

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：17701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620143

研究課題名(和文) 桜島火山降灰を自由対流圏におけるエアロゾル捕集材として用いる大気汚染物質調査

研究課題名(英文) Investigation of air pollutants by using the ash fall from Mt. Sakurajima as a scavenger of aerosol in the free troposphere

研究代表者

大木 章 (Ohki, Akira)

鹿児島大学・理工学域工学系・教授

研究者番号：20127989

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：火山灰中に含まれる多環芳香族炭化水素(PAH)濃度を正確に測定する方法を確立した。桜島が噴火したときに得られた降灰を採取し、PAH濃度を測定したが、10種の3-4環PAH合計濃度は1.6-5.1 ng/gであり、微粒分ほどPAH濃度が高い傾向であった。また、降灰量が多い場合ほど、降灰中の水銀濃度は低くなった。火山降灰は、自由対流圏を含む大気中のエアロゾル捕集材として機能し、この中に含まれるPAHや水銀などの有害成分を吸着することが明かとなり、大気エアロゾル成分の年次変動を反映することがわかった。しかしながら、これらの成分において、越境大気汚染の割合を特定するまでには至らなかった。

研究成果の概要(英文)：A precise determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contained in volcanic ash was established. When Mt. Sakurajima erupted, the samples of ash fall (AF) were collected, and the PAH concentrations were measured. The total concentrations of 10 kinds of 3-4 ring PAHs in the AF samples were 1.6-5.1 ng/g, and the concentrations tended to be higher when the particle size was smaller. When the amount of AF was larger, the concentrations of mercury in the AF samples were lower. It is proposed that AF works as a scavenger of aerosol in the atmosphere including the free troposphere, and adsorbs pollutants, such as PAHs and mercury, in the aerosol. Thus, the components present in the AF samples reflect those in the atmospheric aerosol in terms of annual variation. However, the contribution of transboundary air pollution cannot be determined in the components.

研究分野：環境分析化学

キーワード：火山降灰 桜島 大気汚染物質 多環芳香族炭化水素 水銀

1. 研究開始当初の背景

中国等の東アジア諸国は、経済発展によりエネルギー消費量が急増しており、それに伴う汚染物質の排出量も増加している。中国は発電量の8割以上が石炭火力発電であり、硫酸化物や窒素酸化物の放出とともに、有害な多環芳香族炭化水素 (PAH) の大気への放出が大きな問題となっている。これらの汚染物質を含むエアロゾルの一部は、上昇気流に乗って高度 2 km 以上の自由対流圏に達し、主として偏西風に乗って遠方まで輸送され、越境大気汚染の原因となる。このような自由対流圏におけるエアロゾルの捕集手段として、航空機や高山観測所が用いられるが、コスト的にも労力的にも多くの困難が伴う。

桜島は現在活発な火山活動を行っており、ほぼ毎日数 km 上空まで火山灰を噴き上げ、これは数時間大気中を浮遊し、鹿児島市を含む周辺地域へ降下する。イタリアのエトナ火山近傍で採取された火山降灰について、人為起源の PAH や水銀が吸着していることが報告されている¹⁾。火山灰は、都市ばいじんや黄砂等に比べてはるかに大量に降下するので、大気中に微量に存在する物質の捕集に適していると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、火山の噴火によって数 km 上空まで上昇し降下してくる火山灰 (降灰) が、大気汚染物質捕集材として機能することを期待し、以下の事項を検討する。

1) 桜島火山の降灰を採取し、吸着している PAH の分析法を検討する。検出された PAH の中で、越境大気汚染の人為起源 PAH 成分を判別・評価する方法を開発する。

2) 研究期間にわたって降灰を採取し、PAH の組成変動を検討し、越境大気汚染の季節的変動や年次変動についての知見を得ることで、火山灰が PAH や水銀等の汚染物質捕集材として機能することを証明する。

3. 研究の方法

(1) 標準物と試薬

混合 PAH 標準溶液 (DIN 38407-18、和光純薬工業) を使用した。これは、fluoranthene (Flt), pyrene (Pyr), benz[a]anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[a]pyrene (BaP), dibenz[a,h]anthracene (DahA), benzo[g,h,i]perylene (BghiP), indeno[1,2,3-cd]pyrene (IcdP) を含んでいる。また、必要に応じて個別の標準溶液も使用した。超純水は、Purelab Ultra Ionic (オルガノ) を用いて製造し、すべての実験を通して使用した。各試薬は試験研究用特級に相当するグレードのものを使用した。

