

県内の環境大気中の金属類調査 (第Ⅱ報)

今村和彦 赤塚正明* 谷元エリ
 藪平一郎 大西正巳 松留道雄

要 旨

県内の環境大気中の金属類の濃度の日変化及びバックグラウンドの把握について検討を行った。土壌起源と考えられる元素の濃度変化は互いに似た動きを示し、濃度間に高い相関があった。これらの日変化は降灰や土壌の巻き上がりの影響を強く受けることがうかがえた。Zn, Pbの濃度変化は似た動きを示し、土壌起源と考えられる元素とは異なった動きを示すことから人為起源の寄与が強いと考えられた。V, Zn, As及びPbの濃度の変動は、概ね地域を反映する結果と考えられた。

キーワード：金属、大気浮遊粉じん、日変化、バックグラウンド

1 はじめに

県内の環境大気中の金属類について、有害大気汚染物質に係る基礎資料を得るため、1998年から地域間差、火山などの自然現象による影響等を把握するバックグラウンド調査を実施している。

環境大気中の金属類の特性を知るには、自然に存在するバックグラウンドを把握することが重要である。しかしながら、本県においては桜島火山の活動が環境大気の調査に影響を及ぼすことが報告^{1), 2)}されていることなどから、既報³⁾では、桜島を中心に県内7地域で浮遊粉じん及び金属類の濃度調査を行い降灰等の影響について報告した。

本報では、既報の調査に引き続き、桜島火山の影響の強い地域を主に金属類の濃度の日変化について調査を実施し、降灰等の影響及びバックグラウンドレベルの把握について検討を行ったので報告する。

2 調査方法

調査は、原則として有害大気汚染物質測定方法マニユ

アル⁴⁾に準じた。

2. 1 測定対象物質

Li, Be, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sn, Tl及びPbの16元素とした。

2. 2 試料採取方法

試料は、大気中の浮遊粉じんを紀本電子工業製MODEL-195Aテープ式ハイボリウムサンプラーを用いて、毎分約100ℓの流量で24時間毎に住友電子製POREFLON WP-500-50ふっ素樹脂製テープフィルター上に連続捕集した。

2. 3 分析方法

試料は、全量を圧力容器を用いた全分解法により前処理を行い試験液とし、日立製作所製P-6000マイクロ波プラズマ質量分析装置に導入し定量を行った。

2. 4 調査地点

調査地点は、桜島島内の赤水ほか桜島周辺地域の環境

保健センター、鹿屋及び国分の環境大気測定局周辺とした。

調査地点を図1に示す。

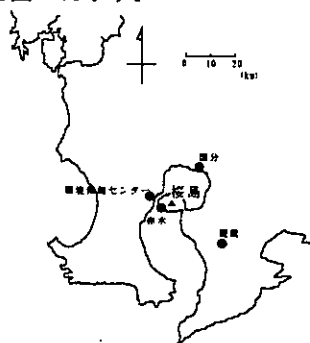


図1 調査地点

2. 5 調査期間

赤水は1999年12月から2000年2月にかけて35日間、鹿屋は2000年3月、環境保健センター及び国分は2000年5月にそれぞれ7日間連続採取を行った。

3 結果及び考察

3. 1 金属類濃度

測定対象物質毎に各調査地点の濃度範囲と全期間平均を図2に示す。測定対象物質のうち、Li及びBeの定量下限値は0.1ng/m³で、その他の元素は1ng/m³である。

金属類の濃度を平均で比較すると、多くの元素が全般的に環境保健センターと鹿屋で高く、赤水と国分で低い傾向にあった。また、Fe及びTiの土壌起源と考えられる元素の濃度は著しく高い値を示した。Be、Co、Cd及びTlは全地点でほとんどが定量下限値未満であった。

有害大気汚染物質の基準値等⁴⁾と比較して、Be、Mn及びNiは全ての試料でそれ未満であった。また、Crについては、基準値等が6価のCrとしての評価であるため本調査の結果との比較は難しいが、全Crの平均で環境保健センターが2倍、鹿屋が同程度検出された。Asは平均で赤水、環境保健センターが同程度、鹿屋が2倍程度検出され、全ての試料のうち約4割が基準値等を超過していた。モニタリングを実施する対象物質のうち金属類では、Asが重要であると思われる。

