



人為的空中塵の屋久杉への影響

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2007-06-07 キーワード (Ja): キーワード (En): anthropogenic aero sol, polution, heavy metals, Yakushima cryptomeria, isotope dilution mass spectrometry 作成者: 中村, 精次, 朝日, 秀定 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/135

人為源空中塵の屋久杉への影響

中村 精次^{*1}, 朝日 秀定^{*2}

Impacts of Anthropogenic Aero Sol to Yakushima Cryptomeria Japonica

Seiji NAKAMURA and Hideyasu ASAHI

(原稿受付日 平成12年 4月28日 論文受理日 平成12年 8月31日)

Abstract

The purpose of present paper is to point out that the pollutants, which are caused by human work such as exhaust fumes from car and combustion of coal, emitted from their source spread as they are born by air current and have an effect on chemical background of natural environment in global scale by secular change of lead isotopic ratio and heavy metals. The analyzed sample of *Cryptomeria Japonica* at the age of 450 years was collected from Yaku-shima island which locate in the western ridge of the Pacific Ocean. All processes in chemical analysis were performed under the class 100 circumstances of NASA standard at worst. As a result, the concentration of the heavy metal such as Ag, Cu, Cd, Ni, Tl from heartwood to bark increased equal to or more than 10 times of that in heartwood. Moreover, as for the change of lead isotopic ratio, it became clear that the ration in heartwood approximately equaled to that of basement rocks of Yakushima island and that in the sapwood and bark approached to that of anthropogenic aero sol.

Keywords: Anthropogenic Aero Sol, Pollution, Heavy Metals, Yakushima *Cryptomeria*, Isotope Dilution Mass Spectrometry

1 緒言

我々は既に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⁾の測定結果より社会活動の発展が空中塵の増加をもたらし、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明らかにした。また、陸地の生態系についても、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が顕著に増加していることを示した⁽³⁾。さらに同報告では、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ものの、辺材部から外皮部に向かって得た試料の鉛同位体存在比は空中塵と似た値を示し、これらの値は日本の岩石・鉱物のそれとは違った値であることを述べた。これらの事実は遠隔地の生態系が、自然源空中塵によるのみではなく、人為源の空中塵の影響を受けていることを示唆している。すな

*1 元技術部

*2 材料物性工学科

わち、石炭や自動車用ガソリンにアンチノック剤として添加されていた四アリキル鉛の燃焼生成物が空中塵として大気中に放出され、鉛汚染を引き起こしたと考えられる。

以上の事実をふまえ、本報では離島である屋久島に生育している屋久杉(以下古代杉と記載)に着目して、樹心部から外皮部におよぶ過去 350 年にわたる年輪層の各部分での次に示す重金属の分析結果を基に、人間の社会活動が生態系にも広範に重金属汚染もたらしていることを報告する。前報⁽³⁾との相違は屋久島が離島であり、古代杉は近年まで人為的な影響を直接受けなかったと考えられることと、同位体希釈表面電離質量分析法(以下IDSIMS と記載)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超微量を量ることができるようになったことである。

2 実験

2.1 試料

屋久島は九州佐多岬の南方約 80km、トカラ火山列島弧の外洋側に位置し、直径 27km のほぼ円形の島である。地質的には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構成されている。堆積岩(砂岩、頁岩)、花崗岩、土壌の各試料は地質学的視点より全島から採取された。古代杉試料は、上屋久宮林署管轄の「宮之浦岳国有林 27 林班い小班」の標高 950m 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、1ha 当りの材積は 350m³ である。その地域の地質は花崗岩とその風化土壌である。

本研究で用いた古代杉試料は樹齢 450 年、樹幹直径は約 1m で、地上 2.5m 付近から厚さ約 12.5cm の円板状に切り出されたものである。この試料は現地で密封後、本学研究室において外皮を削除し、上下面からそれぞれ約 3cm 分を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⁾。

使用した容器は高純度石英製またはテフロン製のものを用いた。ノコギリやナイフ等是不锈钢製で、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ボンベを用いて加温・加圧分解した後、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 IDSIMS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液を蒸発乾固した。乾固物をイオン化安定剤の 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、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 に示す。

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で使用した。

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後、この電流値を基に接続されている電子計算機によって同位体存在比を求める。²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb の計測は変動係数 0.2% 以内の精度で行なわれた。こうして得られた同位体存在比を N.B.S.の鉛同位体存在比用標準試料 SRM-981 で得た計測結果で正規化した⁽⁸⁾。

2.4.3 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されると、た

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

Spike	Concentration nmol·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
²⁰⁸ Pb	7.648	²⁰⁴ Pb	0.0000
		²⁰⁶ Pb	0.9997
		²⁰⁷ Pb	0.0001
		²⁰⁸ Pb	0.0002
⁶¹ Ni	19.65	⁵⁸ Ni	0.0359
		⁶⁰ Ni	0.0613
		⁶¹ Ni	0.8876
		⁶² Ni	0.0139
⁶⁸ Zn	28.92	⁶⁴ Zn	0.0032
		⁶⁶ Zn	0.0027
		⁶⁷ Zn	0.0013
		⁶⁸ Zn	0.9925
		⁷⁰ Zn	0.0003

