

愛媛県における粉じん中の金属の挙動

越智久尚 山内正信 藤田慎二郎

Behavior of the metals contained in particulate matters in Ehime prefecture

Hisanao OCHI, Masanobu YAMAUCHI, Shinjiro FUJITA

In order to estimate the effects on air pollution by particulate matters originated from coal combustion and hazardous air pollutants, the metals contained in particulate matters were measured during the period of 1982 ~ 1998 in Ehime Prefecture. These results indicated that the arsenic concentration in Niihama city, a predominantly industrialized district, was higher than the average value of monitoring research conducted in Japan. According to this reason, metals contained in soils and additional particulate matters were measured in 1998. These data were analyzed by using statistical techniques to demonstrate the air pollution status and to reveal the cause. The results were as follows: (1) Principal component analysis of the determination results of particulate matters during the period of 1982~1998 suggested that the concentrations of the metals at Kawanoe city were inclined to decrease and other cities were not. The variations of the metal concentrations are affected by natural cause and artificial one. In general, the bigger the natural cause, the smaller the artificial one. (2) The concentration of mercury did not indicate decreasing tendency, because the origin of the mercury might be from the surface soil, suggesting that the artificial effect is small. (3) In Niihama city, the high concentration of arsenic was found, and it was decreased in winter and was in the variation range in summer. These results indicated that the high concentration of arsenic was due to the artificial and natural effects. (4) The correlation matrix analysis of concentration ratios of the metals in Niihama city indicated that there was no significant correlation between the metal concentrations of soils and those of particulate matters.

This suggested that the possibility of the soil catching in the particulate matters was so small. (5) Ratios of the concentration of manganese, iron, arsenic and calcium to aluminum were compared with soils and particulate matters. There was no similarity in both ratios, indicating that the possibility of soil catching in particulate matters was so small. (6) In integration of the results, The higher concentrations of the metals in particulate matters might appear mainly due to the artificial pollution sources.

Keywords: Particulate matter, Principal component analysis, Arsenic

はじめに

昭和 48 年の第一次石油危機以後産業界では、エネルギー対策の一環として、熱エネルギー源として石炭の使用を進め、石油に対する依存度の低減化を推進した。愛媛県内の大規模工場でも、操業用ボイラーの燃料を重油から石炭へ切り替える等の対策が進められた。

このため、愛媛県では、石炭燃焼から発生するばい煙の大気環境に与える影響及び大気汚染の実態を把握することを目的として、昭和 57 年度から平成 10 年度まで、代表地点 5 箇所において、粉じん中のヒ素、ニッケル、マンガンなど金属のモニタリングを実施してきた。(以下「粉

じん調査」という。) また、近年、科学技術の進歩に伴い、多種多様な化学物質が生産・使用され、これら化学物質による環境汚染が懸念されており、大気中からも、多種多様な物質が検出されている現状から、平成 8 年 5 月に大気汚染防止法が改正され、「有害大気汚染物質」対策の推進が規定された。この有害大気汚染物質は、継続的な摂取により人の健康を損なう恐れがあり、大気汚染の原因となる物質と定義されており、このうち、人の健康被害が生じる恐れの高い物質で揮発性有機物質、重金属等 22 物質が「優先取組物質」に指定され、全国でモニタリング調査が実施されている。

本県でも、平成 10 年度から、これら物質による汚染状況を把握するため、新居浜市、菊間町、宇和島市の県

下3地点で有害大気汚染物質モニタリング調査を開始した。(以下「モニタリング調査」という。)これまでの調査では、新居浜市において、粉じん中のヒ素化合物が全国平均値を超えており、その原因として、周辺の土壌、近隣に立地する工場、事業場などの発生源、また、日本国内及び国外を含めた遠隔地からの大気輸送等が考えられるが、原因究明には至っていない。

このため、平成11年度に、モニタリング調査でヒ素化合物が全国平均値を超えた新居浜市においてモニタリング地点周辺を中心に、粉じん中の金属(以下「究明調査」という。)、土壌中の金属(以下「土壌調査」という。)を調査するとともに、57年から実施してきた粉じん調査の結果を併せて総合的に解析し、原因究明を試みたので結果を報告する。

