

八戸地域における有害大気汚染物質の発生源推定について —多元素分析に焦点を当てて—

花石竜治 対馬典子 工藤香織

八戸地域の有害大気汚染物質モニタリングで調査を実施している大気浮遊粉じん中ニッケルに関連して、ニッケルの高濃度事例となった平成 21 年 8 月及び平成 22 年 6 月の大気浮遊粉じん検体並びに発生源と推定されている工場の使用鉱石やスラグ中の金属元素の多元素分析を ICP-MS 法等により行い、得られた結果に CMB 法による解析を実施した。その結果、発生源と推定される工場において主に使用されていると推定される鉱石が大気浮遊粉じん中成分に寄与していることが示唆された。

Key words : Hachinohe, nickel, ICP-MS, multi-elemental analysis

1. はじめに

八戸地域の有害大気汚染物質としてのニッケル化合物の発生源推定調査は平成 11 年度に始められ、翌々年の平成 13 年度に A 工場と推定がなされた¹⁾。以後、アンダーセンエアサンプラーによる大気浮遊粉じんの粒径分布調査が実施され、粗大粒子にニッケルが比較的多く含まれていることが明らかとなった。粗大粒子は製錬を起源とするものではなく、機械的粉砕や汚染土壌の巻き上げなどによるものであり、A 工場で野積みしている鉱石の粉じんによる可能性が示唆された²⁾。

筆者らは、昨年度、ニッケルの形態別分析を試み、環境試料としてのハイボリウムエアサンプラー検体中のニッケル形態を明らかにし、また、粉じんの発生源と考えられている鉱石等の形態別分析を試みた³⁾。その結果、大気浮遊粉じん中のニッケルの起源についてはこれまでの推定を裏付ける結果となった。

一方、近年、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)の発達で、有害大気汚染物質モニタリングの重金属類分析の公定法となった。この方法の長所は、金属類多元素を同時に分析できることであり、またその高感度性から微量元素分析が可能であることである。

発生源と推定されている A 工場はフェロニッケル製造工場であって製錬を行っている。製錬前後

の金属元素濃度と環境中の濃度とを比較することにより、環境に影響を与えている発生源を推定できる可能性がある。解析方法としては、一つは、微量元素を指標元素とする方法で、もう一つは多元素組成比を発生源と環境で比較する CMB (ケミカルマスバランス) 法がある。

今回、大気浮遊粉じん試料及び発生源と推定されている工場で採取した鉱石類について、多元素分析を行い、特に CMB 法によって発生源推定を行ったので報告する。

2. 方法

2.1 試料

大気浮遊粉じん試料は、平成 21 年 8 月 5 日から 6 日にかけて、及び 22 年 6 月 2 日から 3 日にかけて、定例の有害大気汚染物質モニタリングとして、ハイボリウムエアサンプラーにより、24 時間吸引し、石英繊維ろ紙上に捕集したものとした。それぞれの検体は、大気中の全ニッケルが 38 ng/m³、60 ng/m³ とそれぞれの年度で最高値を示しており、多元素分析により有意な結果を得られると判断した。

A 工場の鉱石及びスラグ(鉱さい)は平成 22 年 4 月に採取したものをを用いた。

図 1 に採取地点である八戸小学校、A 工場及び近傍の B 工場を示した。



図1 大気浮遊粉じん試料採取地点と工場

2.2 分析法

大気浮遊粉じん試料は、有害大気汚染物質モニタリングの公定法（以後、環境省マニュアルとする）である圧力容器法での酸分解、ICP-MS法により分析した。鉄は検体分取の際に鉄製のベルトポンチを使用すること、アルミニウムは検体保護のためにその箔を使用することから、分析対象から除外した。

A工場の鉱石及びスラグは、全ニッケル、全クロムについては既報¹⁾の分析値を採用し、それら以外の高濃度元素（マンガン、鉄、銅及び亜鉛）は、硝酸・過塩素酸・フッ化水素分解し、フレイム原子吸光法により分析した。カルシウム及びマグネシウムは前述の酸分解法で得られた溶液を希釈し、塩酸酸性後、塩化ランタンを添加し、フレイム原子吸光法により分析した。それ以外の微量元素は、環境省マニュアルのICP-MS法によった。

