

[資 料]

兵庫県における春季の大気粉じん中金属成分の経日変化

藤原 拓洋¹ 平木 隆年¹¹ 兵庫県環境研究センター 大気環境科 (〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27)

Daily Change of Metal Concentrations in Airborne Particulates in Spring in Hyogo Prefecture

Takuhiro FUJIWARA¹, Takatoshi HIRAKI¹¹ Atmospheric Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,
3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

大陸から大気粉じんが飛来しやすい春季において、TSP、粗大粒子、微小粒子を捕集し、金属成分定量分析および相関分析、後方流跡線解析を行った。最高重量濃度、2番目に高濃度のTSPが観測された調査日について金属成分濃度、後方流跡線を解析した結果、最高重量濃度のTSPが観測された調査日(3月11~12日)にはTSP中のCr, Zn, As, Sr, Pbも最高濃度となった。一方、2番目に高濃度のTSPが観測された調査日(3月17~18日)にはMg, Al, Mn, Feが最高濃度となった。また、3月11~12日には微小粒子の重量濃度が最高となり、3月17~18日には粗大粒子の重量濃度が最高になった。この2回の調査日について後方流跡線解析を行った結果、3月11~12日の後方流跡線は北京、天津等の上空を通過していたのに対し、3月17~18日の後方流跡線は中国の大都市部を通過していなかった。このことから、大気粉じんの飛来経路と金属成分濃度との関係が示唆された。

はじめに

近年における、砂漠化の進行などの自然環境の変化、経済成長に伴う都市化や工業化などによって、北京をはじめとする東アジアの各地で、世界各国の主要都市と比較して高濃度の大気粉じんが発生していることが報告されている¹⁾。また、北京では2001年から2005年にかけて大気粉じん中のカドミウム、ヒ素、鉛などの重金属類の濃度が増加しており、大気中における重金属汚染の深刻化が懸念されている²⁾。大陸で発生する粉じんは、偏西風により日本周辺まで移流されることが懸念されることから、粉じんの化学成分の把握や飛来過程の解明などが重要となっている。

本報で、気象条件により大陸から大気粉じんが飛来しやすくなる春季において、大気粉じんの日採取を行い、粉じんに含まれる成分の化学分析と飛来過程の解析を行った結果について報告する。

方 法

1. 調査地点及び期間

本調査は、2008年3月3日から4月6日にかけて、兵庫県環境研究センター(旧兵庫県立健康環境科学研究センター、神戸市須磨区、北緯34度38分57.232秒、東経135度7分55.243秒)屋上にハイボリュームエアサンプラーおよびローボリュームエアサンプラーを設置して行った。

2. 捕集方法

2.1 TSPの捕集

TSP(Total Suspended Particular)の日採取を行った。TSPは、ハイボリュームエアサンプラー(紀本電子工業社製 MODEL-120B)を用いて、流量1000L/minで24時間(午前10時~翌日の午前10時)、石英繊維ろ紙(Paliflex社製 2500QAT-UP)

上に捕集した TSP を捕集する前後の石英繊維ろ紙は、気温 20℃、湿度 50% のデシケーター内に 24 時間以上静置した後、電子天びん (METTLER TOLEDO 社製 AE240) を用いて重量を測定し、重量濃度法によって大気中 TSP 重量濃度を求めた。

2.2 粒径別の分級捕集

インパクターを装着したローボリュームエアサンプラー (新宅機械製作所製 S2 型) を用いた 2 段ろ紙法によって、粒径 2.5 μm 超、2.5 μm 以下に分級した粒子を流量 20L/min で捕集した。なお、本報では便宜上粒径 2.5 μm 超の粒子を粗大粒子 (Coarse particle)、2.5 μm 以下の粒子を微小粒子 (Fine particle) とする。

捕集は石英繊維ろ紙を直径 47mm にくりぬいた円形ろ紙を用い、TSP の捕集と並行して行った。捕集後のろ紙は、TSP を捕集したろ紙と同様の方法で秤量し、各粒径別粒子の大気中重量濃度を求めた。

3. 前処理

金属分析に供するろ紙は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル³⁾にしたがって前処理を行った。その方法を以下に示す。