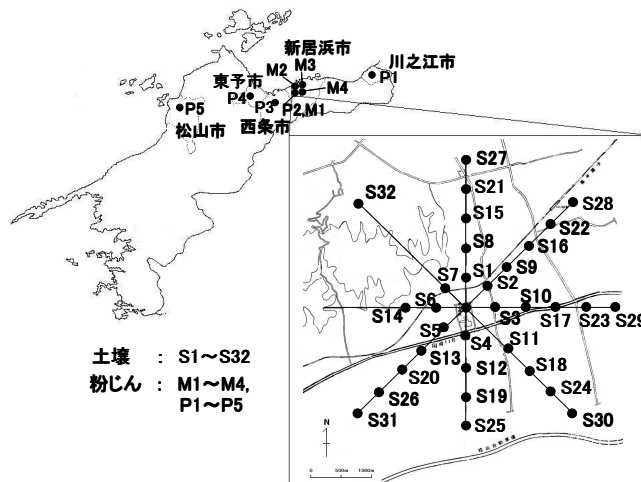


図1 調査地点

調査の方法

1. 粉じん調査

愛媛県は、大きく東予、中予、南予の3地域に区分される。このうち、大規模工場が多く立地する東予、中予地域を中心に粉じん中の金属のモニタリングを昭和57年度から平成10年度まで実施した。

2. 究明調査

平成11年度に、新居浜市において、夏期(8月)と冬期(2月)に、有害大気汚染物質モニタリング地点を起点とし、北及び東の方向約5キロメートルと北東の方向約7キロメートルの地点4地点で粉じんを採取し、金属類を分析した。

3. 土壌調査

新居浜市において、有害大気汚染物質モニタリング地点を中心とする8方位線上で、500メートル間隔ごとに可能な限り土壌を採取し、金属類を分析した。

調査地点及び分析項目

1. 粉じん調査

調査地点	地点番号	調査期間
川之江市	P1	昭和61年～平成10年
新居浜市	P2	昭和57年～平成8年
西条市	P3	昭和57年～平成10年
東予市	P4	昭和57年～平成10年
松山市	P5	昭和57年～平成8年
分析項目	As, Ni, Mn, Cr, Fe, Pb, Zn, Cd, V, Hg	

2. 究明調査

調査地点	新居浜市	地点番号	M1～M4
調査時期	平成11年8月、12年2月		
分析項目	As, Ni, Mn, Cr, Be, Al, Fe, Pb, Zn, Ca, Mg		

3. 土壌調査

調査地域	新居浜市	地点番号	S1～S32
分析項目	As, Ni, Mn, Cr, Be, Al, Fe, Pb, Zn, Ca, Mg		
調査地点	図1に示す。		

分析方法

1. 粉じん

ハイボリウムエアサンプラーに石英ろ紙を装着し、24時間粉じんを採取した。(吸引速度1,100ℓ/時)

ヒ素、水銀を除き、採取後適量のろ紙をテフロン製圧力容器に分取し、硝酸、過酸化水素、ふっ化水素酸を加え、マイクロウェーブ分解装置で分解した後25ml定容とし、原子吸光分析した。

ヒ素は、適量の石英ろ紙を分取し、硫酸、硝酸、過塩素酸で分解後、水素化物発生原子吸光法で分析した。

水銀は、金-アマルガム捕集管に採取し、冷原子吸光法で分析した。

2. 土壌

表層土(約20cm)を採取して風乾し、2mmメッシュの篩で篩い、通過した土をメノウ乳鉢で粉碎した。

粉碎土約0.5gをテフロン製圧力容器に分取し、硝酸、過酸化水素を加えてマイクロウェーブ分解装置で分解した後50ml定容とし、原子吸光分析した。

ヒ素は、硫酸、硝酸、過塩素酸で分解後、水素化物発生原子吸光法で分析した。

結果及び考察

分析対象項目によっては、調査開始後分析機器の更新により、定量下限値が改善され、以前定量不可能であった濃度も分析可能となった場合がある。この場合は、連続的にデータを評価するため、定量下限値未満のものは、全て定量下限値の1/2の値で評価した。

