

人為源空中塵の屋久杉への影響

材料・化学系(材料物性工学科) 中村 精次

Impacts of Anthropogenic Aerosol to Yakushima Cryptomeria Japonica

Seiji NAKAMURA

Abstract

Impact of aerosol have changed the amount of heavy metals and isotopic ratios of lead circulating in a remote ecosystem, the Yakushima island in the western Pacific. Concentrations of lead in successive 10 years ring veneer of a Cryptomeria Japonica show that amount of the element residing on the bark and supwood layers has increased by a factor of 10 or more in comparison with those in the core part as the other heavy metals such as Ag, Cd, Cu, Ni, Tl and Zn.

The isotopic ratios of lead in the basement rocks, i. e., granite and sediments under the ecosystem have a general trend converging to two spots along the isochron line of the element, and distinguish their geochronological characteristics from other leads of different sources such as aerosols.

The lead isotopic ratios in yearly ring veneers of Cryptomeria Japonica show a certain differentiation towards the bark from the core, i. e., an approach to those of anthropogenic aerosol lead from those of the basement rocks, as listed in Table 2. The present lead burden per hectare in this remote ecosystem has increased to 110 mg from 3 mg by the impact of anthropogenic aerosol lead.

Keywords

Anthropogenic Aerosol ; Pollution ; Heavy Metals ;
Yakushima Cryptomeria ; Isotope dilution Mass Spectrometry ;

1 緒言

社会活動の発展が空中塵の増大をもたらし、遠隔地における鉛のバックグラウンド値を上昇させてきていることを、グリーンランドや南極氷原中の鉛濃度の経年変化¹⁾および太平洋における鉛の深度分布²⁾を測定した結果によって明らかにした。また陸地の生態系については、北海道樽前山麓の北海道大学苫小牧演習林でえた樹齢200年のカツラとアサダの樹幹の年輪層で、50~70年前から現在にかけて鉛濃度の増大が顕著に現われていること、さらに鉛同位体存在比は樹心部では基盤岩や土壌の値に近似しているが辺材部から

System of Material and Chemistry
(Department of Materials Science and Engineering)

外皮部に近づくにしたがって、日本産の岩石・鉱物の鉛同位体存在比とは違った値を持つ空中塵の値を示すようになることを述べた。³⁾ これらのことは遠隔地の生態系が、自然源空中塵によるのみではなく、人為源の空中塵、特に化石燃料や自動車用ガソリンに添加されていたアンチノック剤としての四アリキル鉛の燃焼生成物が大気中に放出され、これらの空中塵による地球規模の鉛汚染を示すものと考えられる。本報では海洋中の離島的な屋久島に生育している屋久杉（以後古代杉と記載する）に着目して、樹心部から外皮部におよぶ過去400年にわたる年輪層について前報の方法³⁾を発展させての結果を報告する。前報との相違は屋久島が地質的に四万十層群とこれを貫く新第三紀花崗岩からなっていてより複雑なこと、同位体希釈表面電離質量分析法（IDSIMSと記載する）を発展させた結果^{4) 5)}タリウム、銀、銅、カドミウム、鉛、ニッケルおよび亜鉛の年輪層における分布を定量して樹心部より外皮部にむけて濃度が増大することを見出しえたことである。また年輪層における鉛同位体存在比は、外皮部において基盤岩や土壌とは明瞭に相違していて、空中塵の影響を受けていることが見出された。すなわち、屋久島生態系も近年の社会活動による人為源空中塵によって重金属汚染を受けていることを報告する。

2 実験

2.1 試料

屋久島は九州佐多岬の南方約80 km、トカラ火山列島弧の外洋側に位置する直径27 kmのほぼ円形の島である。西南日本外帯の四万十層群とこれを貫く新第三紀花崗岩とからなっている。堆積岩（砂岩、頁岩）、花崗岩、土壌は地質学的視野にたつて全島から採取された。古代杉試料は、上屋久営林署によって「宮之浦岳国有林27林班い小班」の標高950 m地点で伐採された。この小班は、西向き斜面の天然林で平均樹齢は150年、1 ha当りの材積は350 m³であり、地質は花崗岩とその風化土壌である。本研究に供試された古代杉試料は樹令450年、樹幹は直径1 mのものであるが、地上2.5 mに相当する部分で厚さは12.5 cmの円板状試料である。

