

## 大気降下物中における重金属負荷量の変動特性に関する基礎的研究 A Study on Variation of Heavy Metal Loads in Atmospheric Fallouts

○櫻井伸治\* 吉廻翔揮\* 堀野治彦\* 中桐貴生\*

○Shinji SAKURAI\*, Shoki YOSHIKAKO\*, Haruhiko HORINO\*, Takao NAKAGIRI\*

**1. はじめに** 大気降下物中には微量であるものの様々な重金属が含まれており、成分によっては陸域や水域における環境に悪影響を与える可能性がある。また、これらの重金属成分の中には、大気汚染の著しい地域に由来し、越境大気汚染物質として日本まで達するものがあるとも言われている。そのため、大気・水環境の保全上、大気降下物中の重金属のモニタリングやその発生源の特定を行うことが重要であるが、その実態についての知見は多くない。本研究では大阪府堺市(大阪府立大学中百舌鳥キャンパス)において大気降下物を採取し、降雨イベント内やイベントごとにおける負荷量の変動特性、乾性・湿性降下物の負荷量の季節変化について考察した。さらに、特定の重金属の濃度比から発生源についても検討した。

**2. 調査方法** 大阪府立大学屋上にて、湿性降下物(降雨に付随する降下物質)と乾性降下物(無降雨日の降下物質)を区別して回収した。湿性降下物については降雨イベントごとに積算雨量に応じておよそ2.5mmずつ、積算12.5mm相当まで分取し、それ以上の雨水はタンクにて一括回収した。乾性降下物は、無降雨時にロートに沈着した降下物を蒸留水で洗浄収集した。また、雨量計(Onset, HOBO ware)を別途設置し、降雨イベントの経時的な記録も行った。

着目する重金属は、大気環境問題に関する報告例を基にMn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pbの6種とした。各重金属濃度をICP発光分光分析装置(SHIMADZU, ICPE-9000)を用いて測定し、負荷量で整理した。なお、今回の整理は収集期間2015/4/1~12/24の試料を対象としている。

**3. 結果及び考察** (1)降雨1イベント内の各重金属負荷量の変動 6/11, 8/16, 11/7の降雨イベント内におけるZn負荷量の変動をFig. 1に例示した。降雨1イベント内のZn負荷量に対する変動係数はそれぞれ43%, 59%, 94%となり、比較的大きな変動を示す一方、イベント間で共通する一定の傾向は見られない。このことは他の5つの重金属でも同様であった。著者らによるこれまでの研究では、有機物や栄養塩類は無降雨日が続いた後の初期降雨において高濃度で検出され、降雨継続とともに濃度が減少していくことが観察されたが、今回対象とした重金属ではそのような傾向は見られず、ウォッシュアウト効果は確認されなかった。

降雨イベント内における各種重金属負荷量間の相関をみると、決定係数 $R^2$ が最も高かったCuとZnの組でも0.45程度であり、相互依存性はあまり強くなかった。しかし、降雨イベント単位でまとめると $R^2$ は0.68と大きくなり、強い相関が見られた(Table 1)。このように、降雨イベントごとに見ると、ほとんどの各種重金属負荷量間の相関性が高くなった。特に、Ni・Pbで0.89, Pb・Znで0.77, Ni・Znで0.71と比較的強い相互依存性が見られた。また、FeやMnほどの重金属との相関性が小さい。これは、当該重金属の負荷量は降水量との相関が小さかったことが要因であると考えられる。

(2)大気降下物負荷量の季節変化 期間内でのZnならびにPbの月別総負荷量を乾性・湿性降下物別にFig. 2に示す。春季を除いて、両重金属の大部分は湿性降下物

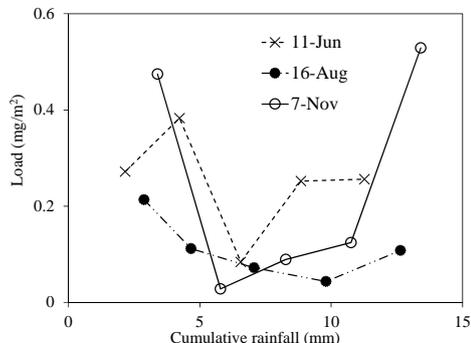


Fig. 1 Variation of zinc loads within each rainfall event

\* 大阪府立大学大学院生命環境科学研究科 Grad. School of Life and Environmental Sciences, Osaka Pref. University  
キーワード:大気降下物 重金属 負荷量

として地上に到達し、その負荷量は梅雨時期から夏季にかけて増大した。一方、乾性降下による負荷量は期間を通じ安定して小さかった。また、湿性の変動係数が 91% であるのに対し、乾性では 34% であり変動も小さかった。これらの傾向は Fe 以外の 5 つの重金属でも同様であった。なお、Fe は 8 月を除く、全ての月で乾性降下物由来の負荷が支配的で春季に負荷量は増大したが、この原因の特定までには至っておらず、検討中である。

