



エアロゾルのクリーン採取法の開発による 微量金属の溶解性と大気化学反応の関連性の解明

坂田 昂平*

1. 背景

高栄養塩・低クロフィル海域における生物一次生産は鉄の不足により制限されていることが知られている¹⁻⁵。海洋表層における生物一次生産は大気中の二酸化炭素の吸収や硫化ジメチルの大気への放出量と密接な関係があり、現代のみでなく最終氷期-間氷期を含めて気候を制御する重要な因子の1つとして考えられている²⁻⁶。海水のような高いpH条件下では通常、鉄の溶解度は著しく低いことが知られているが、表層海水中の溶存鉄の重要な供給源の1つとして考えられているエアロゾル中の鉄の溶解率は1%未満から90%以上まで非常に広い変動があることが報告されている^{5,7}。しかし、エアロゾル中の鉄の溶解度の制御要因に関しては不明点が多く、現在でもオープンクエスションの1つである。

これまでの海洋エアロゾルの採取法はハイボリウムエアサンプラーを用いた大気総浮遊塵(TSP)が主流であった⁸。この手法では採取するエアロゾルが全て同一フィルター上に捕集されるため、極微量の海洋エアロゾル中の鉄をはじめとした金属元素の分析には適しているように見える。しかし、エアロゾル中の微量金属元素の排出源や大気化学反応過程に粒径依存性があることが知られており (Fig. 1)⁹⁻¹²、海洋エアロゾル中の鉄の溶解性に関しても粒径依存性があるが報告されている^{13,14}。そのため、粒径を未分画の状態エアロゾルを採取すると様々な影響を受けたエアロゾルが同一のフィルター上で混合されるだけでなく、

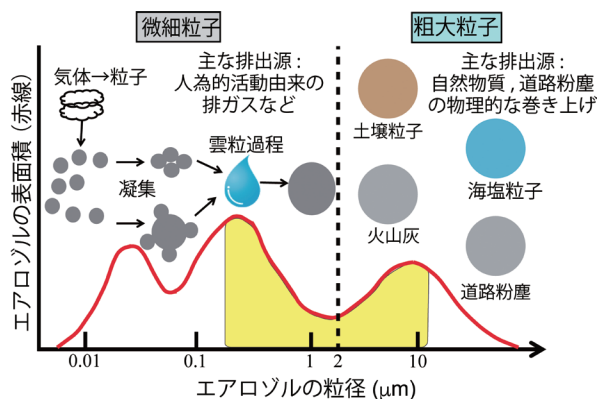


Fig. 1. エアロゾルの表面積分布及び排出源の粒径依存性

低濃度ながら水溶性鉄への寄与が大きい微細粒子中の鉄の情報が粗大粒子に大量に存在する不溶性鉄に埋もれてしまい、エアロゾル中の鉄の溶解率の評価を却って複雑にしてしまうことが予想される。実際、外洋域で採取したTSP試料に対してX線吸収微細構造(XAFS)法を用いて鉄の化学種を決定したにもかかわらず、化学種(種によって固有の溶解度を持つ)とエアロゾル中の鉄の溶解率の間に明確な関係性を見いだせなかった^{15,16}。そのため、海洋エアロゾルにも粒径分画サンプリングを導入して、試料採取の時点で排出源や大気中での反応過程が類似したエアロゾルを採取して、各粒径で鉄の溶解率を評価することが好ましい。

海洋エアロゾルに粒径分画サンプリング法を導入する上でネックとなっているのはハイボリウムエアサンプラーに搭載可能なカスケードインパクター用のセルロースフィルターのブランク値の高さである。The 2008 GEOTRACES aerosol

*国立研究開発法人国立環境研究所地球環境研究センター・日本学術振興会特別研究員 PD

intercalibration experimentにより、セルロースフィルターのブランクに関して検討がなされたが、親水性のセルロースフィルターでは洗浄時の操作の難しさもあり、洗浄前後でブランク値が低減するどころか、却って増加した元素もあった⁸。本研究では海水をはじめとしたクリーン技術に用いられるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製のフィルターを自作し、ブランク値の検討および海洋エアロゾル採取に導入することを目的とした研究を行った。

