

大気浮遊粉じん中微量金属濃度について

溝口進一・岩切淳・祝園秀樹・中村雅和

Study on the Concentration of Trace Metals in Atmosphere Suspended Particulate

Shinichi MIZOGUCHI, Jun IWAKIRI, Hideki IWAIZONO and Masakazu NAKAMURA

Abstract

We sampled trace metals in atmosphere suspended particulate since November 2009, and analyzed 19 metals.

As a result, the concentration of anthropogenic metals showed a high concentration on the day of Asian sand dust and the day of high concentration photochemical oxidant.

Moreover, the influence of the cross-border air pollution was suggested from the metal concentration ratio that was the index of the cross-border air pollution on these days. It was guessed that the trace metals was long-range transported with Asian sand dust and source of photochemical oxidant.

Key words : trace metal, atmosphere suspended particulate, long-range transport

はじめに

大気中には工場や自動車等の排ガスあるいは土壌の飛散や巻き上げによって、多くの粉じんが浮遊している。これらの粉じんの中には微量の有害金属が含まれていることがあり、それらが体内に取り込まれて蓄積した場合、健康を害する危険性がある。

宮崎県では、平成9年度より「有害大気汚染物質モニタリング調査」として毎月県内3～4地点において、6金属元素を対象に調査している¹⁾。しかしその他の金属元素については調査しておらず、大気中の濃度を把握できていない状況にある。

今回、大気浮遊粉じんについて、日毎サンプリングを行い、ICP-MSを用いて19金属元素一斉分析を行った。そのデータを解析した結果、大陸からの越境汚染の影響が示唆される等、若干の知見を得たので次のとおり報告する。

調査方法

1 試料採取方法

試料は、宮崎県衛生環境研究所屋上において、2009年11月～2010年5月の期間、ハイボリュームエアサンプラーを用いてろ紙上に捕集した。採取量は、700L/minの流量で24時間の連続採取し、約1000m³とした。ろ紙は、2009年11, 12月は石英繊維ろ紙、2010年1月からはPTFEろ紙を使用した。

2 分析方法

分析は有害大気汚染物質測定方法マニュアルに準拠して行った²⁾。採取したろ紙に高純度の硝酸・フッ化水素酸・過酸化水素を加え、マイクロウェーブ試料分解装置で昇温加圧した。その後、ろ過及び濃縮を行い、分析試料とした。測定にはICP-MSを使用し定性・定量を行った。分析元素はAl, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Sn, Cd,

Sb, Ba, Ce および Pb の 19 金属元素である。なお、Al, Cr, Ni, Mo, Ba, Sn, Ce の測定データのうち、石英繊維ろ紙で採取した試料の分析結果は、石英繊維ろ紙ブランクが高く、十分な精度が得られなかったため、解析から除外した。

結果及び考察

1 金属元素濃度の地域差

今回測定した金属元素のうちCr, Mn, Ni, Asについては、「有害大気汚染物質モニタリング調査」として毎月調査を行っている。平成20年度の調査結果³⁾を今回の調査結果とともにTable1に示す。

Table 1 Average of metal concentration

| | 衛生環境 研究所 | 宮崎市立 図書館 ²⁾ | 都城高専 ²⁾ | 全国平均 ²⁾ |
|----|-------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|
| | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ |
| Cr | 1.3 | 0.74 | 0.55 | 5.9 |
| Mn | 11 | 2.2 | 10 | 29 |
| Ni | 1.1 | 0.89 | 1.4 | 4.9 |
| As | 1.3 | 1.5 | 1.5 | 1.6 |

今回の調査結果でCr, Mn, Ni の濃度は県内の他の観測地点と同様に、全国平均と比べてかなり低い濃度を示し、As は全国平均とあまり変わらなかった。また、Cr, Mn, Ni, As は県内の他の測定地点と同程度の濃度を示し、今回の調査地点において、大きく影響を与える事業所等の地域汚染はないと考えられた。

2 金属元素濃度の相関

大気浮遊粉じん中の各金属元素濃度の相関をTable2 に示す。これらの金属元素の主な発生源はAl, Ti, Ba, Ce は土壌、Fe, Co は土壌や鉄鋼業、Mn は鉄鋼業、Se は石油燃焼や鉄鋼業、V, Ni は石油燃焼、Cr, Cu, Zn, As, Cd, Sn, Sb, Pb は廃棄物燃焼や鉄鋼業とされている⁴⁾。土壌が主な由来とされているAl, Ti, Fe, Ba, Co, Ce は互いに概ね0.9以上の非常に高い相関を示した。また、廃棄物の燃焼等の人為活動が主な発生源とされているCu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Pb は概ね0.8以上の高い相関を示した。さらに土壌由来金属と人為発生金属の相関は総じて低かった。このことから、土壌由来の金属元素と人為活動起源の金属元素にグループ化出来ると考えられた。また、V, Cr, Mn, Ni, Sn は土壌と人為発生の両方の影響を受けていると考えられた。