TSP を捕集したろ紙から必要量 (49.28cm²) を分取した。分取したろ紙はテフロン製圧力容器に入れ、硝酸 (有害金属測定用) 10ml、過酸化水素 (原子吸光分析用) 1ml、ふっ化水素酸 (試薬特級) 2ml を加えた後、マイクロウェーブ分解装置 (CEM 社製 MDS2000) を用いて分解した。分解試料をホットプレート上で乾固後、硝酸 (2+98) に溶解させ、孔径 0.45 μm のディスクポータブルフィルターでろ過し、硝酸 (2+98) で 10ml にメスアップしたものを金属分析用試料溶液とした。

分級捕集を行ったろ紙については、半分の面積を切り取り、TSP を捕集したろ紙と同様の方法で処理し、金属分析用試料溶液とした。

4. 化学成分分析

TSP 試料については Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, As, Sr, Pb、粒径別に分級捕集した試料については Mg, Al, Mn, Fe, As, Pb の濃度を定量分析した。定量分析には誘導結合プラズマ質量分析装置 (Thermo Fisher Scientific 社製 X Series 2 ICP-MS) を用いた。

5. 後方流跡線解析

国立環境研究所地球環境研究センターが公開している後方流跡線解析ツール METEX を用いて、調査日の後方流跡線解析を行った。解析は高度

1000メートル、調査開始時間から 4 時間ごとを起点とし、72 時間さかのぼって行った。

結果

1. TSP 重量濃度

TSP 重量濃度の経日変化を Fig. 1 に示す。TSP の平均重量濃度は 47.7 μg/m³、最高濃度は 130.4 μg/m³、(3 月 11 ~ 12 日) であった。

粒径別粒子の重量濃度の経日変化を Fig. 2 に示す。粗大粒子の平均重量濃度は 16.8 μg/m³、最高重量濃度は 44.1 μg/m³ (3 月 17 ~ 18 日) であった。微小粒子の平均重量濃度は 26.0 μg/m³、最高重量濃度は 72.1 μg/m³ (3 月 11 ~ 12 日) であった。

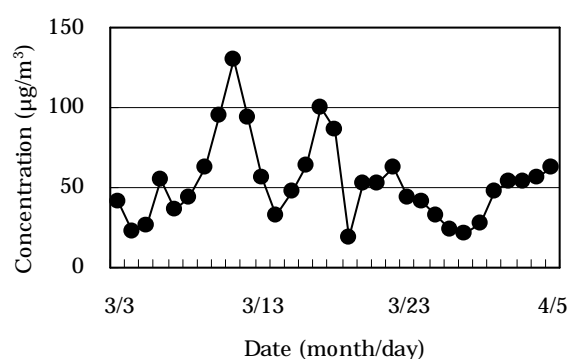


Fig.1 Daily change of TSP concentration (μg/m³).

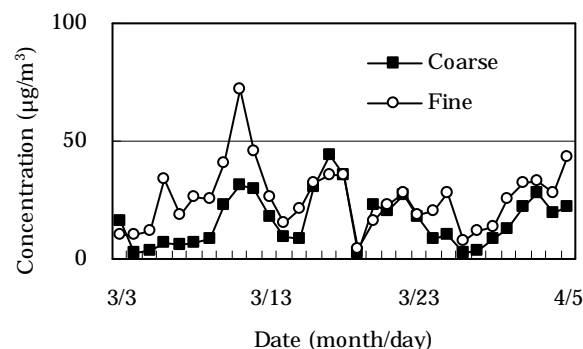


Fig.2 Daily change of coarse and fine particles concentration (μg/m³).

2. 金属成分濃度

2.1 TSP 中の金属成分濃度

TSP 中の金属成分濃度の経日変化を Fig.3(a) ~ (c) に示す。なお、濃度が検出限界未満の場合、検出限界の 1/2 の値を用いた。各金属成分の平均濃度は、Mg:383.5 ng/m³、Al:1137.2 ng/m³、

Cr:6.1 ng/m³, Mn:50.0 ng/m³, Fe:1593.3 ng/m³, Ni:7.0 ng/m³, Zn:156.6 ng/m³, As:4.5 ng/m³, Sr:17.0 ng/m³, Pb24.7 ng/m³であった。Mg,Al,Mn,Feは3月17~18日, Cr,Zn,As,Sr,Pbは3月11~12日, Niは4月4~5日に最高濃度を示した。

