

6. 大気中重金属濃度調査（第4報）

落 井 勅 植 山 洋 一 内 田 利 勝
安 井 新

I. 緒 言

本調査は県下の大気汚染の現状把握とともに、大気汚染を未然に防止する目的で昭和47年度から福井・坂井地域で実施してきた。

本年度においても、この地域において調査を行ったのでその結果を報告する。なお地表からの舞い上がり現象が及ぼす影響についても若干の考察を行ったので報告する。

II. 調査方法

1. 調査地点

調査地点は前年同様、下記の3地点で実施した。なお、地点の配置を図-1に示した。

- (1) 福井市 福井保健所屋上（地上高13.7m）
- (2) 春江町 大石小学校屋上（地上高9.2m）
- (3) 三国町 三国西小学校屋上（地上高13.7m）

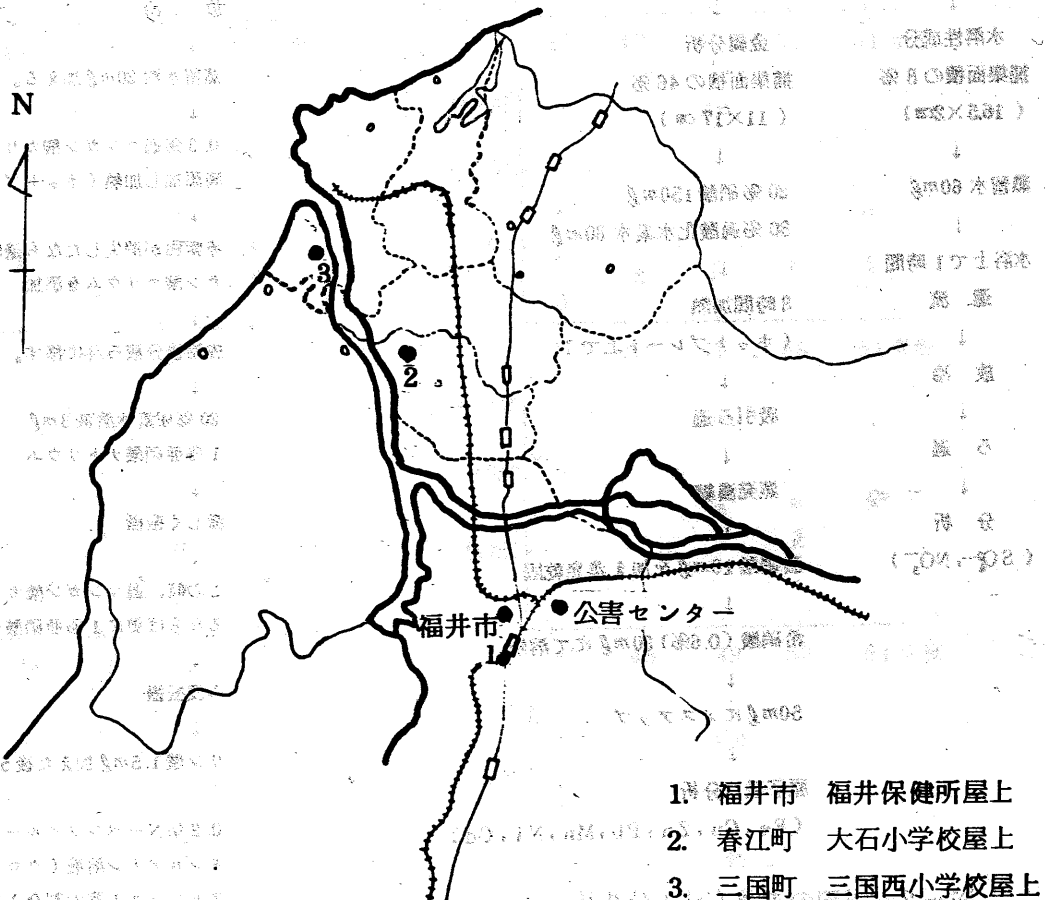


図-1 調査地点

2. 調査期間と試料採取法

昭和51年4月から52年3月まで毎月初旬に、ハイボリウムエアサンプラーを使用し、約24時

間連続吸引を行い浮遊粉じんをガラス繊維ろ紙（GB-100R）上に捕集し、これを分析試料とした。

3. 調査項目と分析方法

(1) 総粉じん量（以後 Total dust と略）

(2) 水溶性成分

1) 硫酸根（以後、 SO_4^{2-} と略）

分析はクロム酸バリウム法¹⁾によった。

2) 硝酸根（以後、 NO_3^- と略）

分析はキシレノール法²⁾によった。

(3) 重金属

重金属として Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, Ni, Cd, V の 8 項目を分析し、試料の調整は図-2の方法によった。

