

機関番号：87107  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22510024  
 研究課題名（和文） 広域オキシダント汚染における同位体化学を用いた発生源別寄与解析  
 研究課題名（英文） Analysis of contribution of oxidants from various sources to the wide area air pollution by isotope chemistry  
 研究代表者 榑崎 幸範（NARAZAKI YUKINORI）  
 福岡県保健環境研究所・その他部局等・研究員  
 研究者番号：00446866

研究成果の概要（和文）：北部九州の広域で観測される大気汚染について 2010 年～2012 年の春期を中心に同位体化学を含む環境動態解析及び健康影響評価を実施した。西日本では大気環境が悪化し、春先から梅雨にかけて都市部以外でも空がかすむ現象が頻発した。汚染大気中には化学物質の他、黄砂や花粉が観察された。これらの複合大気汚染が原因で鼻炎の悪化、アレルギー疾患、呼吸器疾患等の増加が懸念された。なかでも、2010 年 5 月 20～21 日には越境大気汚染物質によると思われる濃い霧に包まれ、視程が悪く鉄道や航空機等の交通機関に支障をきたした。この間、黒色炭素、硫酸塩、鉛、オゾン及びベンゼン等の人為起源成分が高濃度で検出された。この濃霧は 1945 年のロサンゼルスと同様なメカニズムで発生していたことを突き止めた。また、同時に大気汚染物質に曝された黒い黄砂の存在を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Air pollution which observed in spring of 2010-2012 in the northern Kyushu was studied, focusing on its environmental dynamics and adverse health effects on humans. Atmospheric environment in the western Japan was found to be worsening, so that recently a haze was pretty often observed over not only cities but also other places from early spring to rainy season. Air pollutants contained are some chemicals, yellow-sand and pollens. The combined effect of those compounds was feared to increase rhinitis patients, allergic and respiratory diseases. Above all on May 20 and 21 in 2010, the northern Kyushu was covered with a dense fog which was assumed to be carried from the Asian Continent. This fog brought about traffic turmoil in trains and flights due to the poor visibility. The anthropogenic components such as black carbon, sulfate, lead, ozone and benzene were detected on this period. The similar smog was observed in Los Angeles in 1945. We also identified for the first time that black-colored yellow-sand which had previously been exposed to air pollutants.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012 年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：環境計測，大気汚染，同位体分析，オキシダント

## 1. 研究開始当初の背景

近年、東アジアにおける地上付近のオゾン濃度の上昇は著しく、原因物質のNO<sub>x</sub>やVOCsの排出量も急増してきている。さらに、化学輸送モデルや気象予測モデルを用いた数値シミュレーションでも今後のさらなるオゾン濃度上昇が懸念されている。わが国はアジア大陸の東端に位置し、東アジアにおける大気汚染の影響を直接的に受けており、汚染物質とりわけオゾンの移流・拡散挙動の究明は、緊急かつ重要な課題となっている。

## 2. 研究の目的

西日本でオキシダント発生等、大気汚染物質の輸送が確認されるここ数年、福岡を含む日本海沿岸の地域では黄砂や煙霧等による視界の悪化頻度が増加傾向にある。なかでも2010年5月20日早朝から21日にかけて、北部九州では越境大気汚染物質によると思われる濃い霧に包まれ視程が悪く、鉄道や航空機等の交通機関に支障をきたした。

本研究は、その間の大気汚染物質濃度及び支配的であった気象条件と重なり合った有害化学種の移流現象及び発生要因等から、個々の汚染因子を確定する。そして、それらの毒性を総体的に評価することを目的に、環境変異原物質あるいは有害化学物質等による大気汚染度を評価するものである。また、併せて大気汚染物質中の有芽胞細菌及び真菌を調査し、健康への影響について考察した。

## 3. 研究の方法

### (1) 大気浮遊粉じんの採取と観察

粒子状の大気汚染物質は、福岡県太宰府市にある保健環境研究所屋上で、10000/分の流速ではぼ24時間ずつハイボリウムエアサンプラを用いて石英繊維ろ紙上に吸引捕集した。捕集された粉じん濃度は重量法で求めた。

