

愛媛県における粉じん中の金属の挙動（第 2 報）

藤田慎二郎 越智久尚 仲井哲也^{*1} 津野田隆敏

Study on Metal Concentration of Atmospheric Particulate Matter in Ehime Prefecture (II)

Shinjiro FUJITA, Hisanao OCHI, Tetsuya NAKAI, Takatoshi TSUNODA

In Niihama City and Uwajima City of Ehime Prefecture, atmospheric particulate matters were collected every month from October , 1997 to March, 2003 for the investigation of the metals. As, Ni, Mn, Cr, Be, Al, Fe, Pb, Zn, Ca, Mg, V and Hg were investigated. While Niihama City is the industrial area with heavy chemistry factories, Uwajima City is the non industrial area with few factories. The outline of the metal concentrations in both regions is as follows.

- 1) Compared with the national annual average values, As were 1.2 to 4.5 times higher and Ni were 1.3 to 1.9 times higher in Niihama City. On the other hand, in Uwajima City Ni remained lower and roughly flat. Mn were lower in both city except for Niihama City at 2002.
- 2) The significant correlations were found among concentrations of particulate matter, As, Ni, Mn, Cr, Be and Hg in Niihama City. 3) The metal concentrations in Niihama City were higher than that in Uwajima City according to Z1 score. The artificial origin in Niihama City was assumed to be higher than that in Uwajima City according to Z2 score. 4) While the enrichment factors of As, Pb and Zn showed higher, those of Fe, Ca and Mg showed about 1.
- 5) Mn, Cr, Fe, Ca, Mg and V in kosa season were increased significantly. Al, Fe, Ca and Mg of the soil origin showed higher concentration at the beginning of spring.

Keywords: particulate matter, principal component analysis, enrichment factor, kosa

はじめに

近年、我が国の大気中から低濃度ではあるが、発ガン性等の有害性を有するベンゼン、ダイオキシン類等の様々な物質が検出され、これらの物質への長期曝露による健康影響が懸念されている¹⁾。

このため、平成 8 年 5 月に大気汚染防止法が改正され、継続的に摂取される場合には人の健康を損なうおそれがある物質で大気の汚染の原因となるもの(ばいじん以外のばい煙及び特定粉じんをのぞく)について、「有害大気汚染物質」と規定された。また、「有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質」として 234 物質が指定され、このうち、優先的に対策に取り組むべき「優先取組物質」22 物質(揮発性有機物質、重金属等)のリストが作成された。これを受けて、本県においても平成 9 年 10 月から県内 4 地点(松山市の測定は市が実施)で通年調

査を実施している。

なお、平成 10 年度には、測定地点の一つである新居浜市で高濃度の As が検出されたことから平成 11 年度に原因究明の検討を行った。そのため、まず周辺土壤の分析を行い²⁾、次に有害大気汚染物質も含む粉じん中金属の挙動³⁾、雨水の溶存態 As 及び懸濁固形物の元素の調査⁴⁾も行うとともに、金属類の起源調査のため固定発生源である工場から排出されるばい煙中の金属の分析を行った^{4,5)}。これらの分析結果から、高濃度 As 検出は、人為起源であることが推察された。

今回は、この高濃度 As を含めた金属類の経年濃度変化等の解析を試みたので報告する。

調査の方法

県内のうち、大規模な化学工場が立地する東予地方の新居浜市(新居浜保健所)とその対象地域として発生源の少ない南予地方の宇和島市(県宇和島地方局)において平成 9 年 10 月から平成 15 年 3 月まで大気中粉じん中

