

遠隔山岳地域の湿性沈着中の微量元素

山本 祐平*

はじめに

大気中の微粒子のエアロゾルは、自然起源と人為起源に大別される。大気エアロゾルの粒径分布は、粗大粒子モード (5-30 μm)、蓄積モード (0.15-0.5 μm)、核形成モード (0.015-0.04 μm) の3つの個数濃度のピークを示す¹⁾。蓄積モードのエアロゾルは、大気中での平均寿命が相対的に長いこと長距離輸送されやすい²⁾。東アジア地域においては冬季季節風によって大陸から日本への大気エアロゾルの長距離輸送が起りやすく、公衆衛生学上の影響が懸念されている。そのため環境化学的観点から大気エアロゾルの化学組成、発生源解析、予測モデルの研究が行われている³⁾。

大気エアロゾル中の金属元素濃度は ng kg^{-1} から mg kg^{-1} レベルと低いが、発生源ごとに固有の組成を持つことから、発生源の指標元素 (トレーサー) として利用されている。石炭燃焼では Zn, As, Se, Pb, 石油燃焼では V, Ni が指標元素として知られている⁴⁾。大気中における金属元素の絶対濃度は、空気または水分により希釈を受けるために発生源を知る直接的な情報にはなり得ない。一方、金属元素の濃度比や同位体比は希釈に左右されないため、発生源解析に用いられている^{5,6)}。本稿では、湿性沈着の試料採取法と四国および本州の遠隔山岳地域において採取した湿性沈着中 (樹氷、冬季降雪) の微量元素 (Cd, Pb) について元素濃度比 (Pb/Cd) を用いて大気エアロゾルの発生源解析を行った事例について紹介する。

湿性沈着と乾性沈着

大気エアロゾルの地上への沈着は、水分を伴わない乾性沈着と水分を伴う湿性沈着に分けられる。

乾性沈着は気象条件を問わず連続的に試料採取が可能であるが、湿性沈着は降水イベント発生時のみ試料採取できる。多くの乾性沈着を扱う研究での試料の時間分解能が日～週単位であるのに対して、湿性沈着試料の時間分解能は相対的に高いため、短期的な大気エアロゾルの流入経路の変化などの観測が期待できる。一方、分解能が高くなる分、得られる試料量や1試料あたりの信号 (元素濃度) は低下するため、測定可能な分析手法は制限を受ける。

湿性沈着の試料採取から分析までの労力は、乾性沈着と比較して大きい。乾性沈着の場合、堀場製作所製 PM2.5 自動成分分析装置 (PX-375) のように、試料採取から分析まで自動化されている⁷⁾。湿性沈着の場合、不定期イベントのため自動採取には不向きである。また水分による希釈のために元素濃度が低く、PX-375 のような蛍光 X 線分析は困難であるため、ラボに持ち帰り ICP 質量分析計などで定量する必要がある。このような運用上の問題から、大気エアロゾルの研究では乾性沈着を対象にしたものが多い。しかし、乾性沈着は採取に電力が必要なため、採取地点に制約がある。一方、湿性沈着は必ずしも電力は必要ないため、運搬可能な場所であれば採取地点の制約はない。

水分の有無は、大気エアロゾルの分析および得られたデータの解釈にも影響を与える。大気エアロゾルが雲凝結核として水分を纏った際に、いくつかの元素では酸化還元反応・溶解沈殿反応によって化学状態が変質する。また、降雪や樹氷などの凍結試料では、融解時に大気エアロゾルの疎水性画分が凝集し、その凝集体に溶存成分が吸着

*徳島大学大学院社会産業理工学研究部助教

される。そのため融解後の凍結試料での溶存・非溶存成分はみかけ上の分別であり、溶液試料(雨)における溶存・非溶存成分とは異なる解釈が必要である。従って大気エアロゾル中の元素組成の比較を行う際に、乾性沈着と湿性沈着の比較、または凍結試料と溶液試料の比較は、それぞれ異なる分別過程を経た試料であるから注意が必要である。溶存成分と非溶存成分を分離する手法としてはメンブレンフィルターによるろ過が用いられる。一般に大気エアロゾル中の人為起源物質は溶存成分に分配されやすいため、湿性沈着を取り扱う研究では環境化学的興味から溶存成分に着目した研究が多い。