大気観測データは、環境省大気汚染物質広域監視システムで公開され手いる大気汚染物質の1時間平均濃度を参照した。これに加えて、

東アジア酸性雨モニタリングネットワーク測定局における大気汚染濃度データも使用した。粒子像の撮影は走査型電子顕微鏡を用いた。

### (2) 大気汚染物質の測定

太宰府市において測定されたオゾン、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>及びSPMは福岡県大気常時監視の測定値を用いた。硫酸塩濃度はサーモサイエンティフィック社製硫酸塩粒子濃度計で連続測定した。地上気象観測データは気象庁の地域気象観測システムの1時間値を使用した。地上天気図は、気象庁天気図より取得した。

水溶性無機イオン成分は試料を純水で超音波抽出を行い、イオンクロマトグラフで分析した。元素分析、揮発性有機化合物(VOCs)及び多環芳香族炭化水素(PAHs)の分析は有害大気汚染物質測定方法マニュアルに準じて行った。ダイオキシン類の分析は環境省の大気中ダイオキシン類の測定マニュアルに準じて行った。

変異原性試験はAmesらの方法により、薬物代謝酵素の添加及び無添加の両条件で行った。後方流跡線解析は米国海洋大気庁のHYSPLIT MODELを使用した。鉱物粒子及び人為起源粒子の時間・高度断面図は長崎県に設置されているライダー観測を参照した。

有芽胞細菌試験は、A, B, E, F型ボツリヌス毒素及び破傷風毒素産生遺伝子の検索を行った。真菌試験は、培養法及び遺伝子検査法により行った。菌種同定は形態学的所見とPCR産物の塩基配列から決定した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 大気の状態

大気の状態を地上天気図、後方流跡線解析及びライダー観測から概観した。

##### ① 気象概況

5月19日は、華南から九州にのびる前線に向かって南から暖かく湿った空気が流れ込んだため雨となりやすく、未明から朝にかけては連続的な降水(0.5mm~5.5mm)を有し、日降水量は16mmを観測した。

5月20日は、はじめ華南から関東南岸にのびる前線の影響をうけ曇りや雨となるが、次第に東シナ海の高気圧に覆われ夕方頃から晴れた(図1)。最低気温は17.8℃、最高気温は24.8℃。また、9時の福岡高層観測では、890hPa付近を逆転層の底部とする沈降性逆転が観測された。湿った空気と寒気の影響で霧が終日晴れず、5月21日朝方まで続いた。

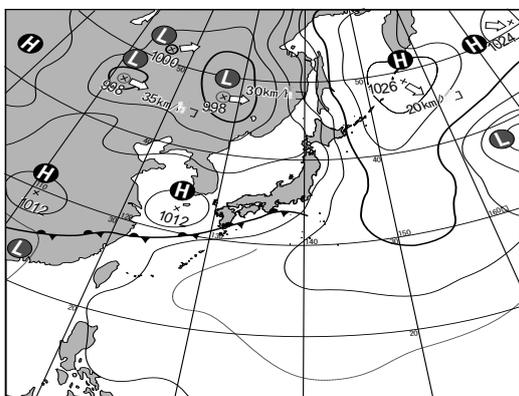


図1 地上天気図  
(2010年5月20日9:00)

##### ② 後方流跡線解析

太宰府市に到達した5月20日の気塊は後方流跡線解析から大陸起源であり、3日前には蘭州上空にあった。その後、華北平原及び黄海を東進、済州島を経由し1000m以下の低空を通過して九州に到達した。5月21日の流跡線は北寄りに進路を変え、3日前はバイカル

