

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24310023

研究課題名(和文) 微小球状粒子の元素組成分析による東アジア越境汚染の長期時空間変動解析

研究課題名(英文) Spatial and temporal distributions of pollutants in East Asia inferred from chemical characteristics of spheroidal carbonaceous particles (SCPs) from sediment core samples

研究代表者

奥平 敬元 (Okudaira, Takamoto)

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：20295679

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 7,000,000円

研究成果の概要(和文)：日本，中国，韓国，台湾を含む東アジア地域から採集された堆積物試料中の球状炭化粒子(SCPs)の分析・解析結果から，以下の結論を得た．(1)東アジア地域において，SCPsの表面化学組成を用いてその排出源を推定することができる．(2)SCPsの輸送距離はその粒径によって大きく異なり，10 μmより粗粒なものは排出源の近傍10km程度に限られるのに対して，それ以下のものは数百km以上にもおよぶことがある．(3)日本海の離島は日本や韓国に比較的近いにもかかわらず，中国由来のSCPsが全体の約半数を占め，中国からの越境汚染が示唆された．

研究成果の概要(英文)：The chemical compositions of fly ash particles emitted in East Asia were studied to better understand the long-range transportation of atmospheric pollutants. We examined the compositions of spheroidal carbonaceous particles (SCPs), a type of fly ash from several to ~20 microns in diameter, found in surface sediments in or near the main industrial cities of Japan, China, South Korea and Taiwan. SCPs from different countries were found to vary. Using discriminant analysis of chemical composition of the particle, each particle was classified to each country type, resulting in that most particles emitted in each country were assigned to its own country-type. We also examined the SCPs found in remote islands in the Sea of Japan, at least 100 km from any industrial cities. The results indicated from 30 to 50% of the particles from islands were assigned to China-type, suggesting that SCPs are transported from Chinese industrial regions to these islands.

研究分野：岩石学

キーワード：越境汚染評価 国際情報交換

### 1. 研究開始当初の背景

近年、中国などアジア大陸東部の工業化に伴い、アジア大陸を起源とする大気汚染物質粒子の長距離輸送が問題化している。大気汚染物質粒子は、1980年代以降、東アジア地域、とくに日本列島、日本海、東シナ海周辺域の大気エアロゾルの定点モニタリング、航空機・船・科学衛星による観測など、大気環境科学分野での研究が活発に行われ、東アジア大陸起源と考えられる汚染物質の存在などに関する膨大な研究成果が公表・報告されている。さらに、東アジア地域の大気汚染物質排出インベントリーから算出された排出量、気象・物質移送モデルなどから日本への飛散状況が推定されている。しかし、これらは数日あるいは数年と極めて短期的なデータを基にした研究であり、日本列島にいつ頃から、どれだけの量が、どの範囲に、どのように運ばれてきているのか、その長期的な変化の実態は解明されていない。

研究代表者らの研究グループはこれまで海・湖沼・池堆積物に含まれる球状炭化粒子を対象に研究を進めてきた(図1)。球状炭化粒子は、フライアッシュの一種で発電所や工場での化石燃料の高温燃焼によって発生する1~数十ミクロンの球状多孔質の特徴的な微粒子である。球状炭化粒子は他の粒子と区別しやすく、球状炭化粒子は化石燃料の高温燃焼以外では発生しないため(すなわち森林火災や小規模な化石燃料使用では発生しない)、堆積物中の球状炭化粒子は過去の大規模施設での化石燃料使用の指標(火力発電所や精油所など)として用いられている(例えば Rose, 2001)。さらに球状炭化粒子は、しばしば重金属や硫黄酸化物などの他の汚染物質に類似した空間分布、堆積物での時系列的な変化を示すことが知られている(Rose, 2001)。

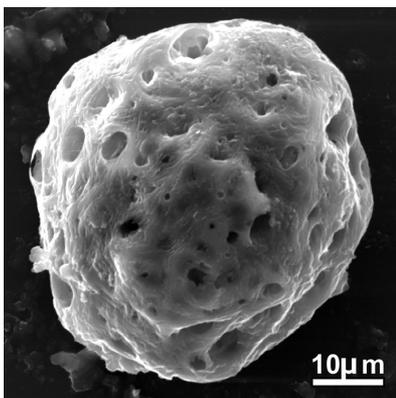


図1 堆積物中の球状炭化粒子(SCP)