例えば鉛の場合には式(1)の関係が成立する。

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

ここで、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。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²⁰⁵Tl/²⁰³Tl、¹⁰⁹Ag/¹⁰⁷Ag、⁶³Cu/⁶⁵Cu、¹¹⁴Cd/¹¹⁶Cd、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb、⁵⁸Ni/⁶¹Niならびに⁶⁶Zn/⁶⁸Znを計測することによって供試料中の各成分を測定できる。本法による各成分の検出限界は10⁻¹²~10⁻¹⁵gであるが、試料調製上で実験室環境や試薬源の汚染が10⁻¹¹g程度あり、実効上の検出限界は10⁻¹¹gである。

3 結果と考察

3.1 結果

Table 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。

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および種間のいずれでも相互に似た値を示しており、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⁽⁹⁾。しかし砂岩の鉛同位体存在比はこの傾向と異なり、種が異なると砂岩相互間の存在比にも差が認められた。

Figure 1は縦軸に²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb比、横軸に²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb比をとり、各種試料の鉛同位体存在比の散布状態を示したものである。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Figure 1中のABで代表されるような線上にあることになる。その主因はGeological Provinceによる差、すなわち岩石の年代差、地質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よる。▲印で示した空中塵の鉛同位体存在比の散布状況は岩や土壌の鉛同位体存在比のそれを示すAB線の傾向とは明らかに相違している。

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

Rock and I.D.No. by A. Iwamatsu	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{204}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	
Granite	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
	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	2.105	18.5
	STD	0.001	0.005	0.1
	Shale	4	0.8437	2.104
8		0.8465	2.105	18.61
9		0.8467	2.081	18.64
10		0.8474	2.105	18.47
Ave.	0.846	2.100	18.5	
STD	0.002	0.010	01.1	
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	2.120	18.3	
STD	0.008	0.010	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	2.095	18.4	
STD	0.001	0.012	0.2	

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

Age	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$		
Bark	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	
	heart	350	0.8476	2.099

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、年輪層により顕著に相違していることは Table 3 で明らかである。Figure 1 に◎で示した年輪層の鉛同位体存在比に付記した数字は年輪層の年令である。同図で◎の分布は AB 線の下を、年令にしたがって中央から左下へそして一転して右上へ移行している。しかも岩、土壤試料の鉛同位体存在比の散布傾向をす AB 線と、▲で示す大気塵中の鉛同位体存在比の散布点に囲まれた範囲(三角形ABC内)にあることがわかる。

3.2.3 年輪層における重金属の分布

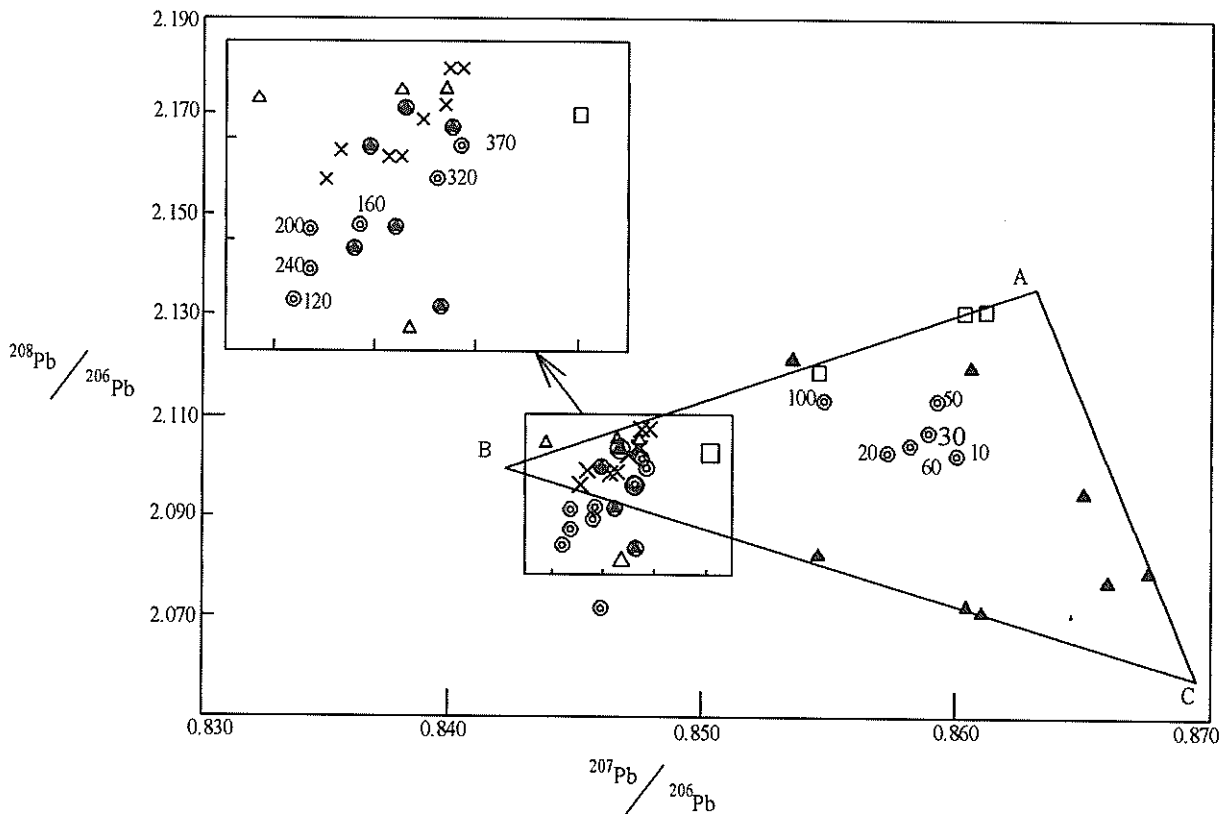
Table 4 に示すように年輪層の樹心部から辺材部さらに外皮にむかって鉛およびその他の重金属の濃度が高くなる。特に近年その傾向が著しい。

