

【報文】 固定発生源周辺における降下ばいじん中 重金属の動態解析

齊藤由倫 中曾根佑一* 熊谷貴美代 一条美和子 田子博

Dynamic Analysis of the Heavy Metal in Falling Dust around the Stationary Source

Yoshinori SAITOH, Yuuichi NAKASONE*, Kimiyo KUMAGAI, Miwako ICHIJO, Hiroshi TAGO

金属精錬事業所周辺における降下ばいじん中の重金属（Zn、Cd、Pb）の動態について、気象観測結果および PRTR 届出量（大気排出）との関係を解析した。Cd 降下量は経時的には減少傾向であったものの、依然として Cd を含む重金属の降下量は対照地点よりも有意に多く、事業所の北側を除く東、西、南側の調査地点では、事業所方向からの風向と有意な正の相関が認められた。ただし、Pb は Zn と Cd に比べて土壌の巻き上げりの影響を強く受けることが示されたため、工場の影響を把握するうえでは指標性が低いと考えられた。したがって、より効率的で効果的な監視体制としては、事業所の東、西、南側の地点において Zn と Cd の降下量を監視すれば十分であろう。なお PRTR 届出量は、Cd と Pb については事業所周辺の降下量の実態と概ね合っていた。一方、Zn は整合が取れなかったが、PRTR の対象が『Zn の水溶性化合物』のみであることから、今後は Zn の化学形態を考慮した事業所指導が必要になるかもしれない。

Key words : 固定発生源 Stationary Source, PRTR, 風向別相関図 Correlation of Wind Direction, 地殻中存在比 Abundance Ratio in Crust

1. はじめに

群馬県では、過去に金属精錬事業所（事業所）周辺においてカドミウム（Cd）の汚染問題が発生した（Nomiyama et al., 1983; Xian, 1988）。そのため県は、Cd 等による環境汚染を把握するために、当該事業所の周辺において降下ばいじん中重金属（Cd、亜鉛（Zn）、鉛（Pb））の監視調査を継続している。事業所からの Cd 排出量は 1970 年代後半から大幅に減少したものの、監視調査によれば現在も当該地域の Cd 降下量は、対照地点よりも多いことから、依然として事業所の影響が指摘されている（群馬県, 2012）。実際、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」（Pollutant Release and Transfer Register: PRTR）に基づく届出においても、当該事業所からは

Cd の排出が続いており、他に Zn と Pb の排出も継続している。

事業所から排出された Zn、Cd および Pb は、気象の影響を受けながら周辺地域へと降下するが、その挙動に関してこれまで気象観測結果との関係を解析した事例は報告されていない。また、PRTR の大気排出量（PRTR データ）と、Zn、Cd および Pb 降下量の実態との関係を解析した事例もない。しかし、これらの関係を把握することは、より効率的で効果的な監視体制を形成する上で重要と考えられる。そこで、これらの関係を把握するために、本報では事業所周辺で行われている直近 8 年間の降下ばいじん調査の結果から、降下ばいじん中重金属（Zn、Cd、Pb）の動態解析を行った。この解析結果から、より効率的で効果的な監視体制に関する知見と、PRTR データの妥当性に関する知見を得たので報告する。

* 環境保全課

2. 調査方法

2.1 事業所と調査地点の位置関係

事業所とその周辺の調査地点 I~IV の位置を Fig. 1 に示す。事業所の北側には東西に流れる河川があり、河川と並行する国道沿いの住宅地を除いて、その両岸は丘陵地帯となっている。事業所は南から北に下る斜面の中腹に立地しており、その東西方向は事業所を中心として若干下りの傾斜となっている。I は事業所が立地する斜面の上部（南側）、III は斜面の下部（北側）にそれぞれ位置する。II は事業所の東方向に、IV は西方向に位置しており、I~IV により事業所の東西南北を囲んでいる。なお、事業所周辺にはその他の金属精錬工場の存在は把握されていない。また、比較のため当該事業所から東に 50 km ほど離れた対照地点（X）においても同様の調査が継続されている。この X 周辺も大規模な金属精錬工場の存在は把握されていない。本報ではこの結果も解析の対象とした。

