

亜鉛精錬工場周辺地域における 浮遊粒子中カドミウムの動態解析*

飯 島 明 宏**・堀 越 壮 一**・田 子 博**・熊 谷 貴美代**
富 岡 淳**・加 藤 政 彦**・関 順 司**・小 澤 邦 寿**

キーワード ①亜鉛精錬工場 ②粒子状物質 ③カドミウム ④大気安定度 ⑤プルームモデル

要 旨

亜鉛精錬工場周辺地域におけるカドミウム(Cd)の動態を明らかにすることを目的とし、周辺の4地点においてCd濃度調査を行った。また、プルーム式によってシミュレーションを行い、工場から周辺地域へ拡散するCdの年平均濃度分布を解析した。工場東側の調査地点では、秋季から冬季にかけてCd濃度の上昇が見られた。この地点におけるCd濃度と西風の出現頻度には正の相関があり、風上に位置する工場の影響を受けていることが示唆された。シミュレーションではプルームは主に工場の東西方向に拡散すると予測され、この結果とCd濃度調査結果はよく一致した。シミュレーション結果から、工場の影響をもっとも強く受けるのは工場西側約500m付近で、Cd年平均濃度は最大1.15ng/m³程度になると考えられた。

1. はじめに

粒子状物質(以下、PMとする)の発生源寄与率を推定するCMB(Chemical Mass Balance)法^{1,2)}等のリセプターモデルを活用したいくつかの研究によると、一般的な地域で観測されるPMは、光化学反応による二次生成粒子やディーゼル自動車からの寄与が大半を占め、工場などの固定発生源からの寄与は相対的に少ないことが示されている^{3~5)}。しかしながら、金属精錬工場や火力発電所などの大規模な固定発生源から排出されるPMには、原材料や燃料に由来する重金属元素や多環芳香族炭化水素類など、有害性のある物質が含まれることが報告されており^{6~10)}、健康影響の観点から、これらのPMを軽視することはできない。

群馬県内にある鉱山保安法の適用を受ける亜鉛精錬工場(以下、工場とする)の周辺地域においては、過去にカドミウム(以下、Cdとする)による環境汚染が問題になった^{11,12)}。これを受けて、群馬県では工場の周辺に6カ所の大気汚染常時監視局舎を設置し、そのうちの4カ所においてPM中の重金属調査を毎月実施している。工場からのCdの排出量は、1978年に行われた大規模な施設改修を契機に大幅に減少し、現在では健康被害発生等の報告はない。しかしながら、微量ではあるが工場からのCdの排出は続いているため、今後も長期的な工場の監視が必要である。また、より効果的な監視を行うためには工場周辺地域におけるCdの分布を把握し、高濃度が予測される地点

*Distributions of Cadmium Concentration in Air around the Zinc Smelter

**Akihiro IJIMA, Soichi HORIKOSHI, Hiroshi TAGO, Kimiyo KUMAGAI, Atsushi TOMIOKA, Masahiko KATO, Junji SEKI and Kuniyoshi KOZAWA(群馬県衛生環境研究所)Gunma Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences

を中心に大気汚染常時監視局舎や重金属調査地点を配置することが重要である。そのためには、工場周辺地域における Cd の動態把握が必要である。

本研究では、2002年4月から2006年3月までの4年間に工場周辺地域で実施した PM 中の Cd 濃度調査と、気象解析に基づく拡散シミュレーションの結果から、工場周辺地域における Cd 汚染の現状を考察したので報告する。

2. 方 法

2.1 試料採取

工場および調査地点の位置を図1に示す。工場の北側には東西に流れる一級河川があり、川と並行する国道沿いの市街地以外は丘陵地帯である。工場を囲むように設置された大気汚染常時監視局舎のうち、工場の近傍にある4地点(I, II, III, IV)において、ローボリュームエアサンプラー(SL-20, シバタ)により粒径 $10\mu\text{m}$ 以下のPMを石英繊維フィルター(2500QAT-UP, ポールレックス)に捕集した。試料採取は毎月行い、各月とも連続する平日5日間で約 115m^3 の大気を捕集した。

2.2 試料前処理および成分分析

PMを捕集した石英繊維フィルターをPTFE容器に移し、50%フッ化水素酸(原子吸光分析用, 関東化学) 2 ml, 60%硝酸(電子工業用, 関東化学) 3 ml および30%過酸化水素水(原子吸光分析用, 関東化学) 1 ml を加えた。マイクロウェーブ分解装置(MULTIWAVE, パーキンエルマー)により、700W/10分, 1000W/10分の条件で試料全量を酸分解した。

