

## 宇部市における大気中の金属元素について

山口県環境保健研究センター

洲村 弘志・松田 義彦・今富 幸也・梅本 雅之・長田 健太郎・嘉村 久美子・有田 正義

### Metallic Elements in the Air of Ube City

Hiroshi SUMURA, Yoshihiko MATSUDA, Yukiya IMATOMI, Masayuki UMEMOTO,  
Kentaro OSADA, Kumiko KAMURA, Masayoshi ARITA  
*Yamaguchi Prefectural Research Institute of Public Health*

#### はじめに

大気粉じん中の金属は、工場や自動車排ガスなどの人為的な発生源、あるいは土壌や海洋などの自然発生源に由来する。例えば、NiやVは石油燃焼、ZnやPbは燃焼や自動車排ガス、AlやFeは土壌の影響を強く受けるため、地域の汚染状況を示す指標として、大気中の金属濃度を用いることができる。

そこで我々は、化学工業を中心とする工業地域である宇部市において、大気粉じん中の12種の金属測定を行った。この結果をもとに宇部市の大気中の金属による汚染の特徴について考察した。

#### 調査方法

##### 1 試料採取地点、採取方法、採取期間

試料採取は宇部市役所庁舎(4階建て)の屋上で行った。

採取方法は有害大気汚染物質測定方法マニュアル<sup>1)</sup>に従い、ハイポリウムエアサンプラー(柴田科学HV-1000F)に、石英繊維ろ紙PALLFLEX(東京ダイレック2500QAT-UP)と下敷きとしてPOREFLON(住友電工WP-500-50)を重ねて装着し、吸引速度1000L/分で行った。

採取期間は季節毎に2週間ずつで、2002年10月7日~11日(試料番号秋-1~4)、2002年10月21日~25日(試料番号秋-5~8)、2003年1月20日~24日(試料番号冬-1~4)、2003年1月27日~31日(試料番号冬-5~8)、2003年3月24日~28日(試料番号春-1~4)、2003年3月31日~4月4日(試料番号春-5~8)、2003年6月23日~27日(試料番号夏-1~4)、2003年6月30日~7月4日(試料番号夏-5~8)に行った。各

週月曜から金曜まで、1試料の採取時間は午前10時から翌日午前9時55分までの23時間55分とした。各季節8試料が得られたが、冬-6と夏-2は採取できなかったために欠測とし、合計30試料を分析に使用した。各試料の吸引量は1374.8~1435.0m<sup>3</sup>であった。

石英ろ紙は、採取前後に恒温恒湿室で1晩放置後に恒量を測定して、大気粉じん量を求めた。

##### 2 前処理法

基本的に有害大気汚染物質測定方法マニュアル<sup>1)</sup>に従った。試料採取した石英ろ紙の4等分した1つを、プラズマリアクター(ヤマト科学PR-503)で30分間低温灰化した後、細かく切ってテフロンビーカーに入れた。硝酸20mLと過酸化水素5mL(ともに関東化学高純度電子工業用)を入れ、ホットプレート上で1時間加熱分解を行い、ろ過した。ろ紙は硝酸(2→100)水溶液20mLで再度加熱し、溶液はろ過してろ液に加えた。さらにろ紙を温水で洗浄し、洗液をろ液に加えた後、ホットプレート上ですべてのろ液を蒸発乾固した。残渣を硝酸(2→100)水溶液で溶解させ、50mLに定容して分析試料とした。

##### 3 分析法

今回測定対象にした金属は、Al, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, W, Pbの12物質である。分析は、ICM-MS(Agilent社HP4500)とICP-AES(セイコー電子工業SPS7700)で行った。ICP-MSでは、内部標準としてSc, Y, In, Biを用いた。濃度が高い場合は、試料を適宜希釈して分析を行った。ICP-AESでは、Co, Cd, Wを除く9金属を測定し、内部標準とし

てSc, Yを用いた。ICP-MSの測定質量数([ ]内は干渉補正式)は, Al-27, Ti-47, V-51・52・53 [<sup>51</sup>C-3.127 (<sup>53</sup>C-0.113<sup>52</sup>C)], Mn-55, Fe-57, Co-59, Ni-60, Cu-63, Zn-66, Cd-106・108・111 [<sup>111</sup>C-1.073 (<sup>108</sup>C-0.712<sup>106</sup>C)], W-182, Pb-206・207・208 [<sup>206</sup>C+<sup>207</sup>C+<sup>208</sup>C], Sc-45, Y-89, In-115・118 [<sup>115</sup>C-0.016<sup>118</sup>C], Bi-209とした。ICP-AESの測定波長(単位nm)は, Al-396.152, Ti-334.941, V-311.071, Mn-257.610, Fe-259.940, Ni-231.604, Cu-324.754, Zn-213.856, Pb-220.353 Sc-361.384, Y-324.228とした。