これまでの研究代表者らの研究では、主に堆積物に含まれる球状炭化粒子の量に焦点を当て、過去約百年間の日本や中国の都市域を中心に炭化粒子の産出量の歴史的推移を明らかにしてきた(村上・井上, 2004; Murakami-Kitase et al., 2010; Hirakawa et

al., 2011 など)。結果、日本と中国の都市域では炭化粒子産出の時系列的傾向が大きく異なることが明らかとなった。さらに日本の離島や地方の炭化粒子量の時系列変化を調査した結果、現在に向かって炭化粒子が増加することから、中国からの飛来量が比較的多い可能性が示唆された(Murakami and Yoshikawa, 2007)。しかしながら、このような堆積物中の球状炭化粒子量のみに基づいた手法では、大陸からの飛来量を十分に把握することができなかった。

引用文献: Hirakawa, E. et al., 2011, *Env. Earth Sci.*, 64, 833-840. 村上晶子・井上淳, 2004, 第四紀研究, 43, 265-274. Murakami, A. and Yoshikawa, S., 2007, *The Quatern. Res.*, 46, 275-281. Murakami-Kitase, A. et al., 2010, *Env. Earth Sci.*, 59, 1723-1729. Rose, N.L., 2001, Tracking environmental change using lake sediments. Vol. 2: Physical and geochemical methods, 319-349, Kluwer Academic Publisher.

### 2. 研究の目的

東アジア各都市(中国・日本に加えて韓国・台湾)で現在(表層堆積物)の球状炭化粒子の元素組成の特徴を明らかにする。日本の都市域から離れた離島や地方の表層堆積物に含まれる炭化粒子の元素組成の特徴を明らかにし、東アジア各都市の球状炭化粒子の元素組成の特徴と比較する。この結果に基づき、西日本に飛来した炭化粒子についてその主要な発生域を特定する。さらに、いくつかの地点で柱状試料について分析を行い、炭化粒子量の変化、炭化粒子の元素組成の特徴を明らかにした上で、離島や地方に沈積する炭化粒子の発生域の時系列的変遷を明らかにする。

### 3. 研究の方法

東アジアの工業国(日本・中国・韓国・台湾)のため池、貯水池、湖沼などの堆積物に大気降下物として含まれる球状炭化粒子(SCPs)の走査型電子顕微鏡(SEM)による表面形態判別およびエネルギー分散型電子線マイクロアナライザー(EDS)による元素組成分析(測定元素: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)を行う。採取箇所は各国の都市域・工業地帯(日本9カ所, 中国6カ所, 韓国6カ所, 台湾5カ所)である。これら SCPs の元素組成・表面形態のタイプを比較することにより、各地域の表面形態や化学組成の特徴を明らかにし、SCPs の化学組成に基づく排出源の決定を行う。また、西日本の離島(五島列島, 壱岐, 隠岐)など都市域・工業地帯から離れた地域においても試料採取を行い、越境汚染の評価をおこなう。これらを総合することに

より、日本に飛散する炭化粒子の供給源（供給域）を明らかにする。

また、球状炭化粒子の発生機からの飛散状況を把握するために、大阪平野各地点の沈積物に含まれる炭化粒子の量、粒径を測定し、発生域からの距離と粒径、沈積量などの関係について解明を試みた。

#### 4. 研究成果

日本、中国、韓国、台湾を含む東アジア地域から採集された、堆積物試料中の球状炭化粒子（SCPs）の分析・解析結果から、以下の結論を得た。

（1）日本と韓国の SCPs では Si と S の含有量が高いのに対して、中国の SCPs は Si と Ti の含有量が高く、台湾のものは Si と S と Ti の含有量が系統的に高い（図 2; Momose et al., 2012; Inoue et al., 2014）。これらは日本の SCPs と韓国の SCPs には系統的な化学組成の相違はないが、中国、台湾とは明瞭な相違があることを示唆する（図 3; Momose et al., 2012; Inoue et al., 2014）。

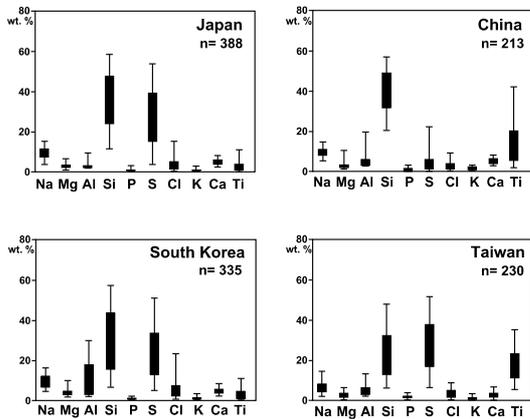


図 2 各国の堆積物試料中の SCPs の化学組成 (Inoue et al., 2014 の Fig. 2)

