

<地域汚染>

浮遊粉じん中の多成分の分析と自然発生源寄与率*

漆 山 佳 雄**・福 崎 紀 夫***・北 島 永 一***
白 井 文 雄***・斉 藤 真 一***・川 田 邦 明***

1. はじめに

浮遊粉じんによる大気汚染の低減化対策の第一歩は、浮遊粉じんの性状と構成成分を明確化し、それらの発生源を同定することである。浮遊粉じんの構成成分は、工場や自動車などの人為的発生源に由来するもの、土壌粒子や海塩粒子など自然的発生源に由来するものおよび大気中における化学変化により二次的に生成されるものとに大別することができる。浮遊粉じんの構成成分に関するこれまでの調査では、ある特定の発生源に起因する少数の構成成分に注目した調査例が多く、浮遊粉じん全体を説明するべく、主構成成分を含む多数の成分を測定し、それらの地域差について考察した報告例は少ない。本報告では、新潟県内6地点で採取された浮遊粉じん中の多数の成分の測定を行い、各種成分の構成割合の地域差と土壌および海塩粒子を起源とする自然発生源寄与率について検討し、若干の知見が得られたので報告する。

2. 調査方法

2・1 試料採取地点

浮遊粉じんの採取地点は図1に示すように県内6地点を選定した。それぞれの地点は下記に示すとおりである。
新発田中央町：新発田測定局屋上（以下、新発田）
新発田市内ノ倉：内ノ倉ダム管理事務所中庭（内ノ倉）
新潟市大山町：国設新潟測定局屋上（新潟）
長岡市干場：旧長岡保健所中庭（長岡）
頸城村西福島：西福島測定局屋上（上越）
六日町大字六日町：六日町保健所屋上（六日町）
新発田は市の中心部から少し離れた住宅地に位置し、付近には工場や幹線道路はない。内ノ倉は本調査における対照地点として選定され、森林にかこまれたダムサイ

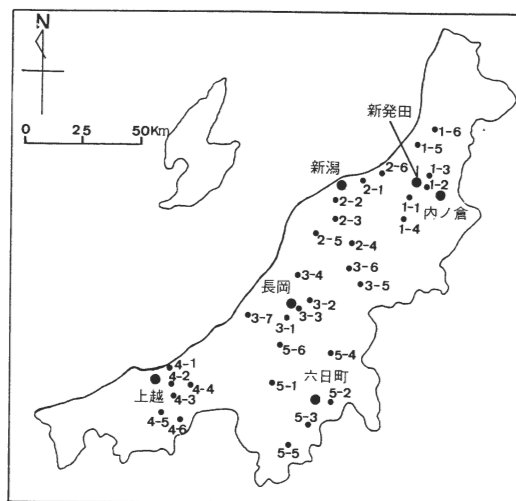


図1 浮遊粉じんおよび土壌採取地点。(●浮遊粉じん、●土壌)

ドである。新潟は工場地帯の一面に位置し、付近には合金鉄、石油、製紙などの工場が立地している。長岡・六日町は、中心部から少し離れた住宅地に位置している。上越は、行政区画上は頸城村に属するが、上越市に近接し、付近には有機化学・半導体、合金鉄工場が立地し、また近くに国道もある。

土壌の採取地点も図1に示した。浮遊粉じんの各採取地点を中心とした半径30 km以内から神社・寺などの未耕地、6～7地点を土壌採取地点として選定した。

2・2 分析項目

浮遊粉じんの分析項目は、重量濃度のほか、金属成分13、水溶性成分9、炭素成分3、総水溶性成分、ベンゼンエタノール抽出成分、ベンゾ(a)ピレン、ケイ素、灰化

* Determination of multi-constituents of airborne particulate matter and percent contribution of natural sources.

** Yoshio URUSHIYAMA, Nagaoka Public Health Center, Niigata Prefecture（新潟県長岡保健所）

*** Norio FUKUZAKI, Eiichi KITAJIMA, Fumio SHIRAI, Shin-ichi SAITOH and Kuniaki KAWATA, Niigata Prefectural Research Laboratory for Health and Environment（新潟県衛生公害研究所）