愛媛県立衛生環境研究所 松山市三番町 8 丁目 234 番地

*1 現 县民環境部環境局環境政策課



の金属類を調査した。

調査地点の概要

1 新居浜市

人口約12万人で本県の東部に位置し、重化学工業を中心とした大規模な工業地域である。そこから大気中に排出される有害物質が多い。

2 宇和島市

人口約6万人で本県の南部に位置し、特に大きな工場はなく、人為由来による排出ガスの量は少ない。

調査地点を図1に示す。

分析項目

1 平成9年10月～平成13年3月

As, Ni, Mn, Cr, Be

2 平成11年4月～平成13年3月

Hg

3 平成13年4月～平成15年3月

As, Ni, Mn, Cr, Be, Al, Fe, Pb, Zn, Ca, Mg, V, Hg

分析方法

1 As, Ni, Mn, Cr, Be, Al, Fe, Pb, Zn, Ca, Mg, V

毎月1回各地点において、大気中粉じんをハイボリウムエアサンプラーに石英纖維ろ紙(PALLFLEX社製)を装着して吸引速度1100L/minで24時間採取した。採取後、ろ紙の適量をテフロン製圧力容器に入れ、硝酸5ml、過酸化水素水1ml、ふつ化水素酸3mlを加えてマイクロウェーブ分解装置で分解した。

分解試料は一度ホットプレート上でふつ化水素酸を揮散させ、乾固させた後、希硝酸(2+98)で再溶解して25mlに定容し、原子吸光光度法で分析した。

2 Hg

毎月1回各地点において、金一アマルガム捕集管に吸引速度100ml/minで24時間捕集した。捕集した後、捕集管を大気中水銀測定装置(日本インスツルメンツ㈱製マーキュリー/WA-4)に接続し、金一アマルガム中水銀を温度600°Cで加熱脱離し、冷原子吸光光度法で分析した。

結果及び考察

分析対象項目のデータの取扱いについては、定量下限値未満の値について、全て定量下限値の1/2の値で評価した。また、平均値の評価については毎月のデータの算術平均値で評価している。今回の解析に用いた分析結果は表1のとおりである。

1 有害大気汚染物質の年平均値

有害大気汚染物質であるAs, Ni, Mn, Cr, Be, Hgの各地点の年平均値と全国の年平均値の経年変化を図2

表1 分析結果 粉じん量は $\mu\text{ g}/\text{m}^3$ 、その他は ng/m^3

項目	採取期間	新居浜市					宇和島市				
		最大値	最小値	平均値	標準偏差	個数 ^{注1)}	最大値	最小値	平均値	標準偏差	個数 ^{注1)}
粉じん量	H9.10～H15.3	79	11	44	17	66/66	170	13	40	26	66/66
As	H9.10～H15.3	18	<0.20	4.2	3.9	65/66	8.0	<0.20	1.4	1.6	59/66
Ni	H9.10～H15.3	31	<4.0	10	7.8	53/66	11	<4.0	(3.7) ^{注2)}	2.7	32/66
Mn	H9.10～H15.3	72	8.0	28	13	66/66	140	<2.0	19	23	64/66
Cr	H9.10～H15.3	16	<0.80	3.8	3.0	27/66	14	<0.80	2.6	2.3	10/66
Be	H9.10～H15.3	0.30	<0.10	(0.078) ^{注2)}	0.055	21/66	0.60	<0.10	(0.073) ^{注2)}	0.076	11/66
Al	H13.4～H15.3	2499	69	859	568	24/24	6616	<56	891	1700	20/24
Fe	H13.4～H15.3	2457	284	849	511	24/24	3722	159	653	957	24/24
Pb	H13.4～H15.3	101	7.1	41	26	24/24	159	<6.2	23	32	20/24
Zn	H13.4～H15.3	173	24	79	45	24/24	124	6.4	43	26	24/24
Ca	H13.4～H15.3	506	13	209	153	24/24	1306	31	262	287	24/24
Mg	H13.4～H15.3	337	10	177	98	24/24	1058	32	234	264	24/24
V	H13.4～H15.3	22	1.6	9.2	6.7	24/24	14	<1.2	3.8	3.8	19/24
Hg	H11.4～H15.3	7.5	1.7	3.1	1.1	48/48	3.9	0.90	2.5	0.67	48/48

