

機関番号：82302

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19710022

研究課題名（和文）新しい自動車排出モデルによる未規制有害元素アンチモンの環境負荷評価

研究課題名（英文）Evaluation of the environmental burden of nonregulated pollutant "antimony" by a novel vehicle emission model

研究代表者 飯島 明宏

群馬県衛生環境研究所・研究企画係（研究員）

研究者番号：70391828

研究成果の概要（和文）：我が国では、自動車ブレーキダストと廃棄物焼却飛灰が大気中のアンチモン（Sb）の主たる発生源であると同定された。また、それぞれの発生源に由来する Sb の大気環境への負荷量は、それぞれ約 20 トン／年および約 10 トン／年と見積もられた。本研究で得られた成果は、環境中における Sb の循環の一端を解明したのもで、グローバルスケールでの Sb の運命や生態系への影響を理解するための糸口を与えるものである。

研究成果の概要（英文）：Automotive brake abrasion dusts and fly ash from waste incineration were identified as the predominant sources of Sb in Japan. The emission amounts of Sb from automotive brakes and waste incineration were estimated to be *ca.* 20 tons per year and *ca.* 10 tons per year, respectively. These findings will provide better understandings of the cycles and fates of Sb in the environment.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,200,000	0	1,200,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,400,000	360,000	2,760,000

研究分野：大気環境動態解析、微量元素分析

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：アンチモン、自動車、ブレーキダスト、廃棄物焼却飛灰、大気粉塵、環境負荷

## 1. 研究開始当初の背景

我々のグループは、東京都文京区、群馬県前橋市および群馬県赤城山の3地点において大気粉塵（PM）の長期モニタリングを行ってきた。その結果、粒径 2 μm 未満の微小粒子に含まれるアンチモン（Sb）の濃縮係数が高いこと、また、その傾向は都市部ほど顕著であることがわかり、人為的な汚染の進行が明らかになった。Sb はプラスチックや合成繊維の難燃助剤、自動車のブレーキパッドの固体潤滑剤として使用されている元素で、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は国際がん研究機関のグループ 2B『発

がん性がある可能性がある』に分類されている。PM 以外にも、淡水、土壌、生体試料などの環境試料中の Sb 汚染の進行を指摘する報告が多々あり、グローバルな問題になりつつある。

全 Sb 需要の約 9 割は難燃助剤用途である。これが大気へ排出される主な経路は、廃棄物の焼却処理である。しかし、ダイオキシン類対策特別措置法が施行されて以降、廃棄物焼却炉にはバグフィルター等の高度な排出抑制設備が導入されたため、廃棄物焼却に由来する Sb の環境負荷は大幅に抑制されている

と推察される。これに対し、自動車ブレーキパッドに使われている Sb は全 Sb 需要の 1 割にも満たないが、ブレーキをかける度に磨耗ダストがそのまま大気へ排出されるため、環境への負荷は無視できないと考えられる。将来、Sb の吸引暴露による健康リスク評価を行うためには、両者の環境負荷を正確に評価する必要があるが、そのためには自動車ブレーキから排出される Sb をより正確に把握するための新しいモデルを構築しなければならない。

## 2. 研究の目的

EU 諸国では、RoHS 指令（家電・電子機器における特定有害物質の使用の制限に関する指令）や ELV 指令（使用済車両からの廃棄物の低減、適正処理に関する指令）などの新しい環境規制の導入によって、家電や自動車などの工業製品に対する有害物質（カドミウム、鉛、水銀など）の使用が厳しく規制されている。しかしながら、未規制物質であっても有害性が懸念されている化学物質は多種あり、難燃剤や摩擦調整剤として工業製品に広く使用されているアンチモン（Sb）もそのひとつである。本研究では、Sb を近い将来の規制予備群のひとつと位置づけ、主たる発生源と考えられる廃棄物処理場および自動車ブレーキの環境に対する負荷を正確に評価する手法を確立することを目的とする。これを達成するために、発生源と観測点の関係を相互的に結ぶ新しい拡散モデルおよびリセプターモデルの構築に取り組む。

## 3. 研究の方法

(1) 微小 PM 中の微量金属元素の発生源に関する地域的・季節的特徴の把握

PM に含まれる金属元素の発生源について、その地域的・季節的特徴を把握することを目的とし、東京（都市）、前橋（郊外）、赤城（山岳）の 3 地点において PM の環境モニタリングを行った。捕集した PM 試料は、マイクロ波分解装置を用いて湿式分解し、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）によって多元素同時分析を行った。

