

35. 冬季シベリア地域における重金属成分の沈着量

The deposition flux of heavy metal in Siberia during winter

玉上 直人*1 深澤 達矢*1 清水 達雄*1 V. N.マカロフ*2 藤井 理行*3

Naoto TAMAGAMI, Tatsuya FUKAZAWA, Tatsuo SHIMIZU, Vladimir N.Makarov, Yoshiyuki FIJII

ABSTRACT : Snow survey were conducted in Siberia area in each winter from 1999 to 2001 by collecting snow samples. Snow samples were analyzed by ICP-MS for quantification of heavy metal (19 elements). 15 elements, such as Al, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Cd, Ba, Pb, were usually detected. Deposition fluxes were calculated from metal concentration and water equivalent. Due to human activity, the fluxes were enhanced around city like Irkutsk, Bragobeshensk and so on. The different deposition patterns (eg., Cu, Pb, Mn, Zn) were observed from Yakutsk to Irkutsk .

KEYWORD : heavy metal, snow sample, deposition, Siberia

1. はじめに

ロシア、東アジア諸国では深刻な経済状況により、環境への配慮はされず、工場、発電所、金属精錬所などからは窒素酸化物、硫黄酸化物、重金属などの有害物質が大量に大気中に放出されている。これらの有害物質は汚染源付近だけにとどまらず大気中の長距離輸送を経て遠隔地へと運ばれ、その地域の土壌、水質、動植物等に様々な影響を与えている。Pacyna(1991)の報告によるとロシアの工業都市ノリリスクにおける重金属の年間排出量は砒素 246 トン、ニッケル 935 トン、鉛 742 トン、亜鉛 262 トン、バナジウム 130 トンとなっている。ウラルからも砒素 551 トン、ニッケル 1615 トン、鉛 9523 トン、亜鉛 3924 トン、バナジウム 2997 トンとなっており、その他様々な重金属が大量に大気中へ排出されていることがわかる(表 1)。またロシア全土には 12 の工業地域が存在しており、ノリリスク、ウラル以外の地域からも重金属が大量に大気中へ排出されていることが予想される(図 1)。シベリア地域では冬季に降水量が少ないため、排出された重金属成分は除去作用を受けにくい、その結果、大気中に滞留し、より長距離へ輸送されることになる。大気中を長距離輸送された重金属成分はいずれ地表面に沈着し蓄積されることが予想される。積雪内に蓄積された重金属成分は雪解けとともに放出され、一部は地下水とともに流出し、一部は泥炭層等に取り込まれ、生態系に影響を及ぼすことが考えられる。そこで、本研究では、国立極地研究所北極圏環境研究センター、北海道大学、ロシア科学アカデミー、ヤクーツク永久凍土研究所の共同研究により、冬季シベリア地域における重金属成分沈着量の調査を行った。