注1) 定量下限値以上の個数／全試料の個数

注2) () の値は、最小値未満の値である。

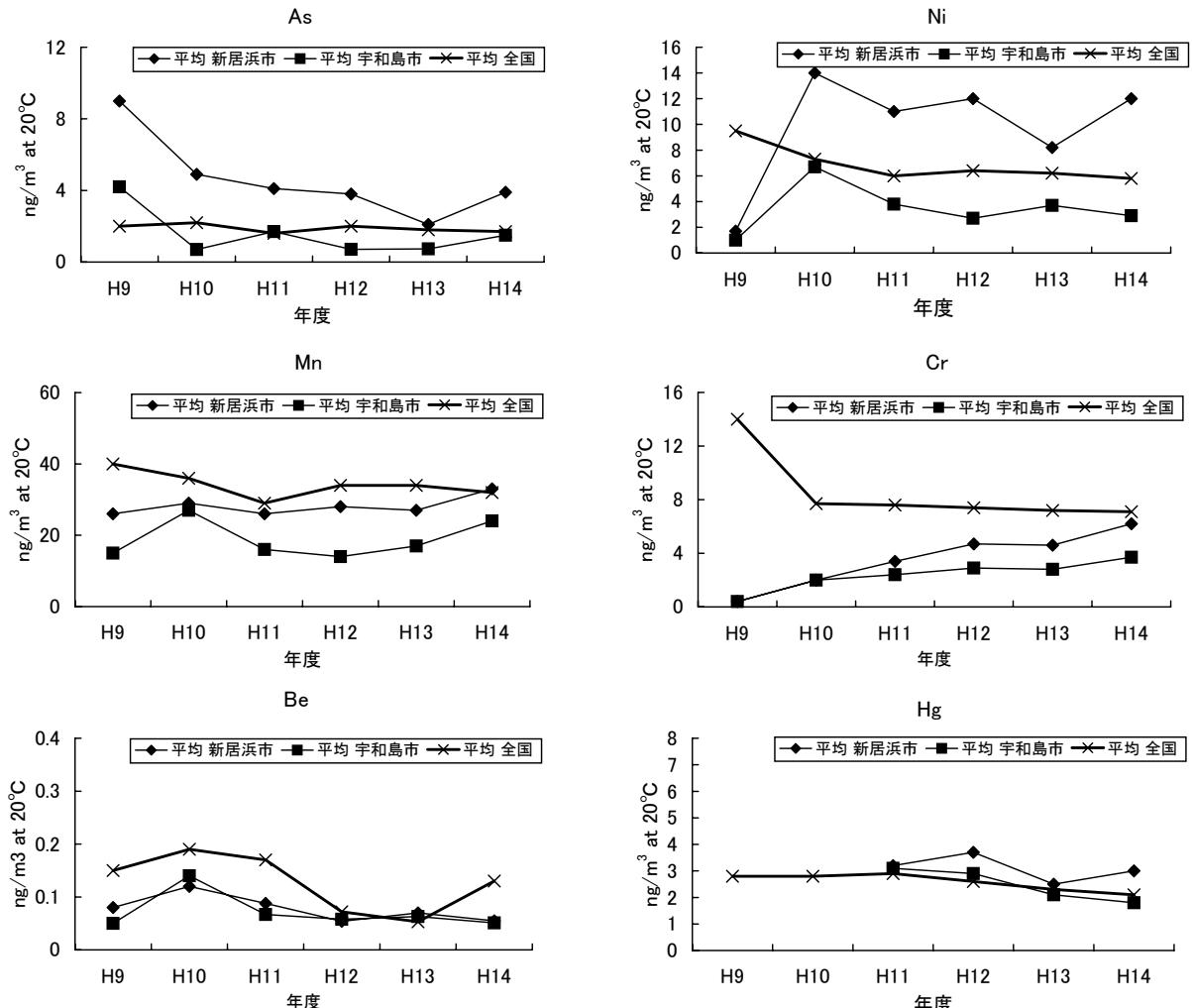


図2 有害大気汚染物質の経年変化

に示す。算出方法は、20°Cに補正した毎月のデータの算術平均値である。Hgについては、平成11年度から実施している。

Asについては、新居浜市において平成14年度には前年度に比べ、上昇したが平成13年度までは年々減少傾向にあるが有意な($p < 0.05$)相関は見られなかった。宇和島市は、ほぼ横ばいで推移している。また、全国平均値と比較すると、新居浜市においては全年度において全国平均値に比べ、1.2～4.5倍の高濃度で推移し、発生源の影響が考えられた。宇和島市においては、平成9年度と11年度で全国平均値を若干上回ったもののその濃度推移は新居浜市に比べて低かった。高濃度(平均値+標準偏差の3倍を超えたもの)を記録した月は、新居浜市で、平成10年2月の $18\text{ng}/\text{m}^3$ 、宇和島市で平成10年1月の $8\text{ng}/\text{m}^3$ 、同年3月の $7\text{ng}/\text{m}^3$ であった。