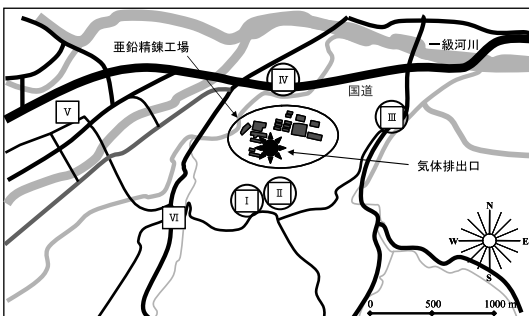


図1 工場および調査地点の位置

(□: 大気汚染常時監視局舎, ○: Cd 濃度調査地点)

分解溶液を約 200°C のホットプレート上で1滴大まで加熱して余剰な酸を揮散させた後、 0.1mol/l 硝酸で25mlに定容した。次に、この溶液4mlを分取し、内標準元素として 30ng/ml 相当(定容後)のインジウム(In)標準溶液(原子吸光分析用, 関東化学)を添加して、 0.1mol/l 硝酸で20mlに定容した。本研究ではこの溶液を分析試料とし、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)(SPQ9000, セイコーインスツルメンツ)を用いて、内標準法によりCdを定量した。ICP-MSの分析条件を表1に示す。

2.3 気象データ

風向および風速データは周辺建物等の影響が少なく、工場近傍を代表すると考えられる地点Iにおける観測値を用いた。各年度の風向風速頻度分布は年度によらずほぼ同一であった。そのため、後述する拡散シミュレーションでは欠測が少ない2003年度の観測値($n=8784$)を用いた。また、カームは風速 0.5m/s 、風向を直前の時間値と同一とみなして集計した。日射量および雲量は、工場から約15km離れた前橋地方気象台における観測値を用い、風速との関係からPasquill-Giffordの分類に従って大気安定度(A~G)を求めた^{13,14)}。

2.4 拡散シミュレーション

Cdを含むPMは、一次鋳渣を加熱し揮散した亜鉛等の金属を回収する施設(ロータリーキルン)で主に発生するため、シミュレーションではこの施設の気体排出口をCdの発生源とした。この気体排出口(以下、点煙源とする)を中心に150m間隔でメッシュを設定し、点煙源から周辺地域に拡散するCdの年平均濃度をブルーム式により計算した。年平均値のように長期間の拡散をシミュレートする場合、ブルーム軸に対し垂直方向については一様分布を仮定するのが適当であるため

表1 ICP-MSの分析条件

RF power	1300W
Plasma Ar flow	15.0 l/min
Auxiliary Ar flow	1.0 l/min
Carrier Ar flow	0.7 l/min
Sampling depth	10.0mm
Nebulizer	Meinhard type
Mass filter	Quadrupole
Detector	Electron multiplier
Measurement mode	Peak hopping

(1)式を用いた¹⁵⁾。

$$C(R, z) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{Q_P}{\left[\frac{\pi}{8} \right] \cdot R\sigma_z U} \cdot \left[\exp\left\{ -\frac{(z-He)^2}{2\sigma_z^2} \right\} + \exp\left\{ -\frac{(z+He)^2}{2\sigma_z^2} \right\} \right] \dots (1)$$

(1)式中のRは点煙源と計算点の水平距離(m), zは計算点の鉛直軸座標(m), C(R, z)は計算点(R, z)における濃度(mg/m³), Q_Pは点煙源排出強度(mg/s), Heは有効煙突高さ(m), Uは風速(m/s), σ_z は鉛直方向拡散パラメータをそれぞれ示す。

工場周辺地域は丘陵地帯であるため、厳密には風洞実験等に基づきモデル式を補正する必要がある。しかし、風洞実験の実施が困難であったため、本研究ではシミュレーション範囲の地形は平坦であると仮定した。地上1.5mのCd濃度を地表面の大気中濃度と定義し、各メッシュのzは一律1.5mとした。点煙源のQ_PおよびHeは、発生源の過去の操業実績からそれぞれ2.65mg/s, 125mとした。風向、風速および σ_z のパラメータとなる大気安定度¹⁴⁾は、前述のように2003年度の観測値(n=8784)を用いた。