減量の合計31項目である。詳細は表1に示した。
 土壌の分析項目はケイ素およびアルミニウムである。

2・3 試料採取日

浮遊粉じんの試料採取は、昭和58年11月中に実施したが、表1に示したようにそれぞれの測定地点によって若干の違いがある。土壌の試料採取は、同年10月中に実施した。

2・4 試料採取および前処理法

浮遊粉じんは通常ハイボリウムエアサンプラーを用いて、石英繊維濾紙上に捕集されるが、本調査においては

ケイ素の分析も行うため石英繊維濾紙は不適当と考えられる。しかし、炭素を含む有機成分の分析や、微粒子に対する捕集効率を考えた場合、石英繊維濾紙が最適と考えられることから、本調査においては、石英繊維濾紙上にケイ素分析用として55mmφのセルロース濾紙（東洋No.2）をのせ、浮遊粉じんの捕集を行うこととした。このようにした場合、セルロース濾紙をのせた場所とそれ以外の場所では圧力損失が異なり、吸引流量に差が生じてしまう。そこで、石英繊維濾紙と同じ大きさで55mmφの穴のあいたセルロース濾紙を一番下に敷き、そ

表1 浮遊粉じんおよび構成成分の濃度 (単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

項目	地点	新発田	新 潟	長 岡	上 越	六日町	内ノ倉
調査期間		11/1～8	11/18～25	11/2～9	11/21～28	11/1～8	11/1～8
浮遊粉じん		30	47	80	59	53	18
金 属 成 分	Al	0.69	0.76	1.7	1.0	1.4	0.40
	Fe	0.38	0.68	1.5	1.1	1.3	0.31
	Mn	0.013	0.11	0.10	0.094	0.032	0.010
	Ni	0.002	0.006	0.007	0.075	0.003	0.002
	Cu	0.069	0.11	0.16	0.059	0.095	0.043
	Zn	0.033	0.18	0.25	0.078	0.10	0.027
	Cd	0.0004	0.0010	0.0012	0.0008	0.0015	0.0002
	Pb	0.017	0.076	0.075	0.047	0.043	0.009
	Cr	0.013	0.029	0.010	0.16	0.018	0.004
	As	0.0018	0.0074	0.0044	0.0031	0.0047	0.0019
	Co	0.00016	0.00028	0.00040	0.00075	0.00034	0.00008
	V	0.005	0.007	0.015	0.013	0.006	<0.003
	Hg	0.000042	0.00012	0.000076	0.00026	0.000025	0.000014
水 溶 性 成 分	Mg ²⁺	0.093	0.32	0.35	0.45	0.11	0.057
	Ca ²⁺	0.53	0.64	4.0	2.9	0.47	0.30
	Na ⁺	1.0	2.8	0.79	3.1	0.47	0.27
	K ⁺	0.34	0.36	0.43	0.39	0.37	0.14
	F ⁻	<0.03	<0.03	<0.03	0.34	<0.03	<0.03
	NH ₄ ⁺	0.43	0.72	0.13	0.23	1.1	0.27
	NO ₃ ⁻	1.1	0.72	2.9	1.0	2.2	0.22
	SO ₄ ²⁻	4.1	5.6	5.8	5.7	4.1	2.1
	Cl ⁻	0.18	4.4	2.0	6.2	0.12	<0.06
	総水溶性成分	7.8	16	24	24	11	3.4
B・E抽出成分		7.1	5.4	16	11	10	2.4
B(a)P		0.00028	0.00058	0.0010	0.00054	0.00051	0.00008
炭 素	B・E溶解性炭素	5.1	4.5	12	7.6	8.0	2.2
	B・E不溶性炭素	3.6	5.1	8.5	6.4	8.0	1.7
	総炭素	8.7	9.6	20	14	16	3.9
Si		2.2	3.2	5.3	2.6	6.0	1.6
灰化減量		17	25	34	19	31	8.3

注) B・Eはベンゼンエタノール(4:1)の略

の上に石英繊維濾紙を重ね、さらに、セルロース濾紙の穴の部分に 55 mm ϕ のセルロース濾紙をのせ、濾紙を通過する空気の流れが等しくなるようにした。

ケイ素分析用としたセルロース濾紙の粒子捕集効率は 0.3 μm の粒子に対し、80%程度と低値であるが、浮遊粉じん中のケイ素は 5 μm 付近にピークを示す粗大粒子側に偏って存在しており²⁾、また、大気中において土壤粒子とはほぼ同様に挙動する³⁾鉄の捕集効率を調べたところ 93%以上の捕集効率があることから、ケイ素の捕集効率においても特に問題は無いものと判断される。

