

学 位 論 文 題 名

Anthropogenic Pb in marine sinking particles studied
by stable isotope of Pb and biomarker

(鉛同位体とバイオマーカーを用いた西部北太平洋における
海洋沈降粒子中の人為起源鉛に関する研究)

学位論文内容の要旨

1920年代に有鉛ガソリンが登場し、世界的な鉛汚染に繋がってしまった歴史がある。しかし、健康被害への関心の高まりから先進国では1980年代に有鉛ガソリンは廃止され、中国でも90年代後半に有鉛ガソリンは廃止されることとなった。以降、大気中の鉛濃度は減少し、問題は解決したかに見えた。しかし、近年、新興国における経済活動の拡大に伴い石炭消費量が増加しつつあり、石炭燃焼に起源をもつとされる大気汚染が各地で報告されるようになってきた。特に中国では深刻な健康被害も報告されるまでになっている。石炭にはPAH、イオウ酸化物、重金属などの多くの化学物質が含まれていて、燃焼されることにより大気に放出される。中国産の石炭の鉛濃度はアメリカ産のおよそ1000倍もあり、急激な石炭消費の増加は再び世界的な鉛汚染に繋がる可能性がある。この鉛の究極的な除去源は海洋である。よって、近海洋で石炭起源の鉛の存在を調べ、どのように深海に輸送されるかを調べることは、社会科学的にも地球科学的にも重要であると考えます。

本研究では、西部北太平洋亜寒帯域のSt. KNOT (44° N, 155° E)に2005～2007年の間、770 mと5100 mの二層にセジメントトラップを設置して沈降粒子を捕集した。セジメントトラップは海洋での時系列観測を可能にする唯一の方法である。サンプルには自然起源と人為起源鉛が含まれているが、自然起源鉛はクォーツの結晶格子に閉じ込められているために、海水でも溶出しないことが知られている。また人為起源鉛は大気から沈着した鉛が海洋で溶解し、再粒子化したものなので、酸で抽出できることが報告されている。よって、サンプルから人為起源鉛を抽出するために、1 mol/LのHNO₃で化学抽出を行い、浸出液(Leachate)と残渣(Residue)フラクションに分けた。人為起源鉛は浸出液フラクションに含まれるので、浸出液の鉛同位体比を測定した。付加情報として、浸出液と残渣の微量金属も測定した。沈降粒子中の鉛同位体比を測定するために、四重極CP-MSを用いた。本来、四重極CP-MSは同位体分析には不向きであるが、導入するエアロゾルを小さくし、強固なプラズマを発生させることにより、起源を推定するのに十分な精度が得られた(RSD=0.1～0.3)。また、タリウムを用いてICP-MSに内在する不感時間と質量分別効果を補正した。測定結果は、標準物質と誤差内で非常によく一致した。この分析方法を用いて、沈降粒子の鉛同位体を測定したところ、770 m

の鉛同位体比は $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.860 \pm 0.001$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.116 \pm 0.002$ (平均 $\pm$ 95% 信頼限界)であり、近年の石炭燃焼に起源を持つ中国都市エアロゾルの鉛同位体比に近かった。また、マスバランス式に基づくと、770 mでの沈降粒子の鉛は約90%が人為起源であり、5100 mでは約78%が人為起源であった。さらに、鉛同位体比とPb濃度で規格化したMn濃度の間に相関があり、鉛直的に増加するMn酸化物に海水起源の鉛が吸着され、その鉛が下層の沈降粒子に寄与したものと考えられる。このことは、Mn酸化物が海洋の鉛のキャリアとして、深層への輸送に重要な役割を持つことが示唆された。しかし、下層で劇的に増加するMnの起源については、再懸濁、バクテリア酸化、水平移流などが考えられるが、詳細な起源についてはわからなかった。また、鉛同位体比の季節変化は有意ではないが、夏から秋に高く、冬に低くなる傾向が見られた。この変化について調べるために、いくつかの沈降粒子中のバイオマーカー(アルケン)を測定し比較を行った。その結果、アルケン古水温計は表層の沈降粒子中の鉛同位体比と似た変動を示した。これは鉛と円石藻が同じ物理プロセスによって支配されている可能性を示唆する。つまり、鉛は、夏場の浅い混合層の時には、海洋表層で鉛が蓄積し人為起源のシグナルが強くなり、冬になり混合層が深くなると、徐々に希釈を受け、人為起源のシグナルが弱くなるためだと考えられる。対して、円石藻のアルケンも海洋表層の成層が強化する間、アルケン古水温計が上昇しつづけ、冬になり混合層が深くなると、徐々に水温を下げるが、ブルーム時の粒子が比較的表層に残っていると考えられる。海洋における鉛同位体比を考察する上で、混合層深度の物理プロセスも大きな攪乱要因であることが示された。

学位論文審査の要旨

主査	教授	南川雅男
副査	教授	乗木新一郎
副査	教授	田中俊逸
副査	准教授	豊田和弘

学位論文題名

Anthropogenic Pb in marine sinking particles studied by stable isotope of Pb and biomarker