2. 試料採取および分析法

2.1 カスケードインパクターの原理およびPTFE フィルターの選出

Fig. 2 に本研究で用いたカスケードインパクターの概要を示す。本研究で用いたカスケードインパクターは7段構成になっており、各ステージの採取粒径は次のとおりである：Stage-1 ($>10.2 \mu\text{m}$)、Stage-2 ($4.2\text{--}10.12 \mu\text{m}$)、Stage-3 ($2.1\text{--}4.2 \mu\text{m}$)、Stage-4 ($1.3\text{--}2.1 \mu\text{m}$)、Stage-5 ($0.69\text{--}1.3 \mu\text{m}$)、Stage-6 ($0.39\text{--}0.69 \mu\text{m}$) および Stage-BF ($<0.39 \mu\text{m}$)。最上段から計6段 (Stage-1~6: PTFE-ST) は図 1b のような形をしたフィルターに採取する。これらのフィルターには空気動力学に従って該当する粒径のエアロゾルが沈着し、その他の粒径のエアロゾルは横にある穴を通過して、下段へと移動する。そのため、これらのステージに用いるフィルターに空隙があることは必須の条件ではない。一方で、最下段のフィルター (Stage-BF) は吸引した空気をろ過する必要がある

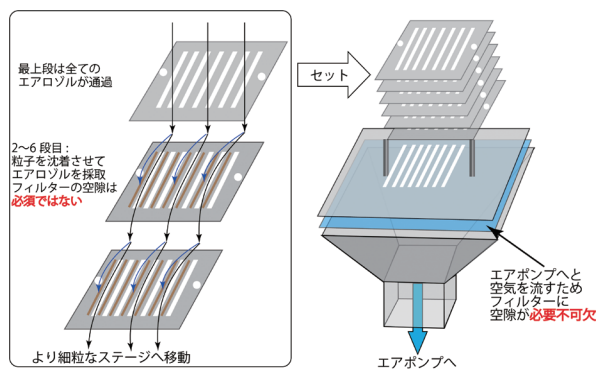


Fig. 2.

ため、空気の通り道となる空隙が必要となる。上述したように PTFE-ST のフィルターには空隙を必要としないため、空隙が全くないナフロンシート (厚さ：0.2 mm, ニチアス, 日本) および繊維質の PTFE から作成された PF050 (厚さ：0.36 mm, Advantec, 日本) を用いた。これらのフィルターの違いは空隙の有無もあるが、ナフロンシートの方が PF050 に比べて安価に購入できるという違いもある。PTFE-BF に関しては空隙を要するため PF050 のみを用いた。これらの PTFE フィルターを 1 m もしくは 1.2 m ロールで購入し、フィルターと同じ形のアクリル板を用いてフィルターを切り出した。

2.2 フィルターブランクの評価法

フィルターブランクの評価には実際のエアロゾル試料に用いる酸分解と水抽出法の操作を施して行った。酸分解は超高純度の硝酸 (15.2 mol/L)、塩酸 (9.3 mol/L) およびフッ化水素酸 (20 mol/L) を 2 mL: 2 mL: 1 mL の混酸溶液を用いて行った。この混酸とフィルターを 7 mL のペルフルオロアルコキシアルカン (PFA) バイアルに入れ、150 度で一晩加熱した。次に 150 度で混酸を蒸発乾固した後に、 0.15 mol/L の硝酸を 5 mL 加えてさらに一晩加熱した。水抽出は、PFA バイアルに 5 mL の超純水 (MQ: $>18.2 \text{ M}\Omega$) とフィルターを入れた後、30 分間の超音波処理を施した。抽出溶液をろ過した後に 15.2 mol/L の硝酸を適量加えて 0.15 mol/L ベースの溶液にした。ここまでの作業は全て Class 100 のクリーンブース内で行い、実験に用いた備品は使用前に酸洗浄している。フィルター中に含まれる金属濃度は誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS, Agilent 7700, Agilent) で定量した。また、詳細は記載しないが、このほかにもイオンクロマトグラフィーで主要イオン濃度を、全炭素計 (TOC 計) で水溶性有機炭素 (WSOC) 濃度のブランク値も評価した。また、これらの PTFE フィルターとのブランクを比較するためにセルロースフィルター (Stage-1

～6: TE-230WH, Tisch Environmental Inc., USA
 および Stage-BF: Whatman41, GE Healthcare,
 USA) のブランクの測定も合わせて行ったが、
 先行研究により有意な洗浄の効果が認められてい
 ないため⁸, セルロースフィルターの洗浄は行
 なっていない。