また、調査の期間は、調査地点により多少異なっているが、それぞれの調査期間内で評価した。

1. 粉じん調査

大規模工場が多く立地する東予、中予地域の調査結果を総合的に評価するため主成分分析を行った。

使用した項目は、粉じん総量、Mn, Fe, Zn, Ni, Pb, Asである。なお、Hgは金アマルガム吸着管を使用して測定しており、粉じん中の水銀を測定したものではないため別途評価した。

計算は、相関行列から開始した。

各主成分の固有値及び累積寄与率を表1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2に示す。

寄与率は、Z1は47.06%、Z2は16.94%であり、また、累積寄与率は、Z2まで64.0%であり、Z2までで情報の6割以上を説明できる。

また、各成分に対する各項目の因子負荷量は、Z1に対しては全ての項目が正の相関を示し、0.087のヒ素を除けば0.3以上となっており、Z1は、ヒ素の情報は少ないが各項目の濃度の大きさが集約されてる。

Z2は、自然界には少ない亜鉛、ニッケル、鉛、ヒ素の正の相関があるグループ、粉じん総量と自然界の土壤中に多く存在する鉄、マンガンの負の相関があるグループに分かれる。このことから、Z2は人為的な要因と自然的な要因を示しており、Z2の増加は人為的な要因の増加を示していると考えられる。

調査地点毎のスコア散布図を図2、3に示す。

Z1スコアの分布は、夏期、冬期の調査時期による顕著な差はみられないが、両時期とも高値を示す地点がみられる。特に○内(スコアが3.0以上)は、川之江市、新居浜市、東予市、松山市で出現しており、西条市では出現していない。西条市は、他地点に比べて濃度が低いと考えられる。これに対し、3.0以上は、松山市でほぼ6割が出現しており、濃度の高い日の出現回数が多いことを示している。

Z2スコアは、Z1スコアと同様に夏期、冬期の調査時期による顕著な差はみられない。3.0以上は、新居浜市と西条市で出現している。両地点は、大規模工場が近隣に立地しており、他地点に比べ人為的な発生源の影響が大きいことが考えられる。

Z1,Z2スコアから、○松山市は、金属濃度が高い。人為的な影響が大きい。○新居浜市は、金属濃度が高い。人為的な影響が大きい。○西条市は、金属濃度は低い。人為的影響が大きい。の特徴がみられる。

表1 寄与率及び累積寄与率

主成分	固有値	寄与率	累積寄与率
第1主成分	3.2945	47.06%	47.06%
第2主成分	1.1857	16.94%	64.00%
第3主成分	0.8931	12.76%	76.76%
第4主成分	0.6998	10.00%	86.76%
第5主成分	0.4815	6.88%	93.64%
第6主成分	0.2393	3.42%	97.06%
第7主成分	0.2061	2.94%	100.00%

表2 因子負荷量

項目	第1主成分	第2主成分	第3主成分
粉じん総量	0.4881	-0.1919	-0.1049
Mn	0.4517	-0.3172	-0.1484
Fe	0.4660	-0.2219	-0.2873
Zn	0.3614	0.1248	0.6118
Ni	0.3220	0.2620	-0.2017
Pb	0.3141	0.4746	0.4488
As	0.0870	0.7098	-0.5177

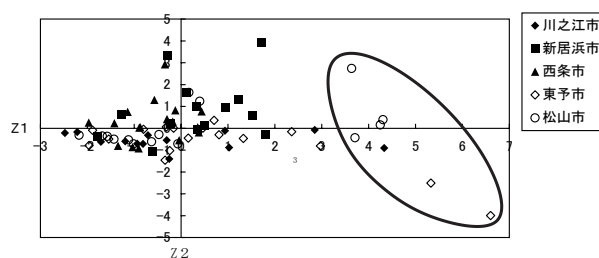


図2 第1, 第2主成分のスコアの分布(夏期)

