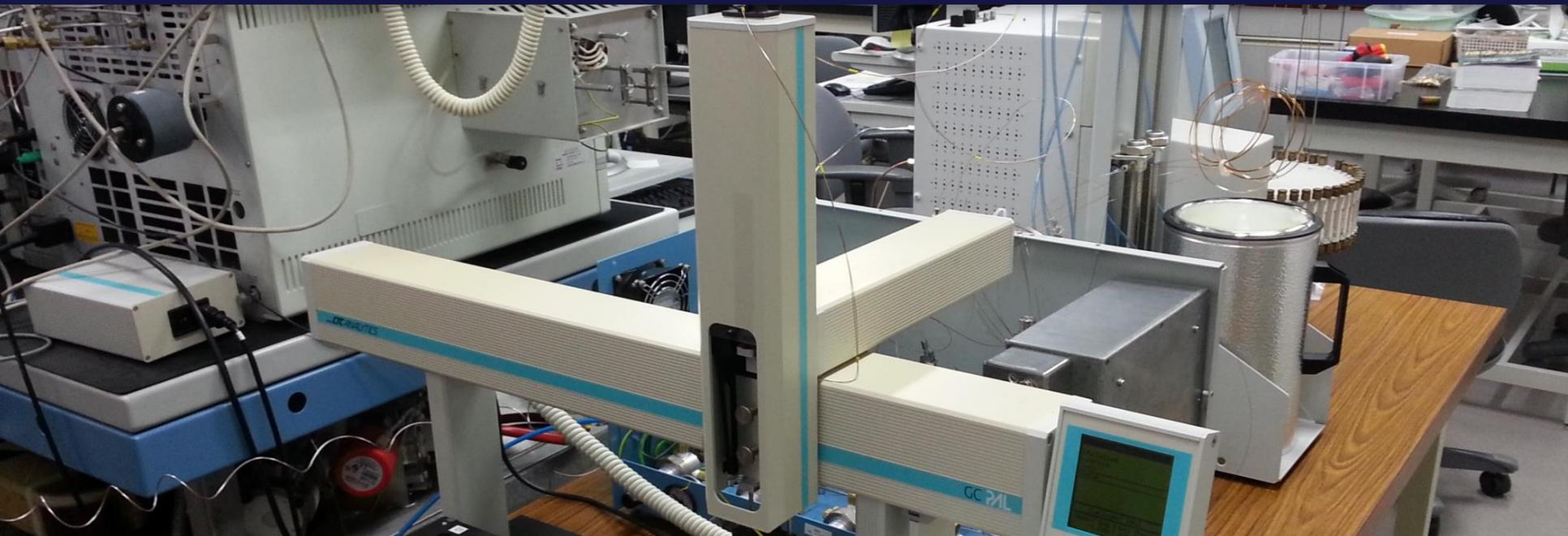


[5RF-1401]

安定同位体比を用いた

二次生成粒子形成メカニズムの解明



研究代表者 川島洋人（秋田県立大学）

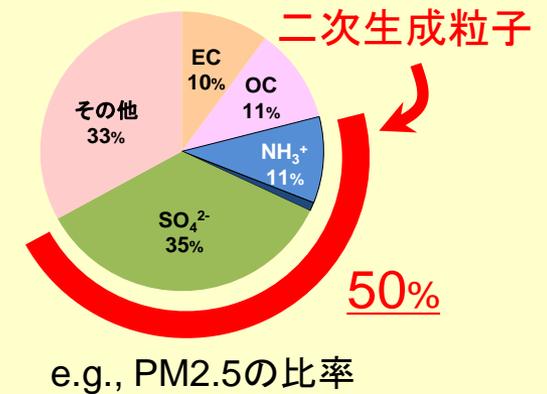
研究実施期間：平成26~28年度

累積予算額：34,298,739円（含間接経費）

本研究の背景と目的

PM2.5の現状と課題

- 近年，PM2.5の越境汚染が問題視
- 環境基準達成率は約3割程度
- 二次粒子は寄与率が高いにも関わらず，生成機構のメカニズムや発生源は未解明



神奈川県公害防止推進協議会，2012

安定同位体とは？また最近の研究

- 陽子数が同じで，中性子数が異なる安定した原子
- 90年代にGC，EAなどと融合
- 生成過程や発生源により特徴あり
- 地球化学，鑑識学等に活発に応用（環境分野では事例少）