3. 結果及び考察

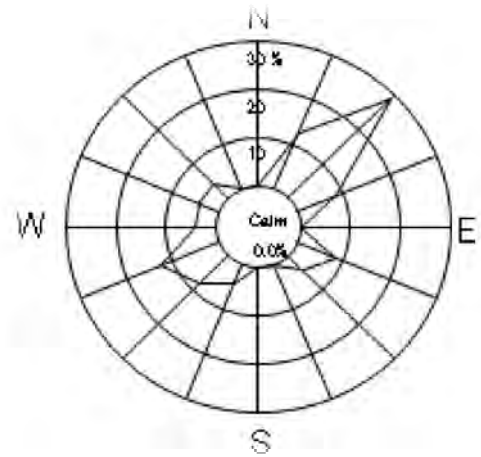
3.1 大気浮遊粉じん採取時の気象

図2に大気浮遊粉じん採取時の風配図を示した。いずれも、北東の風が卓越していた。大気中浮遊粉じん採取地点である八戸小学校の北東には、A工場が立地している。

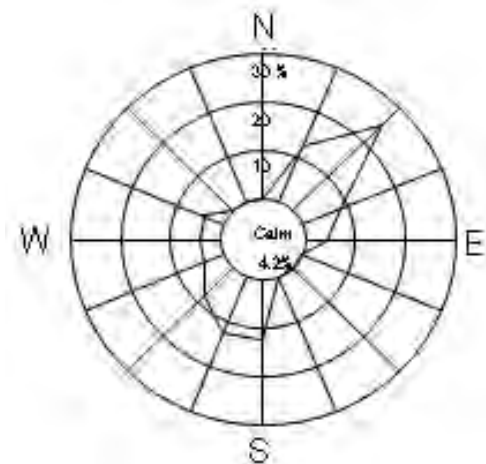
3.2 大気浮遊粉じんの元素分析結果

大気浮遊粉じんの元素分析結果を表1に「本調査」として示す。あわせて有害大気汚染物質モニタリングとして測定した結果を「定例調査」として示した。

「本調査」と「定例調査」の結果は30%の範囲内でほぼ一致する結果であった。



(a) 平成21年8月5日～6日



(b) 平成22年6月2日～3日

図2 大気浮遊粉じん採取時の風配図

3.3 A工場のスラグ及び鉱石の元素分析結果

A工場のスラグ及び鉱石の元素分析結果を表2に示す。

鉱石については、マグネシウムが14～18%、鉄が16～22%、ニッケルが1.8～2.0%であり、フェロニッケルの製造に用いられる南洋産の鉱石同様の含有量であった⁴⁾。

スラグは鉱石に比べて、鉄、コバルト、ニッケル及び銅の含有量が低くなっていた。

3.4 CMB法による発生源寄与解析

表1で特徴的な亜鉛、鉛、カドミウムについて表2の結果と比べると明らかな違いが見られる。これらの元素についてはB工場が発生源と推定されている⁸⁾。

CMB法とは、リセプターモデルの一種で、発生源から排出される元素や化学種が、組成を変えずに環境側に到達することを仮定した解析手法であり、発生源と環境において、複数の元素や化学種

表 1 大気浮遊粉じんの元素分析結果
(ng/m³)

元素	H21年8月		H22年6月	
	本調査	定例調査	本調査	定例調査
Li	0.23		0.67	
Be	0.012	0.008	0.030	0.039
V	13		12	
Cr	19	18	34	38
Mn	34	31	56	62
Co	1.6		2.3	
Ni	41	38	53	60
Cu	26		17	
Zn	190		180	
Ga	1.7		1.6	
As	2.3	1.9	1.7	1.7
Rb	1.1		2.1	
Sr	5.3		7.0	
Ag	0.091		0.23	
Cd	1.9		2.0	
Cs	0.055		0.11	
Ba	21		18	
Tl	1.0		0.76	
Pb	42		65	
Bi	2.0		1.6	
Th	0.02		0.06	
U	0.036		0.021	