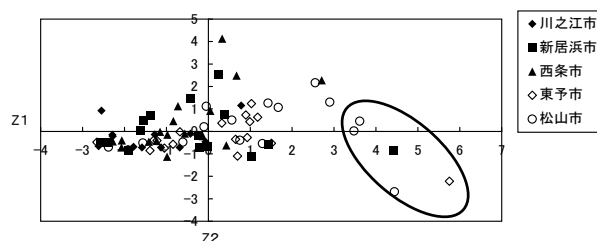


図3 第1, 第2主成分のスコアの分布(冬期)

汚染度の指標と考えられるZ1スコアの変動幅は調査地点によって異なるが、東予市、松山市で大きく、また、スコアも大きくなっていった。

Z1スコアの一次の傾向線を表3に示す。

各調査地点とも夏期、冬期を通じ勾配は負になっているが、統計的に減少傾向が有意(有意水準5%)なのは、川之江市のみであった。他の地点は、増減の傾向はあるとは言えず濃度変動の範囲内であった。

表3 第1主成分の傾向線

夏期	
川之江市	$y = -0.2795x + 1.8435$ *
新居浜市	$y = -0.0492x + 0.5538$
西条市	$y = -0.0821x + 0.1526$
東予市	$y = -0.1889x + 2.4923$
松山市	$y = -0.2589x + 2.4924$
冬期	
川之江市	$y = -0.1537x - 0.3466$ *
新居浜市	$y = -0.0975x + 0.4601$
西条市	$y = -0.1144x + 0.4264$
東予市	$y = -0.02523x + 0.5998$
松山市	$y = -0.0629x + 1.7020$

*は有意水準5%で優位

次に、第2主成分で、人為的要因を示していると考えられたZn, Ni, Pb, As濃度の積算値と自然的要因を示していると考えられたFe, Mn濃度の積算値の比率 $(Zn + Ni + Pb + As) / (Fe + Mn)$ と粉じん総量に対するFe, Mn濃度の積算値の比率 $(Fe + Mn) / (\text{粉じん総量})$ の相関を求めた。結果を図4に示す。

両者には、有意水準1%で有意な負の相関($r = 0.4720$)があり、 $(Fe + Mn) / (\text{粉じん総量})$ が大きくなると $(Zn + Ni + Pb + As) / (Fe + Mn)$ が小さくなる傾向がみられた。このことは、粉じん中の金属濃度は、自然的要因の寄与が大きくなると人為的要因の寄与が小さくなる

ことを示していると考えられる。

また、図中の○で囲んだ2地点は、西条市の平成元年(夏期)、2年(冬期)の結果であり、回帰直線からの偏差が大きい。

これは、当地点では、他の地点に比較して粉じん中の金属濃度は、自然的要因の割に人為的要因が大きいため、回帰直線からの偏差が大きくなったと考えられる。

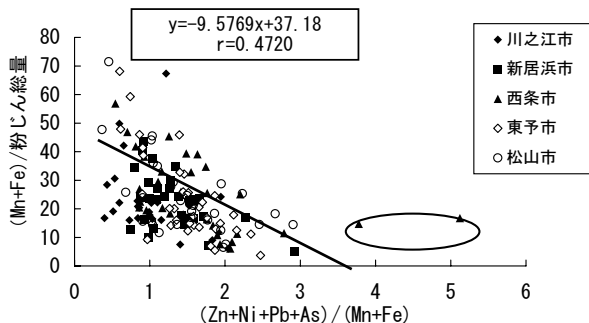


図4 (Zn+Ni+Pb+As)/(Mn+Fe)と(Mn+Fe)/粉じん総量の相関

バナジウムは、調査件数の半分程度が定量下限値を下回っていたが、定量下限値以上のものについて、V/(Fe+Mn)とV/粉じん総量の相関を求めた。結果を図5に示す。

両者間の相関係数は0.8568であり、非常に良好な正の相関を示した。V/(Fe+Mn)の増減は、V/粉じん総量の増減を示しており、主成分分析のZ2から(Fe+Mn)が自然的な要因を示すと考えられることから、V/(Fe+Mn)の増減は人為的な寄与の程度の増減を示していると考えられる。しかし、当値は、川之江市、東予市、松山市が大きいのに対しZ2は新居浜市、西条市、松山市が大きく松山市では両者は一致していたが、その他は必ずしも一致した傾向はみられなかった。