ハイボリュームエアサンプラーの吸引流量は 1,000 l/min、吸引期間は 7 日間とした。

土壤は、1 地点について数 m 離れた場所で、0~2.3 cm の表層を 4 カ所採取し、風乾後 35 mesh (420 μm) のサランネットふるいに通し、等量ずつ混合した。ハイボリュームエアサンプラーを用いて 1,000 l/min でサンプリングしたとき捕集される粉じんの最大粒子径は約 80 μm と考えられる⁴⁾ことから、これをさらに 200 mesh (80 μm) のふるいを通して分析用試料とした。

2・5 分析方法

浮遊粉じん中のケイ素は、おおむね岩崎ら⁵⁾の分析法に従った。炭素成分について、坂本ら⁶⁾は Thermal Carbon Analyzer を用いて、処理温度差から揮発性炭素と非揮発性炭素の分離測定を行っているが、本調査では、粉じん中の有機成分をベンゼンエタノール (4:1) により抽出することによりベンゼンエタノール (以下、B.E) 溶解性炭素と不溶解性炭素に分離したのち、高感度 NC アナライザーを用いて不溶解性炭素量を求め同時に求めた総炭素量との差を B.E 溶解性炭素量とした。総水溶性成分量は重量法によった。その他の項目は環境庁環境大気調査方法等指針⁷⁾に従った。なお、浮遊粉じんの捕集に使用した石英繊維濾紙は濾紙中に含まれる有機物を除くため、830℃ 1 時間の加熱処理を行った。

土壤中のケイ素、アルミニウムは蛍光 X 線分析法により分析した。

3. 結果と考察

3・1 浮遊粉じん成分の構成割合

分析結果を表 1 に示した。採取日に違いがあるため、同一条件とはいえないが、浮遊粉じん濃度は、新発田 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、新潟 47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、長岡 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、上越 59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、六日町 53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、内ノ倉 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と長岡が最高値を示した。内ノ倉で得られた浮遊粉じん濃度は、報告されているバックグラウンド値⁸⁾ (25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) よりも低値である。

浮遊粉じんの構成成分のうち、成分的に重複しない項目として、総水溶性成分、ベンゼンエタノール抽出成分、ベンゼンエタノール不溶解性炭素、金属成分、ケイ素および酸素の浮遊粉じん中に占める割合を表 2 に示した。酸素量は、ケイ素、アルミニウム、鉄がそれぞれ SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 として存在しているとして計算により求めた。表からわかるように上記 6 成分によって各地点の浮遊粉じんの 67.7% (内ノ倉) ~ 87.7% (六日町) を説明することができた。水溶性成分は、構成割合が平均 29% と高いが、上越 (41%) と内ノ倉 (19%) では約 2 倍の差異がある。図 2 には総水溶性成分の構成を示した。沿岸部に位置する新潟と上越ではナトリウムイオンと塩化物イオンの濃度が高くなっている。長岡では硝酸イオンとカルシウムイオンの濃度が高いという特徴があるが不明な部分も多い。新潟、長岡および上越では、硫酸イオンの濃度はほぼ同程度の値が得られた。

ケイ素および酸素の浮遊粉じん中に占める割合では、内ノ倉および六日町でやや高値が得られたほかは、ほぼ同程度の値である。これは後述するようにこれら二地点では土壤粒子の影響の度合いが大きいと考えられる。

金属成分および粒子状炭素は、試料採取地点によらずほぼ一定の値を示し、また、ベンゼン・エタノール抽出物質は、新潟と内ノ倉でやや低い値を示した。

次に各地域の特徴的成分を求めるために、対照地域である内ノ倉における濃度と比較した。10 倍以上の差のあ

表 2 浮遊粉じん中の各種成分の構成割合 (単位: %)

	水溶性成分	B.E 抽出成分	B.E 不溶解性炭素	金属成分	ケイ素	酸素	合計
新発田	26	24	12	4.1	7.3	11	84.4
新潟	34	11	11	4.2	6.8	9.8	76.8
長岡	30	20	11	4.8	6.6	10	82.4
上越	41	19	11	4.6	4.4	7.3	87.3
六日町	21	19	15	5.7	11	16	87.7
内ノ倉	19	13	9.4	4.4	8.9	13	67.6
平均値	29	18	12	4.5	6.5	11	81

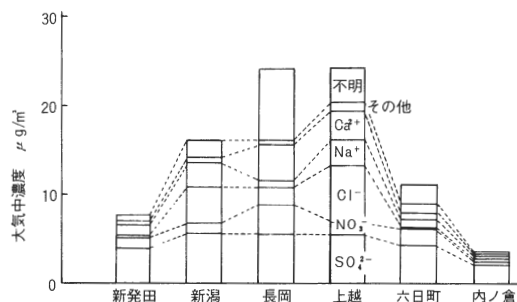


図2 総水溶性成分の構成

った成分は以下のとおりである。なお、括弧内に倍数を示した。

新潟：Cl⁻(73以上), Mn(11), Na⁺(10)