遠隔山岳地域

大気エアロゾルのサンプリングにおいて都市域から離れた遠隔地は、近隣からの寄与が少なく、長距離輸送の寄与を選択的に抽出しやすいため、観測地点として多くの研究で活用されている。日本でも環境省の大気エアロゾル自動モニタリング地点として長崎県福江や島根県隠岐などが設置されている⁸⁾。一方、標高 1000 m 以上の山岳地域は大気境界層の影響が少なく、水平方向の風が卓越する移行層において試料採取が可能という利点がある。遠隔山岳地域では両者の利点を活かした試料採取ができるが、電力の供給が困難なためポンプを必要とする乾性沈着の採取は難しい。湿性沈着は電力を必要としないため、遠隔山岳地域での大気エアロゾル採取に適している。

試料採取

湿性沈着試料は、多くの工程が自動化されている乾性沈着試料と比較して、注意しなければならない点が多い。湿性沈着の試料採取として、降雨は市販のサンプラーもあり、重力落下する液体であるため、比較的容易に試料採取が可能である。蒸発や沈殿生成による濃度変化を防ぐため、降水イベント後は速やかに試料を回収すべきである。

降雪は、積雪量の多い時期・地域であれば表層

の新雪を採取することで比較的容易に試料採取できる。しかし降雪量が少ない場合、地面に積もった降雪を汚染なしで採取することは困難である。当研究グループでは、ポリエチレン製のバットを地上 1 m の高さに設置し土壤の汚染を防止している。スキー場は、リフトを活用することで 1000 m 以上の標高にアクセス可能な施設であり、人工雪の有無に注意する必要があるが降雪試料の採取に適している。道路付近の降雪は、道路粉塵や融雪剤の影響を受けていることが多いため適していない。積雪後時間が経った降雪は、乾性沈着の寄与や日中の温度上昇による融解によって試料が変質してしまうため適していない。

樹氷は、発生する地域・気象条件が非常に限られている。四国では標高 1000 m 以上の山岳において冬季に稀に観測される。降雨や降雪と異なり天気予報での発生予測は難しいが、氷点下かつ比較的湿潤な気象条件下で生成しやすい。樹氷は、樹木等の表面に風向に向かって氷が成長するため、そのまま採取すると植物片によって汚染される。当研究グループではポリエチレン製のネット(1 m×1 m, 10 mm メッシュ)を地上 1 m の高さに設置し、ネット上に生成した樹氷を採取することで汚染を防止している。日中の温度上昇によって融解・落下してしまうため、生成後速やかに採取する必要がある。

樹氷・降雪中の Cd と Pb⁹⁻¹¹⁾

図 1 は、2008 年から 2014 年にかけて高知県大豊町に位置する梶ヶ森頂上(標高 1400 m)で採取した樹氷の溶存成分中の Cd と Pb 濃度である。梶ヶ森は、最近接の都市域(愛媛県四国中央市)から 30 km 以上離れた遠隔山岳地域である。Cd と Pb 間には、傾きの異なる 2 つの直線相関関係が見られる。2 元素間の直線関係は、同じ Pb/Cd 比を持つ大気エアロゾルが複数イベントに渡って飛来していることを意味し、2 つ以上の発生源からの流入が示唆された。