濃度変動については、調査期間等が異なるが全般的に赤水、鹿屋で大きく、環境保健センター、国分で小さかった。

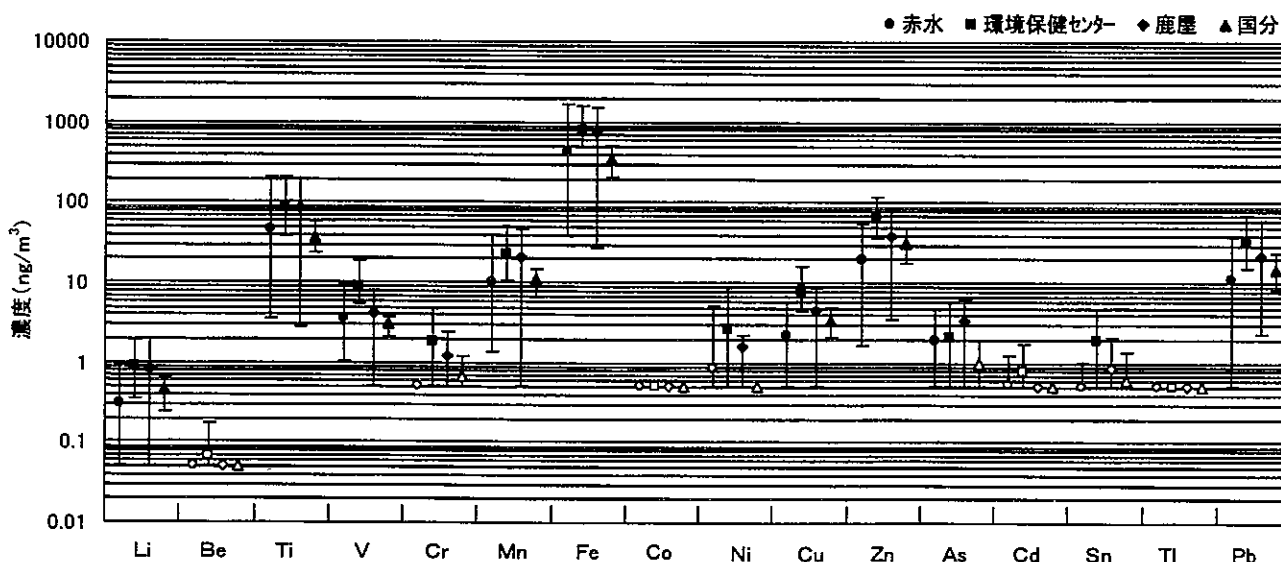
3. 2 金属類濃度の日変化

各環境大気測定局での二酸化硫黄と浮遊粒子状物質の濃度、鹿児島県総務部消防防災課調査の桜島降灰量及びAMeDASによる降水量により試料採取時の大気状況の把握を行い、金属類の濃度の日変化について検討した。