2.3 エアロゾル採取

粒径分画した海洋エアロゾルは白鳳丸研究航海
 KH-14-6 (西部太平洋縦断航海, 2014年12月3
 日 - 2015年2月26日) および KH-17-3 (北太
 平洋横断航海, 2017年6月23日 - 8月7日) に
 て採取した。試料は白鳳丸のコンパステッキに設
 置したハイボリウムエアサンプラー (Model-123SL
 および Model-120, 紀元電子工業株式会社) にカ
 スケードインパクター (TE-236 および TE-235,
 Tisch Environmental Inc., USA) を装着して採
 取した。エアロゾル採取は航走中かつ風向きが船
 首を0度して-90度から90度の範囲に入る時の
 み行った。これは白鳳丸から排出される排ガスや
 飛灰による試料汚染を防ぐためである。試料採取
 時間は8時間から16時間程度とし、海洋におけ
 るTSPサンプリングのおよそ1/3-2/3程度の採
 取時間である。

3. 結果および考察

3.1 フィルターブランク

図に酸分解時におけるPTFEおよびセルロ
 ース製のフィルターブランク値を示す。セルロ
 ースフィルターの金属ブランク値はCdが最も低く、
 AlやFeでは10 ng/cm²を超える値が得られた
 (Fig. 3)。また、大気の吸引量を1 m³/Lで1400
 m³ (約1日) のサンプリングを想定して、これ
 らのブランク値をng/m³の値に変換すると (ブ
 ランク (ng/m³) = ブランク (ng/cm²) × フィル
 ターの面積 (cm²) / 吸引量 (1400 m³)), 1 ng/
 m³ を超えるブランク値を持つことになる。換算
 式の特性上、より短い時間でサンプリング時間
 を想定するとブランク値が高くなることや、粒径分

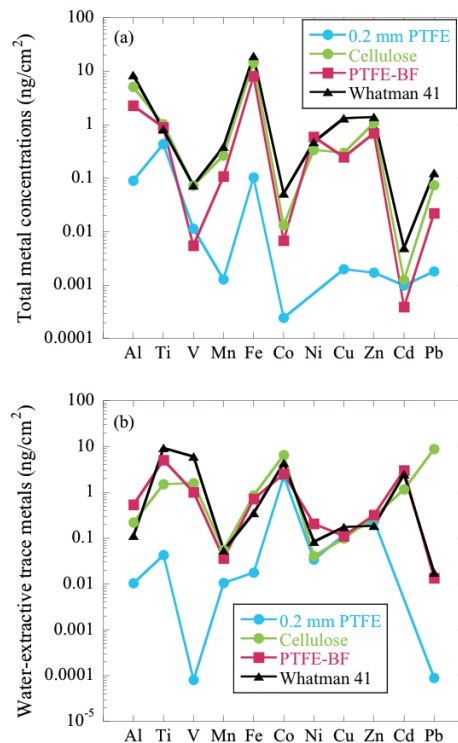


Fig. 3. 各フィルター中のブランク濃度：(a) 酸分解
 処理, (b) 超純水抽出

画したエアロゾル試料では必然的にTSPよりも
 低濃度での分析を要するため、これらのブランク
 は低い値とは言い難い。

筆者らが作成したPTFEフィルターを酸で加
 熱洗浄すると、セルロースフィルターに比べてブ
 ランク値が2桁下がるのがわかった (Fig. 3a).
 また、1 mol/Lの塩酸に室温で1日浸して洗浄し
 たPTFEフィルターのブランク値はセルロ
 ースフィルターと大差がなく、加熱洗浄すること
 でより効率的にフィルターのブランクを低下させ
 ることが明らかとなった (Fig. 3a). 超純水による
 抽出を施した際のフィルターブランクに関しても、
 加熱洗浄することでブランク値が大幅に改善され
 た (Fig. 3b). このような加熱洗浄をセルロ
 ースフィルターで施すことは不可能なため、PTFE
 などの酸耐性の高い素材を用いてフィルターを
 作成することが必要である。

3.2 フィルターブランクの天然試料への影響

今回用いた試料の中でも最も低濃度だった北
 太平洋 (NPO) に対するブランクの影響を評価

Table 1. 北太平洋採取したエアロゾル試料の測定濃度(試料+ブランク)に対するブランクの割合(%). セルロースフィルターは Fig. 2 に示したデータからの推定値.