なお、V についてはすでに報告されている方法³⁾によると Fe, SO_4^{2-} 濃度の影響を受けるため、若干の検討を行い図-3の方法で測定した。

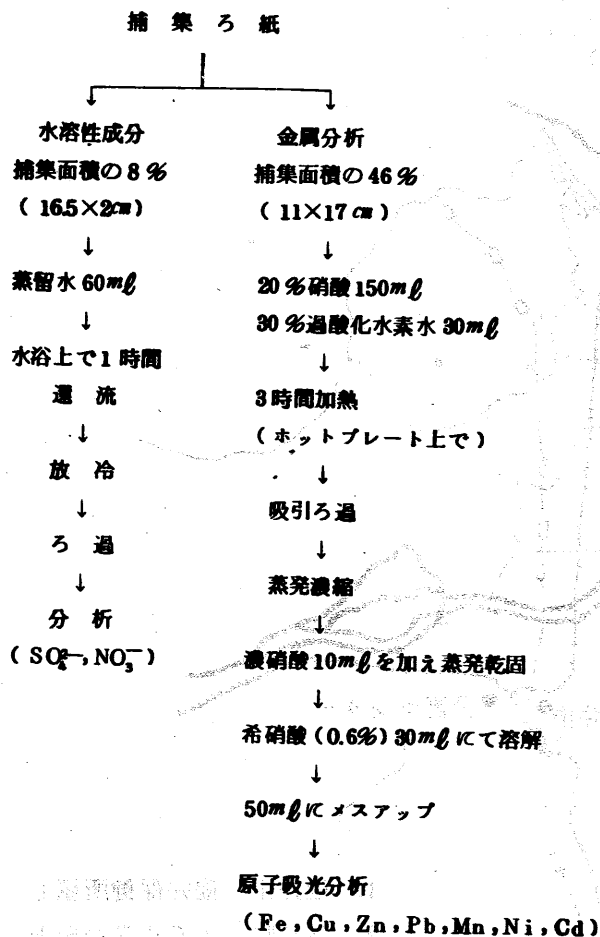


図-2 試料の調整方法と分析法

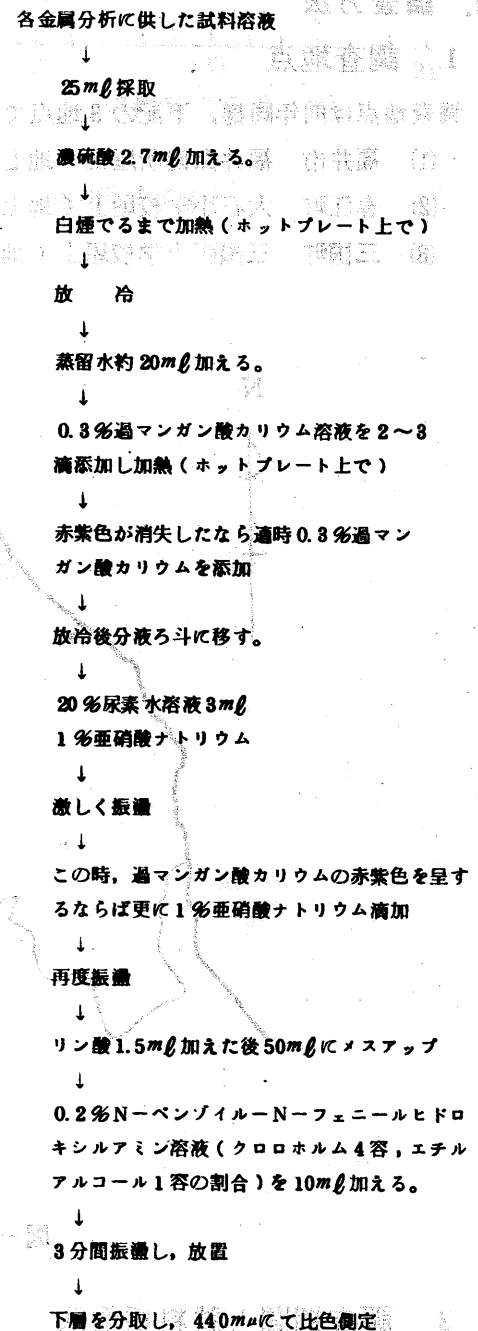


図-3 V の分析方法

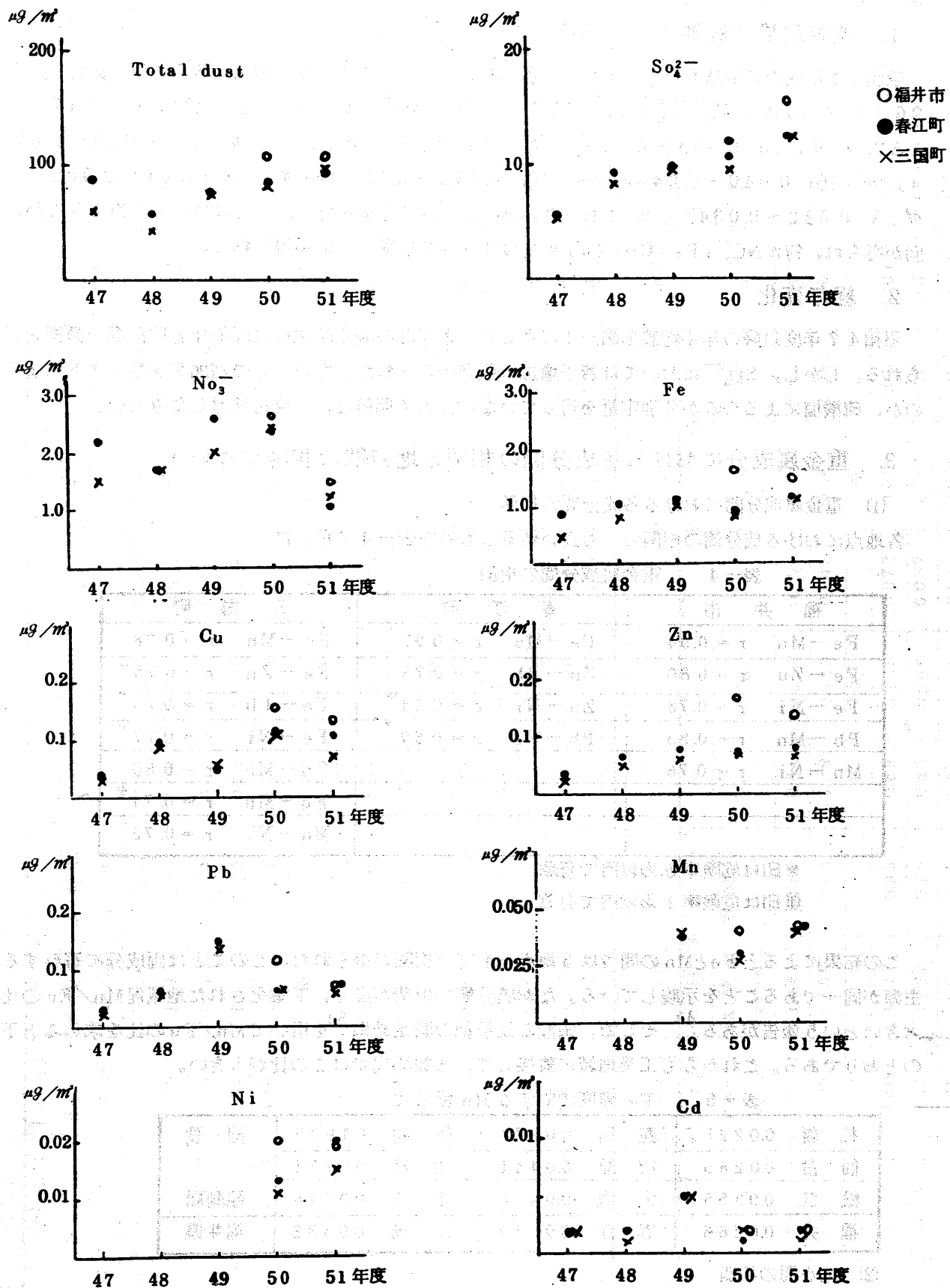


図-4 経年変化

Ⅲ. 結果と考察

1. 調査結果の概要

昭和51年度の測定結果を表-1～3に示した。この結果によると各地点の年平均値は総粉じん量 $96 \sim 108 \mu g/m^3$, SO_4^{2-} $14.45 \sim 15.73 \mu g/m^3$, NO_3^- $1.07 \sim 1.48 \mu g/m^3$, Fe $1.17 \sim 1.52 \mu g/m^3$, Cu $0.069 \sim 0.133 \mu g/m^3$, Zn $0.065 \sim 0.136 \mu g/m^3$, Pb $0.059 \sim 0.074 \mu g/m^3$, Mn $0.040 \sim 0.043 \mu g/m^3$, Ni $0.015 \sim 0.020 \mu g/m^3$, Cd $0.001 \sim 0.002 \mu g/m^3$, V $0.022 \sim 0.034 \mu g/m^3$ であった。地点別みると福井市においては他の2地点よりも高い傾向が得られ、特に NO_3^- , Fe, Cu, Zn, Vでは3～4割程度高い値が得られた。

2. 経年変化

昭和47年度以降の年平均値を図-4に示した。本年度の測定結果はほぼ前年と同程度の濃度と考えられる。しかし、 SO_4^{2-} においては若干増加の傾向がみられた。なお、この増加が硫酸ミストによるものか、硫酸塩によるものか分別定量を行っていないため不明瞭なので今後検討してみたい。

3. 重金属成分における各成分間の相関と地点間の相関について

(1) 重金属成分間における各成分間の相関

各地点における成分間の相関のうち良い結果のものを表-4に示した。

