

Ⅲ 調査・研究報告

大気汚染常時監視の測定結果について

清水 匠・江川 善則

1. 大気汚染常時監視体制の概要

本県における自動測定機による大気汚染常時監視は、昭和45年10月に秋田市茨島一丁目の秋田県公害技術センター（現、秋田県環境センター）に二酸化硫黄自動測定機を設置して測定を開始した。その後、測定局の拡充、再編を行い、平成元年度から現在の15測定局で大気汚染の常時監視を行っている。また、昭和48年度にはテレメータシステムを導入し、昭和63年度と平成11年度にテレメータシステムを更新して常時監視体制の充実を図っている。

大気汚染の常時監視は、平成17年3月末現在で県内8市町に一般環境大気測定局11局と自動車排出ガス測定局4局の計15測定局を設置し、全局をテレメータシステムによりリアルタイムで常時監視している。以下、平成16年度の測定結果を報告する。

2. 測定結果

2.1 一般環境大気測定局

2.1.1 二酸化硫黄

二酸化硫黄は、全ての測定局が有効測定局（年間測定時間が6,000時間以上の測定局）であった。各測定局における測定結果は、表1に示すとおりである。二酸化硫黄の年平均値は、0.000～0.002 ppmであった。環境基準の長期的評価では、日平均値の2%除外値が0.002～0.005 ppmと評価基準の0.04 ppmを下回り、日平均値が0.04 ppmを2日以上連続して超えておらず、また、短期的評価でも1時間値が環境基準である0.1 ppmと日平均値が環境基準である0.04 ppmを下回っており、全ての測定局で長期的評価及び短期的評価による環境基準を達成していた。

図1に主要測定局の年平均値の推移、図2に日平均値の2%除外値の推移、図3に月平均値の変化を示した。年平均値は横ばいで推移しており、日平均値の2%除外値についてもほぼ同様な傾向がみられた。月平均値については月別による大きな変化はみられなかった。

表1 二酸化硫黄測定結果

市町名	測定局	用途 地域	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	1時間値が0.1 ppmを超えた時 間数とその割 合		日平均値が 0.04ppmを超え た日数とその 割合		1時間 値の最 高値 (ppm)	日平均 値の2% 除外値 (ppm)	日平均値が0.04 ppmを超えた日が 2日以上連続した ことの有無 (有×・無○)	環境基準の長期的 評価による日平均値 が0.04ppmを超えた 日数(日)
						(時間)	(%)	(日)	(%)				
大館市	大館	住	360	8616	0.000	0	0	0	0	0.007	0.002	○	0
能代市	能代東	//	355	8580	0.002	0	0	0	0	0.010	0.004	○	0
	能代西	//	358	8585	0.002	0	0	0	0	0.015	0.003	○	0
//	檜山	未	365	8694	0.001	0	0	0	0	0.009	0.002	○	0
//	浅内	住	356	8587	0.002	0	0	0	0	0.009	0.004	○	0
昭和町	昭和	//	362	8709	0.002	0	0	0	0	0.032	0.005	○	0
男鹿市	船川	//	360	8659	0.001	0	0	0	0	0.008	0.002	○	0
	船越	//	337	8175	0.000	0	0	0	0	0.009	0.002	○	0
本荘市	本荘	//	365	8739	0.002	0	0	0	0	0.010	0.004	○	0
大曲市	大曲	//	358	8626	0.002	0	0	0	0	0.011	0.005	○	0
横手市	横手	商	365	8739	0.002	0	0	0	0	0.008	0.003	○	0

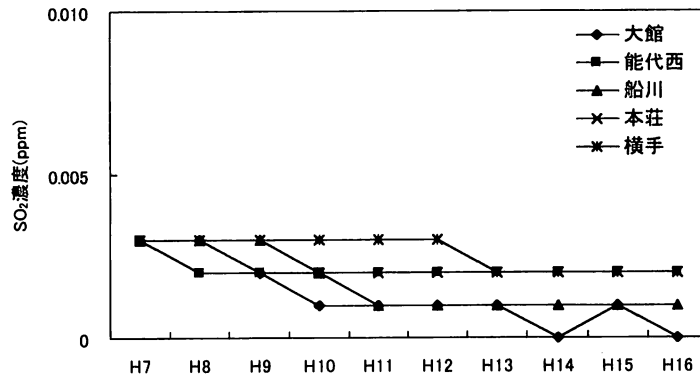


図 1 主要測定局の二酸化硫黄年平均値の推移

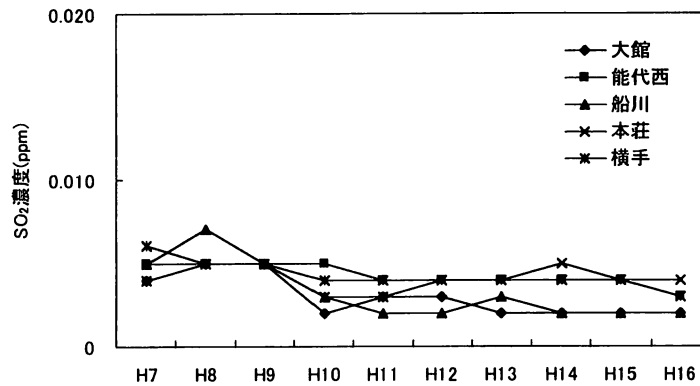


図 2 主要測定局の二酸化硫黄日平均値の2%除外値の推移

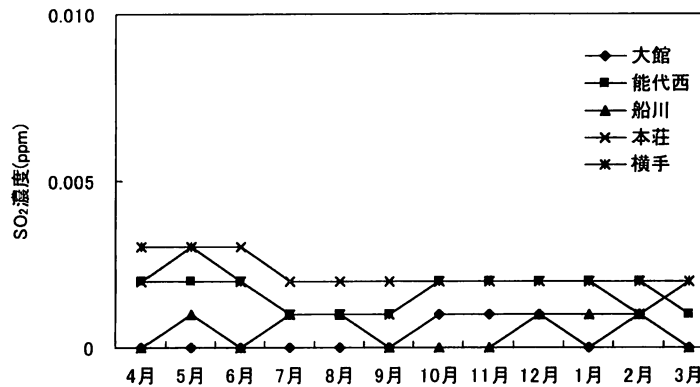


図 3 主要測定局の二酸化硫黄月平均値の変化

2.1.2 窒素酸化物

窒素酸化物は 8 局で測定しており、全ての測定局が有効測定局であった。二酸化窒素及び窒素酸化物の測定結果は、表 2 及び表 3 に示すとおりである。年平均値は、二酸化窒素が 0.002 ～ 0.010 ppm、一酸化窒素が 0.000 ～ 0.006 ppm、窒素酸化物が 0.003 ～ 0.016 ppm であった。二酸化窒素での環境基準の長期的評価では、日平均値の年間 98 % 値が 0.004 ～ 0.032 ppm と評価基準の 0.04 ppm から 0.06 ppm まで

のゾーンを下回り、全ての測定局で長期的評価による環境基準を達成していた。

図 4 に二酸化窒素の主要測定局での年平均値の推移、図 5 に日平均値の年間 98 % 値の推移、図 6 に月平均値の変化を示した。年平均値及び日平均値の年間 98 % 値は、いずれの測定局も横ばいで推移しており、月平均値は月別による大きな変化はみられなかった。

表2 二酸化窒素測定結果

市町名	測定局	用途 地域	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	1時間値 の最高値 (ppm)	1時間値が0.2 ppmを超えた 時間数とその 割合		1時間値が0.1 ppm以上0.2 ppm以下の時 間数とその割合		日平均値が 0.06ppmを 超えた日数と その割合		日平均値が0.04 ppm以上0.06 ppm以下の日数 とその割合		日平均値の 年間98%値 (ppm)	98%値評価によ る日平均値が 0.06ppmを超 えた日数(日)
							(時間)	(%)	(時間)	(%)	(日)	(%)	(日)	(%)		
能代市	能代東	住	347	8452	0.006	0.058	0	0	0	0	0	0	0	0	0.014	0
//	能代西	//	362	8677	0.004	0.049	0	0	0	0	0	0	0	0	0.010	0
//	檜山	未	363	8672	0.002	0.031	0	0	0	0	0	0	0	0	0.004	0
//	浅内	住	354	8438	0.003	0.046	0	0	0	0	0	0	0	0	0.008	0
昭和町	昭和	//	341	8174	0.004	0.037	0	0	0	0	0	0	0	0	0.009	0
男鹿市	船川	//	344	8302	0.004	0.069	0	0	0	0	0	0	0	0	0.009	0
//	船越	//	345	8180	0.005	0.046	0	0	0	0	0	0	0	0	0.012	0
大曲市	大曲	//	354	8578	0.010	0.074	0	0	0	0	0	0	0	0	0.032	0

表3 一酸化窒素及び窒素酸化物測定結果

市町名	測定局	用途 地域	一酸化窒素					窒素酸化物					
			有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	1時間 値の最 高値 (ppm)	日平均値 の年間 98%値 (ppm)	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	1時間値 の最高値 (ppm)	日平均値 の年間 98%値 (ppm)	年平均値 NO ₂ (NO+NO ₂) (%)
能代市	能代東	住	347	8452	0.004	0.097	0.015	347	8452	0.010	0.141	0.027	62.8
//	能代西	//	362	8677	0.001	0.047	0.003	362	8677	0.005	0.087	0.013	86.7
//	檜山	未	363	8672	0.001	0.036	0.001	363	8672	0.003	0.067	0.005	78.3
//	浅内	住	354	8438	0.000	0.029	0.001	354	8438	0.003	0.068	0.009	95.7
昭和町	昭和	//	341	8174	0.001	0.057	0.005	341	8174	0.005	0.078	0.013	81.3
男鹿市	船川	//	344	8302	0.001	0.130	0.003	344	8302	0.005	0.199	0.011	86.2
//	船越	//	345	8181	0.000	0.083	0.002	345	8180	0.005	0.104	0.013	90.6
大曲市	大曲	//	354	8578	0.006	0.272	0.029	354	8578	0.016	0.321	0.053	64.0

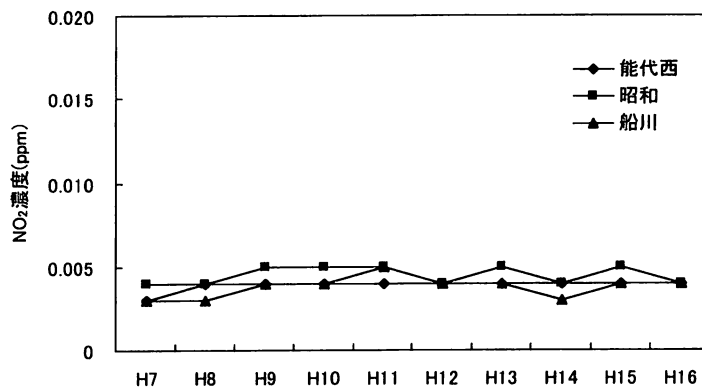


図4 主要測定局の二酸化窒素年平均値の推移

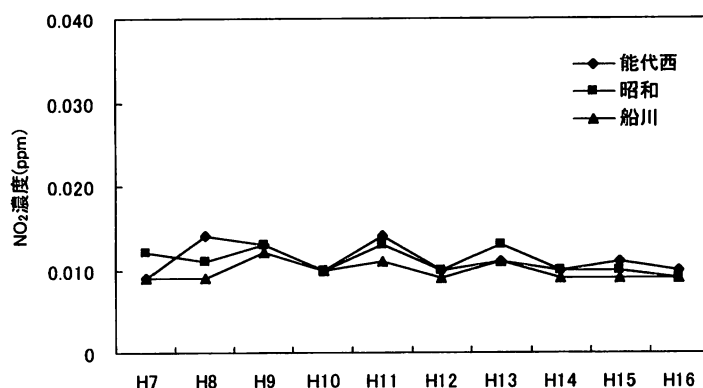


図5 主要測定局の二酸化窒素日平均値の年間98%値の推移

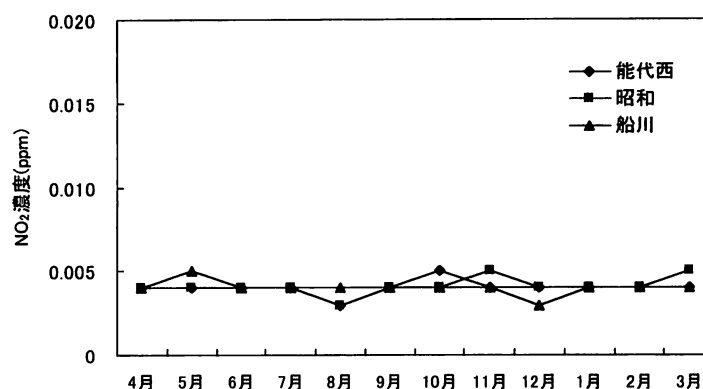


図6 主要測定局の二酸化窒素月平均値の変化

2.1.3 光化学オキシダント

光化学オキシダントの測定結果は、表4に示すとおりである。光化学オキシダントの昼間（5～20時）の1時間値の年平均値は0.038～0.040 ppmであった。環境基準である1時間値0.06 ppmを全ての測定局で超えているが、注意報の発令基準である0.12 ppmを超えた測定局はなかった。濃度別に1時間値をみると、全体では0.06 ppm以下の割合は94.0%、0.06 ppmを超え0.12 ppm未満の割合は6.0%、0.12

ppm以上の割合は0%で、ほとんどの測定時間において環境基準値以下となっていた。

図7に昼間の1時間値の年平均値の推移、図8に昼間の1時間値の月平均値の変化、図9に昼間の1時間値が0.06 ppmを超えた時間数の推移を示した。年平均値はほぼ横ばいで推移し、月平均値はいずれの測定局とも3～5月に上昇する傾向がみられた。また、0.06 ppmを超えた時間数は、いずれの測定局も前年度とほぼ同数であった。

表4 光化学オキシダント測定結果

市町名	測定局	用途 地域	昼間 測定 日数 (日)	昼間 測定 時間 (時間)	昼間の1 時間値の 年平均値 (ppm)	昼間の1時間値が 0.06ppmを超えた		昼間の1時間値が 0.12ppm以上の日		昼間の1時 間値の最高 値(ppm)	昼間の日最高 1時間値の年平 均値(ppm)
						日数と時間数	日数と時間数				
能代市	能代西	住	365	5461	0.038	53 320	0 0	0.093	0.048		
男鹿市	船川	//	365	5421	0.040	52 301	0 0	0.092	0.049		
//	船越	//	365	5403	0.039	58 351	0 0	0.097	0.049		

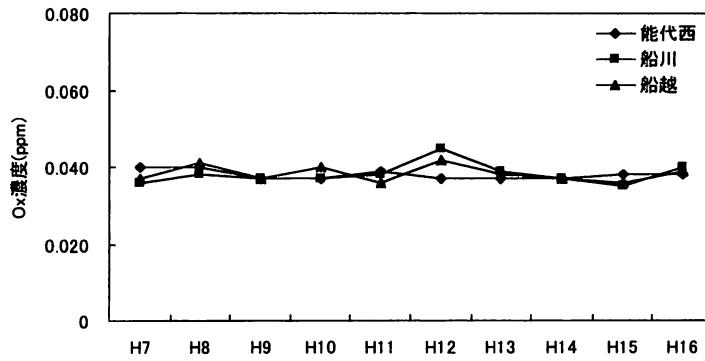


図7 光化学オキシダント昼間の1時間値の年平均値の推移

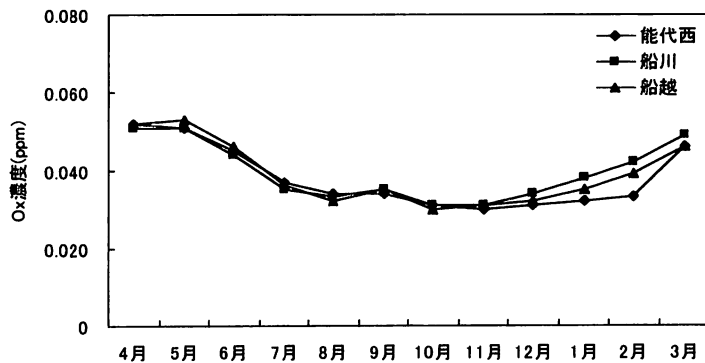


図8 光化学オキシダント昼間の1時間値の月平均値の変化

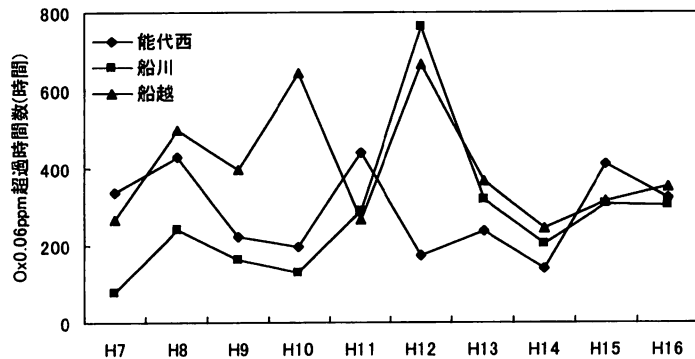


図9 光化学オキシダント昼間の1時間値が0.06ppmを超えた時間数の推移

2.1.4 炭化水素

非メタン炭化水素及びメタンの測定結果は、表5及び表6に示すとおりである。非メタン炭化水素については、光化学オキシダントの生成防止のための指針値（6～9時までの3時間平均値が0.20～0.31

ppmC）が示されており、船川局では6～9時までの3時間平均値が0.20 ppmCを7日超えており、0.31 ppmCを超えた日も1日だけあった。なお、当該日の船川局の光化学オキシダント濃度は環境基準を超えていなかった。

表5 非メタン炭化水素測定結果

市町名	測定局	用途 地域	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppmC)	6～9時に おける年 おける測 定日数 (ppmC) (日)		6～9時3時間 平均値 最高値 最低値 (ppmC) (ppmC)		6～9時3時間平均 値が0.20ppmCを 超えた日数とその 割合 (日) (%)		6～9時3時間平均 値が0.31ppmCを 超えた日数とその 割合 (日) (%)	
					6～9時に おける年 おける測 定日数 (日)	6～9時に おける測 定日数 (日)	最高値 (ppmC)	最低値 (ppmC)	日	割合 (%)	日	割合 (%)
男鹿市	船川	住	8683	0.09	0.10	363	0.38	0.02	7	1.9	1	0.3