PTFE フィルター (実測値)			セルロースフィルター (推定値)		
平均値 (n = 6)	最大値	最小値	平均値 (n = 6)	最大値	最小値
4.06	16.2	0.13	26.4	79.0	2.50
11.0	22.7	4.03	74.8	91.0	59.1
0	0	0	76.9	90.4	58.5
2.15	5.90	0.0700	61.0	92.6	12.8
2.59	3.38	0.370	82.2	86.6	76.0
5.71	11.3	2.95	77.8	90.0	68.1
13.2	27.7	3.59	81.0	94.4	62.2
12.1	17.4	8.57	88.6	92.6	84.8
0	0	0	66.2	51.4	83.6
5.73	9.96	3.29	72.0	84.9	63.3

した結果を Table 1 に示す. 本手法を用いた場合の最も高いブランクの割合(ブランク濃度/(試料中の元素濃度+ブランク濃度))の平均値は銅で13.2%(3.59%-27.7%, n=6)であった. 一方で, 海洋エアロゾルの分析で最も重要視されている鉄のブランクの割合の平均値は2.15%(0.07%-5.90%, n=6)と低い値を示した. これらの資料をセルロースフィルターで採取したと仮定してブランクの割合を計算すると鉄のブランクの割合の平均値は61.0%(12.8%-92.6%)となり, 定量した濃度の大半がブランク由来の鉄であることがわかる. このような状況では粒径分画エアロゾル中の金属元素の抽出率や化学種, 同位体比を精確に分析することが極めて困難であることがわかる.

3.3 微量金属元素の粒径分布

アルミニウム, チタン, マンガン, 鉄など地殻中の存在度が高い元素に関しては粗大粒子(粒径 > 2.1 μm)が微細粒子に比べて高い濃度を保持していた(Fig. 4a). これらの元素の平均大陸地殻に対する濃縮係数($EF = (X/Al)_{aerosol} / (X/Al)_{crust}$, X: 対象元素)¹⁷は1かそれを下回る値だった(Fig. 4b). 一般的にEFは10を閾値として自然起源(EF<10)と人為起源(EF>10)を分けられるため¹⁸, これらの元素が主に鉱物粒子などの自然起源の影響を強く受けていることを示している. 一方で, ニッケルや亜鉛, 鉛などの元素は微

細粒子で濃度が高くなる傾向が見られた(Fig. 4c). これらの元素のEFは粗大粒子では東部太平洋で10程度, 北太平洋では1に近い値であった(Fig. 4d). 東部太平洋の試料は中国などの陸域の空気塊の影響を強く受けており, 人為起源由来の元素を多く含む道路粉塵(EF: 10-100)の影響を受けて高い値が観測されたと考えられる. 一方で, 北太平洋の試料は太平洋の中央部に由来する空気塊を捉えており, 都市部で, 見られる道路粉塵の影響が小さく, ニッケルや亜鉛, 鉛の値が

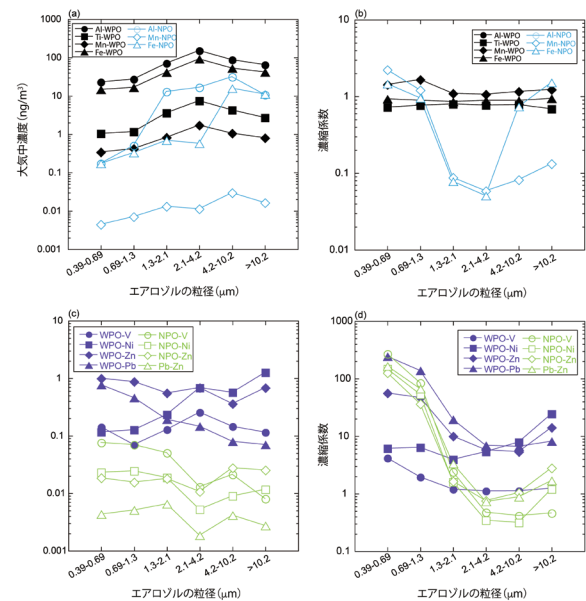


Fig. 4. 北太平洋及び東部太平洋における (a) 地殻物質由来の金属元素濃度, (b) 地殻物質由来の金属元素の濃縮係数, (c) 人為的活動由来の金属元素濃度, (d) 人為的活動由来の金属元素の濃縮係数

自然由来に近い値を持つと考えられる。微細粒子は空気塊の起源にかかわらず、EFが100を越す値が得られた (Fig. 4d)。石炭などの化石燃料の燃焼は微細粒子に比較的揮発性の低い元素を濃集させることが知られており、海域を問わずこれらの燃焼起源の微量金属の影響を強く受けたと考えられる。このように粒径を分けて採取することで、同じ元素であっても異なる排出源の影響を受けていることがわかる。