3. 2. 1 赤水における日変化

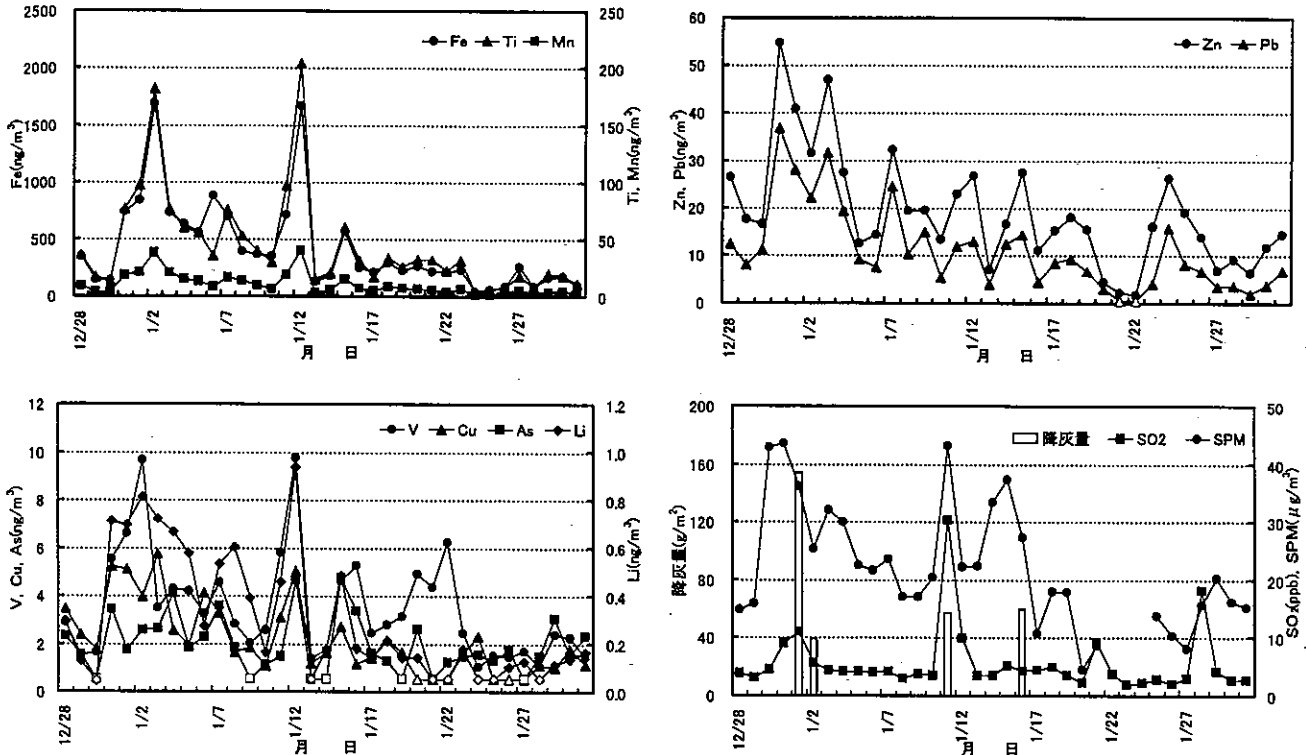
金属類の濃度の日変化を図3に、濃度間の相関を表1に示す。

土壌起源と考えられるFe、Ti及びMnの濃度変化は、互いに似た動きを示し、濃度間に高い相関があった。また、桜島降灰の観測された日の前後で高濃度ピークがみられることや火山灰の元素組成が地殻を構成する元素の組成と近似していることから⁵⁾、日変化は降灰からの影響を強く受けることがうかがえた。濃度ピークと降灰の



注) 白抜きは、定量下限値未満の場合である。
定量下限値未満の場合は、定量下限値の1/2とした。

図2 金属類の濃度



注) 二酸化硫黄及び浮遊粒子状物質は、金属類の試料採取時における日平均値である。
降灰量は、前日の午前9時から当日の午前9時までの値である。

図3 赤水の日変化

表1 濃度間の相関(右上;赤水, 左下;環境保健センター)

	Li	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Sn	Pb	SO ₂	SPM
Li	-	0.87	0.71		0.92	0.87	0.39	0.80	0.74	0.61		0.75	0.23	0.48
Ti	0.95	-	0.88		0.99	0.96	0.34	0.71	0.54	0.53		0.53	0.35	0.37
V	0.78	0.92	-		0.85	0.85	0.33	0.54	0.36	0.53		0.37	0.33	0.34
Cr	0.97	0.98	0.86	-										
Mn	0.96	0.99	0.92	0.98	-				0.62	0.55		0.61	0.32	0.41
Fe	0.94	0.98	0.91	0.99	0.98	-			0.55	0.54		0.55	0.28	0.36
Ni	0.97	0.96	0.83	0.95	0.97	0.94	-		0.59	0.18		0.61	0.14	0.56
Cu	0.89	0.94	0.90	0.96	0.95	0.97	0.89	-	0.86	0.49		0.83	0.27	0.59
Zn	0.91	0.87	0.71	0.94	0.86	0.92	0.87	0.92	-	0.46		0.97	0.17	0.63
As	0.95	0.88	0.67	0.92	0.88	0.89	0.94	0.85	0.94	-		0.41	0.03	0.27
Sn	0.87	0.86	0.69	0.92	0.84	0.90	0.84	0.91	0.99	0.92	-			
Pb	0.95	0.91	0.78	0.97	0.92	0.95	0.90	0.92	0.97	0.91	0.93	-		
SO ₂	0.28	0.54	0.79	0.41	0.51	0.53	0.43	0.51	0.23	0.20	0.25	0.29	-	0.41
SPM	0.30	0.17	-0.04	0.21	0.18	0.15	0.38	0.20	0.34	0.53	0.35	0.21	-0.20	-

