

環境大気における粒子状物質中の金属成分への土壌寄与

吉岡秀俊 芳住邦雄

1 はじめに

東京都における浮遊粒子状物質の環境基準達成率を見ると、昭和57年度以前は0%、昭和58年度が9.1%、昭和59年度から昭和61年度にかけて2.9%、昭和62年度が8.6%（一般局：長期的評価）と極めて低く、浮遊粒子状物質削減対策は、環境行政における重要課題の一つである。

粒子状物質は、その生成起源との関連から直径 $2\mu\text{m}$ 付近を境にして、それ以上の粗大粒子と、それ以下の微小粒子とに分けて考察できる。すなわち、前者は粉碎、摩擦等の物理的機構によって発生したものであり、主として土壌粒子や海塩粒子等の自然起源に由来する。一方、後者は化学的機構によって発生したものであり、燃焼等の人為起源に由来すると考えられている。したがって、生成機構の異なる粗大粒子と微小粒子の実態を別個に把握することが不可欠である。本報告においては、環境保全局大気保全部との共同調査¹⁾²⁾で得られた分析結果を用いて検討することとした。すなわち、浮遊粒子状物質に占める割合が、およそ3割以上であり、自然起源、特に土壌起源の比率が高いといわれている粗大粒子を対象にして、それに含まれる金属成分の分析値と、土壌等に含まれる金属成分とを比較することを目的とし、粗大粒子への土壌寄与を考察することに主眼をおく。

2 実験方法

(1) 試料採取

ア 粒子状物質

アンダーセンサンプラーの段構成を1段、4段及びバックアップフィルターの3段構成に変え、各段の捕集面及びバックアップには、テフロンフィルター（東洋PF050及びPF020）を使用して、所定流量 $28.3\ell/\text{min}$ で粗大粒子と微小粒子を粒径別に捕集した。

測定地点及び期間は、東京都環境科学研究所屋上（江東区新砂）と、多摩（多摩市愛宕）、練馬北（練馬区北町）、大原（渋谷区笹塚）、世田谷（世田谷区世田谷）、品川（品川区豊町）、晴海（中央区晴海）及び調布（調布市深大寺南町）の各測定局の8地点であり、1987年1月～2月、5月～6月及び11月におよそ一週間連続採取した。なお、8地点同時採取は行えなかった。また、1月～2月の調査の段構成は0段、4段及びバックアップフィルターである。

イ 表層土壌

上記測定地点において、1地点につき周辺の3～5カ所の表層土壌を採取した。風乾後200メッシュのふるいにかけて通過したものを等量秤量し、混合して当該地点の平均的表層土壌とした。

(2) 分析方法

粒子状物質及び土壌の金属成分は、中性子放射化分析法により分析した。すなわち、粒子状物質についてはテフロンフィルター1/4を、土壌については $10\sim 20\text{mg}$ を、それぞれポリ袋に封入して試料とした。これらを、武蔵工業大学原子力研究所原子炉において熱中性子照射し、Ge半導体検出器によってガンマ線スペクトルを測定した。短期寿命核種は、1分間照射し、数分後300秒間測定した。中期寿命核種は、5時間照射し、数日後1000秒間測定した。長期寿命核種は、5時間照射し、数週間後3000秒間測定した。なお、分析操作は、日本環境衛生センターに委託した。

3 結果及び考察

粗大粒子（粒径 $\geq 2\mu\text{m}$ ）及び粗大粒子中の金属成分の測定結果を表1に、それらの間の相関係数を表2に示した。粗大粒子の重量濃度と各金属成分との間には、Znを除く7金属に高い相関が認められる。

ここで、粗大粒子と土壌との関連をみるために、土壌中の含有率が高く、土壌の指標元素としてしばしば用いられるAℓと他の金属との相関に着目した。土壌以外に発生源が人為的に存在しないといわれているScとの相関が最も高く、土壌組成に特徴的なFe、Ca及びMnとの相関も高い。注目すべきことは、重油燃焼によって放

出され、重油燃焼粒子の指標といわれているVとの相関がScに次いで高いことである。すなわち粗大粒子中のVは、土壌からの寄与が大きいと考えられる。AℓとVとの関係を散布図にして図に示した。これらの土壌に起因する、あるいは土壌からの寄与が大きいと考えられる金属間の相関も表2にみられるように高い。以上の検討結