*1 北海道大学工学研究科 Graduate School of Engineering, Hokkaido University

*2 ヤクーツク永久凍土研究所 Permafrost Institute, Russia Academy of Engineering

*3 国立極地研究所 National Institute of Polar Research

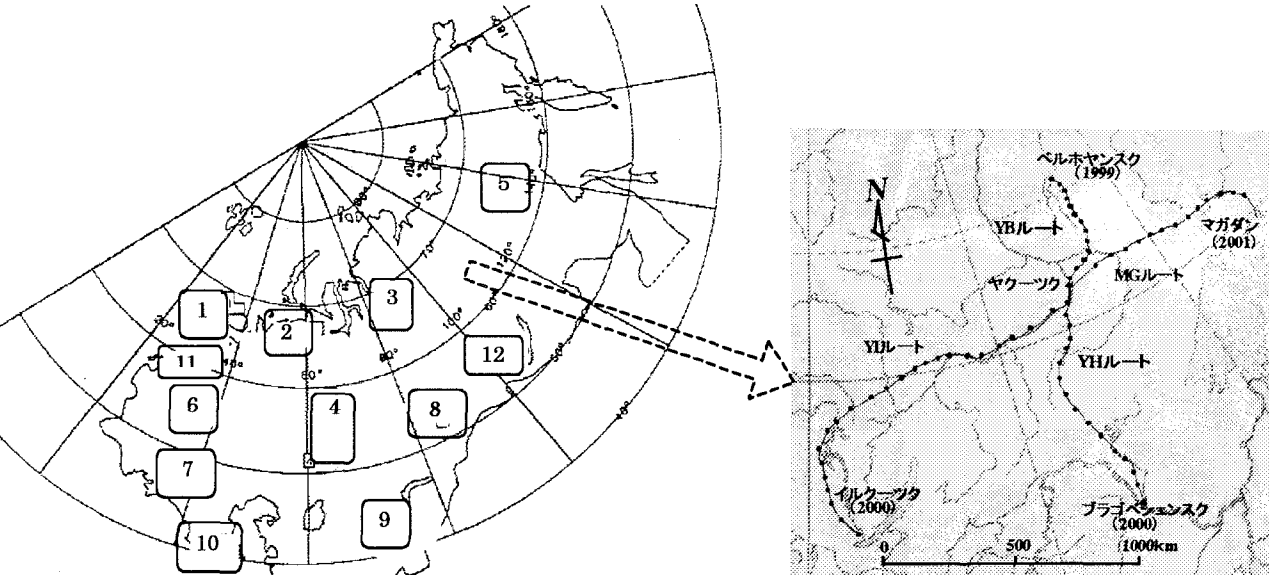
表1 ロシアにおける大気汚染物質の排出量 (単位: トン/年)

地域	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	V	Zn	Cu	SO2
ノリリスク地域										
銅・ニッケル製造	242	24	312	2.5	900	649		235	312	75
化石燃料燃焼	1	0.5	7	7	11	27	113	8	7	100
製材	3	1	83	18.5	24	13	17	19	83	5
ガソリン燃焼						53				
合計	246	25.5	402	28	935	742	130	262	402	180
ウラル地域										
銅・ニッケル製造	462	70	5	5	585	1220		444		
化石燃料燃焼	42	33	150	130	790	173	2730	180		
鉄鋼業	47	42	1230	998	240	500	267	3300		
ガソリン燃焼						7630				
合計	551	145	1385	1133	1615	9523	2997	3924		

(Pacyna,1991)

2. 調査地点の概要

1999 年から 2001 年の毎春、以下のルートで調査を行い約 100km 毎に積雪試料を採取した (図 2)。



- 1: コラ半島工業地帯 2: ペチョラ盆地工業地帯 3: ノリリスク地域
4: ウラル工業地帯 5: ヤクーツク地域 6: モスクワ地域
7: ドネツク工業地帯 8: クズネツク工業地帯 9: フェルガナ地域
10: コーカサス工業地帯 11: レニングラード地域 12: バイカル工業地帯

図1 ロシア国内における主な排出源 (Pacyna,1991)

- 1999 年ヤクーツクーベルホヤンスク (YB ルート; 13 地点)
2000 年ヤクーツクーイルクーツク (YI ルート; 25 地点),
ヤクーツクーブラゴベシエンスク (YH ルート; 15 地点)
2001 年ヤクーツクーマガダン (MG ルート; 13 地点)

図2 調査地点

3. 方法

3.1 サンプリング

雪面にダブルピットを掘り断面観測を行った。透過光により層位を確認し、各層毎に雪試料をチャック付きポリ袋に採取した。また、各層の水当量を測定した。試料は室温で融解させた後、袋の角を切り 125ml ポリプロピレン製ボトル(NALGENE)に移して日本に持ち帰り、分析時まで -20°C で冷凍保存した。また、石炭に含まれる重金属成分を分析するために、ロシア産の石炭を持ち帰った。