表-4 重金属成分間の相関

福 井 市	春 江 町	三 国 町
Fe-Mn $r = 0.94$	Fe-Mn $r = 0.97$	Fe-Mn $r = 0.98$
Fe-Zn $r = 0.80$	Zn-Pb $r = 0.78$	Fe-Zn $r = 0.75^*$
Fe-Ni $r = 0.78$	Zn-Ni $r = 0.64^*$	Fe-Pb $r = 0.75^*$
Pb-Mn $r = 0.85$	Pb-Ni $r = 0.69^*$	Fe-Ni $r = 0.77^*$
Mn-Ni $r = 0.76$		Zn-Mn $r = 0.80$
		Pb-Mn $r = 0.74^*$
		Mn-Ni $r = 0.75^*$

*印は危険率5%以内で有意

無印は危険率1%以内で有意

この結果によるとFeとMnの間では3地点とも高い相関が得られた。このことは両成分に寄与する発生源が同一であることを示唆している。なお成分間の相関が良く、工業化された地域程Mn/Feの比が大きいという報告がある⁴⁾。そこで、国設の監視網の測定結果⁵⁾を用いてMn/Feの比を求めると下記のとおりである。これからも工業地域に隣接している観測局ではこの比が大きい。

表-5 Fe 濃度に対する Mn 濃度比

札幌 0.0225	鹿島 0.0378	新潟 0.1925	国 設 観測局
仙台 0.0285	市原 0.0441	川崎 0.0771	
松江 0.0355	大阪 0.0466	宇部 0.0548	
福井 0.0266	春江 0.0332	三国 0.0338	福井県

(2) 地点間の相関

各成分毎に各地点間の相関を表-6に示した。(昭和50, 51年度の測定結果による)。

この結果、春江町と三国町の間ではZnを除いて良い結果が得られたことは両地点での重金属濃度に寄与する発生源は同一種のものとして推測される。

表-1 昭和51年ハイボリウムデータ 測定場所：福井市福井保健所

分析項目 年月日	Total dust μg/m ²	水溶性成分		金属成分 (μg/m ²)							
		硫酸根 (μg/m ²)	硝酸根 (μg/m ²)	Fe	Cu	Zn	Pb	Mn	Ni	Cd	V