➡ 窒素安定同位体比を使って，二次生成粒子の発生源解析を目指す

ガスから粒子へのメカニズムについて

安定同位体を使った粒子状物質の発生源解析

一次粒子
(e.g., EC)

発生源の同位体比



一般環境の同位体比

二次粒子
(e.g., ガス)

発生源の同位体比



一般環境の同位体比

粒子化の際の同位体効果の考え方

速度論的同位体効果

ガス



粒子



発生源の同位体比

分別係数

平衡論的同位体効果

ガス



粒子



発生源の同位体比
+ 分別係数

➡ 二次生成粒子にとって、分別係数は重要にも関わらず、実際に粒子を作って算出した事例はない。

研究の概要

① 硝酸中（アンモニア）の窒素同位体比の高精度分析法の確立

脱窒菌法を用いて、 NO_3^- の $\delta^{15}\text{N}$ の高精度分析法を確立。
必要試料量を $100 \mu\text{molN}$ から数十 nmolN へと大幅に感度を向上させる。

② ガス状成分，粒子状の測定及び，粒子化による分別係数の算出

NH_3 ， NO_x ， HNO_3 ， NH_4^+ ， NO_3^- の $\delta^{15}\text{N}$ の高精度分析法の確立。
粒子を実際に作成して，同位体分別係数を算出。

③ 同位体混合モデルを用いて，二次生成粒子の発生源解析

過去の二次生成粒子と発生源のデータと上記の同位体分別係数より，
同位体混合モデルを用いて，寄与率を算出。

① 硝酸中の窒素同位体比の高精度分析法の確立



- ➡ スタンフォード大学のCasciottiラボに2015年夏に1か月ほど滞在。
- 微生物の設備等セットアップし、菌の管理方法、分析方法やデータ管理方法などを習得。
- 他の研究機関と分析装置が異なるため、ナフィオンモジュール、ニードル等を自作し、設置した。

➡ 硝酸試薬（6種），アンモニア試薬（6種）にて検証

① 硝酸中の窒素同位体比の高精度分析法の確立

	$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$			$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$		
	Kawashima	Casciotti	差	Kawashima	Casciotti	差
KNO_3 (和光純薬) Lot. DEL5449	0.3 ± 0.0	0.5 ± 0.0	-0.1	24.2 ± 0.1	24.5 ± 0.1	-0.3
KNO_3 (和光純薬) Lot. WSG7282	-1.9 ± 0.1	-1.9 ± 0.1	0.0	23.6 ± 0.2	23.7 ± 0.1	-0.1
KNO_3 (シグマ)	-1.8 ± 0.0	-1.8 ± 0.1	0.0	25.2 ± 0.8	24.6 ± 0.3	0.6
KNO_3 (関東化学)	-1.2 ± 0.2	-1.4 ± 0.1	0.1	24.6 ± 0.3	24.2 ± 0.2	0.4
NaNO_3 (シグマ)	12.8 ± 0.0	13.0 ± 0.2	-0.2	24.0 ± 0.2	24.0 ± 0.2	0.0
NaNO_3 (関東化学)	-2.5 ± 0.1	-2.5 ± 0.1	0.0	19.7 ± 0.3	20.0 ± 0.2	-0.2