(2) 大都市東京における PM 中の微量金属元素の長期モニタリング

PM に含まれる Sb 濃度の経年推移を明らかにすることを目的とし、東京において 1995 年から行っている長期モニタリングの結果を解析した。

(3) ブレーキダストの粒径および組成分布の評価

Sb のマテリアルフロー解析によれば、 $Sb_2S_3$  が自動車ブレーキパッドの固体潤滑剤として使用されている。自動車のブレーキダ

ストに着目した研究例は非常に少なく、大気環境に及ぼす影響について十分な知見が得られていない。そこで、ブレーキダイナモメーターを用いて 3 種類の市販のブレーキパッドからダストを発生させ、粒径分布および元素組成を調べた。

(4) ブレーキダスト由来 Sb の排出係数の評価

ブレーキダストの排出量は、ブレーキをかける頻度やそのかけ方に依存する。そこで、1 制動あたりのブレーキダストの排出量を排出係数と定義し、自動車の初速度および減速度をパラメーターとして、異なる制動条件におけるブレーキダストの排出量を関数化した。

(5) 環境モニタリングと発生源プロファイリングによる PM 中 Sb の発生源の同定

元素組成、粒径分布および形状の類似性に着目し、粒径別に捕集した PM に含まれる Sb の発生源を探索した。

## 4. 研究成果

(1) 微小 PM 中の微量金属元素の発生源に関する地域的・季節的特徴の把握

東京（都市）、前橋（郊外）、赤城（山岳）の 3 地点において観測した結果を Positive Matrix Factorization (PMF) 法で解析し、いくつかの特徴的な季節変動パターン（因子）を抽出した。さらに、ここで抽出された因子のプロファイル（元素組成）を Chemical Mass Balance (CMB) 法で解析し、各因子の由来（発生源）を同定した。

東京ではローカルな人為発生源（例えばディーゼル排気粒子）の影響が支配的であったのに対し、赤城では大陸からの長距離輸送に由来する自然発生源（例えば黄砂などの土壤粒子）の影響が支配的であった。前橋ではローカルな人為発生源と大陸からの長距離輸送に由来する自然発生源の影響が混在する、すなわち都市と山岳の中間的な特徴を示した。また、PM に含まれる各金属元素の濃縮係数を求めたところ、3 地点全てにおいて Sb が極めて高い値を示した（東京：約 4000、前橋：約 3500、赤城：約 2300）。このことから、Sb は人為的な発生源の影響を強く受けている元素で、その影響は大気循環によって広範囲に拡大していると推察された。

(2) 大都市東京における PM 中の微量金属元素の長期モニタリング

微小 PM（粒径  $2\ \mu\text{m}$  以下の PM）中の Sb 濃度は、1997 年から明らかな減少傾向を示し、2003 年以降は横ばいで推移している。我が国における Sb のマテリアルフロー解析によれば、 $Sb_2O_3$  の使用量が Sb の国内需要

の9割超を占めている。この化合物は、主にプラスチック製品や合成繊維等の難燃助剤として使用されており、その需要は1980年代初頭から2000年頃にかけて急激に増加し、その後緩やかに減少に転じている。我が国では、プラスチックや合成繊維などの一部が可燃ごみとして焼却処理されているため、廃棄物焼却炉はSbの重要な発生源となり得る。廃棄物焼却に関して特筆すべき点として、2000年に施行されたダイオキシン類対策特別措置法に言及する必要がある。この法律の施行により、廃棄物焼却炉に対しバグフィルターの設置が進められた。微小PM中のSb濃度の経年推移は、我が国におけるSbの需要変化および廃棄物焼却炉への対策の実施と良く一致している。このことから、微小PM中のSbの発生源として、廃棄物焼却飛灰が重要な候補となる。一方、走査電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析装置(SEM-EDX)を用い、単一粒子レベルでの分析を行ったところ、機械的な磨耗作用によって発生する角張った形状の粒子に高濃度のSbが含まれる割合が高いことが分かった。このことから、先に言及した廃棄物焼却飛灰の他にも、Sbの重要な発生源が存在することが示唆された。

### (3) ブレーキダストの粒径および組成分布の評価

ブレーキダストの質量濃度粒径分布は4 $\mu\text{m}$ 付近にピークが確認された。また、ブレーキパッドからは%レベルのSb(平均1.33%)、Cu(平均15%)、およびBa(約11%)が検出され、これらの3元素がブレーキダストの指標として活用できる可能性が示唆された。また、得られた粒径分布から、ブレーキダストは特に粗大PM中のSbに対して重大な寄与を及ぼす可能性があることが示された。