図 2 は、2008 年から 2018 年にかけて梶ヶ森山

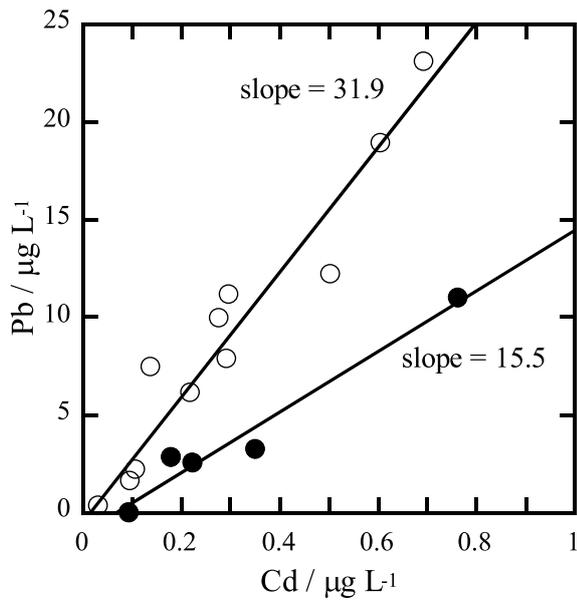


図1. 樹氷の溶存成分中のCdとPb濃度

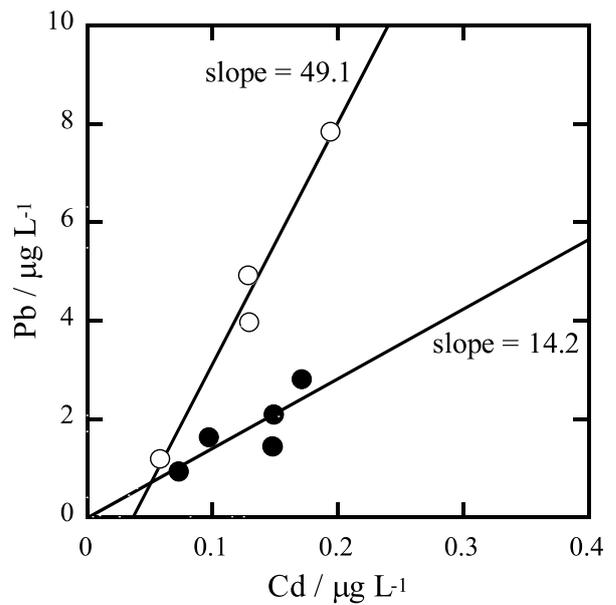


図3. 2016から2018年の降雪の溶存成分中のCdとPb濃度

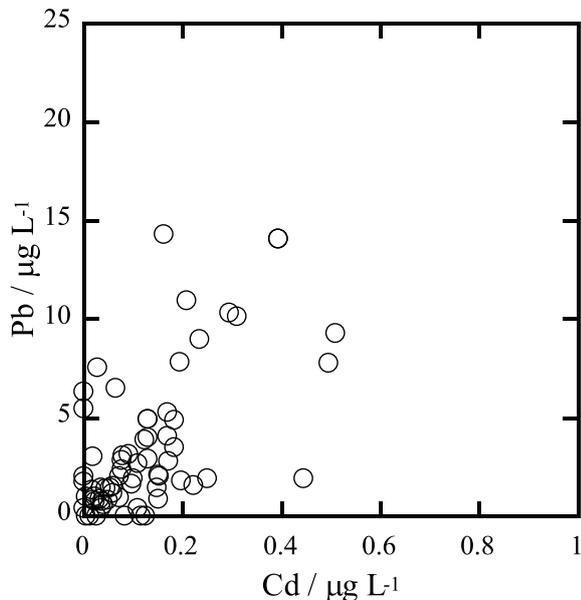


図2. 降雪の溶存成分中のCdとPb濃度

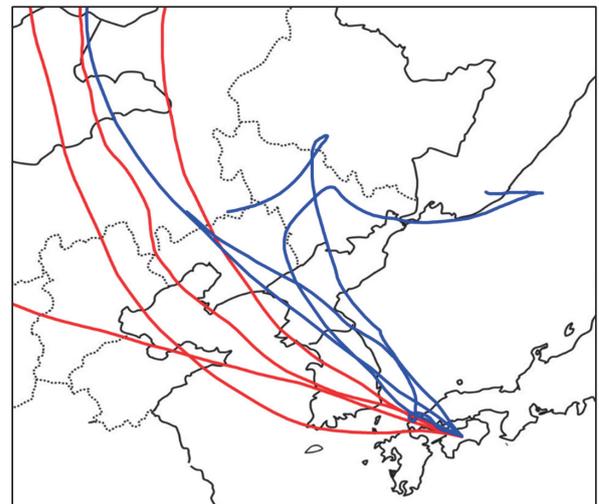


図4. 降雪試料の後方流跡線

頂で採取した降雪の溶存成分中のCdとPb濃度である。降雪は、樹氷と比較して元素濃度が低い。そのため直線関係は見出しにくい。それでも2016年から2018年に限ったデータでは(図3)、2つの直線関係が見られた。直線関係を示した降雪試料について、国立環境研究所の公開ソフトウェアCGER-METEXを用いて後方流跡線解析を行った。後方流跡線とは、気象データを基に任意の地点、時間、高度の空気塊の移動経路を時間を遡って示したものである。蓄積モードの大気エアロゾルの