表6 メタン及び全炭化水素測定結果

市町名	測定局	用途 地域	メタン						全炭化水素					
			測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppmC)	6～9時に おける年 おける測 定日数 (ppmC) (日)	6～9時に おける測 定日数 (日)	6～9時3時間 平均値 最高値 最低値 (ppmC) (ppmC)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppmC)	6～9時に おける年 おける測 定日数 (ppmC) (日)	6～9時に おける測 定日数 (日)	6～9時3時間 平均値 最高値 最低値 (ppmC) (ppmC)		
男鹿市	船川	住	8683	1.84	1.85	363	2.16	1.70	8683	1.94	1.95	363	2.31	1.78

2.1.5 浮遊粒子状物質

浮遊粒子状物質（SPM）は11局で測定しており、全ての測定局が有効測定局であった。各測定局における測定結果は、表7に示すとおりである。SPMの年平均値は0.009～0.021 mg/m³であった。環境基準の長期的評価では、日平均値の2%除外値が0.030～0.050 mg/m³と評価基準の0.10 mg/m³を下回り、日平均値が0.10 mg/m³を2日以上連続して超えておらず、全測定局で長期的評価による環境基準を達成していた。短期的評価では、昭和局及び大曲局で1

時間値が環境基準である0.20 mg/m³を超えたが、日平均値は全測定局で環境基準である0.10 mg/m³を下回っていた。

図10に主要測定局での年平均値の推移、図11に日平均値の2%除外値の推移、図12に月平均値の変化を示した。年平均値は横ばいで推移しており、日平均値の2%除外値についてもほぼ同様な傾向がみられた。月平均値については、例年は春季にみられる黄砂の影響は小さく、7月に多くの測定局で濃度の上昇がみられた。

表7 浮遊粒子状物質測定結果

市町名	測定局	用途 地域	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (mg/m ³)	1時間値が0.20 mg/m ³ を超えた 時間数とその 割合 (時間) (%)		日平均値が 0.10mg/m ³ を超 えた日数とその 割合 (日) (%)		1時間 値の最 高値 (mg/m ³)	日平均 値の2% 除外値 (mg/m ³)	日平均値が 0.10mg/m ³ を 超えた日が2 日以上連続し たことの有無 (有×無○)	環境基準の 長期評価によ る日平均値が 0.10mg/m ³ を 超えた日数 (日)
						時間数	割合	日数	割合				
大館市	大館	住	364	8720	0.014	0	0	0	0	0.125	0.040	○	0
能代市	能代東	//	363	8727	0.015	0	0	0	0	0.138	0.036	○	0
	能代西	//	365	8739	0.018	0	0	0	0	0.105	0.042	○	0
	檜山	未	360	8650	0.021	0	0	0	0	0.156	0.042	○	0
	浅内	住	356	8585	0.012	0	0	0	0	0.123	0.036	○	0
昭和町	昭和	//	362	8712	0.016	1	0.01	0	0	0.210	0.050	○	0
男鹿市	船川	//	363	8732	0.015	0	0	0	0	0.147	0.039	○	0
	船越	//	363	8715	0.014	0	0	0	0	0.187	0.040	○	0
本荘市	本荘	//	365	8745	0.011	0	0	0	0	0.148	0.036	○	0
大曲市	大曲	//	358	8629	0.014	1	0.01	0	0	0.393	0.037	○	0
横手市	横手	商	364	8731	0.009	0	0	0	0	0.095	0.030	○	0

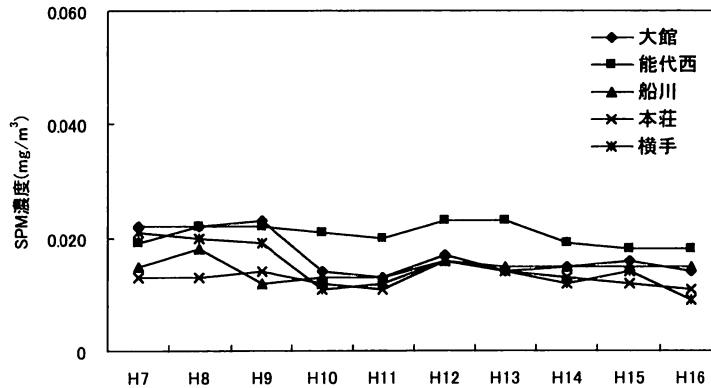


図 10 主要測定局での浮遊粒子状物質年平均値の推移

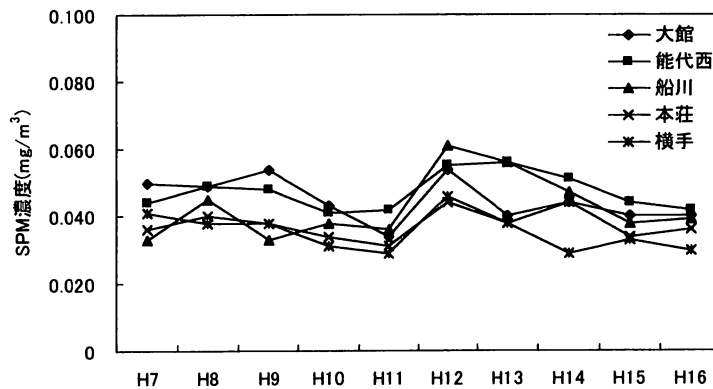


図 11 主要測定局での浮遊粒子状物質日平均値の2%除外値の推移

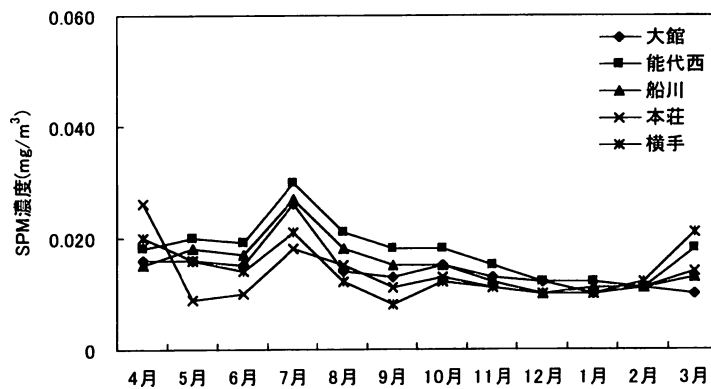


図 12 主要測定局での浮遊粒子状物質月平均値の変化

2.2 自動車排出ガス測定局

2.2.1 窒素酸化物

窒素酸化物は 4 局で測定しており、全ての測定局が有効測定局であった。二酸化窒素及び窒素酸化物の測定結果は、表 8 及び表 9 に示すとおりである。年平均値は、二酸化窒素が 0.013 ～ 0.016 ppm、一酸化窒素が 0.004 ～ 0.013 ppm、窒素酸化物が 0.016 ～ 0.029 ppm であった。二酸化窒素での環境基準の長期的評価では、日平均値の年間 98 % 値が 0.021 ～ 0.030 ppm と評価基準の 0.04 ppm から 0.06 ppm まで

のゾーンを下回り、全ての測定局で長期的評価による環境基準を達成していた。

図 13 に二酸化窒素の年平均値の推移、図 14 に日平均値の年間 98 % 値の推移、図 15 に月平均値の変化を示した。年平均値及び日平均値の年間 98 % 値では、いずれの測定局もほぼ横ばいで推移しており、年度による大きな違いはみられなかった。また、月平均値についても、多くの測定局で月別による大きな変化はみられなかった。

表8 二酸化窒素測定結果

市町名	測定局	用途 地域	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平均 値 (ppm)	1時間 の最高 値 (ppm)	1時間値が0.2 ppmを超えた 割合 (時間)(%)		1時間値が0.1 ppm以上0.2 ppm以下の時間 数とその割合 (時間)(%)		日平均値が 0.06ppmを超え た日数とその割 合 (日)(%)		日平均値が0.04 ppm以上0.06ppm 以下の日数とその 割合 (日)(%)		年平均の 98% 値 (ppm)	98%値未満によ る日平均値が 0.06ppmを超 えた日数(日)
鹿角市	鹿角自排	準工	355	8531	0.016	0.098	0	0	0	0	0	0	0	0	0.030	0
大館市	大館自排	商	363	8681	0.013	0.067	0	0	0	0	0	0	0	0.028	0	
能代市	能代自排	//	357	8530	0.013	0.113	0	0	1	0.01	0	0	0	0.021	0	
横手市	横手自排	準工	332	7823	0.015	0.061	0	0	0	0	0	0	0	0.029	0	

表9 一酸化窒素及び窒素酸化物測定結果

市町名	測定局	用途 地域	一酸化窒素					窒素酸化物					
			有効測 定日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平均 値 (ppm)	1時間 値の最 高値 (ppm)	日平均 値の年 間98% 値(ppm)	有効測 定日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平均 値 (ppm)	1時間 値の最 高値 (ppm)	日平均 値の年 間98% 値 (ppm)	年平均 値 NO ₂ (NO+NO ₂) (%)
鹿角市	鹿角自排	準工	355	8531	0.013	0.181	0.040	355	8531	0.029	0.228	0.063	56.4
大館市	大館自排	商	363	8681	0.012	0.179	0.040	363	8681	0.025	0.246	0.051	50.8
能代市	能代自排	//	357	8530	0.004	0.190	0.012	357	8530	0.016	0.303	0.030	76.9
横手市	横手自排	準工	332	7823	0.008	0.139	0.028	332	7823	0.023	0.176	0.053	64.4

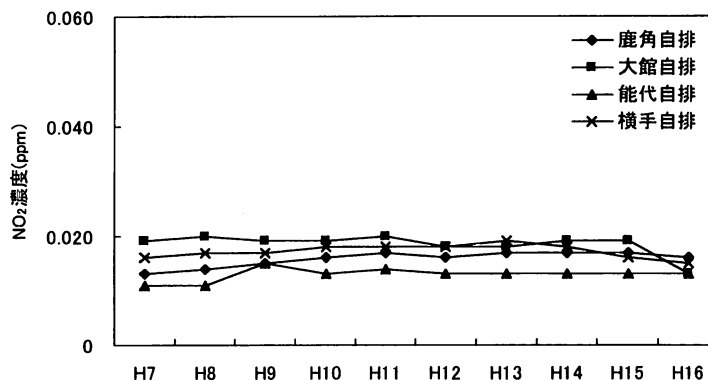


図13 二酸化窒素年平均値の推移

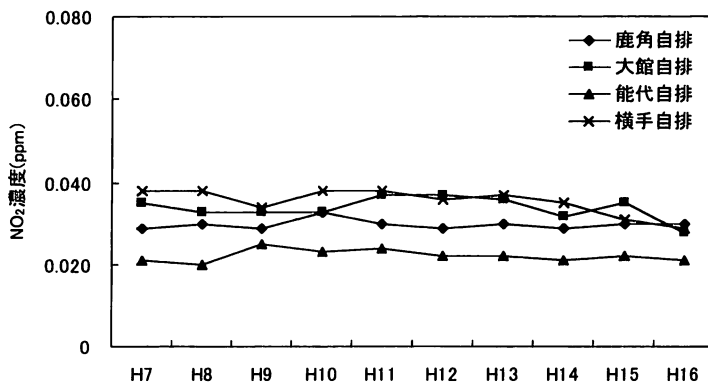


図14 二酸化窒素日平均値の年間98%値の推移

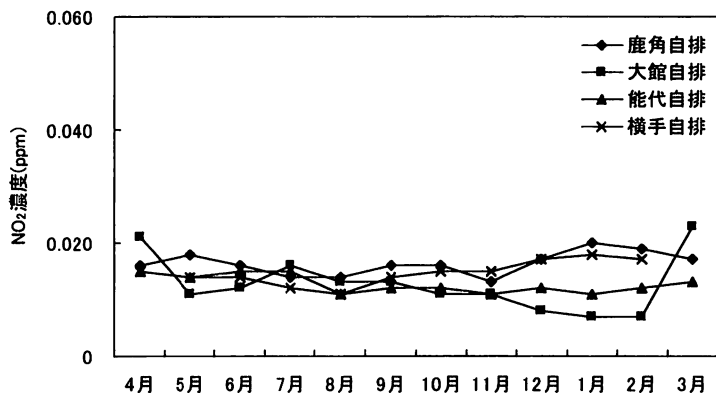


図15 二酸化窒素月平均値の変化

注) 横手自排局の3月は測定機の故障により欠測

2.2.2 一酸化炭素

一酸化炭素は4局で測定しており、全ての測定局が有効測定局であった。各測定局における測定結果は、表10に示すとおりである。一酸化炭素の年平均値は、0.4～0.5ppmであった。環境基準の長期的評価では、日平均値の2%除外値が0.6～1.0ppmと評価基準の10ppmを大きく下回り、日平均値が10ppmを2日以上連続して超えなかったことから、全

ての測定局で長期的評価による環境基準を達成していた。また、短期的評価でも、全ての測定局が環境基準である日平均値10ppmと1時間値の8時間平均値20ppmを超えていなかった。

図16に年平均値の推移、図17に月平均値の変化を示している。年平均値はほぼ横ばいで推移しており、月平均値では11月～3月に濃度が上昇する傾向がみられた。

表10 一酸化炭素測定結果

市町名	測定局	用途	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	8時間平均 値が20ppm を超えた回 数とその 割合		日平均値が 10ppmを超 えた日数と その割合		1時間値が 30ppm以上 となったこと がある日数 とその割合		1時間値 の最高 値(ppm)	日平均 値の2% 除外値 (ppm)	日平均値が10 ppmを超えた日 が2日以上連続 したことの有無 (有×・無○)	環境基準の長 期的評価によ る日平均値が 10ppmを超え た日数(日)
						(回)	(%)	(日)	(%)	(日)	(%)				
鹿角市	鹿角自排	準工	361	8635	0.4	0	0	0	0	0	0	2.1	0.7	○	0
大館市	大館自排	商	364	8700	0.5	0	0	0	0	0	0	2.9	1.0	○	0
能代市	能代自排	//	358	8531	0.4	0	0	0	0	0	0	2.8	0.6	○	0
横手市	横手自排	準工	360	8620	0.4	0	0	0	0	0	0	3.6	0.7	○	0

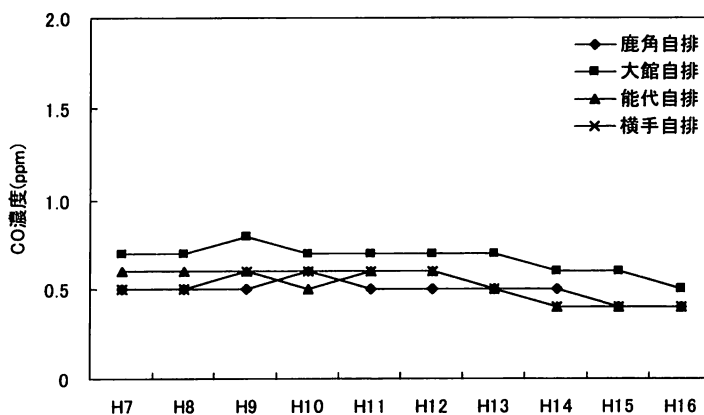


図16 一酸化炭素年平均値の推移

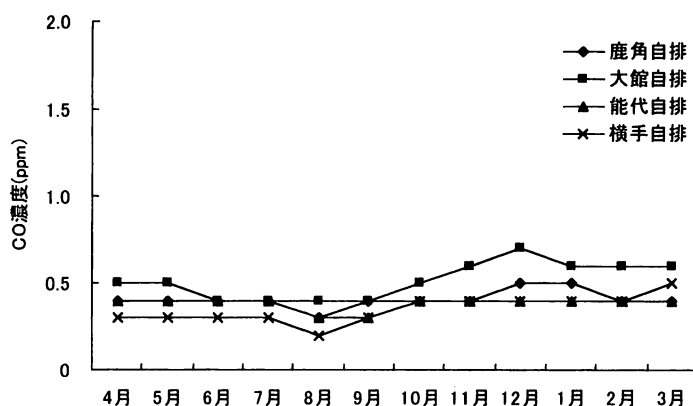


図17 一酸化炭素月平均値の変化

2.2.3 浮遊粒子状物質

浮遊粒子状物質（SPM）は、4局で測定しており、全ての測定局が有効測定局であった。各測定局の測定結果は表11に示すとおりである。SPMの年平均値は0.013～0.026 mg/m³であった。環境基準の長期的評価では、日平均値の2%除外値が0.039～0.050 mg/m³と評価基準の0.10 mg/m³を全測定局で下

回っており、日平均値も0.10 mg/m³を2日以上連続して超えておらず、全測定局で長期的評価による環境基準を達成していた。短期的評価では、全ての測定局で1時間値が環境基準である0.20 mg/m³を、日平均値が環境基準である0.10 mg/m³を下回っていた。

図18に月平均値の変化を示したが、一般環境局と同様に7月に濃度の上昇がみられた。

表11 浮遊粒子状物質測定結果

市町名	測定局	用途地域	有効測定日数(日)	測定時間(時間)	年平均値(mg/m ³)	1時間値が0.20 mg/m ³ を超えた時間数とその割合(時間)(%)	日平均値が0.10 mg/m ³ を超えた日数とその割合(日)(%)	1時間値の最高値(mg/m ³)	日平均値の2%除外値(mg/m ³)	日平均値が0.10 mg/m ³ を超えた日数が2日以上連続したことの有無(有×・無○)	環境基準の長期的評価による日平均値が0.10mg/m ³ を超えた日数(日)
鹿角市	鹿角自排	準工	360	8651	0.019	0 0	0 0	0.114	0.040	○	0
大館市	大館自排	商	365	8743	0.026	0 0	0 0	0.149	0.050	○	0
能代市	能代自排	商	363	8733	0.014	0 0	0 0	0.124	0.039	○	0
横手市	横手自排	準工	365	8740	0.013	0 0	0 0	0.109	0.040	○	0