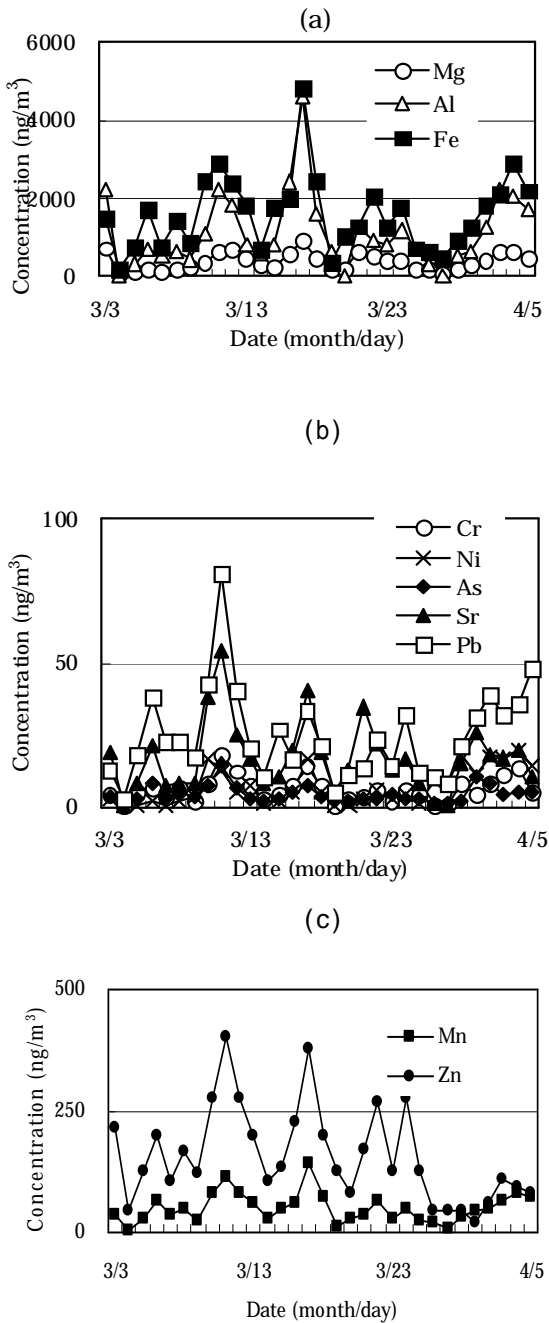


Fig.3 (a) ~ (c) Daily change of metals concentrations in TSP (ng/m³).

2.2 粒径別粒子中の金属成分濃度

粗大粒子中の金属成分濃度の経日変化をFig.4 (a) ~ (c) に示す。粗大粒子中の各金属成分の平均濃度は、Mg:196.8 ng/m³,Al:472.6ng/m³,Mn:

13.5ng/m²,Fe:733.7ng/m³,As:1.0ng/m³,Pb:5.2ng/m³であった。Mg,Al,Mn,Feは3月17~18日, Pbは3月11~12日, Asは3月3~4日に最高濃度を示した。

微小粒子中の金属成分濃度の経日変化をFig.5 (a) ~ (c) に示す。微小粒子中の各金属成分の平均濃度は、Mg:67.1ng/m³,Al:338.7ng/m³,Mn:16.0 ng/m³,Fe:433.2ng/m³,As:2.2ng/m³,Pb:18.3ng/m³であった。Mgは3月3~4日, Al,Feは3月17~18日, Mn,As,Pbは3月11~12日に最高濃度を示した。

