

# IV 調查研究

# 1 総 説

## 青森県・十二湖青池の呈色機構研究についての総説

花石竜治

青色湖沼として知られる青森県・十二湖青池についての呈色機構研究を総括した。2016年度に開始された水質調査の結果、呈色理論、およびそれによる画像解析結果を概観した。水質調査の結果から、青池には濁りとなる成分や着色性溶質が希薄で、これが青池の青色を際立たせている原因と考えられた。次に、青池の呈色理論となった「花石-大坂-知北モデル」について解説した。また、画像解析の方法を概説し、初春の湖面全体に日射が入射する場合と、初夏以降に上空の葉の隙間から木漏れ日が入射する場合の画像解析法を整理した。青池の青色呈色の本質は、水の赤色光吸収と青色光を強調する水による散乱であり、水の性質の現れであると考えられた。

Key words: Ao-ike Pond, Blue coloration, Hanaishi-Osaka-Chikita model

### 1. はじめに

水体(water body)とは、地表に多くの水が集合して形成された物体を指し、河川、湖沼、海洋、池、渓流などが含まれ、その多くが青色を呈する。

この水の青色については、物理化学的にはすでに原因が説明されている。それは、水の分子そのものが赤色光を吸収し<sup>1)</sup>、また、水が青色光を相対的に強く散乱<sup>1)</sup>するからというものである（この水の性質については後述する。）。

さて、青森県には青色湖沼として有名な十二湖青池（じゅうにこ・あおいけ）がある。青池は、世界自然遺産白神山地の山麓に位置し、青森県西津軽郡深浦町に属する。図1にその画像を示す。青池の湖水は澄んでおり、湖底の最大水深は9.0mで全透<sup>2)</sup>であり、展望台から湖底が見えるほどの透明度である。

青池の呈色機構については、青森県環境保健センターによる研究以前は、水質の陸水学的アプローチ<sup>3)</sup>がなされたが、その機構は科学的に未解明とされてきた。一方、2016年に始まった青森県環境保健センターによる研究は、水の青色に着目し、独自の光物理モデルを提唱し、青池の青色呈色を理論的に再現した。本稿では、この青池研究を概観する。



図1 十二湖青池。撮影は2023年4月29日  
11:15 (JST)

### 2. 対象地域

図2に青池およびその隣接湖沼の鶴頭場ノ池（けとばのいけ）の位置図を示す。

青池は十二湖の中で湖面の標高が最も高く、海拔243m、最大水深9.0m、湖面積975m<sup>2</sup><sup>4)</sup>の小さな湖沼である。湖盆形状は漏斗型<sup>5)</sup>とされ、その湖水がもっぱら地下水湧出により涵養され流出河川を持たない閉塞湖である。湖水の水温は年間を通じて10℃台であり、冬季に結氷しない<sup>4)</sup>。

青池の湖水が伏流水として流入しているのが鶴頭場ノ池である。その湖面の標高は青池と同じだが、最大水深22m、湖面積41,200m<sup>2</sup><sup>4)</sup>で、目視では濁っており、青色呈色しない。鶴頭場ノ池には湖岸にある崩山（くずれやま）から河川が流入しており、冬季に結氷する<sup>4)</sup>。

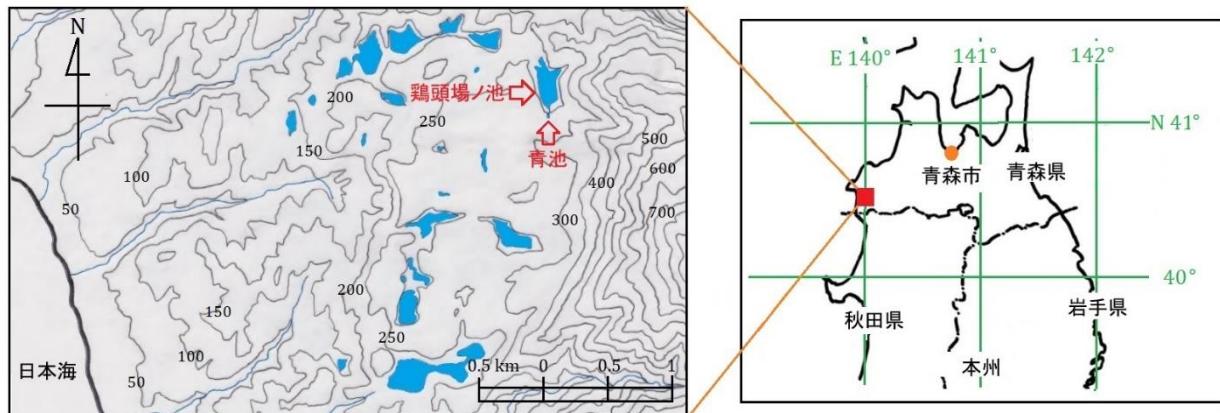


図2 調査対象地域。左の等高線図上の数値は標高(m)

### 3. 青池の水質について

#### 3.1 湖水の溶質と懸濁物質

##### (1) 水質に関する俗説について

水体の呈色の原因として一般的にまず考えることは、その水質の化学である。このため、青池が青色に呈色する理由として、青色の物質の存在を考えることは決して奇麗なことではない。

青池が青い理由の俗説には、溶存酸素(DO)が過剰に含まれて酸素が青いから、あるいは銅イオンが含まれており青いから、というものがあった。ここで、液体酸素は弱く青色を呈し、また、希薄な水溶液中の銅イオン  $Cu^{2+}$  は青色を呈する。

花石らは、2016年度に青池湖水のDO濃度を報告<sup>6)</sup>し、また、花石ら<sup>7)</sup>は、2023年4月から10月までの毎月において、青池湖水のDO濃度を調査した。その結果、青池湖水のDO濃度は決して高くなく、むしろ隣接湖沼の鶴頭場ノ池よりも低濃度であることが示された。

また、花石ら<sup>6)</sup>は、青池湖水の誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)による微量元素分析を行い、 $d$ 電子の存在が着色の原因とされる遷移金属元素は、 $Cu^{2+}$ をはじめ、ごく微量で、有意な青色呈色には関与しないとした。

以上から、過剰濃度のDOや $Cu^{2+}$ が存在するから青色呈色するという俗説は否定された。

##### (2) 懸濁物質SSについて

さて、青池とその隣接湖沼である鶴頭場ノ池で、水質について値が大きく異なる項目は、pH、DO、 $NO_3^-$ およびSSである<sup>6), 7)</sup>。花石らは、この中でも青池湖水におけるSS値が、鶴頭場ノ池湖水と比較して非常に低いことを報告している<sup>6)</sup>。このことは、青池の高い透明度とも関係していると考えられる。

両湖沼におけるこうした水質の相違は、まず青池湖水の源泉は何か、ということに関連する。前述のとおり、青池には流入河川はなく、湖水はもっぱら地下水湧出によって涵養されている<sup>4)</sup>。また湖水の滞留時間は14日と推定され<sup>8), 9)</sup>、入れ替わりが速く、植物プランクトンの影響が認められず、SSが極めて低い。これに対して鶴頭場ノ池では、植物プランクトンが増殖していると考えられ、pHが光合成の影響で高く<sup>7)</sup>、また濁りが強い。

ただし、青池において、SSが間接的・定性的ながらも観測されたことも、Hanaishi et al.<sup>10)</sup>により報告されている。彼らは、降雨の後の青池で観測された木漏れ日（青池上空を木の葉が覆い、その隙間から入射する日射がつくる湖面上の光軌跡、後述）において、光が湖底に届かないと推定された例を報告している。この原因の一つとして、降水により、湖岸から懸濁物質が湖内に流入し、濁りをもたらした可能性が考えられる。

以上の研究によって、青池では湖水中のSSは概して低い値であることが判明した。このことから、青池では、水本来の青さが際立っていると考えられた。

なお、イオン成分濃度の測定結果および解析は、花石ら<sup>11)</sup>により報告されている。

#### 3.2 実験室および現地における青池湖水の紫外可視吸収スペクトル測定

前述のとおり、青池湖水には呈色に有意に関係する溶質やSSは存在しない。このため、青色呈色させている原因は、水そのものと考えることができる。

花石ら<sup>12)</sup>は、紫外可視分光光度計で10cmセルを使用し、青池湖水などの紫外可視(UV-Vis)吸収スペクトルを実験室で測定した。その結果、青池

湖水のUV-Visスペクトルは、光の可視領域において、超純水（比抵抗  $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  以上）のそれにほぼ等しかった。このことは、青池湖水が可視領域において、光学的に純水と同じと見なせることを意味する。

さらに、花石ら<sup>13)</sup>は、光ファイバーを青池湖内に進水し、PCからマイコンボード Arduino で制御したミニ分光器により青池湖内における可視領域吸収スペクトルを測定した。その結果、青池の現地においても、実験室における測定結果と同様に、純水と同じ可視領域吸収スペクトルが得られた<sup>12)</sup>。

以上の結果から、青池湖水は現地でも、持ち帰って測定を行う実験室でも、可視領域では光学的に純水と同じと見なせると判断された。このことから、青池が、水そのものの性質により青色呈色している可能性が高いと判断された。

#### 4. 呈色理論

##### 4.1 研究以前のモデルとそのアプリケーション

Hanaishi et al.<sup>9)</sup>が述べているように、水体の呈色を物理的理論（モデル）に基づいて計算するソフトウェアは 2 種類あり、Mobley が開発した HydroLight<sup>14)</sup>と、Hedley が開発した PlanarRad<sup>15)</sup>がある。

これらはともに、放射伝達理論(radiative transfer theory)<sup>1)</sup>に基づくが、違いは HydroLight が 1 次元、PlanarRad が 3 次元モデルであることである。前者は、水体を模した 1 次元的水柱の深さ方向における放射伝達を計算し、後者は水体を 3 次元的に分割してその間の放射伝達を計算する。後者は 3 次元的な水底の影響も考慮もできるが、多くの計算機資源が必要である。

##### 4.2 青池の呈色計算に適した水体の呈色計算モデル：花石-大坂-知北モデル

###### (1) 新たな呈色モデルが必要な理由と散乱の一次近似

ここでは青池の呈色計算のために新たなモデルが必要であった理由と、そのモデルで採用した散乱の一次近似について述べる。

青池では、展望台から湖底が目視できることから、日射が湖底まで届いていると判断された。このことから、湖底からの反射光も観測点に届く可能性がある。このため、その呈色計算では、湖底の 3 次元的形状を考慮する必要があった。

また、光物理モデルには数個の未知パラメータがあり、それらを当てはめにより決定するために、

数十から数百回の呈色計算を、数分間から数時間の時間内で行う計算速度が要求された。

さらに、現代は AI の時代となり、いろいろな科学的推定がそれによって行われている。その大きな利点は、モデルの前提なしに未知数が推定可能であることであろう。しかし、本稿で述べる呈色機構研究では、その機構である光物理モデルそのものに興味があり、それを解明したかったのである。

また、湖底の 3 次元構造を考慮するために PlanarRad を採用していたならば、計算機資源を多く必要とすることから、呈色モデルを調整しながら計算できる余地が小さかったかもしれない。

以上が、既製のソフトウェアによらず、新たな呈色モデルにより青色呈色機構を解明しようとした理由である。

さて、HydroLight も PlanarRad も、2 回以上の多重散乱を考慮できる。多重散乱のうち最も基本的な二重散乱は、佐藤<sup>16), 17)</sup>の水の分子散乱の計算例では、一次散乱光強度の 10 % 程度、観測光を増大させた。

また、懸濁物質によるミー散乱は、その散乱角依存性を表す位相関数（散乱角とは、入射する光の方向と、散乱される光の方向のなす角）が散乱角ゼロに近づくと正の無限大に発散する<sup>18)</sup>。これは、その状況では、散乱光が直進光に近づくことから理解できよう。このことから、ミー散乱係数が大きく、散乱角が小さい場合、一次散乱だけの考慮は誤差が大きく、一次散乱近似の適用範囲外になると考えられる。

このような課題は残るが、花石らは、青池の呈色計算のために、湖盆形状を考慮しつつ、一次散乱の近似を用いるモデルを構築した。一次散乱と近似したことから、湖底乱反射、水の分子散乱および懸濁物質のミー散乱由来の観測光が重ね合わせとして表現でき、高速演算が可能である。

###### (2) 花石-大坂-知北モデル

目視でも、デジタルカメラによる撮影画像でも、湖面の呈色については、湖内から発せられ、湖面の点（光射出点）を通り観測点に至る光を、湖面上の光として見ている。この光強度に波長依存性がある場合、湖面のその点が呈色する。

この湖面上の光射出点は、いま考える湖内の点と観測点が定まれば、幾何光学のフェルマーの原理<sup>19)</sup>によって一意に求まる。そこで、観測点を固定して、この湖内の点を走査すれば、湖面上の光射出点が湖面上に配置される。湖内の各点が観測される光に与える寄与は、一次散乱の近似のもと

では重ね合わせが可能なことから、湖内の点の走査を離散的に行うことにより、単純に離散的でその点に対応した湖面上の光射出点群を得ることができる。

この考えは、光線逆方向追跡法<sup>20)</sup>に基づく。この方法は、観測光の経路を逆に追跡して、光学系における各因子を積算し、観測光の強度を求めるものである。

上記の考えに加えて、後述する数値計算を行い、目視により、あるいはデジタルカメラ撮影画像として得られる湖面上の色の分布を計算することが、花石らの光物理モデルの考え方である。この考え方、およびフェルマーの原理による湖面上の光射出点を求めるための4次方程式の誘導は、研究の早い段階(2019)<sup>21)</sup>で公表された。この論文の中で、後述する二次元正規分布密度関数を用いた湖面上の光強度分布の計算法が提案された。また、翌年(2020)<sup>22)</sup>には、直方体の体積区間の取り方が議論された。これらは一連の研究における呈色モデルについての考え方の提案であることから、2019年および2020年の公表論文の著者の姓を冠して、以後、「花石-大坂-知北モデル」(Hanaishi-Osaka-Chikita model)と呼ぶことにする。このモデルは高速演算が可能であることと長所であり、その理由は、一次散乱の近似を用いることにより、重ね合わせの原理が適用できるからである。

なお、花石-大坂-知北モデルでは4次方程式を例えればDKA法で数値的に解くが、行列計算による解から光射出点を求める方法も存在する<sup>23)</sup>。

### (3) 体積区間の取り方

ここでは、花石-大坂-知北モデルにおいて走査する湖内の点に付随する体積区間(湖底乱反射では湖底の面積区間)の取り方について述べる。

花石-大坂-知北モデルでは、湖内に格子を切り、観測光に寄与する、その体積区間からの散乱光(湖底乱反射の場合には、湖底の面積区間からの反射光)を積算する。

ここで、青池の湖盆は、古くは吉村ら<sup>5)</sup>により漏斗状とされ、花石らは、回転楕円体近似を経て、最終的に回転放物面近似を採用した。図3に回転放物面近似の湖盆形状を示す。

近似された青池の湖盆形状はz軸周りの回転で不变な対称性を持つ。このため、花石ら<sup>21)</sup>は最初に、体積区間を、z軸からの距離と水平面内の角度の関数として取った。しかし、その後、デカルト座標(直交座標)系で直方体の体積区間を設定した<sup>22)</sup>。この理由は、観測点を定めたとき、上記

の光学系の対称性が破られ、より計算が直截的に可能な直交座標系の方が式誘導や数値計算が単純であったからである。

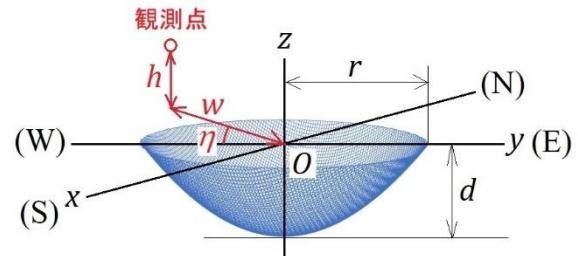


図3 青池の湖盆をモデル化した回転放物面

### (4) 湖面における放射輝度の二次元正規分布の考え方

ここでは、実際に湖面上の光強度を放射輝度として計算する方法を記述する。

放射輝度とは、反射や散乱現象を光物理学的に記述するときに現れる物理量である。例えば、反射では、後述する完全拡散面の反射面が受ける放射照度と反射面のアルベド(反射率)に応じて、反射光の強さが放射輝度として求まる。また、散乱では、散乱に関与する微小体積区間の大きさ、これが受ける放射照度、散乱光の強さを表す体積散乱関数に応じて、散乱光の放射輝度が与えられる。さらに、後述するように、放射輝度は、目視やデバイスによる観測の際、観測に直接関係する光の強さの物理量となる。

湖内の各点から発せられた散乱光の放射輝度は、Hanaishi et al.<sup>9)</sup>および花石ら<sup>24)</sup>の方法で計算でき、それが湖内の水の吸光係数、水の分子散乱係数および懸濁物質によるミー散乱係数からなる消散係数に従って減衰し湖面直下に達する。次にこれがスネルの法則<sup>19)</sup>に従い屈折し、フレネルの反射係数<sup>19)</sup>で強度が補正され、湖面直上の点、つまりフェルマーの原理で求められる光射出点へ届く。湖内の散乱点を均一間隔で取っても、フェルマーの原理で座標が決まる湖面上の光射出点は不均一間隔となる。

次の課題は、このようにして求められた湖面上の各点における放射輝度を、連続的な湖面上の放射輝度分布に変換することである。この方法も2019年<sup>21)</sup>に提案されたが、理論的検証が試みられたのは2024年<sup>9), 24)</sup>であった。以上から、花石-大坂-知北モデルは、提案から検証までの期間として5年を要したことになる。

この計算法の考え方を説明する。湖面上に不均等に与えられた各光射出点近傍で、光強度が二次元正規分布をすると仮定する。この計算は、湖面上の各光射出点について、その強度に二次元正規分布密度関数を乗じ、これをすべての光射出点について（つまり、湖内の散乱点について）重ね合わせることで、湖面上の光分布に比例する量を取得する。この比例係数は、花石-大坂-知北モデルにおける散乱の体積区間の水平成分（水平面への射影）である。

モデルの数値計算では、湖面上の光分布を次のようにして求める。各光射出点についての湖面直上における放射輝度に、光射出点の座標を期待値とする二次元正規分布密度関数（次元は[長さ]<sup>2</sup>）を乗じて湖面上の任意の点における放射輝度を算出し、散乱の体積区間の水平成分（水平面への射影、次元は[長さ]<sup>2</sup>）を乗じて重ね合わせることにより、湖面上の放射輝度分布が得られる。

