

秋田八幡平における大気粒子状物質中の重金属元素の起源と輸送経路

菊地良栄¹、佐々木祐子¹、大場麻美¹、佐藤綾子¹、高田 信¹、
藤原一彦¹、紀本岳志²、尾関 徹³、世良耕一郎⁴、小川信明¹

¹秋田大学工学資源学部
018-8502 秋田市手形学園町 1-1

²紀本電子工業株式会社
543-0024 大阪府天王寺区舟橋町 3-1

³兵庫教育大学
673-1494 兵庫県加東郡社町

⁴岩手医科大学サイクロトロンセンター
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

1 はじめに

大気粒子状物質(PM)は人為的発生源(自動車の排気、バイオマスや化石燃料燃焼等)、自然発生源(土壌粒子、海しぶき)から生ずる。^[1,2] PMの微細粒子は人の健康(例えば、呼吸器疾患)^[3]や気候変動と地球温暖化^[4]に影響を与えることから、排出量の削減が求められている。それを受けて、PM_{2.5}に関する環境基準が2009年9月9日に環境省から通知された。

アジアは黄砂だけではなく、人為的発生源のエアロゾルについても主な供給源のひとつである。特に、北東アジアは高い人口密度とエネルギー消費の増加のため、多量の汚染物質(例えば、SO₂とNO_x)を放出している。多くの研究者が、北東アジアの地域で微細粒子($d < 2.5 \mu\text{m}$ 、PM_{2.5})と粗大粒子($10 \mu\text{m} > d > 2.5 \mu\text{m}$ 、PM_{10-2.5})エアロゾルの排出源の寄与を調査した。^[5-8] それらの研究が、都市部のPM_{2.5}とPM₁₀(微細粒子+粗大粒子)の平均濃度が郊外や田舎よりも高く、PM_{2.5}中の主な成分は二次粒子である硫酸塩や硝酸塩そしてアンモニウム塩であり、PM₁₀中の主な成分は土壌粒子と海塩であることを示唆している。

日本においても長距離輸送の影響に関する多くの研究がなされてきた。^[9-12] 例えば、Kikuchiらは、空気塊が中国北東部から輸送される場合に、霧が不溶性成分として黄砂を含むことを報告した。さらに、Kikuchiらは、PMと霧の間でCl-lossの度合いが異なり、それは、霧が塩化水素を取り込んだためであ

ることを明らかにした。^[13] また、幾つかの論文において Enrichment Factor 解析、特有の元素間の比率そして後方流跡線解析を用いて PM の発生源を明らかにした。^[14,15] Fang らは、10 以下の EF 値を持つ元素は土壌起源そして 10 以上の EF 値を持つ元素は人為的発生源であると報告した。^[15] さらに、Arditsoglou と Samara は、As, Pb そして Se の発生源に関しては、特有の元素比を用いることが有効であると報告した。^[16]

本報告における目的は、人の健康に影響を与える As, Pb そして Se の発生源を Enrichment Factor 解析、特有の元素間の比率そして後方流跡線解析を用いて明らかにすることである。

2 測定方法

PM は秋田八幡平で 2004 年から 2006 年まで PM サンプラーを用いて採集した。採集した PM 中の種々の元素は仁科記念サイクロトロンセンターで PIXE 分析によって定量された。後方流跡線は 850hpa 面の高層天気図を用いて第二近似法で求めた。

3 結果と考察

3.1 ヒ素の発生源

人間はヒ素を慢性的に摂取すると、皮膚癌、肝臓障害、貧血等の障害を引き起こすと言われている。^[17] そのため、ヒ素の放出を止めるためにも発生源を特定することは重要である。ヒ素の発生源を特定するためにはヒ素とバナジウムの比を用いることが有効である。^[16] Fig.1 に PM 中にヒ素が含まれていたときの空気塊の輸送経路を示した。ヒ素を含む場合の空気塊は中国大陸と朝鮮半島から輸送されていた。石炭、重油、ガソリン燃焼由来のヒ素とバナジウムの比はそれぞれ、4.8、0.02、1.1 であることが知られている。^[16] しかしながら、PM 中にバナジウムを含むイベントは一回だけであった(2005年6月23-25日、Fig.1中の黒く太い実線)。そしてその比は 0.81 であった。したがって、ヒ素の発生源はガソリン燃焼に由来するものであり、また、八幡平では大きな工業地域がなく、交通量も少ないため、中国大陸や朝鮮半島から輸送されてきたものと考えられる。

3.2 鉛の発生源

鉛を慢性的に摂取すると、食欲不振、嘔吐、高血圧、胃痛等を引き起こすと言われている。^[18] 鉛の発生源を特定するためには、鉛と臭素の比を求めることが有効である。^[16] その比が 0.8 から 4.7 にあるときは人為起源であり、4.8 を超える場合は金属精錬起源である。^[16] Fig.2 に PM 中に鉛が含まれていたときの空気塊の輸送経路を示した。Fig.2 中の実線は人為起源の鉛を含み、点線は金属精錬起源の鉛を含んでいたときの空気塊の輸送経路を示している。この結果から、八幡平の PM 中に含ま