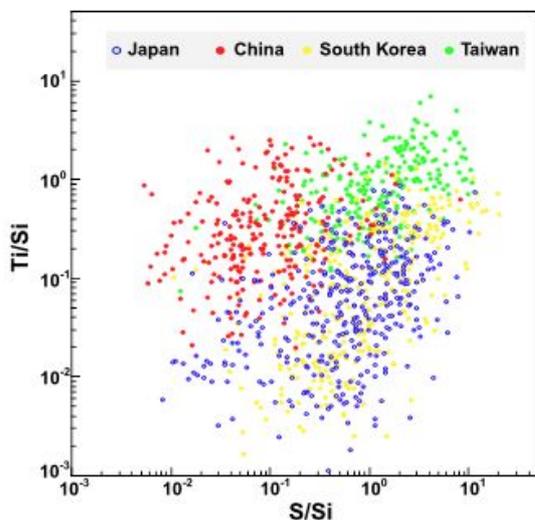


図 3 各国の堆積物試料中の SCPs の化学組成と各国の SCPs の S/Si-Ti/Si (Inoue et

al., 2014 の Fig. 3)

（2）それぞれの国で検出された全ての SCPs を対象に二カ国ごとの判別分析を行ったところ、日本と韓国間の判別分析を除いて、それぞれ約 90% で判別される結果が得られた。このことは、日本と韓国の粒子の判別を除いて、元素組成に基づいて各国の粒子が高い確度で判別できることを意味し、東アジア地域においては、SCPs の表面化学組成を用いてその排出国を推定することができる（図 4; Inoue et al., 2014）。

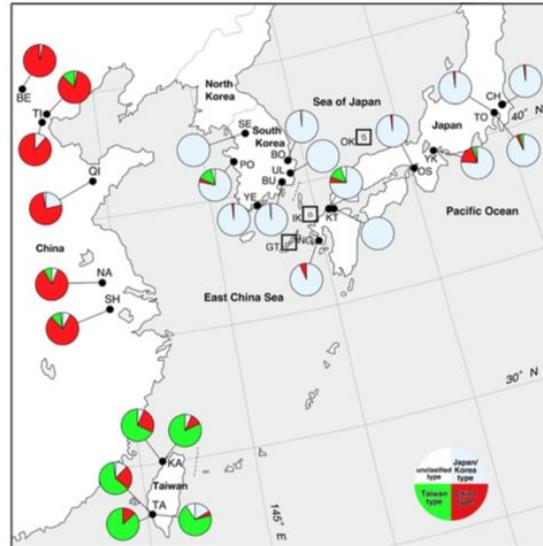


図 4 東アジア各都市の SCPs の化学組成の特徴に基づいたタイプ区分 (Inoue et al., 2014 の Fig. 4)

（3）日本海の離島（隠岐、舌岐、五島列島）は日本や韓国に比較的近いにもかかわらず、中国由来の SCPs の表面化学組成を持つ粒子が全体の 40% 程度を占め、離島などに飛来する粒子状汚染物質のうち、中国由来のもの一定の割合を占めることが示唆された（図 5; Inoue et al., 2014）

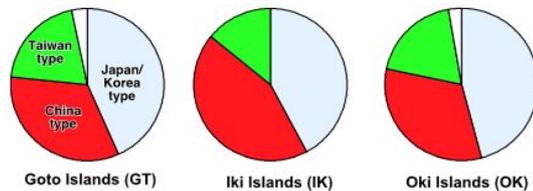


図 5 離島における排出国タイプ別 SCPs の割合 (Inoue et al., 2014 の Fig. 5)

（4）SCPs の大きさによる飛散距離の効果を明らかにするため大阪平野における公立小中学校のプールに堆積している SCPs を用いて、湾岸工業地帯からの距離と SCPs の平均粒径の関係を解析した。その結果、粗粒 (>>10 μm) な SCP は湾岸工業地帯周辺に限って堆積するのに対して、細粒 (<10 μm) な SCPs は

少なくとも大阪平野内では普遍的に認められることが明らかとなった(図 6; Inoue et al., 2013). このことは, 粒径 10  $\mu\text{m}$  前後で大気中での挙動が大きく異なることを示唆しており, SCPs の飛来可能距離が粒径に大きく依存していることを意味する. このため, SCPs の粒径は, その発生域を特定する上で重要な役割を果たす. 離島などでの SCPs の発生域を特定する上で, 化学組成と同様に粒径分布が役立つことを明らかにした.