表1 粗大粒子(≥2μm)及び粗大粒子中の金属成分の分析結果とAℓとの比

単位: SPM(≥2μm) - μg/m³, その他 - ng/m³

採取期間	地点	SPM	Aℓ	Ca	Cr	Fe	Mn	Sc	V	Zn
1/20-27	環 研	23.3	1040	1370	8.31	991	24.7	0.237	3.67	124
1/20-27	多 摩	25.3	1710	1250	3.73	1200	25.0	0.387	4.22	52.6
1/27-2/3	練馬北	31.4	1700	1700	9.90	1540	35.2	0.403	5.17	179
1/27-2/3	大 原	42.0	2030	2510	11.4	1730	41.5	0.453	5.80	148
2/3-10	世田谷	26.4	1420	1420	5.57	1220	28.1	0.353	4.65	72.0
2/3-10	品 川	30.6	1580	2080	10.2	1270	38.0	0.339	5.39	75.7
2/3-10	晴 海	29.0	1470	2340	9.23	1300	30.1	0.276	4.95	118
2/3-10	調 布	35.1	2400	1620	6.65	1590	33.3	0.552	6.23	72.3
6/5-12	環 研	35.2	1560	1880	8.30	1890	40.1	0.462	7.38	55
5/15-22	多 摩	14.9	583	576	3.29	542	16.2	0.132	2.08	35
5/15-25	練馬北	14.0	450	575	3.21	536	12.2	0.084	1.61	45
5/26-6/2	大 原	17.4	566	862	3.71	943	14.6	0.127	1.85	46
5/26-6/2	世田谷	13.1	417	498	2.50	524	11.5	0.123	1.70	49
5/26-6/2	品 川	18.8	662	1150	4.90	691	18.6	0.188	3.06	52
5/26-6/2	晴 海	17.6	666	786	8.97	726	21.0	0.145	2.82	46
5/15-22	調 布	15.8	619	432	3.78	578	13.0	0.135	2.19	30
11/26-28	環 研	20.1	999	<500	4.46	1000	39.8	0.251	4.12	141
11/9-14	多 摩	31.2	822	392	3.26	478	18.1	0.203	2.57	41.7
11/26-30	練馬北	27.4	950	660	7.28	988	29.2	0.208	3.35	183
11/18-21	大 原	31.3	1060	927	9.66	1040	26.1	0.187	3.41	97.2
11/18-21	世田谷	18.4	563	514	4.89	745	19.7	0.099	2.42	47.2
11/18-21	品 川	21.1	723	407	4.27	1030	20.0	0.135	3.08	78.9
11/18-21	晴 海	22.7	713	753	6.54	668	24.0	0.155	3.25	126
11/9-12	調 布	26.3	1170	951	6.72	1100	28.9	0.287	3.26	75.6
平均含有量		4.2% ±1.1*	4.4% ±1.6	260 μg/g ±80	4.1% ±0.8	1000 μg/g ±250	9.7 μg/g ±3.0	150 μg/g ±31	3400 μg/g ±1600	
Aℓとの比			Ca/Aℓ	Cr/Aℓ	Fe/Aℓ	Mn/Aℓ	Sc/Aℓ	V/Aℓ	Zn/Aℓ	
			1.1 ±0.3*	6.4×10 ⁻³ ±2.3×10 ⁻³	1.0 ±0.3	2.5×10 ⁻² ±0.6×10 ⁻²	2.3×10 ⁻⁴ ±0.3×10 ⁻⁴	3.6×10 ⁻³ ±0.6×10 ⁻³	8.5×10 ⁻² ±4.3×10 ⁻²	

*標準偏差

表2 粗大粒子(≥2μm)のSPM及び各金属成分間の相関係数

	SPM	Aℓ	Ca	Cr	Fe	Mn	Sc	V	Zn
SPM	1.000								
Aℓ	0.851	1.000							
Ca	0.728	0.815	1.000						
Cr	0.707	0.594	0.745	1.000					
Fe	0.811	0.881	0.832	0.667	1.000				
Mn	0.796	0.799	0.837	0.722	0.849	1.000			
Sc	0.823	0.968	0.786	0.519	0.888	0.803	1.000		
V	0.831	0.895	0.851	0.664	0.929	0.895	0.921	1.000	
Zn	0.470	0.382	0.430	0.588	0.434	0.620	0.321	0.397	1.000

