

大気浮遊粉じん中微量金属濃度について（第Ⅱ報）

眞崎浩成 溝口進一¹⁾ 岩切淳 福地哲郎 祝園秀樹²⁾ 中村雅和

Study on the Concentration of Trace Metals in Atmosphere Suspended Particulate

Hiroaki MASAKI, Shinichi MIZOGUCHI, Jun IWAKIRI, Tetsuroh FUKUCHI,
Hideki IWAIZONO and Masakazu NAKAMURA

要旨

宮崎県内の大気中の有害金属汚染状況を確認するため、平成21年11月から平成24年3月の間衛生環境研究所屋上で大気浮遊粉じんのサンプリングを行い、19の金属元素について分析を行った。

平成21年11月から平成22年5月までの分析結果とその解析結果については前報¹⁾で報告したが、今回、平成22年4月から平成24年3月までの2年間の分析結果について解析を行ったところ、前報と同様に黄砂が観測された日及び光化学オキシダントが高濃度となった日において、燃料の燃焼等の人為活動が主な発生源となっている金属元素が比較的高濃度となることが確認された。また、越境汚染の指標である金属濃度比から、越境汚染の影響が示唆された。このことから、各金属元素は黄砂や光化学オキシダントの原因物質とともに長距離輸送されていると推察された。また、新燃岳爆発による影響も確認されたことから、データを解析する上で、新燃岳の火山活動についても考慮に入れる必要があると考えられた。

キーワード： 微量有害金属，大気浮遊粉じん，越境汚染

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」として毎年県内3～4地点において、6金属元素を対象に調査している²⁾。しかしながら、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。

そこで、大気浮遊粉じんについて、ICP-MSを用いて19金属の元素一斉分析を行った。

前報で平成21年11月から平成22年5月までのデ

ータ解析を行い、大陸からの移流の影響について報告したが、今回、平成22年4月から平成24年3月までのデータについて解析を行ったので、その結果を報告する。

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、平成21年11月から平成24年3月までの期間、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。採取量は平成21年11月から平成23年3月までは、700L/minの流量で24時間の連続採取し約1000m³とした。平成23年4月から平成24年3月までは、100L/minの流量で1週間連続採取し約1000m³とした。ろ紙は、PTFE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³⁾。採取したろ紙に高純度の硝酸、フッ化水素酸及び過酸化水素を加え、マイクロウェーブ試料分解装置を使い、昇温加圧して分解した。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 及び Pb の 19 金属元素である。

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及びAsについては、「有害大気汚染物質モニタリング調査」として調査を行っている。平成22年度の調査結果⁴⁾を今回の調査結果とともに表1に示す。

表1 金属濃度の平均値（平成22年度）

	衛生環境 研究所	宮崎市立 図書館 ⁴⁾	都城高専 ⁴⁾	全国平均 ⁴⁾
	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³
Cr	0.8	0.76	0.76	5.6
Mn	7.4	2.0	3.3	25
Ni	1.1	1.6	1.7	4.0
As	0.9	0.3	0.3	1.4

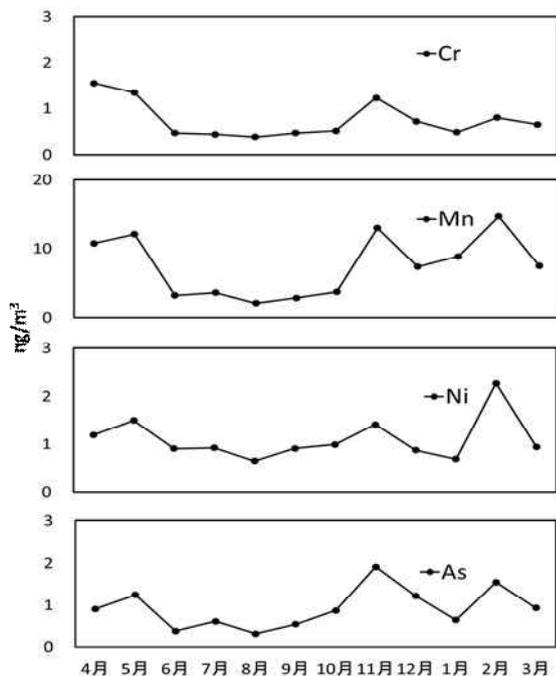


図1 金属元素濃度の月平均値(平成22年度)

