

2012年に東大阪市で捕集された黄砂粒子の起源解析

中口 譲^{a,b,c)}、藤原 司^{c)}、前田孝平^{a)}、武田光市^{c)}、

佐野 到^{a,b,c)}

The origin analysis of Asian-dust particles collected at Higashiosaka Japan in 2012

Yuzuru Nakaguchi^{a,b,c)}, Tsukasa Fujiwara^{c)}, Kohei Maeda^{a)},
Koichi Takeda^{c)} and Itaru Sano^{a,b,c)}

a)School of Science and Engineering, Kinki University

b)Research Institute for Science and Technology, Kinki University

c)Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Kinki University

(Received 8, January, 2015)

Abstract

In recent years, the cross-boundary air pollution from the eastern Asian continent to Japan Island becomes serious problem. The grasp of the concentration of pollutant adsorbed Asian dust particle and the clarification of the origin are important. The stable lead isotope ratios are one of possible tool for the clarification of the origin. In this study, the atmospheric aerosol samples were collected from March to May in 2012 over the Higashiosaka city. The lead isotopes (^{206}Pb , ^{207}Pb and ^{208}Pb) were analyzed by ICP-MS, and $\text{PM}_{2.5}$ was also analyzed. As a result, the lead concentrations in the aerosol samples were increased during the Asian Dust event. A significant, positive correlation was recognized between the lead concentrations and $\text{PM}_{2.5}$. The results of lead isotope ratio show that the various origins of atmospheric aerosols over the Higashiosaka city exist.

Keywords: Asian Dust, $\text{PM}_{2.5}$, stable lead isotope ratio, Higashiosaka

1. 緒言

大気中には大気エアロゾルと言われる直径数十 nm から数 μm の微小粒子が浮遊しており、人体に悪影響を及ぼす物質も含まれている。近年、中国をはじめとする東アジアの工業地帯から排出された汚染物質が、日本に長距離輸送される、いわゆる越境汚染が問題視されてきた。大気汚染物質の中には硫黄酸化物、窒素酸化物、重金属類がありこれら物質を、呼吸器を通じて人体に取り込むと、健康に悪影響を及ぼすことが懸念される。東アジアから日本に大気汚染物質を供給するイベントに黄砂がある。黄砂は毎年3月から5月にかけて東アジアの砂漠地帯で起こる砂嵐が季節風により東に位置する日本に多くの砂塵を供給する大気塵象で、この砂塵に大気汚染物質が吸着する可能性がある。中口らは東大阪市に飛来する黄砂粒子を捕集し、SEM-EDX による個別粒子分析の結果から、黄砂粒子に吸着し東大阪市にもたらされた硫黄酸化物に関しては、2005年から2006年にかけてはわずかに減少したが、2007年からは増加する傾向を示し、2009年には再び減少した。さらに2005年から2009年にかけて硫黄酸化物が付着した黄砂粒子の割合と大気中のSPM濃度の関係は対象的な変化を起こしてきたことが分かってきた^{1,2)}

大気中のエアロゾル粒子の起源を解析する方法として、化学成分分

析は有効な手段となる。特に安定同位体比は発生源の特定の重要な知見を与えてくれる。例えば鉛には ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb の4つの同位体がある。このうち ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb の3つの同位体は放射性元素であるUやThの崩壊による最終生成物であり、UやThの崩壊による鉛の同位体の生成する速度は決まっているので、その環境の持続時間に依存する。このため鉛鉱山の鉛はその形成過程や時代によって固有の鉛同位体比を有している。Mukaiらは日本の隠岐島に輸送されてくる大気粉塵中の鉛の安定同位体比から、その輸送気団のルートによって異なる同位体比が現れることが明らかにしている³⁾。

本研究では、2012年3月から5月にかけて捕集した大気エアロゾル中のPbの安定同位体比を測定し東大阪市に飛来する黄砂粒子に付着した大気汚染物質の起源の解析を行った。