海洋エアロゾル中の鉄の溶解性が都市域より高くなる要因として重力沈降による溶解性の低い粗大粒子中の鉱物粒子が大気から選択的に除去され、比表面積が大きく溶解性の高い人為起源の鉄などがより遠くまで輸送されることが挙げられていた。しかし、図3や近年の先行研究から金属元素の粒径分布はたとえ外洋であっても都市域と類似していることが明らかとなった^{14,19,20}。そのため、溶解性の増大に影響する他のプロセスを考慮する必要がある。

4. 大気化学への応用および今後の展望

微量金属元素の大気化学反応は海洋への微量金属元素の供給の観点のみでなく、大気液相中におけるヒドロキシルラジカルの生成や有機物の酸化反応、人体への影響とも密接の関係を持つため、室内実験やモデル計算を中心に様々な研究がなされてきたが、フィールド観測が圧倒的に不足しており、その詳細な影響は依然として不明瞭である。その要因の1つとしてエアロゾル中の化学種に関する情報が不足していることが挙げられる。エアロゾル中の化学種は金属元素の溶解性や人体への影響を決定する上で必要不可欠な情報であるため、大気での変質過程を含めて理解を深めることが必要不可欠である。

筆者らはX線吸収微細構造 (XAFS) 法を用いて、陸域のエアロゾル中の元素化学種を同定してきた^{11,12,21-25}。その中で、排出源付近で採取した試料とその輸送先で採取した試料中の化学種を比較することで、微量金属元素の大気化学反応過程

を推定できることが明らかになった^{11,12}。従来、XAFS法とは高濃度試料(薄くても100 µg/gオーダー)に対して用いる手法であり、ブランクとは無縁な分析法であったが、超希薄試料の分析においてはフィルターブランクや測定環境中に含まれる金属元素からのコンタミネーションが質量分析と同様に問題になっていた。既にサンプリングフィルターなどの改良に関しては目処が立った上に、超エネルギー高分解能かつ低バックグラウンドという特性を持った超伝導転移端検出器 (TES) のXAFS法への応用が現実味を帯びてきた。また、X線を30 nmまで集光して分析を行う走査型透過X線顕微鏡 (STXM) により、粒子1粒の中での金属元素と有機配位子などの混合状態解析も可能になっている。これらの分析手法を駆使することで、これまでは困難であった海洋エアロゾルに対する「クリーンXAFS」や「大気金属有機錯体化学」の時代が到来しようとしている。また、化学種と同位体比の関係などについても研究が進められており^{23,24}、本稿で紹介したサンプリング法を用いることで同一試料から多種多様なデータが得られるようになった。

既に白鳳丸KH-146次およびKH-17-3次航海で採取した粒径分画エアロゾル試料中に含まれる鉄、銅、亜鉛、鉛など化学種解析に着手しており、陸域では検出されていない金属有機錯体などが検出されており、それらが鉄の溶解性をコントロールする上で重要な役割を果たすことが明らかとなってきた。また、能登半島で金属元素の化学種や同位体比と大気化学反応の関係の解明を主題にした長期モニタリングも開始した。決して派手ではない地味なサンプリング法の改良ではあるが、そこから得られた進歩は当初の想定より大きく、今後の金属元素に関する地球化学的循環に関する研究のマイルストーンとなることを期待している。

謝辞

本研究を進めるにあたりご指導をいただきました

た高橋嘉夫先生，谷本浩志先生，坂口綾先生に深く感謝を申し上げます。また，試料採取や分析にご協力をいただいた栗栖美菜子さん，宮本千尋さん，研究航海でお世話になりました乗組員，研究者の皆様にも感謝申し上げます。本賞の受賞に際してお世話になりました選考委員の皆様にも感謝を申し上げます。

