

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

花石竜治 野澤直史 工藤香織 齋藤輝夫

平成 21 年度の有害大気汚染物質モニタリング調査で八戸市立八戸小学校においてハイボリュームエアサンプラーを用いて採取した大気浮遊粉じん検体についてのニッケルの形態別分析結果及び発生源と推定される工場の使用鉱石類の分析結果を報告する。大気浮遊粉じん検体としては平成 21 年 4 月から 8 月までの、有害大気汚染物質調査で比較的大気中のニッケル濃度が高く、形態別分析に耐えられる検体を用いた。その結果、大気中ニッケルの化学形態としては、水溶性ニッケルが 12~26%、硫化ニッケルが 7~17%、金属ニッケルは 5%以下で、50%以上を酸化ニッケルが占めた。鉱石はニッケル品位が 2%前後で、酸化ニッケル形態が 70~82%と多くを占めた。八戸地域の大気中ニッケルについては、発生源としてフェロニッケル製造工場が推定されているが、上述の分析結果は、この工場のニッケル製錬過程の還元されていない状態のニッケルが大気中に飛散している可能性を示唆するものであった。

Key words: nickel oxide, chemical species, nickel ore

1. はじめに

青森県八戸地域は工場地帯であり、金属製錬工場が立地している。重金属の毒性については、特に慢性的な健康への影響は未解明の部分が多く、毒性が疑わしい物質群として、有害大気汚染物質が指定されており、当該地域において有害大気汚染物質モニタリング調査を継続実施している。

本調査において八戸市立八戸小学校測定地点では平成 18 年度から 3 年間の「ニッケル化合物」濃度は 10~17 ng/m³ であり、同 3 年間の全国平均値 4.9~5.6 ng/m³ に比較し、高い濃度となっている¹⁾。

このような状況において、八戸地域の「ニッケル化合物」については、発生源としての工場は早い時期に推定されていた^{2), 3)}ものの、当該工場（以下、A工場とする。）内における発生箇所の特定には至っていない。

一方、大気浮遊粉じん中のニッケル化合物については、数年前から、嶋田らによって、形態別分析法が検討されてきた^{4), 5)}。

この手法を応用した例として、八戸市立根岸小学校における平成 17 年から平成 19 年の大気中のニッケルの形態別分析結果が既報⁶⁾に示されており、酸

化ニッケルが当該地点における大気浮遊粉じん中のニッケルの 7 割以上を占めていたという報告がある。

今回、上記分析法により形態別ニッケルの大気中濃度を調査し、あわせて、A工場の使用鉱石及びスラグの全ニッケル含有量、全クロム含有量の分析及びニッケルの形態別分析を行い、同工場内の発生源について検討したので報告する。

2. 方法

2.1 有害大気汚染物質モニタリング調査

大気浮遊粉じんは環境測定地点である八戸市立八戸小学校において、ハイボリュームエアサンプラーにより 1 年間、毎月一回、24 時間連続の大気吸引を行い、石英繊維ろ紙に捕集した。

大気浮遊粉じん中の重金属は、環境省マニュアルに基づく圧力容器による硝酸・フッ化水素酸・過酸化水素分解による前処理、ICP-MS 法による定量により行った。

大気浮遊粉じん中の形態別ニッケル分析は 4 月から 8 月までを対象とし、嶋田らの方法により行った⁵⁾。分画のろ過分離には酢酸エステル製のメンブランフィルターを用いた。検液中のニッケル濃度の定量

は、ICP-MS 法とした。表 1 に形態別分析における各分画中のニッケル形態を、図 1 に分析法のフローを示した。

2.2 A工場の鉱石及びスラグ

全ニッケル含有量を JIS「鉱石中のニッケル定量方法」、全クロム含有量は、環境庁告示の底質調査方法に準じて分析し、鉱石中のニッケル形態別分析は、寺島らの方法⁷⁾によった。

表 1 大気浮遊粉じん中の形態別ニッケル分析における各分画に含まれる化学形態

分画表記	化学的性質	ニッケル形態
A	EDTA*可溶態	水溶性ニッケル
B	硫化物態	硫化ニッケル
C	金属態	金属ニッケル
D	酸化物態	酸化ニッケル

*EDTA とはエチレンジアミン四酢酸の意味

3. 結果

3.1 有害大気汚染物質調査の結果

表 2 に平成 21 年度の結果を示す。大気中ニッケル濃度は 0.55~38 ng/m³、年平均値は 8.8 ng/m³であり、これまでと同様に全国レベルに比較し高い値であった。ニッケルとクロムの比 (Ni/Cr) は、工場地帯から環境測定地点への風が卓越している 4 月から 8 月までは 1.0~2.1、9 月~3 月は 0.11~0.61 であった。