3.2 重金属成分の分析

分析前に室温で融解させた試料に高純度硝酸（関東化学，EL grade，61%）を 0.61% になるよう添加した後，一週間冷蔵庫で保管した．その後ろ過を行った．ろ過にはポリプロピレン製のろ過器（NALGENE Filter Holders with Receiver），ろ紙は Nuclepore Filter（Whatman，孔径 0.45 μm ）を使用した．重金属の汚染をなくするためボトル，ろ過器は十分酸で洗浄し，超純水で十分にすすいでから使用した．また，ろ紙はろ過の前に酸を通すことで洗浄した．重金属濃度は誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS，横河電機，HP4500）を用いて測定した．測定元素は Li, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Pb, U の 19 元素である．測定方法は内部標準法（内標元素 Sc, Y, La, Ce）を用いた．各元素の検出限界は 0.01 ~ 1ppb の範囲であった．

石炭分析では，あらかじめ質量を測ってある石炭 4 試料を用意し，それぞれマイクロウェーブ分解用テフロン密閉容器（CEM，ACV）に入れ，フッ化水素酸（ダイキン工業，半導体用，50%）4ml 入れ，マイクロウェーブ分解装置（CEM，MDS-2000）を用いて分解した．室温で冷却後，さらに高純度硝酸（関東化学，EL grade，61%）6ml を加えてマイクロウェーブ分解した．冷却後，得られた溶液 10ml を超純水で 50 倍希釈した．溶液中重金属成分は雪試料と同条件で ICP-MS を用いて分析した．

4. 結果及び考察

4.1 重金属成分濃度

積雪中重金属濃度は Li, 0.01~1.9 ; Be, 0.01~0.29 ; Al, 0.5~3300 ; Ti, 0.2~112 ; V, 0.01~43 ; Cr, 0.05~42 ; Mn, 0.2~660 ; Co, 0.01~1.7 ; Ni, 0.03~12 ; Cu, 0.04~21 ; Zn, 0.4~20.3 ; Ga, 0.01~8 ; As, 0.01~1.8 ; Rb, 0.01~2.7 ; Sr, 0.08~550 ; Cd, 0.01~0.54 ; In, 0.05~0.1 ; Cs, 0.01~0.12 ; Ba, 0.1~1000 ; Tl, 0.01~0.3 Pb, 0.06~46 ; U, 0.01~0.3（単位；ppb）であった．比較的よく検出された元素は Al, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Cd, Ba, Pb の 15 元素であった．Li, Cr, Co, Cs, U は多くの試料において検出限界以下となった．

また，石炭に含まれる重金属成分は表 2 のようになり Al, Ti, Mn, Zn, Sr, Ba が高濃度に含まれていた．

表 2 石炭に含まれる重金属成分濃度($\mu\text{g/g}$)

元素	Li	Al	Ti	V	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Sr	Ba	Pb
試料1	15	36436	703	20	380	N.D	N.D	470	175	298	15	3501	4615	23
試料2	167	217000	13417	300	3900	67	933	200	3833	1317	400	15317	21733	117
試料3	104	168120	16677	270	2844	62	N.D	166	17746	778	332	8665	13491	93
試料4	132	178120	9934	323	4244	88	367	132	N.D	1079	323	11358	16990	154

N.D : 検出限界以下

4.2 重金属成分沈着量

現地において測定した各層の水当量と重金属成分濃度から重金属成分の沈着量を算出した．その結果の一例を図 3~6 に示す．全体的にシベリア北東部では沈着量が小さくなっており，都市周辺では沈着量が大きくなっていた．これは，人間活動の結果として排出されたボイラー排煙，石炭排煙などの影響が大きいと考えられた．また，ヤクーツク-イルクーツク間，ヤクーツク-ベルホヤンスク間，ヤクーツク-ブラゴベシエンスク間，ヤクーツク-マガダン間の順に沈着量が大きくなっている．ロシア国内における排出源地域はヤクーツク-イルクーツク以西にあることから，この沈着量の差は排出源との距離の差等によるものと考えられた（図 2）．