古代杉試料は現地で密封後、本学研究室において外皮を削除し、上下面を各3 cmの厚さに電動ノコギリで切断して除き、現地作業による汚染を受けていない部分を供試した。

2.2 実験室、試薬、純水、用器具

クリーン実験室の清浄度はNASA基準でClass・100、その中に設置された実質的にClass・0レベルのクリーンベンチ2台とクリーンドラフト1台を用いて質量分析用の試料調製を行った。試薬および純水はサブボイリング蒸留して精製し、IDSIMSによって重金属濃度を検定してから使用した。^{6) 7)} 容器は高純度石英製またはテフロン製を使用した。ノコギリやナイフ等は不銹鋼製で、日本製鋼所の援助により特別に製作した。用器具はアセトンで洗浄後、熱硝酸に7日間浸漬してから水洗いした後使用した。

2・3 質量分析用試料調製

2・3・1 鉛同位体比測定用試料

岩石、土壌、古代杉の各試料とも前報の方法^{3) 4) 5)}にしたがって硝酸、過塩素酸、フッ化水素酸によってテフロンポンプなどを用いて加温・加圧分解した。後に主成分より目的成分をジチゾン・クロロホルム法により抽出し調製した。

2・3・2 I D S I M S 用試料

試料を分解して得た透明溶液に²⁰³Tl、¹⁰⁷Ag、¹¹⁶Cd、⁶⁵Cu、³⁰⁶Pb、⁶¹Ni および⁶⁸Znからなる7成分混合スパイク溶液を加え抽出し蒸発乾固した。乾固物にイオン化安定剤の2%リン酸10 μ lと0.015%シリカゲル懸濁液110 μ lの混合溶液に溶解して、その一部をレニウムフィラメントに塗布し質量分析に供した。スパイクの同位体存在比と濃度をTable 1-1およびTable 1-2に示した。

Table 1-1 Isotopic abundance and concentration of a seven-fold-spike solution

Spike	Concentration nmol \cdot g ⁻¹	Isotopic abundance	
²⁰³ Tl	2.518	²⁰³ Tl	0.9496
		²⁰⁵ Tl	0.0503
¹⁰⁷ Ag	3.002	¹⁰⁷ Ag	0.9822
		¹⁰⁹ Ag	0.0178
⁶⁵ Cu	60.23	⁶³ Cu	0.0029
		⁶⁵ Cu	0.9970
¹¹⁶ Cd	1.360	¹⁰⁶ Cd	0.0000
		¹⁰⁸ Cd	0.0000
		¹¹⁰ Cd	0.0021
		¹¹¹ Cd	0.0024
		¹¹² Cd	0.0051
		¹¹³ Cd	0.0034
		¹¹⁴ Cd	0.0132
²⁰⁶ Pb	7.648	¹¹⁶ Cd	0.9740
		²⁰⁴ Pb	0.0000
		²⁰⁶ Pb	0.9997
		²⁰⁷ Pb	0.0001
		²⁰⁸ Pb	0.0002

Table 1-2 Isotopic abundance and concentration of a seven-fold-spike solution

Spike	Concentration nmol·g ⁻¹	Isotopic abundance	
⁶¹ Ni	19.65	⁵⁸ Ni	0.0359
		⁶⁰ Ni	0.0613
		⁶¹ Ni	0.8876
		⁶² Ni	0.0139
		⁶⁴ Ni	0.0013
⁶⁸ Zn	28.92	⁶⁴ Zn	0.0032
		⁶⁶ Zn	0.0027
		⁶⁷ Zn	0.0013
		⁶⁸ Zn	0.9925
		⁷⁰ Zn	0.0003

2.4 質量分析

2.4.1 測定装置

測定装置は日立RMU-6型（イオン軌道半径20cm、イオン加速電圧3.6KV、偏向角90°）を用い、イオン源をレニウムシングルフィラメント方式として使用した。

2.4.2 鉛同位体存在比

鉛同位体のイオン電流・Pb⁺をエレクトロンマルチプライヤで増幅した後に電子計算機によって同位体存在比を計測した。²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pbそれぞれの計測は変動係数として0.2%以内の精度で行なわれた。N. B. S.の鉛同位体存在比用標準試料SRM-981によって計測結果をNormalizeした。⁸⁾