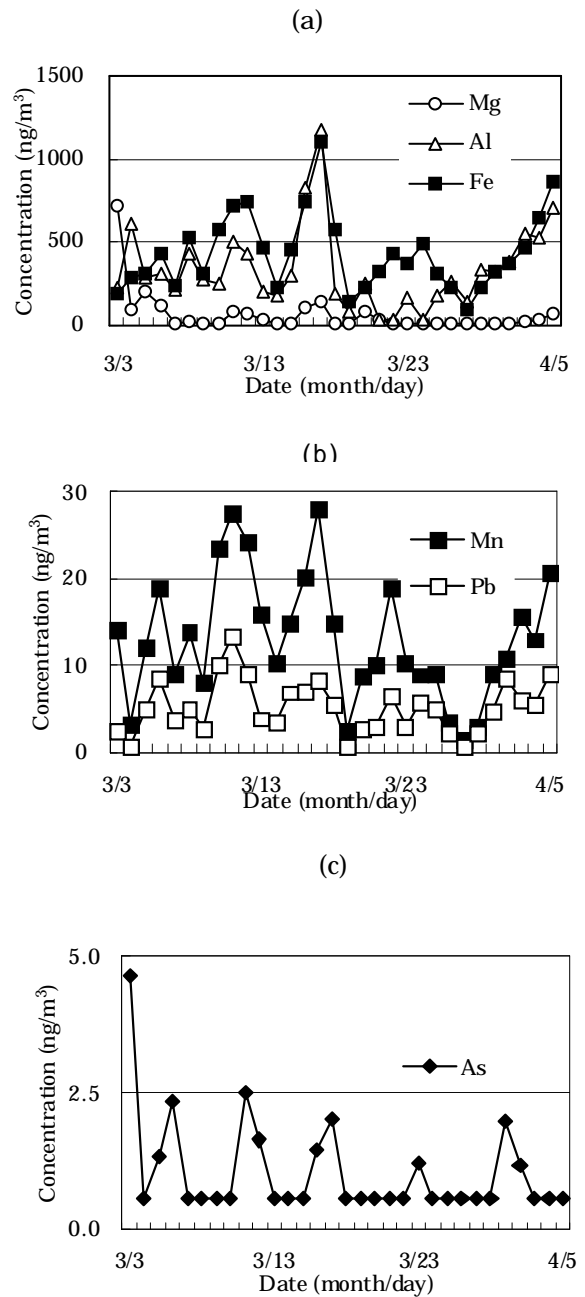


Fig.4 (a) ~ (c) Daily change of metal concentrations in coarse particles(ng/m³).

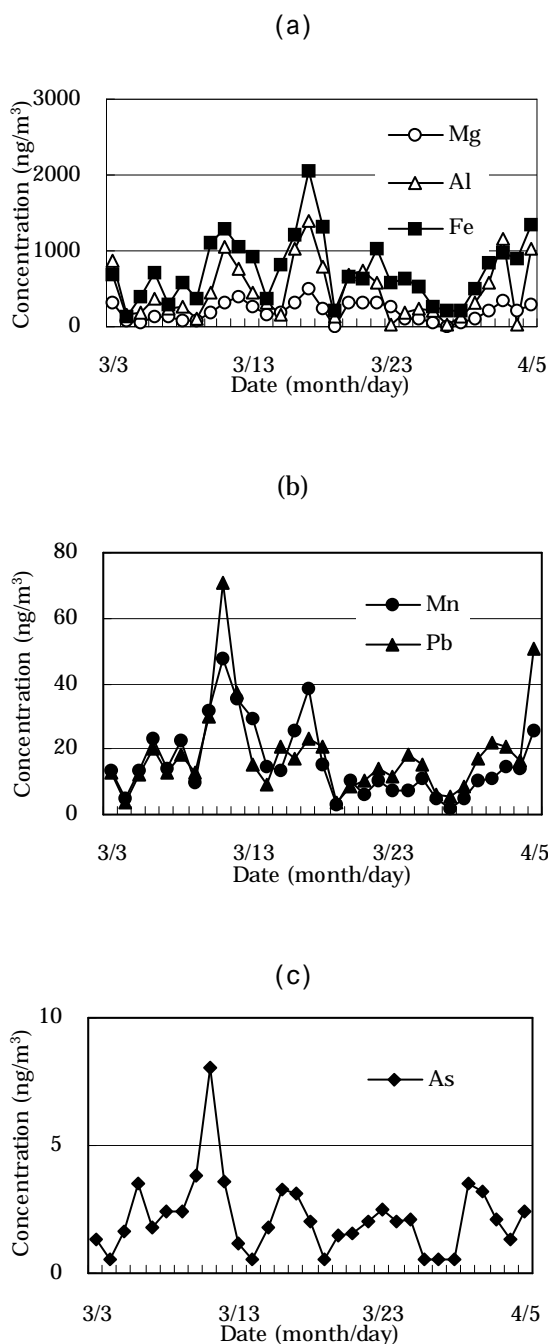


Fig.5 (a) ~ (c) Daily change of metal concentrations in fine particles (ng/m³).