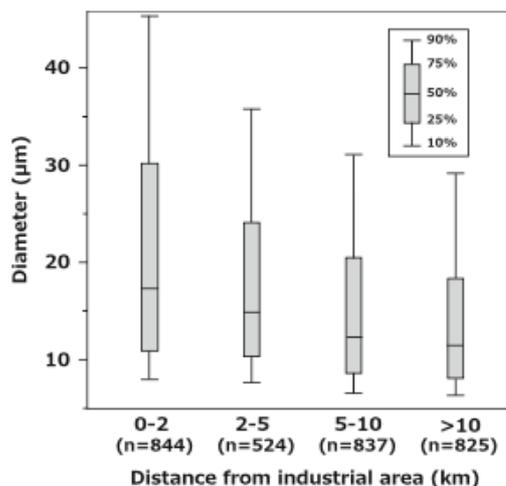


図5 大阪湾岸工業地帯からの距離と SCPs 粒径の変化 (Inoue et al., 2013 の Fig. 3)

以上のように, SCPs はその粒径や化学組成に関する情報を基にその発生域を特定することができる. SCPs は, SOx などの汚染物質とともに輸送されると考えられていることから, 今後, 東アジアにおいて汚染物質の排出地域を推定する上で SCPs が重要な役割を果たす可能性を示唆した(井上ほか, 2014).

このほか, H26 年度に中国(香港)の貯水池・内湾において柱状堆積物試料の採取を行った. 採取した試料は現在, 各種分析・解析を行っている. これまでに申請者が行ってきた日本・中国の都市域, 離島の柱状堆積物試料の SCPs 分析結果と併せて, 日本・中国での化石燃料燃焼に伴う粒子状汚染物質の沈着量の変遷, また汚染物質の燃料種の時系列変化を明らかにし, その結果をもとに中国・日本本土からそれぞれ離島に飛来する SCPs の飛来量の変遷などを明らかにしていく予定である.

##### 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 4 件)

(1) 井上 淳・北瀬(村上)晶子・奥平敬元 球状炭化粒子(SCPs): その特徴と環境地質学への応用. 地質学雑誌, 120, 287-298, doi: 10.5575/geosoc/2014.0035, 2014. (総説, 査読有)

(2) Inoue, J., Momose, A., Okudaira, T., Murakami-Kitase, A., Yamazaki, H. and Yoshikawa, S. Chemical characteristics of Northeast Asian fly ash particles: Implications for their long-range transportation. Atmospheric Environment, 95, 375-382, doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.06.048, 2014. (査読有)

(3) Inoue, J., Tomozawa, A. and Okudaira, T. The use of size distribution of spheroidal carbonaceous particles (SCPs) in swimming pool deposits for evaluating atmospheric particle behavior. Water, Air and Soil Pollution, 224:1580, doi: 10.1007/s11270-013-1580-7, 2013. (査読有)

(4) Momose, A., Inoue, J. Murakami-Kitase, A., Okudaira, T. and Yoshikawa, S. Characteristic differences in the chemical composition of spheroidal carbonaceous particles in Japanese and Chinese cities. Water, Air and Soil Pollution, 223, 4761-4767, doi:10.1007/s11270-012-1232-3, 2012. (査読有)

[学会発表](計 4 件)

(1) 井上 淳: 球状炭化粒子の元素組成による発生域推定. 風送ダストに関する現状と今後の展開に関する研究集会, 九州大学(福岡県, 福岡市), 2014年1月9日.

(2) 井上 淳・百瀬あずさ・奥平敬元・北瀬(村上)晶子・山崎秀夫・香村一夫・吉川周作: 東アジア工業都市の堆積物中の SCPs (化石燃料燃焼由来粒子)の化学組成と西日本離島への長距離輸送. 地球惑星科学連合 2013 年大会, 幕張国際会議場(千葉県, 千葉市), 2013年5月19日.

(3) 井上 淳: 吸引濾過器と金属顕微鏡を用いた効果的な球状炭化粒子(化石燃料燃焼粒子)分析法. 日本地質学会第 118 年学術大会, 大阪府立大学(大阪府, 堺市), 2012年9月17日.

(4) 百瀬あずさ・井上 淳・北瀬(村上)晶子・奥平敬元・吉川周作: 東アジア地域工業都市域の堆積物中の SCPs(化石燃料起源粒子)元素組成. 日本地質学会第 118 年学術大会, 大阪府立大学(大阪府, 堺市), 2012年9月17日.

[その他]

ホームページ等

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/geos/geo2/okudaira.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥平 敬元 (OKUDAIRA Takamoto)

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：20295679

(2) 研究分担者

井上 淳 (INOUE Jun)

大阪市立大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：90514456