

ギンゴケ (*Bryum argenteum* Hedw.) 及びウメノキゴケ (*Parmelia tinctorum*) 中の重金属を指標とした 大気汚染の評価に関する研究

石井 猛*・野上 祐作*・猶原 順*・平田まき子*
野瀬 和子*・井木 張二**・藤原 福一***

*岡山理科大学環境資源研究センター

**津山教育科学博物館

***岡山市公害課

(昭和63年9月30日 受理)

1. 緒 言

岡山市の大気汚染の状況を明らかにするため、コケの重金属含有量を約30種類の元素について放射化分析を行い調査した。その結果、人為的汚染物質と考えられる Sb, Zn 等が工業地区に近い地点のものから高濃度で検出された。そして、各含有元素間の相関分析を行い、元素のグルーピングを試みた結果、Fe, Mn, Ti, V, Sb, Cr 等の重金属を中心とするグループと Ce, Th, Sm, La, Lu, Al, Sc 等の希土類を中心とするグループとに大別できた。さらに、金アマルガム-冷原子吸光法で測定した Hg 含有率とさきの Sb 含有率との間に強い相関が認められた。従って、これらの元素が大気汚染の指標として利用できるものと考えた¹⁾。そこで、本実験では広範囲にサンプリング地点を設定しギンゴケとウメノキゴケについて重金属含有量を測定し、前報¹⁾の結果の検証を試みることにした。

2. 実験方法

1) 供試材料

サンプリングの対象としたコケは、主としてギンゴケ (*Bryum argenteum* Hedw.) と一部ウメノキゴケ (*Parmelia tinctorum*) であった。

2) 調査地点

サンプリング地点は前報¹⁾のサンプリング地点に加え、表1及び図1に示す地点を選定し、6月下旬から7月にかけてサンプリングした。

3) 分 析

採取したコケは、蒸留水で数回洗浄し、ごみや砂等を除去した後、シャーレに入れ、60℃で乾燥した²⁾。乾燥したサンプルのうち、ギンゴケ11検体、ウメノキゴケ4検体を選んで30元素について放射化分析を行った(表1のA~K)。また、全サンプルについて水銀の分析

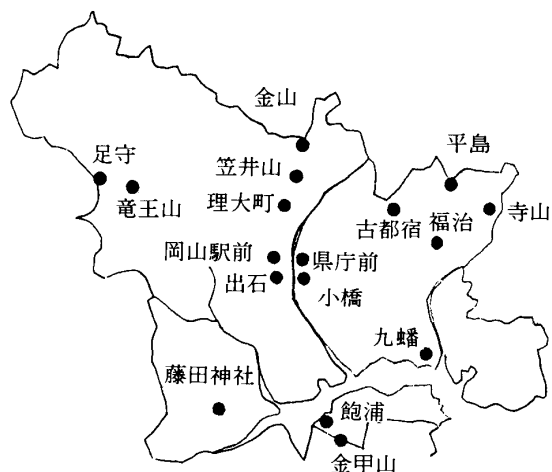


図1 採取地点の概略図

表1 採取地点及び採取年月日

採取年月日	採取地点	種 類	備 考
1987. 6.30	岡山市岡山駅前	ギンゴケ	A*
"	" 出石	"	
"	" 小橋	"	
"	" 県庁前	"	
"	" 金山	"	
"	" 笠井山	"	B*
"	" 笠井山	ウメノキゴケ	L*
"	" 理大町	ギンゴケ	C*
"	" 理大町	ウメノキゴケ	M*
1987. 7.16	" 竜王山	ギンゴケ	D*
"	" 足守	"	E*
"	" 足守	ウメノキゴケ	N*
"	" 藤田	ギンゴケ	F*
"	" 藤田	ウメノキゴケ	O*
"	" 金甲山	ギンゴケ	G*
"	" 飽浦	"	H*
1987. 7.21	" 古都宿	"	
"	" 平島	"	I*
"	" 寺山	"	
"	" 福治	"	J*
"	" 九幡	"	K*

*放射化分析に供したサンプル符号

を日本インスツルメント社製マーキュリー SP 2により行った。各サンプルの一回の分析試料は、原則として50mgとし、分析値は繰り返し2回測定の平均値とした。

3. 結果及び考察

サンプリングしたギンゴケ及びウメノキゴケ中の各種含有元素の含有率の高いものから

表2 含有元素の幾何平均濃度 (g. m.)