2.4.3 重金属のIDSIMS

前述(2.3.2)の試料調製法によって試料と添加したスパイクの間に同位体平衡が達成すると、たとえば鉛については式1の関係が成立する。式1で、Xは供試料の鉛量(モル)、Yは²⁰⁶Pbスパイク添加量(モル)、²⁰⁸f_{sample}と²⁰⁸f_{spike}はそれぞれ試料と²⁰⁶Pbスパイクの²⁰⁸Pbの同位体存在比である。

$${}^{208}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb} = \frac{X \times {}^{208}\text{f}_{\text{sample}} + Y \times {}^{208}\text{f}_{\text{spike}}}{X \times {}^{206}\text{f}_{\text{sample}} + Y \times {}^{206}\text{f}_{\text{spike}}} \dots (1)$$

Yと4つのf値は実測によって既知数であるから、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pbを測定することによ

り、試料中の鉛量Xを求めることができる。

イオン源の温度を上昇させると、 Tl^+ 、 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Cd^+ 、 Pb^+ 、 Ni^+ 、そして Zn^+ のイオン電流が逐次に発生する。したがって $^{205}Tl/^{203}Tl$ 、 $^{109}Ag/^{107}Ag$ 、 $^{63}Cu/^{65}Cu$ 、 $^{114}Cd/^{116}Cd$ 、 $^{208}Pb/^{206}Pb$ 、 $^{58}Ni/^{61}Ni$ ならびに $^{66}Zn/^{68}Zn$ を計測することによって供試料中の各成分を測定した。

本法による検出限界は各成分に対して $10^{-12} \sim 10^{-15} g$ であるが、試料調製上で実験室環境や試薬源の汚染が $10^{-11} g$ 程度あり、実効上の検出限界は $10^{-11} g$ である。

3 結果と考察

3.1 結果

Table 2-1およびTable 2-2に四万十層群の砂岩と頁岩、それらを貫く花崗岩ならびに土壌の鉛同位体存在比を示す。Table 3に古代杉年輪層における鉛同位体存在比を、Table 4に銀、カドミウム、銅、タリウム、ニッケル、亜鉛と鉛の濃度分布を示した。

Table 2-1 Isotopic ratios of lead in rocks and soil from Yakushima island

Rock and I.D.No.by A. Iwamatsu	$^{207}Pb/^{206}Pb$	$^{208}Pb/^{206}Pb$	$^{206}Pb/^{204}Pb$
3	0.8469	2.102	18.60
6	0.8474	2.103	18.41
11	0.8477	2.107	18.48
12	0.8457	2.090	18.69
31	0.8464	2.098	18.39
Granite 32	0.8463	2.098	18.41
33	0.8475	2.107	18.48
34	0.8453	2.099	18.46
36	0.8450	2.096	18.43
37	0.8460	2.099	18.42
Ave.	0.846 ± 0.001	2.105 ± 0.005	18.5 ± 0.1
4	0.8437	2.104	18.64
8	0.8465	2.105	18.61
Shale 9	0.8467	2.081	18.64
10	0.8474	2.105	18.47
Ave.	0.846 ± 0.002	2.100 ± 0.010	18.5 ± 0.1

Table 2-2 Isotopic ratios of lead in rocks and soil from Yakushima island

Rock and I. D. No. by A. Iwamatsu	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	
Sand stone	1	0.8477	2.099	18.49
	2	0.8500	2.102	18.30
	7	0.8545	2.118	18.47
	38	0.8611	2.130	18.10
	39	0.8603	2.130	18.15
	Ave.	0.855 ± 0.008	2.120 ± 0.010	18.3 ± 0.2
Soil	20	0.8477	2.099	18.55
	21	0.8473	2.083	18.17
	24	0.8464	2.091	18.37
	31	0.8466	2.103	18.45
	32	0.8475	2.101	18.41
	33	0.8459	2.099	18.46
	34	0.8456	2.089	18.32
	Ave.	0.847 ± 0.001	2.095 ± 0.012	18.4 ± 0.2

Table 3 Yearly change of lead isotopic ratio in a cross section layer of Yakushima Cryptomeria stem