Niについては、平成9年度において、最小値を示しているが、その原因として、有害大気汚染物質調査を開始して間もなく、サンプリング条件や測定条件から定量下限値を高く設定してしまったためであると考えられる。新居浜市においては、平成9年度を除くと、平成10年度に最高濃度 $14\text{ng}/\text{m}^3$ を示したが、その後、明確な増減傾向は見られなかった。宇和島市も同様に平成9年度を

除くと平成10年度に最高濃度 $6.7\text{ng}/\text{m}^3$ を示したがその後、ほぼ横ばいで推移している。全国平均値と比較してみると、平成9年度を除き、新居浜市では、1.3～1.9倍の高濃度で推移しており、発生源の影響が考えられた。また、宇和島市は、全年度において、全国平均値を下回って推移している。高濃度の月はなかった。環境省では、有害大気汚染物質による健康リスクの低減を図るために指針となる数値(指針値)をアクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、水銀及びその化合物、ニッケル化合物の4物質に定めた⁶⁾。ニッケル化合物の指針値は、年平均値 $25\text{ng}/\text{m}^3$ であり、新居浜市及び宇和島市において指針値を超えた年度はなかった。

Mnについては、平成14年度の新居浜市を除くと、両市において全国平均値を下回り、ほぼ横ばいで推移している。新居浜市は、宇和島市に比べ、高く推移していることから発生源の影響が考えられる。全国平均値を下回っていることからMnについては、新居浜市は宇和島市に比べて周辺の工場等からの影響も想定されるがその規模は小さく、土壤由来の寄与も考えられる。高濃度の月は、新居浜市で、平成14年4月に $72\text{ng}/\text{m}^3$ 、宇和島市で平成11年1月に $140\text{ng}/\text{m}^3$ 、平成14年3月に $89\text{ng}/\text{m}^3$ 、同年4月に $97\text{ng}/\text{m}^3$ を記録した。平成11年1月につい

ては、粉じん量 $170 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の高濃度を記録した月であった。他の 2 ヶ月については、松山地方気象台調べにより、黄砂情報がでており、黄砂由来であると考えられる。

Cr については、新居浜市、宇和島市とも上昇傾向にあるが、これは、測定データの 72% が定量下限値未満であり、測定結果の取扱いについても、年度により定量下限値が異なり、定量下限値の $1/2$ としているためである。濃度としては両市とも低く推移している。高濃度の月は、新居浜市では平成 14 年 4 月に $13\text{ng}/\text{m}^3$ 、同年 5 月に $16\text{ng}/\text{m}^3$ 、宇和島市では平成 14 年 3 月に $11\text{ng}/\text{m}^3$ 、同年 4 月に $14\text{ng}/\text{m}^3$ を記録した。新居浜市では黄砂情報を公表していないため、明確ではないが 4 ヶ月とも春先であることから黄砂の影響であると考えられる。

Be については、新居浜市、宇和島市とも平成 10 年度に高い値を示したが、ほぼ横ばいで推移している。Cr と同様に測定データの 76% が定量下限値未満であり、その濃度推移は低い。高濃度の月は、宇和島市の平成 11 年 1 月の $0.60\text{ng}/\text{m}^3$ のみであった。この月は前述のとおり粉じん量 $170 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の高濃度を記録した月であった。