(2) 降灰試料に含まれる PAH の抽出と分析

降灰試料からの PAH の抽出は以下のように行った。降灰試料 (0.3-1.5 g) を 150 mL のジクロロメタンを用いてソックスレー抽出を行った。得られたジクロロメタン溶液について、HPLC-蛍光検出器 (FLD) により PAH の分析を行った。HPLC システムは、日本分光 PU-2089+FP-2020 と Wakosil-PAHs カラム (4.5 X 250 mm) を用い、30 にて移動相の流速 1.0 mL/min で行った。移動相は、アセトニトリル (A 液) とメタノールと水の混合物 (80:20 v/v) (B 液) を、グラディエントプログラムにより用いた: 10% A 液 (0-2 min)、90% A 液に増加 (2-18 min)、100% A 液に増加 (18-20 min)、100% A 液 (20-30 min)。表 1 に、FLD の波長プログラムを示す。測定は、同一試料について少なくとも 3 回行い、平均値求めた (RSD は ±20% 以内であった)。

表 1 FLDの波長プログラム

時間 (min)	励起波長 (nm)	蛍光波長 (nm)
0.0-6.0	280	330
6.0-9.6	260	340
9.6-16.5	250	420
16.5-24.8	270	400
24.8-26.0	295	410
26.0-30.0	300	500

降灰試料に、混合 PAH 標準溶液をスパイクし、回収率を測定した。0.1、0.3、0.5、2.0、5.0、20 ng/g の 6 種の濃度についてスパイク実験を行ったが、75% 以上の回収率が得られた。なお、naphthalene や phenanthrene 等の 2-3 環 PAH については、満足できる回収率が得られなかったため、今回の分析からは除外した。

(3) 降灰試料の元素分析

降灰試料中の元素濃度測定は、マイクロ波支援酸分解と誘導結合プラズマ-原子発光分析 (ICP-AES) (Perkin-Elmer Optima 3100RL) および誘導結合プラズマ-質量分析 (ICP-MS) (Agilent 7500cx) により行った。試料を HNO₃、HF、H₂O₂ によりマイクロ波照射装置 (Milestone ETHOS 1) を用いて、文献記載の方法で分解した²⁾。降灰試料中の水銀濃度測定は、加熱酸化原子吸光分析装置 (HVAAS、日本インスツルメンツ MA-2000) によって行った。測定は、同一試料について少なくとも 3 回行い、平均値求めた (RSD は ±15% 以内であった)。

(4) 試料採取地点

桜島は日本有数の活火山であり、図 1 に示すように、人口 60 万人以上の鹿児島市は、火口から近い位置にある。桜島の噴火規模が大きい場合、噴煙は 2 km 以上に達し、上空の風向き (東風の場合) によっては鹿児島市内 (市街地) に流れる。鹿児島市内上空に噴煙が達する場合、噴煙の幅は 1 km 程度なので、降灰被害は限定された場所となる。鹿児島市内に比較的大量の降灰があった日 (2014

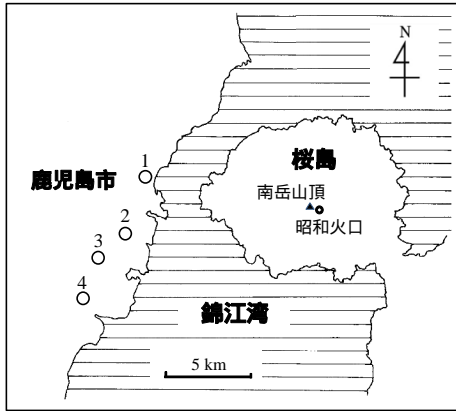


図1 桜島火山の位置と試料採取地点、
1. 山下町, 2. 郡元, 3. 中山, 4. 谷山。

年 9 月 28 日、2014 年 11 月 5 日、2015 年 5 月 29 日) に、当該地域の建物屋上等で降灰試料を採取した。これらをそれぞれ 9-28-14、11-5-14、5-29-15 降灰とする。採取した降灰試料は、AF1 (9-28-14、採取地点 4)、AF2-4 (11-5-14、採取地点 1-3)、AF5 (5-29-15、採取地点 No. 2) である。11-5-14 降灰の場合は、桜島噴火の間に風向きが変化するため、比較的広範囲に降灰被害が及び、3ヶ所で採取を行った。AF5 については、ふるい法を用いて 500-75 μm 、75-53 μm 、53-38 μm 、<38 μm の 4 種に分級した。桜島の活動低下のため、5-29-15 降灰以降の半年間くらいは、鹿児島市内に降灰がなかった。同年 10 月と 11 月に、AF5 を採取した同じ建物屋上で、堆積した降灰を採取した(これらをそれぞれ DAF1 と DAF2 とする)。

