

平成 30 年 5 月 29 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26340084

研究課題名(和文) 四国の樹氷によるPM2.5越境大気汚染評価の研究

研究課題名(英文) Study of Long-range Trans-boundary Air Pollution of PM2.5 by Soft rime ice collected in Shikoku Island, Japan

研究代表者

今井 昭二 (IMAI, Shoji)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・教授

研究者番号：50232591

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

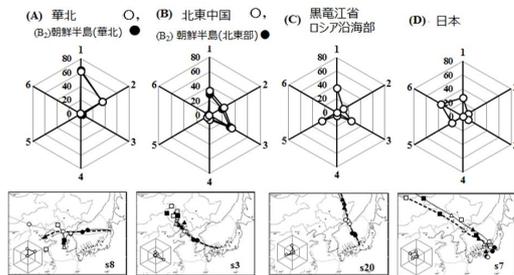
研究成果の概要(和文)：北東アジアから長距離輸送された石炭燃焼排出物が四国の標高の高い山岳において冬期樹氷や降雪中から発見された。環境対策されていない石炭燃焼施設は、1)カドミウムや鉛を含むエアロゾル、2)硫酸イオンに変化する二酸化硫黄の大気汚染ガス、3)不完全燃焼物および4)小球形粒子の石炭飛灰を放出する。樹氷や雪から石炭燃焼排出物の証拠を示す有機イオウ化学種が発見された。気象学的情報をベースに小球形粒子の化学組成、重金属濃度、硫酸イオン濃度から発生地域が推定できる方法を開発した。その結果、発生域は、中国華北や北東中国南部であることが解った。

研究成果の概要(英文)：Coal combustion exhausts transported from northeast Asia region were found in rime ice and snow collected on the summit of mountain (1400 m alt.) in Shikoku Island. The coal combustion with no exhaust purification specifically emits 1) aerosol particulates including cadmium and lead, 2) gaseous pollutants such as SO₂ converting to sulfate, 3) products of incomplete combustion, and 4) inorganic small spherical particles (ISPs) from power plants. It was found in the rime and snow that organic sulfur species indicates to a proof of the coal exhaust. A methodology for determination of generating area in northeast Asia was proposed by the chemical composition of the ISPs, heavy metals and sulfate ion concentration based on meteorological information. It can be concluded that the generating areas of air pollution were the region of Huabei of China and the south area of northeast China.

研究分野：環境分析化学

キーワード：越境汚染 石炭燃焼排出物 有機イオウ化合物 樹氷 重金属 石炭飛灰 環境分析 雪

る．富士山頂(海拔 3776 m)ではフライアッシュ等の無機小球体粒子の自由対流圏における長距離輸送も考えられている．本研究グループは，四国・高知県の梶ヶ森山頂(海拔 1399.4 m)で採取した樹氷，降雪および雨水の冬期湿性沈着を研究対象にしてきた．稀少試料の雨水中で，近畿地方の影響が強い場合日本国内の都市起源の Fe 粒子が観測された．国内の影響を受けにくい降雪や樹氷中には国内に顕著な発生源が見当たらない石炭フライアッシュ様の無機小球体粒子が多く観測された．最近，本研究グループは無作為に選択した数十個の小球体粒子について低真空卓上型の走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX) により分析した組成を基に 6 カテゴリーに分類した．カテゴリー別の粒子の構成比と長距離輸送過程が強く関連することを見出した．フライアッシュ粒子の組成には，主成分以外にも粒径により微量成分にも特徴がある．発生源と直結する小球体粒子と大気塊の移流経路の関連性は，起源解明や長距離輸送機構の研究の観点から興味深い結果となった．