2. 実験

2.1 試料採取

大気エアロゾル試料(PM_{2.5})は近畿大学キャンパス構内の38号館屋上(34°39'N、135°35'E、地上高度30m)にて、2012年3月17日0時から5月7日23時59分の期間中に、Thermo社製Model2025サンプラーに東京ダイレック社製のPMP(ポリメチルペンテン)製のサポートリング付PTFE(ポリテトラフルオロエ

チレン) 製 Teflo® フィルターをセットして捕集を行った。大気流入速度は 16.7 l/min に設定しフィルター交換は毎日 0 時 00 分から 24 時間ごとに自動で行った。(なお、4 月 29 日～5 月 1 日の期間は装置の不具合のため捕集を行えなかった。)

2.2 Pb 同位体分析

大気試料フィルターを洗浄済みのセラミック製ハサミとピンセットを用い 4 分割した。この時、フィルターのサポートリングを除外した。そのフィルターを電子レンジ用加圧分解容器に入れ、TAMAPURE AA-100 硝酸、過塩素酸をそれぞれ 2 ml ずつ添加した。その後電子レンジにて 170 W で加熱と放冷を繰り返した。室温まで放冷した後、TAMAPURE AA-100 フッ化水素酸を 2 ml 添加し、電子レンジにて 170 W で 3 分間加熱した後、室温まで放冷した。放冷した溶液はホットプレート上で 1 ml になるまで 140 °C で濃縮した。さらにその溶液を 50 g まで超純水で定容し、洗浄済みの LDPE ボトル (NALGENE 社製) に保存した。大気中の鉛同位体比 (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) の分析は島津製作所製誘導結合プラズマ質量分析装置 ICPM-8500 にて行った。Pb 同位体比測定用の金属標準試料には NIST (National Institute of Standards and Technology) 製の鉛同位体比測定用標準試料 (金属) SRM (Standard Reference Material) 981 (NIST-981) を用いた。強度の変

動を補正するために、未知試料の前後に標準試料を測定しその強度比の平均値から算出した補正係数を実試料の強度比にかけて補正した⁴⁾。

2.3 PM_{2.5} の重量濃度測定

PM_{2.5} の重量濃度の測定は紀本電子工業社製 β 線式粉じん計 (SPM-613D) により 1 時間ごとの各重量濃度を測定した。

2.4 後方流跡線解析

後方流跡線解析にはアメリカ海洋大気管理局 (NOAA) より公開されている HYSPLIT4 Model を用い、初期高度は 1500 m を選択した。後方流跡線解析は過去 5 日間について行った。

3. 結果および考察

3.1 東大阪市上空大気中の PM_{2.5}、鉛濃度の変化

2012 年 3 月 17 日から 5 月 7 日の PM_{2.5} の鉛濃度の日変化を Fig.1 に示した。PM_{2.5} は 4 月 10 日と 4 月 25 日前後に高濃度ピークが認められた。4 月 10 日は気象庁の黄砂予報は報告されておらず、黄砂の影響と考えられない。それに対し 4 月 25 日は気象庁により黄砂予報が出されており、PM_{2.5} の濃度が 6 μg/m³ に近い高濃度となっており、この日の前後に飛来した黄砂の影響と考えられる。

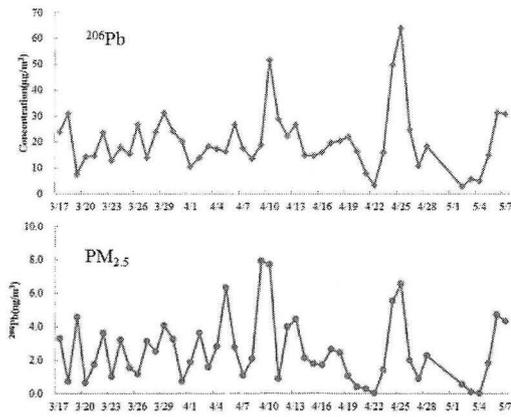


Fig.1 Diurnal distribution of $PM_{2.5}$ and ^{206}Pb concentration in the atmospheric aerosol over Higashiosaka