標準物質は, ICP-MS STANDARD (AccuStandard, Inc)を用い, これに含まれていない物質及び内標準物質は原子吸光測定用(和光純薬)を用いた。

標準物質と内部標準のカウント数の比で検量線を作成し, 試料の定量に使用した。内部標準は, 対象金属の分子数に近い物質で使い分けた。なお, 試料に含まれるSc, Y, In, Biの内標準添加量に対する割合は, 最大で

Biの1.3%であり, 無視できるレベルであることをあらかじめ確認した。

## 結果と考察

### 1 定量下限値

有害大気汚染物質測定方法マニュアル<sup>1)</sup>に基づき, ICP-MSとICP-AESで定量下限値(単位ng/m<sup>3</sup>)を求めた。結果は, ICP-MSではAl-0.17, Ti-0.080, V-0.0049, Mn-0.097, Fe-0.023, Co-0.11, Ni-0.083, Cu-0.028, Zn-0.094, Cd-0.0050, W-0.0056, Pb-0.0080であった。一方ICP-AESではAl-9.0, Ti-0.37, V-2.8, Mn-0.12, Fe-0.96, Ni-2.9, Cu-1.1, Zn-0.71, Pb-18であった。両分析法の感度の違いから, ICP-AESの定量下限値が約2000倍も高くなる金属もあった。このため, ICP-MSではすべての試料で定量ができたが, ICP-AESではV, Ni, Pbで定量下限値以下の試料がいくつか見られた。

表1 試料採取時の気象データと金属合計濃度

試料番号	天候	主風向	平均風速 m/S	平均気温 °C	平均湿度 %	金属濃度 ng/m <sup>3</sup>
秋-1	曇り / 曇り	W	3.1	21.5	63.1	2400
秋-2	曇り / 晴れ	N	1.8	18.2	75.6	450
秋-3	晴れ / 晴れ	N	2.4	20.0	71.0	380
秋-4	晴れ / 晴れ	NE	2.3	21.6	73.0	540
秋-5	曇り / 曇り	NNW	3.1	19.6	80.3	350
秋-6	曇り / 晴れ	NNE	2.3	17.9	68.0	350
秋-7	晴れ / 晴れ	E	1.9	17.6	73.6	540
秋-8	晴れ / 晴れ	NNW	2.4	16.8	67.6	1200
秋-1	曇り / 晴れ	W	5.6	6.7	69.9	1800
秋-2	晴れ / 曇り	ENE	2.9	6.0	71.5	880
秋-3	曇り / 曇り	E	4.1	10.4	80.4	840
秋-4	曇り / 曇り	NW	4.1	7.0	82.1	900
秋-5	雨 / 曇り	W	8.5	8.0	66.1	5000
秋-6	-- / --	--	--	--	--	--
秋-7	曇り / 曇り	NW	7.5	1.6	55.9	3000
秋-8	曇り / 晴れ	WSW	3.8	4.7	68.2	2700
春-1	曇り / 曇り	E	2.3	13.3	89.5	1300
春-2	曇り / 晴れ	NE	3.6	13.3	79.7	2800
春-3	晴れ / 曇り	ENE	3.3	14.5	70.1	2900
春-4	曇り / 曇り	W	3.2	13.1	80.5	3900
春-5	曇り / 雨	E	2.9	17.3	76.1	880
春-6	雨 / 曇り	ESE	1.8	15.3	89.8	1300
春-7	曇り / 晴れ	NNE	3.3	14.7	84.0	840
春-8	晴れ / 雨	ESE	2.3	15.2	78.1	410
夏-1	曇り / 曇り	E	3.8	24.7	93.5	1600
夏-2	-- / --	--	--	--	--	--
夏-3	晴れ / 晴れ	WNW	3.5	25.4	76.8	2300
夏-4	晴れ / 晴れ	ENE	3.7	25.7	72.2	1600
夏-5	曇り / 雨	E	2.0	23.7	92.1	680
夏-6	雨 / 晴れ	NNE	1.8	22.3	92.0	210
夏-7	晴れ / 雨	E	4.1	26.4	78.1	390
夏-8	雨 / 曇り	WNW	5.4	25.5	91.2	4100

