

有害大気汚染物質に関する調査

—大気環境中ヒ素の高濃度事象調査事例（第2報）—

杉山広和，野村 茂，前田 泉，樋口 雅*，河辺尚佳**，伊東清実**（大気科）

*環境科学部，**環境管理課

【調査研究】

有害大気汚染物質に関する調査

—大気環境中ヒ素の高濃度事象調査事例（第2報）—

A Survey on Hazardous Air Pollutants

—Case Study on Arsenic as an Air Pollutant（Ⅱ）—

杉山広和, 野村 茂, 前田 泉, 樋口 雅*, 河辺尚佳**, 伊東清実** (大気科)

*環境科学部, **環境管理課

Hirokazu Sugiyama, Shigeru Nomura, Izumi Maeda, Tadashi Higuchi, Naoyoshi Kawabe,
Kiyomi Itou

要 旨

岡山県南部の玉野地域における有害大気汚染物質環境調査地点で「ヒ素及びその化合物」の濃度が全国的に見て高い現象が見られた。この原因究明及び汚染状況把握のため同地域内の銅製錬事業所における敷地境界大気及び排出口ばいじん等の金属成分を測定した。また、事業所の好意により銅鉱石、スラグ、構内堆積物についても採取分析することができた。大気中濃度及び堆積物について、銅 (Cu) 及びヒ素 (As) に関連する主な金属元素 (Cu, Zn, As, Ni, Pb, Cd) の構成比ならびに相関係数を調べ特徴を考察した。その結果、玉野地域の大气中濃度に対して同事業所構内に堆積したスラグの飛散が少なからず影響を及ぼしていることが示唆された。

[キーワード：有害大気汚染物質，ヒ素，金属成分，飛散，相関]

[Key words : Hazardous air pollutant, Arsenic, Metal component, Dispersion, Correlation]

1. はじめに

岡山県は全国調査の一環として県内4地点において毎月1回有害大気汚染物質環境調査を実施している¹⁾。このなかで県南部の瀬戸内海沿岸に位置する玉野地域では、他の県内3地点に比べヒ素及びその化合物が高濃度で推移している事象がみられた^{1, 2)}。この原因の究明のため、同地域内に補足調査3地点を設け大気環境調査を実施したところ、As, Cd濃度の挙動が一致したこと及びその特性から溶融過程のヒューム由来と推測されること、東西に一直線上に設けた3調査地点直近に大気環境濃度に影響を及ぼす発生源が存在する可能性が強く示唆されたことを第1報³⁾で報告した。そこで同地域内で製錬業を行っている事業所の協力を得て敷地境界、排出口及び構内堆積物等の調査を行った。

2. 調査方法

2.1 調査対象項目及び分析方法

対象項目は、有害大気汚染物質調査金属5項目すなわ

ちヒ素及びその化合物 (As)、ニッケル化合物 (Ni)、ベリリウム及びその化合物 (Be)、マンガン及びその化合物 (Mn)、クロム及びその化合物 (Cr)、ならびに調査対象事業所が銅製錬所であることから、銅 (Cu)、カドミウム (Cd)、鉄 (Fe)、アルミニウム (Al)、亜鉛 (Zn)、バナジウム (V)、鉛 (Pb) の7項目を加えた全12項目とした。

金属成分の分析方法は、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル⁴⁾」に従い、試料の前処理はB法 (圧力容器法)、測定は誘導結合プラズマ質量分析装置 (以下、ICP-MS という) による多項目同時分析によった。