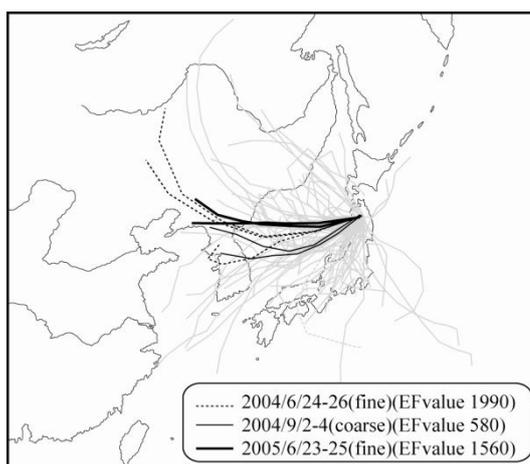


Figure 1 The back trajectories when As was collected.

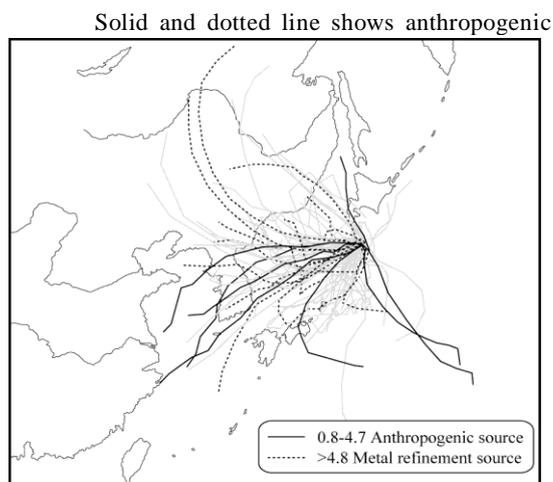


Figure 2 The back trajectories when Pb was collected.

れる鉛は両方の起源に由来することがわかる。また、日本上空を空気塊が輸送される場合は大規模な工業地域上空を通過していた。

3.3 セレンの発生源

ヒ素を一日に 2500 μg 以上摂取すると、悪心、脱毛、爪の変性等を引き起こすことが知られている。^[19] セレンの発生源を特定するためには、セレンと硫黄の比が有効である。セレン発生源はセレンと硫黄の比が 0.0014 から 0.0088 の範囲にあるときは石炭の燃焼か自動車の排気によるとされている。^[16] Fig.3 に PM 中にセレンを含む場合の空気塊の輸送経路を示した。黒の実線で示したセレンを含むイベントは主に中国大陸と朝鮮半島から空気塊が輸送されてきている。したがってセレンは主に中国大陸や朝鮮半島での石炭の燃焼や自動車の排気に由来すると考えられる。

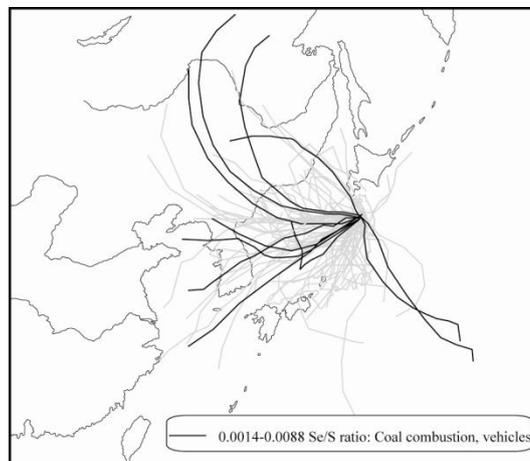


Figure 3 The back trajectories when Se was collected.

4 結論

各元素間の比率を求め、その比率と空気塊の輸送経路から、有害金属の発生源を特定することができた。

参考文献

- [1] Cohen, D.D., "Characterisation of atmospheric fine particles using IBA techniques," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 14, pp.136-138, (1998).
- [2] Cohen, D.D., Graham, M.B. and Kondepudi, R., "Elemental analysis by PIXE and other IBA techniques and their application to source fingerprinting of atmospheric fine particle pollution," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 109, p.218-226 (1996).
- [3] Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G. and Speizer, F.E., "An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities," *New England Journal of Medicine* 329, pp.1753-1759 (1993).
- [4] IPCC, 2001. The Third Assessment Report of Working Group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change: Technical Summary, Lead Authors, Albritton, D. L. (USA), Meira Filho, L.G., (Brazil), Shanghai, 17-20 January (2001).
- [5] Han, J.S., Ghim, Y.S., Moon, K.J., Ahn, J.Y., Kim, J.E., Ryu, S.Y., Kim, Y.J., Kong, B.J. and Lee, S.J., "Concentration variations of trace elements in Gosan, Jeju during the polluted period in November 2001 and the yellow sand period in spring 2002," *Journal of Korean Society for Atmos. Environ.* 20, pp.143-151, (2004).
- [6] Hu, M., He, L-Y., Zhang, Y-H., Wang, M., Kim y. P., and Moon, K.C., "Seasonal variation of ionic in fine particles at Qingdao, China," *Atmos. Environ.* 36, pp.5853-5859 (2002).
- [7] Fang, G-C., Chang, Y-S., Wu, Y-S., Wang, N-P., Wang, V., Fu, P. P-C., Yang, D-G and Chen, S-C., "Comparison of particulate mass, chemical species for urban, suburban and rural areas in central Taiwan, Taichung," *Chemosphere* 41, pp.1349-1359 (2000).
- [8] Ho, K. F., Lee, S. C., Chan, C. K., Yu, J.C., Chow, J. C and Yao, X. H., "Characterization of chemical species in PM2.5 and PM10 aerosols in Hong Kong," *Atmos. Environ.* 37, pp.31-39 (2003).