出現に時間差が生じているが、試料採取時間の間隔の相違等によるものと考えられる。

Li, Vは、降灰からの影響と考えられる濃度ピークがみられ、Fe, Ti及びMnの濃度間と互いに相関があった。これらから、赤水におけるLi, Vの濃度変動は降灰⁵⁾または土壌起源による浮遊粉じんへの影響が強いものと考えられる。

Zn, Pbの濃度変化は似た動きを示し、濃度間に高い相関があった。また、土壌起源と考えられる元素とは異なった動きを示すことから、自動車^{6), 7)}などの人為起源の寄与が強いと考えられる。Zn, Pbは、浮遊粉じん

に存在する粒径が似かよっており、大気中では類似した挙動をするものと考えられ、西日本各地の冬季のPbとZnの比は0.5~0.7であることが報告されている⁸⁾。赤水のPbとZnの比の分布を図4に示す。

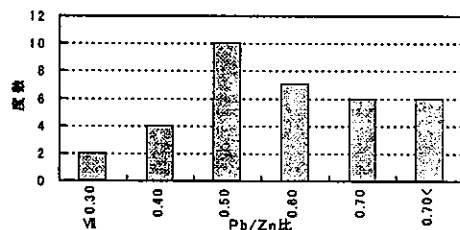


図4 Pb/Zn比の分布

その比の範囲は、0.24~0.77と幅広かったが、平均で0.53となり西日本各地の冬季の比とほぼ一致したものとなった。

Cuは、他の元素との相関から土壌起源または人為起源からの寄与が考えられ、Asは、発生源等の推測は困難であったが、過去の結果^{1), 3)}と比較して概ね地域を反映する結果と考えられる。

二酸化硫黄、浮遊粒子状物質の濃度には降灰等による影響がみられたが、金属類の濃度との関係はなかった。また、調査5日目に11mmの降雨があったが降灰と重なり降雨影響はみられず、調査中降水量は19mmと少なかった。

3. 2. 2 その他の地点における日変化

環境保健センター、鹿屋及び国分の金属類の濃度の日変化を図5に、濃度間の相関を表1、2に示す。

環境保健センターでは、多くの元素の濃度変化が互いに似た動きを示し、濃度間に相関があった。調査中に桜島降灰が2日観測されたが、降灰量が少なかったことから、金属類の濃度への降灰影響はみられなかった。また、

調査1日目に21mmの降雨があり、その後4日間は、濃度変動は小さかった。Fe、Ti及びMnの最高濃度は赤水での降灰影響を受けたときの濃度と同レベルであり、黄砂も観測されていないことから土壌の巻き上がりによる影響が強いと考えられる。

二酸化硫黄、浮遊粒子状物質の濃度にも降灰による影響はみられず、金属類の濃度との関係もなかった。

鹿屋では、土壌起源と考えられるFe、Ti、Mn及びVの濃度間に相関があった。Fe、Ti及びMnの最高濃度は赤水での降灰影響を受けたときの濃度と同レベルであり、土壌の巻き上がりによる影響が強いと考えられる。また、多くの元素の濃度と浮遊粒子状物質濃度との間に比較的良好な相関があったことから、調査中10 μ m以上の大きな粒子からの影響が小さかったと考えられる。Niは他の元素と比べて調査中の濃度変動が2分の1と小さかった。