今回の調査結果で、Cr, Mn 及び Ni の濃度は県内のモニタリング観測地点と同様に、全国平均と比べてかなり低い濃度を示し、As は全国平均よりやや低かった。

2 金属元素濃度の季節的変動

今回測定した金属元素のうちCr,Mn,Ni及びAsについて平成22年4月から平成24年3月までの月毎の平均濃度を図1及び図2に示す。

各金属元素とも夏期に低濃度となるなど、同じ傾向を示した。

3 金属元素濃度の相関

平成22年度の大気浮遊粉じん中の各金属元素濃度の相関を表2に示す。これらの金属元素のうち、Al,Ti,Ba 及び Ce は土壌、Fe 及び Co は土壌や鉄鋼業、Mn は鉄鋼業、Se は石油燃焼や鉄鋼業、V 及び Ni は石油燃焼、Cr,Cu,Zn,As,Cd,Sn,Sb 及び Pb は廃棄物燃焼や鉄鋼業が主な発生源とされている⁵⁾。

土壌が主な由来とされているAl,Ti及びFeは互いに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Zn,As,Cd 及び Sb も互いに0.8以上の高い相関を示した。一方、土壌由来金属と人為活動由来金属の相関は総じて低かった。

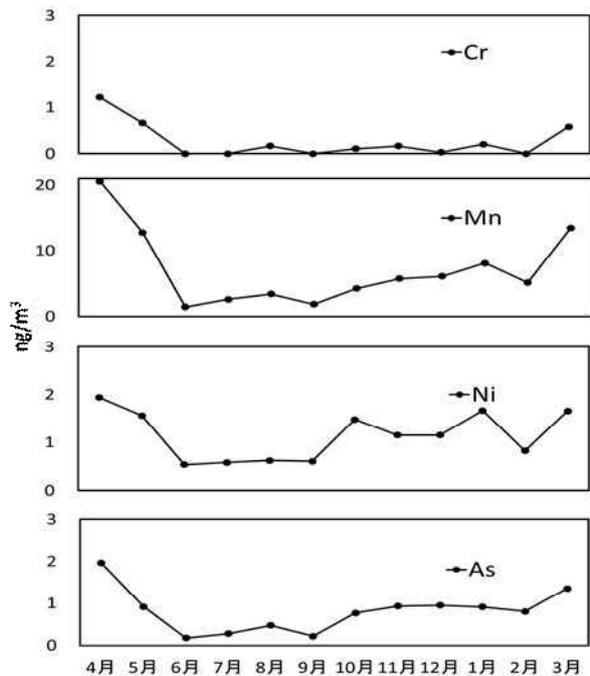


図2 金属元素濃度の月平均値(平成23年度)

表2 金属濃度の相関(平成22年度)

	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	0.84	0.84	1																
Cr	0.58	0.61	0.42	1															
Mn	0.89	0.92	0.73	0.77	1														
Fe	0.91	0.93	0.71	0.72	0.95	1													
Co	0.87	0.91	0.74	0.66	0.91	0.88	1												
Ni	0.28	0.31	0.29	0.41	0.40	0.33	0.37	1											
Cu	0.64	0.68	0.64	0.60	0.74	0.63	0.71	0.40	1										
Zn	0.53	0.56	0.46	0.60	0.73	0.58	0.62	0.40	0.72	1									
As	0.55	0.59	0.50	0.64	0.75	0.60	0.65	0.42	0.75	0.81	1								
Se	0.54	0.58	0.55	0.56	0.69	0.54	0.63	0.39	0.74	0.70	0.86	1							
Mo	0.33	0.36	0.35	0.44	0.46	0.36	0.40	0.31	0.50	0.48	0.52	0.52	1						
Cd	0.57	0.62	0.51	0.66	0.78	0.62	0.68	0.42	0.80	0.85	0.92	0.89	0.54	1					
Sn	0.20	0.22	0.22	0.44	0.35	0.27	0.27	0.21	0.45	0.42	0.50	0.52	0.32	0.48	1				
Sb	0.51	0.56	0.50	0.63	0.71	0.56	0.62	0.49	0.80	0.83	0.88	0.84	0.55	0.92	0.52	1			
Ba	0.87	0.89	0.70	0.73	0.94	0.91	0.87	0.37	0.71	0.66	0.72	0.67	0.41	0.75	0.30	0.69	1		
Ce	0.76	0.79	0.52	0.67	0.84	0.87	0.76	0.32	0.48	0.54	0.54	0.43	0.26	0.55	0.11	0.49	0.83	1	
Pb	0.56	0.59	0.47	0.52	0.70	0.58	0.61	0.30	0.70	0.73	0.79	0.78	0.43	0.84	0.34	0.77	0.69	0.50	1