Hanaishi et al.<sup>9)</sup> および花石ら<sup>24)</sup> は、湖面上の光の放射輝度分布の湖面上における積分値が、湖内の体積区間の水平成分についての積分値に等しいことを示した。

#### (5) 観測理論<sup>10), 25), 26)</sup>

ヒトの眼においても、デジタルカメラにおいても、光は、観測するデバイスが受光する照度に比例する物理量として観測する。

照度とは、物体が受ける光の強さを表す物理量である。特に、放射量としては「放射照度」、測光量としては「照度」といい、反射、散乱現象の記述に用いられる。前述 (4.2(4)) のとおり、反射や散乱光の記述において用いられる。

ヒトの眼においても、デジタルカメラにおいても、光は、観測するデバイスが受光する照度に比例する物理量として観測する。しかし、これらの観測デバイスが観測する光は、観測対象としての常に有限の面積から放射されているのであり、ここに放射輝度（測光量としては、単に輝度という）を考える必要が生ずる。

ここで、光を表す物理量を説明する。光がある面積を単位時間内に通過するエネルギーを放射束という。放射束が点から放射されているとき、その立体角での微分が放射強度である。一方、面積がある光源から発せられる光の放射束の強さを表すのが放射輝度である。その定義は、光が光源の面積区間に直交する方向に放射される場合、放射強度をその面積で微分したものが放射輝度であり、斜めに放射される場合には角度補正の項が入る。

前述の光線逆方向追跡法では、光学系の各段階での放射輝度を計算し、その光経路の微小立体角を乗じて積算し、最終的に受光する放射照度を求める。

Hanaishi et al.<sup>9), 10)</sup> および花石ら<sup>24)</sup> は、反射、散乱光の消散係数による減衰、湖面での放射輝度変換および湖面上の放射輝度分布までの計算過程において、放射輝度を用いた。観測される湖面上の光強度として、湖面上の放射輝度分布を観測点から見ていることになる。

放射輝度による観測理論は Szirmay-Kalos の単行本<sup>25)</sup>に記述されており、青森県による研究でも必要な理論であった。

#### 4.3 水の光吸収および分子散乱：水の性質

青池の研究内容からは離れるが、ここで、水の性質としての赤色光吸収および青色光を強調する分子散乱について簡潔に述べる。

##### (1) 水の赤色光吸収

水の赤色光吸収は、水の分子振動<sup>27)</sup>に伴うもので、通常、吸収する赤外領域の光の 2 倍以上のエネルギーを持つ可視領域の光吸収が起こるものである。また、この赤色光吸収は、通常の水（軽水 H<sub>2</sub>O）の場合であり、重水 D<sub>2</sub>O では認められない。これは、両者で電子状態についてはほとんど同じでも、原子の質量の違いから、振動のエネルギー状態が異なるためである。

##### (2) 水の分子散乱

前節は量子化学的解釈であったが、一方、水の分子散乱は、Smolchowski-Einstein の揺らぎの理論<sup>1)</sup>により説明されている。これは水の分子の性質というよりも、水の分子からなる統計力学的集団の性質である。

水の分子散乱は、より物理学的に正確な言葉で表すと密度変動散乱(density fluctuation scattering)であり、光の波長の 4 乗分の 1 に比例する強さで散乱光を散乱する。このことから、短波長の光、可視領域では紫から青色の光を相対的に強く散乱する。

#### 4.4 懸濁物質によるミー散乱

ここでは、懸濁物質によるミー散乱について述べる。

前述の水の分子散乱は、光の波長よりも小さな分子に関するものであるが、波長よりも大きな物体は、おおむね波長の逆数に比例する放射輝度<sup>28)</sup>で光を散乱する。これをミー散乱という。懸濁物質が光を吸収しない場合、白く濁って見えるのは、著しく波長依存せずに光を散乱した結果である。

晴れているときに、上空が青いのは散乱光の放射輝度が波長の4乗分の1に比例する、空気分子のレイリー散乱によるもので、雲が白いのは、水滴のミー散乱によるものである。

さて、青池湖水は、SS値が極めて低く、呈色への濁りの影響はないと判断した。このことは、降水後にも青池が青く呈色することと関係している。

ここで、降水後の事例を見てみよう。2022年に青森県西津軽郡地方で豪雨があった<sup>29)</sup>。2022年8月9日の日降水量は、深浦で312.0mmであった。降り始めの8日13時から13日13時までの総降水量は、深浦で433.5mmとなった。これによって、十二湖地域で土砂崩れなどが発生し、甚大な被害があった。しかし、豪雨の翌日に地元の観光ガイドが青池に行ったところ、濁ってはおらず、青色を維持していたという<sup>30)</sup>。このことから、青池では地表流による濁水は流入せず、地下水湧出のみで湖水が涵養されており、そのために、豪雨の後でも透明度が保たれていると考えられる。

3.1節で述べたように、降水直後に日射が湖底に届かなくなつた現象が観察された<sup>10)</sup>事例もあつたが、その前後の画像からは、おおむねその濁りは弱く、沈殿によって短い時間で消失したと考えられた。

なお、後述するが、湖面画像の解析から、湖水のミー散乱係数がある程度の値として求まる<sup>8), 9), 24)</sup>。また木漏れ日画像解析からは、湖面画像解析よりも小さなミー散乱係数が求まっている<sup>9)</sup>。このように、ミー散乱係数の評価は今後、詰めるべき課題といえる。

#### 4.5 湖底乱反射

青池の展望台からは、その湖底が見える。このことから、湖底で反射された光が湖外で観測されると判断できる。青池では、湖底には光が届いており(全透)、また湖底における反射率(アルベド)がある程度の値を持つと推定される。

研究の後半から取り入れた完全拡散面(Lambertian)モデルは、その反射光の放射輝度が反射光の方向に依存しないという、もっとも単純な反射面の評価法である<sup>19)</sup>。

### 5. デジタルカメラ画像

#### 5.1 ホワイトバランス係数評価法

デジタルカメラは、撮影対象物を感知するセンサーが必ずしもRGB値をその定義のとおりに出力する訳ではない。実は、出力したRGB値には正しいRGB値からのずれが起こりうる。これを補

正するのが本稿でいう「ホワイトバランス係数」である。この係数は、デジタルカメラの機種ごとに異なる。

また、デジタルカメラでは、異なった光源を与えたときに同じ色調になるよう設定が可能であり、これを通常、「ホワイトバランス」と呼ぶ。この「ホワイトバランス」の設定に従って、デジタルカメラ内では、おおもとのセンサーの出力データ(生のRAW画像)をJPEGなどの画像ファイルに変換する、いわゆるRAWファイル処理(RAW現像)が行われる。

デジタルカメラを光観測に使用し、理論的に計算された色要素のRGB値を実測値と比較する場合、デジタルカメラにおける「ホワイトバランス」を一定の設定にした上で、正しいRGB値を与えるよう、「ホワイトバランス係数」を求めておく必要がある。この係数を理論計算で算出したRGB値に乘じることにより、実測RGB値と理論RGB値の比較が可能である。

Hanaishi et al.<sup>9)</sup>は、RGB値の色標準としてフォーレル水色計(図4)を用いた「ホワイトバランス係数」の決定方法を考案した。その方法は以下のとおりである。色度図上の座標において、各色標準の文献値のRGB座標および純白のRGB値の座標を通る直線を引く。その直線上に、純白からその色標準の観測RGB値へ向かう線分を射影する。この射影値の座標から線形RGB値(相対値)を再構成し、これらから「ホワイトバランス係数」を計算する。

後に花石ら<sup>24)</sup>は、このフォーレル水色計を用いた方法を、RGB値が規定された市販のカラーチャートを用いた方法へと改良した。



図4 フォーレル水色計

#### 5.2 感度係数の計算法

デジタルカメラ画像は放射輝度を観測した結果として、各ピクセル座標において放射輝度に比例した無次元のRGB値を与える。

Hanaishi et al.<sup>9)</sup>は、放射輝度から無次元のRGB値を求める係数を、2段階に分けて算出した。

その一つは、カメラに共通な単位輝度あたりの出力値の係数であり、もう一つはカメラに固有の係数である。前者は 0.18 という出力基準値を与えるときの基準受光度から求め、後者は、実際の観測 RGB 値から輝度に比例した出力値を算出し、そのときの受光度とカメラの設定値（絞り値、露光時間および ISO 感度）を考慮して求める。

後者について、係数の算出が可能である理由は、カメラの基準設定値（絞り値 f/2.8、露光時間 1/100 秒）のときに、CIPA（カメラ映像機器工業会）が規定する方法<sup>31)</sup>で求めた標準出力感度が 105 となるため、この基準設定値のほかに ISO 感度の標準設定値として 100 を選択すると、実際の設定値が与える明るさを近似的に計算できるからである。

## 6. 画像解析

### 6.1 青池の特徴

#### (1) 初春と初夏以降の違い

青池の青色呈色は、初春と初夏以降で大きく様相が異なる。

初春には、青池上空に木の葉がなく、日射を遮蔽するものがない。このときには、湖面全体に日光が入射する。4 月下旬から 5 月上旬の晴れた日の正午前に明るく青い湖面（本稿の図 1 に例を示した）がみられるのは、この場合である。

これに対して、初夏のころには、湖面上空に木の葉が茂り、青池へ入射する日光がほとんど遮蔽される。この時期の晴れた日の午後には、青池に光の筋が見える。これは、青池上空の木の葉の茂った隙間から木漏れ日が青池湖内に入射したものである。これらの 2 パターンについて、図 5 に状況を示す。

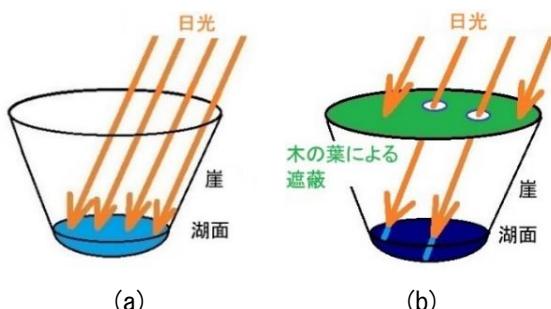


図 5 (a) 初春および(b) 初夏の場合の日射の概念図

#### (2) 直達日射のみが入射するという近似

次に、青池の湖面への日射が主に直達日射であることについて述べる。

これは、青池湖面呈色のシミュレーションの研究過程で明らかになった<sup>24)</sup>ことであるが、青池の近傍にあり比較的、四方が開けている物産館では、日射の照度は、青池の湖岸で測定した値よりも高く出る。この理由は長い間、不明であったが、2024 年公表の成果<sup>24)</sup>では、青池の青色呈色には直達日射が主に寄与していると判断された。

日射は太陽光からの直達日射と、大気中での散乱現象を介して降り注ぐ散乱日射<sup>32)</sup>からなる。日中に、建造物の北側の窓でも明るいのは、散乱日射が有効だからである。散乱日射がなければ、空の色は、太陽の位置以外は、真っ黒になるはずである。我々は、晴れの日に日向で影ができるなどを認識しているためか、晴れた日は直達日射がほとんどと誤解しがちであるが、散乱日射はかなり強い。

つまり、物産館では比較的開けている地形であることから、直達日射のほかに散乱日射が多く寄与し、これらが水平面全天照度として測定されている。このことから、物産館で測定された照度を直接的に太陽高度補正して法線面直達日射照度を得ることはできない。その代わりに、この測定値と太陽高度などから、水平面散乱日射照度および法線面直達日射照度を求めるべきであり、この計算操作を「直散分離」<sup>32)</sup>という。

青池の場合、湖岸の周囲に崖があり、その高さは数十 m、崖の勾配は数十度と思われる。このことから、青池では、図 5 で示したように、主に直達日射だけが入射する。厳密にいえば、湖周囲の崖の傾きよりも高い入射角のわずかな散乱日射が直達日射とともに入射し、呈色に関与しているということである。

#### (3) 呈色シミュレーションのモデル系としての青池

青池の湖底は、吉村が報告したように、漏斗状をなしており<sup>5)</sup>、湖水は地下水により涵養されている<sup>4)</sup>。青池の湖盆形状が単純にモデル化でき、濁りが希薄であるために湖底乱反射および水の分子散乱を考慮する必要がある。また、時に懸濁物質によるミー散乱が起こりうることから、まずは散乱の一次近似が試行できる。このように青池は、その呈色の機構が「未解明」で、かつ湖沼の呈色研究のモデル対象といえるほど魅力的なフィールドであった。

### 6.2 青池画像：初春

#### (1) ホモグラフィー変換行列について

この変換行列によって、湖面上座標は画像のピ

クセル座標に変換される<sup>33)</sup>。一般的に、3次元座標は、透視投影行列によって画像のピクセル座標に変換される。ホモグラフィー変換行列はその変換行列の一例で、平面上の座標をピクセル座標に変換する数学的表現をいう。

## (2) ホモグラフィー変換行列の算出法

Hanaishi et al.<sup>9)</sup>は、青池の観測点から、その方向をデジタルカメラで撮影した場合、展望台の柵が画像に写ることを利用して、青池ならではのホモグラフィー変換行列算出法を考案した。

その原理は次のとおりである。あらかじめ柵上の点の3次元的な位置関係を求めておく。次に観測点から柵上の点を見たときの延長線上の湖面上の点を計算で求める。ここで、観測点も、柵上の点も3次元座標が既知であるから、延長線上の湖面上座標が一意に求まる。この柵上の点と湖面上座標は、画像上で同一のピクセル座標に写っている。このことから、湖面上座標とそれに対応したピクセル座標の対応が求まることになる。この対応関係を、ホモグラフィー変換行列の未知数の個数の半分(4個)以上、取得して、DLT(Discrete Linear Transformation)法などの数学的方法<sup>33)</sup>により計算すると、ホモグラフィー変換行列が求まる。

Hanaishi et al.<sup>9)</sup>は、ホモグラフィー変換行列決定において、Visual Basic (VB)と表計算ソフトExcelを用いた。まず、VBで自作した画像解析アプリケーション上で、柵上の点をクリックすることで、湖面上座標とピクセル座標の対応関係を求めた。Excel VBAでは、必要に応じてOpenCV関数<sup>34)</sup>を用いてC言語で記述したDLLを使い、ホモグラフィー変換行列を求めた。OpenCV関数を使用するコードはC言語あるいはPythonで記述することが必要なため、この計算部をDLLとした。

## (3) 湖面画像解析法

湖面画像解析では、デジタルカメラ設定に対応した明るさの係数を考慮しながら、湖面画像から線形RGB値を湖面上座標とともに求めた。そして、それらを、未定のパラメータ(湖底反射率、ミー散乱係数など)を含んだモデル式で計算した値と比較し、計算値の定数倍が実測値を再現するようにモデルパラメータ値を選択した。

このモデルによる当てはめでは単にパラメータ値を合わせているのではないかという意見もあった。そこで、「当てはめにより得られたモデルは正しい」という命題について考察する。

モデル式がパラメータ値を含めて正しいならば、上記の当てはめは妥当である。このことは自明で

あり、ゆえに、当てはめがよく行われることは必要条件である。しかし、その逆のモデル式が正しいという十分条件は、必ずしも成り立たないであろう。誤ったモデル式でも当てはめがなされる可能性はあるのである。これはモデル研究の弱点である。しかし、この問題点を含みつつも、物理現象のモデルによる機構解明は価値があり、またそれ以外に機構の解明方法がない物理現象もあると考える。

そこで、このモデルの妥当性を確認するために、異なる位置から、異なる時刻に撮影した青池画像を同じモデルで解析できるか(モデルに普遍性があるか)、「計算値の定数倍」の定数が1に近いか(モデルに定量性があるか)について、吟味する必要があった。

これらについては、花石ら<sup>24)</sup>に一部が記述されたが、そこでモデルの普遍性および定量性はおおむね達成されたと考えられる。今後は、これらの普遍性および定量性を、より広範囲に、そして確実に示す研究が必要と考えられる。

## (4) 青池が青い理由

2024年公表<sup>9), 24)</sup>の成果までに得られている結論では、青池の青色呈色は、次の2点が大きな原因と考えられている。

- 1)水中を湖面→湖底(反射)→湖面の経路で進む光が、湖底で乱反射されるとき、これに伴って水による赤色光吸収が起こり、残った青色光が観測される。湖底そのものが青いわけではない。
- 2)観測される光が水の分子散乱で、水中を湖面→水中(散乱)→湖面の経路で進むときに水によって赤色光が吸収され、青色光が残る。同時に青色光を強調して散乱する水の性質から青色光が強く散乱され、結果として濃い青色が見える。

すなわち、青池が青い理由は、「青色の物質」が存在する、というより、水が青いから青く見える、ということである。「青色の物質」とは水そのものであった。

なお、懸濁物質によるミー散乱は、その係数が湖面画像解析により一定値として求まる<sup>8), 24)</sup>。しかし、後述する木漏れ日画像解析ではより小さな値となる<sup>9)</sup>。この評価は今後の課題であり、現在もミー散乱の有無は断定できない。現段階で確からしいことは、計算上、ミー散乱でも、光が水中を湖面→水中(散乱)→湖面の経路で進むとき、水の光学的性質である赤色光吸収により、「青白色」を与えることである。この青白色は、湖底乱反射や水の分子散乱による青色とは異なっている。

ミー散乱係数の大小、つまりミー散乱の青色呈色への寄与の大小は、撮影画像のデジタルカメラ内の処理方法に応じて変動する可能性<sup>8), 24)</sup>もあり、今後の課題の一つである。

### 6.3 木漏れ日画像：初夏以降

#### (1) 木漏れ日とは

6.1節で述べたように、木漏れ日とは湖面上空の木の葉の茂みから漏れて入射した光の筋である。図6にその例を示す。

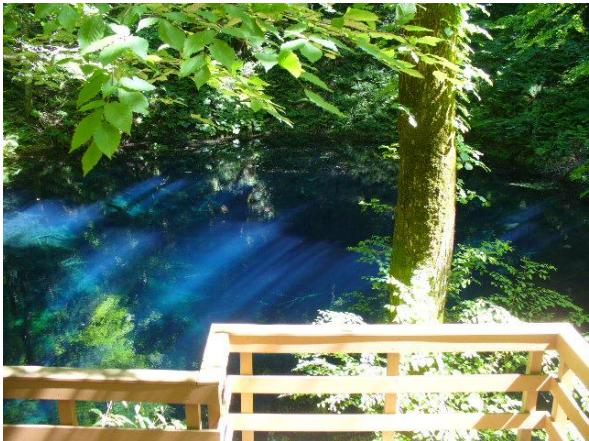


図6 十二湖青池における木漏れ日。撮影は  
2021年6月5日 13:58 (JST)

