

大気粒子状物質 (PM) の発生源について

菊地良栄、吉村啓司、高田 真、菅原辰徳、紀本岳志¹⁾
尾関 徹²⁾、梶川正弘、世良耕一郎³⁾、小川信明

秋田大学工学資源学部
010-8502 秋田県秋田市手形学園町 1-1

¹⁾紀本電子工業株式会社
543-0024 大阪市天王寺区舟橋町 3-1

²⁾兵庫教育大学
673-1494 兵庫県加東郡社町下久米 942-1

³⁾岩手医科大学サイクロトロンセンター
020-0173 岩手郡滝沢村字留が森 348 - 58

1 緒言

近年大気粒子状物質の健康影響が懸念されている¹⁻²⁾がいまだにその挙動は明らかにされていない。我々の研究グループは、降水や霧水の汚染化・酸性化機構を検討してきたが、その中で秋田八幡平において採集した霧水中の不溶性成分について、1977年に盛岡に飛来した黄砂試料及び黄土試料とそれらの元素成分を比較検討してきた。その結果、黄砂と似た組成比をもつサンプル採集時の空気塊をたどると主に中国大陸及び朝鮮半島付近を通過して輸送されてきており、黄土と似た組成比をもつサンプルの場合の空気塊は主に朝鮮半島付近を通過して輸送されてきたことがわかってきている³⁻⁵⁾。しかしこの霧水中の不溶性成分とイオン成分との関係でまだ未解明な点が多いため、霧の汚染物質になるとされるPMを霧と同時に採集することで霧の汚染化機構におけるPMの挙動についてさらに検討を行ってきた。

これまでの我々の研究により、清浄と思われる国立公園内の秋田八幡平で採集したPMの元素成分の中で、AlとSiの発生源はPM fine(粒径が2.5 μ m以下の粒子)、PM coarse(粒径が2.5-10 μ mの粒子)ともに土壌であり、Kの発生源はPM fineではバイオマス燃焼、PM coarseでは土壌であることがわかった。しかし、採集したPMサンプル数が少ない等の理由によりこれらの元素成分の発生源を特定するには不十分であり、また発生源が特定されていない元素成分が多い。

そこで本研究では、秋田八幡平で採集したPMについて荷電粒子励起X線放射分析(PIXE)法を用いて多元素同時分析を行い、元素成分の発生源について検討した。

2 実験

大気粒子状物質(PM)の採集は、2004-2005年の6-9月に秋田八幡平高原ホテル(39°58'N、140°48'E、960m a.s.l.)で行った(Fig.1)。

PMはPMサンプラー(紀本電子工業(株)製、PM 2.5/10 DX)を用いて2.5 μ m以下の粒子(PM fine)と2.5-10 μ mの粒子(PM coarse)に分粒して採集した。

大気粒子状物質(PM)を採集した後のフィルターは岩手県滝沢村にある日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター(NMCC)にある荷電粒子励起X線放射(PIXE)分析装置を用いて元素分析を行った。



Fig.1 PM 採集地点 (960m a.s.l.)

3 結果と考察

3.1 PM fine と PM coarse の平均元素濃度と S/K 比による元素の起源

本研究ではPIXEで測定できた元素成分について、全粒子(= PM fine + PM coarse)において、その濃度が10ngm⁻³以上となる成分を高濃度成分(S, Si, K, Al, Ca, Na, Fe, Cl, Mg)、全粒子濃度が10ngm⁻³以下となる成分(Ti, Mn, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Se)を微量成分とした。

Fig.2 から、PM fineとPM coarseでは主要となる元素が異なっていることがわかり、粒径により組成が異なることが確認できた。すなわちPM fineではSがめだって高濃度であり、PIXE分析で測定された全元素濃度の約75%を占めていた。一方、高濃度成分側ではSとKを除く成分においてPM coarseのほうで濃度が高いが、微量成分側ではTiを除く成分においてPM fineのほうが濃度が高いことが分かる。ここで、PM fineでSが特に高濃度であったことに注目した。JarkkoらによってFineサイズの粒子においてSは主に化石燃料燃焼起源であり、Kは焼畑や野焼のような人工的の火災と自然の森林火災が主な起源であること、さらに、S/K比はバイオマス燃焼エアロゾル中の硫酸化合物(例えば(NH₄)HSO₄、(NH₄)₂SO₄など)の蓄積比の指標となる⁶⁾