S51.4.1~4.2	欠	1316	1.88	1.18	0.054	0.095	0.090	0.039	0.016	0.002	0.028
5.6~5.7	115	1372	0.90	2.29	0.108	0.097	0.094	0.057	0.024	0.001	0.027
6.1~6.2	89	1719	2.14	1.14	0.093	0.093	0.078	0.018	0.016	0.001	0.016
7.1~7.2	57	1618	2.59	1.61	0.074	0.106	0.107	0.047	0.018	0.002	0.028
8.2~8.3	109	1474	0.91	0.75	0.148	0.051	0.050	0.010	0.010	0.001	0.017
9.1~9.2	44	2188	2.07	1.92	0.152	0.103	0.058	0.044	0.028	0.001	0.042
10.1~10.2	158	1940	3.40	2.37	0.179	0.217	0.033	0.071	0.018	0.003	0.037
11.1~11.2	97	1654	1.00	0.81	0.061	0.091	0.036	0.026	0.017	0.003	0.023
12.1~12.2	105	622	0.16	0.92	0.121	0.131	0.097	0.050	0.019	0.001	0.037
S52.1.10~1.11	98	1925	0.26	0.61	0.298	0.120	0.121	0.024	0.022	0.001	0.054
2.1~2.2	45	1497	ND	0.16	0.210	0.145	0.051	0.014	0.009	ND	0.019
3.1~3.2	275	1549	2.46	4.42	0.102	0.384	0.042	0.114	0.032	0.002	0.077
平均値	108	1573	1.48	1.52	0.133	0.136	0.071	0.043	0.019	0.002	0.034
最大値	275	2188	3.40	4.42	0.298	0.384	0.121	0.114	0.032	0.003	0.077
最小値	44	622	ND	0.16	0.054	0.051	0.033	0.010	0.009	ND	0.016