2.2 試料採取と測定方法

試料の採取と測定に関しては外部委託をしており、その詳細は次に示すとおりである。

I~IV と X における降下ばいじん試料の採取は、口径が 20.7 cm のダストジャーを用いた方法（日本薬学会, 2000）により行った。試料の回収は毎月第 3 水曜日に行ったため、当該月の試料採取期間は前月中旬から当月中旬の約 1 ヶ月間である。なお、採取中の藻の発生を防止す

るために、ダストジャーには予め 0.01 mol/L の硫酸銅溶液 10~15 mL を添加した。

ばいじん量の測定は「衛生試験方法・注解（2000）」に従い、測定後のばいじん試料を硝酸と過塩素酸の混酸にて分解した後、Zn は原子吸光光度法により、Cd および Pb は誘導結合プラズマ質量分析法によりそれぞれ定量分析した。これらの結果とダストジャーの捕集面積から、降下ばいじん、Zn、Cd および Pb の単位面積当たりの降下量を算出した。なお、この方法により得られた調査結果について、2005 年 4 月から 2013 年 3 月の 8 年間のデータについて経時変化を解析した。

2.3 気象データおよび解析方法

風向風速に関する気象データは、I~IV それぞれの近くに位置する大気汚染常時監視局（監視局）i~iv（Fig. 1）の気象観測結果を用いた。直近 4 年間（2009 年 4 月~2013 年 3 月）の気象データを用いて、同期間の Zn、Cd および Pb 降下量との関係を解析した。気象データは 1 時間値を利用し、降下ばいじんの試料採取期間に概ね合わせ、前月 16 日から当月 15 日の間で集計したものを当該月の気象データとした。この気象データから各地点の風向分布をみるために風配図を作成し、さらに Zn、Cd および Pb 降下量との関係を解析するために風向別相関図を作成した。風配図および風向別相関図の作成には、「Excel アドイン工房」の気象解析アドイン（早狩, 2002）を用いた。

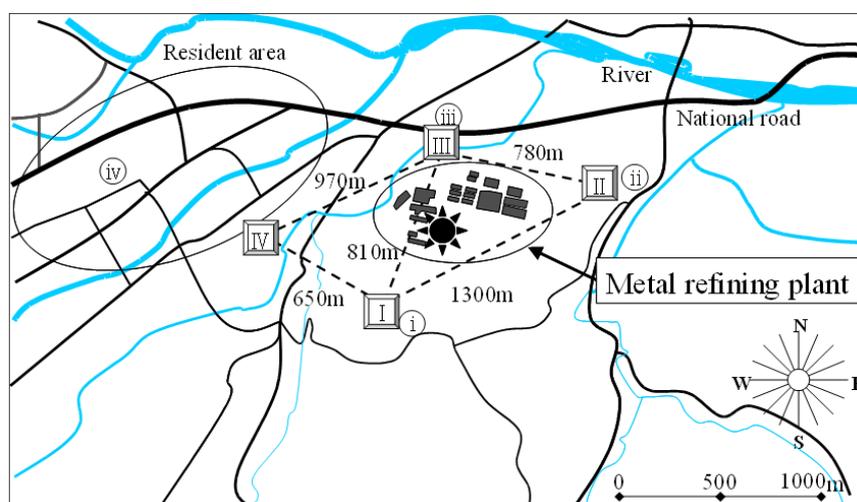


Figure 1 The location of the metal refining plant and monitoring points. “☀” indicates exhaust slot, and “□” indicates monitoring points I to IV. “○” indicates monitoring stations i to iv. “----” indicates the distance (m) between monitoring points.

また、大気への排出量である PRTR データと、降下ばいじんの関係を比較した。解析対象期間は、Cd および Pb に加えて Zn の届出が開始された 2005 年度から、本報執筆時点においてデータが公開されていた 2011 年度までの 7 年間とした。

3. 結果および考察

3.1. 経時変化と対照地点との比較

2005 年 4 月から 2013 年 3 月における降下ばいじん量、Zn、Cd および Pb 降下量を Fig. 2 に示した。また、これらのデータの分布特性を把握するために、Fig. 3 (a) には箱ひげ図を示し