## 2 ICP-MSとICP-AESの分析結果の比較

ICP-AESで分析した9金属についてICP-MSの結果と比較した。AlのICP-MS/ICP-AESの傾きは1.18で、ICP-AESの結果が低めとなり、逆にVの傾きは0.89で、ICP-AESの結果が高めとなった。しかし、その他の金属の傾きは0.96~1.08と全般的に1に近く、相関係数も0.88~0.99で有意( $p < 0.01$ )な相関を示した。

## 3 気象データと金属濃度の関係

表1に試料採取日毎の気象データとICP-MSで測定した各金属の合計濃度を示す。金属合計濃度が $1000\text{ng}/\text{m}^3$ を超える試料は30試料中14試料あり、そのときの主風向は、NW~W~WSWあるいはESE~E~NNEであった。また、その14試料中12試料が平均風速が $3.0\text{m}/\text{s}$ 以上であった。このことから、金属濃度が高い日は、風による土壌の巻き上げや遠方の発生源からの飛来の影響を受けていると考えられる。

一方、金属合計濃度が $500\text{ng}/\text{m}^3$ 以下の試料は30試料中7試料あり、そのときの主風向は、ESE~E~N~NNWであった。このことから、W系の風のときは金属濃度が高くなるが、E系の風のときは金属濃度が高くなる時と低くなる時があり、決まった関係は見られないことがわかった。

天候、気温、湿度との関係は見られなかった。

また、例年宇部市を含む西日本一帯では、春先に黄砂が観測される。黄砂エアロゾル中の金属組成を見ると<sup>2)</sup>、Alが特徴的に高いことがわかるが、今回の春の調査期間中には黄砂が飛来しなかったため、Al濃度が極端に高くなるようなことはなかった。

## 4 季節毎の粉じんと金属濃度

季節毎の粉じん濃度とICP-MSで測定した各金属濃度の最大値、最小値、平均値を表2、3に示す。粉じん濃度は春が高く、秋、冬、夏は同じレベルであった。同様に春に濃度が最も高くなった金属は、Al、V、Ni、Cdであった。しかし、Alと同様に土壌からの寄与が大きいと考えられるFeは、春よりも冬に高濃度になっており、同じくMnは春が低く、冬や夏に高濃度になる傾向を示した。このことから、Al、Fe、Mnなど主に土壌に由来する金属は、今回工場や自動車といった人為的発生源の影響も受けたために、傾向に差が見られたものと考えられる。

Feと同様に春よりも冬に高濃度になった金属は、Ti、Co、Cuであったが、この3金属は春と冬はほとんど同

レベルであった。また、Mnと同様に春が低く、冬や夏に高濃度となった金属は、ZnとPbであった。

表4にICP-MSで測定した各金属濃度と粉じん濃度の相関係数を示すが、上述したように、FeとCoとCu、MnとZnとPbでそれぞれ有意( $p < 0.01$ )な相関が見られ、同一発生源に由来することが示唆された。FeとCoとCuの発生源としては土壌以外に、鉄鋼関連の工場や自動車部品などが考えられる。またMnとZnとPbの発生源としては土壌以外に、物の燃焼や自動車部品、工場などが考えられる。しかし、現段階では特定することはできなかった。

表2 季節毎の粉じん濃度(単位  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

季節	最大値	最小値	平均値
秋	76	28	39
冬	79	35	52
春	210	33	98
夏	78	19	54

## 5 濃縮係数による発生源の推定

京谷らは、大気浮遊粒子中の元素が土壌以外の人為的発生源の影響をどれだけ受けているかを、次式で示す濃縮係数(EF値)で評価している<sup>3)</sup>。

$$EF = (CA_i / CA_{Al}) / (CC_i / CC_{Al})$$

ここで、CAは大気中の、CCは地殻中の濃度<sup>4)</sup>で、iは各金属、Alは基準となるAlを示す。EFが1であれば土壌起源、1を超えると人為発生源の影響を受けていると考えられ、逆に1より小さいと希釈されていることを示す。

表3にICP-MSで測定した各金属濃度から求めた季節毎のEF値を示す。Tiは唯一希釈されており、V、Mn、Fe、Co、Niは土壌起源の影響が大きいものの、人為的発生源の影響を少し受けていることが示唆された。それ以外の金属、特にZn、Cd、Pbは人為的な発生源の寄与が非常に大きいことがわかった。これらの結果は、大塚らの北海道の落石岬での結果<sup>5)</sup>や崎野らの北九州の住居地区での結果<sup>6)</sup>とおよそ一致していたが、ZnやCuで10倍程度差が見られた。

表3 季節毎の金属濃度及び濃縮係数(EF値)