(鉛同位体とバイオマーカーを用いた西部北太平洋における
海洋沈降粒子中の人為起源鉛に関する研究)

近年、発展途上国の経済活動の拡大に伴い、石炭燃焼によって放出される重金属による大気汚染が報告されるようになってきた。しかし、この石炭起源の重金属汚染は海洋では未だに確認されていない。本研究は、鉛をトレーサーとして用いて、海洋で見出される鉛が石炭起源であるかどうかを調べ、その鉛どのように海洋深層に輸送されるのかを明らかにする目的で研究された。試料として分析した沈降粒子は、西部北太平洋亜寒帯域のSt. KNOT (44° N, 155° E)に2005～2007年の間、770 mと5100 mの二層にセジメントトラップを設置して捕集された。セジメントトラップは海洋沈降粒子を連続的に捕集し、時系列観測を可能にする唯一の方法である。全粒子束(TMF)は、初夏に高く、70%が生物起源Opalで構成されていた。サンプルには岩石起源鉛(自然起源)と人為起源鉛の二種類が含まれているため、人為起源鉛を抽出するために、1 mol/LのHNO₃、室温、24時間の条件で化学抽出を行い、浸出液(Leachate)と残渣(Residue)フラクションに分けた。LeachateとResidueの両フラクションの微量金属(Pb, Mn, La, Th, Sc, Yb)の濃度を測定し、Leachableの鉛同位体比を四重極ICP-MSを用いて測定した。PbやMnはLeachateフラクションに多く含まれているが、ScやTh等の陸起源金属はResidueに多く含まれていることを明らかにした。また、Mnは下層でおよそ10倍フラックスが増加していた。La, Yb, Th, Scを用いて、沈降粒子中の陸起源粒子の起源を見積もったところ、60%がアジア古土壌起源で、残りが千島―カムチャッカ火山性物質の二成分から構成されることがわかった。さらに、Pbの濃縮係数(EF)を見積もられた陸起源粒子の値をReference値として、計算したところ上層ではおよそ10～15程度であり、沈降粒子中の鉛は人為起源であることを示唆した。本研究では、さらに鉛の起源を調べるために、四重極ICP-MSを使って鉛同位体比を測定した。四重極ICP-MSは同位体分析には不向きであるが、同軸型のマイクロフローネブライザを用いて、自己吸引モードで溶液を導入しペリスティックポンプの周期的なノイズを除去し、同時に導入される

エアロゾルの粒径を小さくし、強固なプラズマを発生させた。また、分析の最適条件を決定してやることで鉛の起源を推定するのに十分な精度が得た(RSD=0.1~0.3)。さらに、四重極CP-MSに内在する不感時間(Dead time)と質量分別効果(Mass bias)をTl標準物質(NIST998)を用いて補正した。鉛同位体標準物質の測定結果は、誤差内で非常によく一致し、精度と確度が保障された。この分析方法を用いて、沈降粒子の鉛同位体を測定したところ、770 mのLeachateの鉛同位体は $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.860 \pm 0.001$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.116 \pm 0.002$ (平均 $\pm$ 95% 信頼限界)であり、近年の石炭燃焼に起源を持つ中国都市エアロゾルの鉛同位体比に近かった。また、5100 mでは $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.857 \pm 0.001$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.107 \pm 0.002$ であり、上下層で鉛同位体比に有意な差があることを明らかにした。鉛同位体比に基づいたマスバランス式から、770 mでの沈降粒子の鉛は約90%が人為起源であり、5100 mでは約78%が人為起源であることを推定した。上下層の鉛同位体比の差異の原因を調べるため、測定した各微量金属と鉛同位体比を比較研究したところ、鉛同位体比とPb濃度で規格化したMn濃度の間に相関があり、Mn酸化物が鉛同位体比に一部影響を与えていることを示唆した。これは、海水中でMn酸化物は表面に溶存の鉛を吸着し除去する働きを持っている為、鉛を吸着したMn酸化物が下層の沈降粒子に寄与したものと結論した。この結果は、Mn酸化物が海洋の鉛のキャリアとして、深層への輸送に対して重要な役割を持つことを示唆する。また、沈降粒子中の鉛同位体比($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)は夏~秋により高く、春先に低かった。この鉛同位体比の季節変化を調べるために、海洋表層水温のプロキシになるアルケノン进行测试し、沈降粒子中の各測定したデータと比較研究を行った。その結果、PbとMnのEFはアルケノン水温と正の相関を持ち、Opalと逆相関を持つことを明らかにした。これらは、海洋表層の成層がより発達し、生物生産の低い時期には、大気由来の可溶性金属であるPbとMnが海洋表層に蓄積され、粒子化したものが沈降粒子に反映されるため、EFが高くなるためであると考えられた。そのため、同時期には鉛同位体比も、より人為起源な値になったと結論付けた。将来的に、これらのデータは人為起源鉛の大気海洋間の循環像をより明らかにするためにモデルに組み込むことが期待される。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士(環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。