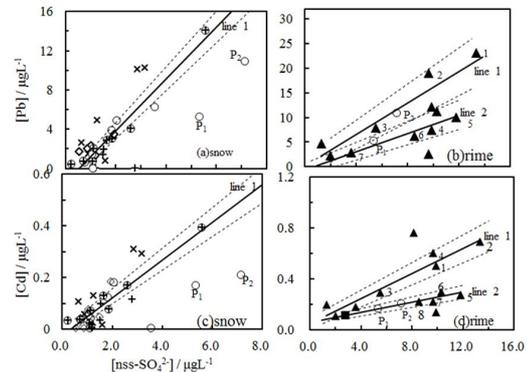
本研究では，中国東北部から 1400 km の距離で円弧状に位置する本州日本海側の清浄な山岳および遠隔地の観点から，広島県西部から岩手県までの遠隔地域(広島県恐羅漢山，広島県庄原市，岡山県蒜山高原，兵庫県鉢伏山，京都府丹後半島，福井県勝山市，岐阜県大日ヶ岳，新潟県妙高・安塚，岩手県八幡平・雫石)を新たな研究対象地域に選択した．その目的は，本州日本海側沿いにおける冬期湿性沈着中の無機小球体粒子のカテゴリー毎の分率と長距離輸送の関連性を明らかにした．

(2) 引用文献

研究代表者らの研究グループの対象地域の梶ヶ森(標高 1400 m)は，円錐の形状を持った独立峰であることから大気のカリブアップの影響が少なく，かつ四国中央市川之江・三島のパルプ工業地帯から 30km 以上離れた限界集落と呼ばれる過疎地域にあり直近からの人為汚染の影響も受け難い．この山頂で研究代表者らは，2009 年 11 月から 2010 年 3 月末までの雪，樹氷，雨などの冬期湿性沈着中の化学成分を報告した．寒気塊がロシア～日本海を経由した場合 Cd と Pb は

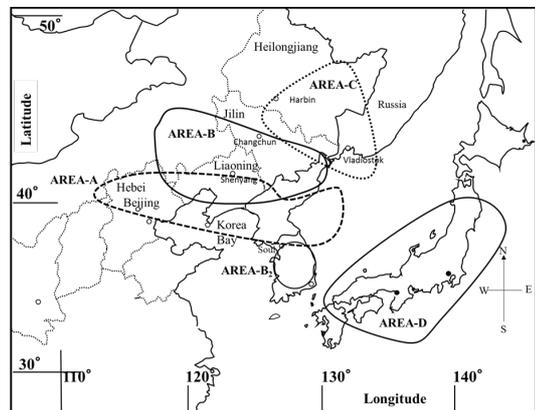
低濃度であり，渤海沿岸付近を経由した場合 Pb 濃度が上昇，上海方面からの場合 Cd が特に高濃度であったとを報告した．研究代表者らによって雪や樹氷などには石炭フライアッシュの無機小球体粒子が高濃度に含まれており発生域で消費される石炭の影響であると報告された．

ここでは，冬季山岳における新鮮な樹氷および新雪中の化学成分から中国大陸起源の Pb, Cd および $nss-SO_4^{2-}$ の長距離輸送機構の解明を目的とした．観測期間において，同日採取した新鮮な樹氷と新鮮な雪において Pb - Cd において同一の強い相関関係，新鮮な雪において Pb - $nss-SO_4^{2-}$ ，Cd - $nss-SO_4^{2-}$ の間で強い正の相関関係が見つかったが，樹氷では正の相関性は弱かった．樹氷における相関性の低下は Pb や Cd と相関性の弱い $nss-SO_4^{2-}$ 種の沈着が原因である考え，その過剰の $nss-SO_4^{2-}$ 種の割合の計算方法も提案した．2014～2012 年の樹氷および 2014～2013 年の雪において正の相関は顕著であった．後方流跡線解析による寒気の流れ経路との関係から起源解明の糸口を掴んだ．