3. 結 果

3.1 Cd濃度の推移

各地点において採取したPMに含まれるCdの濃度変動を図2に示す。工場東側の地点Ⅲでは秋季から冬季に濃度が上昇する傾向が顕著であった。一方、他地点においては明瞭な季節変動は観察されなかった。各地点におけるCdの濃度分布はいずれもほぼ正規分布に従い、等分散が仮定で

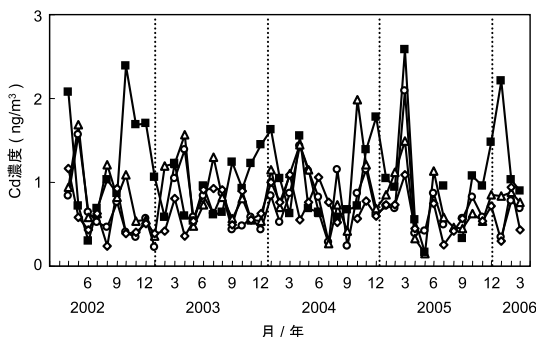


図2 浮遊粒子中カドミウム濃度の推移

(○: 地点Ⅰ, △: 地点Ⅱ, ■: 地点Ⅲ, ◇: 地点Ⅳ)

きた(p<0.01)。図3に各地点におけるCdの算術平均濃度(以下、平均濃度とする)と標準偏差を示す。一元配置分散分析によって地点間のCd平均濃度に有意差(p<0.01)が認められたため、Tukeyの多重比較を行ったところ、地点ⅢにおけるCdの平均濃度は他地点よりも有意に高いことが確認された。

3.2 気象解析

Pasquill-Giffordの分類に基づく大気安定度別に集計した2003年度の風向・風速別頻度分布を図4に示す。

日中の大気安定度は風速、日射量および雲量の関係からA~Dの4区分に、夜間の大気安定度は風速および雲量の関係からD~Gの4区分に分類される¹⁵⁾。年間の風向頻度を大気安定度別に比較すると、Dが全体の64%, 不安定側のA~Cが19%, 安定側のE~Gが17%をそれぞれ占めていた。

また、この地域は東および西よりの風の頻度が高く、北および南よりの風の頻度は低かった。さらに、東よりの風の場合は相対的に不安定側のAやBの頻度が高く、逆に西よりの風の場合は安定側のE~Gの頻度が高い傾向であった。

次に、集計過程において認められた各季節における気象データの特徴を述べる。

春季および夏季の日中は相対的に東よりの風の頻度が高かった。秋季になると次第に西よりの風の頻度が高くなり、冬季は日中であっても西より

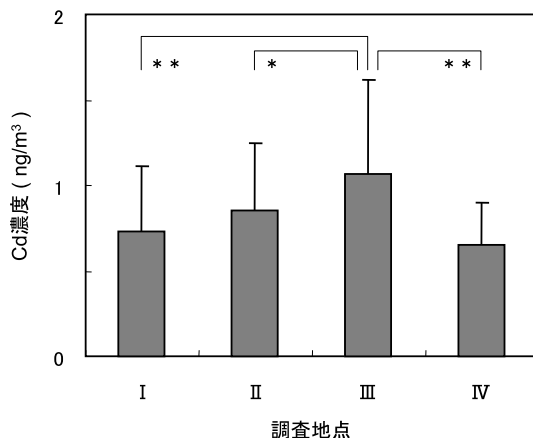


図3 各地点におけるカドミウム平均濃度の比較

(** : p<0.01, * : p<0.05, エラーバーは標準偏差を示す)

