、本研究では WHO (国際保健機関) が公表している全ニッケルに対するユニットリスク $3.8 \times 10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ を用いた。エンドポイントは肺ガンと鼻腔ガンである。

算出の結果、全ての都市において $0 \sim 0.3 \times 10^{-5}$ 程度であり、ほぼ国の目標値を下回っていることがわかった。

(3) ヒ素(As)

ヒ素は IARC の発ガン性評価で「ヒトに対して発ガン性がある」と評価されている。エンドポイントは肺ガンである。ユニットリスクに関しては IRIS (Integrated Risk Information System) が公表している値 $4.3 \times 10^3 (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ を用いた。

その結果を表 2 に示す。各都市とも国の目標値に近い値となっており、継続的な測定と対策が必要である。

表 2 ヒ素の生涯個人リスク値 [単位は $\times 10^{-5}$]

	札幌	野幌	仙台	のの岳	新潟	東京	川崎	名古屋
1982	1.1	0.5	1.1	1.2	5.1	1.0	1.3	1.3
1990	0.7	0.5	0.8	0.9	0.9	1.3	1.1	1.2
1996	0.3	0.3	0.5	0.7	0.5	0.8	0.8	1.2
	京都八幡	大阪	尼崎	倉敷	松江	宇部	筑後小郡	大牟田
1982	1.6	3.0	1.5	2.8	1.7	2.0	2.3	4.2
1990	1.3	3.5	1.5	2.1	1.3	1.3	1.3	2.9
1996	1.0	3.0	1.0	1.0	0.8	1.0	1.2	1.2

(4) カドミウム(Cd)

カドミウムは IARC の発ガン性評価で「ヒトに対して発ガン性がある」と評価されている。エンドポイントは肺ガンである。ユニットリスクに関しては OEHHA が公表している値 $4.2 \times 10^{-3} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ を用いた。

算定の結果を表 3 に示す。1996 年時点では全ての都市において 0.8×10^{-5} 以下であり、国の目標値を下回っている。

表 3 カドミウムの生涯個人リスク値 [単位は $\times 10^{-5}$]

	札幌	野幌	仙台	のの岳	新潟	東京	川崎	名古屋
1982	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.7	1.6	2.7	1.0
1990	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.1	0.6	0.8	0.4
1996	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.2	0.8	0.7	0.6
	京都八幡	大阪	尼崎	倉敷	松江	宇部	筑後小郡	大牟田
1982	1.0	2.3	1.4	1.1	n.d.	1.2	0.6	6.6
1990	0.3	0.6	0.4	0.4	n.d.	0.4	0.2	0.3
1996	0.4	0.7	0.5	0.5	n.d.	0.3	0.2	0.5

(5) 鉛(Pb)

鉛は大気中で様々な化学種として存在している。鉛とその化合物は IARC の発ガン性評価で「ヒトに対しておそらく発ガン性がある」と評価されている。エンドポイントは腎臓ガンである。本研究では測定された大気中の鉛濃度を、鉛および鉛の化合物に由来する全ての鉛の濃度として、発ガンリスクを評価した。ユニットリスクに関しては OEHHA が公表している値 $1.2 \times 10^5 (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ を用いた。

算定の結果、1996 年時点では全ての都市において 0.1×10^{-5} 以下であり、国の目標値より低いリスク値であることがわかった。

6. 3 発ガンリスク評価のまとめ

国設大気測定網(NASN)における 1982 年から 1996 年の期間の大気中の浮遊粒子状物質の測定結果を基に、クロム、ニッケル、ヒ素、カドミウム、鉛の 5 成分について、吸入暴露に伴う発ガンリスク評価を行なった。その結果、ヒ素とクロムについて、発ガンリスク値が、国の目標値である 10^{-5} と同程度の値となり、今後とも監視と低減対策が必要な成分であることが明らかとなった。