- [9] Kikuchi, R., Adzuhata, T., Okamura, T., Ozeki, T., Kajikawa, M and Ogawa, N., “A pollution of fog by ionic components and insoluble substances at Akita Hachimantai mountain range.” *Int. Soc. Mater. Eng. Resour.*, 9, pp.28-31, (2001).
- [10] Kikuchi, R., Inotsume, J., Yoshimura, K., Ogawa, N., Sera, K. and Ozeki, T., “Transport course of insoluble substances of fog water in Akita Prefecture in Northern Japan,” *Int. J. PIXE*, 23, pp.81-87, (2003).
- [11] Saitoh, K., Sera, K. and Shirai, T., “Characterization of atmospheric aerosol particles in a mountainous region in northern Japan,” *Atmospheric Research*, 89, pp.324-329, (2008).
- [12] Yamada, E., Funoki, S., Abe, Y., Umemura, S., Yamaguchi, D. and Fuse, Y., “Size Distribution and Characteristics of Chemical Components in Ambient Particulate Matter,” *Anal. Sci.*, 21, pp.89-94, (2005).
- [13] Kikuchi, R., Takada, M., Hifumi, K., Yoshimura, K., Ozeki, T., Kimoto, T., Kajikawa, M and Ogawa, N., “The degree of Cl-loss for the particulate matter (PM) and fog water sampled at the same air mass at the Hachimantai mountain range in northern Japan,” *Atmospheric Research*, 94, pp. 501-509, (2009).
- [14] Kim, K. H., Choi, G. H., Kang, C. H., Lee, J. H., Kim, J. Y., Youn, Y. H. and Lee, S. R., “The chemical composition of fine and coarse particles in relation with the Asian Dust events,” *Atmospheric Environment*, 37, pp.753-765, (2003).
- [15] Fang, G.C., Wu, Y.S., Chen, J. C., Fu, P. P. C., Chang, C. N. and Chen, M. H., “Metallic elements study on fine and coarse particulates during daytime and nighttime periods at a traffic sampling site,” *Science of the Total Environment*, 345, pp.61-68 (2005).
- [16] Arditsoglou, A., C. Samara, “Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: a source identification and apportionment study”, *Chemosphere*, 59, 669-678 (2005).
- [17] M, Karim. “Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh”, *Water Research* 34, 304-310 (2000).
- [18] H, Hu. “Poorly Controlled Hypertension in a Painter with Chronic Lead Toxicity”, *Environ Health Perspective* 109, 95-99 (2001).
- [19] Wilber, CG, "Toxicology of selenium", *Clinical Toxicology* 17, 171-230 (1980).

Origin and transportation course of heavy metal elements in the particulate matter (PM) at the Hachimantai mountain range in northern Japan

Ryoei Kikuchi¹, Yuko Sasaki¹, Asami Oba¹, Ayako Sato¹, Makoto Takada¹, Kazuhiko Fujiwara¹, Takashi Kimoto², Toru Ozeki³, Koichiro Sera⁴ and Nobuaki Ogawa¹

¹Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University,
1-1, Tegata Gakuen-cho, Akita 020-8502, Japan

²Kimoto Electric Co. Ltd., 3-1, Funahashicho Tennojiku, Osaka 543-0024, Japan

³Hyogo University of Teacher Education, Yashiro-cho, Katou-gun, Hyogo 673-1494, Japan

⁴Cyclotron Research Center, Iwate Medical University, 348-58 Tomegamori, Takizawa 020-0173, Japan

Abstract

Particulate matter (PM) was collected at the Hachimantai mountain range in northern Japan. In the present study, the origin and transportation course of the heavy metal elements were discussed for PM_{fine} and PM_{coarse}, determined by using PIXE (Particle Induced X-ray Emission) and back trajectory analyses. The result shows that the PM_{fine} emitted mainly from artificial sources, compared with the PM_{coarse} from natural sources, since the Enrichment Factor (EF) value and S/K ratio of PM_{fine} was one order higher than that of PM_{coarse}. The origin of Pb in PM at Akita Hachimantai mountain range has both of the anthropogenic and the metal refining origins, using the analysis of Pb/Br. Furthermore, from result of back trajectory analysis when the air mass was transported over the Japanese Islands, the air mass was mainly passed over the large-scale industrial area in Japan. The origin of As and Se were mainly gasoline and coal combustion, and were transported from Chinese continent and/or Korea peninsula.