2.2 調査対象事業所及び調査日

事業所概要：玉野市南部の瀬戸内海沿岸に立地

主要事業は銅製錬及び関連製品製造

調査日時：平成18年11月16日(木) 10時～14時

2.3 調査地点及び試料採取方法

敷地境界濃度測定試料は事業所の敷地境界4地点 (図1-C, 表1) でハイボリウムエアサンブラ (装置：紀本

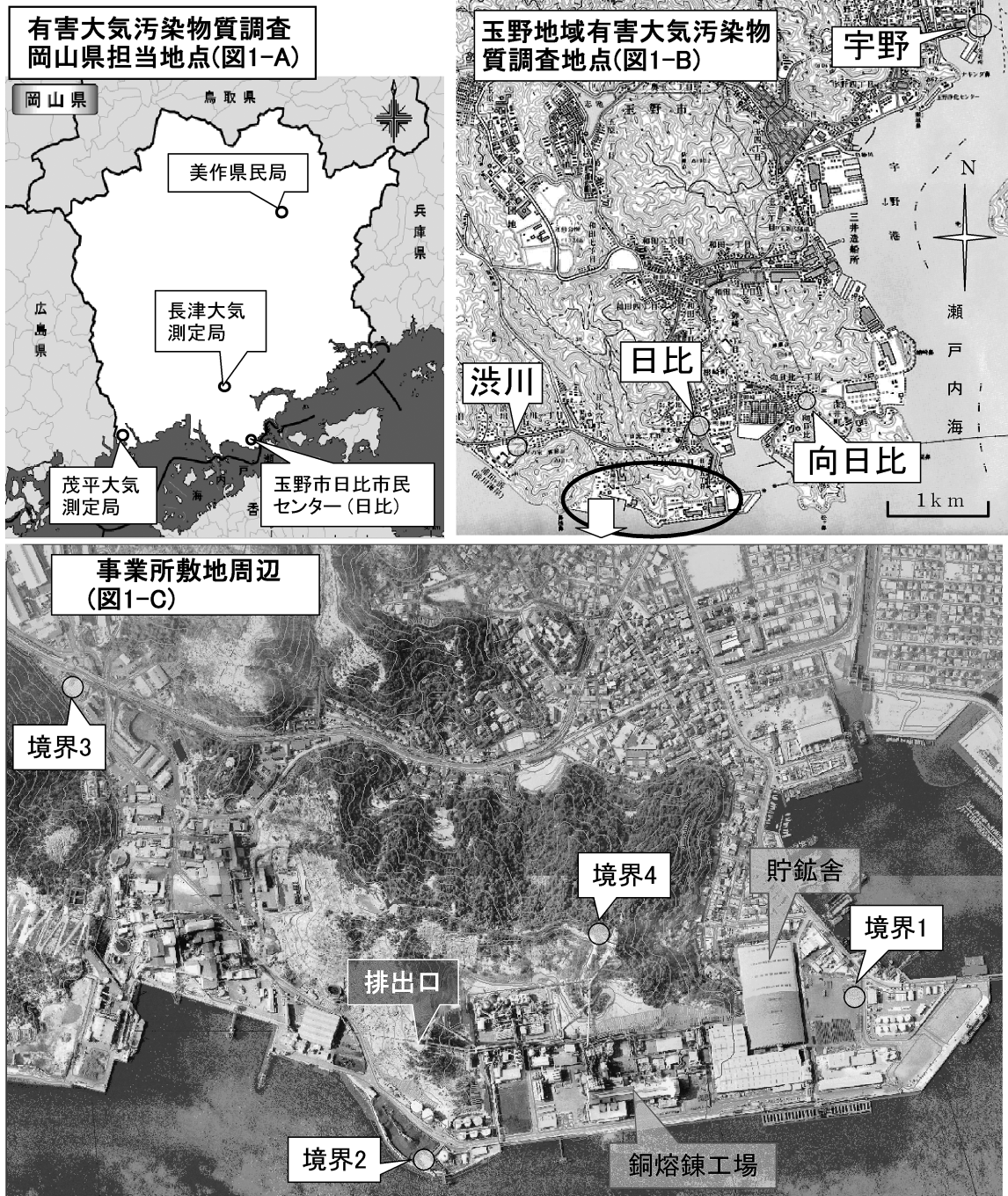


図1 調査地点

電子製 MODEL-120BL) を用い「有害大気汚染物質測定方法マニュアル⁴⁾」により石英繊維ろ紙に捕集した。なお、試料採取時間は3時間とした。

排出口ばいじん濃度測定試料については、採取を請け負った委託業者が「JIS Z 8808」に従い、銅溶鉱炉等からの煙道排出ガスより円形石英繊維ろ紙に捕集した。

銅鉱石及びスラグ試料は事業所から提供を受け、メノウ乳鉢により粉碎した後、分析に供した。

事業所内の堆積物の調査(表1)は事業所の了解を得て、敷地境界大気試料採取4地点の近辺において、敷地上的の堆積物を採取し、試料をメノウ乳鉢により粉碎した後、分析に供した。