平均寿命が24~48時間であるので、降水イベントの時間と組み合わせることで、大気エアロゾルが何処から飛来したかを推測することができる。但し、後方流跡線は主たる空気塊の移動経路であって、全ての空気塊の経路を示したわけではなく、他の方位からの寄与もあることを注意しなければならない。赤で示した後方流跡線はPb/Cd = 14.2のグループであり、青で示した後方流跡線はPb/Cd = 49.1のグループである。前者は黄海から華北周辺を通過しており、後者は朝鮮半

島北部から中国東北部を通過している。中国の主要なエネルギー生産は石炭燃焼であり、ほぼ自国産の石炭が使用されている¹²⁾。また中国東北部の石炭中のPb/Cd比は華北の値よりも高いことが報告されており⁹⁾、後方流跡線が中国東北部を通過した際に降雪中のPb/Cd比が高く、華北を通過した際に値が低くなったことと整合的である。同様に、樹氷でも後方流跡線の経路に応じてPb/Cd比が系統的に変化することが明らかになっている。このように長距離輸送された大気エアロゾルの発生域の違いに応じて、遠隔山岳地域で採取した湿性沈着中の微量元素の濃度比が応答しており、大気エアロゾルの発生源解析手法として有用であることを示している。

おわりに

本稿では、乾性沈着との相違点を挙げながら湿性沈着の優位な点、微量元素の濃度比を用いた発生源解析の実例を紹介した。PM_{2.5}などの汚染や健康影響が一般のニュースでも取り上げられるようになり、大気エアロゾルの研究は多くの関心を集めているが、研究対象は乾性沈着に偏っており、観測地点もコストのかからない都市部や平地に集中している。バックグラウンドを下げるのが、クオリティの高いデータの取得に寄与することは多くの分析における大原則である。特に長距離輸送される大気エアロゾルの理解には、低バックグラウンド条件の遠隔山岳地域の湿性沈着の知見が重要であると考えられる。

引用

- 1) K. T. Whitby: "The physical characteristics of sulfur aerosols Atmospheric Environment", 12, 135 (1978).
- 2) W. E. Wilson, H. H. Suh: J. Air Waste Manage. Associat., 47, 1238 (1997).
- 3) 板橋秀一, 速水洋: 大気環境学会誌, 50, 138 (2015).
- 4) 環境省, "微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書 平成 20 年 4 月",
(<https://www.env.go.jp/air/report/h20-01>).
- 5) T. Okuda, S. Nakao, M. Katsuno, S. Tanaka: Atmos. Environ., 41, 7642 (2007).
- 6) H. Mukai, A. Tanaka, T. Fujii, Y. Zeng, Y. Hong, J. Tang, S. Guo, H. Xue, Z. Sun, J. Zhou, D. Xue, J. Zhao, G. Zhai, J. Gu, P. Zhai: Environ. Sci. Technol., 35, 1064 (2001).
- 7) E. Matsumoto: Readout, 50, 29 (2018).
- 8) 環境省, "微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の質量濃度及び成分測定 (手分析) 結果",
(<https://www.env.go.jp/air/osen/pm/monitoring.html>).
- 9) 今井昭二, 山本祐平, 佐名川洋右, 未見祐哉, 黒谷功, 西本潤, 菊地洋一: 分析化学, 66, 95 (2017).
- 10) 今井昭二, 山本祐平, 清水魁人, 兼清恵理, 西本潤, 菊地洋一: 分析化学, 67, 95 (2018).
- 11) 山本祐平, 兼清恵理, 清水魁人, 高橋玄樹, 橋本元輝, 今井昭二: 分析化学, 67, 733 (2018).
- 12) 資源エネルギー庁: "平成 30 年度エネルギーに関する年次報告書 (エネルギー白書 2019)",
(<https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2019pdf/>).