表 2 八戸小学校における大気浮遊粉じん中のニッケル・クロム濃度 (環境省マニュアル) (平成 21 年度、速報値)

月	ニッケル濃度 (ng/m ³)	クロム濃度 (ng/m ³)	比 Ni/Cr
4 月	12	8.9	1.3
5 月	9.0	6.2	1.4
6 月	18	12	1.5
7 月	9.8	9.3	1.0
8 月	38	18	2.1
9 月	1.8	3.7	0.48
10 月	3.5	6.5	0.53
11 月	0.74	1.6	0.46
12 月	3.9	10	0.39
1 月	0.55	4.8	0.11
2 月	1.1	1.8	0.61
3 月	7.6	14	0.54

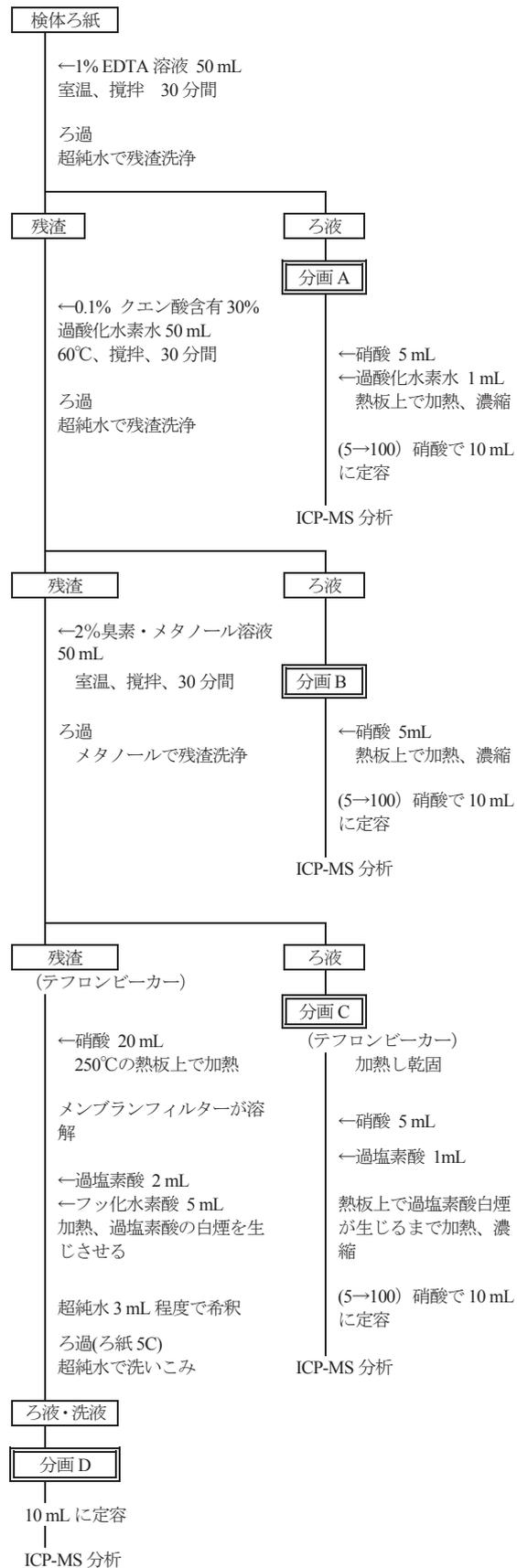


図 1 形態別ニッケルの分析のフロー

3.2 大気浮遊粉じん中の形態別ニッケル分析結果

分析結果を表3及び図2に示した。全ニッケルのうち、水溶性ニッケルは12~26%、硫化ニッケルは7~17%、金属ニッケルは5%以下であり、酸化ニッケルが50%以上を占めていた。

3.3 A工場の鉱石及びスラグの分析結果

分析結果を表4及び図3に示した。鉱石には約2%

の品位でニッケルが含まれ、形態別には酸化ニッケルが70~82%であり多くを占めていた。図3では、大気粉じんのニッケル形態別分析結果との整合を取るため、鉱石の分析における「交換吸着態」(塩化物、硫酸塩等)と「EDTA可溶態」(炭酸塩等)を「水溶性ニッケル」、「酸化物態」(酸化物等)と「残留物態」(ケイ酸塩固溶体等)を「酸化ニッケル」と表示している。

