

鉛同位体比を用いた 大気エアロゾルの発生源解析



山本 祐平

1 はじめに

PM2.5 に代表される大気エアロゾルは、健康影響が懸念され、その発生源を把握することは対策に必須である¹⁾。大気エアロゾルのうち蓄積モードと呼ばれる粒径 0.1~2 μm の粒子は、滞留時間が長いこと長距離輸送される。蓄積モードの粒子は人為起源が多く、環境分析上重要な研究対象である。本稿では、大気エアロゾルの発生源解析ツールとして用いられる鉛同位体比について、最近の研究例を踏まえながら基本的な考え方を紹介する。

鉛は ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb の安定同位体を持つ。一般に原子番号の大きい元素の同位体比は、相対質量差が小さいため変動幅が小さくなるが、鉛は ²⁰⁴Pb 以外放射壊変由来であるため同位体比の変動幅が大きい。また同位体分別が質量数に依存しないため、例えば ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb と ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb が独立の変数として扱える。そのため異同識別のトレーサーとして適している。

大気エアロゾル中の鉛濃度は 0.1~100 μg m⁻³ 程度で、微量な成分である。鉛の大気への主な排出源は化石燃料燃焼、金属精錬、ゴミ焼却など人為活動に集中している。鉛は輸送途上で化学種の変化や分別が起こりにくいこと、発生源の情報が保持されやすい。以上の理由により鉛同位体比は人為起源大気エアロゾルの発生源解析に有用である²⁾。

2 寄与率推定

複数の発生源からの寄与を持つ未知試料中の任意の成分 Y_j の組成は以下の式で記述できる³⁾。

$$Y_j = \sum_k p_k \mu_{jk} \dots \dots \dots (1)$$

ここで μ_{jk} は発生源が持つ成分の値で、p_k は各発生源の寄与率である。この式が成立するためには、(i) すべて

の発生源の μ_{jk} が既知である、(ii) 輸送途中で成分のロスがない、(iii) μ_{jk} は一定である、(iv) 各成分の p_k の総和は一定である、(v) 各発生源の μ_{jk} は互いに異なる値を持つことが必要である。これらが満たされた条件下で p_k を決定することが発生源解析の基本的な原理である。しかし大気エアロゾルの鉛同位体比では上記の条件が満たされないケースは多く、寄与率の計算に不確かさが含まれる。

最も単純な手法は、2種の鉛同位体比の数値比較による定性的な寄与の示唆である。(図 1a) 同位体測定に誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) を使う場合、相対的に測定精度が低い。特に ²⁰⁴Pb は存在割合が低く且つ ²⁰⁴Hg の質量干渉があるため深刻である。近年では、リアクションセルや多重四重極を用いた干渉イオン除去技術の向上により ICP-MS でも ²⁰⁴Pb の測定精度が向上している⁴⁾。

マルチコレクター型 (MC) ICP-MS や表面電離型質量分析計 (TIMS) を用いて精度良く鉛同位体比を得られる場合、次に課題となるのは、寄与のある発生源が既知である点である。大気エアロゾルについてすべての発生源が明確であることは稀だが、有力な発生源が近距離にある場合、寄与の小さい発生源を無視して単純化できる。また複数の類似した発生源の μ_{jk} を平均化して数を減じて単純化する例もある⁵⁾。考慮する発生源数が少ない場合、独立した二つの同位体比が同じ寄与率で未知試料の同位体比を構成するという考えに基づく指紋法が有効である。

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_{\text{sample}} = p_1 \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_1 + p_2 \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_2 \dots \dots \dots (2)$$

$$\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_{\text{sample}} = p_1 \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_1 + p_2 \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_2 \dots \dots \dots (3)$$

$$p_1 + p_2 + \dots + p_i = 1 \dots \dots \dots (4)$$

ここで (²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb)_i は任意の発生源の同位体比であり、p_i は発生源からの寄与率である。存在割合の大きい ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb が用いられることが多い。二つの比によるダイアグラム上で、未知試料の同位体比は理想的には発生源の同位体比が描く図形の内部にプロットされ

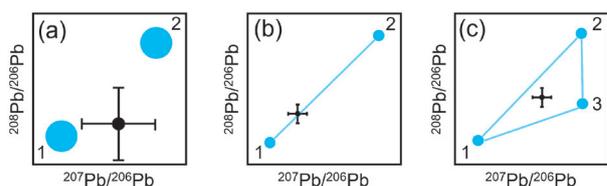


図 1 鉛同位体比 (a) 定性的な寄与の示唆, (b) 二つの発生源から寄与, (c) 三つの発生源からの寄与
黒丸：未知試料。青丸：発生源。

Source analysis of atmospheric aerosols using lead isotopes.