Hg については、新居浜市は、増減の傾向は見られなかったが、宇和島市では、年々減少している。全国平均値と比較すると、新居浜市は $1.1 \sim 1.4$ 倍の高濃度で推移し、宇和島市は、全国平均値と同程度の濃度で推移している。水銀及びその化合物の指針値 $40\text{ng}/\text{m}^3$ は全年度において下回った。高濃度の月は、新居浜市の平成 14 年 6 月の $7.5\text{ng}/\text{m}^3$ のみであった。

2 粉じん量、As, Ni, Mn, Cr, Be, Hg の相関関係
平成 9 年度から 14 年度までに実施した各項目の相関係数を表 2 及び表 3 に示す。

粉じん量は、新居浜市で全項目に対して、宇和島市は、As, Hg を除く 4 項目に対して、有意な正の相関を示した。Hg については、日本における自然発生源の寄与は数%程度とされ、人為発生源は化石燃料の燃焼、廃棄物

表 2 新居浜市における相関係数

	粉じん量	As	Ni	Mn	Cr	Be
As	0.373**					
Ni	0.547**	0.292*				
Mn	0.835**	0.384**	0.505**			
Cr	0.386**	-0.032	0.564**	0.511**		
Be	0.400**	0.186	0.213	0.364**	-0.040	
Hg	0.384**	0.522**	0.478**	0.273*	0.113	0.111

** P<0.01, * P<0.05

表 3 宇和島市における相関係数

	粉じん量	As	Ni	Mn	Cr	Be
As	0.235					
Ni	0.458**	-0.144				
Mn	0.949**	0.166	0.455**			
Cr	0.531**	0.072	0.237	0.621**		
Be	0.722**	-0.045	0.486**	0.762**	0.115	
Hg	-0.076	0.185	0.160	-0.100	-0.109	0.069

** P<0.01, * P<0.05

の焼却、鉱石の製錬が主要となっている⁷⁾ことから、そのような発生源の少ない宇和島市においては、有意な相関を示さなかつたと思われる。また、大気中の Hg はほとんどがガス状であり、粉じん量との関係は結びつきにくい。As は、新居浜市で粉じん量、Ni, Mn, Hg と有意な相関を示したが、宇和島市は、全項目に対して有意な相関は示さなかつた。両市とも Ni と Mn の間には有意な相関が見られた。Cr, Be については、前述のとおり定量下限値付近の値が多いため相関にはばらつきがあつた。Hg については、新居浜市では、Cr, Be を除いた全項目に対して有意な相関を示したが、宇和島市は、すべ

表 4 寄与率及び累積寄与率

	固有値	寄与率	累積寄与率
第 1 主成分	7.5168	53.69%	53.69%
第 2 主成分	3.3271	23.76%	77.46%
第 3 主成分	0.7737	5.53%	82.98%
第 4 主成分	0.6432	4.59%	87.58%
第 5 主成分	0.5857	4.18%	91.76%
第 6 主成分	0.4269	3.05%	94.81%
第 7 主成分	0.2476	1.77%	96.58%
第 8 主成分	0.1663	1.19%	97.77%
第 9 主成分	0.1295	0.92%	98.69%
第 10 主成分	0.0717	0.51%	99.20%
第 11 主成分	0.0508	0.36%	99.57%
第 12 主成分	0.0310	0.22%	99.79%
第 13 主成分	0.0199	0.14%	99.93%
第 14 主成分	0.0098	0.07%	100.00%

表 5 因子負荷量

項目	第 1 主成分	第 2 主成分	第 3 主成分
粉じん量	0.9315	-0.2304	-0.0285
As	0.5894	0.6647	-0.2465
Ni	0.6141	0.6265	0.3292
Mn	0.9435	-0.1943	-0.1443
Cr	0.9103	0.0675	0.1286
Be	0.5050	-0.2447	0.3112
Al	0.8333	-0.5207	-0.0219
Fe	0.9000	-0.3793	0.0292
Pb	0.4473	0.4924	-0.1387
Zn	0.6836	0.5396	-0.1661
Ca	0.6390	-0.5058	0.0471
Mg	0.7072	-0.5567	-0.2619
V	0.7678	0.4093	0.2597
Hg	0.3913	0.6960	-0.1153