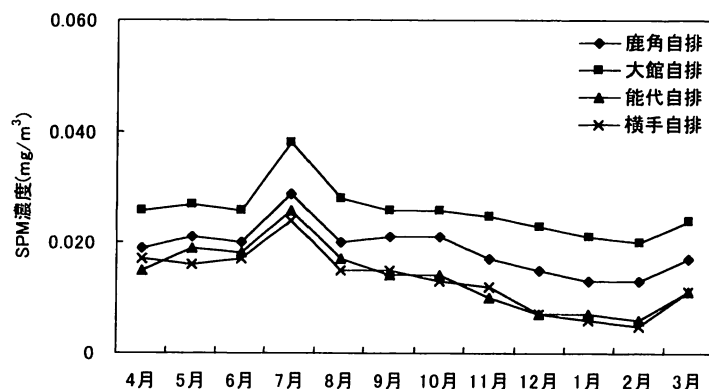


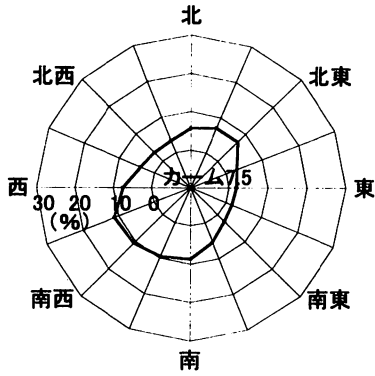
図18 浮遊粒子状物質月平均値の変化

2.3 風配図

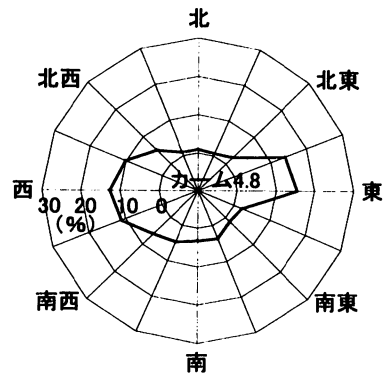
風向風速を測定している一般環境大気測定局のうち、主要な測定局の年間風配図は図19のとおりであった。各方位別に風向の出現率をみると、北西方向

と南東方向の風が卓越する測定局が多く、特に高台に位置し周囲に遮蔽物が少ない檜山局や船川局でその傾向が顕著にみられた。

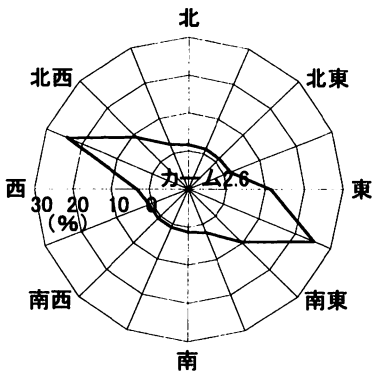
大館



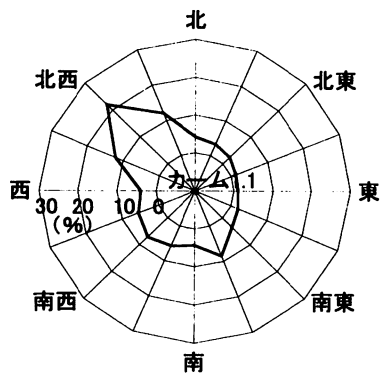
能代西



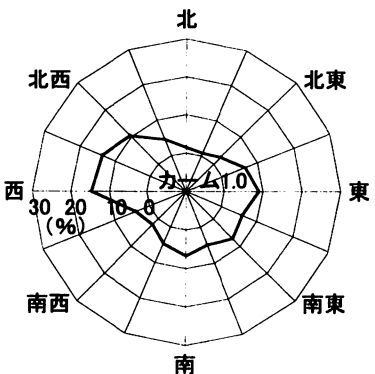
檜山



船川



本荘



横手

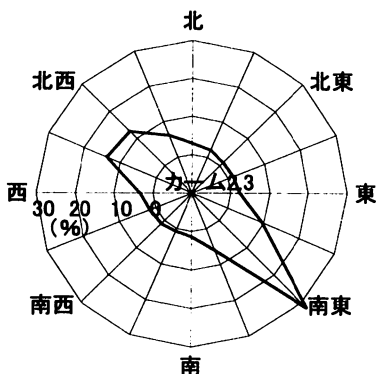


図19 主要測定局における年間風配図

平成16年度大気中揮発性有機化合物（VOCs）モニタリング調査

佐藤 昌則*・和田 佳久・斉藤 勝美

1. モニタリング調査の概要

平成8年5月の大気汚染防止法の一部改正により、地方公共団体では有害大気汚染物質による大気汚染の状況を把握することが義務付けられた。本県では、優先取組物質22物質のうち、ジクロロメタン、ベンゼン、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンなど9種の揮発性有機化合物（VOCs）について、平成9年10月からモニタリング調査を開始した。さらに、平成10年4月からは、米国EPAでのVOCsの分析法TO-14A¹⁾に定められている化合物も加えた、計44種のVOCsについて調査を行っている。

図1には、県内のモニタリング調査地点を示した。このうち、一般環境調査地点は大館市と男鹿市船川の一般環境大気測定局、沿道の調査地点は横手市の自動車排出ガス測定局（国道13号線沿い）である。調査地点における空気試料は、毎月1回、高真空化したステンレス製容器（キャニスター）に、加圧ポンプとマスフローコントローラーを用いて24時間一定流量で加圧採取した。キャニスターに加圧採取した空気試料中のVOCsは、空気試料自動濃縮導入装置（Tekmar-Dohrmann社製、AUTOCAN）で濃縮した後、ガスクロマトグラフ質量分析計（島津製作所製、GCMS-QP5050A）に導入して測定した。

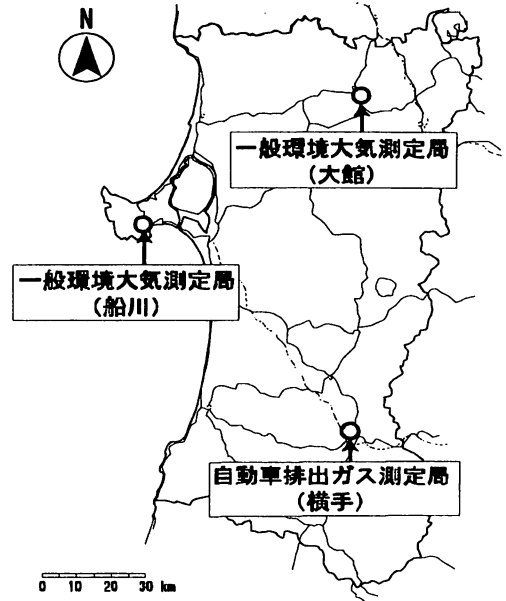


図1 モニタリング調査地点

2. 調査結果

モニタリング調査を行っている優先取組物質9化合物のうち、ジクロロメタン、ベンゼン、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンの4化合物については大気環境基準が定められており、その他の5化合物については濃度評価のための参考値が有害大気汚染物質測定方法マニュアル²⁾に示されている。なお、表1には、優先取組物質9化合物の大気環境基準と濃度評価のための参考値を示した。

表1 優先取組物質9化合物の大気環境基準または濃度評価のための参考値

化合物名	基準値または参考値	備考
塩化ビニルモノマー	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.38 ppbv)*	オランダ大気環境目標濃度
1,3-ブタジエン	0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.018 ppbv)*	
アクリロニトリル	0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.045 ppbv)*	
クロロホルム	0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.081 ppbv)*	
1,2-ジクロロエタン	0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.097 ppbv)*	
ジクロロメタン	年平均値 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (42 ppbv)	大気環境基準
ベンゼン	年平均値 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.92 ppbv)	
トリクロロエチレン	年平均値 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (37 ppbv)	
テトラクロロエチレン	年平均値 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (29 ppbv)	

*濃度評価のための参考値。基準値および参考値は、気温20℃、1気圧における値である。

* 現秋田県生活環境文化部環境管理室

表2には、平成16年度のモニタリング調査で得られた各化合物の年平均濃度と濃度変動幅（最小値，最大値）を示した。優先取組物質9化合物のうち，大気環境基準が定められている4化合物については，全ての調査地点において年平均値が環境基準を満たしていた。その他の5化合物については，一般環境調査地点の大館局と沿道の調査地点の横手局において，1,3-ブタジエンの年平均値が濃度評価のための参考値を上回ったが，他の化合物の年平均値は全ての調査地点において参考値以内であった。

測定を行った44種のVOCsそれぞれについて，調査地点間の年平均濃度の差や濃度変動幅を比べると，CFC-12，CFC-114，クロロメタン，CFC-11，CFC-113 および四塩化炭素は，調査地点間で年平均濃度の差が小さく，濃度変動幅も少なかった。また，これらの化合物の年平均濃度は，過去のモニタリング調査結果³⁻⁵⁾や，人為汚染の影響が少ないと考えられる白神山地における調査結果⁶⁾と比べてみても同程度であった。1,1,1-トリクロロエタンは，調査地点間で年平均濃度の差が小さかったが，過去の調査結果³⁻⁵⁾と比べてみると年平均濃度が減少傾向にあることが分かった。これに対して，1,3-ブタジエン，ジクロロメタン，ベンゼン，トルエン，エチルベンゼン，キシレン，4-エチルトルエン，1,3,5-トリメチルベンゼンおよび1,2,4-トリメチルベンゼンは，調査地点間で年平均濃度の差が大きく，濃度変動幅も大きかった。ジクロロメタンは溶剤や洗浄剤に，トルエン，エチルベンゼンおよびキシレンは溶剤や塗料に含まれている。また，ベンゼン，トルエン，エチルベンゼン，キシレン，4-エチルトルエン，1,3,5-トリメチルベンゼンおよび1,2,4-トリメチルベンゼンはガソリンにも含まれており⁷⁾，1,3-ブタジエン，ベンゼン，トルエン，1,3,5-トリメチルベンゼンおよび1,2,4-トリメチルベンゼンは自動車の排出ガス中からも検出されている⁸⁾。したがって，これらの化合物の年平均濃度が高いモニタリング調査地点では，溶剤や塗料を使用している施設などの発生源や，自動車走行による影響を受けている可能性も考えられる。

モニタリング調査地点別の特徴をみてみると，一般環境調査地点の大館局では，1,4-ジクロロベンゼ

ンの年平均濃度が他の調査地点に比べて2倍以上も高かった。1,4-ジクロロベンゼンは一般家庭でも使用している防虫剤や殺虫剤にも含まれており，大館局では日常生活での使用頻度が高い化学物質の影響が大きく現れていると考えられる。沿道の調査地点の横手局では，トルエンやキシレンなどの年平均濃度が他の調査地点に比べて高く，自動車走行や溶剤，塗料関係からの影響を受けていることが示唆される。一方，一般環境調査地点の船川局では，ジクロロメタンやベンゼン，トルエンなどの年平均濃度が他の調査地点よりも低く，自動車走行や特定の発生源などからの影響が少ないと考えられる。

参考文献

- 1) U. S. EPA: Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography (TO-14A), 1997.
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課編：有害大気汚染物質測定マニュアル，p. 116，環境庁大気保全局大気規制課，1997.
- 3) 佐藤昌則，和田佳久，斉藤勝美：秋田県におけるVOCs 44 化合物モニタリング調査の概要—平成10,11年度の2年分について—，秋田県環境センター年報，27，51-57，1999.
- 4) 和田佳久，佐藤昌則，斉藤勝美：平成12年度大気中揮発性有機化合物(VOCs)モニタリング調査，秋田県環境センター年報，28，48-51，2000.
- 5) 佐藤昌則，和田佳久，斉藤勝美：平成14年度大気中揮発性有機化合物(VOCs)モニタリング調査，秋田県環境センター年報，30，28-31，2002.
- 6) 斉藤勝美，和田佳久：白神山地における大気環境中のVOCs(44化合物)濃度，p. 589，第40回大気環境学会年会講演要旨集，1999.
- 7) 金子タカシ：ガソリン品質の市場調査結果，日石レビュー，40，100-126，1998.
- 8) 村上雅彦，横田久司：自動車排出ガス中の揮発性有機化合物(VOC)の排出実態，東京都環境科学研究所年報，49-56，2004.

表2 平成16年度の大気中揮発性有機化合物(VOCs)の調査結果

単位: ppbv

No.	化合物名	大 館		船 川		横 手		定量下限値	検出下限値
		平均値 ^{*1}	最小値 - 最大値	平均値	最小値 - 最大値	平均値	最小値 - 最大値		
1	CFC-12	0.515	0.489 - 0.586	0.509	0.496 - 0.529	0.539	0.513 - 0.648	0.001	0.001
2	CFC-114	0.016	0.015 - 0.017	0.015	0.015 - 0.016	0.016	0.015 - 0.017	0.001	0.001
3	クロロメタン	0.51	0.45 - 0.63	0.51	0.47 - 0.62	0.49	0.44 - 0.58	0.05	0.001
4	塩化ビニルモノマー	0.002	ND ^{*2} - 0.011	0.003	ND - 0.009	0.002	ND - 0.006	0.001	0.001
5	1,3-ブタジエン	0.057	0.019 - 0.125	0.011	0.006 - 0.017	0.074	0.030 - 0.156	0.005	0.001
6	ブロモメタン	0.011	0.008 - 0.016	0.022	0.009 - 0.065	0.011	0.007 - 0.017	0.005	0.001
7	クロロエタン	0.016	0.009 - 0.027	0.008	<0.005 - 0.016	0.012	0.005 - 0.021	0.005	0.001
8	CFC-11	0.258	0.243 - 0.291	0.247	0.231 - 0.258	0.253	0.235 - 0.268	0.001	0.001
9	CFC-113	0.075	0.073 - 0.077	0.075	0.073 - 0.078	0.076	0.072 - 0.080	0.001	0.001
10	1,1-ジクロロエチレン		ND		ND		ND	0.005	0.001
11	3-クロロ-1-プロペン		ND		ND		ND	0.005	0.001
12	ジクロロメタン	0.152	0.066 - 0.599	0.069	0.037 - 0.181	0.128	0.048 - 0.227	0.005	0.001
13	アクリロニトリル	0.005	<0.005 - 0.009	<0.005	<0.005 - 0.007	0.006	<0.005 - 0.011	0.005	0.001
14	1,1-ジクロロエタン	ND	ND - <0.005	ND	ND - <0.005	ND	ND - <0.005	0.005	0.001
15	シス-1,2-ジクロロエチレン		ND		ND		ND	0.005	0.001
16	クロロホルム	0.018	0.011 - 0.053	0.016	0.011 - 0.030	0.019	0.011 - 0.029	0.001	0.001
17	1,1,1-トリクロロエタン	0.022	0.019 - 0.026	0.021	0.019 - 0.025	0.024	0.020 - 0.030	0.005	0.001
18	四塩化炭素	0.094	0.089 - 0.099	0.093	0.090 - 0.098	0.102	0.091 - 0.167	0.005	0.001
19	1,2-ジクロロエタン	0.012	0.006 - 0.026	0.010	<0.005 - 0.020	0.013	0.007 - 0.026	0.005	0.001
20	ベンゼン	0.34	0.14 - 0.57	0.19	0.08 - 0.31	0.38	0.24 - 0.70	0.05	0.001
21	トリクロロエチレン		<0.05		<0.05		<0.05 - 0.08	0.05	0.001
22	1,2-ジクロロプロパン	0.004	ND - 0.012	0.003	ND - 0.007	0.005	0.002 - 0.016	0.001	0.001
23	シス-1,3-ジクロロプロパン		ND		ND		ND - 0.005	0.001	0.001
24	トルエン	0.82	0.35 - 1.54	0.25	0.12 - 0.59	2.09	0.71 - 4.99	0.01	0.001
25	トランス-1,3-ジクロロプロパン		ND		ND		ND - <0.005	0.005	0.001
26	1,1,2-トリクロロエタン	ND	ND - 0.001		ND		ND - 0.002	0.001	0.001
27	テトラクロロエチレン	0.007	<0.005 - 0.015	0.006	<0.005 - 0.011	0.007	<0.005 - 0.015	0.005	0.001
28	1,2-ジブロモエタン		ND		ND		ND	0.001	0.001
29	クロロベンゼン	<0.005	<0.005 - 0.020	<0.005	ND - 0.016	<0.005	<0.005 - 0.007	0.005	0.001
30	エチルベンゼン	0.121	0.052 - 0.250	0.048	0.016 - 0.134	0.248	0.082 - 0.551	0.005	0.001
31,32	m/p-キシレン	0.23	0.08 - 0.40	0.07	0.03 - 0.20	0.45	0.16 - 1.05	0.01	0.002
33	o-キシレン	0.102	0.038 - 0.172	0.034	0.015 - 0.081	0.193	0.072 - 0.439	0.005	0.001
34	スチレン	0.09	<0.05 - 0.18		<0.05		<0.05 - 0.11	0.05	0.001
35	1,1,2,2-テトラクロロエタン	ND	ND - 0.001	ND	ND - 0.001	0.001	ND - 0.002	0.001	0.001
36	4-エチルトルエン	0.142	0.052 - 0.255	0.038	0.010 - 0.097	0.220	0.073 - 0.463	0.001	0.001
37	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.043	0.014 - 0.071	0.011	<0.005 - 0.027	0.068	0.023 - 0.136	0.005	0.001
38	1,2,4-トリメチルベンゼン	0.16	0.05 - 0.30	0.04	<0.01 - 0.10	0.25	0.08 - 0.50	0.01	0.001
39	1,3-ジクロロベンゼン		ND		ND - <0.005		ND	0.005	0.001
40	1,4-ジクロロベンゼン	0.138	0.019 - 0.494	0.031	<0.005 - 0.150	0.059	0.016 - 0.159	0.005	0.001
41	ベンジルクロライド		ND		ND		ND	0.001	0.001
42	1,2-ジクロロベンゼン	<0.005	ND - 0.012	<0.005	ND - 0.014	<0.005	ND - 0.006	0.005	0.001
43	1,2,4-トリクロロベンゼン	ND	ND - <0.01	<0.01	ND - <0.01	<0.01	ND - <0.01	0.01	0.001
44	ヘキサクロ-1,3-ブタジエン		ND		ND		ND	0.005	0.001