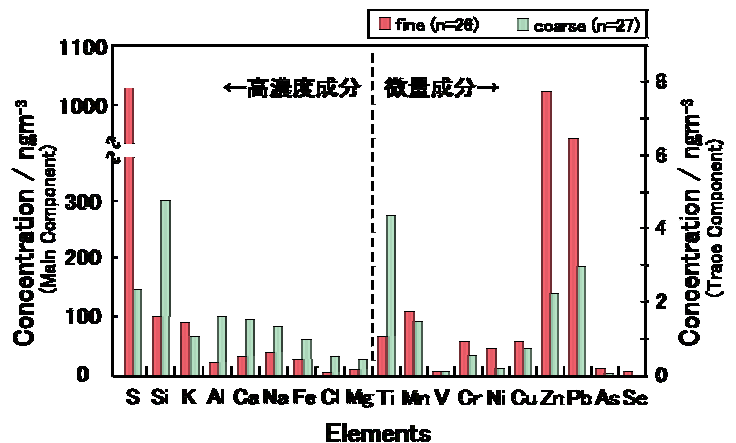


Fig.2 PM の平均元素濃度

ことが報告されている。そのS/K比の値の大きさからバイオマス燃焼の起源を特定することが可能である。バイオマス燃焼には先ほど述べたように化石燃料燃焼と、焼畑・野焼や森林火災があり、Emmaらによって

焼畑地域でのS/K比が 0.1 未満であることが報告されている⁷⁾。これらのことをふまえ、秋田八幡平で採集したPMについて、S/Kを用いてバイオマス燃焼の影響の大きさ・起源を検討した。

Fig.3 に秋田八幡平で採集した PM の S/K 比を、S/K 比が 0.1 未満となる焼畑(K-rich)の範囲と 0.1 以上となる化石燃料燃焼(S-rich)の範囲とともに示す。Fig.3 より、S/K 比は PM fine において全てのイベントで 0.1 を大きく上回る値を示しており、バイオマス燃焼の発生源として、焼畑・森林火災の影響よりも化石燃料燃焼による影響が大きいことがわかった。また、PM coarse でも全てのイベントで 0.1 を上回る値を示すことから、化石燃料燃焼の影響が大きいといえる。しかし、PM fine よりも値が小さいことから、PM coarse には化石燃料燃焼以外の起源があることが考えられる。

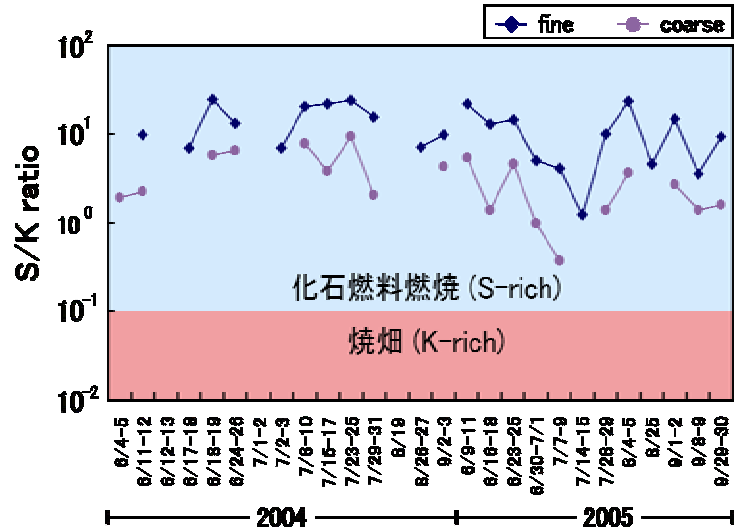


Fig.3 PM fine と PM coarse の S/K 比

3.2 濃縮係数(EF 値)と PM 中の元素の起源

S以外の元素成分について起源を評価するため、Thomasら多くの研究者が用いている方法として濃縮係数(EF値 = Enrichment Factor)がある⁸⁻¹⁴⁾。EF値は次式で定義される。

$$EF = \frac{([E] / [R])_{\text{sample}}}{([E] / [R])_{\text{crust}}} \dots (1)$$

E: element
R: reference element in crust (Al, Fe, Si, Mg, Ca など)