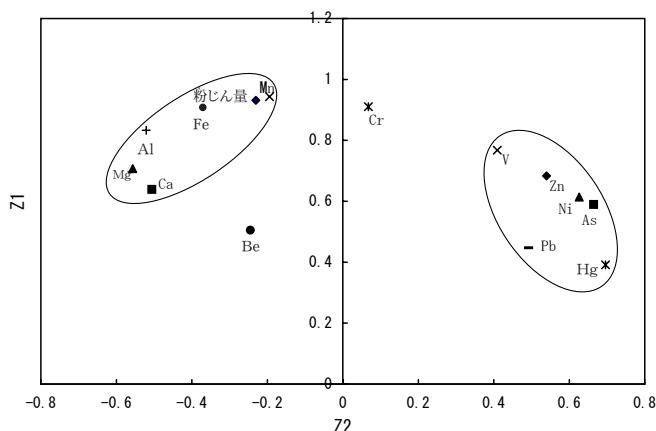


図 3 因子負荷量プロット

ての項目に対して、有意な相関を示さなかった。

3 金属類の主成分分析

新居浜市及び宇和島市の調査結果を評価するために主成分分析を行った。解析に用いた項目は粉じん量、As, Ni, Mn, Cr, Be, Al, Fe, Pb, Zn, Ca, Mg, V, Hgである。

計算は相関係数行列から開始した。各主成分の固有値、寄与率及び累積寄与率を表4に第1主成分(Z1)から第3主成分(Z3)までの因子負荷量を表5に、因子負荷量プロットを図3に示す。

寄与率は、Z1で、53.69%，Z2で23.76%であり、Z2までで、累積寄与率77.46%であるため、Z2までで情報の8割近くを説明することができる。

また、各項目に対する因子負荷量は、Z1に対して0.39以上の正の相関を示し、Z1は各項目の濃度の大きさが集約されている。

Z2は、理科年表による地殻存在比から自然界に少ないAs, Ni, Pb, Zn, V, Hgの正の相関のあるグループと粉じん量と自然界の土壤中に含まれるMn, Al, Fe, Ca, Mgの負の相関のあるグループに分けることができる。Cr, Beについては、前述のとおり定量下限値未満の値が多いことから、グループ分けからは除外した。このことから、Z2は人為的由来の要因と自然的由来の要因を示しており、Z2の増加は、人為由来起源の影響が大きいことが推察される。