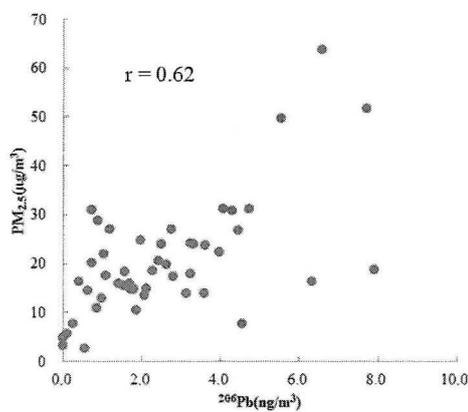


Fig.2 Correlation between $PM_{2.5}$ and ^{206}Pb concentration in the atmospheric aerosol over Higashiosaka.

鉛については、 $PM_{2.5}$ とよく似た変動を示しており、 $PM_{2.5}$ が高濃度を示した 4 月 10 日、4 月 25 日ともに高い濃度を示していた。すなわち、粒径 $2.5\mu m$ 以下の微小粒子中には Pb が多く含まれており、その起源は人為起源と推測される。Fig.2 に $PM_{2.5}$ と Pb 濃度の相関図を示したが、その r 値は 0.62 であり有意な正の相関性を示した。

3.2 2012 年 4 月 10 日、4 月 25 日の後方流跡線

2012 年 4 月 10 日と 4 月 25 日の後

方流跡線を Fig.3 に示した。4 月 10 日には黄砂現象は認められていないが、東大阪市上空 1500m の気塊はロシア、モンゴル、韓国上空と通過してきているものと推測される。また黄砂の影響を強く受けている 4 月 25 日の 1500m 上空の気塊はカザフスタン、モンゴル、中国の黄土高原、韓国の上空を通過してきているのがわかる。

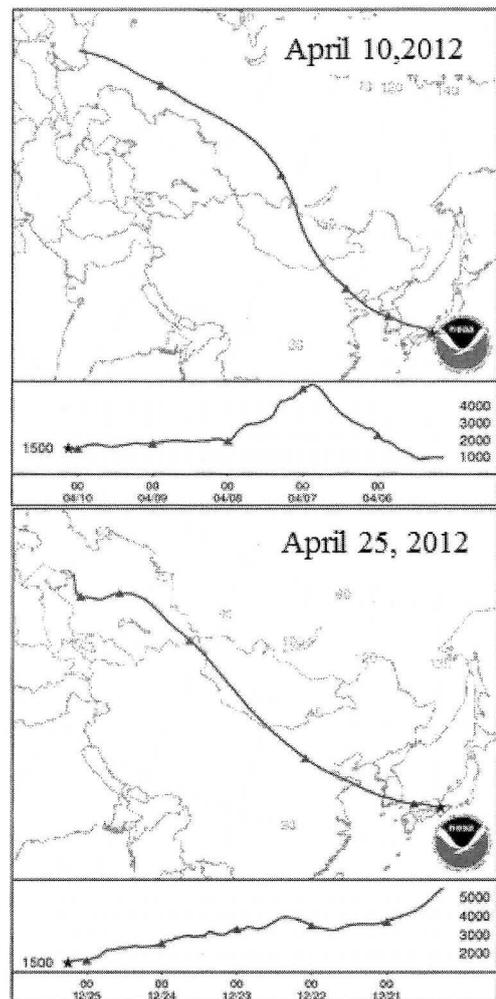


Fig.3 Backward trajectory started at 1500m in height over Higashiosaka

3.3 鉛同位体比

鉛同位体比は $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ を x 軸に $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ を y 軸にプロットすると、そのプロットした点は鉛の起源ごとに集合することが報告されている⁵⁾。このことを利用すると鉛を輸送してきた大気の起源を推定することができる。本研究においても得られた鉛同位体 (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) 濃度から $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比を計算し、結果を x-y プロットを行った。結果を Fig.4 に示したが、図中には Mukai らによって報告されている各地域 (日本、ロシア、中国、韓国) 固有の鉛同位体比が現れる範囲³⁾を丸枠内に示した。また図中には Shinya ら⁶⁾によって報告されている道路排水中 (Road Runoff) の鉛同位体比が現れる範囲も併せて示した。図中の直線は Cumming と Richard によって提案された鉛同位体比の成長曲線とであり、大規模な鉛鉱山の鉛の多くがこの曲線上に乗るとされている⁷⁾。