原因は、バナジウムは、濃度と定量下限値の制約から分析試料の半数以上で定量できておらず、主成分分析の対象項目に取り込めなかったことが考えられる。

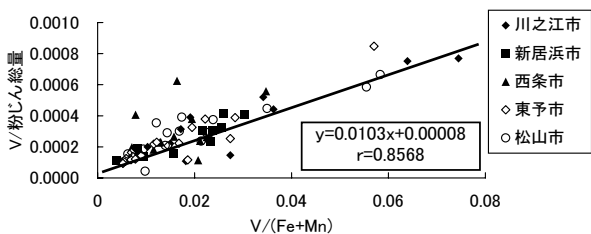


図5 V, Fe, Mn, 粉じん総量の相関

次に、水銀濃度は金アマルガム吸着管に吸着後原子吸光分析しており、粉じん濃度は反映していない。

このため、水銀は、他の金属とは挙動が異なることから、単独で濃度変動を検討した。

各地点の夏期と冬期の濃度の経年変化及び一次の傾向線を表4に示す。

西条市の夏期の調査結果を除けば傾向線の勾配は負となっているが、松山市の夏期を除けばその傾向は小さい。

また、西条市の夏期は、勾配が正になっている。統計的には、松山市の夏期のみが有意(有意水準5%)であり、減少傾向がみられた。

その他の地点は、有意性がなく変動の範囲内であった。このことは、水銀の起源は、ほとんど自然界に由来しており、土壌等からの蒸発、揮散した水銀が起源と考えられ、常時存在しているため増加、減少の傾向を示さないことと推定される。

また、松山市の測定地点は、当研究所であり、近隣に大規模な工場は立地していないが、民家、小売店、食堂等が密集し、また、大規模病院が立地しており、大気成層が安定する夏期に自然的要因以外の要因があったことが考えられる。

表4 水銀濃度の経年変化の傾向線

夏 期	
川之江市	$y = -0.000040x + 0.0027$
新居浜市	$y = -0.000070x + 0.0028$
西条市	$y = +0.000060x + 0.0020$
東予市	$y = -0.000009x + 0.0033$
松山市	$y = -0.000300x + 0.0072$ *
冬 期	
川之江市	$y = -0.00008x + 0.0014$
新居浜市	$y = -0.00009x + 0.0022$
西条市	$y = -0.00002x + 0.0026$
東予市	$y = -0.00002x + 0.0027$
松山市	$y = -0.00004x + 0.0037$

*は有意水準5%で優位

次に、有害大気汚染物質モニタリング調査でヒ素が全国平均値を超えていた新居浜市について、モニタリング調査結果を含めてヒ素の経年変化を検討した。なお、モニタリング調査結果は、粉じん調査結果と調査時期が一致する結果を使用した。

結果を図6に示す。

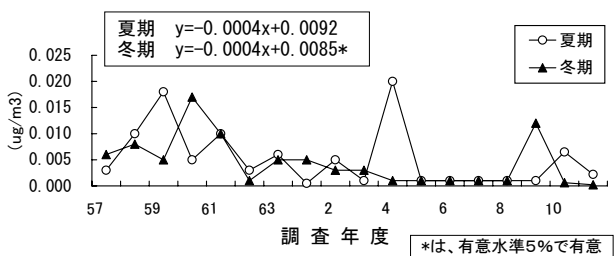


図6 ヒ素濃度の経年変動(新居浜市)

夏期と冬期の調査時期による濃度変動に顕著な傾向は見られないが変動幅が大きく、0.010ug/m³を超える濃度が検出されている。傾向線は、勾配は小さいが負になっているが、統計的には冬期が有意(有意水準5%)であり、減少傾向を示している。