る。発生源の数が二つであれば直線、三つであれば三角形となる (図 1b, c)。

2.1 発生源の同位体比に関する注意点

長距離輸送の寄与が無視できない場合、風上に位置する地点の大気エアロゾルの鉛同位体比を発生源の値として使用する。一般には、後方流跡線解析⁶⁾を用いて空気塊の移動経路を推計し、経路上の都市について大気エアロゾル中の鉛同位体比の文献値を収集する。日本が観測地点である場合、中国、韓国、ロシアの都市大気が対象となる。このとき注意すべき点として大気エアロゾルの鉛同位体比は時間的に変動する値であること、エアロゾルの採取・分析手法によって鉛同位体比にバイアスがかかることが挙げられる。

大気相は気象条件や人為活動の変動により定常状態にないため、どのような時間スケールであっても変動を伴う観測値を示す。一方、大気エアロゾルは任意の期間で採取され、その鉛同位体比は採取期間の平均化した値を示す。短期的な変動は試料数が多くなれば変動を把握でき、適切な代表値を発生源の同位体比として選択できる。他方、年スケールの長期的変動には、環境政策の転換のような政治的要因と、エネルギーシフトのような経済的要因が反映される。例として2000年を境に中国では有鉛ガソリンが禁止され、大気エアロゾル中の鉛の主な発生源がガソリン燃焼から石炭燃焼にシフトしていった。それに伴い鉛同位体比がシフトしたことが報告されている⁷⁾。したがって寄与率算出に年代の離れた文献値を用いることは適切でない。また金属精錬が盛んな都市では、鉛鉱石の同位体比が大気エアロゾルに影響することが報告されている⁸⁾。

大気エアロゾルの地表面への降下は、水分を伴う湿性沈着と伴わない乾性沈着に大別され、それぞれの採取・分析手法は異なる。この沈着の種別、粒径にも注意を払うべきである。湿性沈着試料は、採取された溶液試料をメンブレンフィルターでろ過したろ液を分析することが一般的である。一方乾性沈着試料は、分級装置によって粒径別に分けられた後にフィルター上に捕集された粒子をバルク分析することが多い。粒径分類はPM_{2.5}、PM₁₀、全粒子と様々である。エアロゾルの粒径と水溶性は発生源と密接に関連しており、人為起源エアロゾルは相対的に粒径が小さく水溶性が高い。そのため沈着の種別、粒径が同じデータを用いることが理想的である。しかし完全に同じ条件のデータを得ることは困難であり、なるべく条件の近いものを採用する機会が多い。その場合は種別、粒径によって鉛同位体比にバイアスがかかることを考慮する必要がある。試料採取と分析の容易さから乾性沈着の報告例が多く、湿性沈着のデータは相対的に少ない。

2.2 統計的手法による発生源解析

考慮すべき発生源が多く、発生源の鉛同位体比が変動を持つ場合、指紋法の適用は難しい。その場合でもなるべく信頼性の高い発生源解析を行うために、統計的手法を用いた寄与率推定が用いられる。Chenら⁵⁾は、中国山西省長治市の大気エアロゾル (PM_{2.5}) を採取し、また発生源候補として土壌、自動車排ガス、ディーゼル排ガス、石炭火力発電排ガス、家庭用石炭燃焼排ガス、コークス加工排ガス、製鉄排ガスを収集し、それらの鉛存在量をMC-ICP-MSで測定し、²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pbと²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pbを得た。MixSIARモデルと呼ばれるベイズ混合モデルを用いた統計処理により各発生源からの寄与率を推計している。ここで各発生源の μ_{jk} は季節変動によって分散を伴う値として扱い、自身のデータと文献値を用いて値を最適化している。

3 おわりに

鉛同位体比を用いた大気エアロゾルの発生源推定の基本的な考え方と注意点を解説し、それを踏まえた最近の研究例を紹介した。鉛は重金属の中で特異的な同位体分別を示すため、今後も解析ツールとして有効活用されると期待される。一方で人為活動に由来する指標は、政治的・経済的理由によって化学とは無関係に推移するため、逐次情報を更新する必要がある。

文 献

- 1) 環境省：微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書 (2008)。
- 2) M. Momarek, V. Ettler, V. Chrastry, M. Mihaljevic : *Environ. Inter.*, **34**, 562 (2008)。
- 3) B.C. Stock, A.L. Jackson, E.J. Ward, A.C. Parnell, D.L. Phillips, B.X. Semmens : *PeerJ*, **6**, e5096 (2018)。
- 4) M. Grotti, M.A. Vecchio, D. Gobato, M. Mataloni, F. Ardini : *J. Anal. At. Spectrom.*, **38**, 1057 (2023)。
- 5) H. Chen, Y. Yan, D. Hu, L. Peng, C. Wang : *Atmos. Environ.*, **294**, 119503 (2023)。
- 6) J. Zeng, Y. Tohjima, Y. Fujimoto, H. Mukai, M. Katsumoto : *Atmos. Environ.*, **37**, 1911 (2003)。
- 7) X.Y. Bi, Z.G. Li, S.X. Wang, L. Zhang, R. Xu, J.L. Liu, H.M. Yang, M.Z. Guo : *Environ. Sci. Technol.*, **51**, 13502 (2017)。
- 8) D. Widory, X. Liu, S. Dong : *Atmos. Environ.*, **44**, 3679 (2010)。



山本 祐平 (YAMAMOTO Yuhei)
徳島大学大学院社会産業理工学研究部
(〒770-8506 徳島県徳島市南常三島町 2-1)。
広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻博士課程後期修了。博士(理学)。
《現在の研究テーマ》環境中の粒子に含まれる重金属の挙動解明。
E-mail : yamamoto.yuhei@tokushima-u.ac.jp