	Age	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Bark ↓ Center	10	0.8599	2.102
	20	0.8575	2.103
	30	0.8587	2.107
	50	0.8591	2.112
	60	0.8581	2.104
	80	0.8548	2.113
	100	0.8444	2.084
	130	0.8457	2.091
	170	0.8447	2.091
	210	0.8447	2.087
	300	0.8472	2.096
	350	0.8476	2.099

Table 4 Yearly changes of concentrations of some heavy metals in cross section layer of Yakushima Cryptomeria stem in $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Age		Pb	Ag	Cd	Cu	Tl	Ni	Zn
Bark	10	114	4.25	43.2	2400	26.1	117	3640
	20	12.4		19.0	1070	8.31	158	1080
	30	32.5	2.28	18.2	777	9.96	120	745
	40	32.4	2.12	15.8	576	7.70	111	509
	50	59.9	2.38	35.8	751	16.8	100	896
	60	72.8	2.14	38.9	717	17.6	66.4	848
	100	17.5	1.15	1.61	160	8.07	38.6	48.5
	120	24.2	0.546	1.27	222	4.47	98.6	41.3
	160	18.2	0.539	0.580	190	2.32	24.5	30.1
	200	23.4	0.889	1.51	329	2.07	92.7	61.5
	240	7.13	1.21	2.63	555	2.17	43.7	130
	280	6.88	0.890	1.63	360	0.754	58.1	83.9
	320	3.19	0.353	0.889	286	1.45	26.0	49.2
Center	370	4.70	0.662	0.912	456	1.63	74.8	72.9

3. 2 考 察

3. 2. 1 岩石、土壌および空中塵の鉛同位体存在比

花崗岩、頁岩、土壌の鉛同位体存在比は岩石種内でも種間でも相互に近似しており、日本産方鉛鉱の値⁹⁾（神岡鉱山産等一部を除く）に一致した。しかし砂岩の鉛同位体存在比はこれらとは明らかに相違しているばかりか、砂岩相互間比にも分散が認められた。

Fig. 1に縦軸に $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、横軸に $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ をとり、各種試料の鉛同位体存在比を花崗岩をX、頁岩を△、砂岩を□、土壌を⊙で表わした。これより、岩石や土壌間に、またそれらから溶出した鉛の相互間に単純な混合作用（同位体交換反応を伴わない）が起った場合には、混合生成物中の鉛の同位体存在比はFig. 1中のAB線上にあることとなる。

その主要因としてGeological Provinceによる差、すなわち岩石の年代差、地質学的経歴の差、地質そのものの相違などにより鉛の同位体存在比に差が生じることになる。（地質環境と記載する）Fig. 1中に▲印で示した空中塵の鉛同位体存在比は地質環境とは明らかに相違していることがわかる。