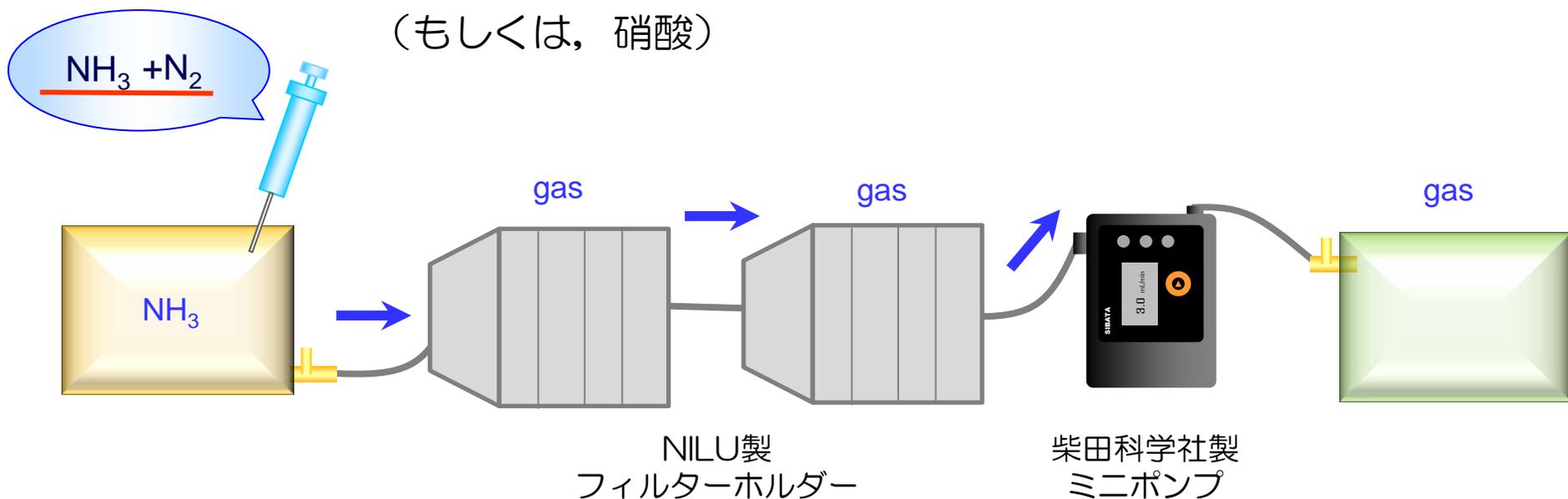

 秋田県立大学とスタンフォード大学及び、EA/IRMSとの比較試験より、
 低濃度域（1000倍以上の高感度分析）にて、
 高精度、高確度で分析が可能であることがわかった。

① アンモニア中の窒素同位体比の高精度分析法の確立

	$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$		
	脱窒菌法	EA	差
NH_4Cl (和光純薬)	0.1 ± 0.2	-1.2 ± 0.2	1.3
NH_4Cl (関東化学)	0.8 ± 0.3	0.3 ± 0.1	0.5
NH_4Cl (シグマ)	-6.2 ± 0.1	-5.9 ± 0.2	-0.3
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (和光純薬)	-12.0 ± 0.1	-11.1 ± 0.1	-0.9
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (関東化学)	-12.6 ± 0.2	-12.9 ± 0.4	0.3
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (シグマ)	-2.7 ± 0.1	-2.1 ± 0.1	0.6

