

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05585

研究課題名(和文) 石炭燃焼由来バナジウムと鉛同位体比を用いた人為エアロゾルの精密発生源識別

研究課題名(英文) Identification of sources of anthropogenic aerosols using vanadium composition and lead isotope ratio origin from coal combustion

研究代表者

山本 祐平 (YAMAMOTO, Yuhei)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・講師

研究者番号：30571228

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：令和2～4年度にかけて四国、中国地方の遠隔山岳・都市部にて湿性沈着59試料を採取し、金属元素濃度およびPb同位体比を測定した。気象データと合わせて解析の結果、四国の山岳の湿性沈着は、日本海側の山岳とほぼ同じ微量元素組成を示すこと、都市部ではV、Cdの存在比が上昇し国内からの寄与が示された。またVとPb濃度は直線相関を示し、直線の傾きが空気塊の移動経路に応じて2種類あり、国内からの寄与がある場合その直線関係から外れることを報告した。遠隔山岳でのPb同位体比は長距離輸送の寄与が大きいことを示し、都市部の値は国内からの寄与が最大で石炭飛灰由来21.5%、ゴミ焼却飛灰由来91.2%であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

同一降水イベントでは空気塊の遠方経路が共通しているためそれぞれの地点で長距離輸送の寄与は同じであるのに対して、近距離輸送の寄与は地理的要因によって地点ごとに異なる。この共通点と相違点を利用することで国内からの近距離輸送の寄与の検出ツールとして微量元素組成が有用であることを示した点は、本研究の学術的意義である。エアロゾル研究において発生源が近距離(国内)か長距離(国外)かを識別することは重要な課題であり、同位体分析等の高度な分析方法を要していた。それが比較的簡便な濃度分析によって可能になることで、エアロゾルの発生源に関するデータの充実が期待できる。

研究成果の概要(英文)：59 wet depositions were collected in mountain and urban areas in Shikoku and Chugoku regions. Concentrations of trace elements and Pb isotope ratios in the wet depositions were measured. Our results showed that the chemical composition in the mountain areas of Shikoku was almost the same composition as in the mountain area of Chugoku area, and that the relative concentrations of V and Cd in the urban areas were larger than those of the mountain area, indicating a contribution from short-range transport. Concentrations of V and Pb show two linear correlations with two different slopes depending on the route of the air mass, when the contribution of long-range transport was dominant. Whereas the contribution from short-range transport was found, the concentrations of V and Pb showed no correlation. Pb isotopic ratios of mountain areas indicated a contribution from long-range transport. The Pb ratios of urban areas indicated a contribution from short-range transport.

研究分野：環境化学、分析化学

キーワード：エアロゾル 湿性沈着 微量元素 同位体比 遠隔山岳

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大気エアロゾルに関する環境化学において、微量元素の化学組成や同位体比はエアロゾルの由来・起源を知るツールとして利用されてきた。日本と中国の主要な1次エネルギー源はそれぞれ石油と石炭で異なるため、化石燃料燃焼による人為エアロゾル中の化学組成、特に化石燃料の指標元素(石油: V, Ni; 石炭 Pb, Cd)は発生源によって特徴的な値が見られることが期待された。我々の研究グループでは、2016~2018年にかけて四国・本州の山地で採取された降雪中のVとPbの間に良好な直線相関を発見した。降雪中のPbの同位体比は中国大気に近い値を示し、長距離輸送由来であることが示された。これらは日本国内の石油燃焼および日本周辺航路の船舶重油燃焼由来とされてきたVに対して、新たに石炭燃焼由来のVがエアロゾル中に存在していること示唆した。また石炭由来VとPb同位体比を組み合わせると、日本国内と中国由来のエアロゾルの発生源識別の可能性を示唆した。

2. 研究の目的

新たに確認された石炭燃焼由来のVについて、(1)その地理的・季節的分布挙動はどのようなになっているか?、(2)石炭燃焼由来と石油燃焼由来のVの識別方法およびその識別の精度は?、という点について未解明であった。そこで本研究では、山岳地域における湿性沈着中のV、Pb濃度およびPb同位体比を用いて、日本国内から発生するエアロゾルと中国から長距離輸送されたエアロゾルの寄与を高精度で識別することを目的とした。これにより、現在東アジア諸国間で検討されている大気エアロゾル排出規制に関する国際連携や日本政府のSDGs取り組みに資するデータを提供する。

3. 研究の方法

地理的に東アジアからのエアロゾルの影響を観測しやすい西日本を中心に、標高1000m以上の山岳地域において冬季降雪試料を採取し、試料中の化石燃料指標元素(Cd, Pb, V, Ni)の濃度分布を解析する計画であったが、新型コロナウイルス感染症拡大のため移動が制限されまた研究期間中暖冬であったため、比較的移動距離の短い地点の少数の降雪のみ採取された。データを増やして解析の品質向上を行うため計画を変更して、(1)2020年以前に採取された降雪試料、(2)夏季降雨試料についても併せて分析を行った。