表-2 昭和51年ハイボリウムデータ 測定場所：春江町大石小学校

分析項目 年月日	Total dust μg/m ³	水溶性成分		金属成分 (μg/m ³)							
		硫酸根 (μg/m ³)	硝酸根 (μg/m ³)	Fe	Cu	Zn	Pb	Mn	Ni	Cd	V
S51. 4. 1 ~ 4. 2	39	1441	1.69	0.84	0.117	0.050	0.062	0.033	0.014	0.002	0.013
5. 6 ~ 5. 7	93	1258	0.83	1.29	0.055	0.048	0.066	0.041	0.015	0.001	0.012
6. 1 ~ 6. 2	80	1477	0.95	0.88	0.158	0.072	0.086	0.037	0.018	0.001	0.015
7. 1 ~ 7. 2	41	1222	0.75	0.49	0.095	0.037	0.045	0.008	0.015	0.002	0.010
8. 2 ~ 8. 3	97	995	1.21	0.93	0.085	0.044	0.030	0.028	0.020	0.001	0.023
9. 1 ~ 9. 2											

10. 1~10. 2	167	17.27	0.31	1.39	0.132	0.096	0.033	0.072	0.016	0.002	0.018
11. 1~11. 2	103	12.91	2.07	200	0.103	0.116	0.052	0.033	0.020	0.002	0.023
12. 1~12. 2	99	14.39	0.02	0.88	0.089	0.053	0.076	0.041	0.023	0.001	0.038
S52. 1.10~1.11	36	19.00	ND	0.43	0.172	0.054	0.061	0.032	0.025	0.001	0.031
2. 1~2. 2	33	15.57	ND	0.31	0.107	0.173	0.163	0.026	0.027	0.003	0.014
3. 1~3. 2	232	19.27	3.91	382	0.062	0.161	0.142	0.116	0.027	0.002	0.068
平 均 値	93	14.76	1.07	1.21	0.107	0.082	0.074	0.042	0.020	0.002	0.024
最 大 値	232	19.27	3.91	382	0.172	0.173	0.163	0.116	0.027	0.003	0.068
最 小 値	33	9.95	ND	0.31	0.055	0.037	0.030	0.008	0.014	0.001	0.010