表3 八戸小学校における大気浮遊粉じんの形態別ニッケル分析結果とニッケル濃度(環境省マニュアル) (平成21年度)

月	形態別ニッケルの大気中濃度								総和(a)	ニッケル濃度(b) (環境省マニュアル) (ng/m ³)	比(a/b)
	水溶性ニッケル		硫化ニッケル		金属ニッケル		酸化ニッケル				
	濃度 (ng/m ³)	割合 (%)									
4月	1.0	12	0.6	7	<0.5	<0.06	6.5	80	8.2	12	0.68
5月	1.6	26	1.0	17	<0.5	<0.08	3.4	56	6.1	9.0	0.67
6月	3.6	25	1.2	8	0.7	5	9.0	61	14	18	0.82
7月	1.3	13	0.8	8	<0.5	<0.05	7.5	76	9.6	9.8	0.97
8月	6.5	22	2.0	7	1.0	3	19.0	64	29	38	0.78

表4 A工場の鉱石・スラグ分析結果

番号	名称	ニッケル形態別分析										ニッケルとクロムの比			
		交換吸着態 (塩化物、硫酸塩等)		EDTA可溶態 (炭酸塩等)		酸化物態 (酸化物等)		硝酸-塩酸可溶 (硫化物等)		残留物態 (ケイ酸塩固溶体等)		総和 含有量 (%-dry)	全ニッケル (%-dry)	全クロム (%-dry)	比 Ni/Cr
		含有量 (%-dry)	割合 (%)	含有量 (%-dry)	割合 (%)	含有量 (%-dry)	割合 (%)	含有量 (%-dry)	割合 (%)	含有量 (%-dry)	割合 (%)				
1	スラグ	<0.002	<7	<0.002	<7	0.008	25	0.016	51	0.007	22	0.031	<0.05	0.68	<0.08
2	鉱石A *1	0.006	0.40	0.054	3.6	1.2	80	0.26	17	0.039	2.6	1.5	1.8	0.91	2.0
3	鉱石B *1	0.008	0.44	0.051	2.8	1.4	77	0.32	17	0.032	1.7	1.8	2.0	0.87	2.3
4	鉱石C *2	0.004	0.20	0.027	1.3	1.4	70	0.48	24	0.071	3.5	1.9	2.1	0.65	3.2
5	鉱石D *1	0.005	0.27	0.044	2.4	1.5	82	0.24	13	0.037	2.0	1.8	1.8	0.85	2.1

注) 鉱石の原産国は*1がフィリピン、*2がインドネシア。

4. 考察

形態別ニッケルの大気中濃度の総和(a)とニッケル濃度(環境省マニュアル)(b)の測定値の比は、表3に示すとおり、0.67~0.97であり両者はおおむね一致しており、嶋田らの方法による測定値は有効と考えられる。

鉱石中のニッケルとクロムの比(Ni/Cr)は表4に示すとおり、表2に示す大気浮遊粉じんの4月~8月までの比と同様に、1以上であった。

A工場では、原料(ニッケル品位約2%)中、酸化ニッケルを70%以上含むニッケル鉱石を使用している。一方、環境測定地点である八戸小学校における大気浮遊粉じん中のニッケルには酸化ニッケルが50%以上含まれていた。

これまで、鉱石や集塵機ダスト類の分析結果から、鉱石系統の粉じんの飛散が要因として推定されることを報告^{2),3)}した。今回の形態別分析結果も同様に、原料鉱石系統の粉じんが飛散していることを示唆するものであった。

なお、鉱石系統の粉じんとしては、原料鉱石の機械的粉碎によるもののほかに、煅焼炉からの発生も考慮する必要がある。

5. まとめ

八戸小学校において採取した大気浮遊粉じんと、発生源と推定されている工場の使用鉱石・スラグの形態別ニッケル分析を行った結果、八戸地域において大気浮遊粉じん中のニッケル濃度が比較的高い要

