

大気からの重金属の降下特性に関する基礎的研究

大阪府立大学大学院 ○吉廻翔揮 櫻井伸治 堀野治彦 中桐貴生

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ため、大気由来の物質を与える陸域や水域への負荷は無視できるものではない。大気・水環境の保全上、大気降下物のように常時流入負荷となる要素に関しては、長期間のモニタリングが必要であるが、その実態についての知見はあまり多くない。本研究では大阪府堺市において大気降下物を採取し、降雨イベント内や降雨イベントごとにおける負荷の変動特性や湿性・乾性降下物の負荷量の季節変化について考察した。さらに、重金属同士や重金属と無機イオンの相関の有無を抽出し、各物質間の相互関係から重金属の化学形態の推定も試みた。

2. 研究方法

大阪府堺市(大阪府立大学中百舌鳥キャンパス4階建学舎屋上)にて、湿性降下物(降雨に付随する降下物質)と乾性降下物(自重による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分取可能な雨水採取装置(図1)を設置し、降り始めからおよそ2.5mmずつ、積算12.5mm相当まで個別のボトルに降雨イベントごとに回収し、12.5mmを越えた雨水は容量10Lタンクにて一括回収した。乾性降下物は、無降雨時にロープ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、降雨強度の経時的な記録も行った。対象と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。Fe, Znの2種はICP発光



図1 雨水採取装置

分析装置(SHIMADZU, ICPE-9000)を、Mn, Ni, Cu, Pbの4種はICP質量分析計(SHIMADZU, ICPM-8500)を用いて濃度測定し、負荷量で整理した。無機イオンは雨水中の主な成分と思われる Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} の6種を対象とし、イオンクロマトグラフ法を用いて濃度を測定した。なお、今回の整理は収集期間2015/4/1~2017/6/24の試料を対象としている。

3. 結果および考察

(1)降雨1イベント内の各重金属負荷量の変動

12.5mm以上の降雨がみられた2015/8/19, 2015/11/25, 2016/2/13, 2017/4/26の4イベント内におけるZn負荷量の変動を図2に例示する。総じてイベント間で共通する傾向は何も見られない。また、2015/8/19, 2015/11/25, 2016/2/13, 2017/4/26における降雨1イベント内のZn負荷量の変動係数はそれぞれ96%, 71%, 45%, 30%となり、負荷変動の程度もイベントにより異なった。これらのことは他の5種の重金属でも同様であった。一般的に大気降下物中の成分は初期降雨において高濃度で検出され降雨継続と共に濃度が減少していくウォッシュアウト効果が観察されると言われているが、本研究では重金属において当該効果が確認されることが多くあった。このような傾向が確認された理由として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推察される。

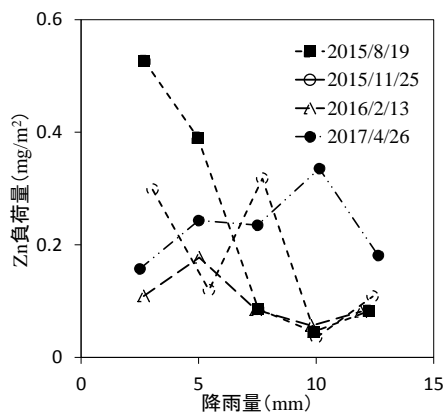


図2 降雨1イベント内のZnの負荷量変動

(2)大気降下物負荷量の季節変化

今回対象とした重金属種において、負荷量と降雨量との対応性の有無から、重金属の降下特性を2グループに大別できた。各グループにおいて特に顕著な傾向が表れたのはZnとMnであり、期間内のそれぞれの月別総負荷量を湿性・乾性別に図3に示例する。Znは期間内を通じて全降下量のうち湿性降下物が80%を占めていることから、Znは降雨に付随して地上に到達することが確認され、Znは降雨量に伴いその負荷が増大していた。したがって、季節的な特徴としては年間を通じて比較的雨の多い季節である梅雨時期から夏季に負荷が増大するという傾向

がみられる。また、降雨イベントごとのZn負荷量と降雨量の相関をみても、高い相関(R=0.77)が見られた。Znの降雨イベントごとの負荷量の変動(図4)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。この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雨量との強い相関性が見られた。このことからZnは所定の割合で雨水中に存在し、地上へと到達していると考察される。すなわち、降雨イベント毎に見れば濃度の変動は小さく、降雨量の増加に伴い単純に地上への負荷量が大きくなることを示している。また、月ごとに降雨日数が異なることを考慮し、湿性・乾性降下物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46%であるのに対し、乾性のそれは29%と小さく比較的安定して地上へ到達していることが示唆される。これらの傾向はCu、Pbにおいても同様であった。

一方、Mnは月降雨量と湿性降下物負荷量との相関係数Rが0.38と低かった。すなわち、当該重金属種は降雨量の多寡に依らず降下する傾向がみられ、季節的な変動特性は今回の観測期間においては確認されなかった。また、期間内を通じて全降下物量に対する乾性降下物が43%と湿性降下物量と乾性降下物量は同程度を示し、Cu、Zn、Pbの降下特性と異なった。これらの傾向はFe、Niでも同様にみられた。このことからこれらの重金属種は雨水への溶解性が小さいことが予想される。