次に各ルート毎の沈着量分布について議論する．

4.2.1 ヤクーツク-ベルホヤンスク間

全体的に沈着量も小さく，重金属ごとの沈着量分布は同じような傾向になっていた．（図 3~6）

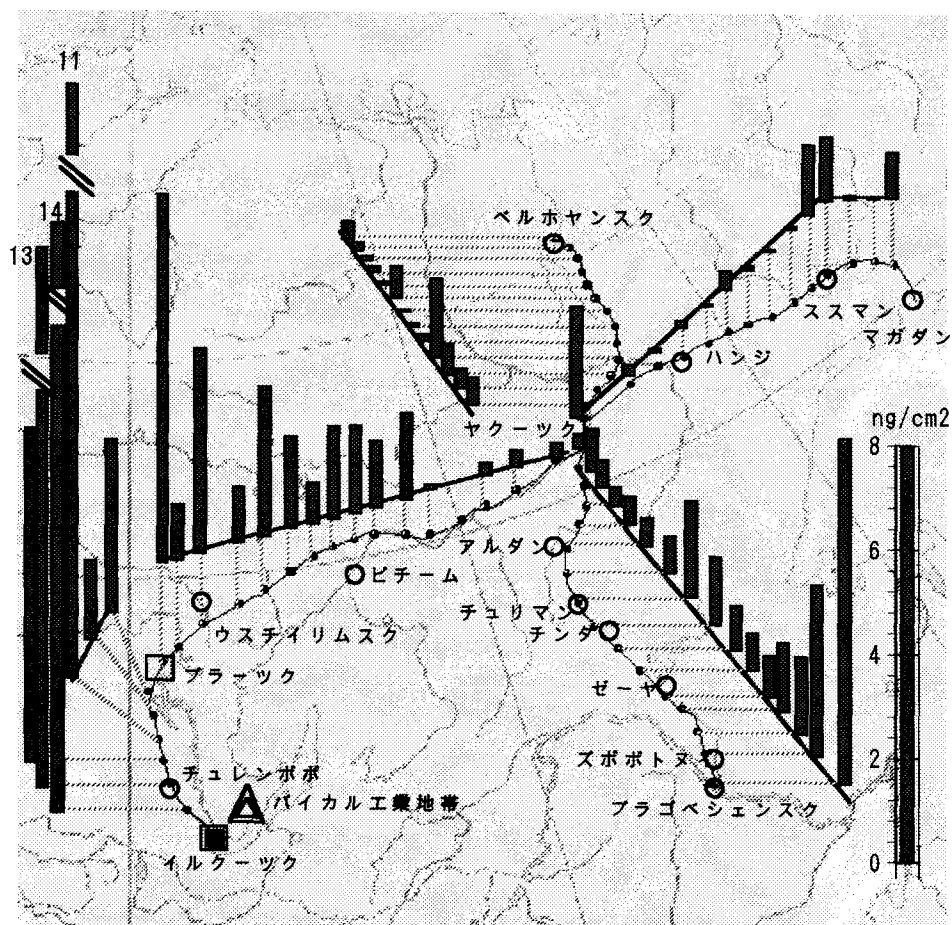


図 3 シベリア地域におけるVの沈着量

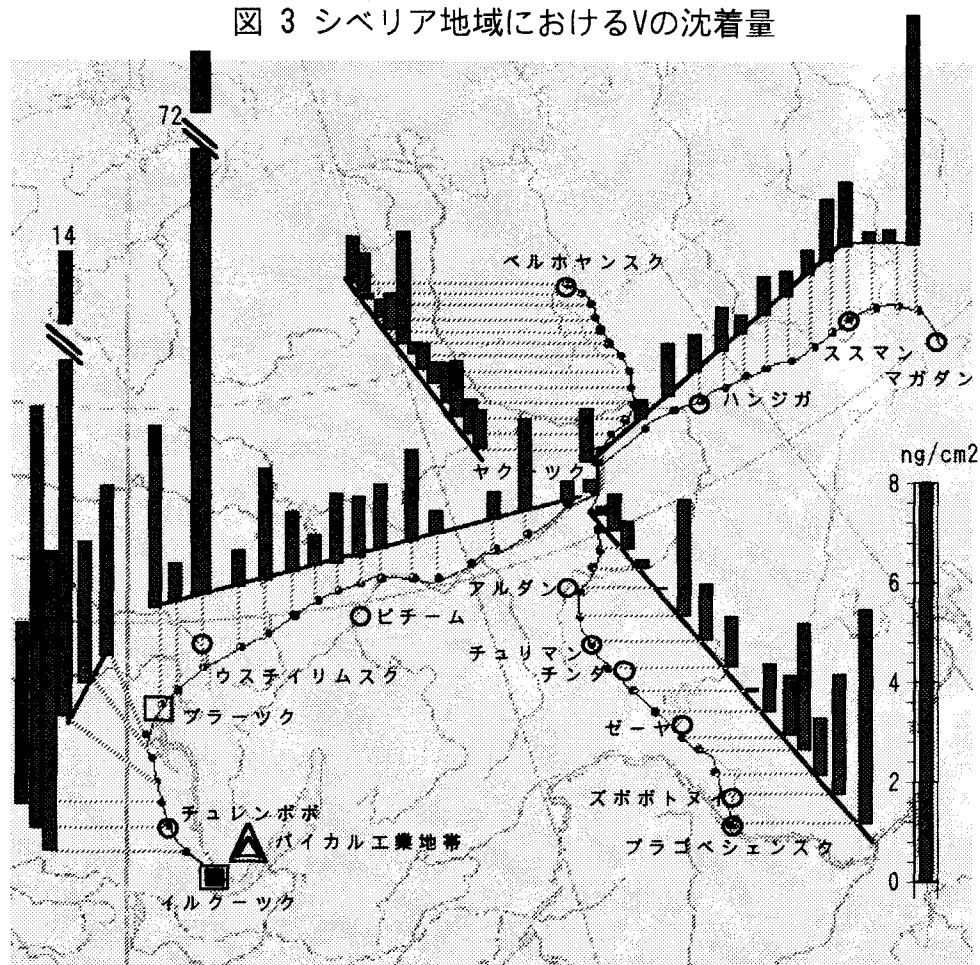


図 4 シベリア地域におけるNiの沈着量

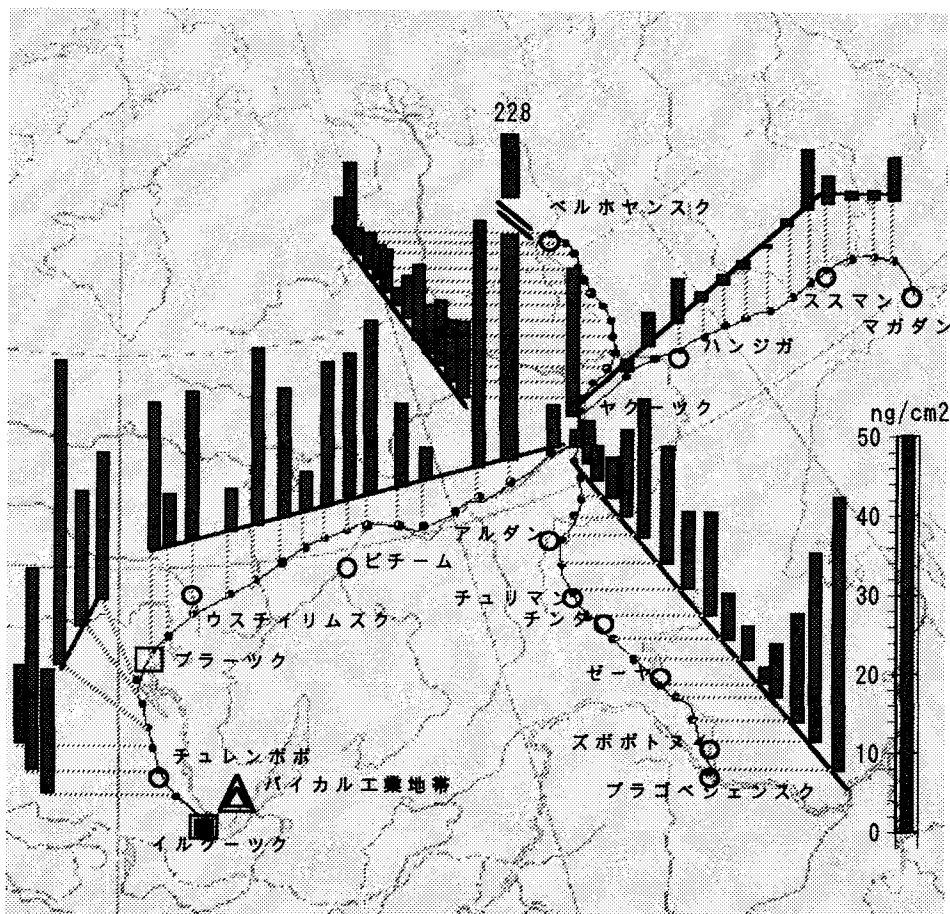


図 5 シベリア地域におけるPbの沈着量

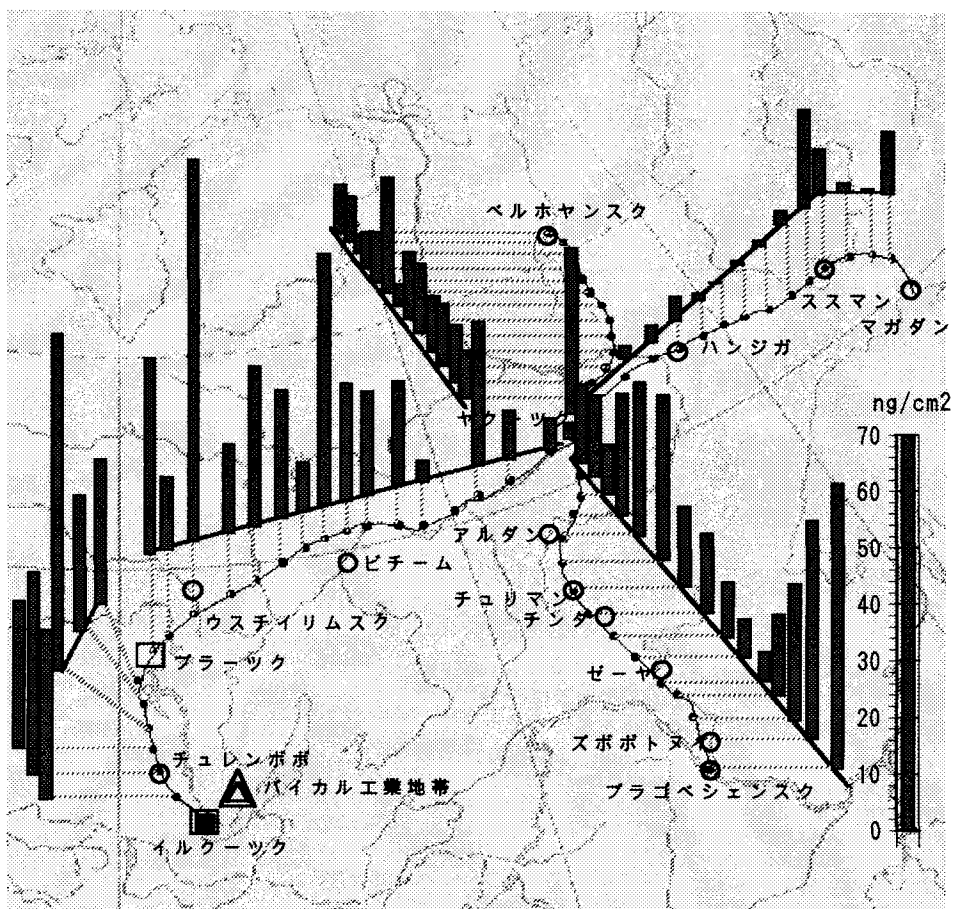


図 6 シベリア地域におけるZnの沈着量

4.2.2 ヤクーツクーマガダン間

ススマンまでは沈着量が小さく清浄域であり、ススマンで沈着量が大きくなっている。重金属ごとの沈着量分布は同じような傾向になっていた（図 3~6）。