鉛同位体比からの鉛の発生源に関しては約半数の試料採取日が Fig.4 中に示した日本の丸枠中に位置しており、日本を起源にしている鉛であることが示唆された。枠内に位置しているのは 3月17日、19日、29日、4月4日、10日、23日、25日のプロットであるが、丸枠付近に位置している3月27日、4月11日、27日、5月6日に関しても同起源である可能性が考えられる。特に $\text{PM}_{2.5}$ 濃度と Pb 濃度の高かった4月10日と4月25日

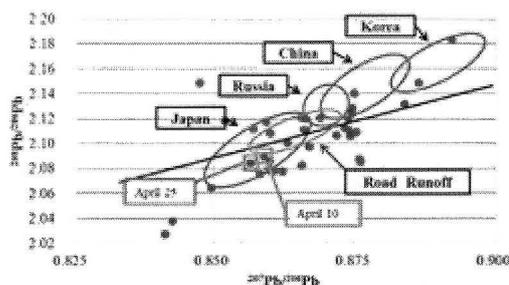


Fig.4 Relationship between Isotope ratio of $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ over Higashiosaka.

は日本を起源にしている可能性が高いと思われる。他の試料採取日については、4月3日、5日、6日はロシアもしくは中国を、4月24日は韓国を起源としている可能性も示唆された。先述のいずれにも当てはまらなかった3月18日、28日、4月21日、5月2日はさらに西側の国やそれ以外の全く異なる地域を起源にしている可能性が考えられた。

一方で、Fig.4 中には道路排水中の鉛同位体比がとり得る範囲も示したが、その範囲内や周辺に位置しているプロットが多くみられた。道路排水中には高濃度の鉛が含まれており、自動車のタイヤのホイール部分に取り付けられているホイールバランスウェイトが摩耗されることによって発生していると考えられている。また交通量が多いほど鉛の濃度が高くなることも報告されている⁶⁾。本研究での試料採取地点の周辺には高速道路や国道などの幹線道路が多数存在し、交通量も多くなっている。そのため、日本国内で使用されている自動車部品によってもたらされた鉛の影響を受けていた可能性も考えられる。

引用文献

- 1) 中口讓、濱田寛、須山祐樹、佐野到、向井苑生 (2007) 2005・2006年に東大阪市で捕集された黄砂粒子の個別粒子分析、地球化学、41, 155-163
- 2) 山口和宏、中口讓、向井苑生 (2009) 2007・2008年に東大阪市で捕集された黄砂粒子の個別粒子分析、地球化学、43, 91-101
- 3) Mukai, H., Tanaka, A., Fujii, T., Nakao, M. (1994) Lead isotope ratios of airborne particulate matter as tracers of long-range transport of air pollutants around Japan, *J. Geophys. Res.*, 99(D2), 3717-3726.
- 4) 向井人史、安部喜也 (1990) 誘導結合プラズマ質量分析法を用いた大気粉じん中の安定鉛同位体比の測定、分析化学、39, 177-182
- 5) 向井人史、田中敦、藤井敏博 (1999) 降雪中の鉛同位体比と汚染の長距離輸送との関係、大気環境、34(2) 86-102
- 6) Shinya, M., Funasaka, K., Katahira, K., Ishikawa, M., Matsui, S. (2006) Lead isotope ratio in Urban Road Runoff, *Wat. Sci. Technol.*, 53(2), 185-191
- 7) Cumming, G.L. and Richards, J.R. (1975) Ore lead isotope ratios in a continuously changing earth, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 28, 155-171.