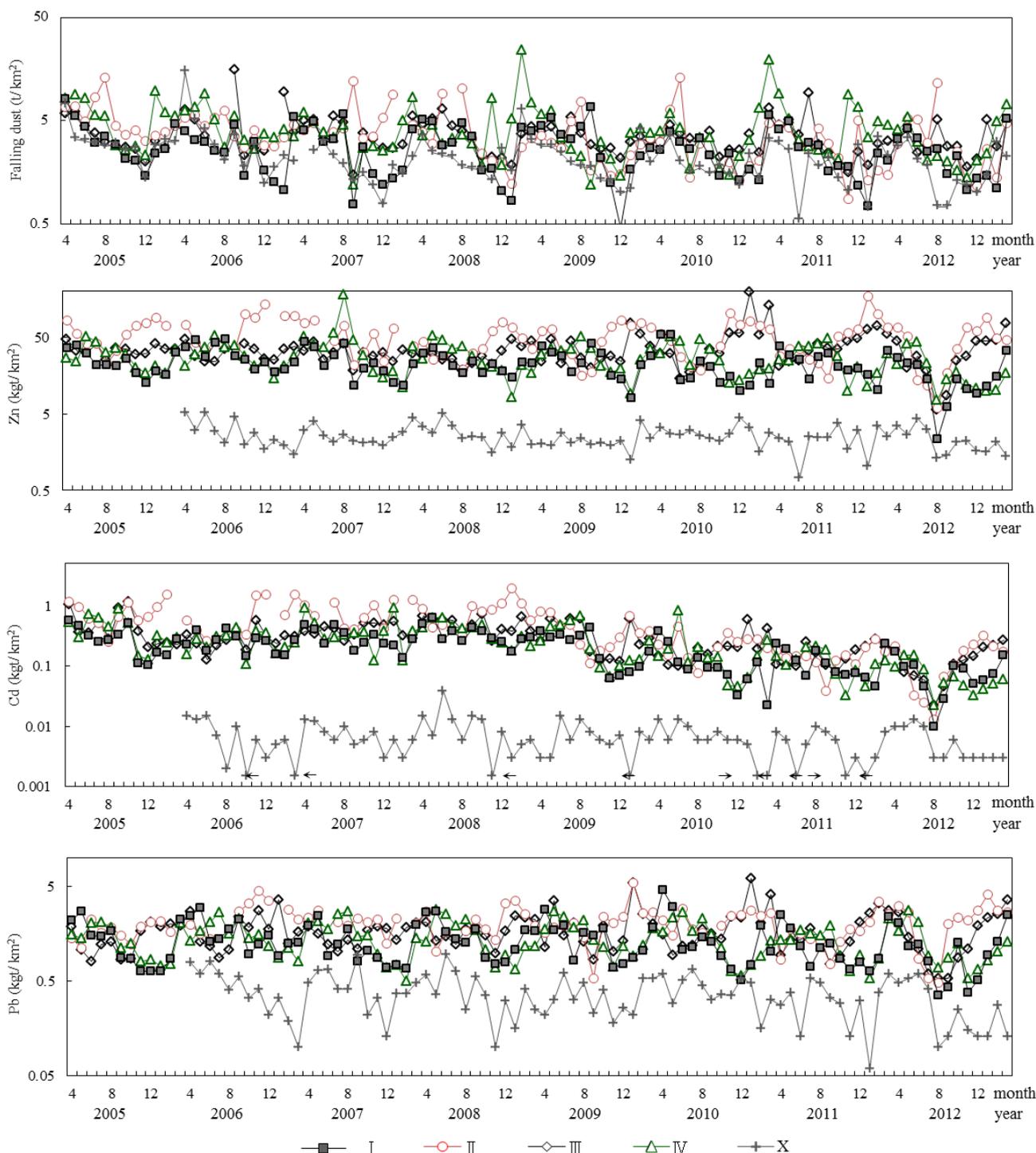


Figure 2 Deposition of falling dust, Zn, Cd and Pb at the monitoring points I to IV and “X” as a control site, from April, 2005 to March, 2013. The data of Zn, Cd and Pb at “X” were not present, from April, 2005 to March, 2006. “→”, “←” indicates the value lower than determination limit, and the value of half determination limit was given to that.