〔ギンゴケ (n=11)〕			〔ウメノキゴケ (n=4)〕 単位: ppm		
el.	g. m.	(min-max)	el.	g. m.	(min-max)
Ca	11000	(6800 -17000)	K	7800	(5100 -14000)
Al	8500	(3300 -21000)	Al	4400	(3000 - 5300)
K	8300	(2600 -26000)	Ca	3800	(2200 - 5100)
Fe	3100	(690 -15000)	Na	2200	(1300 - 3900)
Na	2100	(800 - 8700)	Fe	990	(640 - 1800)
Cl	<730	(240 - 1600)	Cl	<480	(<300 - 630)
Zn	460	(100 - 2100)	Zn	320	(240 - 420)
Ti	<420	(<100 - 1600)	Ti	250	(190 - 370)
Mn	240	(94 - 670)	Mn	73	(56 - 140)
Cu	<130	(31 - 480)	Cu	<55	(36 - 82)
Ba	<53	(15 - 190)	Ba	<12	(<9.0 - 18)
La	20	(2.8 - 250)	Br	9.4	(8.9 - 10)
V	13	(7.3 - 34)	V	7.2	(4.3 - 13)
Ce	12	(1.6 - 64)	As	6.2	(3.9 - 8.7)
Ni	<12	(5.0 - 46)	La	5.2	(2.9 - 9.3)
Br	<12	(5.5 - <20)	Eu	<5.0	(<4.0 - 7.3)
Cr	6.6	(1.6 - 36)	Ni	<4.2	(<3.0 - <6.0)
As	4.5	(1.1 - 40)	Cr	2.2	(0.80- 4.9)
Sm	3.5	(0.67- 12)	Ce	1.9	(1.4 - 3.0)
Sb	2.6	(0.47- 16)	Sb	1.7	(1.2 - 2.9)
Co	1.8	(0.36- 7.0)	Sm	1.2	(0.61- 2.5)
W	<1.9	(<0.70- 74)	W	<1.2	(<0.90- 2.1)
Eu	<1.4	(<0.09- 9.1)	Hg	0.96	(0.76- 1.4)
Th	1.1	(0.20- 6.4)	Se	<0.32	(0.30- 0.38)
Sc	0.87	(0.20- 2.5)	Co	0.31	(0.15- 0.69)
Hg	0.82	(0.26- 2.2)	Sc	0.26	(0.14- 0.52)
Se	<0.79	(<0.30- 3.3)	Ag	<0.25	(<0.20- <0.30)
Ag	<0.62	(<0.30- <2.0)	Th	0.21	(0.13- 0.34)
Hf	0.39	(0.07- 1.4)	Cs	0.13	(0.08- 0.30)
Cs	<0.35	(0.07- 1.2)	Hf	0.12	(0.05- 0.33)
Lu	0.08	(0.01- 0.65)	Lu	0.02	(0.01- 0.02)

順に並べ、表2に示した。前報¹⁾と同様にどちらもCa, Al, K, Fe, Naが平均的に高かった。若干の違いとしては、前報¹⁾と比較してウメノキゴケでFeが低い傾向を示したのに対し、Naは約5倍高かった点である。このことはギンゴケで顕著でないことを考えれば、サンプリング地点の違いにもよるが、データ数が少ないことに起因しているとも考えられる。また、各サンプリング地点別にギンゴケ中の各元素の相対濃度を計算し、表3に示した。相対濃度によると平島でAs, Zn, Naが、飽浦でZnが高いのに対し、足守ではAs, Znは高くなく、Ce, Lu, Laが高く、また藤田でもLaが高くなった。一方、比較的汚染度の高いと思われていた岡山駅前及び金甲山のギンゴケでは各元素の含有率が相対的に低い傾向を示し、当初の予想と異なる結果が得られた。また、前年、大気汚染の指標元素として検