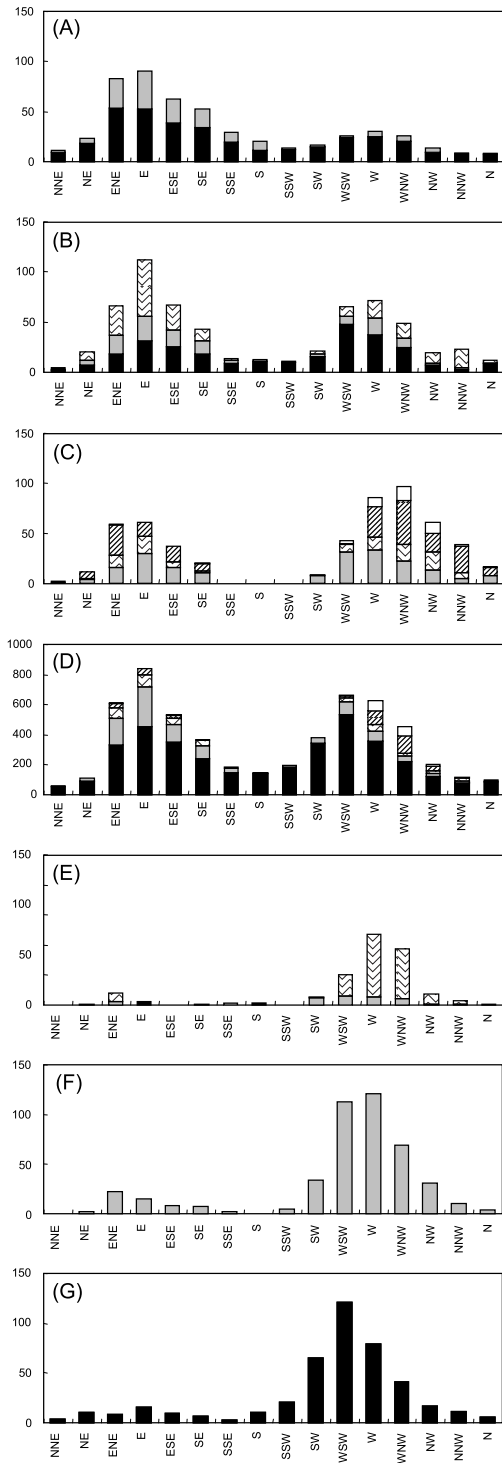


図4 大気安定度別風向風速頻度分布

(■: $0.5 \leq WS < 2.0$, □: $2.0 \leq WS < 3.0$, ▨: $3.0 \leq WS < 4.0$, ▩: $4.0 \leq WS < 6.0$, ▤: $6.0 \leq WS$ (m/s), 縦軸は頻度, A~G はそれぞれ大気安定度を示す)

の風が支配的であった。夜間は季節を問わず西よりの風が多かった。春季, 夏季および秋季の晴天日の日中は, 日射量が多く, 風が弱い気象条件になることが多いため, 大気安定度はAまたはBとなることが多かった。また, 夜間は風が弱く, 大気安定度はFまたはGとなることが多かった。梅雨期は曇天となることが多く, 大気安定度は昼夜を問わずDとなることが多かった。一方, 冬季の晴天日の日中は日射量がそれ程多くなく, かつ風が強い気象条件になることが多いため, 大気安定度はCまたはDとなることが多かった。また, 夜間でも風が強いことが多く, 大気安定度はEとなることが多かった。

3.3 拡散シミュレーション

工場を中心として東西に約4 km, 南北に約3 kmの範囲において, (1)式を用いて計算したCdの大気中年平均濃度分布を図5に示す。

点煙源からのプルームは主に工場の東西方向拡散し, 工場の東側では点煙源から約500m離れた地点から徐々に影響が現われ, 真東方向では800 m 前後離れた地域で極大濃度となった。工場の西側では, 点煙源から約150m離れた地点から影響が現われ, 真西方向では500m 前後離れた地域で極大濃度となった。工場西側では東側よりも比較的工場からの距離に近い地域に影響が現われるという特徴がみられた。

Cd 濃度調査を実施した地点と照合すると, 地点I, IIおよびIVはプルームの影響を受けにくい場所であったが, 地点IIIはプルームの直接的な影響を受ける地域に属していた。

4. 考 察

4.1 Cd 濃度と風向の関係

気象解析で明らかになったように, 工場周辺地域では年間を通して東西の風が支配的であった。とくに西よりの風が卓越する秋季から冬季にかけて, 工場の風下側に位置する地点IIIにおいてCd濃度が上昇する傾向が見られた(図2)。そこで, 地点IIIにおけるCd濃度と風向頻度との関係¹⁶⁾を解析した(図6)。