Table 2 Correlation diagram of metal concentration

| | Al | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | As | Se | Mo | Cd | Sn | Sb | Ba | Ce | Pb | |
|----|----------------|------|------|------------|------|------|------|------|------------|------------|------------|-----------|------|------------|------------|------------|------|------|------------|--|
| Al | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ti | 0.94 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| V | 0.91 | 0.89 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cr | 0.81 | 0.78 | 0.79 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mn | 0.95 | 0.95 | 0.92 | 0.85 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0.94 | 0.98 | 0.89 | 0.80 | 0.97 | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| Co | 0.92 | 0.94 | 0.86 | 0.78 | 0.93 | 0.94 | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| Ni | 0.85 | 0.85 | 0.91 | 0.79 | 0.87 | 0.85 | 0.83 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| Cu | 0.82 | 0.71 | 0.79 | 0.75 | 0.81 | 0.73 | 0.71 | 0.84 | 1 | | | | | | | | | | | |
| Zn | 0.74 | 0.52 | 0.64 | 0.76 | 0.69 | 0.54 | 0.58 | 0.68 | 0.78 | 1 | | | | | | | | | | |
| As | 0.72 | 0.59 | 0.72 | 0.73 | 0.73 | 0.59 | 0.62 | 0.63 | 0.81 | 0.88 | 1 | | | | | | | | | |
| Se | 0.65 | 0.49 | 0.66 | 0.65 | 0.66 | 0.50 | 0.53 | 0.65 | 0.81 | 0.86 | 0.89 | 1 | | | | | | | | |
| Mo | 0.77 | 0.70 | 0.84 | 0.78 | 0.83 | 0.72 | 0.73 | 0.79 | 0.87 | 0.93 | 0.89 | 0.89 | 1 | | | | | | | |
| Cd | 0.72 | 0.54 | 0.68 | 0.72 | 0.71 | 0.56 | 0.56 | 0.73 | 0.84 | 0.88 | 0.87 | 0.91 | 0.90 | 1 | | | | | | |
| Sn | 0.80 | 0.18 | 0.21 | 0.81 | 0.23 | 0.33 | 0.22 | 0.77 | 0.28 | 0.30 | 0.33 | 0.28 | 0.92 | 0.36 | 1 | | | | | |
| Sb | 0.65 | 0.47 | 0.61 | 0.65 | 0.62 | 0.48 | 0.55 | 0.60 | 0.72 | 0.84 | 0.86 | 0.84 | 0.84 | 0.84 | 0.34 | 1 | | | | |
| Ba | 0.96 | 0.92 | 0.90 | 0.83 | 0.97 | 0.94 | 0.93 | 0.82 | 0.83 | 0.79 | 0.76 | 0.70 | 0.82 | 0.76 | 0.84 | 0.74 | 1 | | | |
| Ce | 0.90 | 0.94 | 0.87 | 0.83 | 0.97 | 0.95 | 0.89 | 0.81 | 0.80 | 0.75 | 0.71 | 0.63 | 0.77 | 0.73 | 0.81 | 0.62 | 0.93 | 1 | | |
| Pb | 0.69 | 0.53 | 0.65 | 0.74 | 0.71 | 0.56 | 0.56 | 0.67 | 0.87 | 0.90 | 0.91 | 0.92 | 0.90 | 0.94 | 0.35 | 0.84 | 0.76 | 0.72 | 1 | |
| | 土壌 | 土壌 | 石油 | 鉄鋼業 廃棄物 | 鉄鋼業 | 土壌 | 土壌 | 石油 | 鉄鋼業 廃棄物 | 鉄鋼業 廃棄物 | 鉄鋼業 廃棄物 | 鉄鋼業 石油 | | 鉄鋼業 廃棄物 | 鉄鋼業 廃棄物 | 鉄鋼業 廃棄物 | 土壌 | 土壌 | 鉄鋼業 廃棄物 | |
| | 相関係数 0.90以上 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 相関係数 0.80~0.89 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