*1: 平均値の算出にあたっては、分析値が検出下限値以上で定量下限値未満の場合にはその値とし、分析値が検出下限値未満の場合には検出下限値の1/2として計算した。

*2: Not Detectable (検出下限値未満)

河川底質中におけるダイオキシン類の濃度レベル及び濃度分布に関する調査研究

木口 倫・小林貴司・和田 佳久・斉藤 勝美

要 旨

秋田県の主要河川である米代川、雄物川及び子吉川を対象に、底質中におけるダイオキシン類の濃度レベル及び濃度分布とその濃度組成のパターン比較による発生源の推定に関する調査研究を行った。調査の結果、ダイオキシン類の毒性当量は、底質環境基準値を大幅に下回っていた。源流から河口地点までのダイオキシン類の実測濃度は、米代川及び雄物川河口地点での濃度が他の地点に比べて高く、ダイオキシン類が河口地点に蓄積・残留されていることが明らかとなった。また、ダイオキシン類の実測濃度レベルは、国内の主要河川とほぼ同じかやや低く、汚染レベルは低いものと推察された。ダイオキシン類の濃度組成比のパターンは、源流地点のものでは大気降下物に類似し、源流を除く地点のものでは水田除草剤農薬の不純物に類似しており、3河川の底質中におけるダイオキシン類の発生源は、大気降下物及び過去に使用された水田除草剤農薬の不純物に由来することが明らかとなった。

1. はじめに

ダイオキシン類（ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン：PCDDs、ポリ塩化ジベンゾフラン：PCDFs及びコプラナーポリ塩化ビフェニル：Co-PCBs）は、微量でも人の生命及び健康に重大な悪影響を与える可能性が懸念されている¹⁾。このため、ダイオキシン類による環境の汚染防止やその除去等を目的に「ダイオキシン類対策特別措置法」が平成11年7月に公布され²⁾、ダイオキシン類の排出ガス及び排出水に係る排出基準が設定された。また、平成11年12月には、大気の汚染、水質の汚濁及び土壌の汚染に係る環境基準が告示され³⁾、さらに14年7月には底質の汚染に係わる環境基準も告示された⁴⁾。こうした法律の整備によってダイオキシン類の排出施設の排出基準検査や環境中におけるダイオキシン類の本格的なモニタリング調査が全国的に実施されるようになった。本県でも環境基準や排出基準の適否の判定を主体に、平成12年度から一般環境の大気、水質・底質及び土壌中のダイオキシン類のモニタリング調査が開始され、平成13年度から廃棄物焼却場等の特定施設の排出ガスや排出水中のダイオキシン類の排出基準検査が開始された。ダイオキシン類による環境汚染を低減するには、環境基準や排出基準の適否の判定を主体としたこれらの調査は重要な要素の一つ

である。しかしながら、効果的な諸対策を講ずるには、これらの調査に加えてダイオキシン類の環境中における濃度レベル及び濃度分布の評価と発生源の推定が重要な意味をもつと考えられる。

これまで、本県にはダイオキシン類の分析施設や分析機器はなく、分析測定技術を確立できる状況にはなかった。しかし、平成14年3月には環境センター八橋分室内に「ダイオキシン類分析棟」が整備され、14年度には底質及び土壌中のダイオキシン類の分析開始に向けた分析機器の調整、分析法の確認作業が行われ、底質及び土壌中におけるダイオキシン類の分析測定技術が確立された。こうした状況を踏まえ、環境中のダイオキシン類の濃度レベル及び濃度分布と発生源の推定に関する調査研究を早急にスタートさせる必要があると考えた。そこで、平成15年度から16年度にかけて、多様な発生源からの汚染の影響が蓄積・残留していると考えられる河川底質中のダイオキシン類の濃度レベル及び濃度分布の評価とその濃度組成のパターン比較による発生源の推定に関する調査研究を行った。ここでは、その結果について報告する。

2. 調査対象河川

本研究では、秋田県を代表する1級河川の米代川、

雄物川及び子吉川を調査対象河川とした(図1)。3河川はそれぞれ、その源流から流下の途中で大小様々な支流を合わせて日本海へと注いでいる。表1に3河川の概要を示す。3河川のうち、米代川と雄物川は東北地方でも有数の大規模河川である。子吉川はそれらに比べて河川延長ではおよそ半分、流域面積ではおよそ4分の1であり、やや小規模な河川である。3河川の流域面積を合わせると本県面積のほぼ9割を占めている。

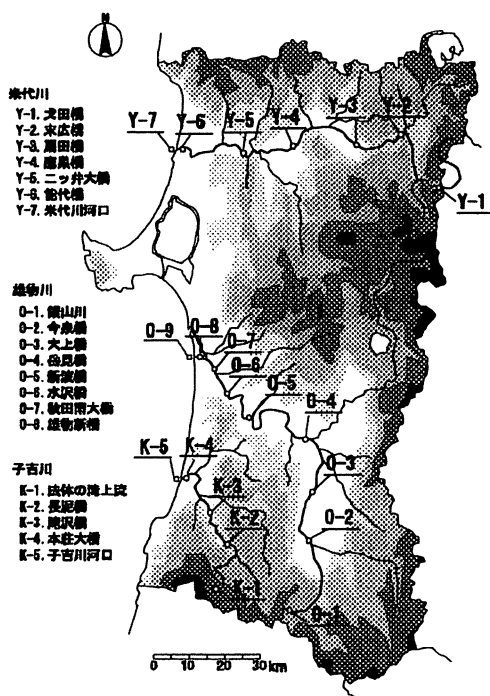


図1 調査対象河川と試料採取地点

表1 調査対象河川の概要

	米代川	雄物川	子吉川
河川延長 (km)	136	133	61
流域面積 (km ²)	4,152	4,951	1,190
森林面積 (%)	89	73	88
その他面積 (%)	11	27	12
水田面積 (km ²)	268	791	118
畑地面積 (km ²)	87	118	28

3河川の源流域は集落の全くみられない山奥の森林地帯である。上流域は盆地や山麓の平地で、集落が点在する稲作地帯である。中流域は、米代川では大館市や鷹巣町等、雄物川では大曲市、横手市等の市街地が点在する稲作地帯である。なかでも、雄物川中流域は県内有数の稲作地帯として名高い横手盆地がある。子吉川の中流域は、小規模な集落が点在する稲作地帯である。3河川の下流域は平野部の稲

作地帯で、河口付近には商工業地や住宅地が密集している。特に、雄物川河口付近には県都の秋田市がある。

3. 試料採取

試料採取は、平成15年7月から8月にかけて行った。採取地点は、米代川では7地点、雄物川では9地点及び子吉川では5地点とした(図1)。底質試料の採取は、源流～上流域及び中流域ではスコップ又はエクマンバージ型グラブ採泥器を用い、下流域及び河口地点ではエクマンバージ型又はスミス・マッキンタイヤー型グラブ採泥器を用いて行った。

4. 測定方法

分析試料は、採取した底質試料を室温で清浄空気により風乾後、ふるい分けを行ったものを用いた。分析試料からのダイオキシン類の抽出には、高速溶媒抽出装置(ASE200, ダイオネクス製)を用いた。ダイオキシン類の同定及び定量は、抽出液に内標準物質を添加し、硫酸処理、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製、活性炭分散シリカゲルクロマトグラフィーによる精製・分画操作をした後、高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/高分解能MS, JMS-700D, 日本電子製)を用いて行った。試料採取、抽出液の精製・分画及びGC/高分解能MS測定までの分析操作は、ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル³⁾にもとづいて実施した。

5. 調査結果と考察

5.1 ダイオキシン類の濃度レベル

表2に米代川、雄物川及び子吉川から採取した底質試料中におけるダイオキシン類の毒性当量(TEQ)と実測濃度を示す。ダイオキシン類は底質試料の全てから検出されており、本県の河川底質中に常在していることが明らかとなった。しかしながら、ダイオキシン類の毒性当量は底質環境基準値の150 pg-TEQ/g-dryを大幅に下回るもので、人の健康を保護するうえで問題となるレベルではなかった。河川ごとにみると、米代川及び雄物川における底質試料中のダイオキシン類の毒性当量は、河口地点を除き0.32~0.52 pg-TEQ/g-dryの範囲で地点間の違い

表2 底質中のダイオキシン類の毒性当量と実測濃度

河川名	米代川							雄物川							子吉川							
	戈田橋	未広橋	扇田橋	鷹巣橋	ニツ井大橋	能代橋	水也川河口	額山川	今泉橋	大上橋	岳見橋	新波橋	水沢橋	秋田南大橋	雄物新橋	雄物川河口	長泥橋	滝沢橋	本荘大橋	子吉川河口		
地点記号	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	O-1	O-2	O-3	O-4	O-5	O-6	O-7	O-8	O-9	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	
TEQ^a (pg-TEQ / g-dry)	0.35	0.38	0.33	0.52	0.33	0.37	5.4	0.36	0.32	0.33	0.33	0.32	0.34	0.33	0.32	4.0	0.46	2.2	1.9	1.9	0.68	
PCDDs/PCDFs実測濃度^b (pg / g-dry)																						
TetraCDDs	9.0	51	23	130	41	70	1700	1.9	20	53	47	43	73	68	41	1400	1.6	230	280	670	200	
PentaCDDs	1.2	6.2	3.1	16	5.2	8.6	210	-	2.0	7.1	5.0	4.7	7.2	7.6	4.4	210	-	34	37	88	22	
HexaCDDs	2.2	1.3	0.4	3.3	1.3	1.8	49	0.5	0.3	1.1	0.5	-	1.4	0.9	0.4	36	2.7	13	15	14	9.0	
HeptaCDDs	3.5	5.6	2.7	25	3.1	6.8	210	2.3	2.0	3.2	3.7	2.3	3.9	3.0	1.8	160	3.0	19	29	39	17	
OctaCDD	11	40	16	230	22	41	1100	11	10	19	18	13	18	16	10	1200	9.8	91	150	280	66	
PCDDs Total	27	100	45	400	73	130	3300	16	34	83	74	63	100	96	58	3000	17	390	510	1100	310	
TetraCDDFs	0.86	4.3	1.2	7.3	1.9	3.7	80	0.82	1.0	3.2	2.1	1.9	3.3	3.0	1.8	72	1.3	21	15	32	11	
PentaCDDFs	- ^c	0.67	0.2	1.8	0.3	0.76	24	0.18	0.1	0.5	0.4	0.3	0.6	0.6	0.3	20	1.0	8.0	3.8	8.3	3.2	
HexaCDDFs	0.1	-	-	0.2	-	-	18	0.1	-	-	-	-	-	-	-	16	1.3	5.0	2.0	5.3	1.2	
HeptaCDDFs	0.6	0.5	0.5	1.2	0.4	0.9	26	1.1	0.2	0.5	0.5	0.4	0.7	0.6	0.3	26	1.4	3.8	2.9	8.1	2.0	
OctaCDF	0.3	0.6	0.4	1.5	0.5	1.0	20	0.5	-	0.5	0.5	0.3	0.6	0.8	-	22	0.9	2.9	2.4	6.3	1.3	
PCDFs Total	1.9	6.1	2.3	12	3.1	6.4	170	2.7	1.3	4.7	3.5	2.9	5.2	5.0	2.4	160	5.9	41	26	60	19	
PCDDs/PCDFs Total	29	110	48	420	76	130	3400	18	36	88	78	66	110	100	60	3200	23	430	540	1200	330	
Co-PCBs実測濃度^b (pg / g-dry)	3.1	30	11	31	12	17	220	22	11	8.1	9.5	6.8	12	8.9	3.5	110	4.2	110	29	57	34	

a) 毒性当量 b) 同族体濃度の算出にあたっては、異性体の分析値が検出下限値以上で定量下限値未満の場合にはその値を用いて合計し、異性体の分析値が検出下限値未満の場合にはゼロとして計算した。
 c) 同族体に属するすべての異性体の分析値が検出下限値未満であったもの。

はみられなかった。これに対して、河口地点では4.0～5.4 pg-TEQ/g-dryの範囲で、その他の地点の底質試料に比べ1桁オーダーが高かった。一方、子吉川では、源流地点、上流～下流地点及び河口地点における底質試料中でのダイオキシン類の毒性当量はそれぞれ、0.46、1.9～2.2及び0.68 pg-TEQ/g-dryと上流～下流地点で高く、米代川及び雄物川とはやや異なる特徴がみられた。

底質試料中のダイオキシン類の実測濃度については、PCDDsが16～3300 pg/g-dry、PCDFs及びCo-PCBsはそれぞれ1.3～170及び3.1～220 pg/g-dryであり、3河川のいずれもPCDDsのオーダーが1～2桁高かった(表2)。PCDDsのなかでは、TetraCDDs及びOctaCDDの濃度が高く、ダイオキシン類の実測濃度の大部分を占めていた。調査地点ごとにみると、ダイオキシン類の実測濃度は、3河川のいずれも上流地点(Y-1, O-1, K-1)で最も低く、27～41 pg/g-dryの範囲であった。これに対して、米代川と雄物川の河口地点(Y?7, O?9)及び子吉川の下流地点(K?4)ではダイオキシン類の実測濃度が最も高く、1100～3300 pg/g-dryの範囲であった。特に、米代川及び雄物川

河口地点での濃度は他の地点に比べて1～2桁高く、ダイオキシン類が河口地点に蓄積・残留されているものと推察される。3河川の底質試料中におけるダイオキシン類の実測濃度を日本国内の主要河川でのダイオキシン類の調査結果⁶⁾と比較すると、ほぼ同じか1桁オーダーが低く、本県の3河川底質中におけるダイオキシン類の汚染は、日本国内の主要河川と比べて低いレベルにあると推察される。

5.2 ダイオキシン類の発生源

3河川底質中のダイオキシン類の濃度組成比を用いてダイオキシン類の発生源の推定に関する検討を行った。濃度組成比は、同族体ではTetraCDDs/CDFs～OctaCDD/CDFまでの各濃度の合計を基準に算出した。異性体ではTetraCDDs～HexaCDDs及びTetraCDFs～HexaCDFsについては各同族体濃度を基準に算出し、HeptaCDDs～OctaCDDs及びHeptaCDFs～OctaCDFについては、HeptaCDDsとOctaCDD及びHeptaCDFsとOctaCDFの各濃度の合計をそれぞれ基準にして算出した。

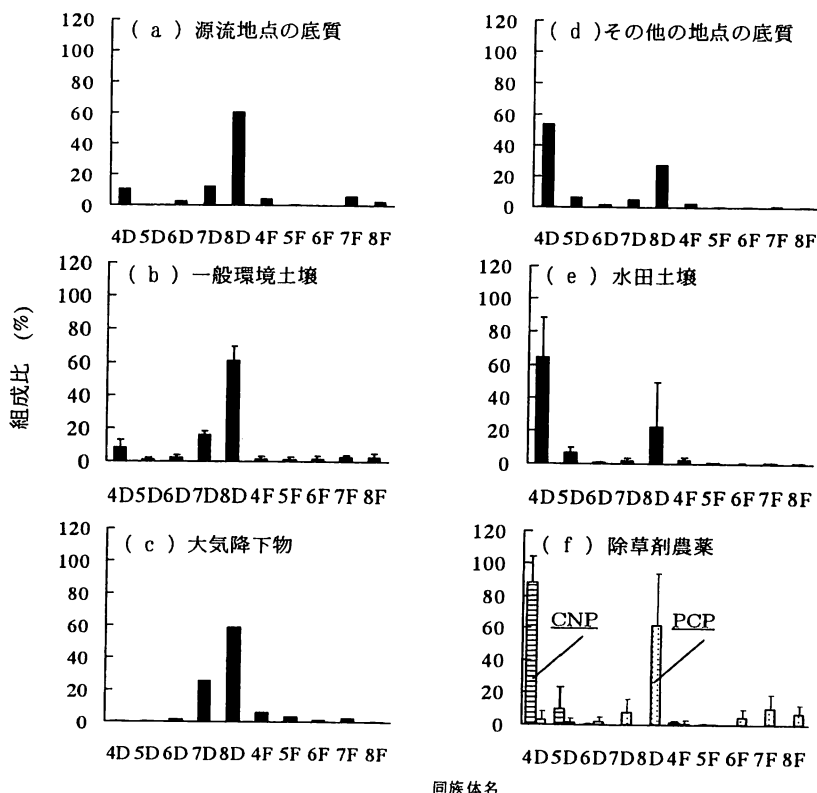


図2 同族体組成比のパターン比較

(a) 雄物川源流地点, (b) 源流地点を除く地点, Ref. 7, (c) Ref. 8, (d) 平均値, (e) 平均値, Ref. 10, (f) CNP: クロロトロフェン, PCP: ペンタクロロフェノール, Ref. 11. 4D/F: TetraCDDs/CDFs, 5D/F: PentaCDDs/CDFs, 6D/F: HexaCDDs/CDFs, 7D/F: HeptaCDDs/CDFs, 8D/F: OctaCDD/CDF. 組成比(%) = 各同族体濃度 / (PCDDs+PCDFsの濃度) × 100.