相関係数 0.90以上
相関係数 0.80~0.89

土壌 土壌 石油 鉄鋼業 鉄鋼業 土壌 土壌 石油 鉄鋼業 鉄鋼業 鉄鋼業 鉄鋼業 鉄鋼業 鉄鋼業 鉄鋼業 鉄鋼業 鉄鋼業 土壌 土壌 鉄鋼業
 廃棄物 廃棄物

さらに、平成23年度の各金属元素濃度の相関においても、平成22年度と同様の傾向を示した。

このことから、金属元素は土壌由来のものと人為活動由来のもの、2つにグループ化できると考えられた。

4 黄砂日及び光化学オキシダント高濃度日

黄砂日及び光化学オキシダント高濃度日における金属元素濃度の解析を行い、大陸からの越境汚染について評価した。光化学オキシダントの発生を引き起こす原因物質の濃度が国内で減少しているにもかかわらず、光化学オキシダント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⁶⁾。今回、黄砂日は気象庁のホームページの気象統計情報⁷⁾から抽出した。また、光化学オキシダント高濃度日は、県内で80ppb以上の濃度が観測された日とした。

表3に平成22年度における各金属元素濃度の平均値並びに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。

黄砂日では、土壌由来金属元素のAlが6.3倍、Tiが6.5倍及びFeが9.3倍と年平均値と比べてそ

れぞれ大きく上昇するとともに人為活動由来の金属元素もZnが2.7倍、Asが3.2倍及びPbが2.8倍と2倍以上上昇した。このことから、黄砂飛来日には、黄砂とともに、人為活動由来の金属が大陸から長距離輸送されているものと考えられた。

表3 黄砂日とオキシダント高濃度日の金属濃度

	平成22年度		B/A	オキシダント高濃度日	
	年平均値(A)	黄砂日(B)		高濃度日(C)	C/A
	ng/m ³	ng/m ³		ng/m ³	
Al	348	2192	6.3	1179	3.4
Ti	26	170	6.5	85	3.3
V	2.6	7.3	2.8	5.6	2.2
Cr	0.8	3.9	4.9	2.6	3.3
Mn	7.4	46	6.2	26	3.5
Fe	263	2440	9.3	1195	4.5
Co	0.15	0.79	5.3	0.44	2.9
Ni	1.1	2.8	2.5	2.6	2.4
Cu	2.0	5.1	2.6	4.6	2.3
Zn	19	51	2.7	35	1.8
As	0.9	2.9	3.2	2.2	2.4
Se	0.56	1.1	2.0	1.1	2.0
Mo	0.21	0.40	1.9	0.41	2.0
Cd	0.17	0.53	3.1	0.41	2.4
Sn	0.47	1.0	2.1	0.80	1.7
Sb	0.34	0.90	2.6	0.74	2.2
Ba	3.2	20	6.3	11	3.4
Ce	0.40	2.6	6.5	1.4	3.5
Pb	7.2	20	2.8	16	2.2

オキシダント高濃度日においても、平成22年度の年平均値と比較し全ての金属元素濃度が上昇しており、このことから、光化学オキシダントの原因物質と19の金属元素濃度は関連して挙動しているものと考えられた。

5 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、平成22年4月27日から平成22年5月4日までの黄砂飛来時の金属元素濃度比⁸⁾について解析を行った。

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。

図3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いものの、V/Mn比は年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、大陸からの影響を受けているものと考えられた。