2.4 気象及び比較データ

試料採取日の敷地境界における風向・風速等気象状況及び構内の大気中硫黄酸化物(SO₂)濃度の変動は、事業所設置のテレメータ記録を調査した。また、調査結果

と比較するため、平成18年11月14日～15日に実施した有害大気汚染物質環境調査（笠岡市、津山市、早島町、玉野市日比の県内4地点³⁾）ならびにその補足調査（玉野地域3地点³⁾、図1）の調査結果を用いた。

3. 結果及び考察

測定結果を図2～7に示した。図の横軸には、玉野地域の大气調査から得られた濃度（図6）により、12金属元素を濃度の高い順から並べた。すなわち順位は、鉄（Fe）、アルミニウム（Al）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、マンガン（Mn）、ヒ素（As）、ニッケル（Ni）、バナジウム（V）、鉛（Pb）、カドミウム（Cd）、クロム（Cr）、ベリリウム（Be）であった。また、図の縦軸は、図2の「事業所排出口ばいじん中金属成分濃度」では金属濃度を通常目盛りで表し、それ以外の図3～7では対数目盛りで表した。さらに、図8に全試料の金属6元素（Cu, Zn, As, Ni, Pb, Cd）の組成比を示した。

3.1 事業所内の排出口ばいじん、銅鉱石、スラグ、堆積物の濃度（図2, 3, 4参照）

排ガス中のばいじん濃度では、Pb, Ni, Cu, Fe, As（以上0.2～0.8mg/m³次いでZn, Mnの濃度順位となった。CuとNi等多くの元素は、試料1と試料2では濃度が異なった（図2）が、これは両試料の採取時間帯の違い（試料1；15：40～16：15、試料2；16：17～16：42）を反映している（図9）ものと考えられた。すなわち、当事業所はバッチ工程⁵⁾で作業を行っているため、構内テレメータによるSO₂濃度（図9）変動でも見られるように、工程の違いによりNi, CuやAsの濃度が変動したものと推察された。なお、調査当日の玉野地域の事業所敷地外における環境大気中のSO₂濃度は0.008ppm以下であり、構内からのSO₂（構内濃度最大0.02～0.06ppm）による影響は小さかったものと考えられた。

銅鉱石ではCuが特に高く約20%で、スラグの25倍以上であった。逆にスラグではZn約0.8%、As約600ppm、Cd約30ppm、Cr約300ppmと銅鉱石の10倍以上の濃度を示した。また、Fe, Pbは銅鉱石、スラグ共に濃度順

表1 敷地境界における試料採取状況

地点	排出口からの方角と距離	採気場所の状況	堆積物
敷地境界1	東 約700m	付近の交通量は比較的少ない。ストックヤードの東端で採気。西隣に貯鉱舎あり。ストックヤード（東西約100m、南北約150m）には粗銅ペレット（中間製品）が散在。	試料1-1はストックヤードの塵が雨により集まる側溝から採取。試料1-2は付近の植え込みの表土を採取。
敷地境界2	南 約250m	近くに多量のスラグが山積みされていた。構内を海岸に沿って東西に走るメイン道路のすぐ南側の空地で採気。この付近は交通量が比較的多く、風に加えてトラックによるスラグ由来の塵の巻き上げがかなり存在すると思われた。	付近の表土を採取したが、明らかにスラグの飛散混入が見られた。
敷地境界3	西北西 約700m	事業所西門に隣接した駐車場の一角で採気。付近には鉱石、スラグや製品などは散在していなかった。	付近の花壇から表土を採取。
敷地境界4	東北東 約300m	小高い山上に旧排出口があり、その基幹部（海拔約70m）で採気。調査を行った排出口は西南西方向に直接臨めたが、排出口の高さはこの地点よりさらに高く、調査当日は排ガスの影響を直接受けていなかった。	付近の表土を採取。

位が高く、Fe約20%、Pb約600ppmであった（図3）。

金属6元素組成比（図8）においては、敷地境界1の堆積物1-1と銅鉱石が類似しておりCuが98%以上を占めた。また、敷地境界2では堆積物と大気中濃度の組成比が類似しており、Cu約70%、Zn10%あまり、Pb10%弱であった。