西よりの風向頻度と有意な正の相関($p < 0.01$)が認められたことから, 地点IIIにおいて観測された秋季から冬季にかけてのCd濃度の上昇は, 点

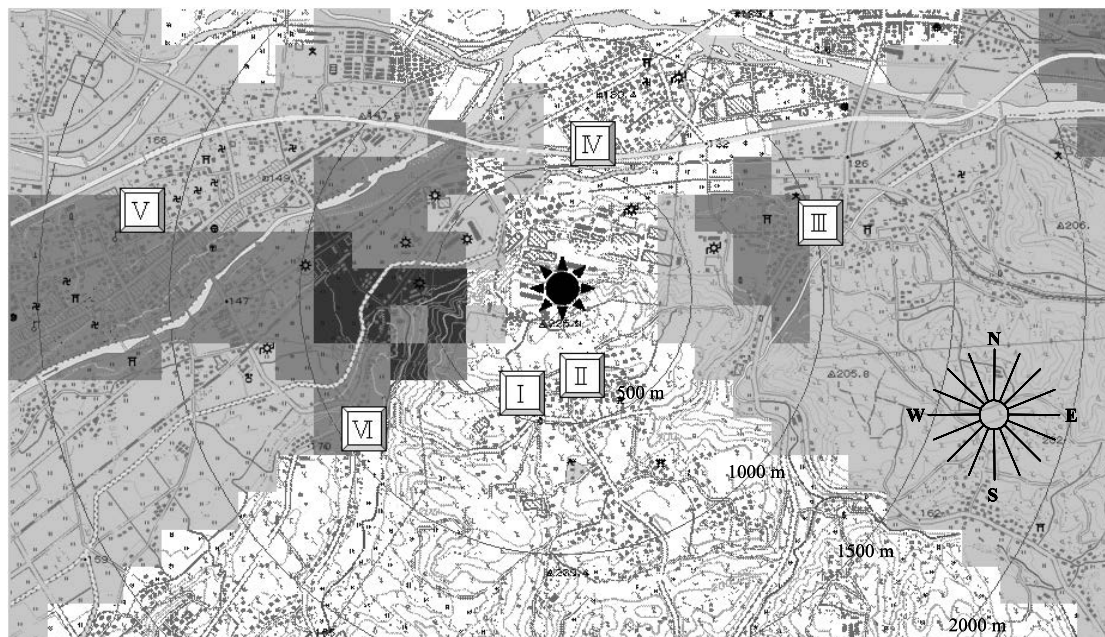


図5 拡散シミュレーションによるカドミウム年平均濃度分布

(□ : <0.1 , □ : $0.1 \leq \text{Cd} < 0.2$, □ : $0.2 \leq \text{Cd} < 0.3$, ■ : $0.3 \leq \text{Cd} (\text{ng/m}^3)$)

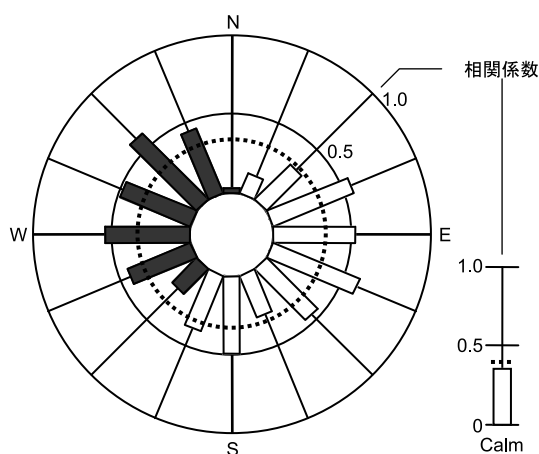


図6 カドミウム濃度と風向頻度の相関

(■ : 正の相関, □ : 負の相関, --- : 1%有意水準)

煙源からのブルームの直接的な影響によるものであろう。明瞭な季節変動が観察されなかった地点Ⅰ、ⅡおよびⅣについても、同様の解析を行ったが、地点Ⅲのようにブルームの直接的な影響を示唆する結果は得られなかった。これらの結果は、拡散シミュレーションの結果(図5)ともよく一致した。

以上から、点煙源からのブルームの直接的な影

響を受ける地域は発生源の東西方向に局在化していることが示唆された。

4.2 実測値と計算値の比較

本研究における拡散シミュレーションでは平坦な地形を仮定しているが、実際のフィールドは丘陵地帯であるため、シミュレーション結果には地形の起伏による不確かさが含まれる。発生源から北、東および西方向は下り、南方向は上りの傾斜地になっているため、実際のブルームの接地点は本研究のシミュレーション結果よりも北、東および西方向では遠方、南方向では発生源方向に位置していると予測される。

また、点煙源と計算点に標高差があった場合、ブルームの接地点は大気安定度が中立から安定な条件(D~G)においてとくに誤差が大きくなる。したがって、点煙源との標高差が大きく、距離が離れた計算点においてもシミュレーション精度が低くなるため注意を要する。