調査5、6日目に22、8mmの降雨があり、金属類の濃度は調査中の最低となった。桜島降灰は観測情報がなく、黄砂は調査2日目に観測されているが、本調査の結果へ

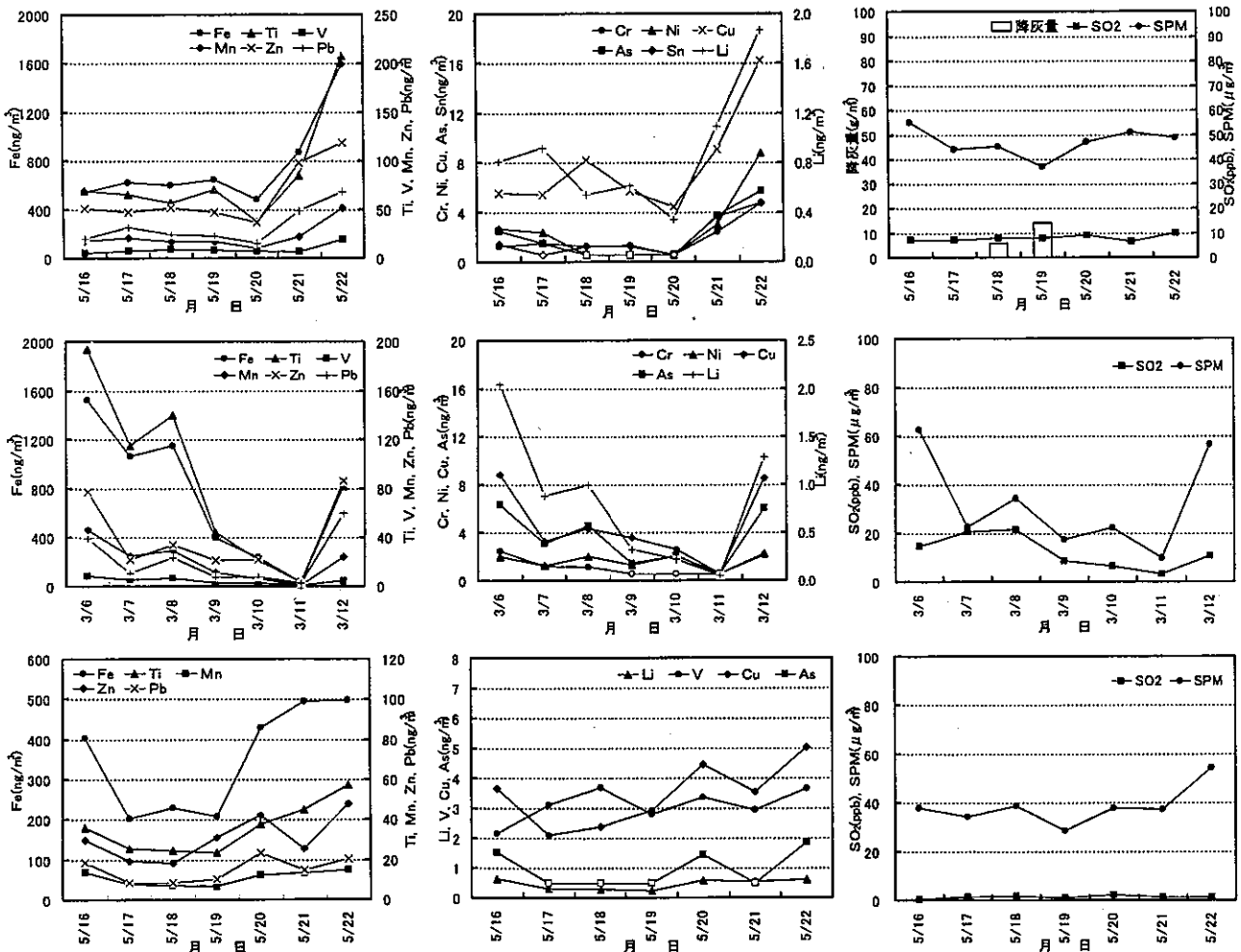


図5 その他の地点の日変化(上段:環境保健センター、中段:鹿屋、下段:国分)