新居浜市と宇和島市におけるスコア散布図を図4及び図5に示す。

Z1スコア分布は、宇和島市で79%が-2.0～0に集約され、8以上記録した2点は、黄砂日によるものである。

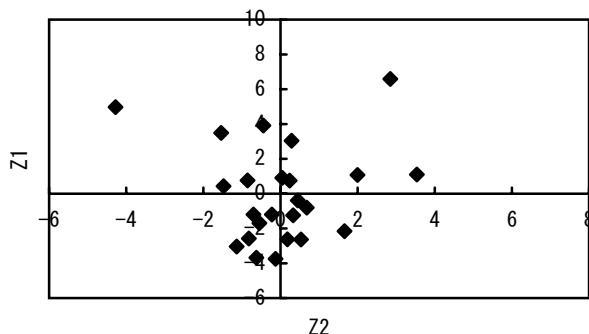


図4 新居浜市のスコア

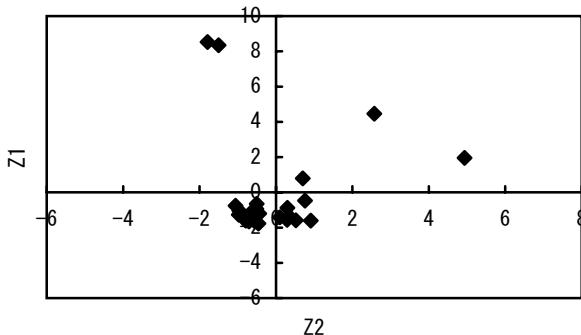


図5 宇和島市のスコア

新居浜市は3以上が5点あり、宇和島市の黄砂日を除くと新居浜市は、宇和島市に比べ濃度が高いことがZ1スコア分布から推察される。

Z2スコア分布は新居浜市が宇和島市に比べて、スコアが高く、発生源の寄与が宇和島市より高いことが推察される。

両市のスコア分布を比較したところ新居浜市は宇和島市に比べて、ばらつきが大きく、種々の要因によって金属濃度の差が大きいものと考えられた。

4 新居浜市及び宇和島市における金属類の濃縮係数

新居浜市及び宇和島市における金属の濃縮係数(E.F.)⁸⁾を図6に示す。濃縮係数は、Alを基準元素に次式から算出した。地殻の元素構成比は理科年表の値を用いた。

$$E.F. = [X/A_1]_{\text{粉じん}} \div [X/A_1]_{\text{地殻}}$$

As, Pb, Znは濃縮係数が高く、両市とも人為発生源起源であると濃縮係数の観点から考えられる。両市ともFe, Ca, Mgは1に近い値で、特に新居浜市では1以下であることから土壤由来の自然起源であると考えられる。As, Ni, Vの濃縮係数は新居浜市の方が高かった。濃縮係数は新居浜市でPb > As > Zn > Ni > Be > V > Cr > Mn > Fe > Mg > Ca、宇和島市でPb > As > Zn > Be > Ni > Cr > V > Mn > Fe > Ca > Mgの順であった。

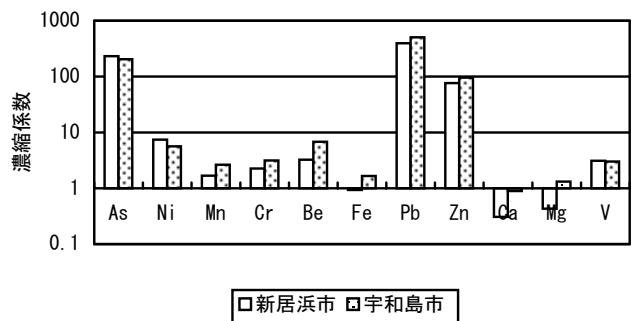


図6 全期間における濃縮係数

5 非黄砂日及び黄砂日における濃縮係数

黄砂による粉じん中の金属の挙動を調査するため、平成14年度から15年度までのデータを元に各金属の濃縮係数を算出した。2年間の間にサンプリング時に黄砂が観測された(松山地方気象台調べ)月は、宇和島市において、平成14年3月及び4月のみである。なお、新居浜市は黄砂観測を公表していないため正確な日付を知ることは困難である。

各金属の濃縮係数を図7に示す。非黄砂日は、黄砂が観測された2ヶ月を除いたデータの平均値である。

As, Pb, Znについては、非黄砂日、黄砂日にかかわらずあまり差は見られなかつたが、濃縮係数は、高かつた。これは、黄砂由来の影響は少なく、人為発生源の影響が推測された。Niについては、若干高くなっているが、非黄砂日に比べて、1.6及び1.7倍であった。非黄

砂日の濃縮係数2未満のMn, Fe, Ca, Mgと、濃縮係数10未満のCr, Vは大幅な増加がみられ、黄砂に含まれるそれらの金属の越境汚染が考えられた。Beについては、平成14年3月は増加がみられたが、4月は減少している。その原因は明らかになっていない。

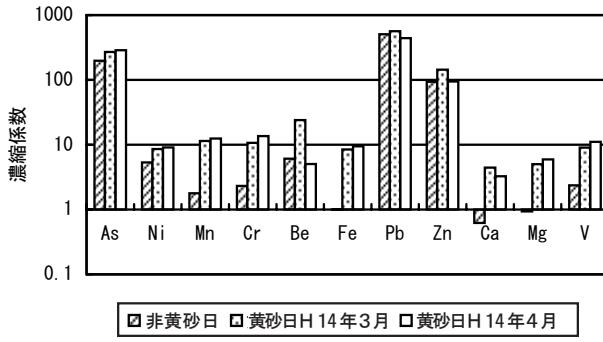


図7 非黄砂日及び黄砂日の濃縮係数

6 季節変化

季節毎の金属濃度を表6に示す。区分は春季：3月から5月、夏季：6月から8月、秋季：9月から11月、冬季：12月から2月とした。

粉じん量では、黄砂の影響がある春季と季節風が卓越する冬季では、両市とも同程度の濃度であった。夏季及び秋季では、新居浜市が $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度高かった。