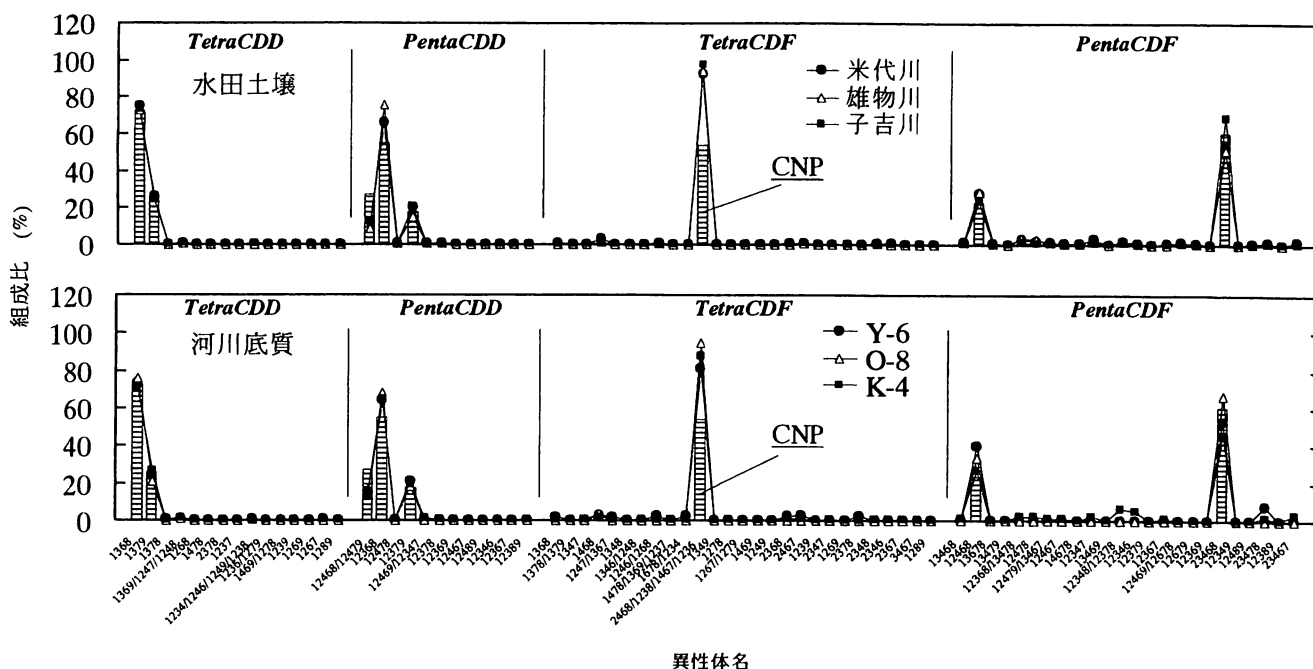


図3 水田土壌及び河川底質中の異性体組成比のパターン比較 (Tetra~PentaCDDs/CDFs)

水田土壌: 米代川, 雄物川, 子吉川流域の平均値 (Ref. 10). 河川底質: 下流地点 Y-6, O-8, K-4. 図中の棒グラフ: 除草剤クロロニトロフェン (CNP) 中ダイオキシン類の主要異性体の組成比 (Ref. 11). TetraCDDs/CDFs~PentaCDDs/CDFs の組成比 (%) = 各異性体濃度 / 各同族体濃度合計 × 100.

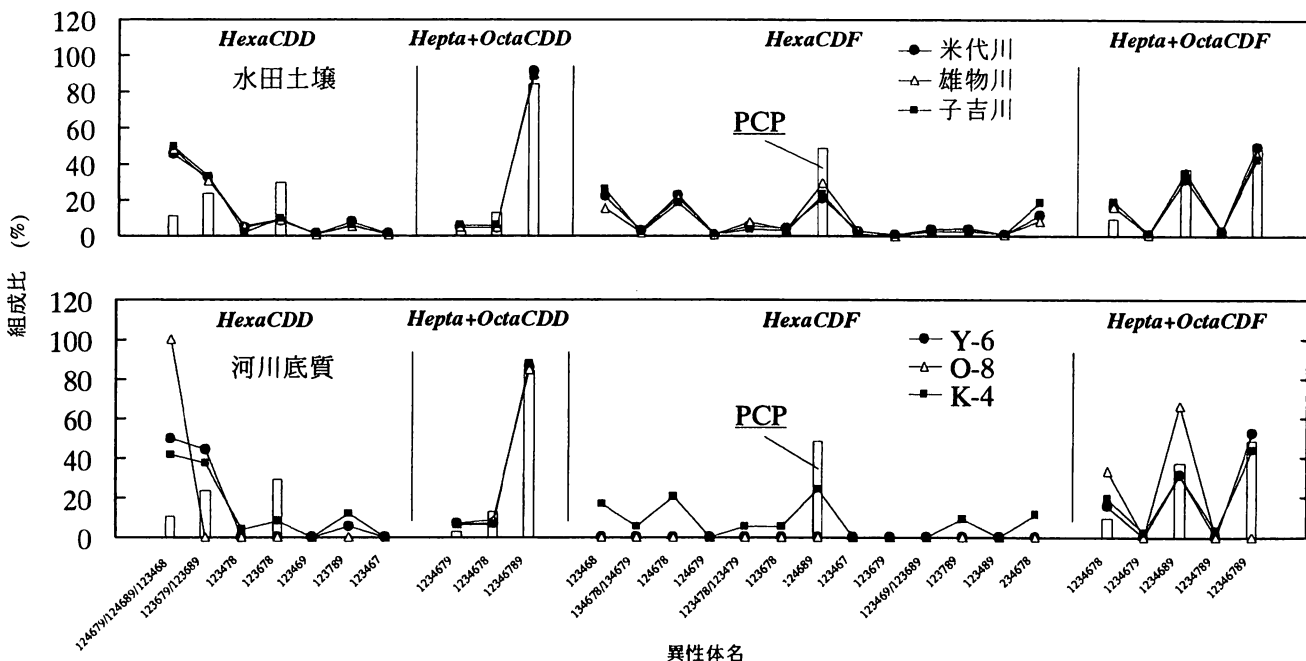


図4 水田土壌及び河川底質中の異性体組成比のパターン比較 (Hexa~OctaCDDs/CDFs)

水田土壌: 米代川, 雄物川, 子吉川流域の平均値 (Ref. 10). 河川底質: 下流地点 Y-6, O-8, K-4. 図中の棒グラフ: 除草剤ヘンタクロロフェノール (PCP) 中ダイオキシン類の主要異性体の組成比 (Ref. 11). HexaCDDs/CDFs の組成比 (%) = 各異性体濃度 / 各同族体濃度合計 × 100. HeptaCDDs~OctaCDD の組成比 (%) = 各異性体濃度 / (HeptaCDDs+OctaCDD の濃度) × 100. HeptaCDFs~OctaCDFs の組成比 (%) = 各異性体濃度 / (HeptaCDFs+OctaCDF の濃度) × 100.

PCDDs 及び PCDFs の濃度組成比のパターンを比較した結果、同族体組成比のパターンについては源流地点(図2a)とその他の地点(図2d)のケースに類別された。源流地点のケースでは OctaCDD の組成比が他の同族体に比べて高く、本県の一般環境土壌中のパターン(図2b)¹⁾や大気降下物中のパターン(図2c)²⁾と類似した。こうした組成パターンは、大気降下物の影響のみが主体と考えられる底質中でのダイオキシン類の組成パターンとも一致する³⁾。したがって、源流地点の底質試料中におけるダイオキシン類は大気からの汚染の影響を受けているものと推察される。これに対して、その他の地点のケースでは TetraCDDs 及び OctaCDD の組成比が他の同族体に比べて高く、水田土壌のパターン(図2e)⁴⁾や除草剤農薬の不純物のパターン(図2f)⁵⁾と良く類似した。また、その異性体組成比は、PCDDs では 1,3,6,8-TetraCDD, 1,3,7,9-TetraCDD 及び OctaCDD 等が主体で、PCDFs では 2,4,6,8/1,2,3,8/1,4,6,7/1,2,3,6-TetraCDF, 1,2,3,4,6,8,9-HeptaCDF 及び OctaCDF 等が主体であった(図3と4)。こうした特徴のある組成パターンは、過去に日本中の水田地域で使用されていたとされる水田除草剤の 2,4,6-trichlorophenyl 4-nitrophenyl ether(CNP: クロルニトロフェン)及び Pentachlorophenol (PCP: ペンタクロロフェノール)に不純物として含まれていたダイオキシン類の組成パターン(図3と4中の棒グラフ)⁶⁾と極めてよく一致する。したがって、3河川の底質試料中でのダイオキシン類の発生源は、源流地点を除いては水田土壌、つまり農薬不純物に由来することが示唆される。

これらの結果から、本県の河川底質中のダイオキシン類は、大気降下物及び過去に使用された水田除草剤農薬の不純物に由来するものと考えられる。

6. まとめ

秋田県の主要河川である米代川、雄物川及び子吉川を対象に、底質中におけるダイオキシン類の濃度レベル及び濃度分布とその濃度組成のパターン比較による発生源の推定に関する調査研究を行った。調査の結果、次のことが明らかとなった。

1)ダイオキシン類の当毒性量は、底質環境基準値を

大幅に下回るレベルであった。

- 2)源流から河口地点までのダイオキシン類の実測濃度は、特に米代川及び雄物川の河口地点で高く、河口付近にダイオキシン類が蓄積・残留されていた。
- 3)3河川底質中におけるダイオキシン類は、日本国内の主要河川と比べてほぼ同じかやや低いレベルであった。
- 4)3河川底質中におけるダイオキシン類の発生源は、大気降下物及び過去に使用された水田除草剤農薬の不純物に由来するものであった。

参考文献

- 1) 環境庁：ダイオキシンリスク評価検討会報告書，平成9年5月7日。
- 2) 総理府令第67号ダイオキシン類対策特別措置法(平成11年法律第105号)，平成11年7月16日。
- 3) 環境庁告示第68号，平成11年12月27日。
- 4) 環境省告示第46号，平成14年7月22日。
- 5) 環境庁：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル，環境庁水質保全局水質管理課，平成12年3月。
- 6) 環境庁：平成9年度非意図的生成化学物質汚染実態追跡調査，環境庁，環境庁環境保健部環境安全課，平成10年11月。
- 7) 秋田県：平成15年度土壌に係るダイオキシン類常時監視結果，秋田県，平成15年度。
- 8) Eitzer, B.D. and Hites R.A.: Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the ambient atmosphere of Bloomington, Indiana, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1389?1395, 1989.
- 9) Czuczwa, J.M. and Hites R.A.: Airborne dioxins and dibenzofurans: sources and fates, *Environ. Sci. Technol.* **20**, 195?200, 1986.
- 10) 秋田県：平成14年度土壌に係るダイオキシン類常時監視結果，秋田県，平成14年度。
- 11) 益永茂樹・高菅卓三・中西準子：農薬中のダイオキシン類のBPX5カラムによる全異性体分析，横浜国立大学紀要，**26**，1?9，2000。

酸性化した白雪川における水質とその経年変化

珍田 尚俊・秦良 幸男*

要 旨

昭和 49 年の鳥海山噴火後に酸性化した白雪川について、酸性化の原因である酸性湧水や湧水合流前後の河川水の水質及び経年的な水質変化を把握するために、白雪川水系の水質調査を実施した。昭和 63 年から平成 16 年までの水質調査データを解析した結果、白雪川の支流である赤川及び鳥越川付近から湧出する酸性湧水や、湧水合流後の赤川、鳥越川及び白雪川の経年的な pH の上昇と Al 濃度の減少がみられた。一方、EC、Cl⁻ 濃度及び SO₄²⁻ 濃度については、酸性湧水では経年的な減少傾向はみられたが、湧水合流後の白雪川では経年変化はほとんど認められなかった。酸性化した赤川及び鳥越川等による最近の白雪川の水質への影響を詳細に把握するために、平成 16 年に調査地点を追加して水質調査した結果、白雪川が酸性化するの鳥越川合流後からであり、赤川の影響はほとんど認められなかった。鳥越川合流地点から下流へいくほど白雪川の pH は上昇し、白雪川末端の白雪橋では中性に回復していた。一方、白雪川の EC、Cl⁻ 濃度及び SO₄²⁻ 濃度は鳥越川合流地点から白雪橋まで高くなっており、白雪川下流にまで鳥越川の影響が認められた。

1. はじめに

秋田県南西部に位置する白雪川は pH7 程度の中性河川であったが、昭和 49 年 3 月の鳥海山噴火から 2～3 年経過後には酸性を示すようになり、昭和 56 年には白雪川下流の白雪橋で pH が 5.3 前後まで低下するようになった¹⁾。また、白雪川水系において、昭和 51 年 9 月に養殖鯉がへい死する事故が発生したことや、象潟町及び金浦町の上水道水源の pH が低下したこと等で^{4, 5)}、水質の酸性化が問題となった。その後の調査で、鳥越川支流の岩股川上流にある獅子ヶ鼻湿原及び赤川支流の湊沢付近から流出する酸性湧水が白雪川酸性化の原因であることが明らかとなったことから^{4, 5)}、本県ではこれらの酸性水の対策等についての検討を行った⁵⁾。その結果、現状では大量に湧出してくる酸性水を止める方法がなく、中和処理の実施も困難であることがわかったが、酸性湧水やその影響を受けている白雪川水系での継続的な水質調査が必要であることが指摘された⁵⁾。そこで、白雪川に対する酸性水の影響や白雪川水系の経年的な水質変化を把握するための水質調査を継続的に実施してきたので、その結果を報告する。

2. 白雪川水系の概要

白雪川は、秋田県及び山形県の県境に位置する鳥

海山を源とする流路延長約 20 km の河川⁶⁾である。白雪川水系の概略図を図 1 に示した。白雪川の上流ではヘナソ川が合流しており、その合流地点から約 1 km 下流では赤川が、さらに約 3 km 下流では鳥越川がそれぞれ白雪川に合流している。赤川の支流には酸性化した湊沢が存在し、湊沢合流後の赤川の水の大部分が赤川導水路を経てヘナソ川へ流入している。そのヘナソ川が白雪川に合流した後の河川水の

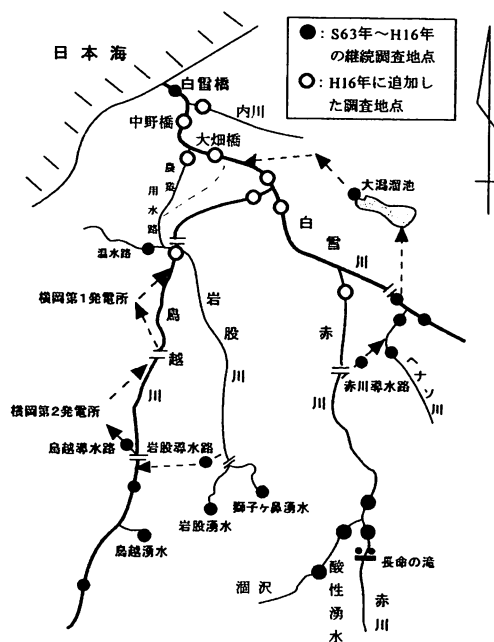


図1 白雪川水系の概略及び調査地点図

* 現秋田県水産振興センター

一部は大潟ため池に導水され、発電及び農業用水として利用されている。一方、鳥越川中流部の東側に位置する獅子ヶ鼻湿原には獅子ヶ鼻湧水等の酸性湧水を水源とした岩股川や、直接鳥越川へ流入する酸性湧水（以後「鳥越湧水」と呼ぶ）が存在する。そして、岩股川の水の大部分が岩股導水路を経て鳥越湧水合流後の鳥越川に流入し、その合流水が横岡第 1 及び第 2 発電所で利用された後、再び鳥越川に放流される。その後、岩股川が鳥越川に合流し、その合流水の一部は温水路や他の農業用水路等に導水され、残りの部分は白雪川へ流入している。

3. 調査方法

調査地点は図 1 のとおりで、平成 11～16 年に年 1～2 回実施した。現地では調査地点毎に気温、水温、透視度の測定と採水を実施した。採水した試料は実験室に持ち帰った後、酸性水の影響をみるために、pH、EC（電気伝導率）、Cl⁻、SO₄²⁻、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Al、Mn 及び Fe の 11 項目を、工場排水試験法 JIS K 0102⁷⁾ に準じて分析した。Cl⁻、SO₄²⁻、Na⁺、K⁺、Mg²⁺ 及び Ca²⁺ の測定には日本ダイオネクス社製 DX-120 のイオンクロマトグラフ、Al、Mn 及び Fe の測定にはバリアン社製 SpectrAA-220FS の原子吸光光度計を用いた。平成 10 年度以前の水質データについては、過去に当センターで実施した昭和 63 年から平成 10 年までの水質調査結果^{4, 8, 9)} を引用した。白雪川水系の水質が発電及び農業用水の利用状況によって季節的な影響を受けることを考慮して、調査時期を酸性湧水の影響が現れやすい秋（10 月頃）に統一し、その時期に調査した水質データを用いて解析を行った。

4. 調査結果と考察

4.1 白雪川水系の水質の特徴

昭和 63 年～平成 16 年の白雪川水系の酸性湧水及び河川水の pH、EC、Cl⁻ 濃度、SO₄²⁻ 濃度及び Al 濃度の各項目間の関係を図 2 及び図 3 に示した。その結果、pH が上昇するのに伴って、EC、Cl⁻ 濃度、SO₄²⁻ 濃度及び Al 濃度が減少する傾向がみられた（図 2）。特に pH が中性に近づくに連れて Al 濃度が大きく低下し、pH5 以上の場合の Al 濃度が 2 mg/L 以下、pH6 以上の場合にはほとんどの試料が 0.5 mg/L 以下まで低下した（図 2 右下）。EC と Cl⁻、SO₄²⁻、Al 濃度との間には正の相関関係がみられ、特に EC と Cl⁻、SO₄²⁻ 濃度との間の相関が高かった（図 3）。また、

Cl⁻ 及び SO₄²⁻ 濃度レベルは他成分の濃度レベルよりも高く、Cl⁻ 及び SO₄²⁻ 濃度は EC を高めている主要原因であると推察される。したがって、EC が白雪川水系の Cl⁻ 及び SO₄²⁻ 濃度やそれらの増減傾向を簡易的に把握するための指標として活用できると考えられる。