このことから、新居浜市におけるヒ素濃度は、横ばいか減少傾向にあるが、時々高濃度が出現しており、自然

表6 新居浜市における土壌及び粉じん中の金属濃度の相関（判定基準 M=1.3、有意な相関数：0.40 以上）
土壌：S1～S32 粉じん：P1～P4（8：8月分 2：2月分）

地点番号	相 関 の あ る 地 点	地点番号	相 関 の あ る 地 点
S1	S2 S6 S7 S13 S16 S22	S21	S9 S15
S2	S1 S5 S9 S13 S16 S20 S22 S24 S25 S26 S29	S22	S1 S2 S6 S9 S10 S11 S12 S13 S23 S24 S27 S29
S3	S11 S17 S23 S32	S23	S3 S12 S16 S22 S27
S4		S24	S2 S9 S10 S11 S16 S19 S20 S22 S25 S26
S5	S2 S7 S13 S20	S25	S2 S13 S16 S19 S20 S24 S26
S6	S1 S16 S22 S27 S29	S26	S2 S19 S20 S24 S25 S30 S31
S7	S1 S5 S10 S13 S16 S30	S27	S6 S9 S16 S22 S23
S8	S19	S28	
S9	S2 S10 S11 S12 S16 S21 S22 S24 S27	S29	S2 S6 S16 S22
S10	S7 S9 S12 S13 S16 S22 S24	S30	S7 S18 S19 S26
S11	S3 S9 S22 S24	S31	S20 S26
S12	S9 S10 S15 S17 S22 S23	S32	S3
S13	S1 S2 S16 S22 S25	P1-8	P4-8
S14		P2-8	
S15	S12 S21	P3-8	
S16	S1 S2 S6 S7 S9 S10 S13 S18 S23 S24 S25 S29	P4-8	P1-8
S17	S3 S12	P1-2	
S18	S16 S30	P2-2	
S19	S8 S24 S25 S26 S30	P3-2	
S20	S2 S5 S24 S25 S26 S31	P4-2	

ニウムの濃度平均値について、土壌の一般的な成分であるアルミニウムに対する比率を求めた。

同様に、究明調査の粉じんについて、比率を求め Ca / Al を基準にマンガン、鉄、ヒ素について散布図を作成した。

結果を図9～11に示す。

図中の口印は、土壌の計算値であり、○印内は土壌と類似した計算値となった地点である。

P2の冬期とP3の夏期は、アルミニウムに対するマンガンの比率が他地点のグループと大きく異なり、土壌における比率を反映していないのに対しP1の冬期とP2の夏期は土壌の比率と類似していた。しかし、濃度相関マトリックスでは、土壌と粉じん間には相関が見られず、粉じん間でもP1とP4の夏期以外は相関が見られなかったことから、土壌が粉じんとしてとらえられている可能性は非常に低いと考えられ、粉じん中の金属は、広域的なものより局所的な汚染原因を示唆しているものと考えられる。