表 2 A工場のスラグ及び鉱石の元素分析結果
(%)

元素	スラグ	鉱石①	鉱石②	鉱石③	鉱石④
Li	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Mg	23	14	18	16	15
Al	0.18	0.14	0.18	0.23	0.15
Ca	1.2	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
V	0.0049	0.0033	0.0042	0.0045	0.0049
Cr	0.68	0.91	0.87	0.65	0.85
Mn	5.0	4.2	5.5	4.5	8.0
Fe	4.4	16	19	16	22
Co	0.0023	0.047	0.083	0.044	0.088
Ni	0.049	1.8	2.0	2.1	1.8
Cu	<0.0004	0.0032	0.0059	0.0072	0.0059
Zn	0.022	0.016	0.018	0.015	0.019
Ga	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001
As	<0.0006	<0.0006	<0.0006	<0.0006	<0.0006
Rb	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
Sr	0.0017	0.0005	0.0001	0.0001	0.0001
Ag	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	0.0004
Cd	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Cs	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Ba	0.0010	0.0007	0.0004	0.0027	0.0002
Tl	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
Pb	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
Bi	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Th	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
U	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001

の組成比をもとに発生源の寄与を求める手法である。その数学的手法として有効分散最小二乗法があり、発生源と環境の両方における測定誤差を考慮できる⁵⁾。

そこで、CMB法の最初のステップとして、発生源にA工場の鉱石4種及びスラグ、B工場の中の発生源として、従来、発生源寄与が高いと推定されてきた集塵機ダスト及び原料鉱石の総計7種類の発生源を仮定して、その寄与を算出し、表3の(a) Case Iとして示した。

その結果、A工場の5種の発生源のうち、鉱石①だけが寄与を与える結果であったので、次の段階として、A工場関係では鉱石①の1種類、B工場関係では5種の集塵機ダストと2種類の原料鉱石の総計8種類を仮定してCMB計算を試み、表4の(b) Case IIとして示した。B工場の集塵機ダスト類及び原料鉱石の分析値については、筆者らの既報¹⁾から引用した。ICP-MSの半定量分析で、既報¹⁾で定量されている元素以外、すなわち、クロム、

マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、カドミウム及び鉛以外の元素で、表1及び表2に示した元素は、B工場の原料鉱石ではほとんど不検出であったため、CMB計算に用いる元素を、既報と共通のクロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、カドミウム及び鉛に限定した。CMB計算は負の寄与を与える発生源の除去機能で行った。有効分散最小二乗法を用いるCMB計算の際に与える測定データの誤差の標準偏差は、測定値の5%とした。

発生源を変えたCase IとCase IIの両方で同様の傾向が出ており、A工場鉱石①の寄与率が3.4%であった。その他には、Case IIでB工場の脱銅炉バグフィルターダスト、粉碎工程バグフィルターダストもわずかながら寄与を示したが、A工場鉱石①に比べて寄与は小さい。

A工場で主に用いる鉱石は鉱石①であり、CMB法の結果とあわせれば環境への影響の主要因は同

表3 CMB計算結果

(a)Case I

発生源名称	H21年8月		H22年6月	
	寄与	寄与率	寄与	寄与率
	(($\mu\text{g}/\text{m}^3$) /(mg/kg))	(%)	(($\mu\text{g}/\text{m}^3$) /(mg/kg))	(%)
A工場スラグ	0	0	0	0
A工場鉱石①	1.4 $\times 10^{-6}$	3.4	2.2 $\times 10^{-6}$	3.4
A工場鉱石②	0	0	0	0
A工場鉱石③	0	0	0	0
A工場鉱石④	0	0	0	0
B工場溶鉱炉 バグフィルター ダスト	2.0 $\times 10^{-7}$	0.48	3.4 $\times 10^{-7}$	0.52
B工場硫化 亜鉛鉱	1.7 $\times 10^{-7}$	0.42	8.1 $\times 10^{-8}$	0.12