#### (2) 木漏れ日軌跡付近のRGB積分値の算出と解析

Hanaishi et al.<sup>10)</sup>は、木漏れ日軌跡に直交する方向に沿って線形RGB値を積分し、それを木漏れ日軌跡の湖面上座標とともに、花石-大坂-知北モデルで当てはめる方法を考案した。

この方法では、木漏れ日画像の光軌跡におけるRGB値の相対的な強弱を与える散乱の強さ、および光軌跡の末端の湖底乱反射の強さから、モデルパラメータ値を推定した。

ここで、木漏れ日画像解析の特長を述べる。

樹木の葉による日射の遮りがない初春の湖面画像解析では湖面全体のRGB値を解析し、湖底乱反射と散乱による色調の重ね合わせを行った。この結果を基に、これらの寄与を分離する。これらの二者は、湖面上の分布に違いがあることから、数値解析で分離可能であった。

一方で、木漏れ日画像解析では、その光軌跡において湖面に光が入射し湖底に届くまでは散乱光が、光軌跡の末端である湖底付近では湖底乱反射光が映る。これらの二者が解析前から画像上で分離しているため、モデルによる当てはめの精度がよかつた。このことは、木漏れ日画像解析の大き

な利点である。

#### (3) 木漏れ日画像解析から得られたパラメータ値と課題

木漏れ日の光軌跡に対して与えられた積分値は、モデルによってよく再現できた。

この解析方法で求めたモデルパラメータ値は、初春の画像から求めたものと完全には一致しない<sup>8), 9), 24)</sup>。これらを比較検討することも、今後の課題である。ただし、同じ日に、解析に耐えられる湖面全体の画像と木漏れ日画像の両方を得ることが困難であるという本質的な課題もある。

### 7. おわりに

青森県・十二湖青池の青色呈色研究について、数式を使わずに概観した。内容を要約すると、以下のようになる。

- 1)青池の水質を調査した結果、青色呈色には着色性溶質や濁りによる影響がないことが分かった。
- 2)青池湖水の光学的性質は可視領域では純水に近いものであり、このことから、その青さは水の光学的性質（赤色光を吸収する性質と青色光を強く散乱する性質）に帰せられると判断された。
- 3)青池研究に最適な光物理モデル（花石-大坂-知北モデル）を考案した。
- 4)モデルによる研究を進めるために、湖面画像の解析法、デジタルカメラの性能評価などを新たに確立した。
- 5)上記3)と4)により、湖面画像を解析して、モデルパラメータ値を決定し、それによって青色呈色機構を推定した。その結果、青池は、水の光学的性質により青く呈色すると考えられた。
- 6)湖面画像について、植生の季節変化として現れる木漏れ日画像の解析法を提案し、花石-大坂-知北モデルによって木漏れ日の光軌跡を再現できた。得られたモデルパラメータは、上記5)により得られたものと相違もあり、これは今後の課題である。

本研究の中心は、モデルの確立とその検証であった。6.2(3)節で述べたように、その普遍性と定量性は、ある程度確認したものの、現段階では完全ではない。これらの問題はモデル研究に必ずつきまとうものではあるが、青池の呈色研究にはモデルによる方法が欠かせない。今後、いろいろな工夫を重ねて、この課題を解決し、青池が青い理由を完全なものにできればと願う。

### 謝 辞

青森県環境保健センターが行った青池研究では、多くの方々にご協力、ご指導をいただきました。研究の初期には、国立環境研究所(当時)田中 敦先生、鹿児島大学(当時)古里栄一先生から有益な助言をいただきました。そして、論文投稿や学会発表では、陸水物理学会、陸水学会および水環境学会の皆様にお世話になりました。特に、陸水物理学会では、建設的かつ暖かい雰囲気で、また熱心な議論で学会発表をさせていただきました。

青森県環境保健センター内(当時)では、敬称を略しますが、蝦名 章、工藤真哉、佐々木守、神 育統、貝森優希、一戸重文、野澤直史、大坂直人、佐藤裕久、山本明美、工藤志保、柴田めぐみ、対馬典子、川越敬治、菩提寺誉子、白銀ゆい、長内志保美、その他の多くの方々からご協力をいただきました。特に、蝦名 章氏には、青森県環境保健センターにおけるセンター内ベンチャーモード研究を立ち上げ、この研究の道を拓いていただきました。

研究の初期から、北海道大学北極域研究センター 知北和久先生には、数式誘導から論文原稿作成に至るまでの研究の細部までご指導いただき、貴重な研究の機会と研究に対する情熱を分けていただきました。知北先生のご指導なくして、これまでの青池研究の進展はありませんでした。ここに記して厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- 研究: 画像の RAW ファイル使用による解析. 陸水物理学会報 第44回研究発表会 (2023 新潟大会) 講演要旨, 14-15, 2023
- 9) Hanaishi R et al. : A study on the coloration mechanism of Ao-ike Pond, Aomori Prefecture, Japan: refinement of the image analysis methods. *Limnology*, **25**, 125-142, 2024
- 10) Hanaishi R et al. : A Study on the Blue Coloration of Ao-ike Pond, Aomori Prefecture, Japan: Formulation of a Physical Model in Terms of Radiance and Image Analyses. *Applied Sciences*, **11**, 9231, 2021
- 11) 花石竜治, 他: 青森県・十二湖青池の水質について: イオン成分濃度の解析. 青森県青森環境管理事務所環境調査研究課年報, **1**, 60-65, 2025
- 12) 花石竜治, 他: 十二湖青池の呈色機構に関する研究(第三報): 光測定結果の解析について. 青森県環境保健センター年報, **28**, 56-62, 2017
- 13) 花石竜治, 他: 十二湖青池の呈色機構に関する研究(第二報): 自作した吸収スペクトル測定装置のハードおよびソフトウェア. 青森県環境保健センター年報, **28**, 51-55, 2017
- 14) Mobley CD : Light and Water: Radiative Transfer in Natural Waters. Academic Press, New York, USA, 1994
- 15) Hedley J : A three-dimensional radiative transfer model for shallow water environments. *Optics Express*, **16**, 21887-21902, 2008
- 16) 佐藤信也: 純水の透明度の計算画像による推計. 陸水学雑誌, **81**, 119-136, 2020
- 17) 佐藤信也: 純水の透明度推計のための水分子による光の散乱の n 次近似式の誘導及び三次近似による推計. 陸水学雑誌, **83**, 171-195, 2022
- 18) Petzold TJ : Volume scattering functions for selected ocean waters. In: Tyler JE (ed) *Light in the Sea*. Hutchinson & Ross, Dowden, USA, 1977
- 19) 矢田貝豊彦: 光学. 朝倉書店, 東京, 2017
- 20) 牛山善太, 他: シミュレーション光学—多様な光学系設計のために. 東海大学出版会, 泉野, 2003
- 21) 花石竜治, 他: 青森県・青池の呈色に関する研究: 画像解析とモニタリング. 陸水物理学会誌, **1**, 3-23, 2019
- 22) 花石竜治, 他: 青森県・青池の呈色に関する研究: モデルの精緻化. 陸水物理学会誌, **2**, 25-45, 2020
- 23) 多田村克己, 他: 水上および水中照明イルミネーション. 照明学会論文誌, **79**, 385-391, 1995
- 24) 花石竜治, 他: RAW ファイルの画像解析に基づく青森県・青池の呈色機構. 陸水物理学会誌, **6**, 3-27, 2024

- 25)Szirmay-Kalos L : Monte Carlo Methods in Global Illumination Photo-realistic Rendering with Randomization.VDM Verlag Dr. Müller Aktiengesellschaft & Co. KG,Saarbrücken,Germany, 2008
- 26)Horvath H : Basic optics, aerosol optics, and the role of scattering for sky radiance.*Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*,**139**,3-12,2014
- 27)Braun CL et al. : Why Is Water Blue?*Journal of Chemical Education*,**70**,612-614,1993
- 28)杉森康宏,他 : 海洋環境光学.東海大学出版会,東京,1985
- 29)青森県河川砂防課 : 令和4年発生災害の概要.  
<https://www.pref.aomori.lg.jp/soshiki/kendo/kasensabo/2022hasseisaigai-gaiyou.html> (2025年9月7日アクセス)
- 30)東奥日報社 : 東奥日報,2022年9月3日朝刊,東奥日報社,青森,2022
- 31)CIPA カメラ映像機器工業会 : CIPA 規格 (2020): CIPA DC-004-2020 デジタルカメラの感度規定.  
[https://www.cipa.jp/std/documents/download\\_j.html?CIPA\\_DC-004-2020\\_J](https://www.cipa.jp/std/documents/download_j.html?CIPA_DC-004-2020_J) (2025年8月27日アクセス)
- 32)宇田川光弘,他 : 水平面全天日射量観測値よりの直達日射量の推定.日本建築学会論文報告集,**267**,83-90,1978
- 33)Hartley R et al. : Multiple View Geometry in Computer Vision.2nd ed.,Cambridge University Press, Cambridge,UK,2003
- 34)OpenCV team : <https://opencv.org/> (2025年8月27日アクセス)

# 2 報 文

## 青森県内における浮遊粒子状物質濃度の長期変動及び地域的特徴について (平成15年度～令和6年度における過去22年間のとりまとめ)

対馬典子 北畠 茂 阿部真之

青森県における浮遊粒子状物質の長期変動及び地域的特徴を把握するため、平成15年度から令和6年度までの22年間のデータについて、長期的推移及び季節変動を中心に基礎的なとりまとめを行った。その結果、年平均値については減少傾向にあり、地域差や季節変動幅も22年間で全県的に減少した。また、黒石・五所川原地域において平成26年度を境に濃度レベルの顕著な減少が認められた。

Key words : Continuous air monitoring station, Suspended particulate matter, Long-term fluctuation

### 1. はじめに

浮遊粒子状物質（以下「SPM」）とは大気中に浮遊する粒子状物質のうち粒子の直径が10 µm以下のものを指し、長時間大気中に浮遊して、呼吸器に影響を及ぼすおそれがある。

SPMは燃焼系の事象、排出ガス、砂埃及び大陸からの移流（黄砂等）等で濃度が上昇する。また、本県においては稻わら焼却の時期に発生源近傍の測定局で濃度が上昇する。

今回、本県における近年のSPMの現況を把握し、過去の状況と比較することを目的に、平成15年度から令和6年度までの22年間の監視結果を俯瞰的に整理した。

### 2. 本県におけるSPM測定の歩み

本県では、昭和46年5月に八戸市2地点において光散乱法によるSPMの測定を開始した<sup>1)</sup>。以後、八戸市、六ヶ所村、青森市に測定局を追加し、監視及び検討を行ってきた<sup>2)～4)</sup>。測定法については、昭和59年1月から従来の光散乱法とβ線吸収法との並行試験を行い<sup>5)</sup>、昭和62年から順次β線吸収法に移行した。

当初八戸市に集中していた測定局について、平成13～15年度にかけ大規模な見直しを行い、弘前市、五所川原市、黒石市、三沢市、むつ市に測定局を追加し、全県的な監視や濃度上昇時の原因究明を行ってきた<sup>6)～8)</sup>。

### 3. 方法

#### 3.1 対象測定局、期間

##### 3.1.1 45年間の経年変化

昭和55年度～令和6年度の45年間のデータが揃っている六ヶ所村尾駒局（以下「尾駒局」）と堤小学校局の2局とした。

##### 3.1.2 経年変化、季節変動、日内変動

対象測定局は、表1及び図1に示した県内14測定局とした。

測定局区分は、表1中の①～③、⑤～⑦、⑨～⑭が一般環境大気測定局（以下「一般局」）、④、⑧が自動車排出ガス測定局（以下「自排局」）である。

対象期間は、対象測定局14局のデータが揃っている平成15年度～令和6年度の22年間とした。

なお、青森市内、八戸市内の測定局については、それぞれ平成18年10月から青森市が、平成29年1月から八戸市が監視を行っている。

#### 3.2 クラスター分析

##### 3.2.1 解析対象データ

平成15年度及び令和6年度における14局の日平均値を対象とし、各年度365日のうち、14局すべて揃っているデータをサンプルとして抽出した（平成15年度:276、令和6年度:362）。

##### 3.2.2 距離の測定

|1—相関係数|

##### 3.2.3 距離の定義

Ward法

表1 対象測定期

No.	市町村	測定期名	用途
①	青森市	堤小学校	住居
②	〃	甲田小学校	住居
③	弘前市	第一中学校	住居
④	〃	文京小学校	住居
⑤	八戸市	八戸小学校	住居
⑥	〃	根岸小学校	住居
⑦	〃	桔梗野小学校	住居
⑧	〃	六日町	商業
⑨	黒石市	スカルイン黒石	商業
⑩	五所川原市	五所川原第三中学校	住居
⑪	十和田市	三本木中学校	住居
⑫	三沢市	岡三沢町内会館	住居
⑬	むつ市	苦生小学校	住居
⑭	六ヶ所村	六ヶ所村尾駿	住居

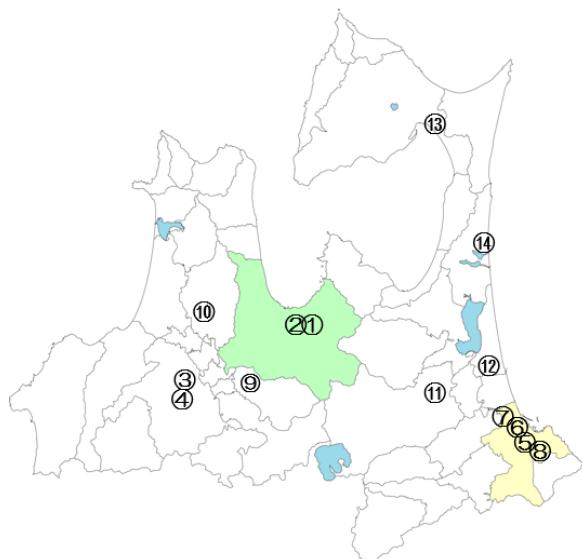


図1 解析対象測定期

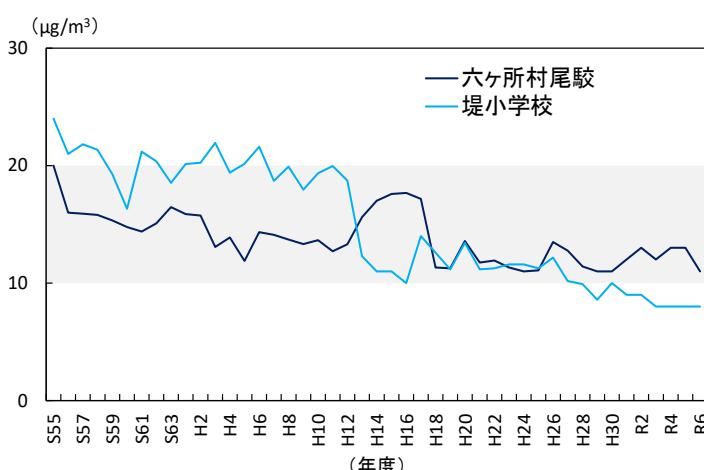


図2 SPM年平均値の推移（昭和55～令和6年度）

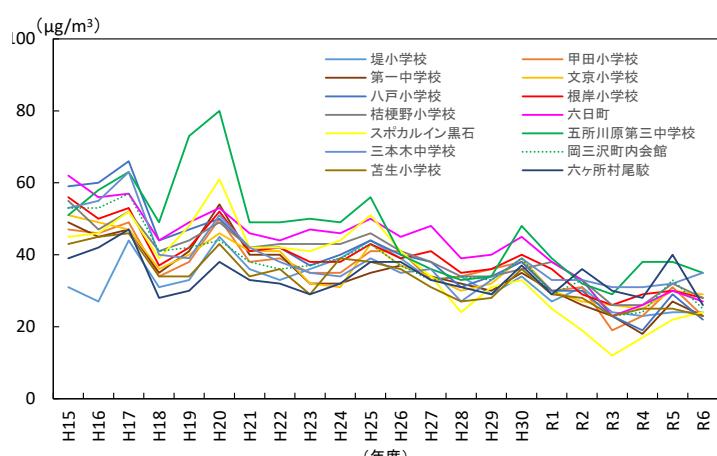


図3 SPM年間日平均値2%除外値の推移

#### 4. 結果と考察

##### 4.1 45年間の経年変化

図2に尾駿局と堤小学校局の昭和55年度～令和6年度の45年間のSPM年平均値のトレンドを示す。両局とも減少傾向を示している。

##### 4.2 長期的評価による環境基準達成状況

年間にわたる測定結果を長期的に観察した上で評価を行う長期的評価による基準は、1日平均値の上位2%除外値が $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であり、かつ、年間を通じて1日平均値が $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える日が2日以上連続しない場合とされている。

令和5年度は、全国有効測定期数1,560局（一般局：1,213局、自排局：347局）のSPM測定期について、一般局、自排局ともに全ての有効測定期で長期的評価による環境基準を達成し<sup>9)</sup>、近年、

環境基準達成率は全国的に非常に高い状況にあり、本県においても同様である。

本県の各測定期におけるSPMの年間の日平均値の2%除外値の推移を図3に示す。対象期間において $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた局は無かった。22年間を通して、全測定期で減少傾向であり、平成25～26年度を境に測定期間における差は概して減少している。殊に五所川原第三中学校局（以下「五所川原局」）では、平成20年度の $80\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ から令和3年度には $29\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ まで大きく低下していた。

1日平均値が $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた日数を図4に示す。

1日平均値が $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える日が2日以上連続したのは平成20年度の五所川原局1局のみであった（10/16～19）。

#### 4.3 短期的評価による環境基準達成状況

短期間の特殊事情が反映されることがある短期的評価による基準は、すべての有効測定日において1日平均値が $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であり、かつ、すべての測定時間において1時間値が $200\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下である場合とされている。

平成25年度以降、1日平均値の $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ の超過は見られていない。