表3 ギンゴケ中の各元素の地点別相対濃度

採取地点	<0.3	<0.5	<1.0	<2	<3	<4	<5	5 ≤
平 島			Ca	Th Ce V Lu Mn Al K Hg Sc	Fe La Co Sm Cr	Sb Hf	Na Zn	As
鮑 浦			Ce Fe Ca Th Sc	Mn Al Co Cr V Hf La Lu K	Sm As Na Hg Sb		Zn	
金甲山	Lu Ce Sc La Sm Th Hf Al Fe		K Cr Na	Ca Zn V As Mn Hg Sb Co				
笠井山			Th Ce Hg K Hf Fe	Lu Cr Al As Sc Ca V La Sb Na Co Sm Mn Zn				
福 治	Lu	Th Ce	Hf Sc Fe Sm Cr La K Co	V Hg Na Sb Zn Ca Al	As Mn			
岡山駅	Hf Th Al La Sm Fe Sc Lu Ce		As Na Hg Co Mn Cr V	Ca Sb K	Zn			
半田山	Th	Fe Ce Co Sc Lu Mn Al As	V Hf La Sm Cr Hg Sb	Ca Na Zn			K	
九 幡		Th Co Cr Hf Sc	Fe Al Mn Ce Sb As Na Zn	Lu V Ca Sm La Hg K				
藤 田	Cr		Hf Zn Mn Fe Sc V Al Sb Th Co Ca Na	K As Lu Ce		Sm	La	
足 守	Cr	K	V Sb Ca Hf Fe As Zu Co Mn	Al Hg Sc Na	Th	Sm		Ce Lu La
竜王山		Cr	Co Sb Ca Zu V	Fe Mn Hg Sc As Hf	Th Na Lu Al K	CeSm La		

討した Hg の相対濃度の地点間による違いも鮮明にはみられなかった。この結果は、単純に人為的汚染元素のコケ中含量の大小と大気汚染度とがつかないことを意味するとともに、道路表面近くにマットを形成しているギンゴケなどでは付近の土壌飛散の影響等を受けていることを示唆している。そこで、土壌からの寄与を考慮した解析が必要と考え、各含有元素について、地殻組成との比較を試み、次式による濃縮係数 (EF) を算出してみた (表4)。

$$EF = (X/Sc)_{\text{moss}} / (X/Sc)_{\text{soil}}$$

ただし、X は各元素濃度、Sc は Sc (スカンジウム) 元素濃度を表す。ここでは、Sc を土壌代表元素として用いたが、Sc のデータが得られていない場合には、しばしば Al が土壌代表元素として用いられる。この濃縮係数が大きければ大きいほど土壌以外からの寄与が

表4 ギンゴケ中の各元素の地殻組成に対する濃縮度

元素	岡山駅	笠井山	理大町	竜王山	足守	藤田	金甲山	飽浦	平島	福治	九蟠
Sb	1820	410	880	135	152	367	1670	872	524	603	498
Hg	646	165	532	241	207	—	1290	640	259	386	995
Zn	1470	254	859	77.4	89.5	151	617	805	370	309	322
W	154	74.7	<48.9	16.9	<22.6	<27.2	4020	93.0	27.6	52.0	69.8
Se	<660	<240	440	<203	301	<407	<652	<322	<181	<284	<419
Ag	<471	<171	<314	130	<145	<232	<349	<191	<110	<202	<224
Cl	474	105	457	108	<52.1	313	201	227	44.8	65.5	403
Br	308	<160	193	<67.7	<67.7	<163	456	<107	<103	255	<209
As	141	122	89.6	67.7	32.9	124	312	149	288	217	98.9
Cu	280	69.1	160	27.4	9.5	96.3	90.4	92.7	37.6	<64.5	78.1
Eu	<91.7	48.3	<122	<42.3	128	<67.9	<135	55.9	<32.4	<118	<218
La	34.8	20.7	31.8	43.4	141	110	20.1	27.7	21.1	21.3	64.6
Sm	31.2	20.7	28.1	33.8	33.8	81.5	17.7	33.1	20.3	17.2	55.9
K	84.2	6.7	91.2	17.0	2.9	18.1	16.4	20.5	9.3	13.1	45.1
Ca	34.5	7.2	19.4	2.8	3.3	8.6	23.6	6.3	3.1	12.8	13.9
Mn	18.5	9.1	7.3	4.8	3.9	6.0	31.7	6.8	4.9	25.0	8.3
Ce	5.7	3.0	4.5	10.4	18.1	21.0	2.2	3.8	3.0	3.4	7.5
Lu	4.4	3.2	4.4	6.4	22.0	9.8	1.6	7.0	2.8	1.4	8.4
Ni	7.3	<2.7	6.8	2.3	<2.3	<3.8	8.7	<3.2	<1.7	<3.3	<4.2
V	8.1	3.0	4.0	1.4	1.0	2.4	9.1	3.2	1.6	3.4	5.0
Ba	6.0	1.2	2.6	3.1	3.3	5.7	4.8	2.5	2.2	4.7	4.8
Na	5.1	2.9	8.4	3.3	2.4	3.3	5.5	5.3	4.8	3.9	4.0
Hf	2.6	2.2	5.9	4.0	1.7	2.4	2.7	5.4	6.0	3.1	3.1
Al	4.4	2.4	3.5	4.3	2.1	2.8	3.7	2.9	2.0	5.2	3.3
Cs	2.6	2.2	4.9	3.8	1.5	2.2	<2.2	5.0	4.1	2.8	4.9
Co	4.8	2.4	1.6	0.7	1.0	2.3	10.4	2.1	2.4	2.4	1.5
Ti	4.8	5.6	<1.3	1.9	<0.6	2.6	3.4	2.1	1.7	3.5	2.1
Th	2.3	1.3	2.4	4.2	4.9	3.3	1.7	2.8	1.6	1.7	2.1
Cr	5.1	1.4	3.3	0.5	0.3	0.7	3.3	2.1	2.3	2.0	1.6
Fe	1.3	1.1	1.2	0.9	0.7	1.4	2.0	1.3	1.5	1.6	1.6