金属	季節	金属濃度 (ng/m <sup>3</sup> )			濃縮係数		
		最大値	最小値	平均値	最大値	最小値	平均値
Al	秋	530	37	170	—	—	—
	冬	550	130	320	—	—	—
	春	1600	80	520	—	—	—
	夏	470	39	190	—	—	—
Ti	秋	18	1.4	5.2	8.8E-01	3.5E-01	5.6E-01
	冬	27	2.9	14	1.0E+00	4.0E-01	7.7E-01
	春	37	1.0	13	7.4E-01	6.1E-02	4.1E-01
	夏	16	2.9	9.7	3.0E+00	6.2E-01	1.4E+00
V	秋	9.9	0.73	2.6	1.7E+01	5.6E+00	9.3E+00
	冬	11	1.4	4.8	1.9E+01	4.8E+00	1.0E+01
	春	18	2.4	9.7	4.8E+01	4.7E+00	1.9E+01
	夏	12	0.57	7.4	1.3E+02	8.9E+00	4.1E+01
Mn	秋	46	0.51	11	1.1E+01	3.6E-01	4.4E+00
	冬	160	11	53	3.7E+01	6.1E+00	1.4E+01
	春	56	3.8	22	6.8E+00	1.1E+00	3.7E+00
	夏	160	2.3	40	1.9E+02	5.1E+00	3.4E+01
Fe	秋	1400	200	460	9.8E+00	3.1E+00	4.9E+00
	冬	2000	340	1100	8.5E+00	2.7E+00	5.7E+00
	春	1800	220	940	5.5E+00	1.6E+00	3.5E+00
	夏	1500	97	740	3.3E+01	3.3E+00	9.0E+00
Co	秋	0.68	0.13	0.29	2.0E+01	3.3E+00	7.7E+00
	冬	0.81	0.23	0.51	8.2E+00	2.7E+00	5.6E+00
	春	1.1	0.092	0.48	7.3E+00	9.8E-01	3.5E+00
	夏	0.81	0.15	0.40	3.7E+01	3.7E+00	1.2E+01
Ni	秋	12	0.96	3.2	4.0E+01	1.0E+01	2.2E+01
	冬	9.2	2.6	5.1	2.8E+01	8.7E+00	1.9E+01
	春	11	1.4	6.4	5.3E+01	4.8E+00	2.2E+01
	夏	8.9	0.22	4.3	1.3E+02	6.2E+00	4.3E+01
Cu	秋	19	4.3	8.8	2.6E+02	5.3E+01	1.1E+02
	冬	28	5.3	13	1.1E+02	2.7E+01	6.2E+01
	春	26	3.8	12	1.2E+02	1.6E+01	5.3E+01
	夏	19	6.1	9.9	3.8E+02	3.6E+01	1.5E+02
Zn	秋	320	44	100	2.0E+03	4.3E+02	8.4E+02
	冬	2200	89	590	6.7E+03	4.1E+02	2.2E+03
	春	450	71	240	1.0E+03	3.2E+02	6.6E+02
	夏	2200	57	510	3.5E+04	6.5E+02	6.3E+03
Cd	秋	1.5	0.19	0.52	3.8E+03	6.9E+02	1.5E+03
	冬	3.5	0.39	1.1	3.8E+03	4.6E+02	1.6E+03
	春	2.1	0.21	1.2	3.8E+03	2.8E+02	1.5E+03
	夏	3.3	0.15	1.0	1.9E+04	6.6E+02	4.2E+03
W	秋	2.6	0.56	1.3	1.1E+03	1.4E+02	6.3E+02
	冬	1.6	0.29	0.79	3.0E+02	5.4E+01	1.5E+02
	春	1.5	0.33	0.81	3.6E+02	2.1E+01	1.4E+02
	夏	0.77	0.29	0.54	5.8E+02	6.6E+01	2.6E+02
Pb	秋	37	5.1	13	1.5E+03	2.5E+02	6.0E+02
	冬	280	11	61	4.6E+03	2.9E+02	1.1E+03
	春	81	5.3	36	1.3E+03	1.1E+02	5.3E+02
	夏	190	9.3	48	1.7E+04	3.8E+02	3.3E+03