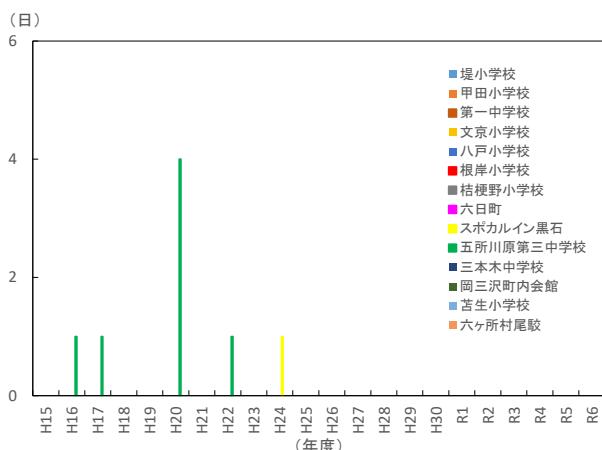


図4 SPM 1日平均値が $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた日数

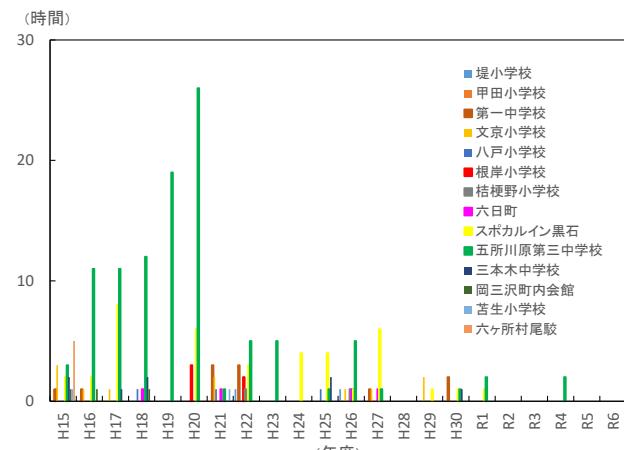


図5 SPM 1時間値が $200\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた時間数

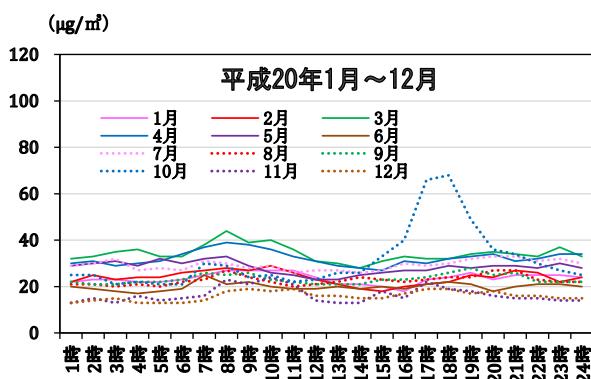


図6 黒石局 月別平均日内変動（【左】平成 20 年 【右】平成 25 年）

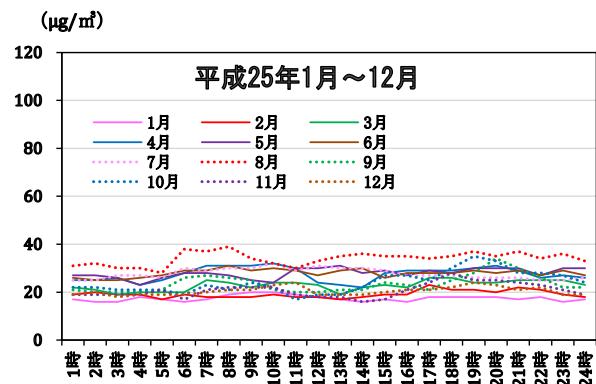
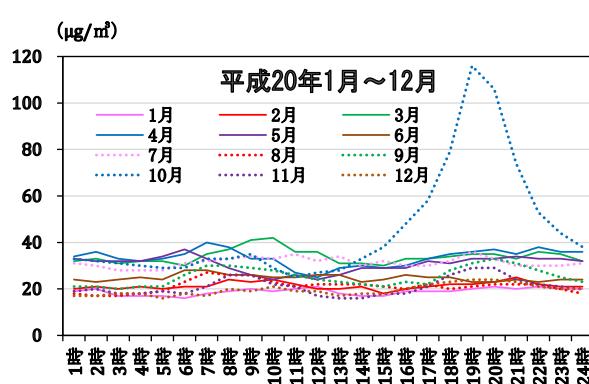


図7 五所川原第三中学校局 月別平均日内変動（【左】平成 20 年 【右】平成 25 年）

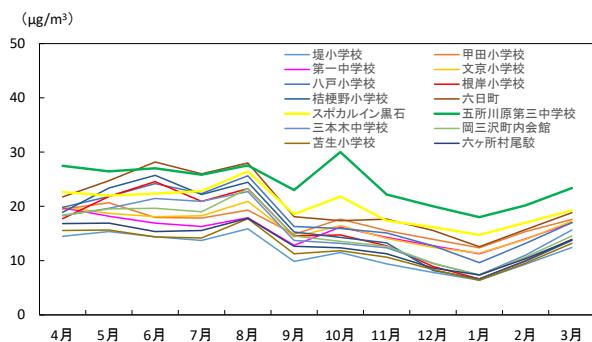


図8 I期におけるSPM月平均値の経月変化

1時間値が $200\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた時間数を図5に示す。平成21年度以降超過時間数は減少した。平成16年度以降1時間値が $200\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過した時間数が多いのは黒石・五所川原地域であり、過去に報告<sup>10)</sup>したとおり、稻わら焼却が原因であると推察される。

#### 4.4 スポカルイン黒石局と五所川原局における平成20年度と平成25年度の比較

県では、昭和50年代及び平成18年度から令和5年度に大気汚染常時監視と併せ、津軽地域における有機化合物等の測定を実施し、稻わら焼却の環境大気への影響を調査、考察してきた<sup>11)~15)</sup>。それらによると、津軽地域では概ね9月末から11月初めにかけて行われ、10月にピークを迎えることが多い稻わらの焼却の時期に連動して、濃度が一時的に高くなることから、それらの上昇については稻わら焼却の影響に起因するものであると推察されている。

「青森県稻わらの有効利用の促進及び焼却防止に関する条例」(平成22年6月、青森県条例第33号) (農林水産部) の施行以降、稻わら焼却が顕著に行われていると考えられる9~10月期の黒石・五所川原地域におけるSPM濃度に関し、レベルの低下傾向が見受けられ、稻わらの有効利用、焼却防止に向けた巡回指導、のぼりの設置、チラシ配布等による啓発活動により農業者が稻わらの有効利用に努めた等、焼却しない方向になってきている効果の一端と推察するが<sup>16)</sup>、稻わら焼却率の減少と相まって、稻わら焼却時におけるSPM、二酸化窒素濃度のレベルの低下傾向が見受けられた<sup>15)</sup>。

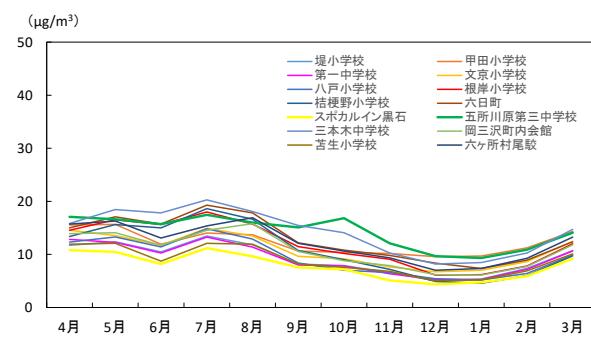


図9 II期におけるSPM月平均値の経月変化

平成15年度以降、1日平均値が $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える日が2日以上連続した日を含む平成20年度及び1日平均値が $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた日が無かつた平成25年度について、スポカルイン黒石局(以下「黒石局」と五所川原局に關し、月別の平均日内変動を図6、7に示す。両局とも、平成20年度において、10月期の夜間の時間帯に顕著な濃度のピークが見られ、稻わら焼却による濃度上昇を示しているものと考えられる。一方で、平成25年度においては夜間の時間帯のピークは見られていない。

#### 4.5 季節変動

考察期間22年間について、I期(平成15年度~平成25年度)とII期(平成26年度~令和6年度)に分け、ステージ毎の局別SPM月平均値(11年間平均値)の推移を図8、9に示す。

I期においては、黒石局、五所川原局を除いた局では夏季(6~8月)に濃度が高く、冬季(12~1月)に濃度が低下していた。一方、黒石局は8月と10月にピークを迎える二山型、五所川原局は10月にピークを迎える一山型であった。

II期においては、全体的に年を通して濃度が減少し、春から夏にかけて緩いピークが残る程度となつた。

2期の比較により、稻わら焼却が顕著に行われていると考えられる9~10月期のSPM濃度レベルの減少が明確に現れていると考えられた。

#### 4.6 日内変動

SPM 濃度の I 期、II 期の 11 年間における局毎の季節別平均日内変動を図 10 に示す。季節区分は春（3～5 月）、夏（6～8 月）、秋（9～11 月）、冬（12～2 月）とした。

季節別の日内変動は、尾駒局については I 期、II 期ともに類似していた。その他の局については I 期から II 期にかけて概して濃度レベルは下がり、日内変動もより緩やかになった。特に、甲田小学校局、第一中学校局、文京小学校局、八戸市内 4 局、黒石局、五所川原局、三本木中学校局、岡三沢町内会館局といった大半の測定局については濃度レベル及び日内変動差の減少は明瞭であった。

堤小学校局、尾駒局については I 期、II 期ともに平坦型を示した。

五所川原局の秋の 17～22 時の時間帯の濃度ピークについては、I 期に比べ II 期は顕著に減少した。

黒石局については、ややピークが残る程度まで減少した。

商業地域にある六日町局は交通量の多い立地であり、季節を問わず朝夕のラッシュの時間帯にピークをもつが、I 期に比べ II 期は朝の濃度ピークが緩やかになり、また全体的に濃度が減少した。

#### 4.7 各測定局間の類似性

対象期間の最初の年度である平成 15 年度と最後の年度である令和 6 年度における各測定局間の類似性を比較するため、クラスター分析を行い、分類した結果を図 11 に示す。

クラスター分析の結果を平成 15 年度について大きく 2 つに分類すると、尾駒局とその他 13 局に区別されたが、令和 6 年度には 14 局間ほぼ似通った分類結果となった。



県内の SPM 濃度の年平均値の推移を図 12 に示す。SPM 濃度は、22 年間をおしなべてみると程度の差はあるものの全局で減少傾向にあった。

平成 25 年度の時点では、局間の差は大きかったが、それ以後局間の差は減少した。

SPM は自然的及び人為的発生源由来であるが、窒素酸化物は燃焼系の事象、排出ガスで上昇し、ほぼ全量が人為的発生源に由来する。窒素酸化物のうち二酸化窒素濃度の年平均値の推移を図 13 に示す。尾駒局は 22 年間を通して他の測定局と比較し、低濃度で推移しているが、その他の測定局においては程度の差はあるものの総じて減少傾向にあり、また局間の差は減少した。尾駒局においては人為的発生源はみられずバックグラウンド地域と考えられる。また、その他の測定局については、減少傾向を示し、22 年間において人為的発生源の影響が減少したと考えられる。

二酸化窒素濃度の考察からも尾駒局の SPM について、人為的発生源の影響はみられず、土壤、黄砂等の自然発生源に由来するものと考えられる。尾駒局は、平成 15 年度時点での他の 13 局に区別されていたが、全県的に人為的発生源の影響が減少し、ことに津軽地域での稻わら焼却の減少した影響により局間の差異は減少したと考えられる。

#### 5. まとめ

22 年間の大気汚染常時監視 SPM データについてとりまとめた結果、以下の知見が得られた。

- ・県内の SPM 濃度は減少傾向にあり、地域差や季節間の変動も徐々に減少傾向であることが明らかになった。

- ・22 年間において SPM の人為的な発生は低減したものと推察された。

- ・黒石・五所川原地域において平成 26 年度を境に濃度レベルが顕著に減少し、稻わら焼却の影響が減少しているものと推察された。

#### 6. おわりに

SPM については、最近では環境基準を超過することは少ないが、減少はしているものの津軽地域における稻刈り後の時期に短期的に上昇する事例も見られた。また、黄砂等越境移流の影響で短期的に濃度が上昇することも知られており、今後も引き続き注視していく必要がある。

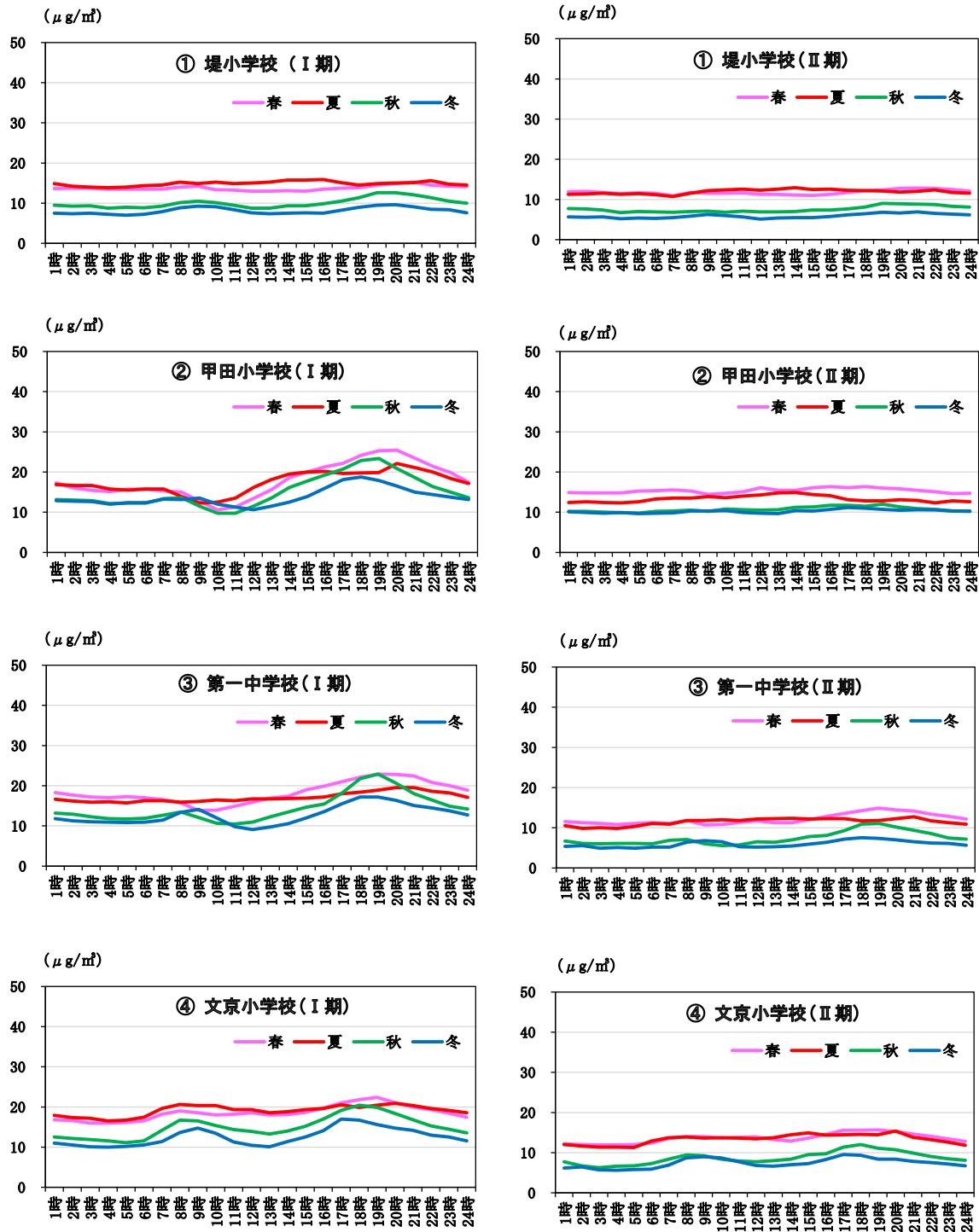


図 10-1 季節別平均日内変動

【左】 I 期 (平成 15 年 3 月～平成 26 年 2 月) 【右】 II 期 (平成 26 年 3 月～令和 7 年 2 月)

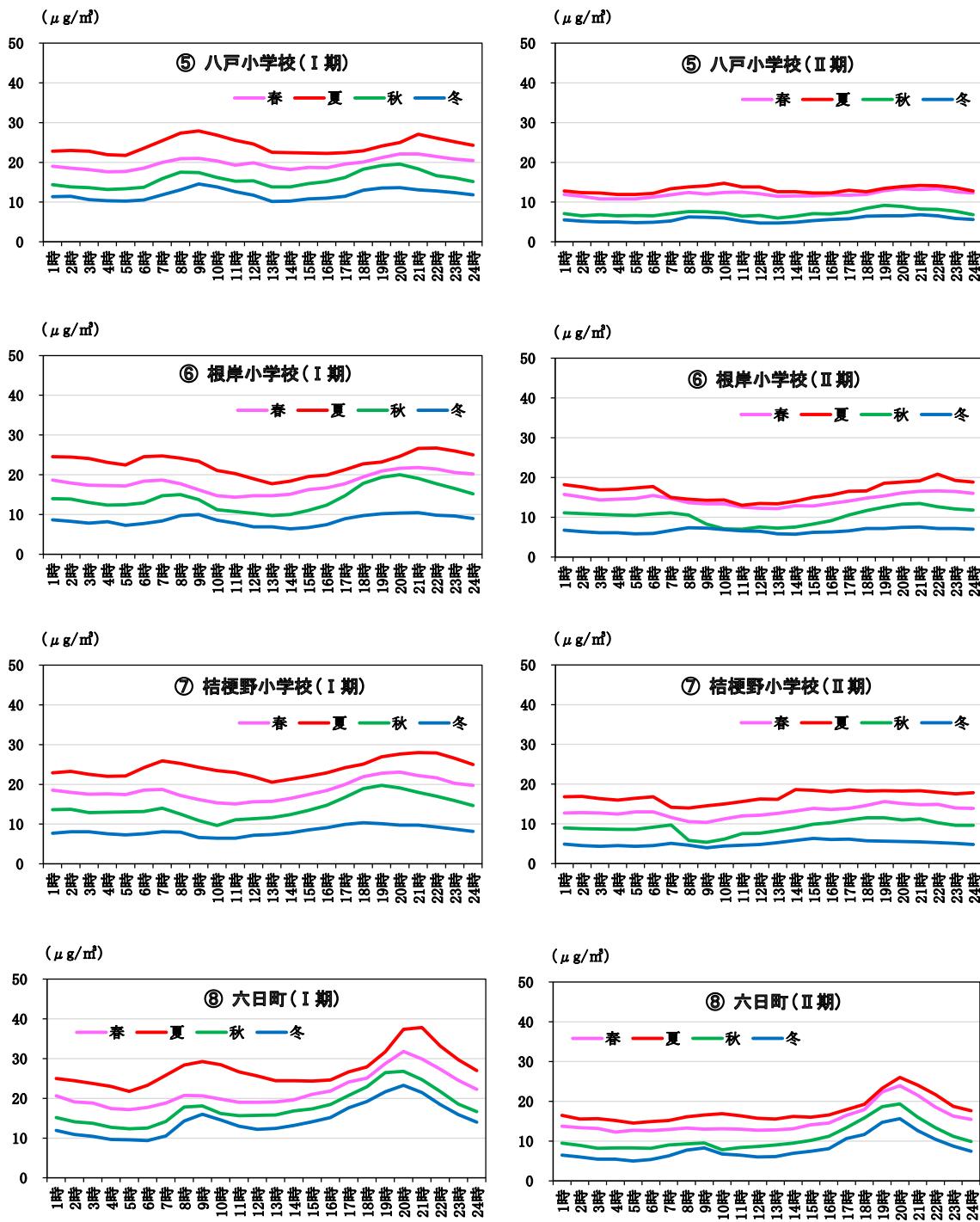


図 10-2 季節別平均日内変動

【左】 I期 (平成 15 年 3 月～平成 26 年 2 月) 【右】 II期 (平成 26 年 3 月～令和 7 年 2 月)