3. 粒径別粒子重量濃度及び各金属成分濃度間の相関分析

粒径別に分級捕集した試料について、粗大粒子の重量濃度及び各成分濃度間の相関係数をTable 1, 微小粒子の重量濃度及び各金属成分濃度間の相関係数をTable 2 に示す。粗大粒子と 0.8

以上の高い相関を示したのは、Mg, Al, Feであった。各金属成分間については、MgとAlの間, FeとMg, Mnの間, MnとPbの間で高い相関が認められた。また、微小粒子と高い相関を示したのは、Mn, As, Pbであった。各金属成分間については、PbとMn, Asの間で高い相関が認められた。

Table 1 Correlation coefficients between metal components concentration in coarse particles. (N=31)

	Coarse	Mg	Al	Mn	Fe	As	Pb
Coarse	1	0.89	0.85	0.77	0.92	0.25	0.60
Mg		1	0.83	0.74	0.81	0.36	0.48
Al			1	0.70	0.79	0.44	0.51
Mn				1	0.88	0.41	0.86
Fe					1	0.28	0.73
As						1	0.29
Pb							1

Table 2 Correlation coefficients between metal components concentration in fine particles. (N=31)

	Fine	Mg	Al	Mn	Fe	As	Pb
Fine	1	-0.14	0.36	0.82	0.72	0.90	0.93
Mg		1	0.13	0.11	-0.04	-0.02	0.00
Al			1	0.54	0.71	0.33	0.29
Mn				1	0.79	0.75	0.82
Fe					1	0.60	0.62
As						1	0.92
Pb							1

4. 後方流跡線解析

調査期間中に観測されたTSP重量濃度の2回のピークにあたる3月11~12日, 3月17~18日の後方流跡線解析を行った結果をFig.6 (a), (b)に示す。TSP中のCr, Zn, As, Sr, Pbがもっとも高濃度となった3月11~12日の後方流跡線は、内モンゴル方面から北京, 天津, 朝鮮半島上空を通過していた。他方, TSP中のMg, Al, Fe, Mnが最も高濃度となった3月17~18日の後方流跡線は、モンゴル, ロシア方面から中国の遼寧省, 朝鮮半島上空を通過していた。

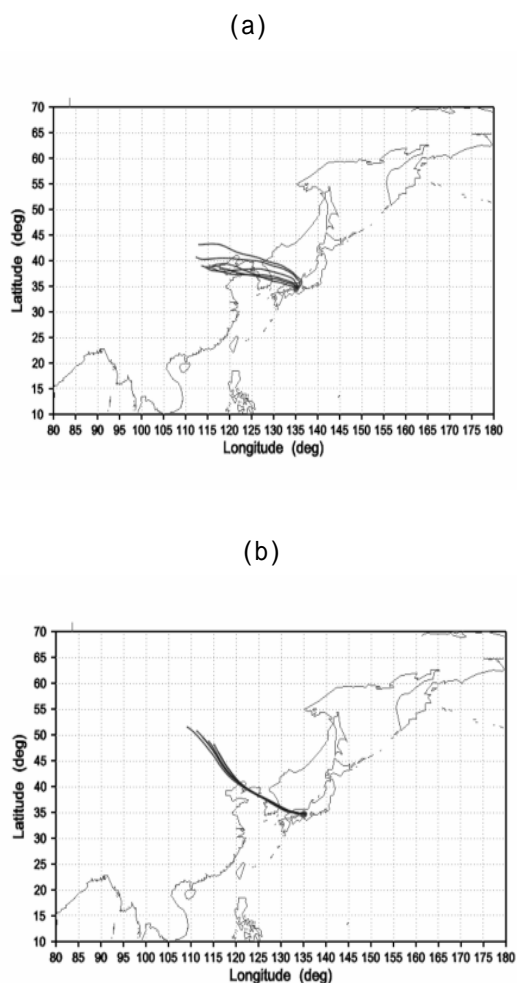


Fig. 6 (a),(b) 72-hour Backward trajectory Analysis on the days when highest concentration of TSP [(a):3/11~12] and second highest concentration of TSP [(b):3/17~18].