長岡：Cl⁻(33以上), Ca²⁺(13), NO₃⁻(13)

B(a)P(13)

上越：Cl⁻(100以上), Cr(40), Ni(34), Hg(19),

Na⁺(11), F⁻(11以上)

六日町：NO₃⁻(10)

新発田では10倍以上の濃度を示す項目はなかった。前述したように、海岸に近い新潟、上越ではCl⁻とNa⁺の濃度が高くなっている。新潟のMn、上越のCr、Ni、Hg、F⁻は付近の合金鉄工場の影響と考えられるが、長岡で高値を示したCa²⁺、NO₃⁻、B(a)Pや六日町のNO₃⁻は単一発生源とは考えにくく、Ca²⁺はセメント風化物、B(a)Pは移動発生源、NO₃⁻は二次的生成物質と考えられるが、これらの物質が長岡や六日町でなぜ高値を示すかは明確ではない。

3・2 自然発生源寄与率

3・2・1 土壌粒子の寄与率

土壌中のケイ素、アルミニウム濃度の分析結果を表3に示した。ケイ素およびアルミニウム濃度に地域差があるか否かについて一元配置分散分析を行ったところ、両者とも地域差が認められたが、両者の和について一元配置分散分析を行ったところ各地域の平均値には差は認められないことがわかった。土壌中のケイ素とアルミニウム

表3 土壌中のアルミニウムおよびケイ素濃度

(単位：%)

地点	項目	Al	Si	Al+Si
新 発 田	1	8.7	28.1	36.8
	2	8.8	27.5	36.3
	3	10.8	25.4	36.2
	4	10.3	25.0	35.3
	5	8.0	28.9	36.9
	6	8.3	28.6	36.9
(1)	平均	9.2	27.3	36.4
新 潟	1	6.9	28.3	35.2
	2	8.4	28.2	36.6
	3	8.8	29.1	37.9
	4	8.0	30.9	38.9
	5	8.3	29.1	37.4
	6	7.7	25.3	33.0
(2)	平均	8.0	28.5	36.5
長 岡	1	8.7	29.3	38.0
	2	9.2	28.5	37.7
	3	11.0	24.0	35.0
	4	8.3	27.0	35.3
	5	9.3	27.2	36.5
	6	8.6	29.0	37.6
	7	9.7	27.5	37.2
(3)	平均	9.3	27.5	36.7
上 越	1	10.5	25.0	35.5
	2	11.3	23.0	34.3
	3	8.8	28.4	37.2
	4	8.9	28.6	37.2
	5	9.6	27.2	36.8
	6	9.2	25.3	34.5
(4)	平均	9.7	26.3	35.9
六 日 町	1	9.7	25.2	34.9
	2	12.2	25.2	37.4
	3	9.4	20.3	29.7
	4	12.4	24.1	36.5
	5	9.6	25.5	35.1
	6	10.6	22.0	32.6
(5)	平均	10.7	23.7	34.3

濃度の和は、採取地点によらず35%前後ではほぼ一定しているといえることができる。この値は地殻における元素存在度 (Al:8.1%, Si:27.7%)⁹⁾とよく一致している。以上のことからケイ素とアルミニウム濃度の和を土壌成

表4 自然発生源寄与率

		新発田	新 潟	長 岡	上 越	六日町	内ノ倉	平均値
土壌粒子	濃度 μg/m ³	8.0	11	19	10	20	5.6	12
	寄与率 %	27	23	24	17	38	31	27
海塩粒子	濃度 μg/m ³	3.3	9.3	2.6	10	1.6	0.9	4.6
	寄与率 %	11	20	3.3	17	3.0	5.0	9.9
寄与率の合計 %		38	43	27	34	41	36	37

分の有力な指標成分として用いることができるものと考えられる。表4にはこれを指標として用いて計算した浮遊粉じん中に占める土壌由来成分の濃度と寄与率を地点別に示した。表4からわかるように浮遊粉じんへの土壌由来成分の寄与率は上越の17%と六日町の38%では約2倍の差があり、内ノ倉や六日町など内陸部で高値を示している。土壌寄与率に関して、溝畑¹⁰⁾は、堺市における調査で約30%の値を報告している。この値と比較すると上越を除いてほぼ同程度の値が得られたと考えられる。