さらに、本研究におけるシミュレーションでは重力沈降、乾性沈着および湿性沈着などのPMの除去に関する補正を行っていないため、この点において厳密には若干過大評価したと考えられる。そこで、シミュレーションが実際のCd濃度をど

の程度正確に予測しているかを検証するため、ブルームの影響を受ける地点Ⅲ（標高は点煙源よりも約50m 低い）において2003年度に実測されたCd 濃度の年平均値($0.96\text{ng}/\text{m}^3$)とシミュレーションによる予測値との比較を行った。

周辺にCd の発生源が存在しない環境中でも、バックグラウンドとしてある程度の濃度のCd が存在する。発生源周辺地域においては、点煙源からのブルームの影響を受けにくい地点であっても、ある期間においては風向の変化によってブルームの吹き返しなどの影響を受けるため、発生源が存在しない環境よりもバックグラウンド濃度は高くなると考えられる。実際に、点煙源からのブルームの影響を受けにくいと考えられる地点Ⅰ、ⅡおよびⅣであっても、Cd 濃度は県内の一般的な都市（渋川市、沼田市）における濃度¹⁷⁾ ($0.5\text{ng}/\text{m}^3$ 程度：分級装置を付けていないハイボリュームサンプラーを用いた調査であるため、本研究における調査方法よりも高い測定値になると考えられる)よりも高い。

そこで、地点Ⅰ、ⅡおよびⅣにおける2003年度のCd 年平均濃度($0.77\text{ng}/\text{m}^3$)を工場周辺地域におけるバックグラウンドと仮定し、地点Ⅲが位置するメッシュにおいて予測されたCd 濃度を上乘せして実測値と比較した。地点Ⅲにおけるバックグラウンドを考慮したCd の予測年平均濃度は $0.95\text{ng}/\text{m}^3$ となり、実測値($0.96\text{ng}/\text{m}^3$)とよく一致した。本研究で適用した拡散シミュレーションについては、この一地点における比較しかできなかったが、前述のような不確かさ要因を含むものの、ある程度正確な年平均値の予測が可能であることが示された。

4.3 工場周辺地域におけるCd の最大年平均濃度の予測

Cd 濃度のモニタリング、気象解析および拡散シミュレーションによって、点煙源からのブルームの直接的な影響は、とくに工場の東西方向に強く現われていることが明らかになった。本研究では、工場の西側においてCd 濃度のモニタリングを行わなかったが、シミュレーションでは工場の西側500m 前後の地点において最大濃度が観測されることが予測された。これは、東風が吹く場合、西風の場合と比べて大気安定度は不安定側のA

やB となる頻度が高いという気象解析に基づくもので、点煙源から排出されたCd が直ちに拡散し、工場の近傍に大きな影響を及ぼすことを意味する。このメッシュにおいて、前述の予測計算と同様に地点Ⅰ、ⅡおよびⅣにおける2003年度のCd 年平均濃度($0.77\text{ng}/\text{m}^3$)をバックグラウンドとして計算したところ、年平均値は $1.15\text{ng}/\text{m}^3$ と予測された。また、春季から夏季にかけては東風の出現頻度が高くなり、工場の風下に位置することになるため、このメッシュにおけるCd 濃度はより高くなる可能性がある。

5. ま と め

本研究では、亜鉛精錬工場周辺の4 地点において実施したPM 中のCd 濃度調査と気象解析に基づく拡散シミュレーションの結果から、工場の周辺地域におけるCd の動態を解析した。工場東側の地点Ⅲにおける各月のCd 濃度は西風の頻度と正の相関があり、年平均濃度は他の地点よりも有意に高く、点煙源からのブルームの直接的な影響を受けていることが示唆された。一方、その他の地域ではCd 濃度の明確な季節変動がなく、風向頻度との関係も認められなかったことから、これらの地点はブルームの影響を受けにくいと考えられた。これらの結果は拡散シミュレーションによっても支持された。ブルームの直接的な影響は工場の東西方向に強く現われており、とくに大きな影響を受けられる工場西側500m 前後の地域においては、Cd の年平均濃度は最大で $1.15\text{ng}/\text{m}^3$ 程度(作業環境における許容濃度の1000分の1 未満であるため、急性的な健康被害が懸念されるレベルではない)になると予測された。