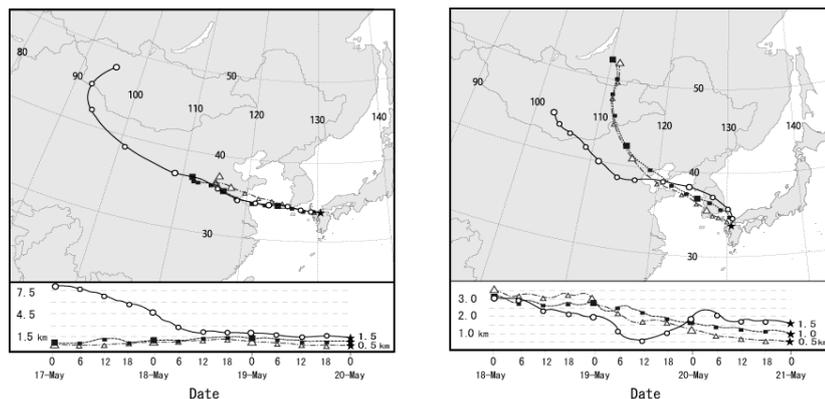


図2 太宰府におけるHYSPLIT MODELを用いた後方流跡線解析  
(左図:5月20日,右図:5月21日)

湖西岸にあった。その後、ゴビ砂漠から北京上空を通過し、朝鮮半島を南下して太宰府市に達した(図2)。

##### ③ ライダー観測

太宰府市から南西に85km離れた長崎県で得られたライダー観測による短波長(532nm)の光散乱強度画像では5月20日~5月21日にかけてエアロゾルが持続的に浮遊しているのが確認できる(次頁-図3上段)。

二次生成物のオゾン及び硫酸塩を高濃度で観測した5月20日には偏光解消度の鉛直空間断面図から、地表~1kmの大気混合層で人為起源粒子と思われる球形粒子の増加が長時間続いているのが認められる。また、上空には黄砂と思われる非球形粒子の降下が見られ、5月21日には地表面付近に到達した(図3中段)。

長波長(1064nm)と短波長(532nm)の2波長散乱強度比画像では、両者の強度比が比較的大きいことから、膨潤した霧の粒子と思われる粒径の大きな粒子の存在が推定された(図3下段)。

##### (2) 大気汚染物質

無機及び有機の大気汚染物質濃度について考察すると伴に大気汚染物質の霧への捕集メカニズムとヒトへの健康影響を評価した。

##### ① 大気汚染物質濃度

大気汚染物質のうちガス状物質のSO<sub>2</sub>濃度は12ppb以下、NO<sub>2</sub>濃度は41ppb以下であり、顕著な増加は見られなかった。一方、オゾン濃度は60ppbを超え、SPM濃度も日平均値が100μg/m<sup>3</sup>を超える状況は、国内要因による大

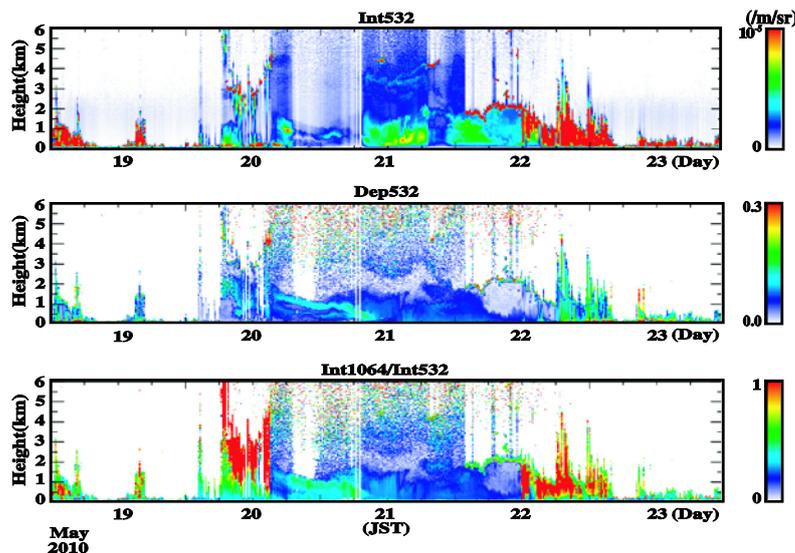


図3 長崎におけるライダー観測プロフィール

気汚染とは考えられない濃度であった。さらに硫酸塩は  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を超える非常に高い濃度であった。

