

## 堺市における大気降下物中の重金属の降下特性 Characteristics of Heavy Metal Fallouts from the Atmosphere in Sakai City

○櫻井伸治\* 吉廻翔揮\*\* 堀野治彦\* 中桐貴生\*

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

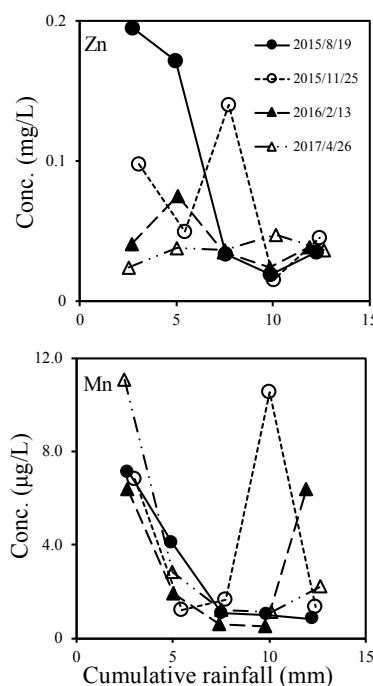
**1. はじめに** 大気降下物中には様々な重金属が含まれており、それらの中には陸域や水域における環境に悪影響を与える種もある。降下物中の重金属濃度は微量であるものの面源としての広がりを見ると、大気由来の重金属が陸域や水域へ与える負荷は無視できない。したがって、水環境の保全上、大気降下物中の重金属の中長期的モニタリングが必要であると思われるが、その実態に関する報告例はあまり多くない。これまで著者らは堺市に位置する大阪府立大学中百舌鳥キャンパスにおいて重金属のモニタリングを行い、降雨イベント内における濃度の変動特性、湿性・乾性降下物の負荷量の月別変動とその構成割合ならび雨水中の重金属間の相関性について検討している。本稿では調査開始時の 2015 年 4 月から 2017 年 12 月までのデータを整理し、これらの検討事項について考察を加えた。

**2. 調査方法** 大阪府立大学中百舌鳥キャンパスにて、湿性降下物(降雨に付随する降下物質)と乾性降下物(無降雨日の非溶存降下物質)を区別して回収した。湿性降下物については分取可能な雨水採取装置を設置し、降雨イベントごとに降り始めから約2.5mmずつ、積算 12.5mm 相当まで個別のボトルに回収し、積算 12.5mm を超過した雨水は容量 10L タンクにて一括回収した。乾性降下物は、無降雨時のロードへの沈着物を蒸留水で洗浄収集した。また、雨量計を別途設置し、降雨強度の経時的な記録も行った。対象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。Fe, Zn の 2 種は ICP 発光分析計 (SHIMADZU, ICPE-9000) を、Mn, Ni, Cu, Pb の 4 種は ICP 質量分析計 (SHIMADZU, ICPM-8500) を用いて濃度を測定し、負荷量で整理した。

**3. 結果及び考察 (1)降雨 1 イベント内の各重金属濃度の変動**

積算雨量が 12.5mm 以上に達した 2015/8/19, 2015/11/25, 2016/2/13, 2017/4/26 の 4 イベント内における Zn と Mn の降雨 2.5mm ごとの濃度変動を Fig.1 に例示する。Zn では総じてイベント間で共通する傾向はなく、季節的な特徴も見られない。また、イベント内の Zn 濃度の変動係数は先の時系列順に 94%, 70%, 45%, 23%となり、変動の程度もイベント間で大きく異なっている。これらは降雨強度の差などといった降雨パターンに差異があったことが要因の 1 つと推察される。

対象期間における各重金属のウォッシュアウト効果の発生率を Table 1 に示す。ここで、当該効果の有無は以下の手順に従って判定した。まず、降雨イベント内の濃度変化を線形近似し、降雨量と濃度に負の相関を持つイベントを選定した。次に該当イベント内の濃度変化を累乗近似した後、その近



**Fig.1** Variations in Zn and Mn loads within each rainfall event

**Table 1** Occurrence rates (%) of wash-out effect in each heavy metal

Season	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
Spring (Mar-May)	69	31	54	77	0	31
Summer (Jun-Aug)	78	35	61	57	39	35
Autumn (Sep-Nov)	57	38	62	57	14	33
Winter (Dec-Feb)	57	57	57	86	29	43
Annual	67	38	59	64	22	34

Occurrence rate = (rainfall events with wash-out effect)/(all rainfall events) × 100

\* 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

\*\* 東西化学産業 Tohzaï Chemical Industry Co.,Ltd.