3.2 大気中濃度（図5, 6, 7参照）

3.2.1 事業所敷地境界4地点における大気中濃度

調査期間中（11月16日）は西風が卓越していて、風向は北北西から西であった。事業所敷地境界大気中濃度（図5）は、玉野地域の大气中濃度（図6）と比較すると全4地点ともCu, As, Ni, Pb, Cd, Crにおいて比較的濃度が高い傾向にあり、特に玉野地域の大气中濃度では濃度順位が低かったPb, Cd, Crの濃度が顕著に高くなっていた。また、東端の境界1、中央沿岸の境界2においてCu, As, Pb, Cdは特に高い傾向が見られた。

3.2.2 玉野地域の大气中濃度

玉野地域（図6）と玉野地域以外の有害大気汚染物質環境調査3地点（以下、県内大気という）（図7）を比較すると、Cu, Asは玉野地域の向日比一丁目と玉野市日比市民センターにおいて県内大気より濃度が高く、Niでは玉野地域の上記2者に加え宇野においても県内大気より濃度が高かった。Cdは玉野地域以外では1ng/m³以上はみられずAs, Ni, Cuと共に玉野地域での局地的な影響が伺えた。

一方土壌の指標物質とされるAl^{6,7)}は敷地境界、玉野地域、県内大気（図5～7）を通して各々ほぼ同レベルの濃度であった。Alより高濃度を示したFeは、玉野地域