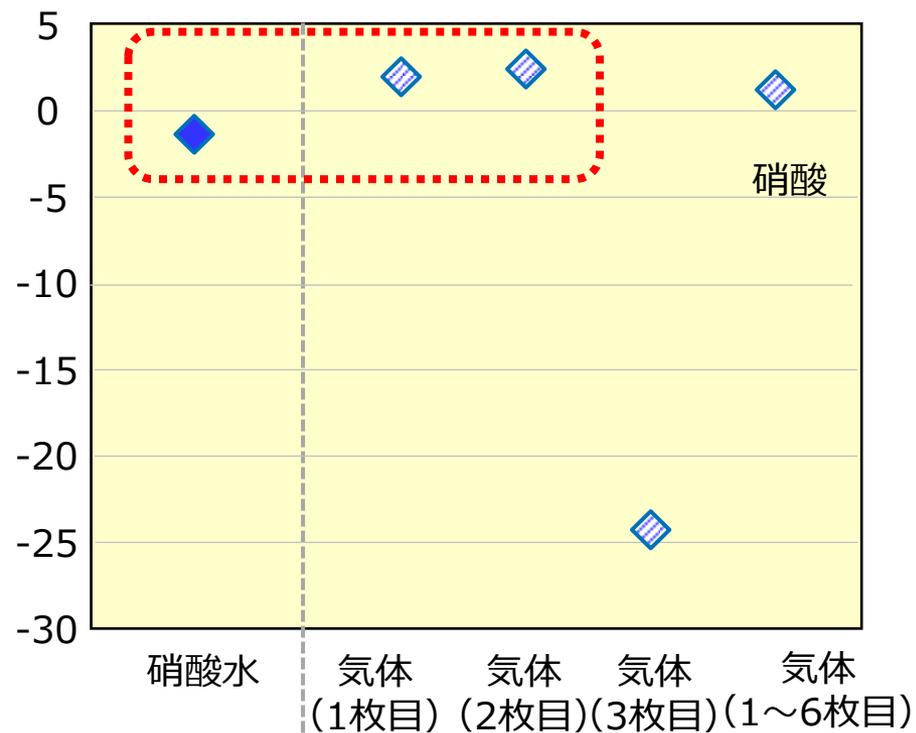
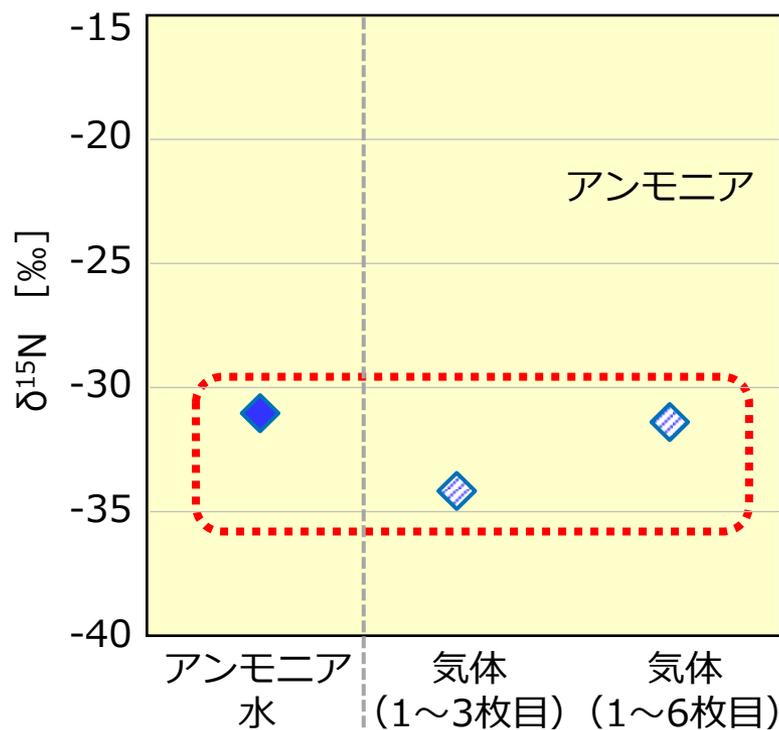
 アンモニアを反応させて亜硝酸イオンにする分析方法は、
低濃度域にて、ほぼ問題なく分析可能であることがわかった。

② アンモニア，硝酸ガスの分析方法



- ① ガス種ごとの捕集液の違いの試験
- ② 捕集枚数の確認試験
- ③ アンモニア（気），硝酸（気）の窒素同位体比試験

② アンモニア、硝酸ガスの分析方法



- ➡ アンモニアガス：リン酸5%
- 硝酸ガス：炭酸カリウム（6%），グリセリン（2%）
- NO：トリエタノールアミン（10%），PTIO（3%）
- NO₂：トリエタノールアミン（20%），水酸化カリウム（40%）

➡ 捕集液だけでなく、枚数や捕集量等も決定することが出来た。

② 粒子化の実験の流れ

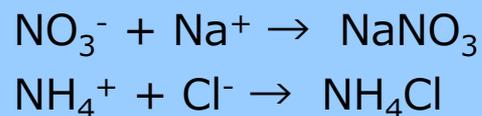
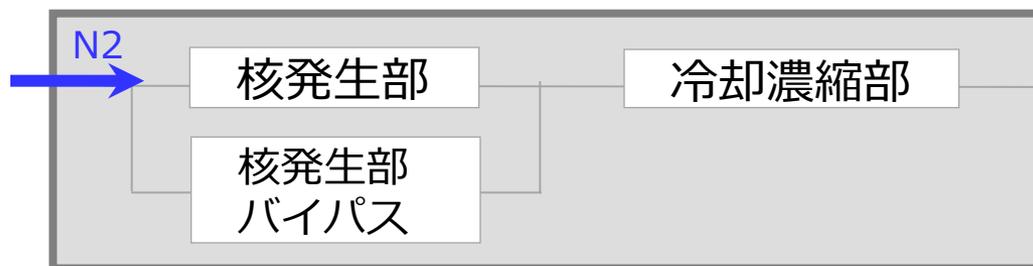
①捕集フィルター作成