た。なお、降下ばいじん量、Zn、Cd および Pb 降下量はすべて対数正規分布に従ったことから、これ以降に示す地点間の比較には幾何平均値（平均値）を用いた。

Fig. 2 の時系列データの傾向を解析するために重回帰分析（強制投入法）を行ったところ、I~IV における Cd 降下量の回帰直線の係数は、 $-0.0030 \sim -0.0095$ ($\text{kg}/\text{km}^2/\text{month}$) と僅かでは

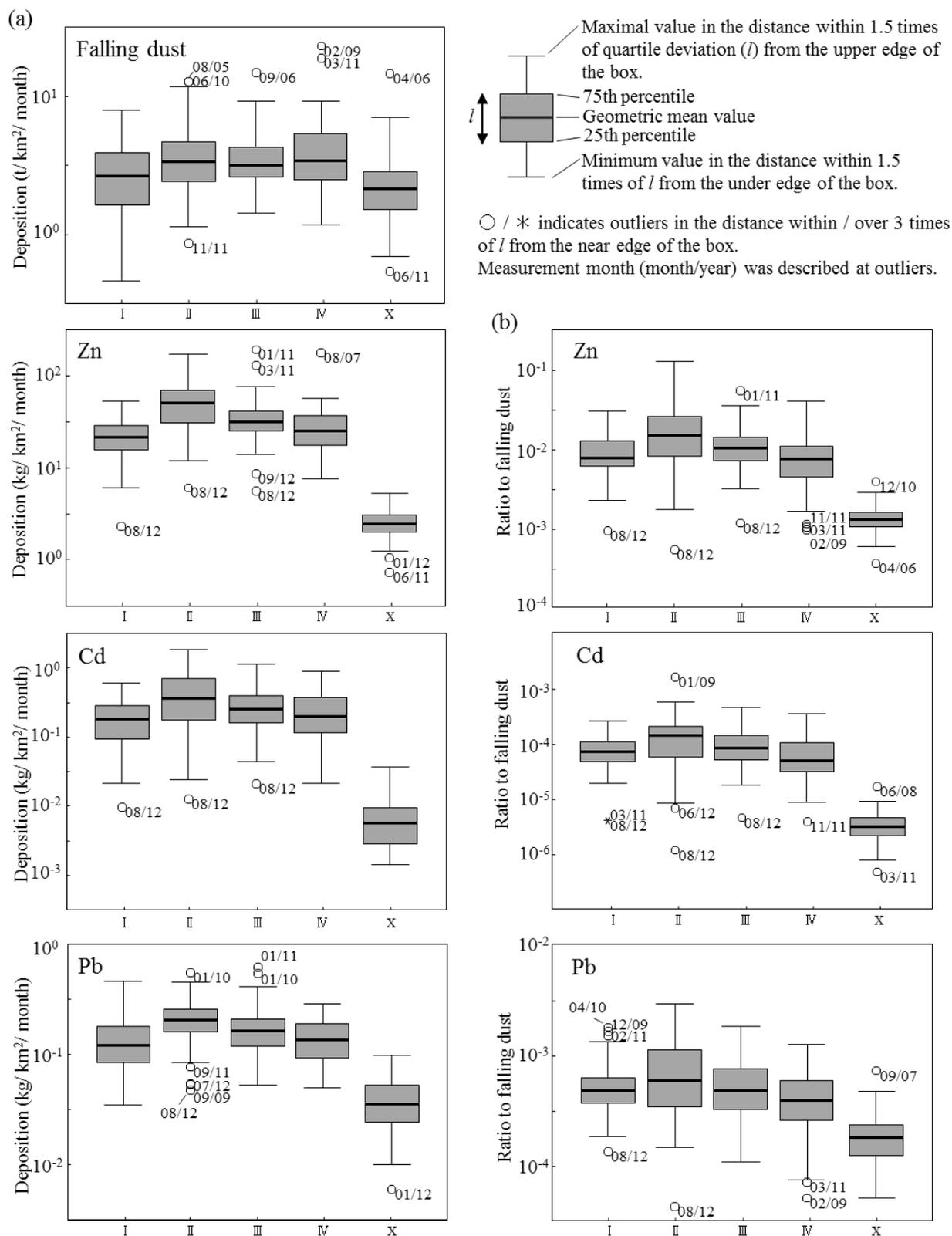


Figure 3 Boxplot of the deposition of falling dust, Zn, Cd and Pb (a), and the ratio of Zn, Cd and Pb to falling dust (b) at the monitoring points I to IV and X, from April, 2005 to March, 2013.