大きいことを表す。なお、サンプリング地点の地殻組成については今回測定していないため、表5に示したものを利用した。表4からギンゴケ中のSb, Hg, Zn等の濃縮係数が他元素に比べ顕著に高いことが判り、逆にFe, Cr, Ti等の地殻中に比較的多い元素が平均的に低い傾向を示した。おそらく前者は人為的発生素と考えられ大気汚染との関連が強いものと思われる⁴⁾。これらの結果をサンプリング地点別に比較すると、各元素の相対濃度が全体に低い傾向を示した岡山駅前及び金甲山のサンプルにおいて、各元素の濃縮係数が逆に他のサンプルに比べて平均的に高くなるという結果が得られた。特に、Sbの濃縮係数は、駅前、金甲山で 10^3 のオーダーを示し、逆に、竜王山、足守において低い傾向がみられた。Hgについては金甲山、九蟠、飽浦等の岡南地区で高い傾向がみられたが、駅前もそれらとほぼ同程度の値を示した。そして、笠井、足守等で低く、これらの濃縮係数は大気汚染度

表5 各元素の地殻における存在度³⁾

		単位：ppm	
el.	存在度	el.	存在度
Ca	41500	Br	2.5
Al	82300	Cr	100
K	20900	As	1.8
Fe	56300	Sm	6.0
Na	23600	Sb	0.2
Cl	130	Co	25
Zn	70	W	1.5
Ti	5700	Eu	1.2
Mn	950	Th	9.6
Cu	55	Sc	22
Ba	425	Hg	0.03
La	30	Se	0.05
V	135	Ag	0.07
Ce	60	Hf	3
Ni	75	Cs	3
		Lu	0.50