4.2.3 ヤクーツクープラゴベシエンスク間

チンダ、チュリマン付近の沈着量増加していた。ブラゴベシエンスクに近づくにしたがって沈着量が大きくなっていた。これはズボボドヌイ、ブラゴベシエンスクまたは中国北部のチチハル、ハルビンの影響によるものと考えられた（図 3~6）。

4.2.4 ヤクーツクーイルクーツク間

ブラーツク、イルクーツク付近では沈着量が増加していた。これはブラーツク、チュレンボボ、イルクーツク、バイカル工業地帯の影響と考えられた。また、ヤクーツクーイルクーツク間では以下のグループに分類される元素毎に異なる沈着量分布を確認することができた。

1) Al, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Ba

Al, Ti, V, Mn, Ni, Zn, As, Pb, Sr, Ba 等の元素はブラーツク、チュレンボボ、イルクーツク、バイカル工業地帯の影響を受けて都市付近で沈着量が大きくなっていた（図 3~6）。ピチーム付近には大きな汚染源がないこと。また、V, Mn, Ni, Zn, As などノリリスク、ウラルで大量に放出されている重金属の沈着量が大きいことから、これらの重金属はノリリスク、ウラル起源と考えられた。ウスチイリムスク付近においてニッケルの沈着量は 75 ng/cm^2 と非常に大きくなっていた。この地点では、他にも Ti, Zn の沈着量が他の地点にくらべて大きくなっている。これは、この地点の最下層から高濃度で Ti, Zn, Pb が検出されたことによるもので、地面の影響を受けていることが考えられた。

2) Cu, Pb

Cu, Pb の沈着量がヤクーツク付近で沈着量が著しく大きくなっていた（図 5）。V, Mn, Ni, Zn, As などの重金属の沈着は大きくないことからこの地点における Cu, Pb はノリリスク、ウラル起源とは考えにくく、今回の分析では明らかにすることができなかった。ロシアでは、低質のガソリンを使用していることから自動車排ガスの影響が示唆された。

5. まとめ

積雪中重金属濃度から沈着量を算出した。総括すると以下のことを確認できた。

- 1) 都市周辺では人間活動の影響により沈着量が大きくなっていた。
- 2) シベリア北東部において人為的汚染ないバックグランドレベルの重金属沈着量を確認することができた。
- 3) 地点、元素毎に異なる沈着量分布傾向を確認することができた。このような分布は、産業活動、排出源強度、排出源との距離の違いにより形成されていることが示唆された。

6. 今後の課題

各都市、工業地域における重金属排出源強度を明らかにし、本研究の沈着量と比較することによって、ロシア国内における重金属成分の動態把握へとつなげていきたい。

参考文献

河口広司・中原武利：(1994) プラズマイオン源質量分析，学会出版センター，p.58 - 59

J.M.Pacyna：(1991) Pollution of the arctic atmosphere，ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS，pp.97 - 122