降雪では指標元素のVとPbに直線相関が観測されていた一方で、降雨については指標元素の関係は不明であったため、V, Ni, Cd, Pbに加えてAl, Cr, Fe, Co, Cu, Znについて分析を行い、気象条件・地理的条件に対する各元素の挙動を解析した。それらに基づき各指標元素が国内由来と長距離輸送由来のエアロゾルを識別し得るかを検証した。またPbについては固相抽出法を用いて降雪および降雨中のPbを濃縮し、高分解能ICP-MSで同位体比を測定した。国内のPbエアロゾル発生源の候補となる中国・四国地方の石炭火力発電所の飛灰のPb同位体比も測定した。他の発生源候補のPb同位体比は文献値を用いて指紋法によりエアロゾル中のPbの発生源解析を行った。

4. 研究成果

(1)降雪・降雨中の指標元素(V, Ni, Cd, Pb)

降雪は研究期間内に採取した試料と2016~2020年の試料併せて77試料について指標元素の濃度を水溶性画分について取得し、後方流跡線解析(CGEM-METEX)[1]による分類と指標元素間の相関関係の有意性についてt検定を行った。その結果、降雪をもたらした空気塊の後方流跡線はFig. 1のように7グループに分類された。VとNi間には都市域から30km以内の地点でのみ直線相関が見られ、30km以遠の遠隔山岳では有意な相関関係は見られなかった。これは都市近傍では石油燃焼由来のVとNiがエアロゾル中に存在するが、遠隔山岳のVとNiは別の発生源を持つことが示された。CdとPbでは、Group BとB'の降雪において良好な直線相関を示した。またGroup CはBおよびB'とは異なる傾きを持つ直線相関を示した。これらの試料ではCdとPbは同じ発生源かつ長距離輸送由来であると考えられ、石炭燃焼由来の寄与が示唆された。Group Eは東アジアを通過しない経路であり、長距離輸送由来の人為起源物質の寄与が少なく、国内の寄与のみがあると考えられる。Group Eの降雪はすべての元素濃度が他の試料よりも低く、国内からの近距離輸送の寄与も小さ

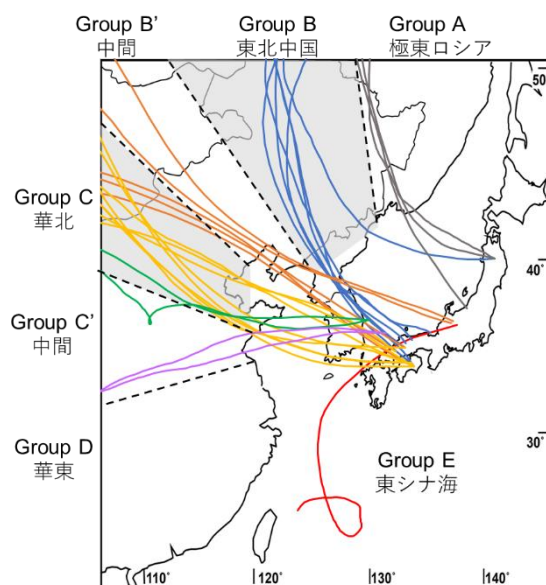


Fig. 1 降雪試料の後方流跡線

い清浄な降雪であった。

V と Pb では 2016~2018 年の試料で見られた直線相関が 2019 年以降の試料でも同様に見られることが分かった(Fig. 2)。またそれらの相関関係は後方流跡線のルートによって異なる傾きを持つ直線を示すことが分かった。Group B と B'はすべて遠隔山岳の試料で相対的に小さい傾きを示した。(line 1 と 2) Group C と C'は遠隔山岳の試料は相対的に大きな傾きを持つ良好な直線相関を示した。(line 3 と 4)一方、都市近傍の試料では遠隔山岳の試料と比較して V が高濃度を示した。当該 V 濃度は試料採取地点近隣の新居浜市で報告されている V 濃度に近い値であり、都市近傍では V は長距離輸送由来と近距離輸送由来の混合であることが示された。

降雨については遠隔山岳において Cd と Pb の間にゆるやかな相関関係が観測された。一方で V、Ni については明瞭な相関は確認されなかった。V と Pb で相関関係は見られず石炭燃焼由来の V の寄与は不明であった。