4. 研究成果

(1) 降灰試料中の PAH 濃度

表 2 に、AF1-5 についての PAH 濃度を示すが、10 種 PAH の合計濃度は 1.6-5.1 ng/g であった。11-5-14 降灰の時に 3ヶ所から採取した試料 (AF2-4) について、それぞれの PAH 濃度に大きな違いはなく、Pyr > Flt > Chr or BbF or BaP or BghiP > BaA or BkF の順に減少した。DahA と IcdP は定量限界以下であった。この傾向は、他の降灰試料 (AF1 と AF5) の場合も同様であったが、AF5 については全体的に PAH 濃度が低かった。火山降灰中に含

表 2 降灰試料中の PAH 濃度

PAH	PAH濃度 (ng/g)				
	AF1	AF2	AF3	AF4	AF5
Flt	0.93	0.71	1.11	1.08	0.47
Pyr	1.31	1.66	1.93	1.94	0.61
BaA	tr	0.14	0.19	0.16	tr
Chr	0.34	0.20	0.38	0.27	0.12
BbF	0.46	0.42	0.29	0.55	0.25
BkF	tr	0.15	0.10	0.15	tr
BaP	0.16	0.17	0.23	0.30	tr
DahA	tr	nd	nd	nd	nd
BghiP	0.4	0.38	0.53	0.61	0.16
IcdP	nd	nd	nd	nd	nd
Total	3.6	3.8	4.8	5.1	1.6

tr: 定量限界以下; nd: 検出限界以下 (以下の表も同様)

表 3 堆積降灰中の PAH 濃度

PAH	PAH濃度 (ng/g)	
	DAF1	DAF2
Flt	1.30	1.12
Pyr	1.20	1.52
BaA	tr	tr
Chr	0.22	0.15
BbF	0.42	0.22
BkF	0.08	0.12
BaP	0.12	0.15
DahA	nd	nd
BghiP	0.48	0.25
IcdP	tr	0.16
Total	3.8	3.8

まれる PAH 濃度測定については、Stracquandano らによるイタリアのエトナ火山降灰についての報告が唯一であるが¹⁾、PAH 濃度合計値が 8.7-51.3 ng/g であり、本研究の値の方がかなり低かった。この論文における試料採取地点の近傍には、イタリア有数の石油化学工業地帯があり、著者らは火山降灰に含まれる PAH はこの工業地帯と自動車排気ガスに起因すると述べている。

表 3 に、DAF1 と DAF2 についての PAH 濃度を示す。これらは、AF5 が約半年間にわたって建物屋上で大気環境に暴露されたものと考えられるが、10 種 PAH 合計濃度は 3.8 ng/g であり、AF5 の場合の 2.4 倍であった。

降灰試料 (AF5) を、500-75 μm 、75-53 μm 、53-38 μm 、<38 μm の 4 種に分級したが、重量比はそれぞれ 61.5、21.3、13.5、3.7% であった。表 4 に、これらの分級した試料中の PAH 濃度を示す。10 種の PAH すべてについて、微粒分ほど PAH 濃度は増加していた。これは火山灰が形成された後に PAH が外部的に吸着したことを示している。表 5 に、分級した試料について元素分析を行った結果を示す。微粒分 (<38 μm) まで、元素分析の結果はほとんど

表 4 分級した降灰試料 (AF5) 中の PAH 濃度

PAH	PAH濃度 (ng/g)			
	500-75 μm	75-53 μm	53-38 μm	<38 μm
Flt	0.33	0.61	0.86	1.09
Pyr	0.40	0.71	0.87	1.26
BaA	tr	tr	0.12	0.16
Chr	tr	0.19	0.28	0.42
BbF	0.17	0.24	0.44	0.64
BkF	tr	0.09	0.12	0.22
BaP	tr	0.14	0.19	0.25
DahA	nd	nd	nd	nd
BghiP	0.12	0.24	0.42	0.59
IcdP	nd	tr	0.16	0.30
Total	1.0	2.2	3.5	4.9

表 5 分級した降灰試料 (AF5) 中の元素濃度

元素	元素濃度 (mg/g)			
	500-75 μm	75-53 μm	53-38 μm	<38 μm
Al	95.5	92.5	92.0	96.5
Ca	54.3	55.0	53.5	55.0
V	0.19	0.20	0.17	0.19
Mn	0.99	1.17	0.86	0.92
Fe	57.5	56.0	54.0	53.9

