

令和 5 年度 一般財団法人 環境対策推進財団
「化学種を考慮した大気汚染物質の起源推定と毒性に由来するヒト健康影響評価」
研究成果報告書 [概要版]

大阪大学 大学院工学研究科 伊藤理彩

日本では大気汚染防止法、化審法、化管法の組み合わせを通じて、大気汚染物質の慢性曝露に焦点をあてたリスク管理が行われてきた。その効果もあり、令和元年度には、PM_{2.5}は一般局、自排局ともに 98%以上の環境基準達成率が確認された(環境省、2022)。だが同時に、2021 年 3 月下旬の黄砂のように大規模な飛来、かつ広範囲にわたる越境大気汚染も確認されている。エアロゾルはブラックカーボンなど、人為由来のもの、また燃焼起源の煤、黄砂といった自然由来のものが確認されている。しかし、自然由来といっても、中国の工業地帯など、大気汚染が問題となっている地域の上空を偏西風などの気流が通過することで、有害元素が付着した粒子、また表面で化学反応を起こし、排出源では観測されなかった化学種を含み、越境して日本へ到達することが考えられる。しかし、越境汚染を調査するためには、日本からの気流の影響が極力少ない状態でのサンプリングが必要となる。これまで能登半島など、日本からの影響が少ない地域で捕集されたエアロゾルに関する研究はあるが、越境する過程での大気化学反応に着目した研究や、雲凝結核になり得るかに着目した研究が多く、越境したエアロゾルに付着した重金属元素の化学種に着目し、ヒトや生態への影響を考慮した研究はほとんどない。そこで、本研究では、浮遊性粒子に付着する有害化学物質の組成を明らかにし、付着した化学種毎の毒性を考慮しつつ、大気汚染由来のエアロゾルについて重金属の付着した粒子に着目し、生態への影響を明らかにすることを目的とした。

本研究では、モデルによる解析と測定・実験による解析を組み合わせて行った。モデルにおいては、PM_{2.5}を含む浮遊性粒子の移動について、地球環境データベース(NIES)の後方流跡線解析(METEX)から、測定月の 9 月～3 月で波照間に到達する経路の異なる時期を調査した。そして越境汚染の寄与を調査するため、国内からの寄与が少ない日本の最南端の沖縄県のモニタリングステーション波照間の屋上において、サンプリングを実施した。フィルターに捕集したサンプルは誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を用いて、粒子を構成する元素濃度の定量を行った。その上で、特に人為起源由来が高いと考えられる元素について、Enrichment Factor(EF)を算出することで、大陸地殻に比べ、明らかに濃集率の高い元素を抽出した。さらに、付着した有害重金属等の化学種を明らかにするため、高エネルギー加速器研究機構の放射光を用いて、バルク単位と単一粒子単位でそれぞれ化学種の測定を行った。バルクにおいては、粒子表面と内部でそれぞれの情報を得られるよう、電子収量法と蛍光法を使い分けた。また単一粒子単位での測定では、蛍光 X 線分析/マイクロビームを用い、X 線吸収微細構造(XAFS)解析から化学種の特定を行い、生態に対してどのような影響を与える化学種が存在するのか分析を行った。

結果として、高い EF を示したのは、亜鉛 (Zn)、ヒ素 (As)、セレン (Se)、カドミウム (Cd)、アンチモン(Sb)、バリウム (Ba)であった。その中でも特に高い EF を示したのは Zn であった。Zn はヒトに対する毒性は、幼児において例えば Zn が大量に含まれている地下水などから大量に摂取しない限り、大きな健康被害はでないといわれているが、水生生物に対しては高い毒性を持っている。そこで、まず Zn の単一粒子ごとの化学種解析を行った結果、硫化亜鉛のほか、珪酸塩と結びついている亜鉛が多く検出された。また、EF の結果とも合わせて考えると、大陸から離れた離島であるマーシャル諸島のマジュロ環礁までも人為起源由来の Zn が到達していることが明らかとなった。よって、他の有害物質についても、エアロゾルの粒径によっては到達している可能性が高いことが示唆され、全球的に気流によって発生源から距離がある地域でも越境汚染による曝露の影響を受ける可能性が示唆された。

そこで、そのような離島の堆積物の主要成分になっている炭酸カルシウム(CaCO_3)が、現地で大気中に巻き上げられ、越境してきた有害物質と大気中で化学反応を起こす可能性についても考慮した。特に、 CaCO_3 はアルカリ性で表面反応性の高い物質であることが知られている。そこで、Ca の化学種解析については、粒子表面と内部に分けて化学種解析を行った。その結果、粒子表面では酸性物質との化学反応が生じ、離島のサンゴから成る環礁の島の上空においても表面が硫酸カルシウム(石膏)やシュウ酸カルシウムに変化していることが確認された。

また化学種解析と走査型顕微鏡を組み合わせた分析の結果、粒子の中にはリン(P)が含まれるものが検出された。化学種解析の結果、大気中のリン酸塩は Ca と反応する際に Zn などの重金属を取り込み、不溶態を形成することが分かった。これらの表層物質の形成によって、Zn といった水生生物への毒性が高い金属の水域への直接的な溶解が減少する可能性が考えられる。特に湖沼などの閉鎖的な水域、また水道水源となる水域の上空でそのような反応が生じた場合、重金属が付着したエアロゾルが沈着しても、粒子表層で重金属が共沈し、不溶態化する反応が起きると、それは生物の重金属のバイオアベイラビリティの低下にも繋がり、Zn などの重金属の過剰摂取によるヒトを含む生態へのリスクが軽減されることが期待される。

今後の課題としては、重金属の取り込みや不溶態化がこういった条件下において起きるのかを明らかにすること、そして Zn を共沈させたアパタイトの由来となったリンについて、その起源を明らかにすること、また連続した月に渡る観測を行うことで、各有害元素の曝露量を推算し、生態、そしてヒトへの健康リスクを定量的に求めることが挙げられる。また今回の研究では価数によってその毒性が大きく異なることが知られている As といった有害元素の Enrichment Factor も高い値で検出されている。よって、As のように化学種によって毒性の異なる元素の化学種も精査することが、今後の課題として挙げられる。