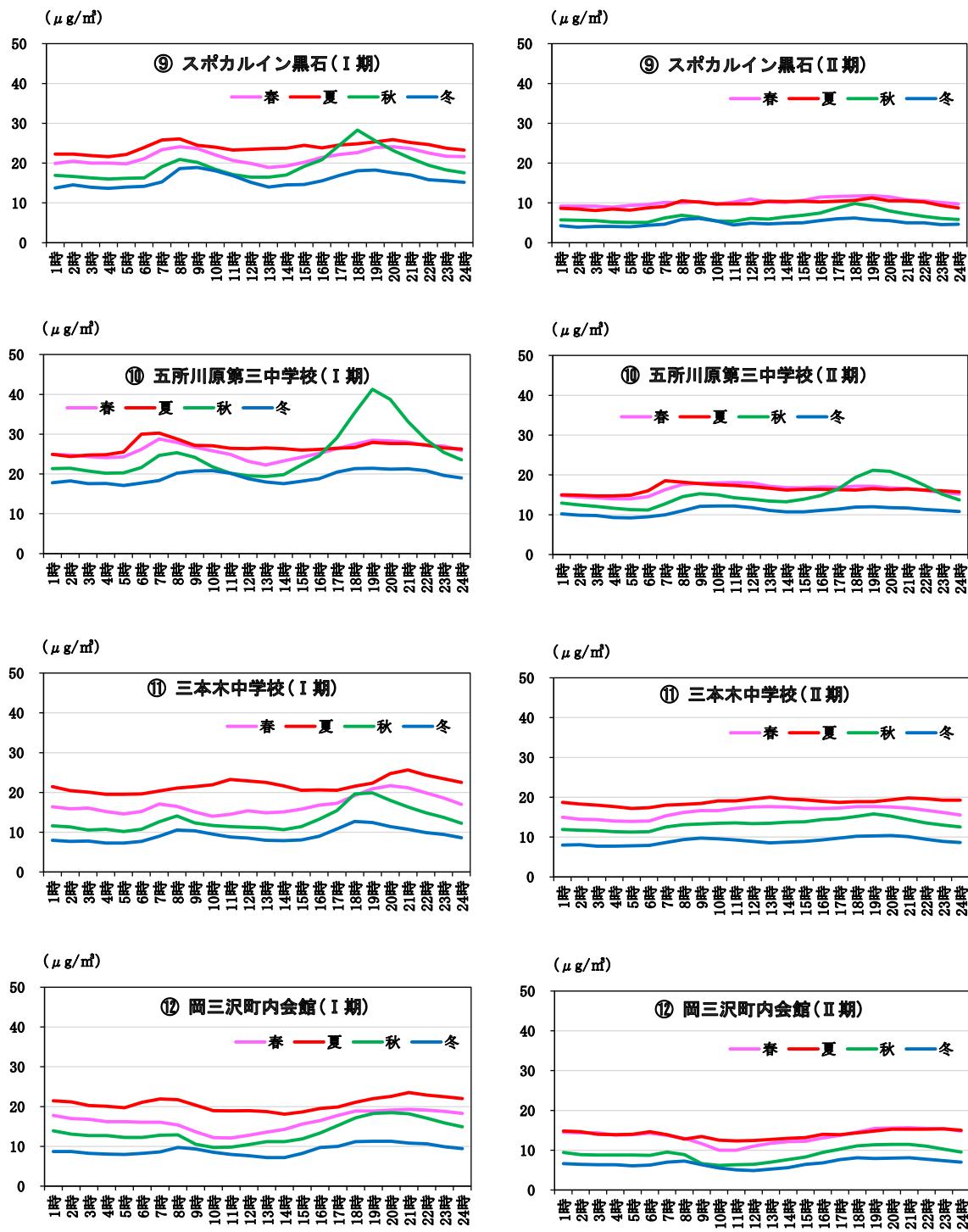


図 10-3 季節別平均日内変動

【左】 I期 (平成 15 年 3 月～平成 26 年 2 月) 【右】 II期 (平成 26 年 3 月～令和 7 年 2 月)

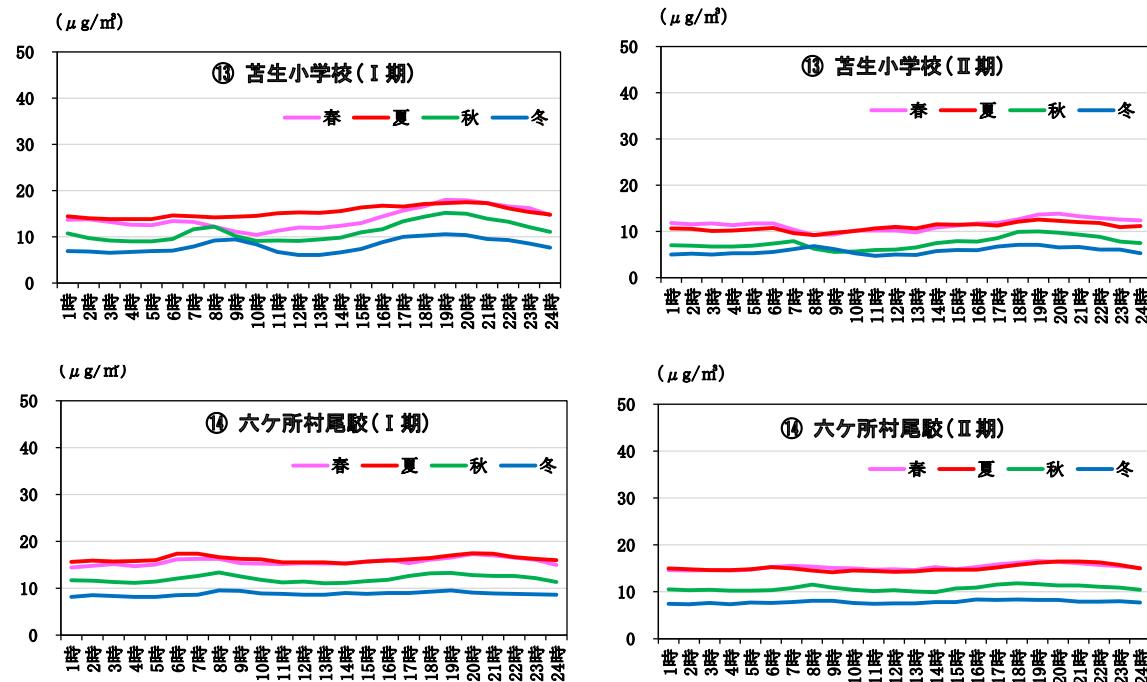


図 10-4 季節別平均日内変動  
【左】I期(平成15年3月～平成26年2月)【右】II期(平成26年3月～令和7年2月)

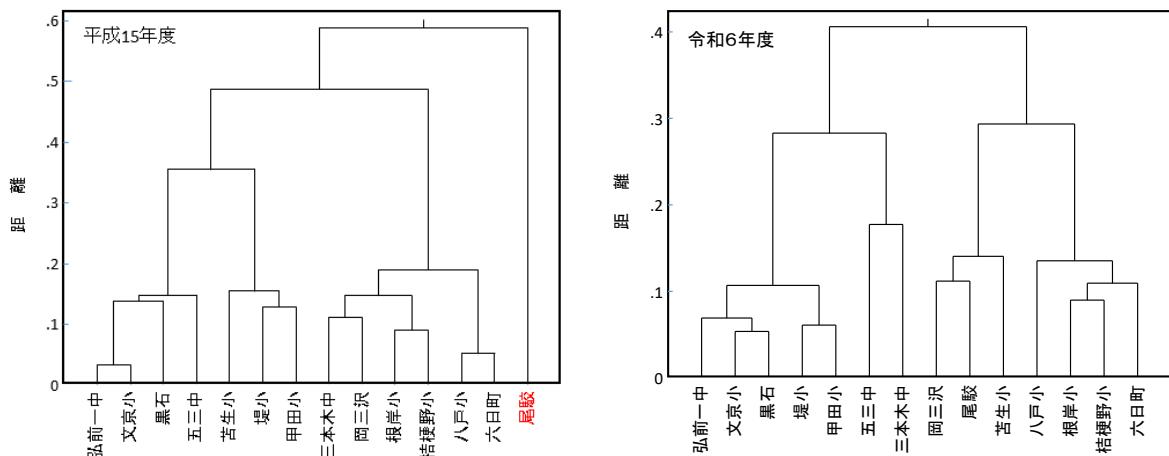


図 11 測定局間にに関するクラスター分析 (【左】平成 15 年度 【右】令和 6 年度)

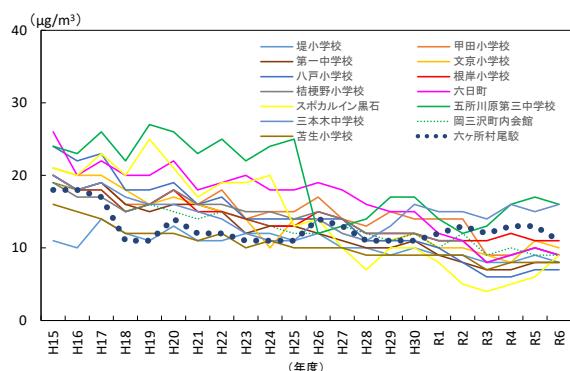


図 12 SPM 年平均値の推移 (平成 15～令和 6 年度)

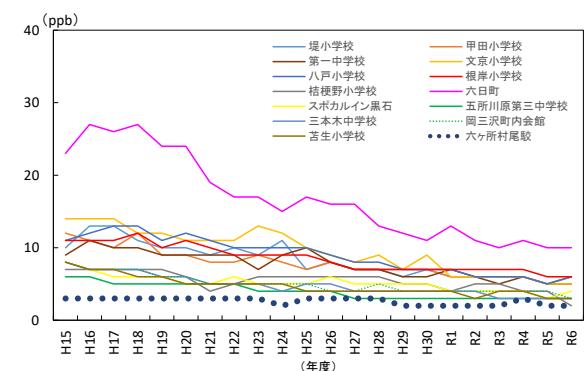


図 13 二酸化窒素年平均値の推移  
(平成 15～令和 6 年度)

## 謝 辞

本調査の取りまとめに当たり、青森市並びに八戸市のデータを使用させていただきました。

深く感謝いたします。

## 文 献

- 1)青森県:公害白書（昭和48年版）
- 2)細川可興,他:八戸市内における浮遊粒子状物質汚染について. 青森県公害センター所報,1,25-28,1974
- 3)工藤精一,他:むつ小川原地域における浮遊粒子状物質の特性. 青森県公害センター所報,5,10-19,1981
- 4)阪崎俊壱,他:青森市における大気汚染状況について. 青森県公害調査事務所所報,5,51-56,1983
- 5)野田正志,他:浮遊粒子状物質(SPM)の測定方法の検討—光散乱法と $\beta$ 線吸収法の比較—. 青森県公害センター所報,7,74-79,1985
- 6)早狩進,他:北国における浮遊粒子状物質濃度の評価について. 青森県環境保健センター研究報告,2,78-84,1991
- 7)岩間貴士,他:SPMテープろ紙を用いた水溶性成分の分析による大気環境汚染状況に関する研究. 青森県環境保健センター研究報告,24,46-49,2013
- 8)野澤直史,他:浮遊粒子状物質の走査型電子顕微

鏡による観察及びエネルギー分散型X線分析. 青森県環境保健センター研究報告,29,89-91,2018

9)環境省:報道発表資料「令和5年度大気汚染状況について」2025年5月20日

10)渡部陽一,他:大気汚染常時監視測定項目の経年変化について. 青森県環境保健センター研究報告,23,23-26,2012

11)橋本康孝,他:「ワラ焼き」の環境大気について. 青森県公害調査事務所報,2,27-37,1977

12)鎌田啓一:「わら焼き」の環境大気について—第Ⅱ報 自動連続測定機による結果への一考察. 青森県公害調査事務所報,3,19-22,1979

13)対馬典子,他:青森県内における稻わら焼却による大気汚染状況—五所川原第三中学校局と八戸小学校局での観測データの比較考察より—. 青森県環境保健センター研究報告,27,53-65,2016

14)北畠茂,他:青森県内における稻わら焼却による大気汚染状況について. 全国環境研会誌,44,43-48,2019

15)菅尾聰也:青森県内における稻わら焼却による大気汚染状況調査—常時監視測定データ及び有機化合物等調査による実態把握—. 青森県環境保健センター研究報告,32,151-158,2021

16)令和7年度稻わら有効利用の促進及び焼却防止対策推進連絡会議資料（令和7年8月29日,青森県農林水産部農産園芸課）

## 弘前市における大気中微小粒子状物質( $PM_{2.5}$ )イオン成分濃度の解析

花石竜治 北畠 茂 内海宣俊<sup>1</sup> 田村麻衣子 対馬典子 前田寿哉

2022年度から2024年度までに、青森県弘前市において測定された大気中微小粒子状物質( $PM_{2.5}$ )のイオン成分濃度を解析した。風向頻度との相関、相関係数解析および等量比解析の結果から $PM_{2.5}$ 構成成分のアンモニウムイオン、非海塩性硫酸イオンおよび硝酸イオン、並びにナトリウムイオンおよび塩化物イオンの挙動が類似していた。また、これらのうち、アンモニウムイオン、非海塩性硫酸イオンおよび硝酸イオンは、全期間において $PM_{2.5}$ 粒子中で化学量論的に対をなしていたと考えられた。さらに、硝酸イオン濃度が季節変動し、イオン等量比の変動を与えていたことが明らかであった。

Key words :  $PM_{2.5}$ , Secondary particulate, Ionic concentration

### 1. はじめに

過去四半世紀の間、環境問題の中で、大気中微小粒子状物質( $PM_{2.5}$ )による呼吸器系への影響が関心を集めてきた<sup>1)</sup>。我が国では、その質量濃度は大気汚染常時監視の1項目となっているが、近年、環境基準を達成する傾向にある<sup>2)</sup>。

$PM_{2.5}$ は、発生源が存在する地表から生成（一次粒子）し、または地表から放出された気体が大気圏内で凝縮や化学反応して生成（二次粒子）する<sup>3)</sup>が、大気中における物理的、化学的挙動が完全に解明されたとは言い難い状況である<sup>4)</sup>。

$PM_{2.5}$ の構成成分において、大きな割合を占めるのはイオン成分や炭素成分であり、本稿で取り上げる青森県弘前市においても同様である<sup>5)</sup>。そして、二次粒子構成成分には、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$  および  $NH_4^+$  などが含まれ、これらの濃度は  $PM_{2.5}$  質量濃度に対する割合が比較的高く、構成成分として重要である<sup>3), 6-14)</sup>。

$PM_{2.5}$ の発生源解析には、従来、PMF法やCMB法などが試みられてきた<sup>6-8), 10-18)</sup>。CMB法による解析においては、二次粒子の $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$  および  $NH_4^+$  の寄与を、純物質としての硫酸アンモニウムおよび硝酸アンモニウムを仮定して解析した報告<sup>6), 12)</sup>がある。また、一次粒子について割り当てられた寄与の残差に二次粒子に含まれる上記3種のイオンの寄与を割り当てる解析も報告されている

<sup>8), 13)</sup>。CMB法による解析結果においては、このように二次粒子の起源についての情報は乏しい。また、この方法による多くの解析では、観測日ごとではなく、シーズンで集計されたデータが用いられたが、その理由の一つは、CMB法による解析が比較的、多くの計算機資源を要するためと考えられる。

本研究では、青森県弘前市における $PM_{2.5}$ イオン成分測定結果を解析した。ここでは、二次粒子を構成する $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$  および  $NH_4^+$  のうち、 $SO_4^{2-}$  が海塩性成分 (sea salt, ss-) と非海塩性成分 (non sea salt, nss-) からなることに着目<sup>10)</sup>して、これらを分離して評価した。その上で、各イオンについて、対象とした全期間における風向頻度との相関および成分間の相関、並びに等量濃度および等量比の観測日毎の時系列プロットによる解析を行った。

### 2. 調査対象地域

調査地点である弘前市立文京小学校がある青森県弘前市の位置を図1に示す。

1 青森県衛生研究所



図1 弘前市の位置

### 3. 方法

#### 3.1 $PM_{2.5}$ イオン成分測定

$PM_{2.5}$  イオン成分は、ムラタ計測器サービス製スリットジェットエアサンプラー MCAS-SJ-A1 を用いて、各季節に一度（年4回）、2週間の調査期間を設定し、24時間毎に、石英繊維フィルター（東京ダイレック製 PALL 2500QAT-UP、47 mm $\phi$ ）にサンプリングした。

$PM_{2.5}$  を捕集したフィルターの半分について、環境省マニュアル法<sup>19)</sup>に従い、超純水で超音波抽出法によりイオン成分を抽出し、親水性 PTFE フィルターでろ過し、ダイオネクス製イオンクロマトグラフ(ICS-1600)あるいはサーモフィッシャーサイエンティフィック製イオンクロマトグラフ(Inuvion および Inuvion RFIC)によって定量した。イオン濃度標準液および移動相調製試薬は、富士フィルム和光純薬製または関東化学製を用いた。