因として、工場内の鉱石系統からの粉じんの飛散である可能性が示唆された。

文 献

1)青森県公表データ(平成 22 年 11 月 17 日現在アクセス可能)

http://www.pref.aomori.lg.jp/nature/kankyo/yuugai_taiki.html

2)花石竜治ほか:The estimation of emission sources of heavy metals of hazardous air pollutants in Hachinohe city. 青森県環境保健センター研究報告,12,31-41,2001

3)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—アンダーセンエアース

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

4)嶋田真次ほか:大気粉塵中のニッケル化合物の形態別分析法.第15回環境化学討論会要旨集,124-125,仙台,2006

5)嶋田真次ほか:大気粉塵中ニッケル化合物の化学種別分析.分析化学,58,159-165,2009

6)中西準子ほか:詳細リスク評価書シリーズ19 ニッケル.丸善,東京,2008

7)寺島滋ほか:地質標準試料中の銅、ニッケル、亜鉛の形態別分析における逐次溶解法の評価.地質調査月報,49,341-352,1998

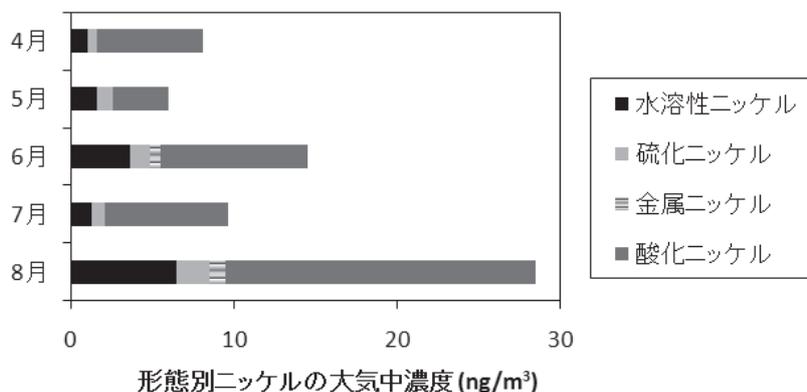


図2 平成 21 年度有害大気汚染物質調査の八戸市立八戸小学校における検体の形態別ニッケル分析結果 (表 3 を図示したもの)

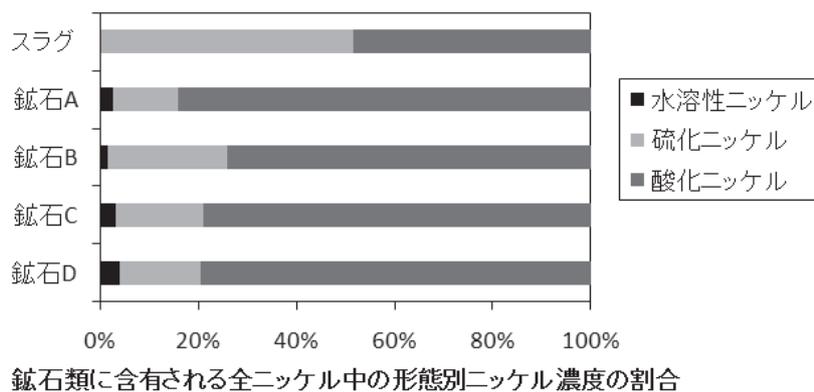


図3 発生源と推定される工場の使用鉱石類のニッケル形態別分析結果 (表 4 を図示したもの)

Analysis Results for Different Forms of Nickel as Hazardous Air Pollutants in Hachinohe Area

Ryuji Hanaishi, Naofumi Nozawa, Kaori Kudo, Teruo Saito

We report the analysis results for different forms of nickel in airborne dust samples collected at Hachinohe Elementary School using a high volume air sampler as parts of the hazardous air pollutants monitoring survey conducted in fiscal 2009 and the analysis results of ores used at a plant that is suspected of being the emission source. Samples collected between April and August 2009 were used for analysis because they contained relatively high concentration of nickel according to the hazardous air pollutants monitoring survey and therefore, they were suitable for the analysis of different forms. According to the analysis, chemical species of nickel in air were composed of 12%-26% water-soluble nickel, 7%-17% nickel sulfide, $\leq 5\%$ nickel metal, and $\geq 50\%$ nickel oxide. Nickel content in ores was around 2%, and was mainly composed of nickel oxide at 70%-82%. A ferronickel smelting plant is presumed to be the source of nickel in air in the Hachinohe area, and the analysis results above suggest that the non-reduced form of nickel present in the nickel smelting process in this plant is being dispersed into the atmosphere.

Key words: nickel oxide, chemical species, nickel ore