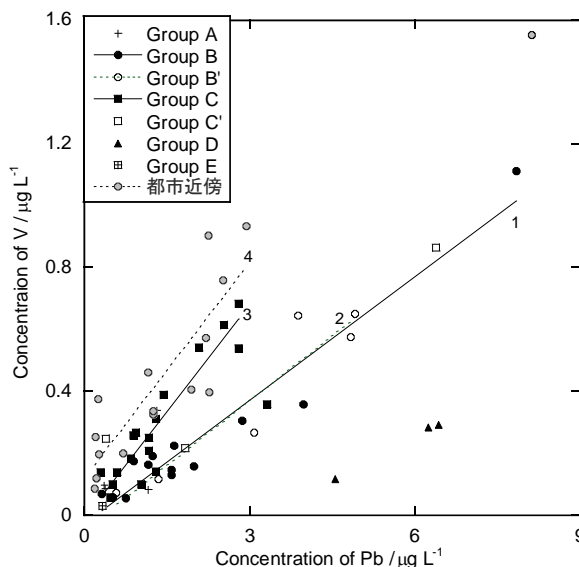


Fig. 2 降雪中のPbとV

(2)同一降雪・降雨イベント試料に対する相対元素濃度を用いた近距離輸送の寄与識別

石炭燃焼由来(長距離輸送)と石油燃焼由来(近距離輸送)の識別を定量化する手法として、同一降雪イベントにおける相対元素濃度を提案した。同じ降雪雲によってもたらされた降雪は、遠方での空気塊の移動経路が同じであるため、長距離輸送の寄与が採取地点間で等しい。国内流入後は地点ごとの地理条件に応じて近距離輸送の寄与に差が生じる。2021年2月17日の降雪は広島県庄原、愛媛県翠波峰、高知県梶ヶ森で採取した。最も風上側の庄原の降雪中元素濃度で他2地点の濃度を規格化した値を示す(Fig. 3)。梶ヶ森の相対元素濃度はフラットで1に近い値を示した。これは庄原と比較して類似した組成のエアロゾルを含むことを意味し、庄原から梶ヶ森までの移動で近距離輸送の寄与が無かったことを示唆する。一方翠波峰はVとPbは1に近いがNiとCdは相対的に大きい値を示した。これは近距離輸送の寄与によってNiとCdが負荷されたことを示唆する。Pbの近距離輸送の寄与率を0と仮定した場合、V、Ni、Cdの近距離輸送の寄与率はそれぞれ11、76、65%となった。

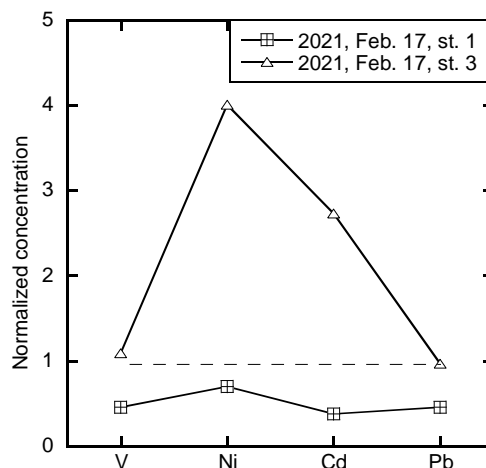


Fig. 3 相対元素濃度

一方、降雨では同一イベントで採取した地点が四国周辺のみであったため、風上側かつ人為由来の寄与の小さい遠隔地の試料を採取できなかったため、降雪のように近距離の寄与率算出することではできなかった。しかし都市近傍の降雨ではCuとCdが遠隔山岳の試料よりも相対的に高くなる降雨イベントが観測され、近距離輸送の寄与があることは判断できることが示された。

(3)Pb 同位体比による発生源識別

降雪、降雨試料について Pb 同位体比を決定した。また参照試料として中国・四国地方の石炭火力発電所から提供された石炭飛灰の Pb 同位体比も決定した。中国および国内の都市大気や各国の石炭の文献値比較を行い、遠隔山岳地域で採取した降雪・降雨は中国の都市大気と近い値を示し、降雪、降雨中の Pb が遠距離輸送由来であることが示された。

都市近傍の降雨試料では遠隔山岳地域の試料に比べて Pb 濃度が高く、同一降雨イベントで Pb の相対元素濃度も高いことから、近距離輸送の寄与が示された。日本国内での Pb エアロゾルの発生源候補として石炭火力発電所からの飛灰とごみ焼却場からの飛灰を想定し、前者の Pb 同位体比を決定した(Fig. 4)。