車や工場の排ガス等化石燃料の燃焼によって排出された  $\text{SO}_2$  は大気中で酸化され硫酸となる。さらに大気中に豊富に存在するアンモニアガスと結合して硫酸アンモニウムの微小な粒子を生成して大気中に浮遊する。このような高い硫酸塩濃度時には大気が白っぽくなり視界が悪く SPM 濃度も高くなる。従って硫酸塩濃度は SPM 濃度と同期した挙動を示すことが多い。高濃度の硫酸塩が大陸由来と考えるならば同時に上昇したオゾン及び SPM も大陸からの移流による影響と云える。中国では一日中濃い大気汚染物質に覆われることがあり、福岡でもこれと同じ現象が起っていたことになる。

大気粒子状物質中には人為的汚染の指標元素であり、石炭燃焼等から放出される Pb の増加が認められた。翌日の大気中には、鋳物粒子の構成元素である Mg, Al, K, Fe 及び Ca が増加した。また、水抽出液中にも  $\text{Ca}^{2+}$  が検出された。さらに、電子顕微鏡では無数の角張った粒子の混入が多く認められ、黄砂の飛来が確認された。

硫酸塩は黄砂成分に先行して高くなり、黄砂成分は硫酸塩よりも遅行して出現した。これは大気輸送経路が西方から西北西への移動に伴い、中国大陸の東側沿岸にある工業

地帯の  $\text{NO}_x$  や  $\text{SO}_x$  を含む気塊が黄砂粒子を含む気団に押し出されるような形で輸送され一部は黄砂粒子と混じて日本へ飛来したのと考えられる。このように黄砂が飛来する前後での大気汚染物質濃度の増加現象が近年よく観察されるようになってきた。

VOCs も硫酸塩と同期して増加が認めら

れた。なかでも石油、石油化学及び鉄鋼産業等から排出されるベンゼンは環境基準の  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を超えた。ベンゼンは反応性が低く、長距離輸送されてくる可能性が高い有機性の化学物質である。PAHs 濃度は、30 年前に比べ 10 倍程度の減少であり、大気中濃度の低減が認められた。しかし、5 月 19~21 日の PAHs 濃度はその前後と比較すると明らかに数倍の高値を示した。濃霧時の PAHs 濃度にも大陸からの影響が示唆された。

塩素を含む物質の低燃焼過程で生成する極めて毒性の強いダイオキシンの濃度は環境基準以下であった。国内の濃度とも差がなく同族体分布にも特異的なパターンは確認されず、越境輸送起源による移流の根拠は認められなかった。

## ② 大気汚染物質の霧への捕集メカニズム

大気中の水滴は海洋や陸地から蒸発した水蒸気が上空で冷却されて液化したものであり、浮遊粒子を核として霧は成長することが多い。5 月 20 日の霧は低気圧や前線の通過で前日まで雨が降り湿潤状態となっていたところへ冷たい気団が進入することで発生した。この濃霧は北部九州の広い範囲を覆った。このような広域性は大陸からの直接的な影響を示す可能性が高いものである。冷涼な気候と霧の発生しやすい気象状況が重なり、これに東アジアで発生した黒色炭素や高濃

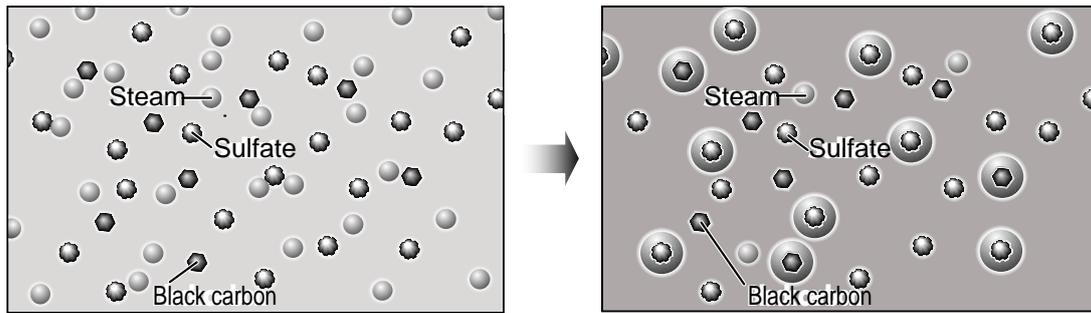


図4 大気汚染物質の霧への捕集メカニズム

度の  $SO_x$  が大気中で酸化されて硫酸ミストや粒子状の硫酸アンモニウムとなって移流してきた。これらを凝結核として表面に水蒸気が凝集し、粒子は成長して水滴に包まれて濃い霧になったと考えられる (図 4)。

