

C-2 酸性汚染物質の陸水の水質と生物に与える影響の実態解明に関する研究

(3) 酸性汚染物質の低緩衝能集水域への沈着検証手法の開発と応用

エコフロンティアフェロー
立正大学

David Bellis
佐竹研一

平成15年度予算額 2,499千円

[要旨]

我が国では国内で排出される窒素酸化物等の酸性汚染物質のみならず中国大陸や朝鮮半島起源の酸性汚染物質の生態系への影響が、特に酸中和能の乏しい溪流河川への影響が懸念されている。そこで、源流部に花崗岩地帯が広がり、且つ溪流河川に含まれるカルシウム濃度が国内の一般河川よりも低く、酸中和能の乏しいことが予測される新潟県北部の三面川（みおもて川）集水域を対象とし、酸性大気汚染物質がどこから飛来して来るのか、そしてその飛来は歴史的に見てどのように変化しているのかを解明することを主な目的として、①入皮（いりかわ）試料を用いた大気汚染の時系列変化の解明、②イオウ、窒素、鉛安定同位体比の質量測定による大気汚染起源の確定、③水および底質試料の非かく乱採取法と水柱試料採水の開発と応用、について研究を行った。

[キーワード] ICP質量分析法、樹皮、入皮、長距離飛来、越境大気汚染

1. はじめに

SO₂やNO_xをはじめとする酸性ガスと、Pb、AsやHgなどの有毒金属粒子に起因する大気汚染は世界の多くの国において未解決の深刻な環境問題である。かつて、日本の環境は国内産業からの大気汚染によって深刻な影響を受けていた。たとえば、栃木県の足尾銅山の採鉱と溶融精錬（1878年から1974年）からは、鉛や砒素などの有害金属粒子からなる硫黄溶融精錬ガスと汚染物質による環境上の被害が生じた。北九州市の製鋼やその他の産業からは深刻な大気汚染が生じた。しかし、この数十年間に排出規制、清浄化技術や汚染産業の隔離といった対策が施されたため、日本の大気汚染は改善されてきた。また、1980年代には有鉛ガソリンの使用が打ち切られた。この間、中国やアジア大陸の日本に近隣する諸国では工業生産高と汚染物質の排出量が増大した。主に石炭燃焼、金属溶融精錬、および有鉛ガソリンの使用により、汚染物質が大気中に排出された。これら汚染物質の長距離飛来は日本の環境に影響を及ぼしているものと思われる。

影響のもっとも大きい有毒金属の一つとして認識されている鉛には、原子量が204（1.4%）、206（25%）、207（21%）、および208（52%）の4種類の自然発生安定同位体がある。204は宇宙線起源であり、その存在量は地球の誕生（約45億年前）以来ほとんど変化していない。しかし、²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、および²⁰⁸Pbの存在量は、これらがそれぞれ²³⁸U、²³⁵U、および²³²Thの放射性崩壊（半減期はそれぞれ45億年、7億年、および140億年）によって発生するので、長い時間をかけて増加してきた。その結果、鉛鉱石やその他の地質物質（例：石炭）の同位体比はその形成からの歳月、つまりは親のUおよびThから分離された時点からの歳月と、親物質に含まれるUとThの存在量によ

って異なる。UとThの相対存在量は普通一定なので、地質年代ごとに単一基準の鉛（同位体）成長曲線を定義することができる。しかし、UとThの存在比率が異なると、この成長曲線からの偏差が生じる。このような同位体比の違いは地質物質の年代測定の基準になるだけでなく、大気中の鉛の起源の追跡子にもなる。解析の試料には(1) 3年の期間をかけて約2週間ごとに採取したフィルター試料と、(2)樹皮と樹幹内に封じ込まれた樹皮である入皮を使用した。

2. 研究目的

本研究は、酸中和能が乏しいとされてきた新潟県の三面川流域で酸性化の潜在的影響を調査する親プロジェクトを支援する形で実施された。日本海沿岸（西海岸）に位置するこの地帯は、アジア大陸からの大気汚染物質の長距離飛来の危険にさらされている。本研究の目的は、大気中の鉛と鉛同位体の比率を測定して、鉛沈着の時間相および空間相による変化を調べ、この地帯に大気汚染物質が長距離飛来することの証拠を提示することにある。

3. 研究方法

3-1 試料の採取

固定沈着コレクタを用いて新潟県村上市からフィルター試料（孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ 、直径 4 cm）を採取した。1999年5月から2002年5月までの期間をかけて、約2週間ごとに合計で84個のフィルターを採取して、プラスチック・ケースに保存した。試料採取の後、沈着物の容積と沈着粒子の質量を測定した。新潟県の三面川流域と佐渡島から3つの入皮試料（杉（*Cryptomeria japonica*）とその他の植物種）を採取した。酸洗浄されたセラミック・ナイフを使って立木の高さ約1.5 mの位置で樹幹から入皮を切り取って、密閉プラスチック・バッグに保存した。新潟県村上市の材木業者から樹幹部（*Cryptomeria japonica*）の木片3切れを調達した。この樹幹は村上市の北40 kmの山北山地（標高 825 m）から採取されたものである。木片の2つには入皮が含まれていたが、外側の樹皮は失われていた。残る1つの木片に入皮はなかったが、外側の樹皮は残っていた。保存のために樹幹をプラスチック・シートで包んだ。