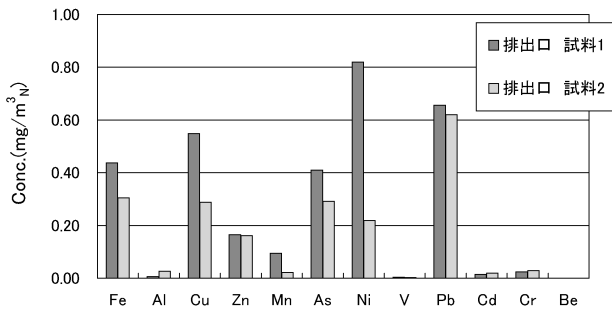


図2 事業所排出口ばいじん中金属成分濃度

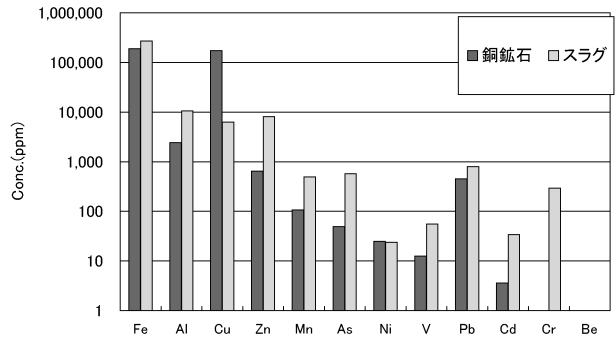


図3 銅鉱石及びスラグ中の金属成分濃度

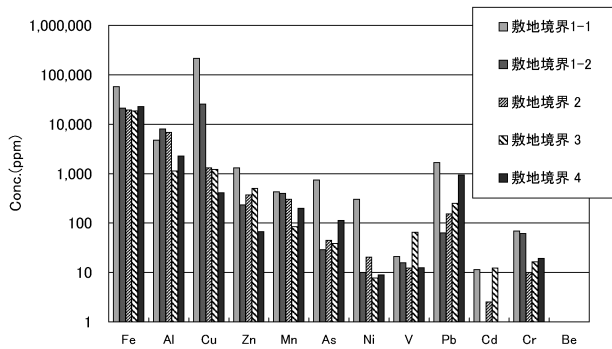


図4 事業所敷地内堆積物中金属成分濃度

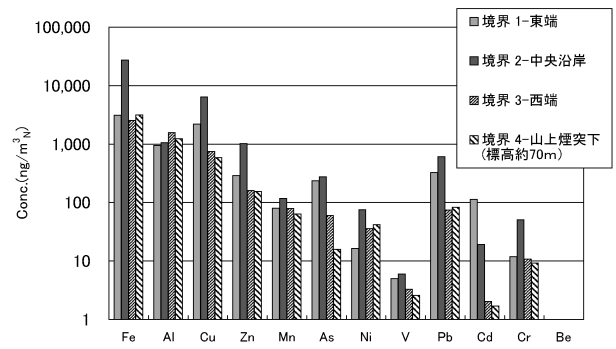


図5 事業所敷地境界大気中金属成分濃度

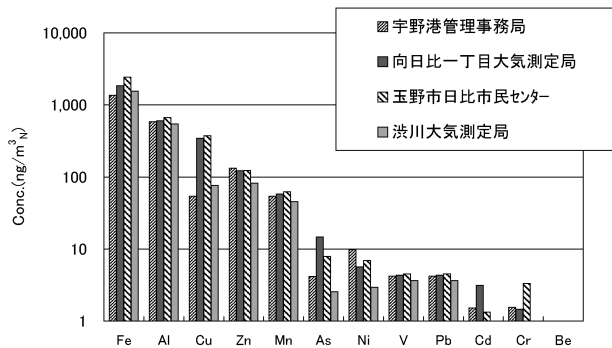


図6 玉野地域大気中金属成分濃度

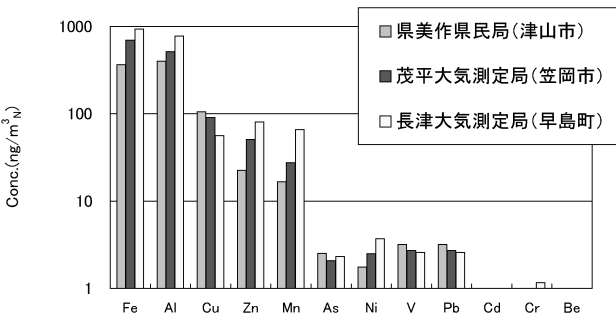


図7 県内大気中金属成分濃度

では県内大気中濃度より若干濃度が高かった。

玉野地域の補足調査期間中（11月14～15日）（図6）も西風が卓越していた。Cu, Asは向日比一丁目と玉野市日比市民センターにおいて他の玉野地域2地点より明らかに濃度が高かった。玉野地域の西側に位置し同地域の風上にあたる洪川大気測定局においてはAsと共にNi, Cdも他の玉野地域より低い値となり、Cuについても宇野港管理事務所に次いで低い値を示した。これから、As, Ni, Cdの局地的な発生源が洪川大気測定局より東に位置する事が強く示唆された³⁾。また、玉野地域の北東に位置する宇野港管理事務所では、Niは他の地点より高い値を示したものの、Cu, As, Cdは低い値を示した。

3.3 地域別大気中濃度における項目間の相関

図8に示した金属6元素（Cu, Zn, As, Ni, Pb, Cd）の地域別における関連の深さをみるため相関係数を調べたところ、以下とおりであった（表2参照）。

AsとCuは、玉野地域以外の岡山県内3局では、0.28で相関が無かったが、玉野地域では0.80、敷地境界では0.84となり、玉野地域及び敷地境界では、AsとCuは関連が深いことが示唆された。

AsとCdは、岡山県内3局では0.21で相関が無かったが、玉野地域では0.93と高い相関を示しかなり関連が大きいことが示唆された。しかしながら敷地境界では0.59と相関が小さくなった。逆にAsとPbの相関は玉野地域では0.64であったが敷地境界で0.93、敷地内堆積物で0.98