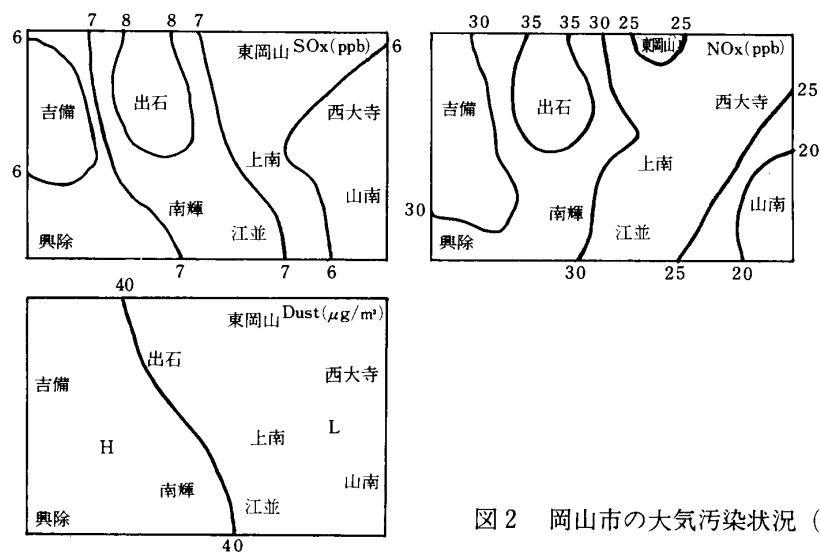


図2 岡山市の大気汚染状況 (1987年度平均)

と関係しているのではないかと考えられる。その他に駅前の Zn, 金甲山の W 等の濃縮係数の高さが注目された。

一方、市内の大気汚染状況をみるために1987年度の岡山市の大気監視網による硫黄酸化物 (SOx)、窒素酸化物 (NOx)、浮遊粉じん (Dust) の年平均値を用いて、大気汚染図を作成してみた(図2)。その結果、市街地において相対的汚染がみられ、Hg, Sb のように濃縮係数の大きい元素の濃縮度合いの分布とほぼ符合した。

この解析では、土壌組成として文献に記載されている一般的な地殻組成を利用したが、それぞれのコケの生育周辺の土壌の組成分析を行えば、さらに精度の高い解析が可能になると考えられる。

4. 結 言

今回の調査結果からギンゴケ中の Hg のような重金属濃度は、その生育場所によっては周辺土壌の舞い上がり等による大気汚染以外の影響を受ける場合があることを示唆し、単にそれらの含有率に依存した評価には危険があることが判った。そして、それらの影響を排除する方法としてはコケ含有各元素組成と地殻組成との存在比率による濃縮係数を利用するのがより効果的であると考えられる。特に、人為的汚染度の高いと考えられる Hg, Sb のような土壌からの影響を考慮した濃縮係数 (EF) の地点間比較によって大気汚染の影響をより鮮明に把握できるものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 野上祐作, 井木張二, 平田まき子, 藤原福一, 石井猛: ギンゴケ (*Bryum argenteum* Hedw.) 中の含有金属による大気汚染の評価に関する研究, 大気汚染学会誌, 22(5), 347-354, 1987
- 2) 石井 猛, 野上祐作, 平田まき子, 野瀬和子, 井木張二, 藤原福一: コケ中の含有重金属による大気汚染との関連に関する研究, 岡山理科大学紀要, 23A, 65, 1987
- 3) 日本化学会編: 化学便覧 (改訂3版), I p. 21, 1984
- 4) 藤村 満 (学位請求論文) 慶応大学工学部: 大気エアロゾルの性状及び挙動に関する環境化学的研究, p. 77, 1978

An Evaluation of the Air Pollution by Using Ratio of Heavy Metals Accumulation in *Bryum argenteum* Hedw. and *Parmelia tinctorum*

Takeshi ISHII* · Yusaku NOGAMI* · Jun NAOHARA* · Makiko HIRATA* · Kazuko NOSE* · Choji IGI** and Fukuichi FUJIWARA***

**Environmental Resources Reseach Center*

Okayama University of Science

1-1 Ridai-cho, Okayama 700, Japan

***Tsuyama Museum of Science Education,*

Sange, Tsuyama 708, Japan

****Department of Public Health*

City of Okayama

1-1-1 Daiku, Okayama 700, Japan

(Received September 30, 1988)

The relationships between the levels of the air pollution and the levels of heavy metals in *Bryum argenteum* Hedw. and *Parmelia tinctorum* were investigated. The concentrations of Ca, Al, K, Fe and Na in *Bryum argenteum* Hedw. and *Parmelia tinctorum* were higher than another elements. These results were similar to previous paper. The differences of relative concentration (concentration/geometrical average concentration) of Hg in *Bryum argenteum* Hedw. at various sampling points were not recognized. The main reason is that the concentrations of Hg and Sb originated from both of the soil and industrial pollution. Then the enrichment factors (EF) were calculated to exclude the effect of the soil origin. The EF of the man-made element in *Bryum argenteum* Hedw. at the urban sites were higher than those at the rural sites.