3-2 試料の分析

自動試料投入システム（Cetac Technologies）を使い、誘導結合プラズマ質量分析法（HP4500, Agilent Technologies）で試料溶液の鉛濃度を測定して、208/207と207/206の同位体比を求めた。206、207、および208の質量は、それぞれに10個の複製を用意して、6秒間で測定した。試料の測定時間は、取り込みと洗浄を含めて約5秒間であった。0、1、および10 ppbのPb溶液を測定して、鉛含有量を算出した。質量のばらつきと計器の誤差を補正するために、認定鉛同位体基準 NIST 982 に準拠した10 ppbの溶液を試料10個につき1回測定した。鉛の安定同位体比の測定精度はRSD 0.1%から1%であった。

4. 結果・考察

沈着フィルターにより、村上市（海拔はゼロメートルに近い）において3年（1999年～2002年）にわたり沈着した鉛粒子の季節変化を測定した。一般的に沈着は冬季に最大だったが、「梅雨」で雨の日が多い6月から7月にかけてと台風による大雨がある秋に大量に沈着した。年間を通じても沈着が多かった。粒子の沈着は春に最大であり、そのいくつかのピークはモンゴル砂漠からの黄砂の飛来を示したが、夏には最低であった。鉛沈着は冬と春（11月から5月）に最高であった。粒子の質量とPbの間のピヤソン相関係数は強い正の相関（0.89）を示した。208Pb/206Pbは冬季と春季に高かったが、207Pb/206Pbは明確な季節変化を示さなかった。冬と春には大気塊がアジア大陸（西部）を横断して日本に達したが、夏と秋には大気塊が南部と東部から移流した。データからは三面川における鉛沈着には長距離飛来に関係すると思われる季節変化のあることが示された。

6月から11月に採取された鉛試料は鉛成長曲線からより大きく乖離していて、鉛濃度の低さに起因する測定精度の低さがある程度反映された。208Pbが過剰であったことは、Thを比較的に多く含有する外樹皮から生じた「トリウム起源」鉛成分が濾紙に含まれていたことを示す。トリウム起源鉛の安定同位体比はアジア大陸の鉱石と石炭に観測されるが、これは長距離飛来を示すものと思われる。向井らは、日本とアジア大陸において飛来粒子状物質中の鉛の安定同位体比を測定し、日本の都市の鉛と日本で普通に使用される鉛原材料のプロットが標準的な鉛成長曲線に近似しており、本研究の中で観測された低い同位体比と合致することを観測した。対照的に、中国、韓国、およびロシアの都市の鉛は鉛成長曲線より上にプロットされた。アジア大陸（中国、朝鮮半島、およびロシア）上空を移流中の鉛は、その移流軌道から逆算したところ、日本上空を通過するときよりもトリウム起源鉛比率が高く放射性崩壊起源鉛比率が低い（208/206と207/206の比率が高い）ことが日本の沖島で観測された。したがって、濾紙にトリウム起源鉛の安定同位体比が存在するのは、三面川流域に鉛粒子が長距離飛来することを示す強い証拠である。

5. 本研究により得られた成果

大気粒子中の鉛の濃度は明確な季節変化を示し、特に冬期に高い値を示した。また鉛の安定同位体比（206Pb/208Pb, 207Pb/208Pb）もこれに対応する変化を示した。これに対し杉樹皮に含まれる鉛の同位体比は特に佐渡島斜面標高825mの地点で採取した試料の値がフィルターで得られた鉛の冬期の安定同位体比と極めて近い値を示し、この鉛が大陸起源であることを強く示していた。

一方、新潟県北部の山岳地帯で採取された杉には、1972-1982年にわたる入皮が含まれていたが、この時期に形成された入皮に含まれていた鉛の安定同位体比は大陸起源の鉛の寄与を示していなかった。しかし同じ杉試料の外樹皮（現在の汚染を反映）に含まれていた鉛の安定同位体比は明らかに大陸起源の鉛の寄与を示していた。更に別に行った大気塊の1999年から2002年にわたる移流過程の解析（バックトラジェクトリー）は上記の結果を極めてよい対応関係を示し、冬期に大陸から汚染物質が三面川集水域に飛来することを裏付けるものであった。

6. 国際共同研究等の状況

なし

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

なし

<その他誌上発表(査読なし)>

なし

(2) 口頭発表(学会)

なし

(3) 出願特許

なし

(4) シンポジウム、セミナーの開催(主催のもの)

なし

(5) マスコミ等への公表・報道等

なし

9. 成果の政策的な寄与・貢献について

特になし