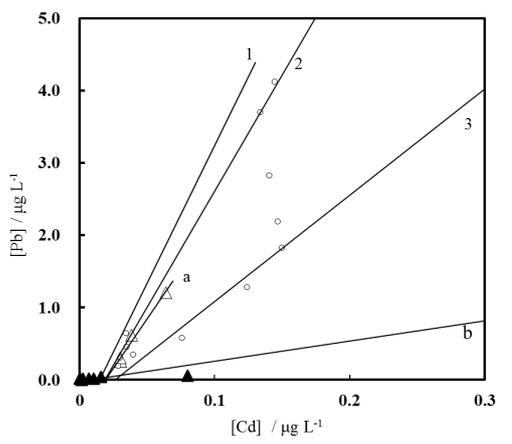
(3) 引用文献

四国の遠隔地の標高の高い冬季山岳で採取した樹氷や降雪試料中での Pb-Cd プロットの回帰直線の傾斜から求めた Pb/Cd 比が中国華北地区 AREA-A, 北東中国南部地区 AREA-B, 朝鮮半島地区 AREA-B₂ において 38, 32, 15 であると報告した．



しかし，試料数が少ない為ロシア・中国黒竜

江省地区 AREA-C と日本地区 AREA-D に対する Pb/Cd 比は報告できていなかった。島根 - 山口 (四国・広島) - 九州では地理的および気象学的条件から、AREA-C からの寒気の流入の機会が少ないが、鳥取県以北の山陰 - 北陸 - 東北地方の日本海沿いではその機会は増加する。AREA-D に対しては、気象条件に依存した極希な降雪が必要である。本研究の目的は、日本海沿いでは AREA-C、太平洋沿岸では AREA-D に対する Pb/Cd 比を求め、長距離輸送のトレーサーとして有効であった。



(4) 引用文献

樹氷と雪の中の非水溶性イオウ化合物の化学形態別分析と東アジアの石炭燃焼排出物の冬期モンスーン下での長距離輸送機構の同定法についてまとめた。単一分光結晶を用いた波長分散型蛍光エックス線装置による樹氷や雪の濾過物であるメンブレンフィルター上の薄膜分析を行った。S - K α 線の化学シフト () からイオウの化学形態別分析法を構築した。樹氷と雪の試料に限ってはカルシウム濃度とイオウ濃度からも化学状態分析の方法を開発した。

濃度の低い本州日本海側の標高の高い山岳で採取した雪中のイオウ濃度は、化学シフト法ではイオウの化学形態分析ができないほど低濃度であったが、より高感度なカルシウム濃度法を用いれば微量のイオウ化合物の化学形態分析が可能であり、イオウ元素の化学形態別マップを作成した。

(5) 引用文献

樹氷と雪の中の非水溶性イオウ化合物の化学形態別分析と東アジアの石炭燃焼排出物の冬期モンスーン下での長距離輸送機構の同定法についてまとめた。単一分光結晶を用いた波長分散型蛍光エックス線装置による樹氷や雪の濾過物であるメンブレンフィルター上の薄膜分析を行った。S - K α 線の化学シフトからイオウの化学状態別分析が可能であった。樹氷と雪の試料に限ってはカルシウム濃度とイオウ濃度からも化学状態分析が可能であった。卓上型の低真空走査電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光法を用いて濾過薄膜中の無機小球体粒子 (主

に石炭フライアッシュ) の一粒子分析を行った。レーダーチャートパターンから 5 種類のカテゴリが見つかり、かつ、24h 後方流跡線から発生域を中国華北、北東中国南部、朝鮮半島、黒竜江省 - ロシア沿海地方、および日本を発生域に特定することを提案した。溶存成分中の Cd、Pb、非海塩性硫酸イオンのモル比からそれらの発生域を特定できることもわかった。これらは、中国炭のイオウ同位体比、日本における鉛同位体比からの地域分けと一致する事も精度が高い証拠である。

引用文献

今井 昭二, 黒谷 功, 伊東 聡史, 山本 孝, 山本 裕史 : 四国・高知県梶ヶ森山頂の冬期降雪, 降雪, 樹氷および雨氷の鉛とカドミウム濃度, 分析化学, Vol.60, No.2, 179-190, 2011 年.