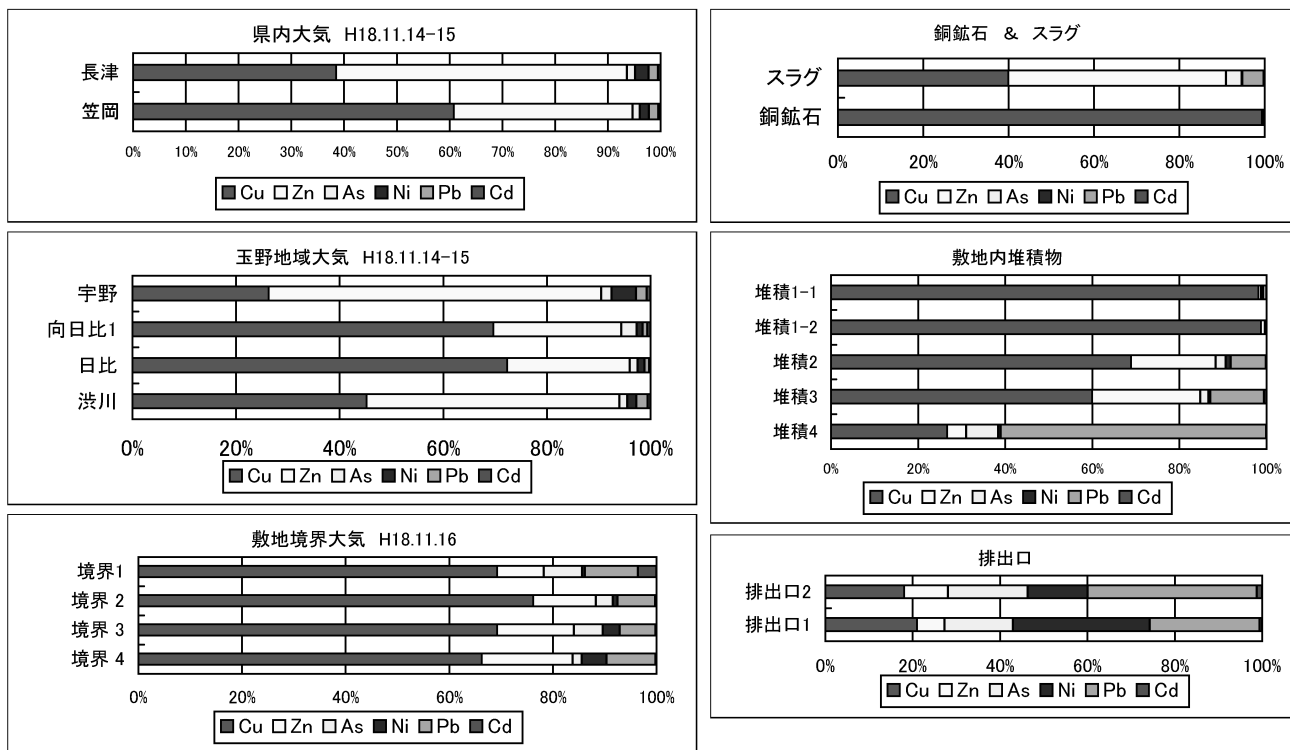


図8 金属6元素 (Cu, Zn, As, Ni, Pb, Cd) の組成比

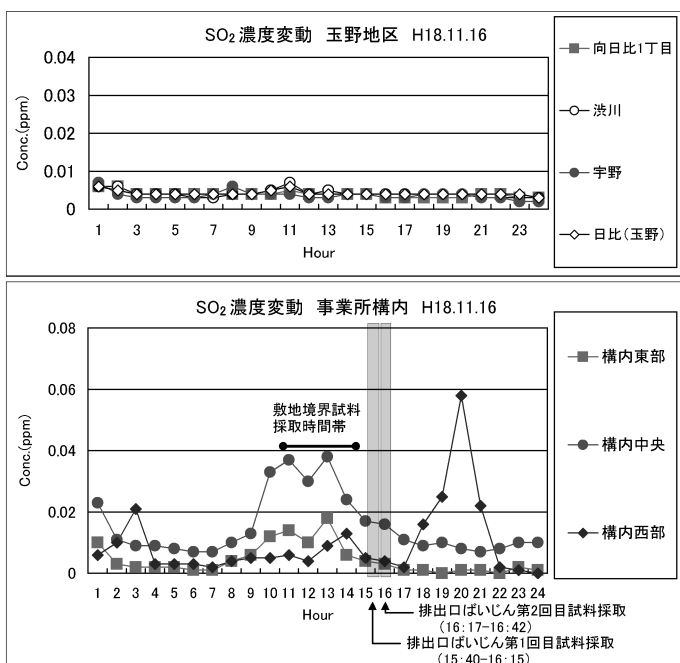


図9 排出口ばいじん採取時間帯と、事業所構内及び周辺の大気中SO₂濃度

と大きくなった。

敷地境界においてCuは、上記以外にZn 0.99, Pb 0.96と大きい相関を示した。

表2 地域別の金属項目間の相関

岡山県内3局 (n=3)						
	Cu	Zn	As	Ni	Pb	Cd
Cu	1					
Zn	-0.98	1				
As	0.28	-0.47	1			
Ni	-1.00	0.99	-0.36	1		
Pb	0.85	-0.94	0.74	-0.90	1	
Cd	-0.88	0.76	0.21	0.83	-0.50	1