### (4) ブレーキダスト由来Sbの排出係数の評価

ブレーキダストの排出量は、ブレーキパッドにかかる負荷(単位摩擦面積に負荷される自動車の運動エネルギー)と制動時間(制動開始から停車するまでに要する時間)の関数としてモデル化された。一般的な乗用車の制動を想定し、このモデル関数を用いてSbの排出係数を試算したところ、PM10(粒径10 $\mu\text{m}$ 以下のPM)として32 $\mu\text{gSb/braking/car}$ の排出係数が算出された。この排出係数は、道路近傍におけるSbの動態を解析する際に重要なデータとなる。

### (5) 環境モニタリングと発生源プロファイリングによるPM中Sbの発生源の同定

Sbの質量濃度粒径分布は、0.6 $\mu\text{m}$ および

4 $\mu\text{m}$ に2つのピークを持つ特徴的な分布であった。微小領域(粒径0.1-1 $\mu\text{m}$ )におけるSbの分布はCdおよびPbの分布と、粗大領域(粒径1-10 $\mu\text{m}$ )におけるSbの分布はCuおよびBaの分布と類似していた。様々なPM発生源(廃棄物焼却飛灰、重油燃焼飛灰、木材燃焼飛灰、石炭燃焼飛灰、ディーゼル排気粒子、土壌およびブレーキダスト)の元素組成をデータベース化し、粒径別に捕集したPMの元素組成と照合したところ、微小ピークのCd/SbおよびPb/Sb比は廃棄物焼却飛灰の元素組成比と、粗大ピークのCu/SbおよびBa/Sb比はブレーキダストの元素組成比と最も近い値であった。そこで、SEMを用いて廃棄物焼却飛灰を観察したところ、サブミクロンサイズの微粒子が数多く観察された。これにより、微小PM中のSbの発生源として、廃棄物焼却飛灰が有力な候補であるという仮説は支持された。一方、前述のように、ブレーキダストの質量濃度粒径分布は4 $\mu\text{m}$ 付近にピークを持つ。この特徴は粗大領域におけるSb、Cu、およびBaの粒径分布と非常によく一致している。さらに、粗大ピークフラクションに捕集されたPMの形状と元素組成をSEM-EDXで分析したところ、SbとSを主成分とする角ばった形状の粒子が多く検出された。これは、固体潤滑剤としてSb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>が添加されているブレーキパッドから発生させたダストの微視的特徴と良く一致した。モニタリング結果をCMB解析し、粒径別PM中のSbに対する発生源の寄与率を定量的に評価した。その結果、廃棄物焼却飛灰およびブレーキダストの寄与の和によって、全Sbの90%以上が説明された。また、廃棄物焼却飛灰およびブレーキダストは、それぞれ微小PMおよび粗大PM中のSbの濃度を支配していることが確認された。

### (6) まとめ

我が国では、廃棄物焼却飛灰と自動車ブレーキダストが大気へのSbの主たる発生源であると同定された。また、廃棄物焼却飛灰およびブレーキダストに由来するSbの大気への排出量は、それぞれ約10トン/年および約20トン/年と見積もられた。上記見積もりの不確かさを考慮すると、両者の環境負荷は概ね均衡していると総括された。本研究で得られた成果は、環境中におけるSbの循環の一端を解明したもので、グローバルスケールでのSbの運命や生態系への影響を理解するための糸口を与えるものである。今後、Sbおよびその化合物の生物学的挙動や生物代謝のメカニズムおよびその毒性の発現に関する詳細な研究成果が集積されることによって、Sbの生物地球化学的循環の全体像が明らかにされていくであろう。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(1) 雑誌論文