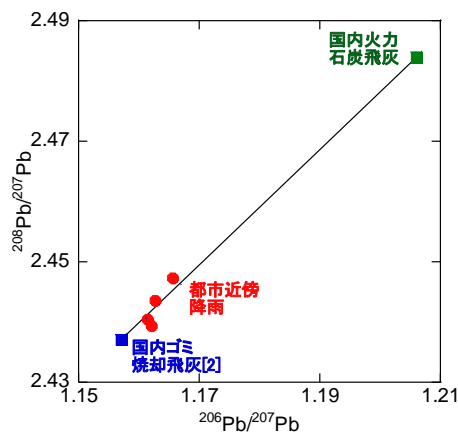


Fig. 4 都市近傍降雨のPb同位体比

後者については文献値[2]を用いて指紋法によって混合比を空いているアプローチを用いて都市近傍の降雨中の Pb の寄与率を求めた。石炭飛灰の寄与率は最大で 21.5%、ごみ焼却飛灰は最大で 91.2%であった。

(4)まとめ

石炭燃焼由来の V は遠隔山岳の降雪中で観測され、都市近傍では国内からの石油燃焼由来の V の寄与が観測された。本研究の結果は遠隔地において V は従来の石油燃焼由来のだけでなく石炭燃焼由来も含むことがあるため、指標元素の取り扱いに注意が必要であることを示された。季節ごとの石炭燃焼由来 V については、夏季降雨で明瞭な寄与が観察されなかったことから、東アジアからのエアロゾル輸送量が多くなる冬季に特有の現象である可能性が考えられる。

同一降水イベントに対する相対元素濃度を用いた近距離輸送の寄与を識別する手法は、定量的に寄与率を求める事ができ人為エアロゾルの発生源解析に有用である。特に風上側の遠隔地で試料を採取することが重要である。風上側の採取地点が確保できない場合でも、複数地点の総体元素濃度の比較によって近距離輸送の寄与の有無を判定はできるため、定性的な発生源識別は可能である。Pb 同位体比と併せて発生源の情報を解析することで降水中的人為起源エアロゾルの各発生源からの寄与率をできる有用な解析方法であることが本研究の結果から示された。

引用文献

[1] J. Zeng, Y. Tohjima, Y. Fujinuma, H. Mukai, M. Katsumoto, 2003, *Atmos. Environ.*, **37**, 1911-1919

[2] M. Sakata, K. Marumoto, M. narukawa, K. Asakura, 2006, *Atmos. Environ.*, **40**, 521-531.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yamamoto Yuhei, Oka Kentaro, Tokoro Shunichi, Nishii Naomichi, Kikuchi Yoichi, Nishimoto Jun, Imai Shoji	4. 巻 39
2. 論文標題 Investigation of the concentration ratios of anthropogenic metal elements in fresh snow at mountain area as a tracer for the discrimination between short- and long-range transport contributions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 679 ~ 687
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s44211-022-00261-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 西井 直道, 山本 祐平, 菊地 洋一, 今井 昭二
2. 発表標題 降雪及び樹氷の融解水中の溶存態と懸濁態の微量元素
3. 学会等名 日本分析化学年会第71回
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 所 俊一, 山本 祐平, 中田 亮一, 村瀬 遼亮, 田中 稜真, 今井 昭二
2. 発表標題 ノピアスキレートPA-1固相抽出-二重収束型多重検知ICP-MS法 を用いた四国・中国地方において同時採取した夏季降雨中の鉛同位体比による発生源の識別
3. 学会等名 第82回分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西井 直道, 山本 祐平, 豊澤 大夢, 岡 健太郎, 所 俊一, 西本 潤, 菊地 洋一, 今井 昭二
2. 発表標題 2020年度冬期に四国山岳, 瀬戸内沿岸, 広島県北部, 岩手県山岳で 採取した降雪, 降雨及び樹氷中の非水溶性物質の酸分解 ICP-MS 及びGFAAS法による無機微量元素の研究
3. 学会等名 第82回分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本祐平
2. 発表標題 山岳地域における湿性沈着中の鉛同位体比測定に基づく大気中鉛の発生源解析
3. 学会等名 2021年日本化学会中国四国支部大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本祐平、村瀬遼亮、中田亮一、永石一弥、今井昭二
2. 発表標題 遠隔山岳地域における湿性沈着中の鉛同位体比測定に基づく大気中鉛の発生源解析
3. 学会等名 日本分析化学会第70年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本祐平、村瀬遼亮、岡健太郎、今井昭二
2. 発表標題 四国山岳地域で採取した降雨中に含まれるNiおよびV
3. 学会等名 第69回分析化学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村瀬遼亮、田中遼真、中田亮一、永石一弥、山本祐平、今井昭二
2. 発表標題 四国の山岳地域で同日採取した雪および樹水中の高分解能MC-ICP-MSを用いた鉛同位体比
3. 学会等名 第80回分析化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本 祐平、檜垣 敦哉、今井 昭二
2. 発表標題 四国の山岳地域における冬季湿性沈着試料中の非水溶性CdおよびPb
3. 学会等名 第80回分析化学討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------