n=24 ただしCaは、定量下限未満の値が一つあったので、n=23で計算した。

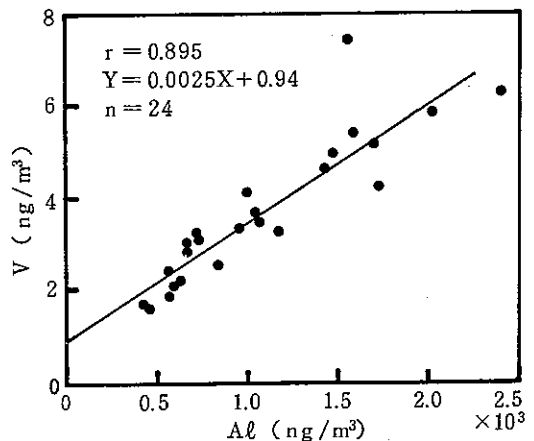


図 粗大粒子中のAℓとVの相関

表3 表層土壤等の金属成分含有量及びAℓとの比

単位: Aℓ, Ca及びFe-%, その他-μg/g

種別	地点	Aℓ	Ca	Cr	Fe	Mn	Sc	V	Zn
表層土	環多	8.48	2.71	203	11.0	1600	28.9	263	220
	研摩	10.4	0.89	87.5	7.90	1400	35.0	359	146
	練馬	9.57	3.03	104	6.29	1410	27.6	336	319
	大塚	8.97	1.37	125	7.98	1360	32.3	321	315
	世田谷	9.17	2.92	92.7	6.88	1390	30.1	320	313
	品川	7.99	3.91	115	6.43	1230	28.5	294	343
	晴海	7.86	2.61	203	6.53	1240	20.9	226	789
調整	8.42	0.83	101	6.80	1180	29.6	297	219	
表層土壌平均	東京都平均 千葉県*1 神奈川県(n=5)*2	8.85±0.84 9.8±1.8 9.4±1.2	2.28±1.12 2.4±1.8 1.2±0.4	129±47 73±22 98±5	7.48±1.56 7.1±1.8 8.1±1.3	1350±134 970±440 1500±110	29.1±4.1 32±9 37±7	302±42 280±100 400±53	333±196 — —
地殻(理科年表による)		8.13	3.63	100	5.00	950	22	135	70
道路堆積物平均	千葉県(n=22) 神奈川県(n=3)	6.9±0.7 6.2	7.1±1.4 5.1	210±80 440	7.8±1.8 8.6	1500±480 1600	19±2 18	190±32 230	600±320 1600
Aℓとの比			Ca/Aℓ	Cr/Aℓ	Fe/Aℓ	Mn/Aℓ	Sc/Aℓ	V/Aℓ	Zn/Aℓ
表層土壌	東京都		0.26	1.5×10 ⁻³	0.85	1.5×10 ⁻²	3.3×10 ⁻⁴	3.4×10 ⁻³	3.9×10 ⁻³
	千葉県		0.27	0.81×10 ⁻³	0.75	1.0×10 ⁻²	3.4×10 ⁻⁴	2.8×10 ⁻³	—
	神奈川県		0.13	1.1×10 ⁻³	0.86	1.6×10 ⁻²	3.9×10 ⁻⁴	4.3×10 ⁻³	—
地殻(理科年表による)			0.45	1.2×10 ⁻³	0.62	1.2×10 ⁻²	2.7×10 ⁻⁴	1.7×10 ⁻³	8.6×10 ⁻⁴
道路堆積物	千葉県		1.1	3.1×10 ⁻³	1.2	2.2×10 ⁻²	2.7×10 ⁻⁴	2.8×10 ⁻³	9.1×10 ⁻²
	神奈川県		0.82	7.4×10 ⁻³	1.4	2.7×10 ⁻²	2.9×10 ⁻⁴	3.9×10 ⁻³	2.2×10 ⁻²

*1 Aℓ, Mn及びV(n=18), Ca(n=17), Cr, Fe及びSc(n=10)