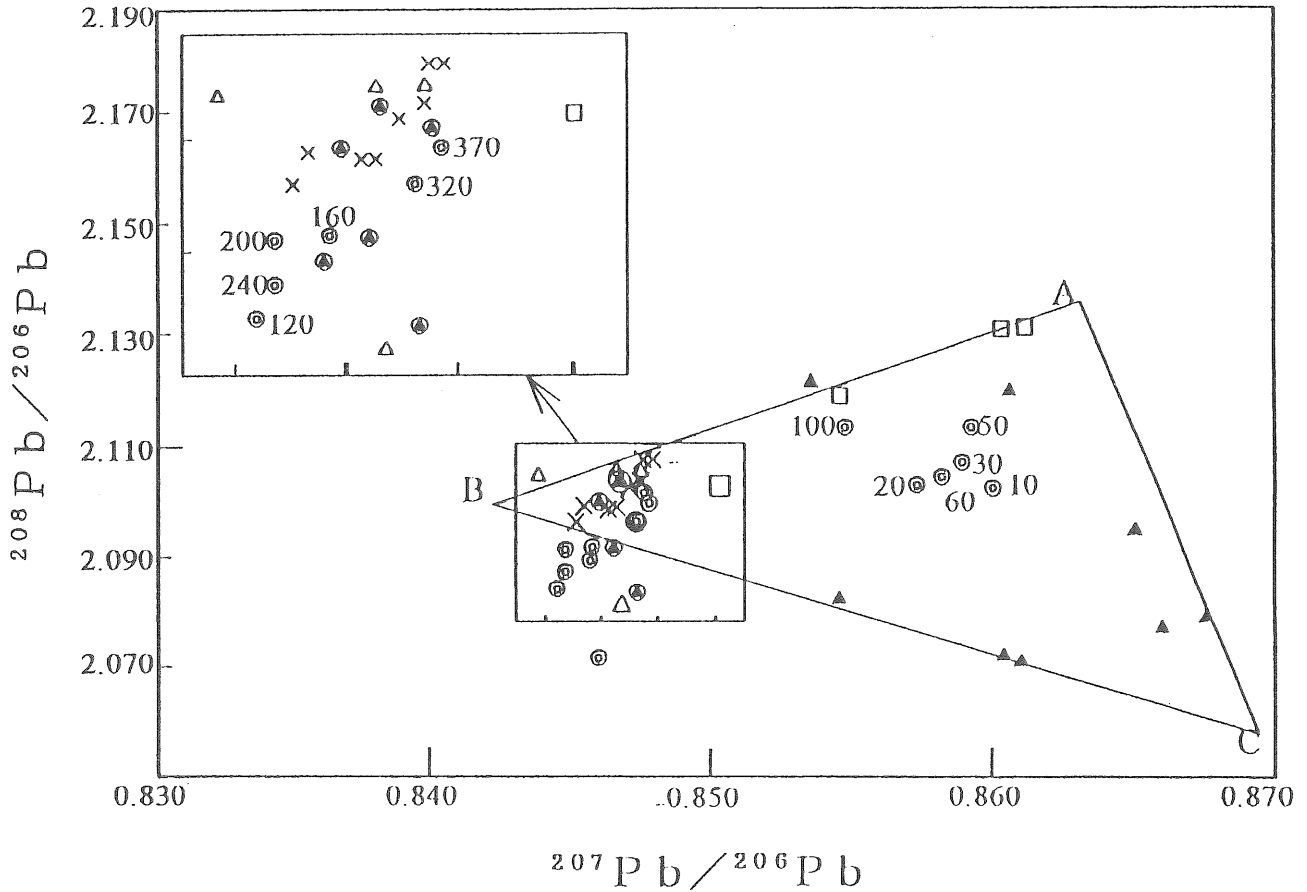


Fig. 1 Yearly change of lead isotopic composition in cross section layer of Yakushima Cryptomeria stem.

- | | | | |
|---|------------------------------------------------------|---|------------|
| ◎ | Yakushima Cryptomeria Japonica with age of year ring | | |
| X | Granite | △ | Shale |
| ⊙ | Soil | ▲ | Aerosol |
| | | □ | sand stone |

3. 2. 2 古代杉年輪層における鉛同位体存在比の分布

鉛同位体存在比が、年輪層によって顕著に相違していることがTable 3で明らかである。Fig. 1に年輪層の鉛同位体存在比を◎で示したが、付記した数字は年輪層の年齢である。◎の分布が地球環境AB線の下を、年齢にしたがって中央から左下へそして一転して右上に移行していることがわかる。しかも年輪層中の鉛同位体存在比の変化は地質環境ABと大気環境AC、BCの間にはさまれた範囲内でおこっていることがわかる。

3. 2. 3 年輪層における重金属の分布

Table 4に示したが、鉛およびその他の重金属の濃度が年輪層の樹心部から辺材部さらに外皮にむかって濃度が高くなる傾向があり、特に近年その傾向が明らかなことが見出された。

4 結 語

古代杉年輪層に見出された過去50～60年以降における鉛その他重金属濃度の増加とFig. 1に示した鉛同位体存在比の偏りの傾向とを併せ考えると、この増加や偏りは地質環境とともに空中塵による影響を受けていると結論される。320年前には1ヘクタールあたりの生態系中の鉛量は3mgであったと評価されるが、10年前には110mgに達している。その他の重金属についても数10倍の増大が観測された。この増大傾向は自然源空中塵によるよりは、むしろ人為源空中塵によると考えられる。鉛同位体存在比の偏りおよび重金属濃度の増大傾向は現在も顕著に現われている。