佐名川 洋右, 末見 祐哉, 山本 祐平, 上村 健, 今井 昭二 : 四国・高知県の梶ヶ森山頂における雨氷の化学成分濃度, 分析化学, Vol.63, No.4, 351-356, 2014 年.

末見 祐哉, 佐名川 洋右, 山本 祐平, 上村 健, 今井 昭二 : 四国・梶ヶ森山頂における樹氷および降雪中の無機小球体粒子の組成構成, 分析化学, Vol.63, No.10, 837-845, 2014 年.

佐名川 洋右, 末見 祐哉, 山本 祐平, 今井 昭二 : 四国の梶ヶ森山頂における樹氷, 降雪, 冬期降雨中の粒子状物質と黒色浮遊性物質, 徳島大学総合科学部自然科学研究, Vol.28, No.2, 7-14, 2014 年.

今井 昭二, 山本 祐平, 上村 健 : 本州日本海沿いの遠隔地における降雪中の無機小球体粒子の組成と長距離輸送, 分析化学, Vol.65, No.4, 211-219, 2016 年.

今井 昭二, 山本 祐平, 佐名川 洋右, 末見 祐哉, 黒谷 功, 西本 潤, 菊地 洋一 : 2008 年から 2014 年における高知県梶ヶ森山頂の樹氷と降雪中のカドミウム, 鉛, 非海塩性硫酸イオンの長距離輸送機構, 分析化学, Vol.66, No.2, 95-113, 2017 年.

今井 昭二, 山本 祐平, 清水 魁人, 兼清 恵理, 西本 潤, 菊地 洋一 : 北東中国北

部・ロシア沿海地方からの大気塊に由来する本州日本海沿岸における降雪中の Pb/Cd 比および冬季の長距離輸送機構, *分析化学*, Vol.67, No.2, inpress, 2018 年.

Shoji Imai, Yuhei Yamamoto, Takashi Yamamoto, Kenji KODAMA, NISHIMOTO Jun and KIKUCHI Yoichi : Sulfur Chemical State and Chemical Composition of Insoluble Substance in Soft Rime, Hard Rime and Snow collected on Remote and Rural Areas in Japan using WDXRF, *Analytical Sciences*, Vol.34, 589-598, 2018.

今井昭二, 上村 健, 児玉憲治, 山本祐平 : WDXRF による樹氷と雪の中の非水溶性イオウ化合物の化学形態別分析と東アジアの石炭燃焼排出物の冬期モンスーン下での長距離輸送機構, *X 線分析の進歩*, Vol.49, 125-142, 2018 年.

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)

[雑誌論文](計 5 件)

今井昭二, 山本祐平, 清水魁人, 兼清恵理, 西本潤, 菊地洋一 : 北東中国北部・ロシア沿海地方からの大気塊に由来する本州日本海沿岸における降雪中の Pb/Cd 比および冬季の長距離輸送機構, *分析化学*, Vol.67, No.2, inpress, 2018 年. (査読有り)
(DOI: 10.2116/bunsekikagaku.67.95)

Shoji Imai, Yuhei Yamamoto, Takashi Yamamoto, Kenji KODAMA, NISHIMOTO Jun and KIKUCHI Yoichi : Sulfur Chemical State and Chemical Composition of Insoluble Substance in Soft Rime, Hard Rime and Snow collected on Remote and Rural Areas in Japan using WDXRF, *Analytical Sciences*, 34, 589-598 (2018). (査読有り)

(DOI: 10.2116/anaisci.17P277)

今井昭二, 上村 健, 児玉憲治, 山本祐平 : WDXRF による樹氷と雪の中の非水溶

性イオウ化合物の化学形態別分析と東アジアの石炭燃焼排出物の冬期モンスーン下での長距離輸送機構, *X 線分析の進歩*, Vol.49, 125-142, 2018 年. (査読有り)