3・2・2 海塩粒子の寄与率

海水中のナトリウム濃度¹¹⁾から計算した海塩由来の浮遊粉じん量およびその寄与率を同じく表4に示した。ナトリウム濃度から計算した理由は塩素ロス^{12,13)}が懸念されたためである。表4からわかるように海塩粒子の寄与率は、六日町の3.0%と新潟の20%では6.7倍の開きがある。海岸部の新潟や上越では極端に高くなっており、内陸部に入るに従って低下する傾向が明確にあらわれている。これは、サンプリングを行った11月には、冬型気圧配置による北西季節風が吹きはじめることからその影響と考えることができる。これまで報告されている海塩粒子寄与率は堺市で1.8~2.3%¹⁰⁾、名古屋市で1.6~5.5%である¹²⁾ことと比較すると、本調査で得られた値は内陸部では一致するが、海岸部ではかなり高値となっている。

3・2・3 自然発生源寄与率

自然発生源に由来する浮遊粉じんを仮に土壌粒子と海塩粒子のみであるとする、自然発生源寄与率は両者の和として計算される。表4に示したようにその合計は、長岡で27%とやや低値を示したもの他は34~43%と比較的狭い範囲に入っている。したがって、浮遊粉じん中に占める自然発生源の寄与率は、晩秋から初冬にかけての新潟県内では30~40%程度と考えられる。

4. まとめ

新潟県内6地点で昭和58年11月、7日間にわたってサンプリングされた浮遊粉じんについて、主要な成分を含む31項目について分析し、総粉じん量の70~90%の構成成分を明らかにすることができた。また、このときの浮遊粉じんに対する自然発生源の寄与率は30~40%と考えられた。

本調査は、晩秋から初冬にかけての比較的短期間の測定であったが、今後は四季を通じた調査が必要と思われる。

謝 辞

本調査は「昭和58年度環境保全奨励金」に基づく調査であり、新発田保健所、長岡保健所、六日町保健所、上

越保健所の検査担当の皆様には試料採取等で多大な御協力をいただきました。また、新潟市衛生試験所山田耕嗣氏には土壌分析等で多大な御尽力をいただきました、ここに深く感謝の意を表します。

—引用文献—

- 1) 林 久緒, 井上康明, 早坂孝夫, 黒沢芳則: CHN計を用いた浮遊粉じん中のカーボン測定について, 第24回大気汚染学会講演要旨集, pp. 349, 1983.
- 2) 角脇 怜: 大気浮遊粉じん中のケイ素およびアルミニウムの粒度分布と濃度比, 日本化学会誌, Vol. 1977, No. 12, pp. 1911-1916, 1977.
- 3) 溝畑 郎, 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 (II), 大気汚染学会誌, Vol. 15, No. 6, pp. 225-233, 1980.
- 4) 横浜市公害研究所: 浮遊粉じん・ばいじんに関する総合調査報告書, pp. 25, 1983.
- 5) 岩崎岩次: 水中のシリカの光度定量, 分析化学, Vol. 9, pp. 184-196, 1960.
- 6) 坂本和彦, 原 誠志, 八巻直臣, 水落元之, 村野健太郎, 若松伸司: 航空機を用いた関東地方上空の粒子状炭素濃度の測定, 第24回大気汚染学会講演要旨集, pp. 291, 1983.
- 7) 環境庁大気保全局大気規制課: 昭和56年度環境大気調査測定方法等指針, pp. 10-16, 1981.
- 8) 福崎紀夫, 菅井隆一, 大科達夫, 進藤政勝, 中沢雄平, 田島隆俊, 迫田吉之助: 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, 全国公害研究誌, Vol. 3, No. 1, pp. 59-65, 1978.
- 9) 菅原 健, 半谷高久「地球化学入門」p. 45, 丸善, 東京, 1964.
- 10) 溝畑 郎, 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 (I), 大気汚染学会誌, Vol. 15, No. 5, pp. 198-206, 1980.
- 11) 化学大辞典編集委員会編: 化学大辞典, No. 2, p. 250, 共立出版, 1972.
- 12) 角脇 怜: 名古屋市大気中における海塩粒子の挙動, 日本化学会誌, Vol. 1980, No. 1, pp. 141-146, 1980.
- 13) 小林禎樹, 池沢 正, 渡辺 弘: 環境大気中における海塩粒子の動態について—海塩粒子と二酸化窒素の相互作用—, 大気汚染学会誌, Vol. 14, No. 10, pp. 401-407, 1979.