測定場所：三国町三国西小学校

表-3 昭和51年ハイボリウムデータ

分析項目 年月日		Total dust μg/m ³	水 溶 性 成 分		金 属 成 分 (μg/m ³)							
			硫酸根 (μg/m ³)	硝酸根 (μg/m ³)	Fe	Cu	Zn	Pb	Mn	Ni	Cd	V
S51. 4. 1～4. 2		43	11.78	2.02	0.82	0.086	0.106	0.060	0.032	0.012	0.001	0.007
5. 6～5. 7		109	10.42	0.87	1.98	0.032	0.034	0.046	0.055	0.012	0.001	0.011
6. 1～6. 2		64	10.59	1.49	1.09	0.089	0.062	0.115	0.030	0.010	0.002	0.004
7. 1～7. 2		105	10.26	1.00	0.91	欠	0.081	測	0.036	0.013	0.002	0.004
8. 2～8. 3		108	13.40	3.00	3.84	欠	0.31	測	0.041	0.013	0.003	0.004
9. 1～9. 2		71	11.02	0.86	0.82	0.100	0.030	0.016	0.022	0.014	0.001	0.040
10. 1～10. 2		116	13.53	2.63	0.94	0.090	0.060	0.039	0.048	0.012	0.002	0.013
11. 1～11. 2		70	13.79	0.65	0.61	0.047	0.075	0.035	0.016	0.019	0.001	0.019
12. 1～12. 2		165	16.76	0.20	0.70	0.066	0.059	0.068	0.029	0.016	0.001	0.040
52. 1.10～1.11		151	21.60	0.14	0.32	0.086	0.052	0.043	0.023	0.017	0.001	0.020
2. 1～2. 2		35	13.66	ND	0.11	0.017	ND	0.022	0.005	0.007	ND	0.005
3. 1～3. 2		232	21.30	3.76	4.32	0.076	0.169	0.144	0.143	0.030	0.003	0.063
平 均 値		96	14.45	1.26	1.17	0.069	0.065	0.059	0.040	0.015	0.001	0.022
最 大 値		232	21.60	3.76	4.32	0.100	0.169	0.144	0.143	0.030	0.003	0.063
最 小 値		35	10.42	ND	0.11	0.017	ND	0.016	0.005	0.007	ND	0.004

表-6 測定地点間の相関

(相関係数)

地点間 成分	福井市-春江町	福井市-三国町	春江町-三国町
Total dust	0.77 [*]	0.69 [*]	0.80 [*]
SO ₄ ²⁻	0.24	0.15	0.88 [*]
NO ₃ ⁻	0.60 [*]	0.88 [*]	0.76 [*]
Fe	0.83 [*]	0.83 [*]	0.89 [*]
Cu	0.20	0.21	0.59 ^{**}
Zn	0.47 ^{**}	0.52 ^{**}	0.22
Pb	0.31	0.27	0.65 [*]
Mn	0.90 [*]	0.78 [*]	0.94 [*]
Ni	0.33	0.68 [*]	0.66 [*]

n = 19~21 ** 危険率5%以内で有意

* 危険率1%以内で有意

データは昭和50年, 51年度の測定結果を使用した。

4. 地表からの舞い上りによる浮遊粉じん中の金属濃度について

大気中に存在している汚染物質には自然から発生するもの(自然発生源)と工場, 自動車等から発生するもの(人為発生源)がある。これを粉じんに関して表わすと次のようになる。

浮遊粉じん濃度 = 自然発生源 + 人為発生源

自然発生源には①生物活動によるもの ②風じん, 海塩粒子等によるものがある。

ここで昭和51年度, 全国公害研協議会が実施した山岳, 森林, 原野における重金属濃度は次表の結果が得られている。⁶⁾

表-7 山岳, 森林, 原野における大気汚染

のバックグラウンド調査結果

奥志賀高原(長野県) (μg/m³)

Fe 0.42	Cu 0.038	Zn 0.05
Pb 0.04	Mn 0.018	Ni 0.006
Cd 0.0008	V < 0.01	

この調査結果を環境の異なる当県に適用することには多少の問題があるがおおよその目安を概算すると本県において自然発生が占める割合は約1/4である。しかし, 平地においては山岳, 森林以上に乾燥状態にあるため地表からの舞い上りによる影響

が大きいと思われる。このため今年度はこの影響を検討する目的で測定地点付近の堆積物と地表からの発じんのない積雪間の粉じん濃度を調査した。なお, 地表の土壌採取方法であるが, 発じんしやすい土壌を採取することは非常に困難であるため粉じんの測定地点付近に堆積している砂状の堆積物を採取し, 分粒操作を行い,⁷⁾ 10μm以上(密度2.0以上)のものを地表からの舞い上り成分として分析に供した。

地表からの舞い上りの影響評価方法は次の式によった。

冬期以外の粉じん中の重金属濃度(X) = 地表からの舞い上りによる重金属濃度(Y) × A + 冬期の粉じん中の重金属濃度(Z) × B ①

A + B = 1.00 ②

A, B; それぞれの寄与率

①, ②より地表からの寄与率; $A = \frac{X-Z}{Y-Z}$

そして, Feを指標として, 右辺をそれぞれのFeの濃度で割ると

$$\text{地表からの寄与率； A} = \frac{\text{各重金属濃度（冬期以外）}}{\text{Feの濃度（冬期以外）}} - \frac{\text{各重金属濃度（冬期）}}{\text{Feの濃度（冬期）}}$$

$$= \frac{\text{地表成分中の各金属濃度}}{\text{地表成分中の Fe の濃度}} - \frac{\text{各重金属濃度（冬期）}}{\text{Fe の濃度（冬期）}}$$