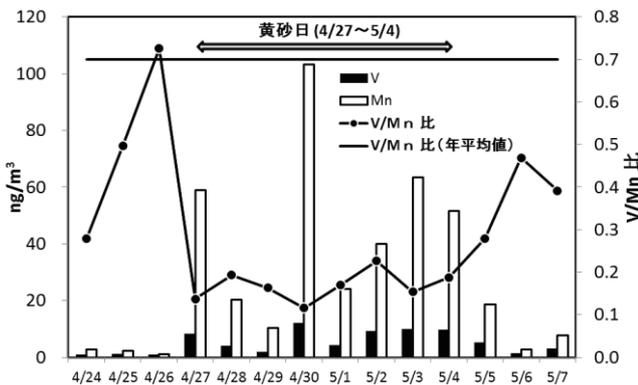


図3 黄砂日のV, Mn濃度及びV/Mn濃度比

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、Pbと、有鉛ガソリンの燃焼以外の人為活動が主な発生源となっているZnの濃度比(Pb/Zn比)は国内より大陸の方が高い。

図4に本事例のPb,Zn濃度及びPb/Zn比を示す。Pb/Zn比は、年平均値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。

6 新燃岳噴火による金属濃度の変化

新燃岳の火山活動が活発化した平成23年1月から2月までの各金属元素濃度をみると、Mnの濃度の変動が特に大きかった。Mn濃度の推移を図5に示す。また、Cr,Ni及びAs等の他の金属元素についても濃度上昇がみられた。

火山灰中のMn濃度は、土壌中の平均組成よりも高いといわれている⁹⁾。

本県における大気中の金属元素濃度は新燃岳噴火による影響を受ける可能性があり、データを解析する上で、新燃岳の火山活動についても考慮に入れる必要がある。

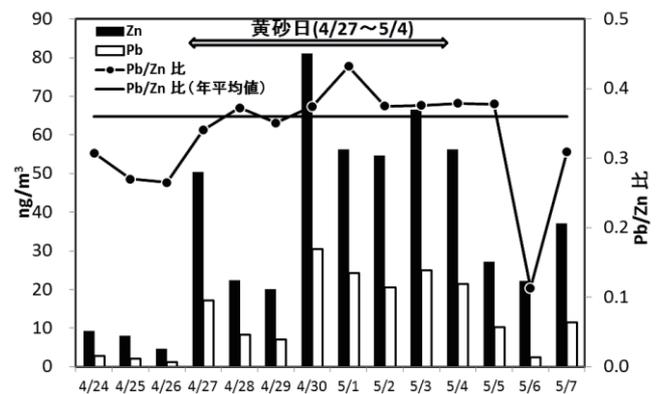


図4 黄砂日のPb, Zn濃度及びPb/Zn濃度比

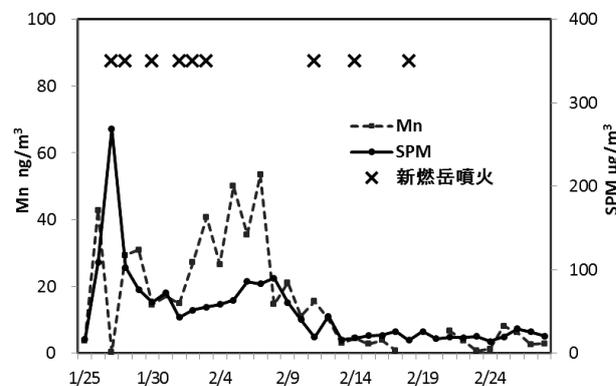


図5 新燃岳噴火直後のMn, SPM濃度

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及びNiの濃度は、全国に比べてかなり低いレベルにあり、Asはやや低かった。
- 2 大気浮遊粉じん中の金属元素は、濃度相関により、土壌由来の金属元素と人為活動

由来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、年平均値よりも高かった. 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、人為活動由来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(平成22年4月27日～平成22年5月4日)の金属濃元素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、大陸からの影響が示唆された.

参考文献

- 1) 溝口進一他:大気浮遊粉じん中微量金属濃度について, 宮崎県衛生環境研究所年報, 21, 91-94, (平成21年)
- 2) 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, (平成20年)
- 3) 環境省:有害大気汚染物質測定方法マニュアル, 115-168, (平成20年)
- 4) 環境省:平成22年度大気汚染状況報告書
- 5) 溝畑他:大気汚染学会誌, 15, 198-206, (昭和55年)
- 6) 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), 宮崎県衛生環境年報, 17, 65-68, (平成17年)
- 7) 気象庁ホームページ:
<http://jma.go.jp/index.html>
- 8) 日置他:大気環境学会誌, 2, 100-111, (平成20年)
- 9) 立山諒他:新燃岳噴火に伴う火山灰の化学的性状, 宮崎県衛生環境研究所年報, 23, 107-111, (平成23年)