

令和5年度伊藤光昌氏記念学術助成金(研究助成)成果報告書

研究課題番号	R5-R8
研究課題名	大気エアロゾル中微量金属の起源推定と海洋への影響評価
研究代表者	高野 祥太郎
所属・職 (または学年)	京都大学化学研究所・准教授

背景と目的

海水に溶存する Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb などの微量金属は、海洋の植物プランクトンに必須もしくは毒性を持つため、海洋生態系、ひいては地球全体の炭素循環にも影響を与える。大気エアロゾルは、これらの海水中微量金属の供給源の一つである。大気エアロゾルは、砂塵や海塩などの天然起源物質だけでなく、化石燃料の燃焼などによって放出される人為起源物質によって構成される。大気に放出された人為起源物質に含まれる微量金属は、天然起源物質に比べて溶解度が高く、海水中溶存態微量金属の大きな供給源になりうる。近年の同位体比計測技術の発展によって大気エアロゾルの微量金属の同位体比が分析され始め、それらが微量金属の起源推定に有用であることが示された¹⁾。

本研究では、西部北太平洋上で採取された大気エアロゾル試料を分析し、陸域から大気を介して供給される微量金属の起源を明らかにする。

方法

2023年の6月に西部北太平洋で行われた白鳳丸 KH23-2 次航海において、船のアップーデッキにハイボリウム大気サンプラーを設置し、大気エアロゾルを採取した。ハイボリウムサンプラーにカスケードインパクターを取り付け、大気を引き込むことで、大気エアロゾルを6つのサイズ分画 (<0.49, 0.49-0.95, 0.95-1.5, 1.5-3.0, 3.0-7.2, >7.2 μm) に分けた。インパクターには PTFE フィルターを設置し、大気エアロゾルをクリーンに捕集した²⁾。船の煙突から排出されるば

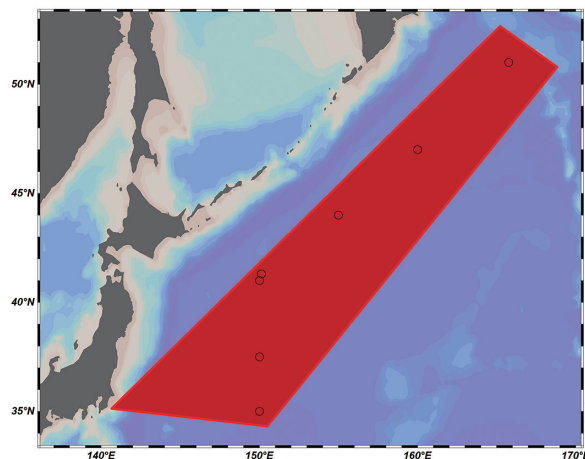


図 1. KH23-2 航海の観測海域

い煙の混入を防ぐため、風向風速計を用いた制御によって、ハイボリウム大気サンプラー側から煙突に向けて 1 m/s 以上の風が吹く時にのみサンプリングが行われるように設定した。ハイボリウム大気サンプラーが 3000 m³ の大気を吸引するごとに PTFE フィルターを交換し、22 日間で 8 期間分のサンプルを得た。

サンプルを捕集した PTFE フィルターを PFA 容器に入れ、塩酸—硝酸—フッ化水素酸の混合液に浸し、160°C に設定したホットプレートで加熱することでサンプルを分解した。次に、溶液を蒸発させ、最後に 0.3 M 硝酸で残渣を再溶解した³⁾。

分解したサンプルを Element II 高分解能 ICP-MS に導入し、Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb の 22 元素の定量を行った。