#### 3.2 データ解析

気象データは、気象庁「過去の天気」ウェブサイト<sup>20)</sup>から入手し、1時間値の風向と降水量を用いた。

$PM_{2.5}$  成分測定では、1日に対して各項目について1つの分析値が与えられるが、この分析値についての風向頻度との相関は、1時間値の風向から求めた。なお、風向頻度との相関解析では、1日の降水量が1mmを超えた日のデータは解析に使用しなかつたが、それ以外の解析ではすべての試料採取日の測定値を用いた。データは、2022年度から2024年度までを解析対象年度とした。

### 4. 結果と考察

#### 4.1 非海塩性成分の算出

イオン成分の中でも重要な構成成分である  $SO_4^{2-}$  について、二次粒子としての存在形態に対応すると考えられる非海塩性成分 ( $nss-SO_4^{2-}$ ) および海塩性成分 ( $ss-SO_4^{2-}$ ) を算出した<sup>10), 21)</sup>。

#### 4.2 イオン濃度の風向頻度との相関

異なる風向からのイオン成分の寄与は異なる発生源（二次粒子を含む）由来と考えて、イオン成分濃度と風向頻度との相関を取った<sup>22)</sup>。図2に結果を示す。ここで、青色の棒は正の相関、赤色の棒は負の相関、棒の長さは相関係数の絶対値（相対値）を示す。この相関図においては、青色の棒の方向が発生源の方向と推定される。

なお、 $ss-SO_4^{2-}$  は  $Na^+$  濃度と完全に相関係数が1となることから、この解析では除外した。

この図から、 $nss-SO_4^{2-}$  と  $NH_4^+$ 、 $Cl^-$  と  $Na^+$  の運動が比較的類似していることが分かる。このことは、これらのイオンの組み合わせが同じ発生源に由来することを意味する。

#### 4.3 イオン成分濃度間の相関

イオン成分濃度の相関から、発生源からの放出や  $PM_{2.5}$  粒子における存在形態が類似したイオンの組み合わせを知ることができると考えられる。表1に単相関解析結果を示す。前節と同様に、 $ss-SO_4^{2-}$  は解析から除外した。

この表から、 $nss-SO_4^{2-}$  と  $NH_4^+$  が特に相関が高いことが分かる。次いで、 $Cl^-$  と  $Na^+$ 、 $NO_3^-$  と  $NH_4^+$  などの相関が高く、図2の風向頻度との相関図から得られた結果と同様の結果が得られた。

#### 4.4 イオンの等量

図3(a)にイオン成分の等量濃度を、図3(b)には、表1で相関が高かった  $NH_4^+$  濃度と  $nss-SO_4^{2-}$  濃度のほかに、 $NO_3^-$  濃度、 $NH_4^+$  濃度から  $nss-SO_4^{2-}$  濃度を減算したものの、および  $ss-SO_4^{2-}$  濃度を示す。

まず、図3(a)(b)から、 $nss-SO_4^{2-}$  と  $ss-SO_4^{2-}$  の濃度を比較すると、 $ss-SO_4^{2-}$  濃度は、 $nss-SO_4^{2-}$  濃度に比べて2桁以上低濃度であり、青森県弘前市の  $PM_{2.5}$  粒子における海塩性成分の  $SO_4^{2-}$  の寄与は、二次粒子を含めた非海塩性成分の  $SO_4^{2-}$  と比較して相対的に極めて小さいことが分かる。

図3(a)から、 $NH_4^+$  濃度は  $nss-SO_4^{2-}$  濃度とほぼ同一とみなされるが、図3(b)から、多くの観測日で前者が高く、また、それらの減算の結果は  $NO_3^-$  濃度にほぼ等しいことが分かる。これらのことから、 $PM_{2.5}$  に含まれる  $NH_4^+$  は、大部分が  $nss-SO_4^{2-}$  と、一部が  $NO_3^-$  と、これらを合計して化学量論的に対をなしていると考えられた。

前述のとおり、青森県弘前市では、 $SO_4^{2-}$  のほとんどが非海塩性成分であるため、 $NH_4^+$  の対となるイオンは単に  $SO_4^{2-}$  および  $NO_3^-$  としてよいと考えられる。これらがイオン対として  $PM_{2.5}$  の構成成分となっていることは早くから知られている<sup>4), 8), 10-14)</sup>が、青森県弘前市においても確認できた。

なお、これらのイオンについて、図3(a)(b)から、 $\text{NH}_4^+$  および nss- $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は、5倍程度の範囲で日ごとに変動しているが、明瞭な季節変動は認められなかった。

また、時系列において、2種のイオンの等量比が1で、かつそれらが陰陽イオンの組み合わせならば、イオン対として存在することを示すと考えられる。この見地から、図4に等量比のプロットを示す。

図4から、 $\text{NH}_4^+$  と nss- $\text{SO}_4^{2-}$  の等量比が通年でほぼ1に等しく、また、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の等量比は秋から冬に1に近いことが分かる。これらのことから、前者の組は年間を通じて、後者の組は秋から冬にかけて、 $\text{PM}_{2.5}$  粒子の中でイオン対として存在することが示された。また、後者の組は、秋から冬の季節風で流入する海塩性成分由来と考えられた。

一方、 $\text{NO}_3^-$  濃度が関与する等量比を見ると、

$[\text{NH}_4^+]/[\text{NO}_3^-]$  と  $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-}\text{SO}_4^{2-}]$  の季節変動が逆転しており、前者が夏に高く、後者がその逆の傾向があった。この原因について、前述の  $\text{NH}_4^+$  および nss- $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が明確に季節変動しないことを踏まえれば、 $\text{NO}_3^-$  濃度が季節変動しており、具体的には、図3(a)(b)から夏に  $\text{NO}_3^-$  が相対的に低濃度化する傾向があると考えられた。この夏における  $\text{NO}_3^-$  の低濃度化については、 $\text{NO}_3^-$  と気体の窒素酸化物とが化学平衡にあり、気温上昇で  $\text{NO}_3^-$  がガス化するためと考えられている<sup>4), 8), 10), 12), 13), 23)</sup>。

以上のとおり、本研究では、3年間4季2週間の1日ごとの測定値について、イオン成分やその対についての知見が得られた。本研究のこれらの結論は、 $\text{PM}_{2.5}$  イオン成分測定結果解析の既報<sup>5-14), 23)</sup>の結論と一致している。

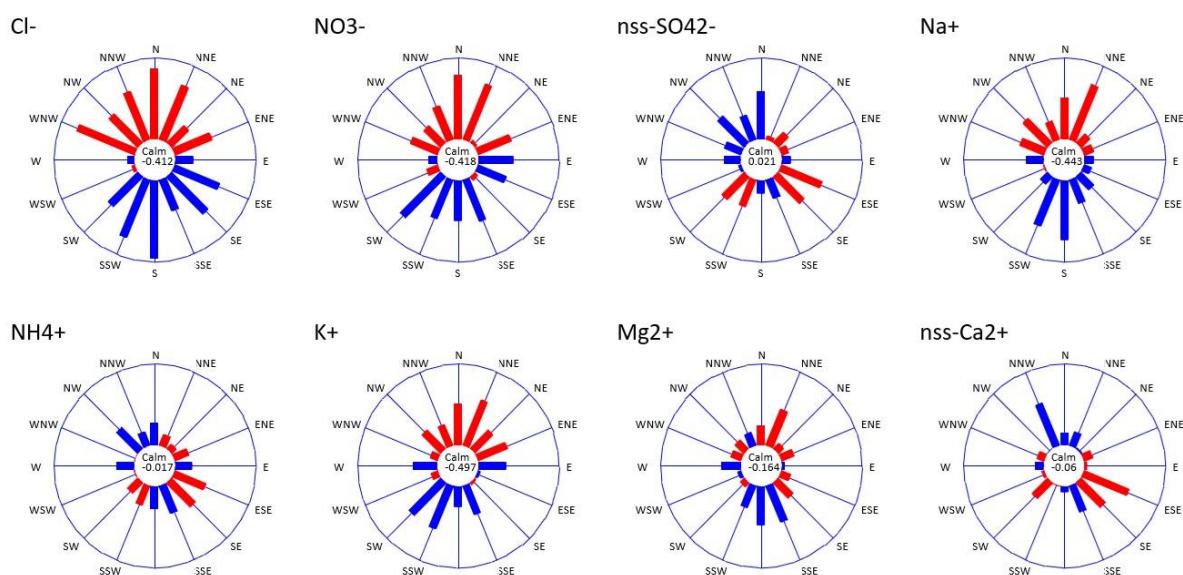


図2 イオン成分濃度と風向頻度との相関。青い棒が正の相関、赤い棒が負の相関、棒の長さが相関係数の絶対値の相対値を示す。

表1 イオン成分濃度間の相関行列

	Cl-	NO3-	nss-SO42-	Na+	NH4+	K+	Mg2+	nss-Ca2+
Cl-	1							
NO3-	0.49	1						
nss-SO42-	-0.05	0.29	1					
Na+	0.58	0.15	0.14	1				
NH4+	0.08	0.55	0.94	0.08	1			
K+	0.28	0.70	0.46	0.29	0.58	1		
Mg2+	0.49	0.21	0.34	0.79	0.28	0.39	1	
nss-Ca2+	0.00	0.14	0.40	0.22	0.37	0.38	0.62	1

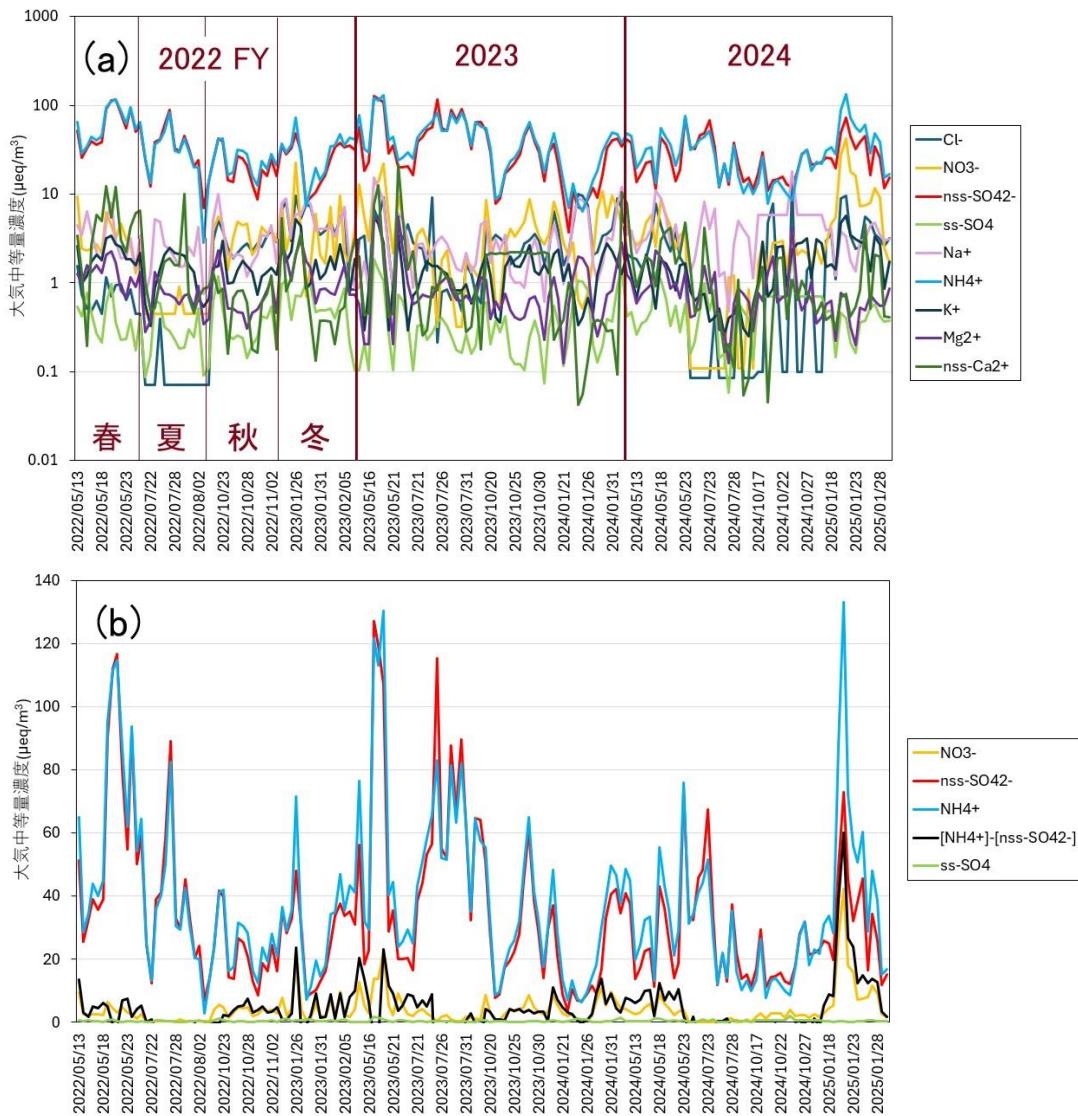


図3 (a) イオン成分の等量濃度、および(b)  $\text{NH}_4^+$  濃度から  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  濃度を減算した結果の比較の時系列プロット

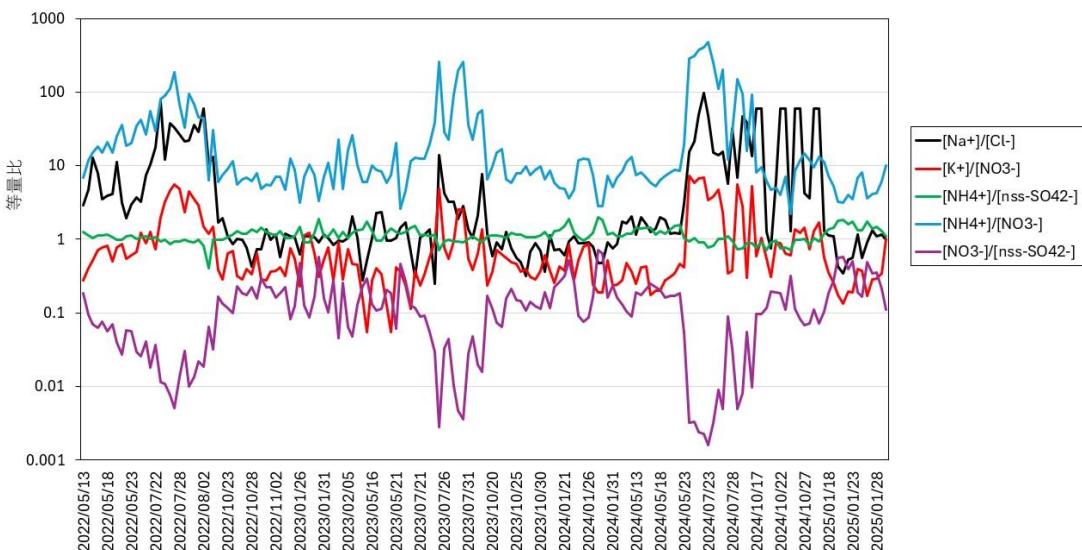


図4 イオン成分の等量比の時系列プロット

## 5. おわりに

PM<sub>2.5</sub> の発生源解析は、CMB 法では、通常、海塩成分を一つの発生源と仮定し、多くは季節毎の集計値についてなされてきたが、本研究では、非海塩性成分 (nss-) を分離し、1 日単位の時系列で解析を行った。その結果、PM<sub>2.5</sub> 粒子の中に存在するイオン対に関して以下の知見が得られた。

- 1) 風向頻度との相関では、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup> と Na<sup>+</sup> の挙動が類似していた。
- 2) イオン成分濃度間の相関は、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup> と Na<sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> と NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の組み合わせが高かった。
- 3) イオン等量比および等量濃度のプロットから、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> と nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> および NO<sub>3</sub><sup>-</sup> が通年で、Na<sup>+</sup> と Cl<sup>-</sup> が秋から冬にかけて、対として存在することが示唆された。
- 4) NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は夏季に低濃度化し、このことが等量比 [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]/[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] および [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] の季節変動に現れていると考えられた。

青森県弘前市において、測定した全期間で、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> および NO<sub>3</sub><sup>-</sup> がほぼ化学量論的に対をなしていた。また、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度の季節変動が観測された。これらの測定および解析結果は、既報<sup>5-14), 23)</sup> の PM<sub>2.5</sub> イオン成分解析結果と矛盾しない。

また、測定した全期間で、PM<sub>2.5</sub> の構成成分の多くを占める NH<sub>4</sub><sup>+</sup> と nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度が明瞭に季節変動せず、これらの濃度は 1 日毎に大きく変動した。このことは、青森県弘前市では、これらが主成分と考えられている二次粒子の寄与が気象条件やその前駆物質濃度に大きく依存することを意味する可能性があり、本研究の解析で得られた示唆である。

## 文 献

- 1)西田千春：特集にあたって：大気エアロゾルの健康影響.エアロゾル研究,38,4-4,2023
- 2)環境省：微小粒子状物質 (PM2.5) の質量濃度及び成分測定 (手分析) 結果 . <https://www.env.go.jp/air/osen/pm/monitoring.html>
- 3)若松伸司,他：二次生成大気汚染物質（オゾン、PM<sub>2.5</sub>）に関する近年の研究の状況.日本マリンエンジニアリング学会誌,49,54-59,2014
- 4)坂本和彦：大気中における微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)の動態.大気環境学会誌,49,A2-A6,2014
- 5)工藤香織,他：青森県における微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 成分測定結果 (平成 29 年度) .青森県環境保健センタ一年報,29,83-88,2018
- 6)石井克巳,他：関東甲信静における PM2.5 のキャラクタリゼーション (第 15 報) .第 65 回大気環境学会年会講演要旨集,211-211,2024
- 7)吉野彩子,他 : PM<sub>2.5</sub> 成分分析データを用いた PMF 解析による発生源推定.第 65 回大気環境学会年会講演要旨集,245-245,2024
- 8)山神真紀子,他 : 微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の発生源寄与率の推定.名古屋市環境科学調査センター年報,1,20-25,2012
- 9)長谷川就一 : PM<sub>2.5</sub> 成分の長期測定データを用いた硝酸塩の解析.第 65 回大気環境学会年会講演要旨集,332-332,2024
- 10)浅野 比,他 : 山口県山陽小野田市における大気中粒子状物質の主要無機イオン分析.分析化学,64,775-782,2015
- 11)中込和徳,他 : 長野県における微小粒子状物質の成分組成の特徴—質量濃度・水溶性イオン成分・炭素成分—.長野県環境保全研究所研究報告,9,29-34,2013
- 12)奥寺優行,他 : 吉田局における微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の経年変化と特徴.山梨県衛生環境研究所年報,65,54-61,2021
- 13)肥後隼人,他 : 福岡市における PM<sub>2.5</sub> の成分組成と発生源解析 . 福岡市保健環境研究所報,38,71-76,2012
- 14)山内正信,他 : 愛媛県における微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の挙動及び発生源寄与に関する研究.愛媛県立衛生環境研究所年報,15,23-33,2012
- 15)齊藤勝美,他 : 沿道大気における微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の化学成分特徴と経時的挙動.大気環境学会誌,46,164-171,2011
- 16)甲斐太郎:大分県における PM<sub>2.5</sub> 成分の解析と発生源由来等の調査.第 65 回大気環境学会年会講演要旨集,201-201,2024
- 17)浅川大地,他:有機指標成分の測定と CMBK モデルの適用による大阪市の PM<sub>2.5</sub> 発生源寄与率推定.大阪市立環境科学研究所報告,76,47-52,2014
- 18)竹本光義,他 : 広島県における微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の発生源解析—2 地点間の比較及び高濃度時の特徴—.全国環境研会誌,46,179-184,2021
- 19)環境省 : イオン成分測定方法 (イオンクロマトグラフ法) .
- 20)気象庁 : 過去のデータ・ダウンロード . <https://www.data.jma.go.jp/risk/obstdl/>
- 21)岡元満美,他 : 酸性雨中の海塩起源イオンに関する研究.日本海水学会誌,53,364-372,1999
- 22)早狩 進 : エクセルアドイン工房 . <https://www7b.biglobe.ne.jp/~hayakari/index.html>