近年における工場からのCd 排出量は、過去に比べると大幅に削減されていると評価できる(Cd の排出口濃度は、大気汚染防止法の排出基準の1/50程度)。しかしながら、周辺大気中に浮遊するPM 中のCd の濃度分布は、依然として工場からの影響があることを示している。今後、長期的かつ効果的に工場の監視を継続するためには、高濃度が予測される工場の東西方向を中心に、大気汚染常時監視局舎や重金属調査地点を再配置することが望ましい。

6. 謝 辞

本研究における拡散シミュレーション解析は、日本原子力研究開発機構安全研究センター、本間俊充博士から貴重な助言をいただきました。また、前橋地方気象台防災業務課から詳細な気象観測データを提供いただきました。群馬県高崎環境森林事務所および群馬県環境・森林局環境保全課には、試料採取や文献資料等の収集にご協力をいただきました。ここに深く感謝いたします。

—引用文献—

- 1) Samara C., Kouimtzi T., Tsiouridou R., Kanias G., Simeonov V.: Chemical mass balance source apportionment of PM 10 in an industrialized urban area of Northern Greece. *Atmospheric Environment*, **37**, 41–54, 2003
- 2) Marmur A., Park S-K., Mulholland J. A., Russell A. G., Tolbert P. E.: Source apportionment of PM 2.5 in the southeastern United States using receptor and emissions-based models: Conceptual differences and implications for time-series health studies. *Atmospheric Environment*, **40**, 2533–2511, 2006
- 3) 中島寛則, 酒井哲男, 北瀬勝, 山神真紀子: 名古屋市におけるPM2.5の成分濃度と発生源寄与率について, 名古屋市環境科学研究所報, **32**, 13–17, 2002
- 4) 飯島明宏, 田子博, 今井克江: 群馬県平野部及び山岳部における粒子状物質の動態研究(1), 群馬県衛生環境研究所年報, **35**, 104–109, 2003
- 5) 関東地方環境対策推進本部大気環境部会浮遊粒子状物質調査会議: 平成14年度浮遊粒子状物質合同調査報告書, pp. 36–41, 関東地方環境対策推進本部大気環境部会, 東京, 2004
- 6) Tsai A-L., Tsai M-S.: A study of the extraction of vanadium and nickel in oil-fired fly ash. *Resources, Conservation and Recycling*, **22**, 163–176, 1998
- 7) Newhook R., Hirtle H., Byrne K., Meek M. E.: Releases from copper smelters and refineries and zinc plants in Canada: Human health exposure and risk characterization. *Science of the Total Environment*, **301**, 23–41, 2003
- 8) Furuta N., Iijima A., Kambe A., Sakai K., Sato K.: Concentrations, enrichment and predominant sources of Sb and other trace elements in size classified airborne particulate matter collected in Tokyo from 1995 to 2004. *Journal of Environmental Monitoring*, **7**, 1155–1161, 2005.
- 9) 内藤季和: 千葉県の浮遊粉じんの成分組成についての考察, 千葉県環境研究センター年報, **4**, 160–167, 2006
- 10) Boudissa S. M., Lambert J., Mueller C., Kennedy G., Gareau L., Zayed J.: Manganese concentrations in the soil and air in the vicinity of a closed manganese alloy production plant. *Science of the Total Environment*, **361**, 67–72, 2006
- 11) Nomiyama K., Yotoryama M., Nomiyama H.: Dose-effect relationship between cadmium and β 2-microglobulin in the urine of inhabitants of cadmium-polluted areas (Japan). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **12**, 147–150, 1983
- 12) Xian X.: Distribution of cadmium and zinc in field and paddy field a zinc smelter. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **23**, 157–167, 1988
- 13) Meade P. J.: The effects of meteorological factors on the dispersion of airborne material, pp. 107–130, Rassegns Internazionale Elettronica e Nucleare 6 Rassegna Rome 1959, 1959
- 14) Gifford F. A.: Use of routine meteorological observations for estimating atmospheric dispersion, p. 47, Nuclear Safety, 1961
- 15) 浮遊粒子状物質対策検討会: 浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル, pp. 198–202, 東洋館出版社, 東京, 1997
- 16) Excel アドイン工房: <http://www.jomon.ne.jp/~hayakari/index.html>
- 17) 飯島明宏, 田子博, 熊谷貴美代, 今井克江: 群馬県における有害大気汚染物質調査(V), 群馬県衛生環境研究所年報, **37**, 41–49, 2005