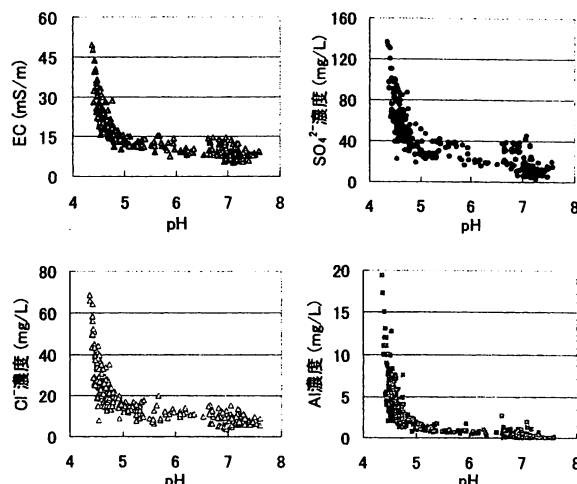


図2 白雪川水系の酸性湧水及び河川水の pH と各項目との関係（昭和 63 年～平成 16 年）

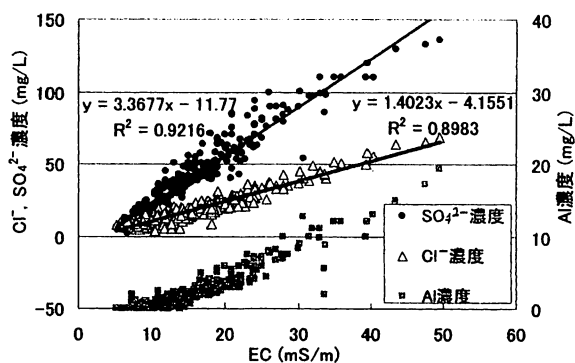


図3 白雪川水系の酸性湧水及び河川水の EC と Cl⁻、SO₄²⁻、Al 濃度との関係（昭和 63 年～平成 16 年）

4.2 赤川水系の水質の経年変化

昭和 63 年～平成 16 年の赤川の酸性化の主要原因である涸沢の成分変化を約 5 年間隔で表 1 に示した。その結果、年月の経過と共に pH がやや上昇し、SO₄²⁻ 及び Al 濃度等が減少する傾向がみられた。

表1 涸沢末端の pH と主な各成分濃度 (mg/L)

調査年/月	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al	Mn
S63/10	4.46	43	99	7.2	2.5	6.8	16	5.5	0.18
H 5/10	4.66	29	70	7.1	1.6	4.1	10	4.7	0.14
H11/10	4.74	21	44	9.4	1.5	4.0	13	2.7	0.15
H16/10	4.78	24	43	8.1	1.5	4.0	10	2.1	0.15

赤川上流から瀬沢合流後の赤川がヘナソ川及び白雪川に合流するまでの主な水質変化を、図4～6に示した。赤川から白雪川に至るまでの各地点のpHが経年的に上昇し、Al濃度が減少する傾向がみられた（平成9年及び14年の赤川合流後のヘナソ川については、工事等により赤川導水路に赤川が導水されなかったため、pHは7程度、Al濃度は0.1 mg/L未満、ECは6 mS/m程度であった）。ECについては、白雪川合流前まではAl濃度と同様に減少傾向がみられたが、白雪川合流後では経年変化はほとんど認められなかった。また、Cl⁻及びSO₄²⁻濃度についてもECと同様の傾向であった。

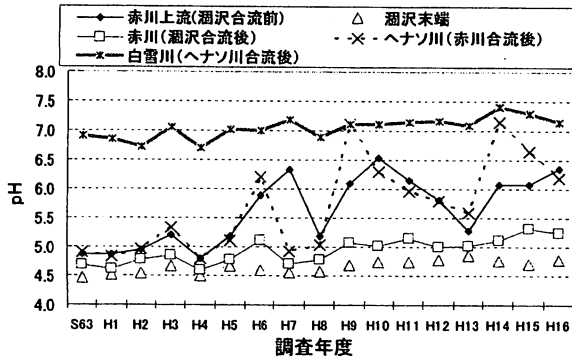


図4 赤川水系におけるpHの経年変化

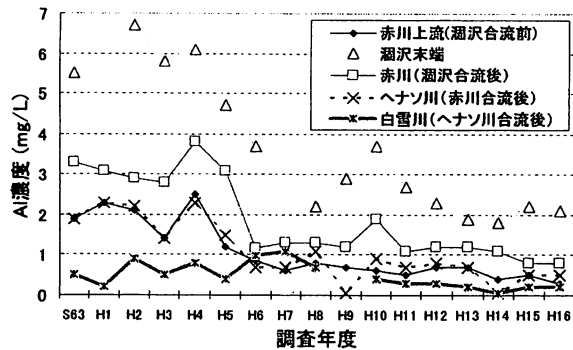


図5 赤川水系におけるAl濃度の経年変化

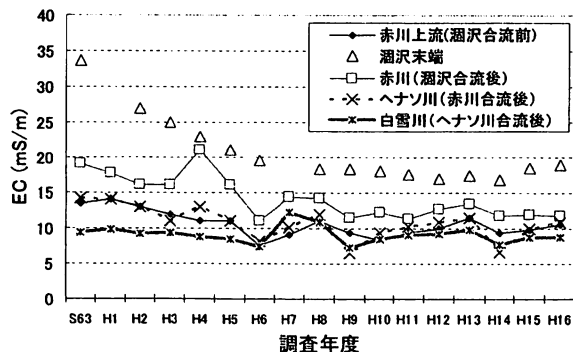


図6 赤川水系におけるECの経年変化

4.3 鳥越川水系の水質の経年変化

鳥越川の酸性化が最も顕著にみられるのは、岩股川の酸性水の大部分を導水している岩股導水路流入後からである。その導水路及び岩股川の酸性化の主原因である獅子ヶ鼻湧水の昭和63年から平成16年までの成分変化を、約5年間隔で表2に示した。その結果、前述した瀬沢の酸性水と同様、pHがやや上昇し、SO₄²⁻及びAl濃度等が減少する傾向がみられた。また、瀬沢の酸性水（表1）と比較して獅子ヶ鼻湧水のpHが低く、各成分濃度が高かった。

表2 獅子ヶ鼻湧水のpHと主な各成分濃度(mg/L)

調査年/月	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al	Mn
S63/10	4.37	68	136	11	3.3	6.8	11	19	0.31
H5/10	4.53	38	100	7.8	2.2	5.3	16	7.9	0.16
H11/10	4.57	27	61	7.2	2.2	4.7	16	5.1	0.21
H16/10	4.67	28	61	9.5	1.9	5.0	13	4.1	0.15

鳥越川上流から酸性湧水合流後の鳥越川下流までの主な水質変化を図7～9に示した。酸性湧水及び湧水合流後の鳥越川のpHが経年的に上昇する傾向がみられた。一方、EC及びAl濃度については、平成8年頃までは酸性湧水及び酸性湧水合流後の鳥越

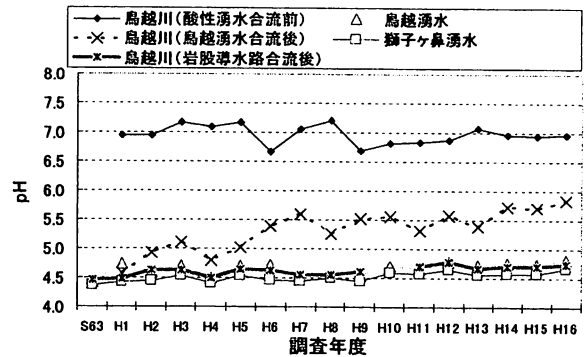


図7 鳥越川水系におけるpHの経年変化

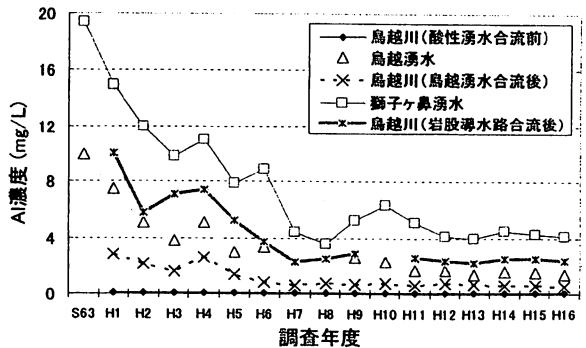


図8 鳥越川水系におけるAl濃度の経年変化

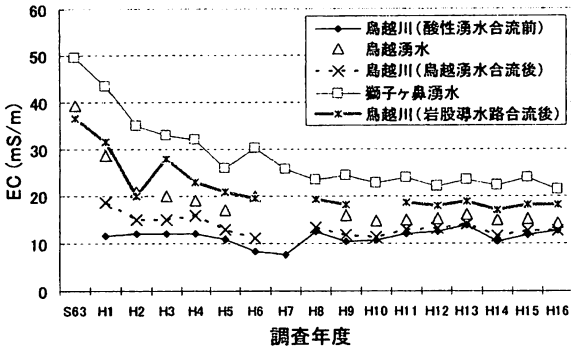


図9 鳥越川水系におけるECの経年変化

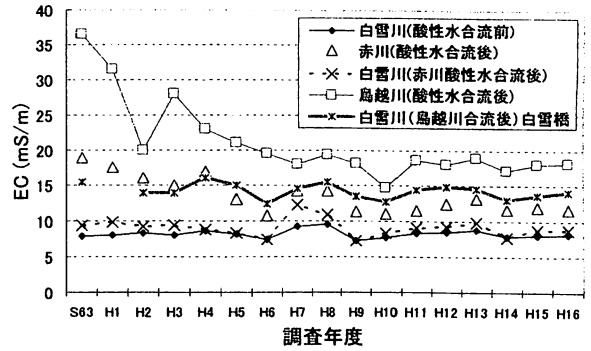


図12 白雪川水系におけるECの経年変化

川で減少傾向を示していたが、平成9年以降は変化がほとんど認められなかった。また、Cl⁻及びSO₄²⁻濃度についてもECと同様の傾向であった。

4.4 白雪川の水質変化

白雪川の上流から下流までの主な水質変化を図10～12に示した。赤川(湊沢の酸性水合流後)及び鳥越川(獅子ヶ鼻湿原の酸性湧水合流後)、さらにそれらの河川水が流入した白雪川のpHが年々上昇する傾向を示しており、特に平成9年頃までの白雪川下流(白雪橋)のpH上昇が顕著であった。また、本県が月に1回(昭和52年までは2ヶ月に1回程度)

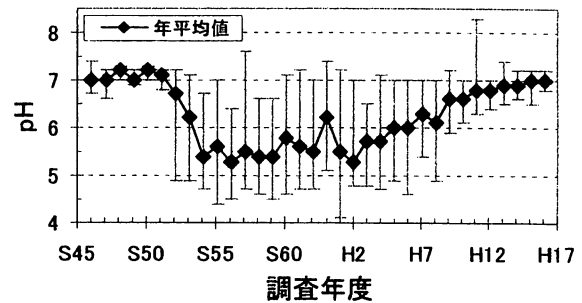


図13 白雪川下流(白雪橋)におけるpHの経年変化

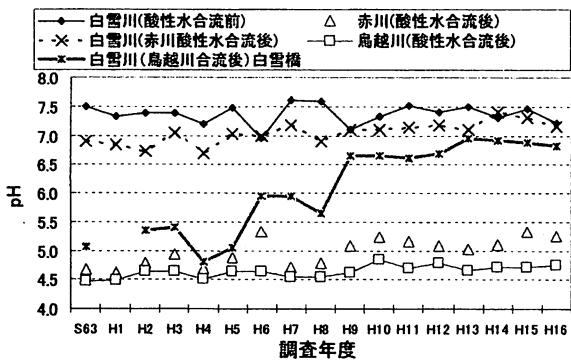


図10 白雪川水系におけるpHの経年変化

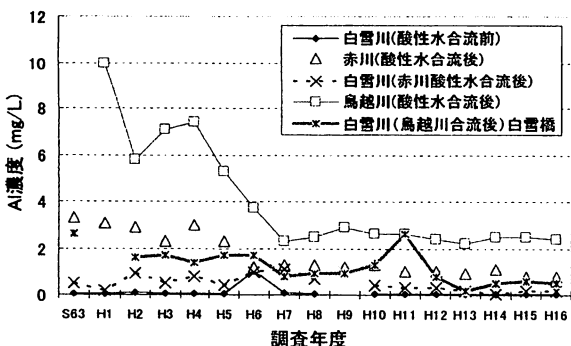


図11 白雪川水系におけるAl濃度の経年変化

実施した白雪川下流(白雪橋)でのpHの環境基準調査結果^{1, 2, 3, 10, 11)}(図13)でもほぼ同様の傾向を示していた。一方、酸性湧水合流後の白雪川のAl濃度は経年的に減少する傾向はみられたが(図11)、ECの経年変化はほとんど認められなかった(図12)。また、Cl⁻及びSO₄²⁻濃度についてもECと同様の傾向であった。

さらに、最近の白雪川の上流から下流までのpH等の変動を詳細に確認するために、平成16年に白雪川及びそれに流入する河川水等の調査地点を増やして調査した。その結果、赤川によって酸性化したヘナソ川や赤川本流が合流した後の白雪川のpH変化はほとんど認められず、中性であったのに対し(合流前pH7.2, ヘナソ川合流後pH7.1, 赤川合流後pH7.0), 鳥越川合流後に白雪川のpHが5.2と大きく低下していた(図14)。このように、白雪川が酸性化するのには鳥越川が流入してからであり、赤川の影響はほとんど受けていないと考えられる。鳥越川合流地点から下流へいくほど、中性の河川水が合流すること等により、白雪川のpHは上昇していた。また、内川(pH7.1)の合流等により、白雪川末端の白雪橋ではpHは6.8と中性にまで回復しており、酸性化している白雪川の水域が、中流域に限られていた。一方、EC、Cl⁻濃度及びSO₄²⁻濃度については、鳥越

川合流地点から白雪橋まで高い状態となっており(図 14)、白雪川下流にまで鳥越川の影響が認められた。特に鳥越川合流地点から大畑橋までの EC、Cl⁻ 濃度及び SO₄²⁻ 濃度が高い状態のまま、ほとんど変化していないにもかかわらず、pH が上昇していた。この理由として、pH が中性で EC、Cl⁻ 濃度及び SO₄²⁻ 濃度が高い農業用水路の水が、鳥越川合流地点から大畑橋までの間の白雪川へ流入するためであると推察される。また、この農業用水路は鳥越川から導水されたもので、導水直前の鳥越川の pH、EC、Cl⁻ 濃度及び SO₄²⁻ 濃度は、それぞれ 5.1、16 mS/m、17 mg/L 及び 41 mg/L、白雪川流入直前の農業用水路(ここでは、最も水量の多いと考えられる大畑橋～中野橋間に流入する水路)の pH、EC、Cl⁻ 濃度及び SO₄²⁻ 濃度は、それぞれ 6.7、19 mS/m、20 mg/L 及び 40 mg/L であり、pH のみが大きく変化していた。これは、農業用水路の水が水田経由で白雪川へ流れ着くまでに、水田土壌等による中和が進む一方で、Cl⁻ 及び SO₄²⁻ は水の中に残留したものと推察される。

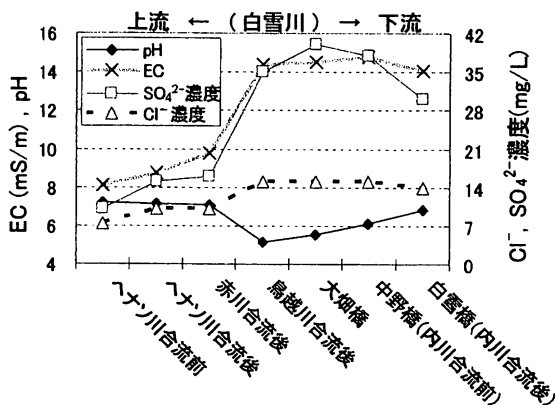


図14 平成 16 年の白雪川における各項目の変化

5. まとめ

白雪川の酸性化の原因である赤石川及び鳥越川付近から湧出する酸性湧水や、湧水合流前後の白雪川水系の河川水における水質の特性及び経年変化を把握するための水質調査を実施し、昭和 63 年から平成 16 年までの水質データを解析した結果、以下のようなことが明らかとなった。

白雪川水系の酸性湧水及び河川水の EC と Cl⁻、SO₄²⁻ 濃度との間に強い正の相関が認められ、EC が白雪川水系の Cl⁻ 及び SO₄²⁻ 濃度やそれらの増減傾向を簡易的に把握するための指標として活用できると考えられた。

白雪川の酸性化の原因である酸性湧水や、湧水合流後の赤川、鳥越川及び白雪川の経年的な pH の上昇と Al 濃度の減少がみられた。一方、EC、Cl⁻ 濃度及び SO₄²⁻ 濃度については、酸性湧水では経年的な減少傾向がみられたが、湧水合流後の白雪川では経年変化がほとんど認められなかった。

酸性化した赤川及び鳥越川等による最近の白雪川の水質への影響を詳細に把握するために、平成 16 年に白雪川本流等の調査地点を追加して水質調査した結果、白雪川が酸性化するのには鳥越川が流入してからであり、赤川の影響はほとんど認められなかった。また、鳥越川合流地点から下流へいくほど白雪川の pH は上昇し、白雪川末端の白雪橋では中性に回復していた。一方、白雪川の EC、Cl⁻ 濃度及び SO₄²⁻ 濃度は鳥越川合流地点から白雪橋まで高くなっており、白雪川下流にまで鳥越川の影響が認められた。

参考文献

- 1) 秋田県環境保健部編：昭和 46 ～ 51 年度版 秋田県の公害, 1971 ～ 1976.
- 2) 秋田県環境保健部編：昭和 52 ～ 55 年度版 環境白書, 1977 ～ 1980.
- 3) 秋田県生活環境部編：昭和 56 年度版 環境白書, 1981.
- 4) 菅雅春, 鈴木雄二, 組谷均, 武藤公二：酸性河川調査－白雪・子吉川水系－, 秋田県環境技術センター年報, 15, 89-112, 1987.
- 5) 秋田県生活環境部編：白雪川および子吉川の酸性水の現状について, 1-5, 1982.
- 6) 秋田県：河川調書, p.47, 1998.
- 7) 日本規格協会：工場排水試験方法 JIS K 0102, 1998.
- 8) 山田雅春, 高橋佐紀子：秋田県の酸性河川に関する調査研究－白雪川水系－, 秋田県環境技術センター年報, 20, 110-122, 1992.
- 9) 渡辺寿, 泰良幸男, 山田雅春, 武藤公二, 斎藤弥, 加藤潤, 片野登, 大畑博正, 藤田将充, 高橋佐紀子：秋田県の酸性河川に関する調査について－白雪川水系と朱の又川・子吉川水系－, 秋田県環境技術センター年報, 26, 59-75, 1998.
- 10) 秋田県生活環境部編：昭和 57 ～平成 11 年度版 環境白書, 1982 ～ 1999.
- 11) 秋田県生活環境文化部編：平成 12 ～ 17 年度版 環境白書, 2000 ～ 2005.