23)沼田和也,他:川崎市における微小粒子状物質  
(PM2.5) の成分組成 (2020 年度) .川崎市環境総  
合研究所年報,9,22-27,2021

## 青森県・十二湖青池の水質について：イオン成分濃度の解析

花石竜治 菩提寺誉子<sup>1</sup>

青色に呈色する青森県・十二湖青池、およびその隣接湖沼で青色を呈さない鶴頭場ノ池の湖水について、2023年4月から10月までの毎月のイオン成分濃度を解析した。イオン濃度のクラスター解析を行った結果、両湖沼の源泉は、アルカリ土類炭酸塩型およびナトリウム塩化物型の二つと推定できた。また、両湖沼のイオン濃度の比から、鶴頭場ノ池においては、それぞれ雪解および梅雨の時期である4月および7月に、青池湖水の伏流水流入量に対する流入河川の相対的な流入量が増加し、マグネシウムイオンなどの濃度比の低下が起こったと考えられた。

Key words : Ao-ike Pond, Ionic concentration, Multivariate analysis

### 1. はじめに

湖沼の呈色は水質を反映し、水質の化学は地下水流入、湖面への降水および流入河川からの寄与などの物理的現象によって規定される。呈色のうち、青色は水体(water body)の基本的な呈色として重要であるが、青森県には青色湖沼として有名な十二湖青池（じゅうにこ・あおいけ）がある<sup>1)</sup>。

花石ら<sup>2)</sup>は、青池およびその隣接湖沼である鶴頭場ノ池（けとばのいけ）の湖水を、2023年4月から10月までの各月に採水し、その分析結果を報告した。そこでは、pH、EC（電気伝導度）、DO（溶存酸素）とともにイオン成分の測定結果を議論し、青池において植物プランクトンの影響が少ないことがその青色呈色と関係があると推定した。

既報<sup>2)</sup>では、イオン成分濃度の組成比から両湖沼の水質を概観してアルカリ土類炭酸塩型とした。測定した無機イオンは、青色呈色には直接的には関与しないが、湖水の源泉などを推定する上で基礎的な情報となりうると考えられる。イオン成分濃度の季節変動としては、既報<sup>2)</sup>では、変動が明瞭だった鶴頭場ノ池の  $\text{NO}_3^-$  以外は検討しなかった。

そこで今回、陸水循環の見地から、湖水の流入入の情報を得ることを目的として、両湖沼のイオン成分濃度を多変量解析法などによって解析したので報告する。

### 2. 調査対象地域

青森県・十二湖は青森・秋田両県に跨る世界自然遺産白神山地の青森県側の山麓に位置し、青森県西津軽郡深浦町に属する。

青池は十二湖の最も高位にあり、湖面の標高が海拔 243 m、湖面積 975 m<sup>2</sup> の小さな湖沼である<sup>3)</sup>。その湖水は主に地下水によって涵養されているとされ、流入河川や沢がない閉塞湖で、周囲は急峻な崖で囲まれている。湖水の水温は年間を通してほぼ 10 °C 台で冬季に結氷しない<sup>4)</sup>。また、最大水深約 9 m の湖底が見えるほど青く澄んでおり、透明度は全透である。

青池の湖水は、一部が伏流して北に隣接する鶴頭場ノ池に注いでいると考えられている。鶴頭場ノ池には崩山（くずれやま）からの流入河川もあり、その流入規模は青池からの伏流水よりも大きいとされている<sup>3)</sup>。鶴頭場ノ池は、湖面積 41,200 m<sup>2</sup>、最大水深 22 m とされている<sup>3)</sup>。青池と異なり湖面は目視では濁り、青くなく、また冬季に結氷する<sup>4)</sup>。

1 青森県環境政策課

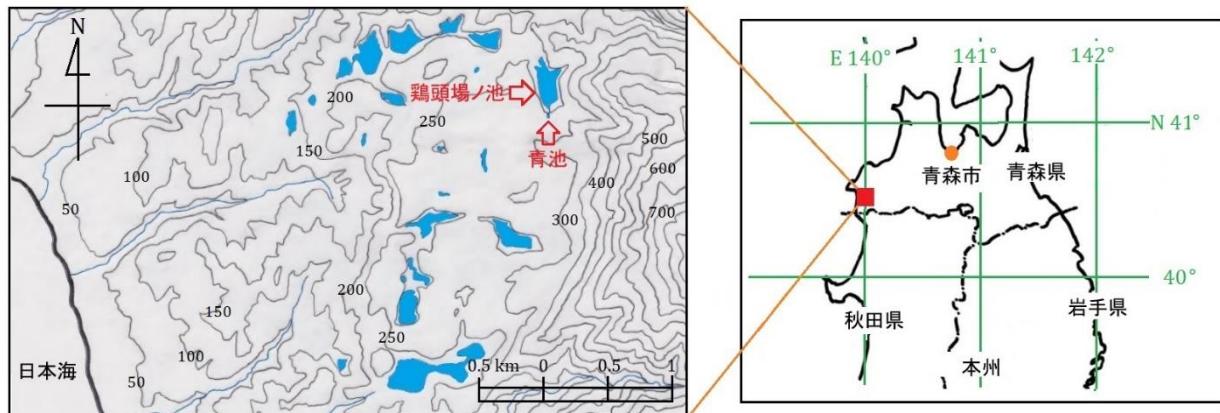


図1 調査対象地域。左の等高線図上の数値は標高(m)

### 3. 方法

イオン成分濃度は、2023年4月から10月まで月1回、湖岸から表層水を採水し、既報<sup>2)</sup>に記述した方法で測定した。測定項目のうち、分析対象としたイオンは、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ および $\text{Mg}^{2+}$ であった。

クラスター解析および単相関解析には、早狩が作成したExcelアドインを使用した<sup>5)</sup>。

### 4. 結果と考察

#### 4.1 イオン成分濃度の組成比

イオン成分濃度を概観するために、図2に、2023年4月17日における、(a)青池、(b)鶴頭場ノ池の湖水中のイオン成分濃度(等量濃度)の組成比を示す。ここでは4月の測定結果を記述したが、5月以降も同様の円グラフとなった。

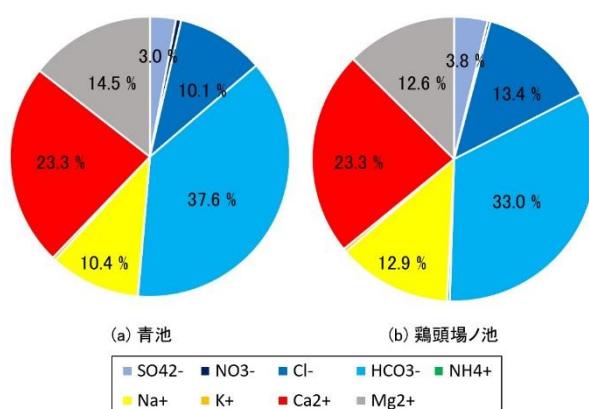


図2 2023年4月17日における青池および鶴頭場ノ池湖水のイオン成分濃度(等量濃度)の組成比

図2から、両湖沼について、組成比はほぼ同一と考えられ、このことは、水質をアルカリ土類炭酸塩

型とした既報<sup>2)</sup>の見解のとおりである。図2の円グラフの右半分は陰イオン、左半分は陽イオンとなっており、電荷均衡は既報<sup>2)</sup>のとおり、分析したイオンでおおむね説明された。

なお、この採水日における湖水の電気伝導度は、(a)青池: 215  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、(b)鶴頭場ノ池: 164  $\mu\text{S}/\text{cm}$  であった。これらの湖沼の湖水の電気伝導度の季節変動は明確ではなく、調査期間内では、青池で  $189(\pm 15 \text{ sd}) \mu\text{S}/\text{cm}$ 、鶴頭場ノ池で  $167(\pm 11 \text{ sd}) \mu\text{S}/\text{cm}$  であった (sdは標準偏差)。

鶴頭場ノ池には、青池湖水が伏流水として流入しているほか、崩山からの流入河川が注いでいる<sup>3)</sup>。この流入河川の水質、イオン成分の負荷量などは不明であるが、この影響により、鶴頭場ノ池湖水の電気伝導度が青池よりも低くなっているものと考えられる。

#### 4.2 イオン成分濃度のクラスター解析

イオン成分濃度の季節変動を解析するために、図3に(a)青池および(b)鶴頭場ノ池の湖水中のイオン成分濃度についてのクラスター解析結果を示す。2023年4月から10月までの調査期間のすべての月毎のイオン成分濃度を対象とした。クラスター間の距離には  $1 - |\text{相関係数}|$  を、クラスターの結合にはウォード法を用いてクラスター解析を行い、樹形図を作成した。

図3から、両湖沼で、陰イオンの中でも等量濃度の高い $\text{HCO}_3^-$ は $\text{Mg}^{2+}$ および $\text{Ca}^{2+}$ などと挙動が類似していたことが分かる。また、 $\text{NO}_3^-$ は $\text{NH}_4^+$ と挙動が類似していた。これらの挙動が類似していたイオンは、それらの源泉で対として存在していた可能性がある。

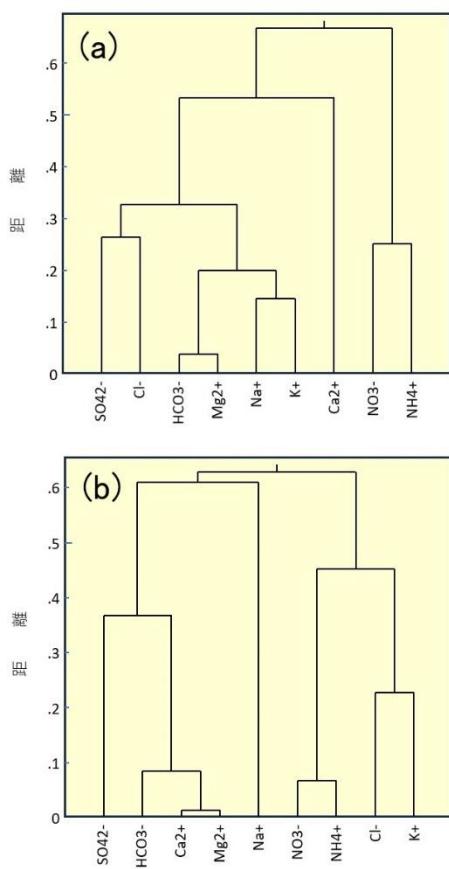


図3 水質中のイオン成分濃度のクラスター解析結果。(a)青池、(b)鶴頭場ノ池

#### 4.3 イオン成分濃度についてのイオン対の解析

イオン成分濃度(等量濃度)の関係を調べるために、4月から10月の各月について、 $\text{HCO}_3^-$ 等量濃度に対して  $\text{Mg}^{2+}$  および  $\text{Ca}^{2+}$  の等量濃度の和を図4(a)にプロットした。また、 $\text{Cl}^-$ 等量濃度に対して  $\text{Na}^+$ 等量濃度を図4(b)にプロットした。

図4(a)では、プロットがほぼ直線  $y = x$  の近傍に乱雑に分布した。このことから、両湖沼で  $\text{HCO}_3^-$ 等量濃度と  $\text{Mg}^{2+}$  および  $\text{Ca}^{2+}$  の等量濃度の和が等しく、これらがほぼ化学量論的に対をなしていることが分かった。

また、図4(b)では、プロットが直線  $y = x$  の上に分布するわけではなかったが、狭い範囲のこの直線の周辺に乱雑に分布した。このことから、両湖沼で  $\text{Cl}^-$ 等量濃度と  $\text{Na}^+$ 等量濃度はほぼ等しく、これらのイオンが対をなしていることが示された。

前述した図2では、陰イオンの等量濃度は、 $\text{HCO}_3^-$ と  $\text{Cl}^-$ で90%以上を占めていた。このことと上記のイオン対の解析結果から、青池および鶴頭場ノ池湖水の組成は、アルカリ土類炭酸塩型およびナトリウム塩化物型の組成の混合といえる。

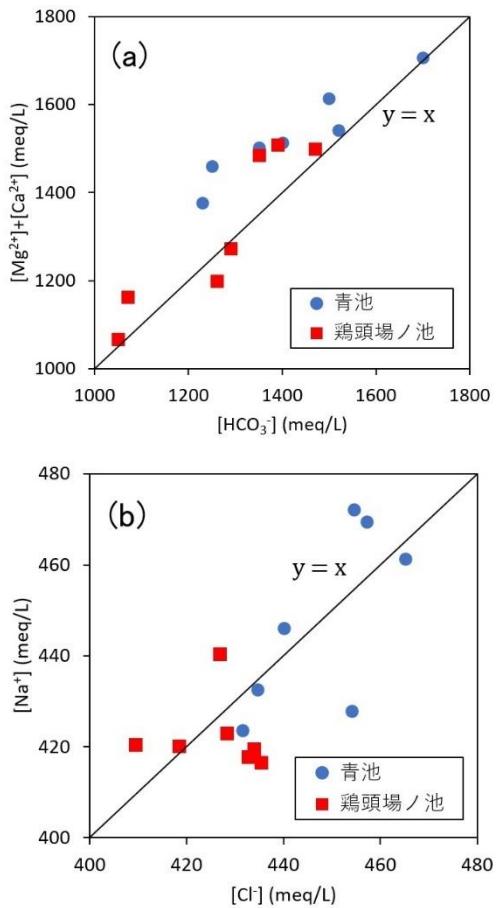


図4 イオン成分間の等量濃度のプロット

#### 4.4 鶴頭場ノ池へ流入する青池湖水の寄与の考察

前述のとおり、青池湖水の一部は鶴頭場ノ池に伏流水として流出していると考えられる。また、鶴頭場ノ池には流入河川が存在する<sup>3)</sup>。そこで、その各イオン濃度について、鶴頭場ノ池におけるイオン濃度の、青池における濃度に対する比(鶴頭場ノ池/青池)を求めた結果を表1に示す。ここで、 $\text{NH}_4^+$ については、両湖沼において濃度が非常に低かったため、解析から除外した。

表1から、このイオン濃度比について、調査期間中に変動しないイオン群と、例えば4月および7月に低下しているイオン群があることが分かる。この性質によりイオン群を分類するため、表1の濃度比についてクラスター解析を行った結果を図5に示す。なお、ここではクラスター間の距離として濃度比(%)のユークリッド距離を取り、ウォード法でクラスターを結合した。

また、図6にはこのイオン濃度比について、イオン成分間の単相関解析結果を示す<sup>5)</sup>。

表1から、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ および $\text{Na}^+$ のイオン濃度比はおおむね100%以下で季節変動が小さかった。濃度比が100%以下であることは、これらのイオン群

について、鶴頭場ノ池湖水のほうが希薄であり、鶴頭場ノ池への流入河川水が、青池からの伏流水よりも希薄であることを示している。

一方、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  および  $\text{Ca}^{2+}$  は同一の季節変動を示し、4月と7月に濃度比が大きく低下していることが分かる。これらのイオン群の濃度比の季節変動は、鶴頭場ノ池における青池伏流水以外の源泉としての流入河川の水質中に、これらのイオン群が青池よりも低い濃度で含まれていることを示す。この流入河川の相対的な流入量が青池からの伏流水に比べて大きい時期(流入河川の流入量が一定の場合は、青池からの伏流水の流入量が小さい時期)に、これらのイオン群の濃度が低下したと考えられる。

$\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  および  $\text{Na}^+$  と、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  および  $\text{Ca}^{2+}$  で濃度比の挙動が異なった理由は、これらの源泉が異なっていたからと考えられる。

図5からは、イオン成分が分類され、樹形図において上記の組み合わせが抽出されていることが分かる。すなわち、挙動が同一の組み合わせが樹形図上にクラスターをなしていた。

図6の散布図において回帰直線の信頼区間の狭い組み合わせが、そのイオン濃度比間の相関係数が高い組み合わせとなっている。この結果は、前述の表1および図5の解析結果を支持しており、イオン成分の組み合わせを与える。なお、 $\text{Cl}^-$  については明瞭な相関関係がないが、これはこのイオンの濃度比がほとんど季節変動しなかったことも一因と考えられる。

以上において、両湖沼について単にイオン成分濃度を用いたクラスター解析(図3)、およびイオン濃度比に基づくクラスター解析(図5)の両方において、イオン成分を季節変動の大きさにより分類できた。そして、濃度比についての表1および図5の解析から、さらにこれらのイオン成分の流入河川水質からの相対的な流入量の季節変動を定性的に推定できた。

表1 鶴頭場ノ池における各イオン濃度の青池濃度に対する比(%)の推移 (sdは標準偏差)

月	(a) 陰イオン			
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{HCO}_3^-$
4月	91.1	37.7	94.9	62.9
5月	93.5	17.2	98.9	102.4
6月	90.6	0.0	93.0	86.0
7月	91.6	12.7	90.1	69.1
8月	98.2	0.0	98.2	108.0
9月	96.3	0.0	92.2	99.3
10月	97.7	4.5	99.2	108.9
sd	2.98	12.8	3.37	17.3