②ガス・粒子生成

③分析

粒子生成

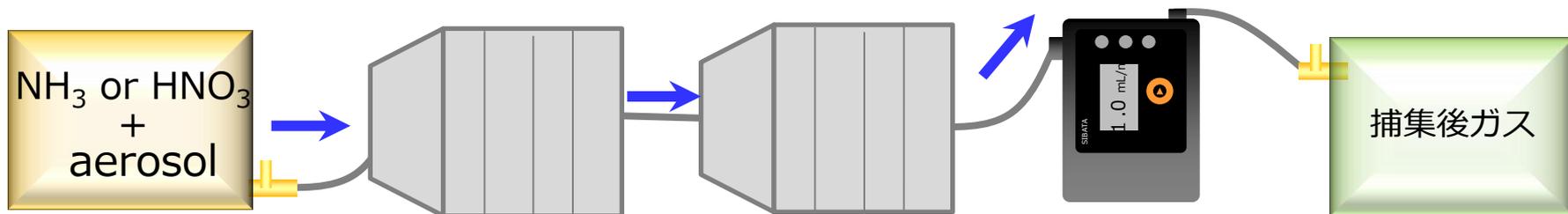
核凝縮型単分散粒子発生器



NH₃
or
HNO₃

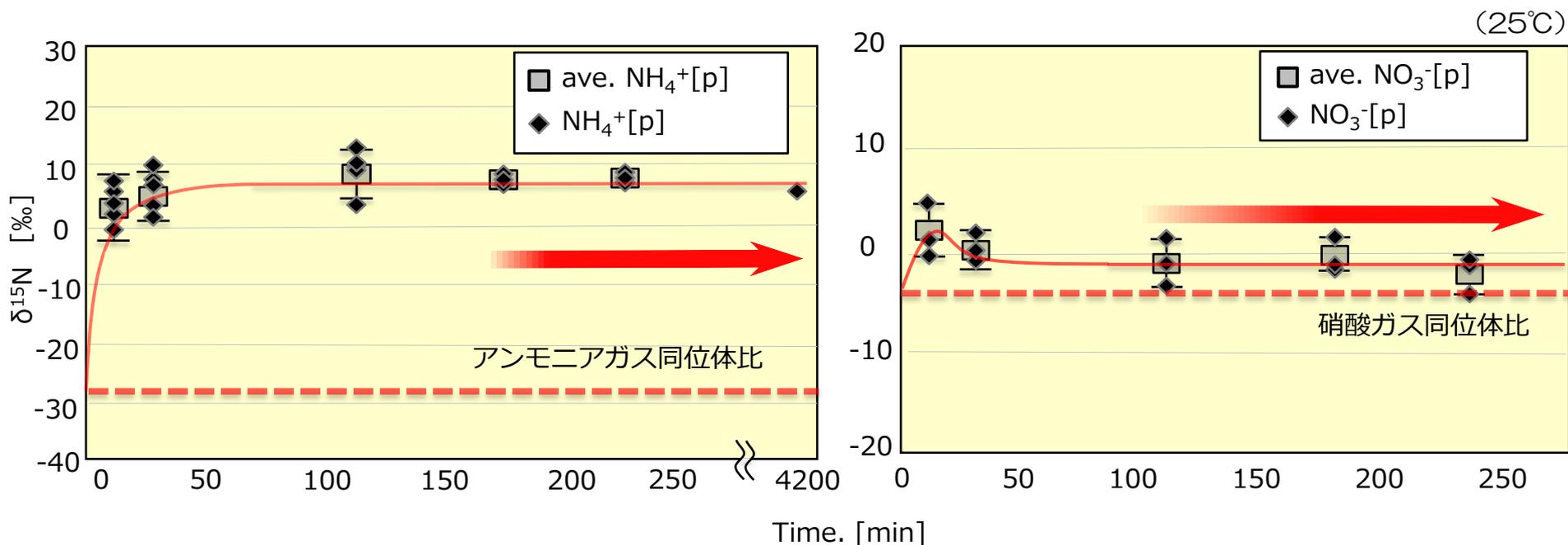
PALAS社製 MAG 3000

ガス・粒子捕集



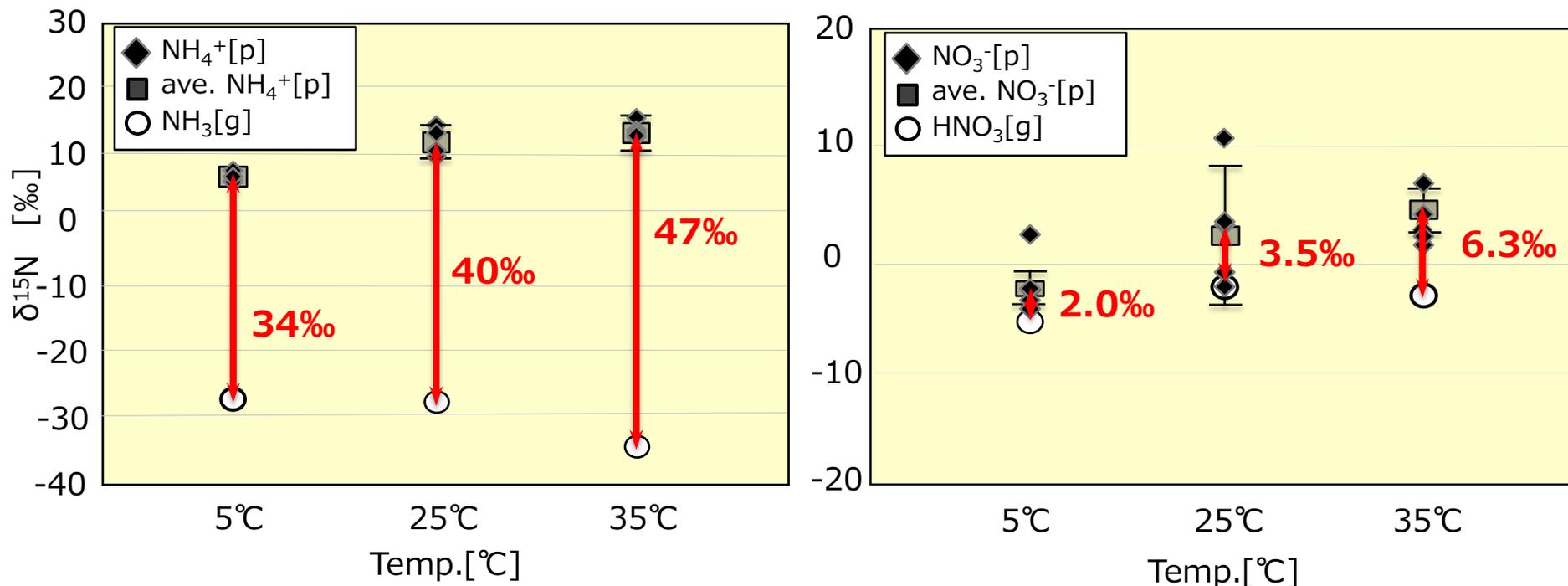
柴田科学社製
ミニポンプ

② 粒子化（アンモニア，硝酸）の反応時間の検討



➡ 反応時間を変えた粒子化の実験を行ったが、アンモニア，硝酸共に，100分以上で安定することがわかった。アンモニアガス，硝酸ガスともに**反応時間は180分**とした。

② 粒子化（アンモニア、硝酸）の温度別分別係数



初めて粒子を作成し、粒子化分別係数を算出した。
粒子化分別係数は、**34‰~47‰**と温度によって変化した。
理論値33‰（Urey, 1947; Heaton et al., 1997）と整合性があった。