表4 金属と粉じんの相関係数

	Al	Ti	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	W	Pb	粉じん
Al	1.00												
Ti	0.86**	1.00											
V	0.50**	0.54**	1.00										
Mn	0.25	0.52**	0.32	1.00									
Fe	0.69**	0.81**	0.48**	0.76**	1.00								
Co	0.68**	0.85**	0.55**	0.72**	0.92**	1.00							
Ni	0.52**	0.66**	0.79**	0.53**	0.72**	0.80**	1.00						
Cu	0.52**	0.73**	0.59**	0.77**	0.86**	0.92**	0.82**	1.00					
Zn	0.10	0.32	0.25	0.96**	0.62**	0.55**	0.39*	0.64**	1.00				
Cd	0.27	0.47**	0.56**	0.84**	0.65**	0.67**	0.69**	0.80**	0.80**	1.00			
W	0.01	0.07	0.05	0.10	0.08	0.13	0.16	0.28	0.08	0.25	1.00		
Pb	0.17	0.41*	0.38*	0.94**	0.65**	0.62**	0.48**	0.77**	0.95**	0.89**	0.19	1.00	
粉じん	0.72**	0.63**	0.54**	0.29	0.65**	0.66**	0.55**	0.60**	0.17	0.43**	0.11	0.31	1.00

\*\* p<0.01 \* p<0.05

#### 6 過去の国設宇部大気汚染測定所の分析結果との比較

宇部市に平成15年3月まで設置されていた国設宇部大気汚染測定所では、1968年度から1995年度まで毎月1回(1日採取)、浮遊粉じん中の金属分析(HV採取/塩酸分解/ICP-AES分析)が行われていた<sup>7)</sup>。そこで、対象とする12金属中Al, Ti, Wを除く9金属について、今回のICP-AESの結果(Co, CdはICP-MSの結果)と年平均値で比較してみると、2002~2003年はほとんどの金属で濃度が減少あるいは横ばいであった。しかしZnは、濃度が一定の範囲で推移するようになった。1975年~1995年の平均値170ng/m<sup>3</sup>と比較して、2002~2003年は240ng/m<sup>3</sup>と少し増加しており、自動車タイヤの摩耗や石油やガソリンの燃焼など、人為的発生源からの大気放出量が増加したためではないかと考えられる。

また、1995年度の各月の値と今回の季節毎の平均値を比較すると、Znの冬(50→500ng/m<sup>3</sup>)、春(90→200ng/m<sup>3</sup>)、夏(140→460ng/m<sup>3</sup>)のように、2002~2003年にかかなり濃度が増加した金属があった。特に冬には、V, Mn, Fe, Cu, Zn, Pbが、春にはV, Mn, Fe, Zn, Pbが1995年度より増加していた。1995年度の各月1日の測定値よりも2週間の平均値をとっている今回の測定値の方が、より実際の汚染状況を表していると考えられ、宇部市の大気中の金属による汚染は、1995年度までの結果よりも高いレベルにあると推察できる。

#### まとめ

化学工業を中心とする工業地域である宇部市において、大気粉じん中の12種類の金属測定を行ったところ、以下のような金属汚染の特徴が見られた。

- 1 W系の風のときは金属濃度が高くなるが、E系の風のときは金属濃度が高くなる時と低くなる時が見られた。また、平均風速が3.0m/s以上のときに金属濃度が高くなる傾向が見られた。
- 2 季節毎に見ると、冬~春に金属濃度が高くなるものが多かった。
- 3 主に土壌由来とされるAl, Fe, Mnは、今回の結果では濃度推移の傾向が異なり、人為的発生源の影響も受けていることが示唆された。
- 4 各金属間の相関係数を見ると、FeとCoとCu, MnとZnとPbに有意(p<0.01)な相関が見られた。
- 5 濃縮係数(EF値)から発生源を推察すると、V, Mn, Fe, Co, Niは土壌+人為的発生源の影響を受けており、それ以外の金属、主にZn, Cd, Pbは人為的な発生源の寄与が非常に大きいことがわかった。
- 6 過去の宇部市での調査と比較すると、今回の結果ではZn濃度が高くなっていることがわかった。

#### 謝辞

本研究を行うにあたり、試料採取にご協力いただいた、宇部健康福祉センター環境保全課環境指導班の皆さんに感謝いたします。

参考文献

- 1) 環境省  
<http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/index.html>
- 2) 西川雅高ほか：地球環境 7 (2), 181 - 186 (2002)
- 3) 京谷智裕ほか：大気環境学会誌 35 (5), 287 - 300 (2000)
- 4) 国立天文台編：理科年表
- 5) 大塚英幸ほか：北海道環境科学研究センター所報 29, 33 - 38, (2002)
- 6) 崎野始ほか：北九州市環境科学研究所報 29, 53 - 54, (2002)
- 7) 財団法人日本環境衛生センター：平成7年度環境庁委託業務結果報告書