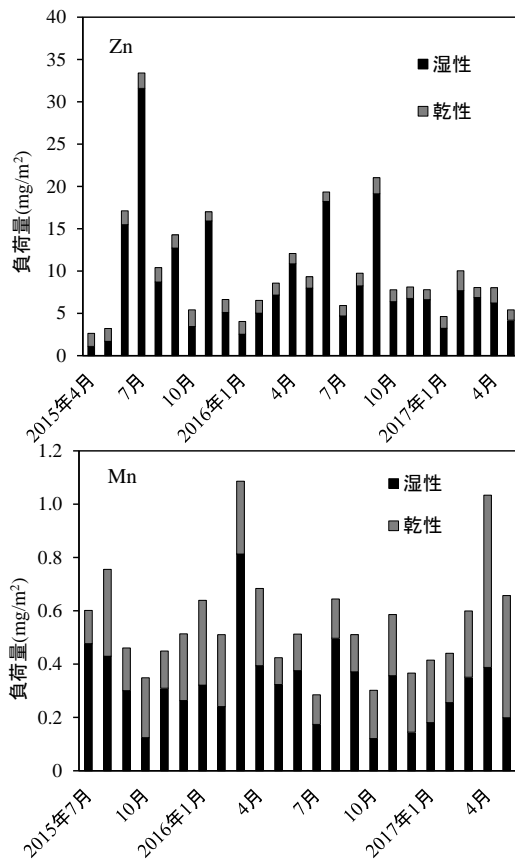


図3 亜鉛とマンガンの月別負荷量

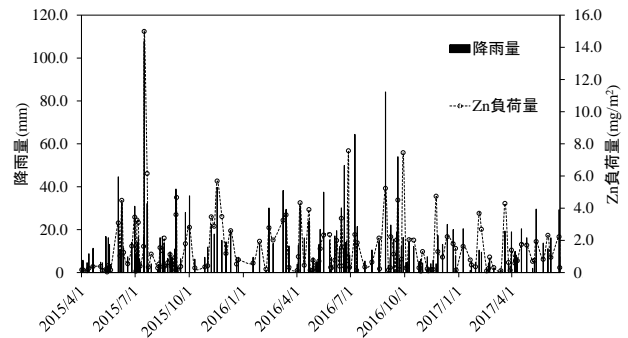


図4 期間内における降雨量と湿性降下によるZn負荷量の関係

(3) 雨水中の各重金属間及び重金属と無機イオンとの関連性

降雨イベント単位での各種重金属と各無機イオンの負荷量の相関を表1に示す。相関係数Rが高い組み合わせはCu、Pb、Znそれぞれの組み合わせであり、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性が認められた。一方、Fe、Mnは他の重金属との相関性は小さい。これは当該重金属の負荷量は降水量との相関性が小さかったことが要因であると考えられる。なお、今回の観測期間において、重金属負荷量と無機イオン負荷量の相関は0.5以上を示す組み合わせは確認されず、無機イオンはどの重金属種とも異なる特性で降下し地上へ負荷を与えている可能性が示唆された。ただし、重金属と無機イオンとの化学的な相互作用を解明するには至らなかった。大気降下物に含まれる重金属は、今回対象としたイオン成分と化合して降下するのではなく、単体または本研究では対象外としたイオン成分と結合していると推察される。

表1 各物質間の量の関係

	Mn	Ni	Cu	Pb	Fe	Zn	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Mn	—											
Ni	0.34	—										
Cu	0.26	0.34	—									
Pb	0.22	0.33	0.97	—								
Fe	0.63	0.30	0.03	0.01	—							
Zn	0.26	0.38	0.78	0.78	0.15	—						
Na ⁺	0.15	0.04	0.02	0.02	0.10	0.06	—					
NH ₄ ⁺	0.17	0.34	0.08	0.11	-0.01	0.01	0.24	—				
Ca ²⁺	0.29	0.47	-0.09	-0.07	0.16	-0.03	0.21	0.58	—			
Cl ⁻	0.19	0.12	0.11	0.11	0.04	0.14	0.57	0.12	0.09	—		
NO ₃ ⁻	0.19	0.34	0.14	0.18	0.01	0.10	0.00	0.43	0.39	0.57	—	
SO ₄ ²⁻	0.46	0.46	0.31	0.31	0.27	0.28	0.19	0.55	0.50	0.13	0.44	—

4. おわりに

期間内において、対象重金属の中で、降下量の大部分が降雨に含まれ、地上へ到達するものが数種確認され、これらの重金属種同士は相互的に依存することが確認された。これらの重金属種はイベント単位や月単位で見ると濃度の変動は小さく、降雨量に伴って負荷量が増大する傾向が示された。一方、雨水中の重金属と無機イオンとの相関から化学形態の把握を試みた結果、今回観測期間においては十分な科学種の断定には至らず今後の検討課題である。降雨強度などの気象要素も踏まえて雨水中の重金属の降下負荷の変動特性およびその化学特性について検討を進めていきたい。