秋田県における大気中の有害金属に関する調査研究

児玉 仁・佐藤 信也・大畑 博正*

要 旨

本県の有害大気汚染物質調査において、As 濃度の年平均値が他の地点より高い観測地点があることから、当センターでは、As 濃度の高い観測地点に対する各発生源の寄与を明らかにするため、平成 14 年度～平成 16 年度に調査研究を行った。この地点に影響すると考えられる発生源としては、土壌、海塩、自動車排出物、一般廃棄物焼却施設、産業廃棄物焼却施設、製錬所が考えられたが、製錬所については、粉じんの排出位置、排出量、元素濃度などを把握することができないため、既存の手法では各発生源の影響を解析することが困難であった。そこで、当センターでは、製錬所周辺の大気を発生源と見立て、製錬所周辺の大気粉じんを捕集・分析して得られた元素濃度と、他の発生源の粉じんの元素濃度を用いて、レセプターモデルの一つである CMB 法により発生源の寄与を解析した。その結果、As 濃度の高い観測地点における As に関する寄与率が最も大きいのは、製錬所周辺の大気であり、次いで、産業廃棄物焼却施設、一般廃棄物焼却施設であった。

1. はじめに

秋田県では、平成 12 年度から県内 4 地点で、有害大気汚染物質である Be, Cr, Mn, Ni, As, Hg のモニタリング調査を実施しており、これまでの調査で大館市の調査地点における As 濃度が他の調査地点と比べて年平均値で数倍高いこと¹⁾が把握されていることから、当センターでは、その原因を明らかにする必要があったと考えた。

環境濃度と発生源の関係を解析する既存の手法としては、発生源濃度から環境濃度を推定するソースモデルと、環境濃度から発生源を推定するレセプターモデルがある。ソースモデルは、拡散現象を説明する項目が極めて多いことに加え、大館市のように地形が複雑な場合、単純な拡散式では説明できないという難しさがある。一方、レセプターモデルの一つである CMB (Chemical Mass Balance) 法^{2,3)}では、観測地点における大気粉じんと各発生源における粉じんの元素濃度さえ把握できれば、比較的容易に発生源の寄与を推定することができる³⁾とされている。しかし、大館市の観測地点については、発生源の一つと考えられる製錬所における粉じんの排出形態が多様であると推定され、排出される粉じんの元素濃度を把握することもできないことから、このモデルについてもこのままでは適用が難しいと考えられた。

そこで、当センターでは、排出される粉じんの元

素濃度を把握できない発生源がある場合については、その発生源の周辺大気を新たな発生源と見立て、大気粉じんを捕集・分析して元素濃度を求めることにより、CMB 法を適用することが可能となることに着目し、大館市の観測地点における As に関する各発生源の寄与を明らかにすることを目的として、平成 14 年度～平成 16 年度に調査研究を行った。

2. 方法

大館市の調査地点への影響が予測される発生源として、土壌、海塩、自動車、一般廃棄物焼却施設、産業廃棄物焼却施設、製錬所を選定した。しかし、製錬所から排出される粉じんの元素濃度を把握することができなかったため、CMB 法の使用方法を工夫して解析した。そこで、まず、この点について述べ、次に、他の発生源及び大気中の粉じんの調査・分析方法、CMB 法による解析方法について述べる。

2.1 元素濃度が把握できない場合の対応

発生源の一つとして選定した製錬所は、観測地点のある大館市に隣接する小坂町にある。広大な敷地の中に多数の施設があり、煙道や煙道以外からの粉じんの発生も考えられたうえ、当センターには立ち入り権限がないこともあり、粉じんの排出位置や元素濃度など解析に必要な情報を把握することが困難

* 現山本地域振興局福祉環境部

と考えられた。

そこで、当センターでは、製錬所から排出される粉じんは、製錬所が立地する小坂町の大気中に拡散しており、この大気中の粉じんを捕集・分析することが可能であり、この元素濃度を CMB 法に用いて寄与を解析することができることに着目した。ただし、解析の結果得られた寄与率は、製錬所の寄与ではなく、「小坂町の大気」の寄与であることに注意する必要がある。以上のことから、小坂町の大気を製錬所に替わる発生源と考え、小坂町において大気中の粉じんを捕集して得られる元素濃度をを用いて発生源寄与を解析することとした。

2.2 発生源及び大気中の粉じんの調査方法

土壌については、大館市及び小坂町の 15 地点において 29 試料を採取して元素濃度を測定した。一般廃棄物焼却施設については、他市町村の類似規模の 2 施設の飛灰を入手し、産業廃棄物焼却施設については 1 施設の焼却灰を入手して、元素濃度を測定した。海塩、自動車排出粒子の元素濃度については、地域差が少ないと考えられることから文献を引用した^{6,7)}。文献に記載のない元素については、含有していないものとしてゼロとして扱った。

大館市の観測地点における大気粉じん及び浮遊粒子状物質（大気粉じんのうち粒径 10 μm 以下の粒子）と発生源と見立てた小坂町の大気粉じん及び浮遊粒子状物質については、それぞれ、ハイボリウムエアースンプラー（紀本電子工業(株)製、MODE-L-120V）とローボリウムエアースンプラー（新宅機械製作所製、S2型）により、ろ紙（住友化学社製、POREFLON WP-500-50）に捕集し、元素濃度を測定した。ハイボリウムエアースンプラーによる大気粉じん捕集は 24 時間、ローボリウムエアースンプラーによる浮遊粒子状物質の捕集は 7 日間、各々 4 回行った。捕集期間を表 1 に示した。また、大館市と小坂町の大気粉じん等の捕集地点、土壌採取地点及び発生源位置を図 1 に示した。

2.3 分析方法

発生源で採取した粉じん及び大気中で採取した粉じんの分析方法は、次のとおりである。粉じんを捕集したろ紙は、50%-Ca(OH)₂aq の入ったデシケータで調湿し、重量測定を行った。ハイボリウムエアースンプラーあるいは、ローボリウムエアースンプラーで粉じんを捕集したろ紙は、As を除く主要元素分析に用い、残りの一部を As 分析用とした。土壌、

飛灰と焼却灰については、105 °C で乾燥後、50%-Ca(OH)₂aq の入ったデシケータで恒量とした後に 100 μm の樹脂製メッシュを通過したもの 200 mg を元素分析の試料とした。これらの各試料を硝酸・フッ酸・過酸化水素で分解⁸⁾して得られた分析用試料溶液について、As 以外の元素濃度を ICP-AES(セイコー電子工業(株)社製; SPS4000)又は ICP-MS(セイコー電子工業(株)社製; SPQ9000)で測定した。As の濃度は、各試料を硫酸・硝酸・過塩素酸で分解⁸⁾して得られた分析用試料溶液を水素化物発生装置を装備した原子吸光分析装置(Varian Spectr AA-220)で測定した。

これらの機器分析における定量下限値は、混合標準溶液(2000 SPEX Certiprep 社製; XSTC-622)を 1N-硝酸で希釈して、濃度の異なる標準溶液をいくつか調製し、各濃度の標準溶液を 5 回ずつ分析して得られた応答値の平均と標準溶液の調製濃度の関係から検量線を作成し、この検量線を用いて、各濃度における 5 つの応答値を再計算したときの平均値と標準溶液の調製濃度との差が 20%以内、かつ変動率(%)が 20%以内にある最低濃度の標準溶液濃度とした。分析した元素及びその定量下限値を表 2 に示した。なお、ICP-MS では、内部標準物質としてイットリウム(Y)とテレビウム(Tb)を用いた。

2.4 CMB 法による発生源寄与の解析方法

CMB 法は、観測地点における大気中の粉じんの元素濃度と各発生源から排出される粉じんの元素濃度を用いて各発生源の寄与を推定する手法で、U.S.EPA においてアプリケーションが公開されている。その最新版が CMB8 であり⁹⁾測定誤差を考慮した有効分散最小自乗法により、次のようにして最適解を求めるものである。つまり、ある化学種 i の発生源 j の濃度を a_{ij} 、環境濃度を C_i 、発生源 j の寄与を S_j とすると、式 (1) が成り立ち、化学種 i の数と発生源 j の数が等しければ、この式を連立方程式として一義的に解くことができるが、化学種 i の数の方が多い場合には、一義的には解が定まらない。そこで、式 (2) で表される χ^2 の値を最小にするという条件を加えて(有効分散最小自乗法)式(1)の最適解を求めるものである。

$$C_i = \sum_j a_{ij} S_j \quad (1)$$

$$\chi^2 = \sum_i \left[\left(C_i - \sum_j a_{ij} S_j \right)^2 / \left(\sigma_i^2 + \sum_j \sigma_{a_{ij}}^2 S_j^2 \right) \right] \quad (2)$$

$\left[\begin{array}{l} \sigma_i : \text{化学種 } i \text{ の環境濃度の標準偏差} \\ \sigma_{a_{ij}} : \text{発生源濃度 } a_{ij} \text{ の標準偏差} \end{array} \right]$

また、ある化学種 i について発生源 j が環境濃度に与える寄与を P_{ij} とすると、式 (3) のように表すことができることから、特定の元素に関する発生源寄与は、式 (3) により評価することとした。

$$P_{ij} = a_{ij} S_j / \sum_j a_{ij} S_j \quad (3)$$

さらに、このようにして得られた各発生源の寄与率について、捕集された粉じんの粒径範囲、調査時の気象なども考慮して吟味することとした。

寄与率の計算は、元素濃度 (mg/kg) を早狩ら⁴⁵⁾の CMB 解析ソフト (CMB8J) に入力して行った。計算に用いた元素は、濃度が全て定量できた元素に限定し、ハイボリウムエアースンプラーによる調査では、Na, Mg, Al, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Zr, Sn, Sb, Ba, Pb の 18 元素、ローボリウムエアースンプラーによる調査では、Na, Mg, Al, Ca, Ti, Fe, Zn, As, Sn, Sb, Ba, Pb の 12 元素であった。

表1 大気粉じんおよび浮遊粒子状物質の捕集期間

捕集方法	捕集期間	大館市		小坂町	
		試料名	捕集時間	試料名	捕集時間
ハイボリウム エアースンプラー	H16年10月4日～5日	HV-1	15:15～15:15	-	-
	H16年10月5日～6日	HV-2	16:40～16:40	-	-
	H16年10月19日～20日	HV-3	11:45～11:45	HV-5	13:40～13:40
	H16年10月26日～27日	HV-4	12:20～12:20	-	-
ローボリウム エアースンプラー	H16年10月5日～12日	LV-1	16:30～12:50	-	-
	H16年10月12日～19日	LV-2	12:50～11:45	LV-5	13:30～13:30
	H16年10月19日～26日	LV-3	11:50～12:10	LV-6	13:45～13:45
	H16年10月26日～11月2日	LV-4	12:30～12:30	-	-

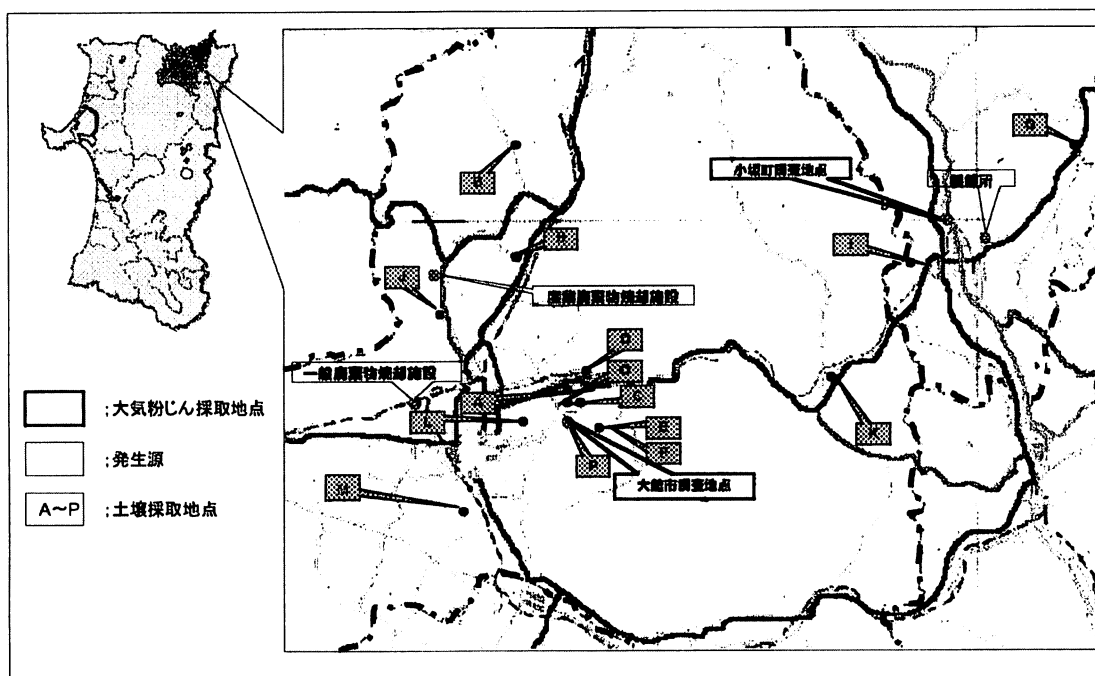


図1 大気粉じん等の捕集地点と土壌採取地点および発生源位置

3. 結果と考察

3.1 発生源の濃度

大館市内の土壌中の元素濃度の調査結果は、表 3

のとおりであった。海塩中の元素濃度 (表 4) は、海水中の元素の存在度⁷⁾を用いて算出したものである。一般廃棄物焼却施設の飛灰及び産業廃棄物焼却施設の焼却灰中の元素濃度の分析結果は、表 5 のとおりで

あった。自動車排出粒子中の元素濃度の文献値⁸⁾は、表 6 のとおりである。小坂町内の大気粉じん及び浮遊粒子状物質による大気中の元素濃度(ng/m³)は、表 7 及び表 8 のとおりで、大気粉じん及び浮遊粒子状物質の元素濃度(mg/kg)は、表 9 及び表 10 のとおりであった。

3.2 大館市における環境測定結果

大館市の大気粉じん及び浮遊粒子状物質による大気中の元素濃度(ng/m³)は、表 11 及び表 12 のとおりで、大気粉じん及び浮遊粒子状物質中の元素濃度(mg/kg)は、表 13 及び表 14 とおりであった。

表 2 測定元素と定量下限値

元素	濃度(μg/mL)	元素	濃度(μg/mL)
Na	0.010	Rb	0.001
Mg	0.010	Sr	0.001
Al	0.010	Zr	0.001
Ca	0.010	Mo	0.001
Ti	0.010	Ag	0.001
Mn	0.010	Cd	0.001
Fe	0.010	Sn	0.001
Co	0.001	Sb	0.001
Ni	0.001	Cs	0.001
Cu	0.010	Ba	0.001
Zn	0.010	W	0.005
Ga	0.005	U	0.001
As	0.002	Pb	0.001

* Mg,Al,Ca,Ti,Mn,Fe,Cu,Znは、ICP-AESにおける値
Na,Asは、AAにおける値
その他は、ICP-MSにおける値

表 3 土壌の元素濃度 (mg/kg)

	Na	Mg	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As
平均 (n=29)	11000	6900	58000	11000	3400	880	34000	6.7	9.1	62	250	3.7	9.0
標準偏差	(± 4800)	(± 3300)	(± 12000)	(± 8500)	(± 910)	(± 250)	(± 12000)	(± 3.3)	(± 4.8)	(± 68)	(± 190)	(± 6.3)	(± 8.8)
	Rb	Sr	Zr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	W	Pb	U
平均 (n=29)	18	76	110	<1.3	<1.3	<1.3	4.5	4.3	2.0	400	<1.3	92	<1.3
標準偏差	(± 10)	(± 34)	(± 40)	-	-	-	(± 5.6)	(± 8.3)	(± 0.79)	(± 300)	-	(± 69)	-

表 4 海塩中の元素濃度 (mg/kg)⁷⁾

	Na	Mg	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
海水中の存在量 (mg/l)	11000	1300	0.01	400	0.001	0.002	5.E-05	0.002	0.01	0.0005	0.0005	0.0006	0.001	0.0005
海塩中の元素濃度 (mg/kg)	310000	38000	0.29	12000	0.029	0.058	0.001	0.058	0.29	0.015	0.015	0.017	0.029	0.015
	As	Rb	Sr	Zr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	W	Pb	U
海水中の存在量 (mg/l)	0.001	0.12	8.0	-	0.01	0.003	5.5E-05	0.003	<0.0005	0.001	<0.09	1.0E-04	0.003	0.002
海塩中の元素濃度 (mg/kg)	0.029	3.5	230	-	0.29	0.087	0.002	0.087	<0.015	0.029	<2.6	0.003	0.087	0.058

表 5 一般廃棄物焼却施設の飛灰及び産業廃棄物焼却施設の焼却灰の元素濃度 (mg/kg)

		Na	Mg	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As
一般廃棄物焼却施設	飛ばい (2施設の平均値)	61000	8800	16000	140000	2700	25	3500	7.5	26	410	5100	87	160
産業廃棄物焼却施設	焼却灰	18000	11000	37000	85000	79000	4800	36000	14	120	6800	4000	<1.3	10000
		Rb	Sr	Zr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	W	Pb	U
一般廃棄物焼却施設	飛ばい (2施設の平均値)	4.1	200	14	5.7	7.7	60	250	460	2.1	230	3.7	1600	<1.3
産業廃棄物焼却施設	焼却灰	50	210	240	19	2.7	1.4	860	660	<1.3	59000	110	3800	<1.3