(<https://www.agne.co.jp/books-books/ISBN978-4-901496-93-3.htm>)

今井昭二, 山本祐平, 佐名川洋右, 来見祐哉, 黒谷功, 西本潤, 菊地洋一 : 2008 年から 2014 年における高知県梶ヶ森山頂の樹氷と降雪中のカドミウム, 鉛, 非海塩性硫酸イオンの長距離輸送機構, *分析化学*, Vol.66, No.2, 95-113, 2017 年. (査読有り) (DOI: 10.2116/bunsekikagaku.66.95)

今井昭二, 山本祐平, 上村健 : 本州日本海沿いの遠隔地における降雪中の無機小球体粒子の組成と長距離輸送, *分析化学*, Vol.65, No.4, 211-219, 2016 年. (査読有り)
(DOI: 10.2116/bunsekikagaku.65.211)

[学会発表](計 10 件)

1. 今井昭二, 山本祐平, 山本孝, 児玉憲治, 西本潤, 菊地洋一 : 蛍光 X 線分析法を用いた四国の樹氷と日本海沿いの遠隔地における降雪中の不溶性イオウのスペシエーション, 日本分析化学会第 66 年会, 2017 年 9 月.

2. 今井昭二, 清水魁人, 兼清恵理, 山本祐平, 西本潤, 菊地洋一 : 本州の日本海沿いの山岳における降雪中の Pb/Cd 濃度比と石炭起源の影響, 日本分析化学会第 66 年会, 2017 年 9 月.

3. 今井昭二, 山本祐平, 宮本征弥, 峯崎正樹, 小堺久美子 : 黒鉛炉原子吸光法における吸光度プロファイルの減衰過程-2:Tmax>1000K 金属・酸化物原子化中間体-, 日本分析化学会第 66 年会, 2017 年 9 月.

4. 山本祐平, 喜多郁弥, 磯野成美, 今井昭二 : 腐植物質と金属イオンの錯生成における競合の影響, 第 77 回分析化学討論会, 2017 年 5 月.

5. 今井昭二, 山本祐平 : 黒鉛炉原子吸光法における吸光度プロファイルの減衰過程-1:標準消失過程-, 第 77 回分析化学討論会, Vol.G2007, 2017 年 5 月.

6. 今井 昭二, 山本 祐平, 未見 祐哉, 佐名川 洋右, 齋藤 あゆみ :
日本海沿岸および四国の遠隔地における降雪中の Pb/Cd 比を用いた長距離輸送機構解明のためのバックグラウンド,
日本分析化学会第 65 年会 北海道大学・札幌, 2016 年 9 月.

7. 今井 昭二, 山本 祐平, 未見 祐哉, 齋藤 あゆみ :
自由大気層に位置する四国の冬期山岳を利用した越境汚染の評価,
日本分析化学会第 64 年会, Vol.H2001, 2015 年 9 月.

8. 未見 祐哉, 山本 祐平, 児玉 憲治, 上村 健, 今井 昭二 :
標高 1400m 四国の梶ヶ森山頂における冬期越境汚染物質,
第 75 回分析化学討論会, Vol.C1011, 2015 年 5 月.

9. 今井 昭二, 未見 祐哉, 佐名川 洋右, 山本 祐平, 上村 健 :
本州と四国山岳での 2013 年度冬季降雪中の PM_{2.5} 相当の一次生成粒子の越境移流経路,
日本分析化学会第 63 年会 広島大, 2014 年 9 月.

10. 未見 祐哉, 今井 昭二 :
山岳地帯で採取した津興湿性降水物中の主要イオン成分と後方流跡線解析を用いた越境大気汚染の研究,
日本分析化学会 第 63 年会, No.Y1067, 2014 年 9 月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今井 昭二 (IMAI, Shoji)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部
(理工学域)・教授

研究者番号 : 50232591