*2 汚染が認められないと判断される自然状態の表層土壌

果から、粗大粒子に対する土壤の寄与が大きいことが確認された。

表層土壌の金属成分分析結果を、千葉県³⁾⁴⁾と神奈川県⁵⁾の表層土壌等の平均値と共に表3に示した。地球的規模の値との対比のために、理科年表による地殻成分の値⁶⁾も併せて載せた。東京都の分析結果は、千葉県及び神奈川県の値とよく一致した。また、地殻成分の値ともよく似ており、今回の分析結果は、東京都における表層土壌の値として十分に使用可能な値であると考えられる。表層土壌と道路堆積物との組成を比較すると、道路堆積物のCaが特異的に高く、その他の土壤からの寄与が大きい金属は、同程度か、むしろ低い。アスファルト舗装材中には、10%弱のCaが含まれているといわれる。したがって、自動車走行に伴うタイヤ摩擦によって道路が摩擦されることにより、主として道路舗装材中のCaが道路堆積物中に取り込まれると推察される。また、Zn及びCrも道路堆積物の方が高い。これについて、道路上に発生源を求めるとすると、Znはタイヤ中に加硫促進剤として数%含まれている⁷⁾ことからタイヤ摩擦の影響が、Crは路面表示黄色ペイント中に数%含まれている⁸⁾

ことから摩擦の影響が考えられる。

粗大粒子と表層土壌等の金属含有量についても上記と同様に、粗大粒子中の土壤寄与の大きい金属の含有量は、表層土壌のそれのおおよそ半分であるのにひきかえ、Caは約2倍である。また、粗大粒子の金属含有量は、表層土壌より道路堆積物の金属含有量に近い。

次に、各金属と土壤指標元素であるAℓとの比を粗大粒子、表層土壌及び道路堆積物等について計算した値を表1及び表3に示した。粗大粒子と道路堆積物についての値は、驚くほどよく一致している。すなわち、粗大粒子中の金属成分組成は、道路堆積物の組成と一致する。この結果は、大都市の土壤が大部分被覆されている事実からも首肯できる。Sc, Fe, Mn及びVとAℓとの比は、粗大粒子、表層土壌及び道路堆積物ともほとんど同じである。したがって、粗大粒子中のこれらの5金属については、土壤起源によるものであると考えられる。一方、Ca, Cr及びZnとAℓとの比は粗大粒子と道路堆積物が等しく、表層土壌のそれより遥かに高い。粗大粒子中のAℓの発生源は土壤だけであると仮定して、次式により、粗大粒子中のCaへの土壤寄与率を試算した。

$$\text{寄与率} = (\text{粗大粒子中の A } \ell) \times (\text{土壌中の Ca}) / (\text{土壌中の A } \ell) / (\text{粗大粒子中の Ca})$$

東京都の表層土壌の平均を用いると、Caへの寄与率は25%であり、地殻の値を用いると43%となった。Znについては、明確な特徴が把握されなかった。すなわち、粗大粒子及び粗大粒子中の他の金属との相関が低いこと、またCa及びCrと同様に自動車排出ガス測定局である大原が、他の測定地点に比べて必ずしも高濃度ではない等のことから、発生源を特定できなかった。Crについても、黄色ペイントの寄与がそれほど大きいとは考えられない。これらの金属の挙動の解明は今後の課題である。また、東京都における道路堆積物の実態の把握及びCa含有量が多いといわれる中国大陸からの黄砂の影響等についても今後の課題としたい。

参考文献

- 1) 芳住邦雄他: リセプターモデルによる浮遊粒子状物質発生源寄与の算定, 東京都環境科学研究所年報 1988, 58.
- 2) 芳住邦雄他: 東京都における浮遊粒子状物質へのリセプターモデルによる発生源寄与の評価, 東京都環境科学研究所年報1989, p3.
- 3) 千葉県公害研究所: 浮遊粒子状物質発生源寄与率調査 (中間報告) 昭和59年12月
- 4) 千葉県公害研究所: 浮遊粒子状物質発生源寄与率調査 (中間報告その3) 昭和62年7月
- 5) 神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会: 神奈川県臨海地区大気汚染調査報告書 昭和58年度
- 6) 東京天文台編: 理科年表, 第60冊, 丸善 (1987) p704
- 7) 豊澤真一他: 高速道路内浮遊粉じん中のタイヤトレッド成分の粒度分布, 日本化学会誌, 1978 (1), 124
- 8) 谷中隆明他: 道路粉じんによる大気汚染—基礎的検討と新潟市の実態調査—, 全国公害研会誌, 10 (1), 18 (1985)