表 6 降灰試料中の元素濃度

元素	単位	元素濃度					
		AF6	AF7	AF8	AF9	AF10	AF11
Mg	mg/g	18.8	15.2	17.8	16.0	19.4	18.0
Al		91.5	99.4	97.0	86.3	87.5	87.9
Ca		41.9	48.1	50.2	51.4	59.4	57.0
Fe		52.8	46.1	50.4	48.7	52.9	50.7
V	μg/g	158	201	197	165	183	170
Cr		10.1	13.3	8.6	10.4	9.2	8.2
Mn		1130	824	930	940	1050	1010
Co		15.9	13.8	15.1	13.4	15.2	14.7
Ni		6.4	4.2	4.7	5.9	4.9	5.1
Zn		93.4	64.2	72.7	78.4	76.7	83.5
As		4.1	6.2	4.6	5.6	4.0	4.4
Pb		14.8	18.7	16.4	16.1	13.0	12.1

変化がなく、微粒分も外部的に加わったものではなく、火山灰の一部と考えられる。

(2) 降灰試料の元素分析

1985年(AF6-8)と2010年(AF9-11)に採取した6種の降灰試料について、元素分析を行った結果を表6に示す。これらの結果は、表5の場合と大きな違いはなく、桜島降灰の元素組成は噴火時期が異なってもおおそ一定であることがわかった。しかしながら、図2に示すように、降灰試料中の水銀濃度は降灰量に大きく依存しており、また1985年の降灰の方が2010年の降灰よりも水銀濃度が高い傾向にあった。

(3) 桜島降灰中のPAHと水銀の起源

土壌や堆積物中に含まれるPAHの起源について、異性体比によって類推する方法が報告されている³⁾。分子量202の異性体比Flu/(Flu+Pyr)については石油(<0.4)、石油燃焼(0.4-0.5)、バイオマスや石炭燃焼(>0.5)、分子量228の異性体比BaA/(BaA+Chr)については石油(<0.2)、石油と石油燃焼の混合(0.2-0.35)、燃焼(>0.35)、分子量276の異性体比IcdP/(IcdP+BghiP)については石油(<0.2)、石油燃焼(0.2-0.5)、バイオマスや石炭燃焼(>0.5)、という起源が報告されている。表7に、AF1-5およびDAF1と2についてのPAH異性体比を示す。これらの結果より、降灰および堆積降灰に含まれるPAHについて、石油および石油燃焼由来であることが示唆される。

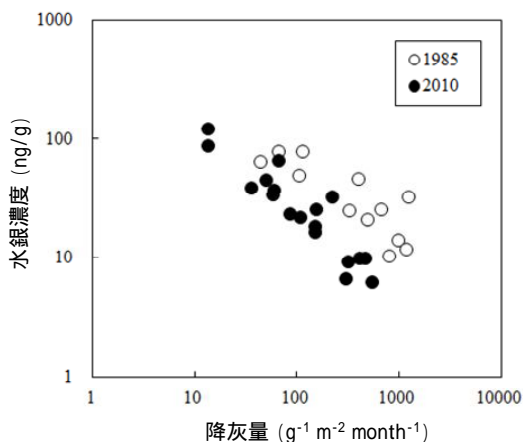


図2 降灰試料中の水銀濃度

表7 降灰試料中におけるPAH異性体比

試料	PAH異性体比		
	Flu/(Flu+Pyr)	BaA/(BaA+Chr)	IcdP/(IcdP+BghiP)
AF1	0.42	<0.2	<0.2
AF2	0.30	0.41	<0.2
AF3	0.37	0.33	<0.2
AF4	0.36	0.37	<0.2
AF5	0.44	<0.2	<0.2
DAF1	0.52	<0.2	<0.2
DAF2	0.42	0.38	0.39

表7に示す降灰事例において、噴煙の高度は2-3 kmであり、自由対流圏に達していることは確実である。しかしながら、降灰試料のPAH異性体比の結果は、日本の都市土壌で観測される値に近く、PAH起源は石油および石油燃焼であった。中国大陸からの越境大気汚染の場合は、石炭やバイオマス燃焼の比率が高くなると考えられるが、降灰試料について特にそのようなことはなかった。すなわち、火山灰は自由対流圏におけるエアロゾル成分を吸着していると考えられるが、この成分が日本由来なのか越境由来なのかを判断できるほどのPAH異性体比の特徴はなかった。