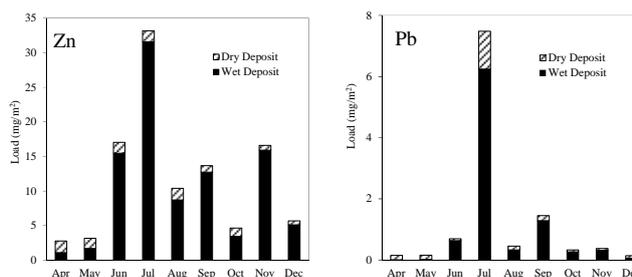
降雨イベントごとの各重金属負荷量と降水量の相関をみると、Ni で  $R^2=0.67$ 、Cu で  $R^2=0.55$ 、Pb で  $R^2=0.68$  と総じて高い相関が見られ、特に Zn で顕著であった ( $R^2=0.85$ )。また、Zn の降雨イベントごとの負荷量の変動 (Fig. 3) を見ると、湿性降下による負荷量は降水量に一定の相関を持って変動していることがうかがわれる。特に Zn 負荷量は他の重金属に比べ、イベント単位や月単位でも降水量との強い関係性が見られた。このことから、Zn は所定の割合で降雨中に存在し、地上へと到達していると考察される。すなわち、降雨イベントごとに見れば濃度の変動は小さく、降水量の増加に伴い地上への負荷量が大きくなることを示している。

(3) Pb/Zn 比 ある重金属の組み合わせは、汚染源を特定するための指標として使われることがある。特に大気中の鉛と亜鉛の濃度比 (以下、Pb/Zn 比) は、その値が 0.5 以上になると重金属の発生源は中国大陸であるとされている<sup>1)</sup>。今回の研究期間内では、Pb/Zn 比は 0.5 以上の値を示すことはなく、最高でも 9/10 に記録した 0.12 であった。したがって、対象期間内においては中国大陸由来の重金属が降雨に含まれていた可能性は低く、期間内に検出された重金属は日本国内で発生したものであると思われる。ただし、発生源の特定には今回の濃度比データだけでは不十分である。今後、Pb/Zn 比のデータをさらに蓄積するとともに、バックトラジェクトリー解析による気塊追跡データとの比較検証を行う必要がある。ところで、2 つの重金属間に比較的強い相関がみられたものが複数確認されたことから (Table 1)、これらが Pb/Zn 比のように、発生源の特定に有用な指標となることが期待される。

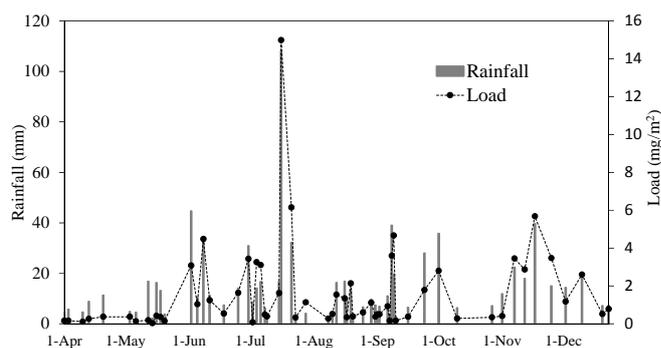
**4. おわりに** 期間内において、Fe 以外の重金属では多くが湿性降下物として地上に到達し、降雨イベント内での負荷量の変動は大きいことが観察された。しかし、負荷量をイベント単位や月単位で見ると変動は小さく、降水量に伴って負荷量が増大する傾向も見られた。今後、重金属の発生源特定の可能性を含め、大気降下物中の重金属の挙動特性について検討を進めていきたい。参考文献 1) 日置ら「降水中微量元素濃度比と鉛同位体比による長距離輸送と地域汚染の解析」大気環境学会誌.43(2). 100-111.2008

**Table 1** Coefficient of determination ( $R^2$ ) between two heavy metals

Pairs of heavy metals	Per each sample	Per rainfall event
Ni·Pb	0.0908	0.8900
Zn·Pb	0.0899	0.7696
Ni·Zn	0.0249	0.7051
Cu·Zn	0.4466	0.6817
Cu·Pb	0.0027	0.5248
Ni·Cu	0.0004	0.4517
Mn·Zn	0.0086	0.2478
Mn·Ni	0.0063	0.2073
Mn·Pb	0.0087	0.1903
Mn·Cu	0.0009	0.0779
Mn·Fe	0.1644	0.0461
Fe·Pb	0.0387	0.0142
Fe·Ni	0.0115	0.0128



**Fig. 2** Monthly variation of zinc and lead loads



**Fig. 3** Variation of zinc loads and rainfall during the study period