結果と議論

得られたデータを用いて箱ひげ図 (図 2) を作

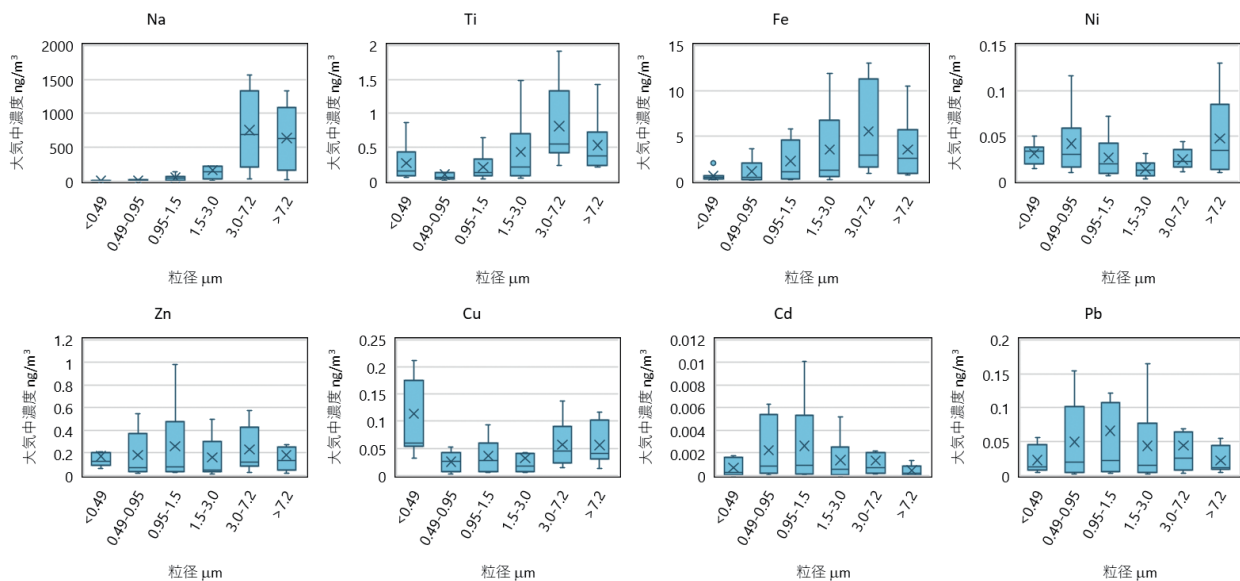


図2. 大気エアロゾル中微量元素の粒径別濃度を表す箱ひげ図。箱の中の横線は中央値、×印は平均値を示す。

成した。Na, Mg, Al, Ca, K, Ti, Mn, Fe, Co, Sr は、3.0 μm 以上の粗大粒子に多く含まれた。これらの元素は、風によって陸から運ばれてきた鉱物粒子もしくは波浪によって発生した海塩粒子に起因すると考えられる。V, Cd, Pb, Sb は、3.0 μm 以下の微細粒子に多く含まれた。微細粒子は、化石燃料の燃焼や冶金などの高温過程を経て排出されることが知られており、V, Cd, Pb, Sb はそれらの高温過程を経て大気へ排出された人為起源物質がおもな起源であると推定される。Ni, Cu, Zn, Mo, Ba は、粗大粒子と微細粒子中の濃度が同程度であり、鉱物粒子と人為起源物質の両方の影響を受けていることが推定される。今後、Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb の同位体比を分析し、これらの元素をより詳細に推定する。

参考文献

1) Souto-Oliveira, C. E.; Babinski, M.; Araújo, D.

F.; Weiss, D. J.; Ruiz, I. R., Multi-isotope approach of Pb, Cu and Zn in urban aerosols and anthropogenic sources improves tracing of the atmospheric pollutant sources in megacities. *Atmos. Environ.* **2019**, *198*, 427–437.

2) Sakata, K.; Kurisu, M.; Tanimoto, H.; Sakaguchi, A.; Uematsu, M.; Miyamoto, C.; Takahashi, Y., Custom-made PTFE filters for ultra-clean size-fractionated aerosol sampling for trace metals. *Mar. Chem.* **2018**, *206*, 100–108.

3) Sakata, K.; Takahashi, Y.; Takano, S.; Matsuki, A.; Sakaguchi, A.; Tanimoto, H., First X-ray Spectroscopic Observations of Atmospheric Titanium Species: Size Dependence and the Emission Source. *Environ. Sci. Technol.* **2021**, *55* (16), 10975–10986.