ここで粉じん中の各重金属濃度は測定結果から求められるので地表成分を測定すれば A, B の値が得られる。なお粉じん中の重金属濃度は昭和 50, 51 年度の測定結果を用い、冬期とは降積雪を考慮 12 月から 3 月までとした。結果を表-8 に示した。この結果では地表からの寄与率 A の値がかなり低く負（表中の -）成分もみられた。これは冬期のデータが数少いので、この値に左右されているものと考えられる。そこで公害センター屋上にて、積雪時である昭和 52 年 1 月に大気を採取した結果を用

表-8 粉じん中重金属濃度と屋上堆積物濃度

		Fe	Cu	Zn	Pb	Mn	Ni	Cd
福井市	(X)	1.75 (X _{Fe})	0.125 (0.0714)	0.157 (0.0897)	0.060 (0.0491)	0.047 (0.0269)	0.020 (0.0114)	0.002 (0.0011)
	(Y)	0.95 (Y _{Fe})	0.158 (0.1663)	0.113 (0.1189)	0.105 (0.1105)	0.024 (0.0253)	0.019 (0.0200)	0.002 (0.0021)
	(Z)	17,186 (Z _{Fe})	119 (0.0069)	381 (0.0222)	101 (0.0059)	267 (0.0155)	59 (0.0034)	0.4 (0.0024)
	A/B		0.60 0.40	0.21 0.79	0.59 0.41	— —	0.52 0.48	— —
春江町	(X)	1.24 (X _{Fe})	0.121 (0.0976)	0.082 (0.0661)	0.062 (0.0484)	0.041 (0.0331)	0.015 (0.0121)	0.002 (0.0016)
	(Y)	0.67 (Y _{Fe})	0.085 (0.1269)	0.077 (0.1149)	0.092 (0.1373)	0.025 (0.0373)	0.021 (0.0313)	0.002 (0.0030)
	(Z)	22,055 (Z _{Fe})	94 (0.0043)	403 (0.0183)	117 (0.0053)	404 (0.0183)	25 (0.0012)	1.9 (0.0001)
	A/B		0.24 0.76	0.51 0.49	0.67 0.33	0.22 0.78	0.64 0.36	0.47 0.53
三国町	(X)	1.17 (X _{Fe})	0.125 (0.0906)	0.078 (0.0667)	0.060 (0.0513)	0.040 (0.0342)	0.013 (0.0111)	0.001 (0.0009)
	(Y)	0.56 (Y _{Fe})	0.053 (0.0946)	0.037 (0.0661)	0.066 (0.1179)	0.018 (0.0321)	0.012 (0.0214)	0.002 (0.0036)
	(Z)	22,403 (Z _{Fe})	78 (0.0035)	381 (0.0170)	56 (0.0025)	493 (0.0020)	30 (0.0014)	1.1 (0.0001)
	A/B		0.04 0.96	— —	0.58 0.62	— —	0.52 0.48	0.77 0.23

(X) 冬期以外の粉じん中重金属濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、(Y) 冬期の粉じん中重金属濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

(Z) 屋上堆積物中の重金属濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)

表中 () 内の値は、それぞれの金属の Fe に対する比率

$$\text{A} = \frac{\text{地表からの舞い上がり起因する重金属濃度の寄与率}}{\text{人為的発生源起因する重金属濃度の寄与率}}$$

$$= \frac{(X_{\text{Fe}}) - (Y_{\text{Fe}})}{(Z_{\text{Fe}}) - (Y_{\text{Fe}})}$$