あるものの、すべての地点で有意な負の値を示した ($p<0.01$)。すなわち事業所周辺の Cd 降下量は、減少傾向であることが確認された。一方、X の Cd 降下量も有意な減少傾向ではあったが、回帰直線の傾きは -0.00005 ($\text{kg}/\text{km}^2/\text{month}$) と非常に小さかった。その他の項目について I~IV に共通した有意な傾向は確認されなかった。

降下ばいじん量には調査地点と X で明確な差は見られなかったが、Zn、Cd および Pb 降下量は I~IV で明らかに多いことがわかる (Fig. 3 (a))。I~IV と X の降下ばいじん量の差は 1.2~1.8 倍であるのに対し、Zn、Cd および Pb 降下量のそれはそれぞれ 9~19 倍、30~61 倍および 4~6 倍と I~IV で著しく多かった。そのため、Fig. 3 (b) に示した降下ばいじん中の Zn、Cd および Pb の割合も、すべての調査地点で明らかに X より高く ($p<0.01$)、I~IV の Zn、Cd および Pb 降下量は当該事業所からの影響を強く受けていることが確認された。

3.2. 事業所操業停止の影響

3.2.1. 操業停止時の降下量の変化

当該事業所は、夏の節電対策の一環として 2012 年 7 月 12 日から同年 9 月 5 日まで操業を停止していた (日本経済新聞, 2012)。この期間に該当する 2012 年 8 月の Zn および Cd 降下量は著しく減少しており (Fig. 2)、箱ひげ図においても I~III の降下量および降下ばいじん中割合も低い側に外れ値となった (Fig. 3 (a) および (b))。すなわち、Zn および Cd 降下量はこの時期に通常の分布からは逸脱するほど著しく減少していたことがわかる。ただし、降下ばいじん量は、このとき特別に低下はしなかった (Fig. 2 および Fig. 3 (a)) が、これは降下ば

いじんに占める Zn、Cd および Pb の存在量が僅かであることに起因する。なお、IV は 2012 年 8 月の Zn および Cd 降下量が外れ値とはならなかったものの、この時の降下量は 2005 年 4 月から 2013 年 3 月の間における最低値となった。したがって、I~IV の調査結果は事業所の操業状況を反映していると考えられた。

3.2.2 地殻中 Zn, Cd および Pb との比較

Pb 降下量も 2012 年 8 月に低下したものの、その挙動は Zn および Cd のそれよりも緩やかであり (Fig. 2)、降下量の箱ひげ図も外れ値となったのは II のみであった (Fig. 3 (a))。この要因について考察するために、土壌の指標となる地殻中の Zn、Cd および Pb (Winter, 1993-2012) に着目して、その存在比と降下ばいじん中 Zn、Cd および Pb の存在比を比較した (Table 1)。なお、3 つの元素の比のみに着目するため、Zn、Cd および Pb を各試料の Pb によって規格化して無次元化した (Table 1, <normalized by Pb>)。すなわちこの比は、それぞれの試料中の Pb を 1 と見た時の、Zn および Cd の相対的な存在割合を意味する。いずれの試料も存在割合は Zn、Pb、Cd の順であったが、地殻と I~IV の降下ばいじん (2005.4~2013.3) を比較すると、Zn は約 2.5 倍、Cd は 10 倍と降下ばいじん中で高くなっている。これは地殻の組成に比べて降下ばいじん中の Zn と Cd が、Pb に対して相対的に濃縮されていることを意味している。逆に言えば、降下ばいじん中の Pb は Zn と Cd に比べて、地殻に対する特異性が低く、工場の影響を見るうえでは指標性が乏しいことが考えられた。すなわち、Pb はバックグラウンドとしての土壌の巻き上がりの影響

Table 1 Abundance ratio of Zn, Cd, Pb.

	Zn	Cd	Pb	Unit
Earth crust	79	0.15	10	ppm
	7.9	0.015	1	(normalized by Pb)
Falling dust at I to IV (2005.4~2013.3)	30	0.23	1.5	kg/km^2
	20	0.150	1	(normalized by Pb)
Falling dust at I to IV (2012.8)	5	0.016	0.5	kg/km^2
	10	0.032	1	(normalized by Pb)
Falling dust at X (2005.4~2013.3)	2.5	0.006	0.3	kg/km^2
	7.6	0.017	1	(normalized by Pb)

Data of falling dust (kg/km^2) are geometric mean value of monthly data.