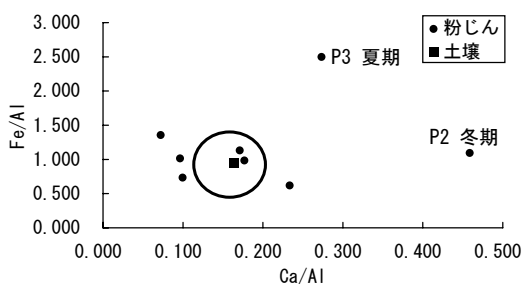


図9 Fe, CaのAlに対する濃度比

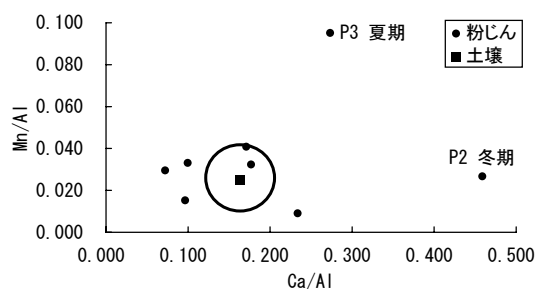


図10 Mn, CaのAlに対する濃度比

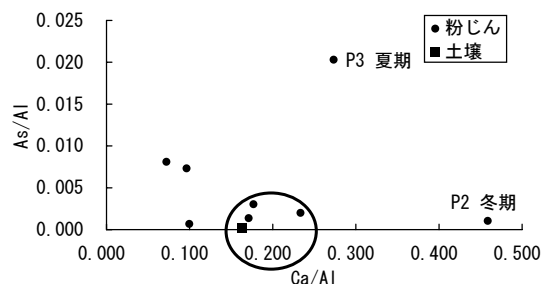


図11 As, CaのAlに対する濃度比

ま と め

結果をまとめると次のとおりである。

1. 昭和57年度から平成10年度にかけて実施した粉じん調査結果を主成分分析した結果、○松山市は、金属濃度が高い。人為的な影響が大きい。○新居浜市は、金属濃度が高い。人為的な影響が大きい。○西条市は、

金属濃度は低い。人為的影響が大きいの特徴がみられた。また、第2主成分で自然的な要因を示すと考えられる鉄、マンガンに対する $(\text{Fe} + \text{Mn}) / (\text{粉じん総量})$ 及び人為的汚染要因を示すと考えられる亜鉛、ニッケル、鉛、ヒ素に対する $(\text{Zn} + \text{Ni} + \text{Pb} + \text{As}) / (\text{Fe} + \text{Mn})$ の間に負の相関が見られた。自然的要因が増加すれば人的要因が減少し、自然的要因が減少すれば人的要因が増加する関係が認められた。

2. 金-アマルガム吸着管を使用した水銀調査結果は、松山市の夏期を除き、濃度の経年変化に増減の傾向はみられなかった。水銀は、土壌等の自然界に由来しているためと思われる。松山市で減少傾向が大きかったのは、測定地点が近隣に大規模な工場は立地していないが、民家、小売店、食堂等が密集し、また、大規模病院が立地しており、大気成層が安定する夏期に自然要因以外の要因があった可能性が考えられた。
3. 新居浜市における粉じん中のヒ素濃度は、経年的には減少傾向がみられた。しかし、濃度の変動幅が大きく、時々高濃度日が見られた。自然的要因、人為的要因が考えられた。
4. 土壌及び粉じん調査結果を濃度比相関マトリックス分析した結果、土壌と粉じん間に相関はみられず、土壌が粉じんとして捕らえられている可能性は小さいことがわかった。また、4地点で実施した粉じん調査では、P1とP4の夏期に相関がみられたのみであった。このことは、粉じんの起源が広域的ではなく局所的な起源によることが考えられた。
5. 新居浜市の土壌32地点の平均濃度について、マン

ガン、鉄、ヒ素、カルシウム、のアルミニウムに対する比率を求め、同様に粉じんについて求めた結果と比較した結果、土壌における比率を反映していたのは、P1の冬期とP2の夏期のみであった。濃度比相関マトリックス分析と同様に粉じんに対する土壌の寄与が小さいことを示していた。

結 び

新居浜市の粉じん中の砒素濃度が高い原因については、現在も調査中である。人為的発生源の調査、また、遠隔地からの輸送の可能性を検討するため、雨水、気象データの解析を進めている。

文 献

- 1) 半谷高久監修：日本環境図譜，111（1978）
- 2) 日本地球科学会編：水汚染機構と解析集，産業図書（1978）
- 3) 貝瀬利一：資源環境対策，37，7，10-15（2001）
- 4) 鈴木喜計：資源環境対策，37，7，16-25（2001）
- 5) 宗林由樹ほか：BUNSEKI KAGAKU，50，6，369-382（2001）
- 6) 大塚英幸ほか：北海道環境科学研究センター所報，27，79-82（2000）
- 7) Zhiqun Zhang; Sheldon K. Friedlander: Environ. Sci. & Technol. 34, 4687-4694（2000）
- 8) Barak Herut et al.: Atmospheric Environment, 32, 803-813（2001）
- 9) 兜真徳：国立環境研究所研究報告，166，40-44（2001）