この計算式において分子は採集したPM中の評価したい元素Eと地殻を主な起源とする参照元素Rの濃度の比を、分母は地殻存在度とよばれる地殻中の元素Eと参照元素Rの濃度関係を示す。参照元素Rとして用いられる元素はAl、Fe、Si、Mg、Caなど数元素のうちから選ばれる¹⁰⁻¹⁴⁾。通常(1)式により得られたEF値が、地殻サンプルによる変動を考慮に入ると 10 以下となるものは地殻を主とする自然発生源の元素であり、10 以上となるものは人為発生源の元素であると評価される¹⁰⁻¹⁴⁾。EF値は一般に空気中に浮遊する全微粒子について評価される¹⁰⁾ため、本研究では全粒子をPM10(= PM fine + PM coarse)として評価した。Fig.4 に、(1)式より得られたPM2.5(= PM fine)とPM10(= PM fine + PM coarse)のEF値を示す。

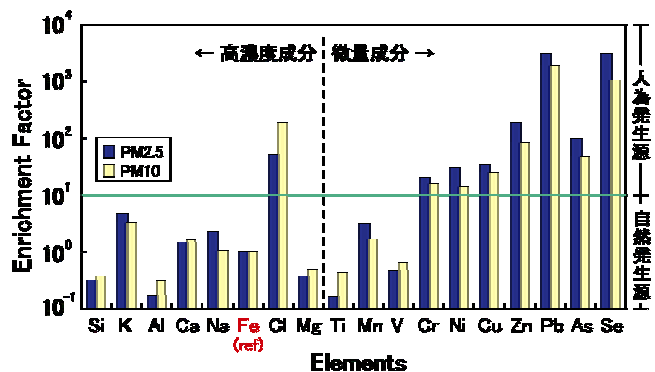


Fig.4 PM2.5 と PM10 の EF 値

本研究では、参照元素に全イベントで検出できた高濃度成分であるFeを用いた。Fig.4 より、ほとんどの元素でPM2.5のほうで高いEF値を示していたことから、粒径の小さい粒子のほうが人為的な影響が大きいことが確認できる。PM10濃度が 10ngm^{-3} 以下である微量成分側では、Ti、Mn、Vを除くほとんどの成分でEF値 >10 となり、これらの元素(Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Se)では、人為的な影響が大きいといえる。従って、清浄と思われる八幡平で採集されたPMでも、微量成分においては人為的な影響が大きいことがわかった。

3.3 微量成分の主な発生源

Table.1 人為成分の主な発生源^{8-10,15)}

元素	発生源
Pb	自動車の排気ガス、金属精錬、石炭燃料の焼却
Se	石炭燃焼、自動車の排気ガス
Zn	自動車の排気ガス、非鉄精錬
As	石炭燃焼、自動車の排気ガス、非鉄精錬
Cu	燃料燃焼、自動車の排気ガス、金属精錬
Cr	石炭燃焼、汚水・汚泥の焼却
Ni	石炭燃焼、金属精錬

微量成分についてさらに詳細にその起源を検討した。Fig.4で示した、PM10濃度が 10ngm^{-3} 以下となる微量成分側で、主に人為発生源と考えられた元素の一般に知られている発生源を、PM10のEF値が高い順にTable.1に示す。Table.1から、全体として石油や石炭といった化石燃料の燃焼によりこれらの元素が発生していることがわかる。このことから、微量成分の人為発生源としては主に化石燃料燃焼や金属精錬が考えられる。

3.4 空気塊の輸送経路

ここまでの議論で、SはPMに多く含まれ、S/K比から特にPM fineにおいて化石燃料燃焼の影響が大きいことがわかり、またEF値からは全粒子(PM fine + PM coarse)としても化石燃料燃焼の影響があることがわかった。そこでS/K比とEF値の両方で、それぞれ化石燃料燃焼の影響が特に強いと考えられるイベントの空気塊の輸送経路(72h後退流跡線解析)を検討した。