3 黄砂日及び光化学オキシダント高濃度日

光化学オキシダントは、原因物質の濃度が減少しているにもかかわらず、その濃度が上昇傾向にあることや、大陸から日本へ大気の流れがある時に、濃度が上昇することなどから、大陸からの越境汚染が考えられている。宮崎県では、光化学オキシダント注意報(注意報発令基準:120ppb)を発令したことはないものの、環境基準(60ppb)は達成していない。しかも、その濃度は年々上昇していると指摘されている⁵⁾。今回、光化学オキシダント高濃度日は、県内で0x最大濃度が80ppb以上(速報値)の測定局があった日と定義した。また、黄砂日は気象庁のホームページの気象統計情報⁶⁾から抽出した。

Table3に全観測期間(2009年11月～2010年5月)、黄砂が観測された日及び光化学オキシダントが高濃度になった日の各金属元素濃度の平均値を示す。

今回の調査結果では、全観測期間の平均値と比較し、黄砂日及びオキシダント高濃度日においては全ての金属元素濃度が上昇した。黄砂日では、全観測期間の平均と比べて、Alが5.2倍、Tiが7.4倍、Feが8.0倍と土壌由来金属元素濃度の上昇率が特に高かったものの、Znが2.3倍、Asが2.7倍、Pbが2.6倍と人為活動起源の金属元素濃度も2倍以上の濃度であった。このことから、黄砂飛来日には、黄砂とともに、土壌由来金属だけでなく、人為活動起源の金属が大陸から長距離輸送されると考えられた。

オキシダント高濃度日においても、全観測期間の平均値と比較し全ての金属元素濃度が高くなった。このことから、光化学オキシダントの原因物質とともにPb等の金属が移流が考えられた。

黄砂日とオキシダント高濃度日を比較すると、今回測定した全ての金属元素濃度は、黄砂日が高かった。その差は、Ti, Fe等土壌由来金属元素濃度は、2倍近い濃度になったのに対し、Zn, Pb等人為活動起源の金属元素濃度は、1.25～1.5倍程度で差が小さかった。これは、黄砂日においては黄砂そのものの金属元素が測定値に影響を与えていると考えられた。

Table 3 Average of metal concentration on the day of Asian sand dust and on the day of high concentration photochemical oxidant

| | 全観測 | 黄砂日 | B/A | オキシダント | |
|----|-------------------|-------------------|-----|-------------------|-----|
| | 期間(A) | (B) | | 高濃度日(C) | C/A |
| | ng/m ³ | ng/m ³ | | ng/m ³ | |
| Al | 555 | 2888 | 5.2 | 1609 | 2.9 |
| Ti | 33 | 243 | 7.4 | 116 | 3.5 |
| V | 2.5 | 9.0 | 3.7 | 6.1 | 2.5 |
| Cr | 1.3 | 4.7 | 3.7 | 3.1 | 2.4 |
| Mn | 11 | 59 | 5.6 | 33 | 3.2 |
| Fe | 399 | 3185 | 8.0 | 1624 | 4.1 |
| Co | 0.17 | 1.1 | 6.4 | 0.55 | 3.3 |
| Ni | 1.1 | 3.5 | 3.1 | 2.6 | 2.3 |
| Cu | 1.9 | 5.8 | 3.0 | 4.2 | 2.2 |
| Zn | 24 | 55 | 2.3 | 44 | 1.8 |
| As | 1.3 | 3.5 | 2.7 | 2.4 | 1.8 |
| Se | 0.65 | 1.3 | 2.0 | 1.0 | 1.6 |
| Mo | 0.19 | 0.45 | 2.4 | 0.39 | 2.1 |
| Cd | 0.22 | 0.58 | 2.6 | 0.44 | 2.0 |
| Sn | 0.35 | 1.1 | 3.1 | 0.83 | 2.4 |
| Sb | 0.49 | 1.0 | 2.0 | 0.76 | 1.6 |
| Ba | 5.4 | 25 | 4.6 | 15 | 2.8 |
| Ce | 0.56 | 3.1 | 5.5 | 1.7 | 3.0 |
| Pb | 7.5 | 20 | 2.6 | 16 | 2.1 |

4 黄砂飛来事例

今回の観測期間中の黄砂日の中で、代表的な事例として、2010年4月27日～2010年5月4日の黄砂飛来事例の金属元素濃度比について、解析を行った。

大気中の金属元素濃度は、試料採取地点の気象条件の影響を受けるため、気象条件に左右されない金属元素濃度比が指標として用いられるようになってきている⁷⁾。

1) V/Mn比

Vは石油燃焼に係る金属であり、Mnは一般的な金属である。V/Mn比が高ければ石油燃焼の影響が大きいと推定される。大陸では石炭の寄与率が日本よりも高いため、V/Mn比は低い。