表2 濃度間の相関(右上;鹿屋, 左下;国分)

	Li	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb	SO ₂	SPM
Li		0.92	0.90	0.96	0.97	0.93	0.59	0.91	0.86	0.94	0.78	0.56	0.93
Ti	-0.81		0.99	0.78	0.99	0.99	0.48	0.71	0.62	0.82	0.53	0.79	0.74
V	-0.19	0.19		0.76	0.98	0.99	0.55	0.70	0.61	0.83	0.52	0.82	0.73
Cr	0.57	0.67	0.52		0.86	0.81	0.57	0.94	0.94	0.94	0.89	0.39	0.96
Mn	0.97	0.90	-0.15	0.53		0.98	0.56	0.81	0.74	0.89	0.65	0.72	0.83
Fe	0.92	0.92		0.57	0.96		0.53	0.74	0.66	0.85	0.59	0.83	0.76
Ni								0.74	0.74	0.78	0.71	0.35	0.75
Cu	0.84	0.87	0.13	0.84	0.84	0.86			0.98	0.93	0.93	0.33	0.98
Zn	0.64	0.72	0.19	0.90	0.62	0.64		0.94		0.93	0.97	0.24	0.98
As	0.82	0.70	0.02	0.77	0.76	0.66		0.86	0.83		0.90	0.55	0.97
Pb	0.91	0.72	-0.04	0.78	0.84	0.83		0.93	0.84	0.87		0.24	0.93
SO ₂	-0.08	0.10	0.83	0.55	-0.11	0.07		0.16	0.20	-0.03	0.14		0.34
SPM	0.60	0.83	0.50	0.69	0.67	0.65		0.69	0.59	0.72	0.53	0.22	

の影響は確認できなかった。

国分では、他の地点と同様に土壌起源と考えられるFe, Ti及びMnの濃度間に相関があった。Vの濃度は、他の元素と比較して二酸化硫黄濃度との間に相関があり、Vが石油燃焼粒子の指標元素と考えられていることから、人為起源による寄与が強いと考えられた。調査1日目に35mmの降雨があり、土壌起源と考えられる元素の濃度変化は低くなる傾向にあったが、人為起源と考えられるVの濃度変化にはそのような傾向はみられなかった。また、桜島降灰の観測情報がないことから本調査の結果への降灰影響は確認できなかった。

二酸化硫黄、浮遊粒子状物質の濃度とほとんどの金属類の濃度との間には関係はなかった。

3.3 既報^{2), 3)}との比較

県内の環境大気中の金属類の濃度については、既に報告がなされてきている。バックグラウンドレベルを把握するうえで本調査の結果と既報の調査結果を比較検討した。

3.3.1 ステップサンプラー—PIXE分析²⁾

調査は、1990年11月に15日間連続して6時間毎に試料採取を県内4地域で同時に行い、そのうちの3地点は本調査の地点とは異なるが、同じ地域の桜島町赤水、鹿児島市役所、鹿屋市役所である。3地域で降灰の影響を受けにくい鹿屋地域のTi, V, Mn, Fe, Ni, Cu及びPbの濃度は、調査結果の平均で比較してよく一致していた。赤水地域、鹿児島地域については、土壌起源と考えられる元素とCuの濃度が既報で高い値を示していた。Znの濃度については、調査結果の平均で比較して赤水地域、鹿屋地域でほぼ同レベルと考えられたが、鹿児島市地域では既報が高い値を示し異なる結果と考えられた。Crの濃度は、3地域とも既報が高い値を示し異なる

結果と考えられた。Li, Asは、調査対象でなかったため比較できなかった。

3.3.2 ハイボリュウムサンプラーによる調査³⁾

調査は、1998年7月から2000年3月にかけて県内7地域で行われ、そのうちの4地点は本調査と同一地点である。本調査とは試料採取の方法が異なり、約2ヶ月毎に毎分約1000ℓの流量で24時間捕集を行った。4地点のV, Zn, As及びPbの濃度は、調査結果の平均で比較してほぼ同レベルと考えられたが、土壌起源と考えられるFe, Ti及びMnとLi, Cr, Ni, Cuの濃度は、既報の結果が高い値を示していた。本調査の試料採取の装置や採取流量では既報より比較的大きな粒子が捕集しにくいことから、粗大粒子に分布する割合が多い元素^{1), 9)}の濃度は低い結果になったと考えられた。