(b)Case II

発生源名称	H21年8月		H22年6月	
	寄与	寄与率	寄与	寄与率
	(($\mu\text{g}/\text{m}^3$) /(mg/kg))	(%)	(($\mu\text{g}/\text{m}^3$) /(mg/kg))	(%)
A工場鉱石①	1.4 $\times 10^{-6}$	3.4	2.2 $\times 10^{-6}$	3.4
B工場脱銅炉 バグフィルター ダスト	2.7 $\times 10^{-8}$	0.067	7.7 $\times 10^{-8}$	0.12
B工場粉碎工程 バグフィルター ダスト	1.5 $\times 10^{-7}$	0.37	1.7 $\times 10^{-7}$	0.26
B工場団塊製造炉 バグフィルター ダスト	0	0	0	0
B工場精製炉 バグフィルター ダスト	0	0	0	0
B工場硫化 鉛鉱	0	0	0	0
B工場溶鉱炉 バグフィルター ダスト	0	0	6.6 $\times 10^{-8}$	0.10
B工場硫化 亜鉛鉱	2.1 $\times 10^{-7}$	0.52	1.5 $\times 10^{-7}$	0.22

鉱石と推定される。

A工場鉱石①の寄与が3.4%でB工場の各種発生源の寄与を加えても4%程度であり、96%以上が未知発生源となった。今回は有害重金属でCMB法を行い、ケイ素や鉄、元素状炭素、アルカリ土類金属を考慮に入れなかったこと、非汚染土壌や石油燃焼、自動車排ガス等の評価をしなかったことによるものと考えられる。

4. 結論

八戸地域の有害大気汚染物質モニタリング調査として実施している大気浮遊粉じん中ニッケルに関連した、八戸市内の環境測定地点で得られた大気浮遊粉じん検体及び発生源と推定されている工場の使用鉱石やスラグ中の金属元素の多元素分析を中心に行い、得られた結果にCMB法での解析を実施したところ、発生源と推定される工場において主に使用されていると推定される鉱石が大気浮遊粉じん中成分に寄与していることが示唆された。

文 献

- 1)R. Hanaishi et al.:The estimation of emission sources of heavy metals of hazardous air pollutant in Hachinohe city.青森県環境保健センター研究報告,12,31-41,2001
- 2)花石竜治ほか：八戸市内の金属関係工場周辺地域での浮遊粉じんの粒径分布—アンダーセンエア—サンプラーによる測定結果—。青森県環境保健センター研究報告,14,81-83,2003
- 3)花石竜治ほか：八戸地域における有害大気汚染物質としてのニッケルの形態別分析結果。青森県環境保健センター研究報告,21,42-46,2010
- 4)吾妻潔ほか編：金属工学講座 製錬編 I 3 非鉄製錬。朝倉書店,東京,1963
- 5)早狩進ほか：環境データ解析用表計算マクロの紹介と解析例(II)—CMB法解析マクロ—。大気環境学会誌,36,39-45,2001

Estimation of Emission Source of Hazardous Air Pollutants in Hachinohe Area - a Focus on Multi-Elemental Analysis -

Ryuji Hanaishi, Noriko Tsushima, Kaori Kudo

In relation to the survey of nickel in airborne dust conducted as a part of the hazardous air pollutant monitoring in Hachinohe area, multi-elemental analyses by utilizing ICP-MS etc. were made on metal elements in airborne dust samples containing high concentrations of nickel collected in August 2009 and June 2010, and ores and slag used at a smelter that is suspected to be the emission source, and the obtained results were analyzed using the CMB method. The results suggest that the ore, mainly used in the smelter suspected of being the emission source, contributes to components in airborne dust.

Key words: Hachinohe, nickel, ICP-MS, multi-elemental analysis