1. Iijima A., Sato K., Ikeda T., Sato H., Kozawa K. and Furuta N. (2010). Concentration distributions of dissolved Sb(III) and Sb(V) species in size-classified inhalable airborne particulate matter. *J. Anal. At. Spectrom.*, 25, 356–363. (査読有)
2. 飯島明宏 (2010). 大気粉塵中アンチモンの発生源の解明及び大気への影響評価. *分析化学*, 59(2), 151–152. (査読有)
3. Iijima A., Sato K., Fujitani Y., Fujimori E., Saito Y., Tanabe K., Ohara T., Kozawa K. and Furuta N. (2009). Clarification of the predominant emission sources of antimony in airborne particulate matter and estimation of their effects on the atmosphere in Japan. *Environ. Chem.*, 6, 122–132. (査読有)
4. Iijima A., Tago H., Kumagai K., Kato M., Kozawa K., Sato K. and Furuta N. (2008). Regional and seasonal characteristics of emission sources of fine airborne particulate matter collected in the center and suburbs of Tokyo, Japan as determined by multielement analysis and source receptor models. *J. Environ. Monit.*, 10, 1025–1032. (査読有)
5. Iijima A., Sato K., Yano K., Kato M., Kozawa K. and Furuta N. (2008). Emission factor for antimony in brake abrasion dusts as one of the major atmospheric antimony sources. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 2937–2942. (査読有)
6. Iijima A., Sato K., Yano K., Tago H., Kato M., Kimura H. and Furuta N. (2007). Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter. *Atmos. Environ.*, 41, 4908–4919. (査読有)

[雑誌論文] (計 17 件)

(2) 学会発表

1. Iijima A., Sato K., Ikeda T., Sato H., Kozawa K. and Furuta N. Speciation of antimony (III) and antimony (V) present in size-classified airborne particulate matter. *6th Asian Aerosol*

*Conference 2009*, 2009.11.25, Bangkok, Thailand.

2. 飯島明宏, 佐藤啓市, 藤谷雄二, 藤森英治, 齊藤由倫, 田邊潔, 大原利眞, 小澤邦壽, 古田直紀. 大気エアロゾル中アンチモンの発生源解析. 第 50 回大気環境学会年会, 2009.9.17, 横浜市.
3. Iijima A., Sato K., Fujitani Y., Fujimori E., Tanabe K., Ohara T., Shimoda M., Kozawa K. and Furuta N. Source Identification of Airborne Antimony on the Basis of the Field Monitoring and the Source Profiling, *2008 AGU Fall Meeting*, 2008.12.17, San Francisco, CA, U.S.
4. Iijima A., Sato K., Kumagai K., Saito Y., Fujita M., Kozawa K. and Furuta N. Single Particle analysis of airborne particulate matter by using SEM-EDX (II): Profiling of particle size, shape, and elemental composition of airborne particulates from various emission sources, *2008 Asia Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (APWC)*, 2008.11.20, Tsukuba, Japan.
5. 飯島明宏, 熊谷紀美代, 佐藤啓市, 木下幸, 齊藤由倫, 藤田雅弘, 古田直紀. 各種発生源から大気に排出される粒子状物質のプロファイリング. 第 49 回大気環境学会年会, 2008.9.17, 金沢.
6. Iijima A., Tago H., Kumagai K., Kato M., Kozawa K., Sato K. and Furuta N. Seasonal Variation of Lead Isotope Ratios and Elemental Constituent in Fine Airborne Particles Collected in Kanto Area from 2003 to 2006. *2008 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*, 2008.1.11, Temecula, CA, U.S.
7. Iijima A., Sato K., Yano K., Kato M., Kozawa K. and Furuta N. Evaluation of Source Contribution to Atmospheric Antimony –Characteristics of Antimony Emission from Brake Pads–. *Colloquium Spectroscopicum Internationale (CSI) XXXV*, 2007.9.26, Xiamen, China.
8. 飯島明宏, 佐藤啓市, 矢野清子, 加藤政彦, 古田直紀. 大気中アンチモンの発生源寄与評価(1)–自動車ブレーキパッドからの排出挙動のキャラクターゼーション–. 第 48 回大気環境学会年会, 2007.9.5, 岡山.

[学会発表] (計 20 件)

(3) 図書

1. Iijima A., Sato K. and Furuta N. (2009). Antimony in airborne particulates: a review on environmental monitoring and potential sources. *In Airborne Particles*; M. Cheng & W. Liu, Eds.; (pp. 81–115), New York: NOVA Publishers.

〔図書〕（計 1 件）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯島 明宏

群馬県衛生環境研究所・研究企画係（研究員）

研究者番号：70391828

(2) 研究協力者

古田 直紀

中央大学理工学部（教授）

佐藤 啓市

酸性雨研究センター（研究員）

大原 利眞

国立環境研究所（室長）

長谷川 就一

埼玉県環境科学国際センター（研究員）

矢野 清子

曙ブレーキ工業株式会社（研究員）