4 まとめ

本調査の結果をもとに、環境大気中の金属類の濃度の日変化及びバックグラウンドの把握について検討を行った。

- 1) 有害汚染物質モニタリングを実施する測定対象物質のうち金属類は、Asが重要であると思われる。
- 2) 土壌起源と考えられる元素の濃度変化は、互いに似た動きを示し、濃度間に高い相関があった。また、日変化は降灰や土壌の巻き上がりの影響を強く受けることがうかがえた。
- 3) Zn, Pbの濃度変化は似た動きを示し、濃度間に相関があった。また、土壌起源と考えられる元素とは異なる動きを示すことから人為起源の寄与が強いと考えられた。
- 4) 既報の調査結果との比較では、粗大粒子に分布する割合が多い元素の濃度に差が認められたが、V, Zn, As及びPbの濃度の変動は、概ね地域を反映する結果

と考えられた。

参考文献

- 1) 宝来俊一, 竹山栄作, 右田譲; 鹿児島県における大気エアロゾルの動態に関する研究(I)-火山灰の移流とエアロゾルの化学組成-, 鹿児島県環境センター所報, 9, 41~52 (1993)
- 2) 宝来俊一, 實成隆志, 右田譲; 鹿児島県における大気エアロゾルの動態に関する研究(III)-エアロゾルの化学組成と広域の濃度変動-, 鹿児島県環境センター所報, 9, 63~72 (1993)
- 3) 赤塚正明, 今村和彦, 他; 県内の環境大気中の金属類調査, 本誌, 1, 83~86 (2000)
- 4) 環境庁; 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成9年2月)
- 5) 大津睦雄, 宝来俊一, 柳川民夫; 桜島火山灰の元素組成と水溶性イオン, 鹿児島県環境センター所報, 4, 59~67 (1988)
- 6) 京谷智裕, 岩附正明; 大気中微小粒子と粗大粒子の質量および各種元素濃度の特徴と季節変化-甲府市での事例解析-, 大気環境学会誌, 35 (5), 287~300 (2000)
- 7) 渡邊泉, 前畑亜希子, 他; 日光国立公園尾瀬周辺における道路粉塵の重金属濃度とその地理的分布および季節変動-1999年の調査-, 環境科学会誌, 15 (2), 113~125 (2002)
- 8) 阿部喜也, 藤井敏博, 他; 離島等における大気特定汚染物質のパイロットモニタリング手法の研究, 国立公害研究所特別研究報告 SR-3-'89, 14~21 (平成元年3月)
- 9) 溝畑朗; 大気中微小粒子の性状と発生源, 空気清浄, 38 (3), 170~177 (2000)

Metal Concentrations in Atmospheric Particulate Matter Collected over Kagoshima (II)

Kazuhiko IMAMURA, Masaaki AKATSUKA*, Eri TANIMOTO
Heiichiro YABU, Masami ONISHI, Michio MATSUDOME

Kagoshima Prefectural Institute of Environmental Research and Public Health, 18 Jonan-cho
Kagoshima-shi, 892-0835, JAPAN

* Environmental Policy Division, Environment and Citizens Affairs Department Kagoshima
Prefectural Government, 10-1 Kamoikeshinmachi, Kagoshima-shi, 890-8577, JAPAN

Abstract

Metal concentrations in atmospheric particulate matter collected around Sakurajima were measured in order to study the background level of its concentration. The diurnal variation patterns of Fe, Ti and Mn concentrations were similar and relationships among each component were significantly. These components were found to be influenced strongly by volcanic ash and presumed to arise mainly from soil, these concentrations increased. The diurnal variation patterns of Zn and Pb concentrations were different from those of soil components, it was found that Zn and Pb were influenced anthropogenic pollution. It was estimated that V, Zn, As and Pb concentrations showed the background levels.

Key words: metal, atmospheric particulate matter, diurnal variation, background