考察

兵庫県に飛来する黄砂の実態を把握するため、黄砂時のTSP、粗大粒子、微小粒子を捕集し、金属成分分析、相関分析および後方流跡線解析をおこなった。

粒径別粒子重量濃度と各金属成分濃度間の相関分析を行った結果、粗大粒子の重量濃度と0.8以上の高い相関を示したMg, Al, Feは土壌中の主要成分であり⁴⁾、捕集された粗大粒子は主に土壌に由来すると考えられる。一方、微小粒子と高い相関を示したMn, As, Pbについて、As, Pbは主な発生源として石炭燃焼や金属精錬などが知られており⁵⁾土壌中には微量にしか存在していない⁶⁾。Mnについては、鉄鋼工業と土壌が主な発生源と考えられている⁷⁾。このことから、微小粒子については

主に自然起源以外からの寄与が考えられる。

TSP中の金属成分分析を行った結果、最高重量濃度のTSP($130.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$)が観測された3月11~12日にはCr, Zn, As, Sr, Pbも最高濃度となった。また、二番目に高重量濃度のTSP($99.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$)が観測された3月17~18日にはMg, Al, Mn, Feが最高濃度となった。また、粒子を粒径により分級捕集した結果、微小粒子は3月11~12日、粗大粒子は3月17~18日に最高濃度が観測された。この差について、両調査日の後方流跡線解析をおこなった結果、3月11~12日の後方流跡線は内モンゴルから北京や天津等の大都市の上空を通過していたのに対し、3月17~18日はモンゴル、ロシア方面から中国の遼寧省、朝鮮半島を通過していた。このことから、3月11~12日に飛来した粒子は、主に人為発生源に由来する一方、3月17~18日に飛来した粒子は、主に自然起源に由来すると考えられる。

結論

兵庫県環境研究センター屋上において実施した、TSP、粗大粒子、微小粒子中の金属成分定量分析、相関分析及び後方流跡線解析を行い、以下の結果を得た。

粗大粒子、微小粒子重量濃と金属成分濃度の相関分析を行ったところ、粗大粒子は主に自然起源、微小粒子は主に人為発生源に由来すると考えられる。また、TSP重量濃度について、調査期間中に観測された2回のピークに着目して解析を行った結果、3月11~12日にはCr, Zn, As, Sr, Pbといった、土壌中に微量にしか存在しない成分、3月17~18日にはMg, Al, Mn, Feといった、土壌中に比較的多く存在する成分が最高濃度となった。また、3月11~12日には微小粒子濃度、3月17~18日には粗大粒子濃度がそれぞれ最高となった。

以上の金属成分定量分析、相関分析の結果と、3月11~12日、3月17~18日の後方流跡線解析の結果から、3月11~12日に飛来した大気粉じんは主に人為発生源に由来しており、3月17~18日に飛来した大気粉じんは主に自然起源に由来していたと考えられる。

文献

- 1) 国立天文台 編：理科年表環境編 第2版, p. 89-90, 丸善, 東京 (2006)

- 2) 笠原三紀夫，東野達 編：エアロゾルの大気環境影響， p. 26-30，京都大学学術出版会，京都 (2007)
- 3) 環境省 水・大気環境局 大気環境課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル (2008)
- 4) 山崎慎一：代表的無機成分． 岩田進午，岡高明，喜田大三，鈴木満 編，土の環境圏， p. 182-185，フジ・テクノシステム，東京 (1997)
- 5) 菊池良栄，吉村啓司，高田真，菅原辰徳，紀本岳志，尾関徹，梶川正弘，世良耕一郎，小川信明：大気粒子状物質(PM)の発生源について．NMCC共同利用研究成果報文集， 13， 223-229 (2005)
- 6) 織田久男：微量元素． 岩田進午，岡高明，喜田大三，鈴木満 編，土の環境圏， p. 186-193，フジ・テクノシステム，東京 (1997)
- 7) 溝畑朗，真室哲雄：堺における大気浮遊粒子状物質中の諸元素の発生源の同定()．大気汚染学会誌， 15， 198-206 (1980)