Fig. 1に本事例のV, Mn濃度及びV/Mn比を示す。黄砂日のVとMn濃度は、その前後の日と比較して高かった。また、V/Mn比は全観測期間の平均

値より低い値を示した。このことから、黄砂日の大気は、石炭の寄与率が黄砂日以外の日より高いと推定され、大陸からのV, Mn等金属の長距離輸送が示唆された。

2) Pb/Zn比

国内の大気中のPb濃度は、有鉛ガソリンの廃止を1970年代より始めたため、現在では大幅に減少している。一方、大陸では有鉛ガソリンの廃止が1990年頃から始まったため、比較的Pb濃度が高く、Pb/Zn比は日本より高い。

Fig. 2に本事例のPb, Zn濃度及びPb/Zn比を示す。黄砂日のPbとZn濃度は、その前後の日と比較して高かった。また、Pb/Zn比は、全観測期間の平均よりやや高い値を示したものの、顕著な差は見られなかった。

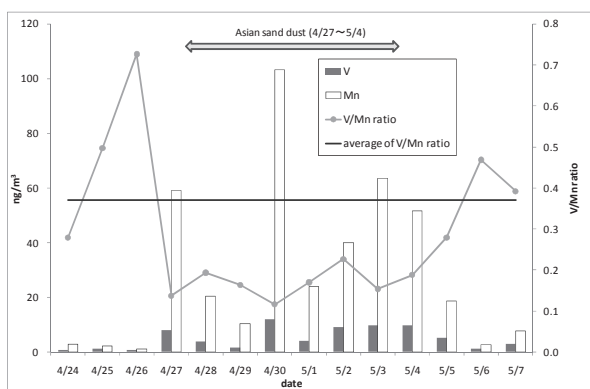


Fig.1 V/Mn ratio and concentration of V and Mn on the day of Asian sand dust

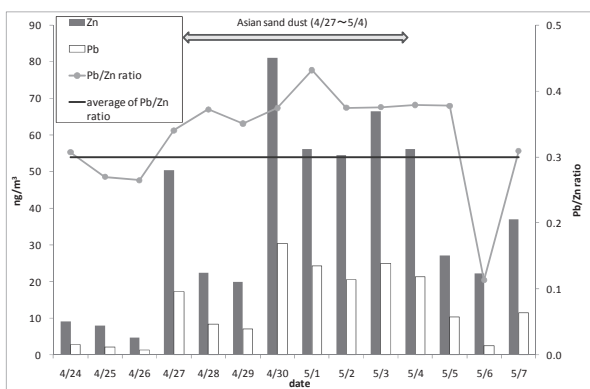


Fig.2 Pb/Zn ratio and concentration of Pb and Zn on the day of Asian sand dust

まとめ

今回の調査結果から以下の知見が得られた。

- ① 宮崎県の大気浮遊粉じん中のCr, Mn, Niの濃度は、全国に比べて低いレベルにあり、Asは同程度であった。これは、これまでの「有害大気汚染物質モニタリング調査」の結果と同様な傾向を示した。
- ② 大気浮遊粉じん中の金属元素濃度の相関をとってみると、その相関は、土壌由来の金属元素と人為活動起源の金属元素に分けることができた。
- ③ 黄砂が観測された日及び光化学オキシダントが高濃度になった日では、今回測定した全ての金属元素濃度が、全観測期間の平均よりも高かった。このことから、黄砂や光化学オキシダントの原因物質とともに、Pb等の金属が大陸から長距離輸送されることが考えられた。
- ④ 宮崎県における黄砂飛来事例(2010年4月7日～2010年5月4日)の金属濃度比を解析した結果、黄砂日ではV/Mn比の値が低くなったことから、大陸からの長距離輸送が示唆された。

文献

- 1) 岩切淳他：「宮崎県における有害大気汚染物質調査 ―揮発性有機化合物を中心に―」, 宮崎県衛生環境研究所年報, 20, 110-120, (2008)
- 2) 環境省:有害大気汚染物質測定方法マニュアル, 115-168, (2008)
- 3) 環境省:平成20年度大気汚染状況報告書
- 4) 溝畑他:大気汚染学会誌, 15, 198-206, (1980)
- 5) 祝園他:光化学オキシダントの挙動解明に関する研究(C型共同研究), 宮崎県衛生環境研究所年報, 17, 65-68, (2005)
- 6) 気象庁ホームページ:
<http://jma.go.jp/index.html>
- 7) 日置他:大気環境学会誌, 2, 100-111, (2008)