日高山脈³⁾と屋久島では本質的には同じ結果が得られたが、急激な社会活動の発達が生態系を汚染していることが見出された。日高山脈と屋久島の相違は岩石および堆積層で、日高山脈では鉛同位体組成上一点であったことに対し屋久島では二点もあり、したがって鉛同位体存在比の分布が日高山脈では直線的となり、屋久島では三角形になったことである。このことは、解析上当然のことながら支障にはならなかった。

本報は分析化学を基礎として、環境試料への応用例の一つであるが、これらの分析結果は超微量成分分析のためのクリーン実験室、サブポイリング蒸留による超純水、超高純度試薬の精製法および分析法などの整備・改良によって初めて可能となったものである。

周知のように地球規模の環境汚染は多岐にわたっているが、環境問題も多様化し、また環境容量・化学物質の収支(Mass Balance)に関する問題、さらに環境問題の対象範囲も年ごとに広くなり、複雑化へと順次移行しており、一研究室では対応しきれない状況にあると考えている。最近では、環境ホルモンの中で最も重要視されているダイオキシンは、異性体が120～130種類存在していると云われている。中でも2378(octa)ダイオキシンは水には難溶性で強い毒性を示し、その濃度は通常ng～pgレベルで存在すると云われている。分析値にもばらつきがあり、分離濃縮法およびより正確な分析法の確立も急務となっている。

また、ダイオキシンが外部に漏れることのないように室内減圧型のクリーン実験室¹⁰⁾の設置が必須の条件となっている。

本研究を行なうにあたり、終始適切なる御指導と多大なる御助言を賜りました室蘭工業大学 室住正世名誉教授に心より感謝申しあげる。併せて実験および多方面わたり御協力を頂いた津谷直樹氏に感謝申しあげる。

また、屋久島の岩石試料を御恵与下さった鹿児島大学 岩松暉教授ならびに屋久島古代杉試料を採取して頂いた、上屋久営林署の関係各位に心より謝意を表す。

多年にわたり、有益なる多くの御教示を頂いた材料物性工学科 工学博士朝日秀定先生に心より感謝申しあげる。

引用文献

- 1) M. Murozumi, T. J. Chow, C. C. Patterson,
Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol, 33, p. 1247 (1969)
- 2) 室住正世, 中村精次, “海洋の動態” 恒星社, 厚生閣, p 237 (1985)
- 3) 室住正世, 中村精次, 吉田勝美, 日 化, 1982, 1479,
- 4) 室住正世, 文部省科学研究費補助金一般研究B (1984~1986) 報告書
- 5) 室住正世, 中村精次, 川原伸一郎 分析化学, 36, 425 (1978)
- 6) 室住正世, 中村精次, 横山裕之, 茶木一寿, 津谷直樹, 福田薫
分析化学, 35, 759 (1986)
- 7) 中村精次, 茶木一寿, 室住正世 日 化, 1988, 735,
- 8) 山崎一雄, 室住正世, 中村精次, 湯浅光秋, 渡会素彦
日 化, 1980, 821,
- 9) 山崎一雄, 室住正世, 中村精次, 日向 誠, 湯浅光秋
日 化, 1978, 1112,
- 10) 中村精次, 室住正世, 福田薫 ぶんせき, No 9, (1985)

要 旨

社会活動が空中塵を通じて地球規模の自然環境バックグラウンドに与えた影響を、西太平洋の離れ島的な要素をもち、社会活動からも遠隔地にある屋久島において樹齢450年の古代杉に着目して検討した。同位体希釈表面電離質量分析法によって求めた重金属の樹幹における分布状況は $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ レベルであるが、樹心部<辺材部<外皮の順で10倍以上に増大している。基盤岩は四万十層群とそれを貫く花崗岩およびそれらの風化物・土壌であるが、これらと人為源空中塵の鉛同位体存在比はそれぞれ固有の数値をもっている。樹心部の鉛同位体存在比は花崗岩と土壌に近似し、一方辺材部から外皮にかけては年代とともに砂岩と空中塵の中間部に向って変化している。これらのことは古代杉の鉛およびその他の重金属が空中塵に由来することを示している。

この遠隔地生態系において、1haあたりの生態系を輪廻する鉛量は、空中塵によって320年前の約3mgから現在では110mgに増加している。