表 6 自動車排出粒子中の元素濃度 (mg/kg)⁸⁾

	Na	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sb	Cs	Pb
自動車排出粒子の元素濃度	270	1500	2.4	16	36	4100	1.8	39	190	1500	2.1	640	37000

表7 小坂町の大気粉じんによる大気中の元素濃度 (ng/m³)

試料名	吸引量 (m ³)	粉じん量(g)	Na	Mg	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As
HV-5	1436	0.0717	760	210	1200	670	64	27	1100	<1.0	8.6	650	390	4.2	61
試料名	吸引量 (m ³)	粉じん量(g)	Rb	Sr	Zr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	W	Pb	U
HV-5	1436	0.0717	1.1	5.1	2.8	1.6	18	10	34	84	<0.2	19	<1.0	730	<1.0

表8 小坂町の浮遊粒子状物質による大気中の元素濃度 (ng/m³)

試料名	吸引量 (m ³)	浮遊粒子状 物質質量(g)	Na	Mg	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As
LV-5	202	0.0050	590	78	320	150	16	6.9	180	<3.0	<0.6	41	120	<0.6	10
LV-6	190	0.0044	730	110	220	180	15	8.3	210	<3.0	2.8	86	95	<0.6	16
試料名	吸引量 (m ³)	浮遊粒子状 物質質量(g)	Rb	Sr	Zr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	W	Pb	U
LV-5	202	0.0050	<0.6	1.5	0.9	<0.6	8.4	2.9	9.6	23	<0.6	4.2	<3.0	210	<0.6
LV-6	190	0.0044	<0.6	1.7	<0.6	<0.6	48	2.6	8.2	23	<0.6	4.5	<3.0	180	<0.6

表9 小坂町の大気粉じん中の元素濃度 (mg/kg)

試料名	Na	Mg	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Sr	Zr	Sn	Sb	Ba	Pb
HV-5	15000	4200	23000	13000	1300	540	22000	170	13000	7800	84	1200	100	55	690	1700	380	15000

表10 小坂町の浮遊粒子状物質中の元素濃度 (mg/kg)

試料名	Na	Mg	Al	Ca	Ti	Fe	Zn	As	Sn	Sb	Ba	Pb
LV-5	24000	3200	13000	6000	630	7400	4700	420	390	910	170	8600
LV-6	31000	4900	9700	7900	660	9000	4100	690	360	1000	200	7700
LV-5,6の平均	28000	4100	11000	7000	650	8200	4400	560	380	960	190	8200

表11 大館市の大気粉じんによる大気中の元素濃度 (ng/m³)

試料名	吸引量 (m ³)	粉じん量 (g)	Na	Mg	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As
HV-1	1452	0.0134	520	140	320	250	23	6.3	260	<1.0	4.1	56	24	0.2	1.8
HV-2	1427	0.0040	230	77	204	200	17	5.0	190	<1.0	1.8	130	32	0.2	2.2
HV-3	1426	0.0716	610	370	1300	730	90	27	1000	<1.0	7.5	410	100	1.1	4.2
HV-4	1427	0.0271	730	230	720	710	54	13	510	<1.0	2.4	79	19	0.6	0.2
試料名	吸引量 (m ³)	粉じん量 (g)	Rb	Sr	Zr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	W	Pb	U
HV-1	1452	0.0134	<0.2	1.5	0.6	<0.2	<0.2	0.8	2.0	3.5	<0.2	2.6	<1.0	38	<1.0
HV-2	1427	0.0040	<0.2	1.1	0.6	0.2	1.4	0.6	2.5	5.8	<0.2	4.0	<1.0	65	<1.0
HV-3	1426	0.0716	1.2	4.8	3.3	0.7	1.5	1.5	4.0	6.6	<0.2	16	<1.0	68	<1.0
HV-4	1427	0.0271	0.5	3.1	1.5	0.3	8.7	<0.2	0.7	1.0	<0.2	8.1	<1.0	4.8	<1.0

表 12 大館市の浮遊粒子状物質による大気中の元素濃度 (ng/m³)

試料名	吸引量 (m ³)	浮遊粒子状 物質質量(g)	Na	Mg	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As
LV-1	177	0.0023	170	47	110	120	12	6.7	140	<3.0	<0.6	<5	27	<0.6	1.8
LV-2	228	0.0048	410	77	130	170	11	6.1	150	<3.0	<0.6	<5	20	<0.6	1.2
LV-3	223	0.0043	680	120	140	180	13	7.5	170	<3.0	<0.6	25	20	<0.6	1.7
LV-4	203	0.0022	160	52	120	120	10	<5	130	<3.0	<0.6	<5	17	<0.6	1.3
試料名	吸引量 (m ³)	浮遊粒子状 物質質量(g)	Rb	Sr	Zr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	W	Pb	U
LV-1	177	0.0023	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	1.9	3.6	<0.6	5.0	<3.0	34	<0.6
LV-2	228	0.0048	<0.6	0.8	0.6	<0.6	<0.6	<0.6	1.4	2.0	<0.6	5.4	<3.0	25	<0.6
LV-3	223	0.0043	<0.6	1.3	0.6	<0.6	2.9	<0.6	1.4	2.5	<0.6	4.9	<3.0	27	<0.6
LV-4	203	0.0022	<0.6	<0.6	0.8	<0.6	<0.6	<0.6	1.3	2.5	<0.6	4.5	<3.0	19	<0.6

表 13 大館市の大気粉じん中の元素濃度 (mg/kg)

試料名	Na	Mg	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Sr	Zr	Sn	Sb	Ba	Pb
HV-1	57000	15000	35000	27000	2400	680	28000	440	6100	2600	24	200	160	60	220	380	290	4100
HV-2	82000	28000	73000	70000	6000	1800	69000	640	46000	12000	89	770	390	220	900	2100	1400	23000
HV-3	12000	7400	27000	15000	1800	530	20000	150	8200	2000	22	80	96	65	80	130	330	1400
HV-4	38000	12000	38000	37000	2900	680	27000	130	4200	1000	32	10	160	78	36	52	430	250

表 14 大館市の浮遊粒子状物質中の元素濃度 (mg/kg)

試料名	Na	Mg	Al	Ca	Ti	Fe	Zn	As	Sn	Sb	Ba	Pb
LV-1	13000	3600	8100	8900	900	10000	2100	140	140	270	390	2600
LV-2	20000	3600	6000	8100	510	7000	1000	60	66	93	250	1200
LV-3	35000	6200	7500	9300	680	8800	1100	90	73	130	250	1400
LV-4	15000	4800	11000	11000	900	12000	1600	120	120	230	420	1700

3.3 CMB 法による発生源寄与率の解析結果

大館市の大気粉じん(表 13)に対する発生源寄与率の算出は、発生源濃度として表 3, 表 4, 表 5 に示した土壌, 海塩, 一般廃棄物焼却施設及び産業廃棄物処理施設のデータと, 表 9 に示した小坂町の大気粉じんデータを用い CMB&J により行った。解析結果は, 図 2 のとおりで, 試料名 HV-3 及び HV-4 のように北方向の風向頻度が低い時には, 土壌の寄与率が 3/4 を占めるのに対して, 試料名 HV-1 のように北方向の風向頻度が高いときには, 土壌の寄与率が減り小坂町の大気粉じんの寄与率が高まった。特に, 試料名 HV-2 については, この傾向が著しいが, これは, HV-2 の調査中に降水があったことから, 土壌の舞上がりや抑制されたため, 微小粒子が多い人為由来の発生源の寄与が高くなっ

たものと考えられる。

北よりの風向頻度が高いときに, 小坂町の大気粉じんの寄与率が高いことのみを根拠として, 小坂町の大気が大館市の観測地点に影響していると推定することはできない。確かに, 過去に製錬所に由来する煙害があったとの報告⁹⁾もあり, 谷に沿って拡散・流下した小坂町の大気粉じんが大館盆地に出たところで北風によって観測地点方向に運ばれた, と考えることもできるが, CMB 法では, 元素濃度の類似している他の発生源の存在を否定できないからである。小坂町の大気の影響の有無については, 別途, 何らかの方法で確認する必要があると考えている。

また, 大館市の浮遊粒子状物質(表 14)に対する発生源寄与率の算出は, 発生源濃度として表 3, 表 4, 表 5 に示した土壌, 海塩, 一般廃棄物焼却施

設及び産業廃棄物焼却施設のデータと、表 10 に示した小坂町の浮遊粒子状物質データを用い CMB8J により行った。解析結果は、図 3 のとおりで、ハイボリウムエアースンプラーによる捕集に比べて期間

が長いことから、平均化された寄与率を示していると考えられる。また、浮遊粒子状物質は粒径が 10 μm 以下であるため、粗大粒子の割合が多い土壌の粒子の影響が、小さくなる傾向が認められる。

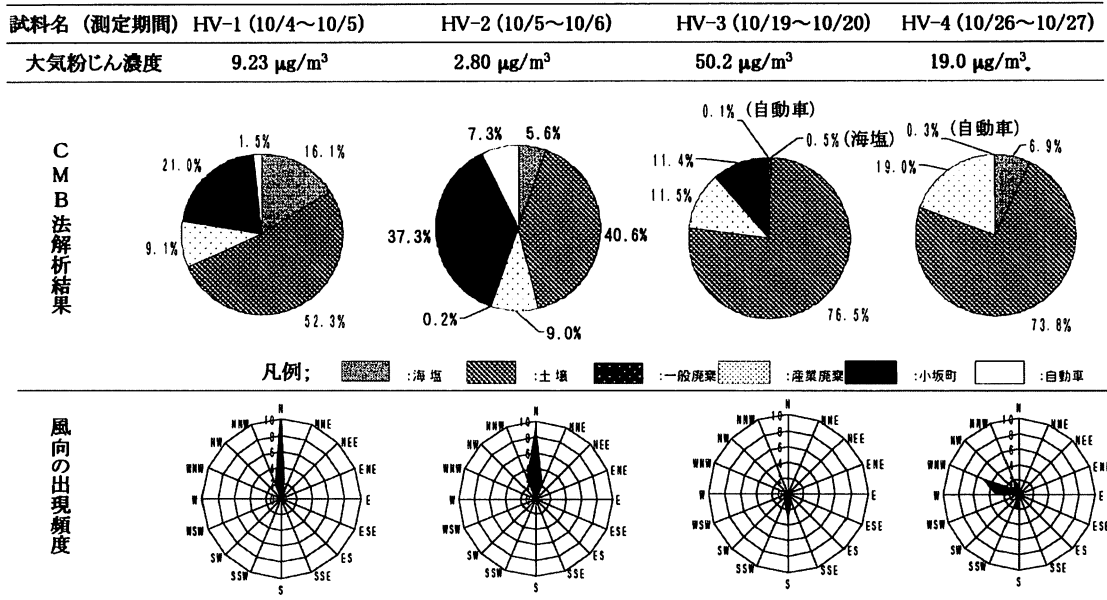


図 2 大館市でハイボリウムエアースンプラーにより捕集した大気粉じんにおける発生源寄与率の解析結果

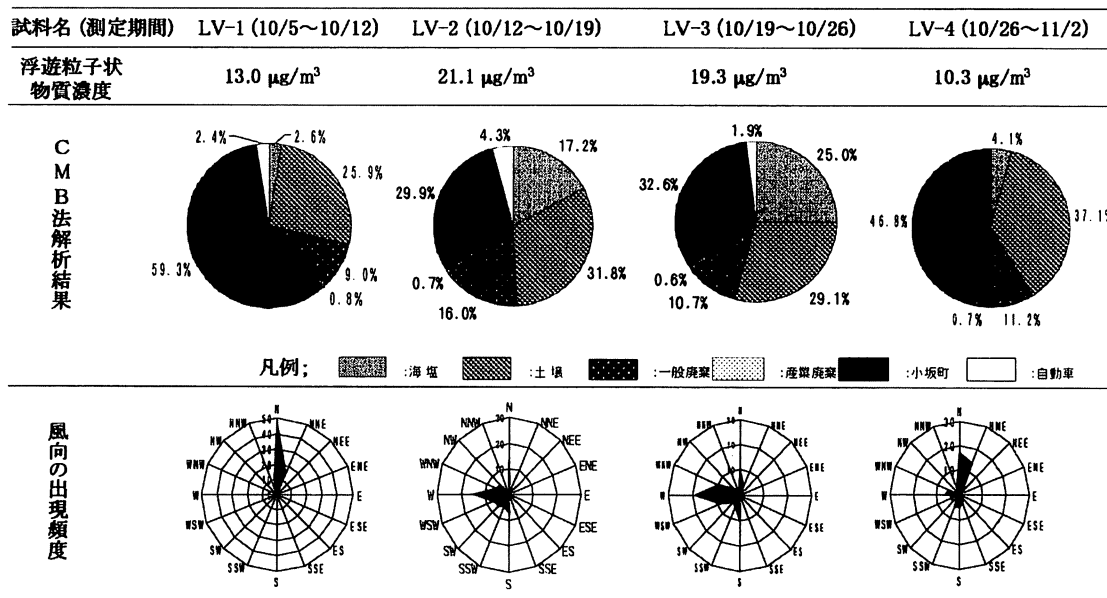


図 3 大館市でローボリウムエアースンプラにより捕集した浮遊粒子状物質における発生源寄与率の解析結果

3.4 As に関する発生源寄与率の推定

節 2.4 の式 (3) により、大気粉じん中の As 濃度に関する主な各発生源寄与率を求めた結果を表 15 及び表 16 に示した。ハイボリウムエアースンプラーによる大気粉じんでは、試料名 HV-3 のような降水

のない日が続いたときや、無風に近い状態又は試料名 HV-1 や HV-2 のように北寄りの風の頻度が高いときに、小坂町の大気粉じんの寄与率が 80% から 90% と高かった。ローボリウムエアースンプラーによる浮遊粒子状物質では、小坂町の浮遊粒子状物質

の寄与率が 60%～80%，産業廃棄物焼却施設の寄与率が 20%～30%，一般廃棄物焼却施設の寄与率が約 10%で、捕集期間による違いはほとんどなかった。ハイボリウムエアースンプラーによる大気粉じんに関する解析結果と比較すると、小坂町の寄与率が 20%～30%減少し、産業廃棄物焼却施設の寄与率がゼロから約 20%に増加した。これは、ローボリウムエアースンプラーにより捕集される浮遊粒子状物質は、粒径 10 μm 以上の粒子がカットされていることから、土壌など粗大粒子の寄与率が小さく

なり、相対的に人為由来の発生源寄与率が大きくなること、さらに、産業廃棄物焼却施設の焼却灰中の As 濃度が桁違いに大きいことから、この影響が顕著に現われたものと考えられる。

なお、小坂町の大気中の As 濃度は大館市のそれと比較して高いが、その発生源については本調査研究の対象とはしていない。これには、様々な発生源が寄与していると考えられ、今後、詳細な調査が必要であると考えている。

表 15 大館市の大気粉じん中 As における発生源寄与率の解析結果

		HV-1	HV-2	HV-3	HV-4
発生源 寄与率 (%)	小坂町大気粉じん	93.2	92.2	84.9	0.0
	一般廃棄物	5.1	2.8	10.9	81.6
	産業廃棄物	0.0	4.2	0.0	0.0
	土壌	1.7	0.7	4.2	18.4

表 16 大館市の浮遊粒子状物質中 As における発生源寄与率の解析結果

		LV-1	LV-2	LV-3	LV-4
発生源 寄与率 (%)	小坂町浮遊粒子状物質	76.9	62.5	69.1	73.8
	一般廃棄物	3.3	9.3	6.3	4.9
	産業廃棄物	19.3	27.1	23.6	20.3
	土壌	0.5	1.1	1.0	0.9

4. まとめ

- 1) 大館市の観測地点における大気粉じんに対する発生源寄与は、北寄りの風向頻度が高いときには、土壌の寄与率が 41～52%で製錬所が立地する小坂町の大気中の寄与率が 21～37%であった。風向頻度が西寄り、またはほとんど無風のときには、土壌の寄与率が 74～77%、一般廃棄物焼却施設の寄与率が 12～19%であった。
- 2) 大館市の観測地点における浮遊粒子状物質に対する発生源寄与は、小坂町の大気中の寄与率が 33～59%で特に北寄りの風向頻度が高いときに高く、土壌の寄与率が 26～37%、西寄りの風向頻度が高いときに海塩の寄与率が 17～25%であった。
- 3) 大館市の観測地点における大気粉じん中の As に対する寄与は、北寄りの風向頻度が高いとき及びほとんど無風のときには小坂町の大気中の寄与率が 85～93%、残りを一般廃棄物焼却施設の寄与率が占め、西寄りの風向頻度が高いとき

には一般廃棄物焼却施設の寄与率が 82%、残りを土壌の寄与率が占めた。

- 4) 大館市の観測地点における浮遊粒子状物質中の As に対する寄与は、小坂町の大気中の寄与率が 63～77%、産業廃棄物焼却施設の寄与率が 19～24%、一般廃棄物焼却施設の寄与率が 3～9%を占めた。

参考文献

- 1) 環境白書，平成 13 年版～平成 16 年版，秋田県，2001～2004.
- 2) <http://www.epa.gov/scram001/>
- 3) 浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル，(株)東洋館出版社，pp. 267-282, 1997.
- 4) 早狩 進，花石 竜治：環境データ解析用計算マクロの紹介と解析例（II），大気環境学会誌，36, (1), 39-45, 2001.

- 5) <http://www.jomon.ne.jp/~hayakari/>
- 6) 化学大事典編集委員会, 化学大事典, 共立出版, (2), p. 250, 1791.
- 7) Q.Wang ,the Doctoral dissertatin(Dr.Eng.), Graduate School of Science & Engineering, Saitama, Japan, pp. 104-118, 1995.
- 8) 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会編：有害大気汚染物質測定の実際, (財)日本環境衛生センター, pp. 215-267, 1997.
- 9) 小田康徳：明治四十一年十一月 小坂鉦山鉦害調査復命書, 人間科学研究, 4, 電気通信大学, 2002.