Fig.5 a)にはPM2.5(=PM fine)においてS/K比 >10 となるイベントの空気塊の輸送経路を、Fig.5 b)にはPM10においてEF値 >100 となるイベントの空気塊の輸送経路を示す。必ずこの二つの条件が満たされるわけではないが、各イベントでこの二つの条件が満たされる場合、つまりS/K比 >10 となり、かつEF値 >100 となるイベント(太い破線で示す)が多い。これを見ると化石燃料燃焼の影響が大きいと考えられるイベントでは、空気塊が中国大陸や朝鮮半島方面から輸送されていたことがわかる。従って、化石燃料燃焼は、秋田八幡平近郊も多少考えられるが主に中国大陸や朝鮮半島で発生したものが八幡平の清浄と思われる大気にも含まれるものと考えられる。

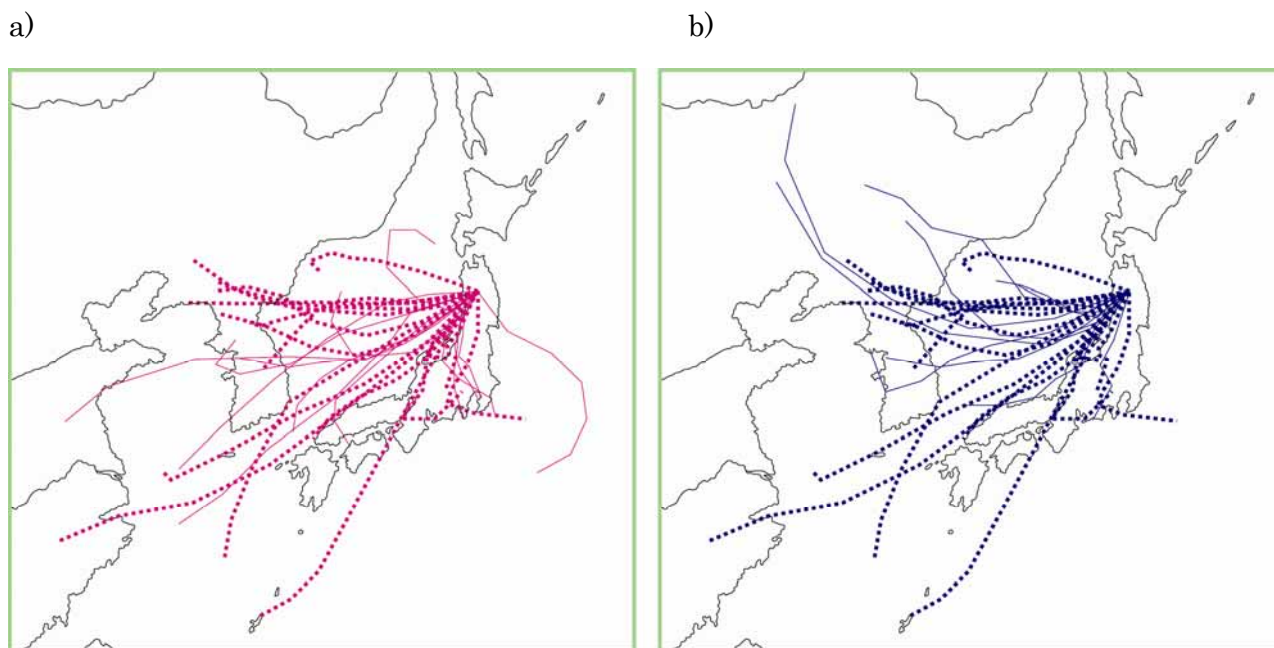


Fig.5 空気塊の輸送経路 (72h 後退流跡線解析)

a) S/K 比 > 10 となるイベント

b) EF 値 > 100 となるイベント

4 結論

1. PM 中には S が高濃度に存在し、S/K 比の解析から、この S は PM fine ではバイオマス燃焼としての化石燃料燃焼による影響が大きいことが確認できた。
2. EF 値から、化石燃料燃焼の影響が高濃度成分 (S, Si, K, Al, Ca, Na, Fe, Cl, Mg) では小さいが、微量成分 (Ti, Mn, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Se) では大きいことが確認できた。
3. 化石燃料燃焼の発生源は、流跡線解析により中国大陸や朝鮮半島によるものと考えられた。