表-9 粉じん中重金属濃度と屋上堆積物濃度

		Fe	Cu	Zn	Pb	Mn	Ni	Cd
福井市	(X)	1.75 (X _{Fe})	0.125 (0.0714)	0.157 (0.0897)	0.067 (0.0491)	0.047 (0.0269)	0.047 (0.0114)	0.002 (0.0011)
	(Y)	0.18 (Y _{Fe})	0.042 (0.2333)	0.062 (0.3333)	0.035 (0.1944)	0.011 (0.0611)	0.006 (0.0333)	ND (0.0000)
	(Z)	17,186 (Z _{Fe})	119 (0.0069)	381 (0.0222)	101 (0.0059)	267 (0.0155)	59 (0.0034)	0.4 (0.0024)
	A/B		0.72 0.28	0.78 0.22	0.77 0.23	0.56 0.44	0.73 0.27	— —
春江町	(X)	1.24 (X _{Fe})	0.121 (0.0976)	0.082 (0.0661)	0.060 (0.0484)	0.041 (0.0331)	0.015 (0.0121)	0.002 (0.0016)
	(Y)	0.18 (Y _{Fe})	0.042 (0.2333)	0.060 (0.3333)	0.035 (0.1944)	0.011 (0.0611)	0.006 (0.0333)	ND (0.0000)
	(Z)	22,055 (Z _{Fe})	94 (0.0043)	403 (0.0183)	117 (0.0053)	404 (0.0183)	25 (0.0012)	1.9 (0.0001)
	A/B		0.59 0.41	0.85 0.15	0.77 0.23	0.65 0.35	0.66 0.34	— —
三国町	(X)	1.17 (X _{Fe})	0.125 (0.0906)	0.078 (0.0667)	0.060 (0.0513)	0.040 (0.0342)	0.013 (0.0111)	0.001 (0.0009)
	(Y)	0.18 (Y _{Fe})	0.042 (0.2333)	0.060 (0.3333)	0.035 (0.1944)	0.011 (0.0611)	0.006 (0.0333)	ND (0.0000)
	(Z)	22,403 (Z _{Fe})	78 (0.0035)	381 (0.0170)	56 (0.0025)	493 (0.0220)	30 (0.0014)	1.1 (0.0001)
	A/B		0.62 0.38	0.84 0.16	0.75 0.25	0.69 0.31	0.70 0.30	— —

いて冬期のデータとして、同様に算出したのが表-9である。この結果によると全般的に地表からの発じんによる寄与率 A がかなり大きく、約 6～8 割程度になる。

また、Ti を指標として地殻成分の含有率に対比させ、地表からの舞い上り濃度を求めた神奈川県⁸⁾の報告によると Fe, Mn で 3～4 割, V, Cr で 1～2 割程度を占め、Pb, Ni はほとんど人為発生源によると述べている。また夏期よりも冬期において地表からの発じんが多いという結果であった。神奈川県は東京湾の沿岸に面し、工業地帯があるために地表からの舞い上りによる寄与率が相対的に小さいと考えられる。

以上、積雪の冬期の測定値と Fe を指標とした地表からの舞い上りによる影響を検討した結果粉じん中の重金属濃度として約 6～8 割程度と推定された。なおこの方法は Fe を指標としたため Fe 自体の濃度変動が測定値に影響を与えるが、およそその地表からの舞い上りを推定するに有用なものと考えられる。

Ⅳ. ま と め

今回の調査結果によると県内の大気中の重金属濃度は

1) 年平均値で、総粉じん量、96～108 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、硫酸根、14.45～15.73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、硝酸根、1.07～1.48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、Fe、1.17～1.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、Cu、0.069～0.133 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、Zn、0.065～0.136

$\mu\text{g}/\text{m}^3$, Pb . 0.059~0.074 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Mn . 0.040~0.043 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ni . 0.015~0.020 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Cd . 0.001~0.002 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, V . 0.022~0.034 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

2) 年平均値では春江町, 三国町よりも福井市での値が全般的に高い傾向であった。

3) 本年度の平均濃度はほぼ昨年度と同程度であった。

4) 本県において, 地表からの舞い上りによる大気中の重金属濃度におよぼす影響は金属濃度の約6~8割程度と推定された。

本県における大気中の重金属濃度は他県の報告例と比較すると低いレベルにあり, その濃度変動が自然発生源によるものか人為発生源によるものか今後の課題としていきたい。

参 考 文 献

- 1) 雨水の分析 角皆静男 P95 講談社
- 2) 大気汚染測定法の実践 寺部本次 P48 技報堂
- 3) バナジウム分析法 富岡秀夫 分析化学 12, 271(1963)
- 4) 神奈川県大気汚染調査研究報告第17報 P31 神奈川県
- 5) 昭和49年度国設大気汚染測定網測定結果 環境庁大気保全局 大気規制課
- 6) 環境における大気汚染物質の分布量に関する研究 I
(山岳, 森林, 原野における大気汚染のバックグラウンド調査) 全国公害研協議会
- 7) 改訂新版 実験農芸化学 東京農芸化学教室 P65~P69 朝倉書店
- 8) 村松富美雄他 大気汚染研究 9, 2, 376(1974)