玉野地域4局 (n=4)						
	Cu	Zn	As	Ni	Pb	Cd
Cu	1					
Zn	0.33	1				
As	0.80	0.43	1			
Ni	-0.05	0.91	0.02	1		
Pb	0.76	0.85	0.64	0.61	1	
Cd	0.53	0.44	0.93	0.10	0.47	1

敷地境界4地点 (n=4)						
	Cu	Zn	As	Ni	Pb	Cd
Cu	1					
Zn	0.99	1				
As	0.84	0.77	1			
Ni	0.74	0.82	0.27	1		
Pb	0.98	0.94	0.93	0.59	1	
Cd	0.09	-0.04	0.59	-0.59	0.29	1

3.4 事業所内外における試料間の相関

金属元素12項目の分析結果から試料間の相関を求めたところ、以下のとおりであった。

3.4.1 敷地境界大気中濃度と排出口ばいじん、銅鉛石、スラグ、堆積物との相関（表3）

排出口ばいじんと、敷地境界大気中濃度をはじめとする他の試料との相関は0.35以下で関連はほとんどみられなかった。これは、ばいじん試料が時間的にバッチ工程⁵⁾の一部分を反映していたに過ぎなかったこともひとつの要因であったと考えられた。また、排ガスが排出される煙突高は120mで、高所より排出されたばいじんは拡散され、着地点が遠方になるため、本調査においては近接の地上付近への影響が明瞭に出なかったことも考えられた。

銅鉛石と敷地境界大気との相関は敷地境界1で0.96、敷地境界2で0.85と大きかったが、他地点とは0.72～0.75に留まった。銅鉛石と敷地境界堆積物との相関は境界1の堆積物1-1、1-2で各々0.81、0.96であったが他の地点とは0.69～0.75に留まった。銅鉛石と玉野地域の気との相関は0.64～0.77であった。

スラグと敷地境界堆積物との相関は境界2～4で0.95以上の高い相関を示したが境界1とは0.19、0.59と低い相関に留まった。スラグと敷地境界大気との相関は境界2で0.98と最も高い相関を示し、他地点とも0.80～0.93と比較的高い相関を示した。

3.4.2 玉野地域大気中濃度と敷地境界大気及び堆積物との相関（表3）

玉野地域大気中濃度と敷地境界大気中濃度との相関は敷地境界2～4で0.90以上、なかでも敷地境界3、4とは0.95以上の高い値を示した。さらに敷地境界堆積物との相関においても地点2～4で0.93以上の高い値を示した。また、玉野地域大気中濃度とスラグとの相関は0.93～0.97の高い相関を示した。

これらのことから、玉野地域大気と敷地境界大気さらに堆積物は互いに類似した成分特徴を有しており、堆積物が敷地境界大気ひいては玉野地域環境大気に影響を及ぼしている可能性が強く示唆された。

なお、境界1の堆積物1-1との相関は0.31以下のかなり低い値に留まったが、この試料は付近のストックヤードに露天で置かれていた粗精錬品または銅鉛石の影響を強く受けていたためと考えられた（表1）。

3.5 玉野地域大気に対する発生源の影響

玉野地域大気中濃度（図6）において、前述のとおりAs, Ni, Cuが他の県内の大気中濃度（図7）よりも目立って高かったが、これは敷地境界での堆積物が再飛散し玉野地域大気中濃度に影響を与えたためと考えられた。ただ、排出口ではCu, Feの他にもAs, Niの濃度が特に

表3 事業所敷地内と玉野地域大気との相関 (n=12)