本研究は日本学術振興会特別研究員奨励費(201801782)，平成30年度伊藤光昌氏記念学術助成により行われました。

参考文献

- 1) Martin, J.H. & Fitzwater, S.E. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic, *Nature*, **331**, 341–343, (1988).
- 2) Martin, J.H. Glacial-interglacial CO₂ change: The iron hypothesis, *Paleoceanogr.*, **5**, 1, 1–13, (1990).
- 3) Jickells, T.D., An, Z.S., Andersen, K.K. *et al.* Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate, *Science*, **308**, 67–71, (2005).
- 4) Boyd, P.W., Jickells, T., Law, C.S. *et al.* Mesoscale iron enrichment experiments 1993–2005: Synthesis and future directions, *Science*, **315**, 612–617, (2007).
- 5) Mahowald, N.M. Hamilton, D.S., Mackey, K.R.M. *et al.* Aerosol trace metal leaching and impacts on marine microorganisms, *Nature Commun.*, **9**, 2614, (2018).
- 6) Martínez-García, A., Rosell-Melé, A., Jaccard, S. *et al.* Southern Ocean dust-climate coupling over the past four million years, *Nature*, **476**, 312–316, (2011).
- 7) Baker, A.R., Landing, W.M., Bucciarelli, E. *et al.* Trace element and isotope deposition across the air-sea interface: progress and research needs, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **374**, 2016090, (2016).
- 8) Morton, P.L., Landing, W.M., Hsu, S.-C. *et al.* Methods for the sampling and analysis of marine aerosols: results from the 2008 GEOTRACES aerosol intercalibration experiment, *Limnol. Oceanogr.: Methods*, **11**, 62–78, (2013).
- 9) Whitby, K.T. The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmos. Environ.*, **12**, 135–159, (1978).
- 10) Dentener, F.J., Carmichael, G.R., Zhuang, Y. *et al.* Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, **10**, D17, 22869–22889, (1996).
- 11) Takahashi, Y., Higashi, M., Furukawa, T. *et al.* Change of iron species and iron solubility in Asian dust during the long-range transport from western China to Japan, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 1237–11252, (2011).
- 12) Sakata, K., Sakaguchi, A., Tanimizu, M. *et al.* Identification of sources of lead in the atmosphere by chemical speciation using X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy, *J. Environ. Sci.*, **26**, 343–352, (2014).
- 13) Baker, A.R., Jickells, T.D., Witt, M. *et al.* Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and, phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean, *Mar. Chem.*, **98**, 43–58, (2006).
- 14) Chance, Jickells, T.D., Baker, A.R. Atmospheric trace metal concentrations, solubility and deposition fluxes in remote marine air over the south-east Atlantic, *Mar. Chem.*, **177**, 45–56, (2015).
- 15) Longo, A.F., Feng, Y., Lai, B. *et al.* Influence of atmospheric processes on the solubility and composition of iron in Saharan dust, *Environ. Sci. Technol.*, **50**, 692–69520, (2016).

- 16) Ingall, E.D., Feng, Y., Longo, A.F. *et al.* Enhanced iron solubility at low pH in global aerosols, *Atmos.* **9**, 201, (2018).
- 17) Taylor, S.R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1273–1285, (1964).
- 18) Wang, X., Sato, T., Xing, B. *et al.* Source identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanazawa, Japan, *J. Aerosol Sci.*, **36**, 197–210, (2005).
- 19) Sakata, K., Kurisu, M., Tanimoto, H. *et al.* Custom-made PTFE filters for ultra-clean size-fractionated aerosol sampling for trace metals, *Mar. Chem.*, **206**, 100–108, (2018).
- 20) McDaniel, M.F.M., Ingall, E.D., Morton, P.L. *et al.* Relationship between atmospheric aerosol mineral surface area and iron solubility, *ACS Earth Space Chem.*, (in press).
- 21) Takahashi, Y., Furukawa, T., Kanai, Y. *et al.* Seasonal changes in Fe species and soluble Fe concentration in the atmosphere in the Northwest Pacific region based on the analysis of aerosols collected in Tsukuba, Japan, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 7695–7710, (2013).
- 22) Sakata, K., Sakaguchi, A., Yokoyama, Y. *et al.* Lead speciation studies on coarse and fine aerosol particles by bulk and micro X-ray absorption fine structure spectroscopy, *Geochem. J.*, **51**, 215–225, (2017).
- 23) Kurisu, M., Takahashi, Y., Iizuka, T. *et al.* Very low isotope ratio of iron in fine aerosols related to its contribution to the surface ocean, *J. Geophys. Res. Atmos.*, **121**, 11119–11136, (2016).
- 24) Kurisu, M., Adachi, K., Sakata, K. *et al.* Stable isotope ratios of combustion iron produced by evaporation in a steel plant, *ACS Earth Space Chem.*, **3**, 588–598, (2019).
- 25) Adachi, K., Sedlacek III, A.J., Kleinman, L. *et al.* (2019), Spherical tarball particles from through rapid chemical and physical changes of organic matter in biomass-burning smoke, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.A.*, **116**, 39, 19336–19341, (2019).