参考文献

- 1) 新田裕史, 「SPM, PM2.5, PM10, ..., さまざまな粒子状物質」, 国立環境研究所ニュース 20 巻 5 号 pp.8-9 (2001) <http://www.nies.go.jp/kanko/news/20/20-5.pdf>
- 2) 新田裕史, 「米国における大気中微小粒子・ナノ粒子の健康影響に関する研究戦略—我が国との比較」
- 3) Kikuchi, R., Inotsume, J., Yoshimura, K., Ogawa, N., Sera, K. and Ozeki, T, *INT. J. PIXE*, **23**, pp.81-87 (2003)
- 4) 菊地良栄, 預幡哲也, 岡村朋子, 岩田吉弘, 尾関徹, 世良耕一郎, 梶川正弘, 小川信明, *天気*, **49**, pp.457-464 (2002)
- 5) Ryohei Kikuchi, Tetsuya Adzuhata, Tomoko Okamura, Toru Ozeki, Masahiro Kajikawa and Nobuaki Ogawa, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, **9**, pp.28-31 (2001)
- 6) Jarkko V. Niemi, Heikki Tervahattu, Hanna Vehkamäki, Markku Kulmala, Tarja Koskentalo, Markus Sillanpää, Minna Rantamäki, *Atmospheric Environment*, **38**, pp.5003-5012 (2004)

- 7) Emma Hedberg, Adam Kristensson, Michael Ohlsson, Christer Johansson, Per-Åke Johansson, Erik Swietlicki, Vaclav Vesely, Ulla Wideqvist, Roger Westerholm, *Atmos. Environ.*, **36**, pp.4823-4837 (2002)
- 8) Thomas Götschi, Marianne E. Hazenkamp-von Arx, Joachim Heinrich, Roberto Bono, Peter Burney, Bertil Forsberg, Deborah Jarvis, Jose Maldonado, Dan Norbäck, Willem B. Stern, Jordi Sunyer, Kjell Torén, Giuseppe Verlatto, Simona Villani, Nino Künzli, *Atmos. Environ.*, **39**, pp.5947-5958 (2005)
- 9) J.S. Han, K.J. Moon, S.Y. Ryu, Y.J. Kim and Kevin D. Perry, *Atmos. Environ.*, **39**, pp.3113-3125 (2005)
- 10) Xinhua Wang, Xinhui Bi, Guoying Sheng, Jiamo Fu, *Sci. Tot. Environ.*, Available online 28.Sep.2005
- 11) Ki-Hyun Kim, Gyoo-Hoon Choi, Chang-Hee Kang, Jin-Hong Lee, J. Y. Kim, Y. H. Youn, S. R. Lee, *Atmos. Environ.*, **37** pp.753-765 (2003)
- 12) Ki-Hyun Kima, Jin-Hong Lee, Mi-Suk Jang, *Environ. Pollut.*, **118**,pp.41-51(2001)
- 13) Guor-Cheng Fang, Yuh-Shen Wu, Jyh-Cherng Chen, Peter Pi-Cheng Fu, Cheng-Nan Chang, Ming-Hsiang Chen, *Sci. Tot. Environ.*, **345**, pp.61-68 (2005)
- 14) Wen-hua Liu, Jing-zhu Zhao, Zhi-yun Ouyang, Leif Soöderlund, Guo-hua Liu, *Environ. Int.*, **31**, pp.805-812 (2005)
- 15) Figen Var, Yasushi Narita, Shigeru Tanaka, *Atmos. Environ.*, **34**, pp.2755-2770 (2000)

Evaluation of emission source for particulate matter (PM) in air at Hachimantai

R. Kikuchi, K. Yoshimura, M. Takada, T. Sugawara, T. Kimoto¹⁾
T. Ozeki²⁾, M. Kajikawa, K. Sera³⁾ and N. Ogawa

Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University
1-1, Tegata Gakuencho, Akita 010-8502, Japan

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

²⁾ Hyogo University of Teacher Education
942-1, Shimokume, Yashiro-cho, Kato-gun, Hyogo 673-1494, Japan

³⁾ Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

Abstract

Particulate matter (PM) samples were collected hill side at Hachimantai Mountain range in northern Japan. The element content of PM were determined by PIXE method. Concentration of S was highest in each element in PM fine. From the analysis of S/K ratio, it was suggested that the main origin of S in PM fine was fossil fuel combustion. More over, from EF value analysis, influences of fossil fuel combustion were higher in trace elements than in major elements. Because the air mass containing PM was transported mainly from Chinese Continent and the Korean Peninsula by the 72-h back trajectory analysis, it is thought that emission source of fossil fuel combustion is in Chinese Continent and the Korean Peninsula.