霧は重力による沈着速度が小さいので一般に滞留時間が長い。しかし、濃い霧が丸一日以上大気中に滞留したのは、豊富な水蒸気の下、絶えず凝結核となる黒色炭素や硫酸アンモニウムが供給されたためである。

なかでも硫酸アンモニウムは潮解性を有し、相対湿度 80% になると潮解し液滴となる。相対湿度が 90% になると水蒸気を吸収して大きな粒子へと膨潤する。水蒸気を含んで大きくなった硫酸アンモニウムは水蒸気を凝集する確率が飛躍的に増大する。また、大気中に浮遊する硫酸アンモニウムの液滴は直接太陽光を散乱・吸収し、その強度を弱める。日射量が少なく、風力が弱いことも霧の長期滞留に作用し、水溶性の大気汚染物質が高濃度に観測されることにもなった。

### (3) 健康影響評価

ロンドンでは 18 世紀に各家庭から出る石炭暖房によるスモッグ (煤煙と硫黄酸化物) と濃霧によって約 4000 人が死亡する深刻な大気汚染が生じた。1945 年ロサンゼルスでは光化学オキシダントの発生下、霧状の硫酸塩によるスモッグが大気を覆い大きな社会問題になった。5 月 20 日～21 日の霧は低層の大気中で逆転層が発生し、風速が顕著に弱まったことから発生した。逆転層内に有害ガス成分や粒子状物質が滞留しており、ロンドンや

ロサンゼルスと同様な現象が発生していたことになる。

Ames らの *Salmonella typhimurium* 系は汚染大気中に存在する微量の変異原物質を検出可能な菌株である。*Salmonella typhimurium* 系で大気粒子状物質中の変異原活性が強くなかったことは生物への遺伝学的影響を及ぼす因子が少ないことを意味した。

中国の発生源上空で採取された黄砂には真菌や胞子が多く付着し、病原性の日和見細菌も検出されているが、今回の調査期間内での大気粒子状物質からは、ボツリヌス菌や破傷風菌の検出には至らなかったが、ボツリヌス B 型及び E 型毒素産生遺伝子が検出されており、遺伝子断片等の付着の可能性が窺えた。

一方、ヒトに病原性がある真菌は確認されなかった。汚染大気中には化学物質の他、黄砂や花粉も観察された。これらの混合大気汚染が原因で鼻炎等の悪化を招くことも考えられ、アレルギー疾患、呼吸器疾患及び死亡率の増加等の複合影響が懸念される。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

1. 檀崎幸範 (1/2), 福岡県下の水域堆積物中放射性核種の分布と特徴, RADIOISOTOPES, (2013) In press, 査読有
2. 檀崎幸範 (1/5), 福岡県における福島第一原子力発電所事故初期の放射線影響評価, RADIOISOTOPES, (2013) In press, 査読有
3. Hikaru Amano (1/6), External and internal radiation doses from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident received by residents of Chiba, Japan, Proceedings of the

International Symposium on Environmental monitoring and dose estimation of residents after accident of TEPCO's Fukushima Daiichi Nuclear Power Stations, (2012) , 査読有

4. Hikaru Amano(1/12), Radiation measurements in the Chiba Metropolitan Area and radiological aspects of fallout from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plants accident, Journal of Environmental Radioactivity, 42-52(2012) , 査読有
5. 檜崎幸範(1/8), 広域オキシダント汚染と成層圏起源オゾンの寄与解析, Proceedings of the Workshop on Environmental Radioactivity, 76-82 (2010), 査読有
6. Yukinori Narazaki(8/11), Anomalous radon concentration prior to an earthquake: A case study on the 1995 Kobe Earthquake, Japan Collected Papers(2010) , 査読有