		玉野地域大気4局				敷地境界大気4地点				敷地境界堆積物				原材料&廃棄物		煙道排出口	
		測 洪 川 定 大 局 局 気	市 玉 民 野 セ 市 ン タ 比 タ 1 比	玉 野 野 市 市 日 比 比 日 比 大 大 気 気 測 測 定 定 局 局 宇 宇 野 野 港 港 管 管 理 理 事 事 務 務 局 局	向 宇 日 野 比 港 二 事 丁 務 目 局 大 港 気 局 測 局 定 局 局 局 局 局	境 境 東 中 界 央 1 界 端 2 1 岸	境 境 西 山 界 上 2 煙 端 3 突 3 下 4	敷 敷 地 地 1 地 ・ 地 ・ 2 境 境 界 界 1 2	敷 敷 地 地 2 地 地 境 境 界 界 2 3	敷 敷 地 地 3 地 地 境 境 界 界 3 4	敷 敷 地 地 4 地 地 境 境 界 界 4	銅 鋼 鉛 鉛 石 石	ス ラ グ グ	排 排 出 出 口 口 1 2	排 排 出 出 口 口 1 2		
玉野地域 大気4局	洪川大気測定局	1															
	玉野市日比市民センター	0.99	1														
	向日比一丁目大気測定局	0.99	1.00	1													
	宇野港管理事務局	1.00	0.95	0.98	1												
敷地境界 大気4地点	境界1-東端	0.82	0.88	0.89	0.80	1											
	境界2-中央沿岸	0.93	0.97	0.96	0.90	0.90	1										
	境界3-西端	0.95	0.95	0.96	0.96	0.88	0.86	1									
	境界4-山上煙突下	0.99	0.99	1.00	0.99	0.88	0.94	0.98	1								
敷地境界 堆積物	敷地境界1-1	0.17	0.29	0.31	0.15	0.70	0.39	0.34	0.29	1							
	敷地境界1-2	0.62	0.70	0.72	0.61	0.95	0.74	0.75	0.72	0.87	1						
	敷地境界2	1.00	0.99	0.99	0.99	0.83	0.93	0.96	0.99	0.19	0.64	1					
	敷地境界3	0.96	0.97	0.96	0.93	0.82	0.99	0.85	0.94	0.23	0.63	0.96	1				
敷地境界4	0.97	0.98	0.96	0.94	0.80	0.97	0.86	0.95	0.17	0.59	0.97	1.00	1				
原材料 & 廃棄物	銅鉛石	0.68	0.77	0.77	0.64	0.96	0.85	0.72	0.75	0.81	0.96	0.69	0.75	0.71	1		
	スラグ	0.95	0.97	0.95	0.93	0.80	0.98	0.84	0.93	0.19	0.59	0.95	1.00	1.00	0.72	1	
煙道排出口	排出口1	0.09	0.15	0.14	0.06	0.31	0.25	0.10	0.14	0.35	0.30	0.10	0.19	0.18	0.35	0.18	1
	排出口2	0.15	0.20	0.19	0.13	0.34	0.29	0.15	0.19	0.27	0.26	0.16	0.24	0.25	0.32	0.23	0.82

高いことから、周辺大気への影響をみるには更なる調査が必要であると思われた。

今回の大気調査は短期間であったこと及び有害大気汚染物質測定方法マニュアルでは粉塵を分級しないで採取することになっていることから、ハイボリウムエアサンプラ（分級装置なし）を使用した。このため粗大粒子の挙動を卓越的に把握したものと考えられた。しかし、熔融を伴う施設の排出口からは微小粒子が多く排出されると思われたので、微小領域の粒子についても調査することが、今後の課題として重要であると考えられた。

4. 結論

製錬事業所敷地境界大気の調査結果から、銅 (Cu)、ヒ素 (As) と共に鉛 (Pb)、カドミウム (Cd) の高濃度がみられた。また、玉野地域の大气中濃度に対して同事業所構内に堆積したスラグの飛散が少なからず影響を及ぼしていることが示唆された。なお、今回の短期間の調査では敷地境界大気及び周辺環境大気中の成分には、排出口からの拡散の影響が明瞭に出なかったが、Ni、Asへの関与は無視しえないと思われた。

文 献

- 1) 岡山県生活環境部環境管理課：平成16年度岡山県の環境大気概況， p20
- 2) 環境省水・大気環境局：平成16年度大気汚染状況報告書， p155， p765， 平成17年12月
- 3) 杉山広和，野村 茂，石井 学，門田 実，前田 泉 他：有害大気汚染物質に関する調査—大気環境中ヒ素の高濃度事象調査事例（第1報）—，岡山県環境保健センター年報31，13-17，2007（予定）
- 4) 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—大気中の重金属類の多元素同時測定方法—，平成18年2月
- 5) 通商産業省化学工業局プロセスフローシート研究会編：製造工程図全集，(株)化学工業社，第1巻，P522，1968
- 6) 浮遊粒子状物質対策検討会：浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル，東洋館出版社，272，1997
- 7) 前田 泉，田上啓之，植木昭博，中桐基晴，小田淳子 他：有害大気汚染物質に関する研究—全国の浮遊粒子状物質における金属元素の地域特性—，岡山県環境保健センター年報26，1-7，2002