月	(b) 陽イオン			
	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
4月	89.4	73.1	71.7	62.5
5月	93.4	82.8	89.8	82.4
6月	90.6	76.5	82.4	73.2
7月	89.0	78.9	73.4	62.9
8月	101.8	107.8	102.4	100.6
9月	98.2	99.0	102.0	95.6
10月	99.8	90.2	103.0	94.0
sd	4.91	11.8	12.7	14.6

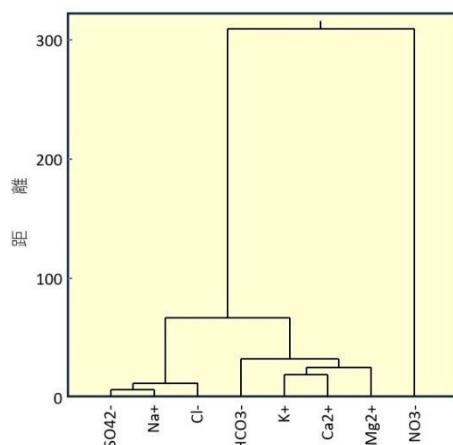


図5 イオン濃度比(鶴頭場ノ池/青池)のクラスター解析結果

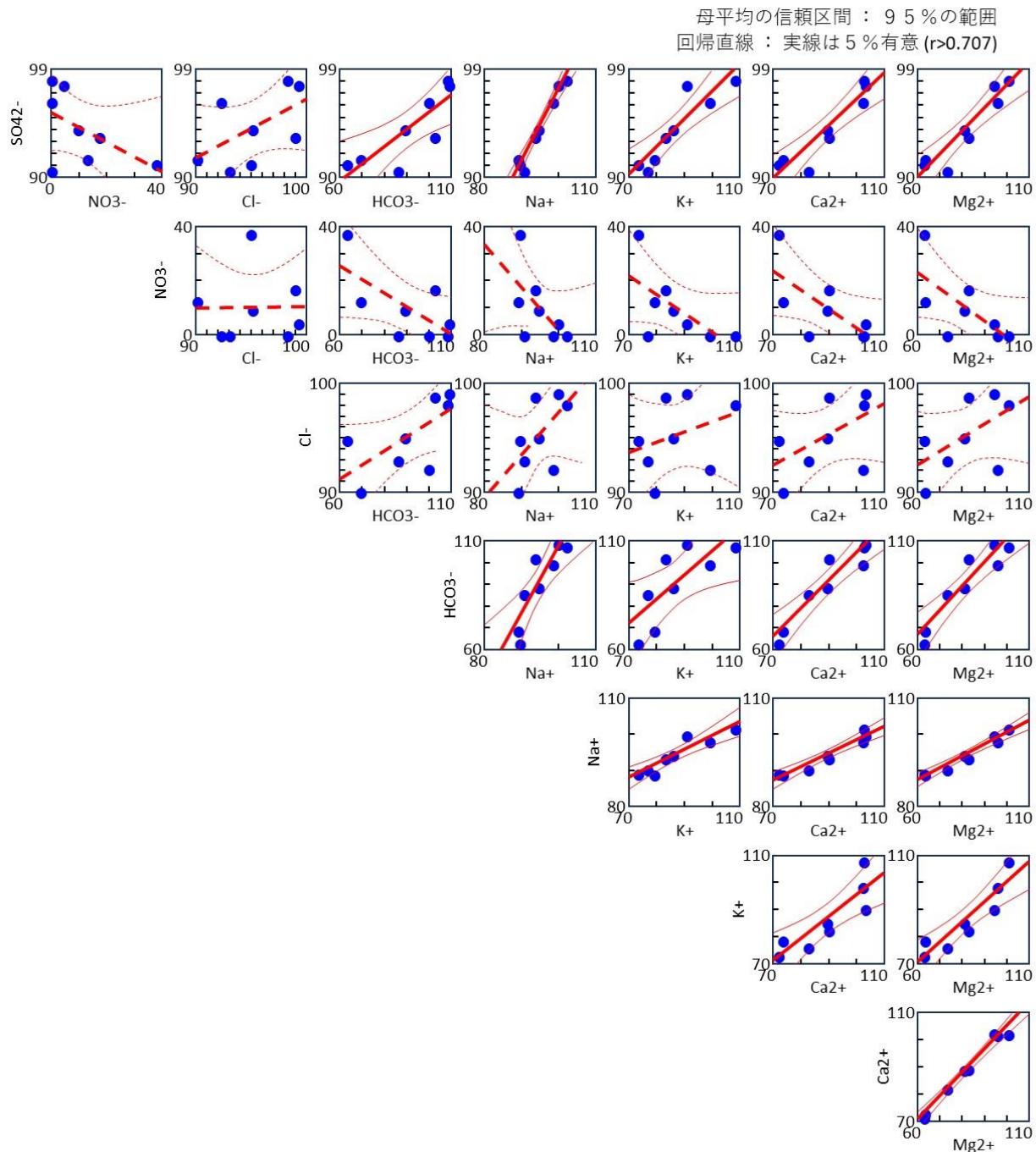


図6 イオン濃度比（鷄頭場ノ池/青池、%）の単相関解析結果

## 5. おわりに

青色を呈する青森県・十二湖青池およびそれに隣接し青くない鷄頭場ノ池湖水のイオン成分濃度の測定結果について解析を行った。

その結果、これらの水質は、アルカリ土類炭酸塩型およびナトリウム塩化物型の組成の混合であり、それぞれの源泉において、 $\text{HCO}_3^-$  は  $\text{Mg}^{2+}$  および  $\text{Ca}^{2+}$  と、 $\text{Cl}^-$  は  $\text{Na}^+$  と対をなしていると推定された。青池などの水質がアルカリ土類炭酸塩型であることは既報<sup>2)</sup>で報告したが、今回行った解析では、

源泉の組成にまで言及できた。

青池湖水は、鷄頭場ノ池へ伏流水となって流入していると考えられており、また鷄頭場ノ池には流入河川が存在する<sup>3)</sup>。青池湖水中のイオン成分濃度に対する鷄頭場ノ池湖水中の濃度の比の季節変動を解析したところ、鷄頭場ノ池への流入河川の相対的流入量が変動していたと示唆された。

今回の解析は、すべて可視領域に有意な吸光度を持つないイオンについて行ったものであり、青池の青色呈色とは直接的に関係はない。しかし、これら

の湖沼の陸水循環に関する基礎的な理解を与える  
ものと位置付けられる。

## 文 献

1)花石竜治：青森県・十二湖青池の呈色機構研究についての総説.青森県青森環境管理事務所環境調査研究課年報,1,33-43,2025  
2)花石竜治,他：青森県十二湖青池と隣接湖沼の水

質比較.全国環境研会誌,49,216-220,2024

3)吉村信吉,他：津軽十二湖の湖盆形態（上）津軽十二湖研究(1).地理学評論,10,968-989,1934

4)大高明史,他：津軽十二湖湖沼群・越口ノ池水系の水温環境と河川底生動物の流程分布.弘前大学深浦臨海実習所報告,16,21-47,1999

5)早狩 進：エクセルアドイン工房.  
<https://www7b.biglobe.ne.jp/~hayakari/index.html>

### 3 技術ノート

## 青森県における有害大気汚染物質としての六価クロム測定態勢の構築

花石竜治 柴田めぐみ 内海宣俊<sup>1</sup>

有害大気汚染物質として位置付けられた大気中六価クロムのモニタリング態勢を構築した。環境省マニュアルに従い調製したフィルタで環境大気を採取し、試験室内において遮光・氷冷下、水で抽出して、そのろ液を可視光吸光度検出のイオンクロマトグラフ・ポストカラム法で分析した。試験室内で遠沈管内のフィルタにスパイクし、抽出操作を行って得られた六価クロムの添加回収率は 104% (n=3) であった。マニュアルに基づき二重測定も行った結果、令和 7 年 4 月から 9 月までの青森県弘前市における測定値において、その差は許容範囲内であった。また、この調査期間内に抽出操作法の改良および機器分析における検出器の時定数の変更を行い、これら以降に良好な結果が得られた。測定したクロマトグラムには妨害ピークはなく、この調査地点では、構築した方法で精度よく測定できるものと判断された。

Key words : Hazardous air pollutant, Chromium (VI), Ion chromatograph-post column method

### 1. はじめに

大気中六価クロムは、大気汚染防止法の優先取組物質である。クロムは、大気中において主に +3 と +6 の二つの原子価状態で存在すると考えられるが、これらは毒性が全く異なる。三価クロムはほとんど無毒であるが、六価クロムは呼吸器への強い毒性があり、特徴的な鼻中隔穿孔症は有名である。

このようなことから、大気中のクロム濃度を評価する際、三価と六価クロムを分別して分離定量することは長い間の課題であった。これについて、近年、分析技術の進展により、大気中の低濃度の六価クロムの測定法が公定法<sup>1)</sup>として記載された。

大気環境行政の分野では、令和 5 年の大気汚染防止法に係る事務処理基準の改正により、地方自治体の法定受託事務として、有害大気汚染物質としての六価クロム化合物の測定が位置付けられた。

当所では、令和 6 年度から大気中六価クロム化合物の測定方法の検討を行い、令和 7 年度前半に有害大気汚染物質モニタリングとして実施する態勢を構築した。本報告では、その概要を紹介する。

### 2. 測定地点および測定頻度

有害大気汚染物質の調査を行っている弘前市の弘前市立第一中学校(一中局)で、月 1 回の頻度で、

二重測定も含めて行った。図 1 に位置図を示す。

### 3. 試料採取

図 2 に示すように、一中局の大気汚染常時監視測定局舎内に、ローボリウムエアサンプラー(柴田科学製 LV-40BW)を設置し、局舎の外にある百葉箱へチューブを引き回した。この百葉箱内にテフロン製ホルダを設置し、ホルダには、環境省マニュアル<sup>1)</sup>にしたがって調製し、あらかじめブランクチェックを行った、炭酸水素ナトリウム含浸セルロースろ紙 5C (47 mmφ) を装着した。

百葉箱内において、大気を 5 L/min の流量で 24 時間吸引し、7.2 m<sup>3</sup> (20 °C, 1 気圧換算) の大気に含まれる六価クロム化合物を捕集した。



図 1 弘前市の位置

1 青森県衛生研究所



図2 六価クロム測定のサンプリング状況

## 4. 六価クロム分析

### 4.1 方法

#### (1) 分析の流れ

環境省マニュアル<sup>1)</sup>に準じ、大気吸引後のろ紙をピンセットを用いて捕集面を内側になるように円筒状に丸め、ディスポーバブルの遠心管 (Vavantor社、VWR Centrifuge Tube 15ml) に入れ、超純水 5 mL をマイクロピペットで加えた。これをボルテクスミキサで十分に攪拌 (10 秒) し、遮光、氷冷しながら 15 分間超音波抽出し、再度、ボルテクスミキサによる攪拌と 15 分間の超音波抽出を行った。最後にまたボルテクスミキサで十分に攪拌し、フィルタ (Advantec 社、13HP045CN 孔径 0.45 μm) でろ過し、ろ液をイオンクロマトグラフ・ポストカラム吸光光度法で分析した。分析条件を表 1 に示す。

#### (2) 分析法の工夫

ろ過においては、ポリエチレン樹脂製のシリンジにフィルタを装着し、イオンクロマトグラフ用の 10 mL バイアルの上に置いて行ったが、この操作を安全に行うために、アクリル樹脂製のパイプと、バイアルを固定する台を用いることにした。図 3 にこれらを示す。

また、環境省マニュアルに記載されているイオンクロマトグラフ・ポストカラム法の例示条件<sup>1)</sup>では、移動相の水酸化カリウム濃度を 0.04 mol/L として、保持時間を 12 分まで取り、7.3 分で六価クロム化合物のピークを得ている。当所では、この移動相濃度を 0.05 mol/L として、10 分までのクロマトグラムで 1 インジェクションが完了するようにした。

なお、フィルタの抽出におけるボルテクスミキサの混和時間 10 秒は、同じ大きさのセルロースフィルターを遠心管に入れ、水 5 mL と少量の 0.5 % フェノールフタレン溶液を加えて混和した後、水酸化ナトリウム溶液を滴下してからこのミキサで赤

色が十分に均一になる混和時間として設定した。

表1 分析条件

イオンクロマトグラフ	サーモフィッシャーサイエンティフィック社 Inuvion RFIC
分離カラム	同社 DIONEX IonPac AS19 (ガードカラム AG19 を接続) 4×250 mm
移動相	流速 1 mL/min 組成 KOH 0.05 mol/L
ポストカラム法における吸光度検出波長	540 nm
検出器のサンプリングレート	1 Hz
同 時定数	2 s
ポストカラム法の反応液組成等	0.05 % 1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド、10 % メタノール、0.1 mol/L 硫酸 (孔径 0.5 μm 親水性 PTFE フィルタでろ過、脱気済)
同 流速	0.5 mL/min
同 反応温度	40 °C
ポストカラム装置	RCU-530/PCM-530 および PRU-530/PCM-530

#### (3) 標準液による検量線

検量線範囲は、六価クロム濃度として、0.05 ng/mL～2 ng/mL とした。この範囲におけるクロマトグラムを図 4 に示す。

ここで、抽出液中の六価クロム濃度 0.1 ng/mL が、その条件で抽出した場合の大気中六価クロム濃度としての目標定量下限値 0.08 ng/m<sup>3</sup> に概ね相当する。このため、n=5 の繰り返し分析のバラツキの標準偏差  $\sigma$  から定量下限値  $10\sigma$  を求める試験は、0.1 ng/mL の標準液について行った。

なお、これらの標準液 100 mL は 10 % 炭酸ナトリウム溶液 0.5 mL を含み、pH が約 10.9 に調整された。これは、炭酸水素ナトリウム含浸セルロース

フィルターの抽出液と液性を同一にするためであった。



(a) シリンジ・アクリル樹脂製パイプ・バイアル



(b) バイアルを固定した様子

図3 ろ過における工夫

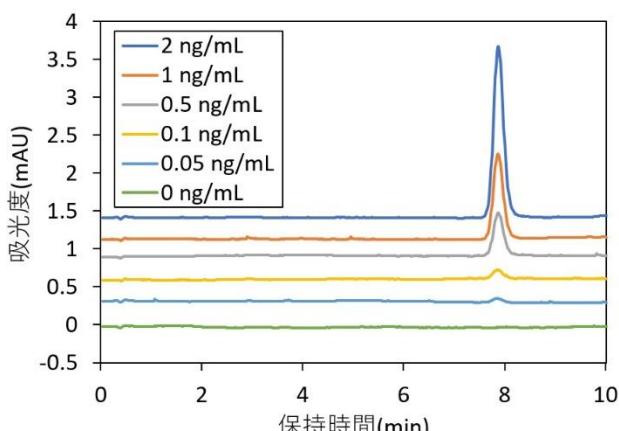


図4 六価クロム化合物分析の標準液のクロマトグラム

#### 4.2 添加回収率の検討

試験室内で、抽出操作で用いた遠心管に捕集用フィルタを入れ、これに  $50 \mu\text{L}$  の  $100 \text{ ng/mL}$  六価クロム標準液をスパイクし、前述の超音波抽出操作を行い、ろ液を測定して六価クロム濃度を求めた。この操作を  $n=3$  で行い、添加回収率を算出した。

その結果、添加回収率は  $104\%$  であった。環境省マニュアルには回収率測定の規定はないが、ここで得られた回収率は良好であったと考えられる。

#### 4.3 大気中濃度の測定結果

令和7年4月から9月の測定結果を表2に示す。二重測定の差は、サンプリングから分析までの測定精度を反映することから、記載した。この差の許容範囲は、二つの測定値の差が  $30\%$  以内であることである。なお、4月および5月は、測定値が定量下限未満であったため、二重測定の差による判断対象とならなかった。

また、表2の測定期間中にも、測定精度の向上に資するため、抽出時に3回ボルテクスミキサを使用し、検出器の時定数を現行のものに変更するなどの改良を加えた。その結果、二重測定の差は許容範囲である  $30\%$  以内におさまっている。

なお、クロマトグラムにおいて、六価クロム化合物に由来するピークは幅広である。一方、検出器の時定数を上げるとノイズ低減効果が高くなることから、六価クロム化合物由来のピークの形状 (半値幅, width of half maximum, 0.24分 = 14秒) に影響しないよう、時定数は2秒とした。

図5に、7月の測定についてのクロマトグラムを示す。この地点における測定では、これまでに、特に妨害ピークは検出されず、今回確立した方法により、六価クロム化合物が精度よく行われたと考えられた。

表2 大気中六価クロム化合物測定結果  
(令和7年4月~9月)

	濃度 ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	二重測定の 差(%)	定量下限値 ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
4月	0.039	-	0.076
5月	0.041	-	0.068
6月	0.084	13.6	0.051
7月	0.17	1.6	0.044
8月	0.10	22.2	0.057
9月	0.22	3.9	0.061

#### 5. おわりに

当所における有害大気汚染物質としての六価クロム化合物の測定態勢を確立した。その過程において、分析方法を改良し、その精度の向上に努めた。今後はデータを蓄積して、六価クロム化合物濃度を従来の全クロム測定結果と比較し、気象条件などを考慮して解析したいと考えている。

## 文 献

1)環境省水・大気環境局大気環境課：有害大気汚染物質等測定方法マニュアル,令和5年5月19日改訂

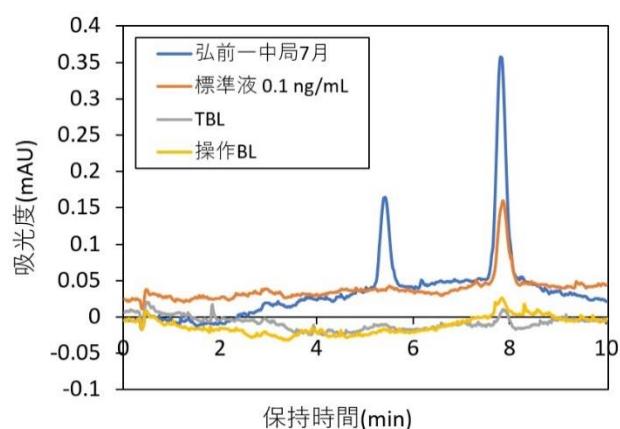


図5 大気中六価クロム化合物測定の  
クロマトグラムの例