[学会発表] (計 17 件)

1. 檜崎幸範, 福岡県下の水域堆積物中放射性核種の分布と特徴, 環境放射能調査研究成果発表会, 2010. 12. 2, 東京
2. 檜崎幸範, 福岡県における環境放射能調査, 環境放射能調査研究成果発表会, 2010. 12. 2, 東京
3. 山本重一, 九州北部における高濃度硫酸塩のリアルタイム観測結果による解析, 大気環境学会, 2010. 9. 8, 大阪
4. 山本重一, 粒子状硫酸塩および金属成分の越境汚染による九州地域への影響, 大気環境学会, 2010. 9. 8, 大阪
5. 濱村研吾, 英彦山ブナ林におけるオゾン濃度の測定, 大気環境学会, 2011. 1. 28, 福岡
6. 檜崎幸範, 東アジア起因の越境大気汚染物質と濃霧の発生, 第 52 回大気環境学会 (招待講演), 2011. 9. 14, 長崎
7. 檜崎幸範, 北部九州域の大気環境に拡がる広域汚染に関する研究, 第 52 回大気環境学会 (招待講演), 2011. 9. 15, 長崎
8. 檜崎幸範, 2010 年春季の太宰府市での黄砂飛来時の化学物質濃度の特徴, 第 52 回大気環境学会, 2011. 9. 14, 長崎
9. 檜崎幸範, 2010 年春季の太宰府市での煙霧発生時の化学物質濃度の特徴, 第 52 回大気環境学会, 2011. 9. 14, 長崎
10. 檜崎幸範, 2010 年春季の太宰府市での多環芳香族炭化水素類濃度の特徴, 第 52 回大気環境学会, 2011. 9. 14, 長崎
11. 山本重一, 福岡県における HVI-2.5 による PM2.5 成分分析結果について, 第 52 回大気環境学会, 2011. 9. 15, 長崎

12. 山本重一, 福岡県における硫酸塩とオキシダントの移流影響について, 第 52 回大気環境学会, 2011. 9. 15, 長崎
13. 檜崎幸範, 新しい放射性セシウム吸着材の開発及びその評価と利用に関する研究, 環境放射能調査研究成果発表会, 2012. 12. 2, 東京
14. 檜崎幸範, 福岡県における環境放射能調査, 環境放射能調査研究成果発表会, 2012. 12. 2, 東京
15. 山本重一, 2012年1月中旬に観測された PM2.5 高濃度イベントにおけるイオン成分の挙動, 大気環境学会, 2012. 9. 12, 神奈川
16. 山本重一, 夜間のオキシダント濃度変動による越境大気汚染の評価, 大気環境学会, 2012. 9. 13, 神奈川
17. 山本重一, 福岡における黄砂観測時の PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs の濃度上昇について, 大気環境学会, 2012. 9. 13, 神奈川

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

檜崎 幸範 (NARAZAKI YUKINORI)  
福岡県保健環境研究所・その他部局等  
・研究員  
研究者番号: 00446866

### (2) 研究分担者

田上 四郎 (TAGAMI SHIRO)  
福岡県保健環境研究所・その他部局等  
・研究員  
研究者番号: 80446856  
山本 重一 (YAMAMOTO SHIGEKAZU)  
福岡県保健環境研究所・その他部局等  
・研究員  
研究者番号: 60446862  
濱村 研吾 (HAMAMURA KENGO)  
福岡県保健環境研究所・その他部局等  
・研究員  
研究者番号: 00446874  
力 寿雄 (CHIKARA HISAO)  
福岡県保健環境研究所・その他部局等  
・研究員  
研究者番号: 40446860  
天野 光 (AMANO HIKARU)  
(財)日本分析センター・その他部局等  
・研究員  
研究者番号: 80354851

### (3) 連携研究者

石川 徹夫 (ISHIKAWA TETSUO)  
放射線医学総合研究所・その他部局等  
・研究員  
研究者番号: 10260233