3.2.4 総合考察

過去 50 ~ 60 年に形成された古代杉年輪層で求められた鉛やその他重金属濃度の増加と Figure 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よりも空中塵による影響を受けていると結論できる。すなわち、320 年前には 1ha 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。さらに、その他の重金属も数 10 倍の増加が観測された。この増加傾向も自然源空中

Table 4 Yearly changes of concentrations of some heavy metals in cross section layer of Yakushima Cryptomeria trunk 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
Heart 370	4.70	0.662	0.912	456	1.63	74.8	72.9



◎ : Yakushima Cryptomeria Japonica with age of growth ring,

× : Granite, △ : Shale, □ : Sand stone, ⊙ : Soil, ▲ : Aerosol

Figure 1 Yearly change of lead isotopic composition in cross section layer of Yakushima Cryptomeria trunk.

塵より人為源空中塵によるものと考えられる。近年の鉛同位体存在比の偏りおよび重金属濃度の増加傾向は顕著に現れている。

4 結語

急激な社会活動の発達が生態系に汚染をもたしていることを示したが、この結果は日高山脈⁽³⁾での調査とも一致した。日高山脈と屋久島の岩石および堆積層の地質環境は異なる。そのため、日高山脈から得られた岩石、土壌試料の鉛同位体組成は一点で示されるが、屋久島の岩石、土壌の鉛同位体組成は二点で示される。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。このことは、解析上支障にはならなかった。

本報は分析化学を基礎とした環境試料への応用例の一つである。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、サブボ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。

最後に、本研究を行うにあたり終始適切なる御指導と多大なる御助言をいただい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理学部 岩松 暉教授ならびに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る。

引用文献

(1) M. Murozumi, T. J. Chow, C. C. Patterson, Chemical

Concentration of Pollutant Lead Aerosols, Terrestrial Dusts and Sea Salts in Greenland and Antarctic Snow Strata, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 33, (1969), p1247.

(2) 室住正世, 中村精次, 海洋の動態, 恒星社, 厚生閣, (1985), p237-247.

(3) 室住正世, 中村精次, 吉田勝美, 空中塵の鉛の自然生態系に対する影響, 日化, No.9, (1982), p1479-1484.

(4) 室住正世, サブボイリング蒸留による超高純度試薬の精製法の研究, 文部省科学研究費補助金・一般研究 B (1981 ~ 1983) 報告書, 87p.

(5) 室住正世, 中村精次, 川原伸一郎, 同位体希釈表面電離質量分析法による標準物質中のタリウム, 銀, 銅, カドミウム, 鉛, ニッケル, 亜鉛の同時定量, 分析化学, Vol.36, No.7, (1987), p1-6.

(6) 室住正世, 中村精次, 横山裕之, 茶木一寿, 津谷直樹, 福田薫, 同位体希釈表面電離質量分析法による純水中の銀, カドミウム, 銅, ニッケル, 鉛, タリウム, 亜鉛の同時定量, 分析化学, Vol.35, No. 8, (1986), p759-765.

(7) 中村精次, 茶木一寿, 室住正世, サブボイリング蒸留による分析試薬の精製と精製物中の重金属の同位体希釈表面電離型質量分析法, 日化, No.5, (1988), p735-742.

(8) 山崎一雄, 室住正世, 中村精次, 湯浅光秋, 渡会素彦, 中国および日本の古代ガラスの鉛同位体比, 日化, No.6, (1980), p821-827.

(9) 山崎一雄, 室住正世, 中村精次, 日向 誠, 湯浅光秋, 日本産方鉛鉱および考古遺物中の鉛同位体比, 日化, No.8, (1978), p1112-1117.

(10) 中村精次, 福田薫, 室住正世, クリーン・ラボラトリー覚え書き, ぶんせき, No.9, (1985), p611-615.