新居浜市において、人為由来が主であるAs, Ni, Pb, Vは、春季及び夏季に高い傾向を示した。宇和島市においては、同様な傾向は見られなかった。

土壤起源が主であるAl, Fe, Ca, Mgは黄砂が飛来する春季では新居浜市よりも宇和島市の方が高くなる傾向を示した。土壤起源が主であるMnについても両市において春季に高くなる傾向を示した。Cr, Znについては、全期間において宇和島市に比べて新居浜市の方が高かった。Beについては明確な傾向は見られなかった。

まとめ

結果をまとめると次のとおりである。

- 1) 年平均値を全国平均値と比較すると、Asは新居浜市で1.2～4.5倍の高い濃度であった。Niは、新居浜市で1.3～1.9倍高く推移したが、宇和島市は横ばいで推移した。また、指針値を超える年度は、なかつた。Mnは、平成14年度の新居浜市を除き、両市とも全国平均値を下回った。
- 2) 新居浜市において粉じん量は全項目に対して有意な相関を示した。宇和島市は、As, Hgを除く項目で有意な相関を示した。Asは新居浜市では、粉じん量、Ni, Mn, Hgで有意な相関を示したが宇和島市は有意な相関を示さなかった。
- 3) 第1主成分から新居浜市において金属濃度が高いことが推察された。第2主成分から新居浜市において人為由来が多いことが推察された。

表6 季節毎の金属濃度

項目	春季	夏季	秋季	冬季	全期間
粉じん量	48.5 49.4	44.4 34.2	43.8 33.2	39.5 41.5	43.9 39.6
As	4.7 1.6	4.8 0.92	3.8 1.1	3.7 1.7	4.2 1.4
Ni	14 3.0	15 3.6	6.9 4.3	6.9 3.7	11 3.7
Mn	35 27	24 10	28 14	26 24	28 19
Cr	5.9 3.6	4.0 1.9	3.1 2.5	2.6 2.2	3.8 2.5
Be	0.094 0.084	0.066 0.053	0.076 0.058	0.075 0.094	0.078 0.073
Al	1209 2258	588 387	827 608	813 311	859 891
Fe	1268 1446	578 320	796 530	754 314	849 653
Pb	54 18	49 13	20 41	41 18	41 23
Zn	94 40	76 39	57 43	89 49	79 43
Ca	294 532	110 181	170 150	263 186	209 262
Mg	163 402	110 142	189 261	248 131	177 234
V	12 6.1	14 4.2	5.3 3.3	6.2 1.9	9.2 3.8
Hg	2.8 2.4	3.9 2.6	3.0 2.4	2.7 2.5	3.1 2.5

注) 上段は新居浜市、下段は宇和島市

- 4) 濃縮係数は、As, Pb, Znで高く、Fe, Ca, Mgは1程度であった。
- 5) 非黄砂日に比べて、黄砂日はMn, Cr, Fe, Ca, Mg, Vの項目で濃縮係数が大幅に增加了。
- 6) Al, Fe, Ca, Mgは、土壤起源が殆どであるが、4物質とも春先に高濃度を示し、その濃度は、新居浜市に比べて、宇和島市が高く、黄砂現象の由来によるものと考えられた。

文 献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課：平成9年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について（1998）
- 2) 越智久尚ほか：愛媛県立衛生環境研究所年報，3，55-61（2000）
- 3) 越智久尚ほか：環境化学，13，41-49（2003）
- 4) 越智久尚ほか：同上，13，643-651（2003）
- 5) 越智久尚ほか：同上，13，753-764（2003）
- 6) 環境省環境管理局：平成14年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について（2003）
- 7) 田子博ほか：群馬県衛生環境研究所年報，36，135-139（2001）
- 8) 大塚英幸ほか：北海道環境科学研究所報，29，33-39（2002）