キーワード: 重金属 大気降下物 負荷量 降雨量

似曲線の決定係数が 0.6 以上のものをウォッシュアウト効果が発生したイベントとみなした。各重金属とも同じようなウォッシュアウト効果を示すと予想されたが、Table 1 より発生率は時季的に異なっている。また、全期間を通じたウォッシュアウト効果の発生率は 22~67%と重金属間でもばらつきがみられた。これらのことから、大気中への重金属の供給、滞留ならびに降下特性はそれぞれ異なることが推測された。

(2)大気降下物負荷量の季節変化 調査期間内の Zn と Mn の湿性および乾性別月別総負荷量と降雨量を Fig.2 に示す。Zn は期間内を通じて総沈着量のうち 76%が湿性沈着で、かつその降下負荷量と降雨量との相関が高かった( $R=0.69$ )。このことは、Zn の濃度変動は原則小さく、降雨量に伴いその負荷量が増大することを反映している。ただし、2017/10/20-22 にかけて堺市に襲来した台風では、1 降雨イベントで 200mm を超える雨量が発生したものの、それに相当する負荷量はなかった。これは大気中に存在していた Zn が降雨継続中にほとんど洗い流されたためと考えられる。また、月ごとに降雨日数が異なることを考慮し、湿性・乾性沈着量をそれぞれその月の降雨日数、晴天日数で除した 1 日あたりの負荷量から変動係数を求めると、湿性の変動係数が 52%であるのに対し、乾性のそれは 21%と比較的小さく、無降雨時は比較的安定して地上へ到達していることが考えられる。これらの傾向は Cu、Pb においても同様であった。一方、Mn では湿性降下物負荷量と月降雨量との相関性は比較的小さく( $R=0.48$ )、Mn の負荷量は降雨量の多寡に依存しない傾向が確認された。また、期間内を通じて総沈着量に対する乾性沈着量が 43%と湿性沈着量と同程度であり、無降雨時の沈着効果は比較的大きい。これらの傾向は Fe でも同様にみられた。なお、Ni については、総沈着量のうち湿性沈着が 72%と支配的であったものの、負荷量と降雨量との相関係数は 0.39 と小さく、大気中での時間的な局在化が要因の一つと思われる。

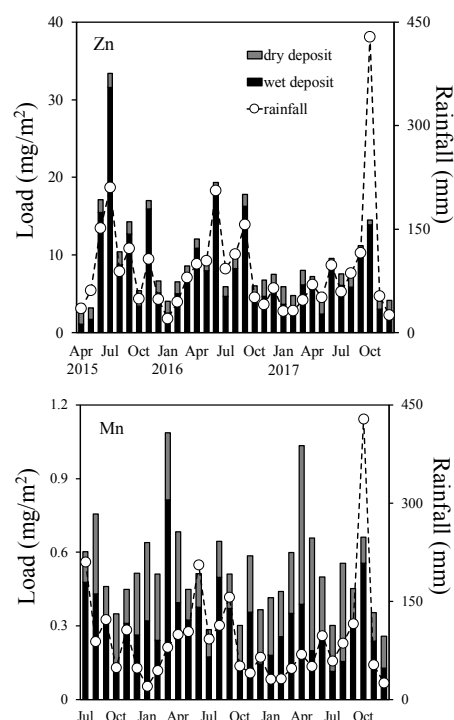


Fig.2 Monthly variations in rainfall and heavy metal loads

(3)雨水中の各重金属間の関連性 採取した雨水サンプルに含まれる各重金属の負荷量の相関係数を Table 2 に示す。相関係数が高い組み合わせは Cu、Pb、Zn 中の 2 者であり、降雨に付随して地上へ到達していると推察された重金属種同士の相互依存的関係が確認された。ところで、大気中の重金属の主たる発生源は、Mn は鉄鋼工業、Ni は石油燃焼、Cu、Zn および Pb は廃棄物燃焼や鉄鋼工業、Fe は土壌の巻き上げなどと言われている。また、堺市環境局の報告によると、Zn と Pb の 2 種を排出している工場が堺市湾岸部に集中している。したがって、今回検出された Zn と Pb の発生源の一つにこれらの工場も該当していると思われる。一方、Fe、Mn は他の重金属との相関係数は総じて小さい。これは当該重金属の負荷量と降雨量との相関性自体が小さかったことが要因と考えられる。

Table 2 Correlation cofactors between heavy metal loads

Heavy metal	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
Mn	—					
Fe	0.35	—				
Ni	0.21	0.17	—			
Cu	0.30	0.08	0.45	—		
Zn	0.28	0.14	0.51	0.88	—	
Pb	0.25	0.05	0.35	0.96	0.87	—

4. おわりに 湿性沈着が大部分を占める重金属が数種確認され、相互依存的な関係がみられた。一方、降雨量の多寡に依らず沈着するものもみられ、降下特性は重金属種で異なることが判り、その特性について検討を行う際は降下物(重金属)の性状や組成を吟味する必要性が示唆された。謝辞 堺市には事業所ごとの化学物質排出量に関する貴重なデータを提供して頂いた。ここに謝意を示す。