上述のエトナ火山の場合と異なり、鹿児島市およびその近傍には工業地帯はなく、このことが桜島火山降灰中のPAH濃度が低い理由であろう。堆積降灰(DAF1と2、約半年間高さ約14 mの建物屋上で大気に暴露)のPAH濃度は、噴火直後に採取した降灰(AF5、噴火後数時間大気に暴露)のその2倍強であるが、経過時間を考えると、火山灰は、自由対流圏まで達する上昇と降下の際に効率的に大気中のPAHを吸着するものと考えられる。

降灰中の水銀については、降灰量の多い場合ほど水銀濃度が低くなる傾向であった。降灰量が多い場合には、大気中の火山灰密度が高くなり、相対的に単位重量当たり火山灰に吸着する水銀量が減少するためである。また、1985年に採取した降灰の方が、2010年に採取したものよりも水銀濃度が高い傾向にあった。日本における水銀需要について、1980年代は現在の20倍程度であり、大気中の水銀濃度も高かったと考えられ、このことが降灰中の水銀濃度に反映したと推定される。

(4) 研究成果のまとめ

桜島火山降灰中に含まれるPAHを正確に測定する方法を確立した。降灰中の10種のPAH合計濃度は1.6-5.1 ng/gであり、微粒分ほどPAH濃度が高い傾向であった。建物屋上に半年間放置された降灰中のPAH濃度は、降下直後の場合の2倍強であり、火山灰は自由対流圏まで達する上昇と降下の際に効率的に大気中のPAHを吸着することが示唆される。PAH異性体比より類推される発生起源は、石油および石油燃焼であり、特に越境汚染由来を判断できる特徴はなかった。降灰試料の元素分析の結果、噴火時期が異なっても、元素組成は一定であることがわかった。しかしな

がら、降灰中の水銀濃度は降灰量に大きく依存し、また過去の降灰の方が高い傾向であった。

火山降灰は、自由対流圏を含む大気中のエアロゾル捕集材として機能し、この中に含まれる PAH や水銀などの有害成分を吸着していることが明かとなり、大気エアロゾル成分の年次変動を反映することがわかった。しかしながら、これらの成分において、越境大気汚染の割合を特定するまでには至らなかった。東日本大震災以来、日本列島の地殻が不安定化していると言われ、多くの火山が噴火している。今後、都市近傍の火山が噴火し、都市が降灰被害を受けることは十分に考えられる。本研究で確立した降灰中の PAH 分析手法や微粒分ほど PAH が高濃度であるという知見は、都市における火山降灰の健康影響を調べる上で重要である。

< 引用文献 >

- 1) M. Stracquadanio, E. Dinelli, C. Trombini, *Journal of Environmental Monitoring*, Vol. 5, pp. 984-988 (2003).
- 2) A. Ohki, T. Nakajima, K. Hayashi, H. Taniguchi, K. Haraguchi, H. Takanashi, *Toxicological & Environmental Chemistry*, in press (2016).
- 3) M. B. Yunker, R. W. Macdonald, R. Vingarzan, R. H. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre, *Organic Geochemistry*, Vol. 33, pp. 489-515 (2002).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

A. Ohki, T. Nakajima, K. Hayashi, H. Taniguchi, K. Haraguchi, H. Takanashi, "Levels of Hg and other chemical elements in volcanic ash fall samples erupted from Mt. Sakurajima, Japan", *Toxicological & Environmental Chemistry*, in press, DOI: 10.1080/02772248.2016.1139117, 査読有.

[学会発表] (計 4 件)

加藤政和, "火山降灰中に含まれる有機及び無機微量成分の分析と溶出挙動", 日本分析化学会第 64 年会, 2015 年 9 月 10 日, 九州大学伊都キャンパス(福岡県福岡市).

中島常憲, "桜島火山降灰に含まれる多環芳香族炭化水素の分析と無機元素溶出挙動", 第 24 回環境化学討論会, 2015 年 6 月 26 日, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市).

加藤政和, "火山降灰中に含まれる多環芳香族炭化水素の分析", 日本分析化学

会第 63 年会, 2014 年 9 月 18 日, 広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市).
谷口遥菜, "鹿児島市における桜島火山降灰の調査と成分分析", 第 23 回環境化学討論会, 2014 年 5 月 14 日, 京都大学百周年記念時計台記念館(京都府京都市).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大木 章 (OHKI AKIRA)

鹿児島大学・理工学域工学系・教授

研究者番号: 20127989

(2) 研究分担者

中島 常憲 (NAKAJIMA TSUNENORI)

鹿児島大学・理工学域工学系・准教授

研究者番号: 70284908