硝酸は分別係数は数‰と非常に小さいことが分かった。
アンモニア、硝酸共に実際の環境データと整合性があった。

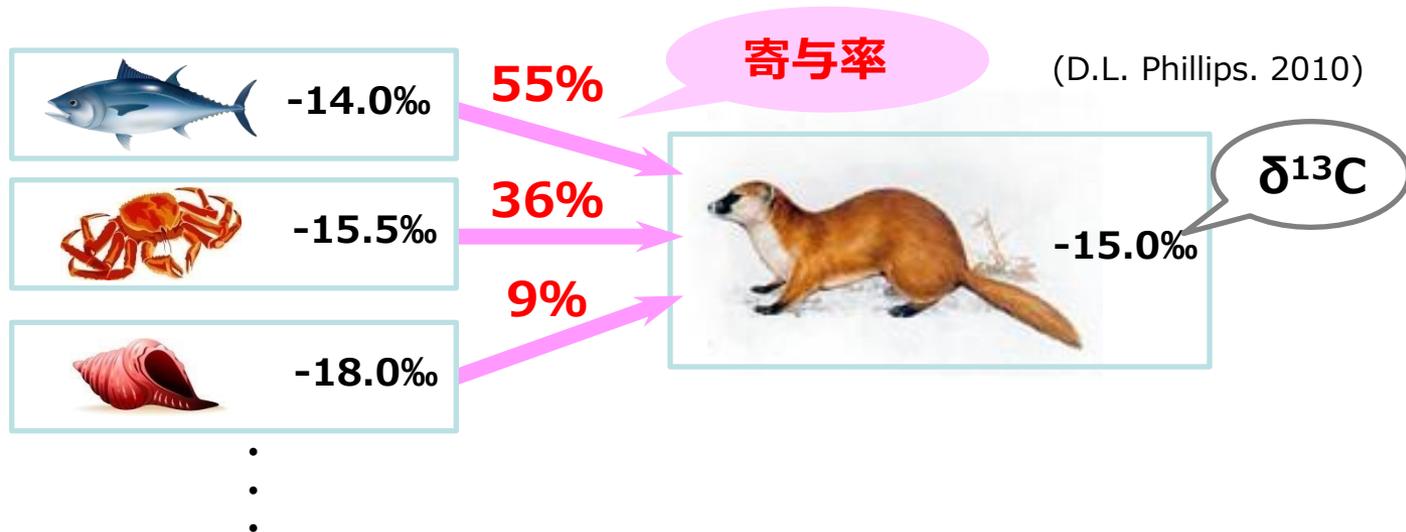
・・・現在、査読付論文を執筆中。

③ 粒子化分別係数から発生源の寄与率の算出

SIAR (Stable Isotope Analysis in R)

2010年にA.C. Parnell博士によって開発された統計ソフトで、生態学の分野で応用されている**ベイズ推定**を利用した**混合モデル**。**マルコフ連鎖モンテカルロ (MCMC) 法**を用いて最適解を推定。

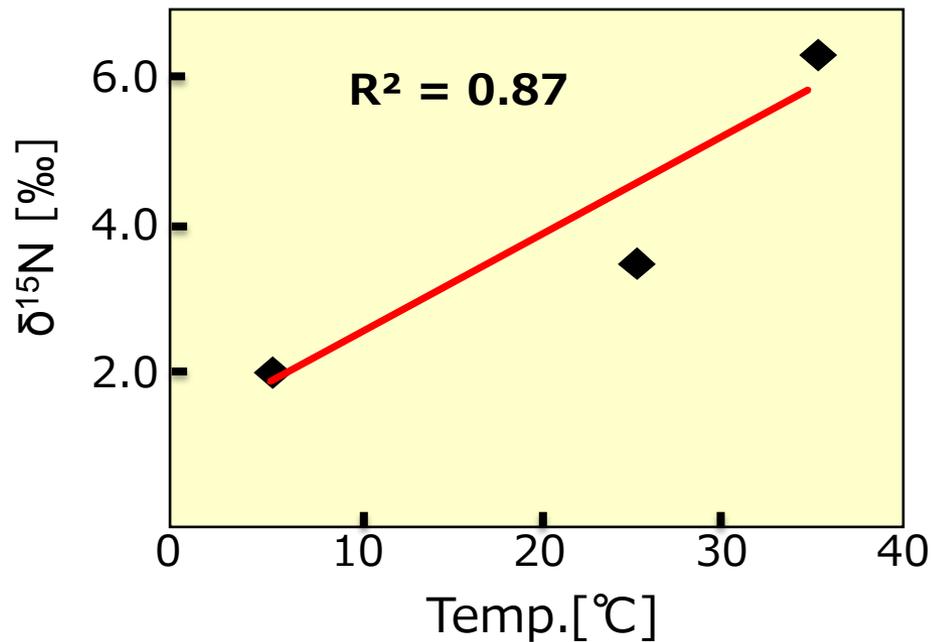
特徴は、**ばらつきを考慮することができる**



➡ 二次生成粒子の発生源寄与率の算出に応用した。

③ SPM中硝酸イオンの窒素同位体比の結果

温度ごとの粒子化分別係数の算出

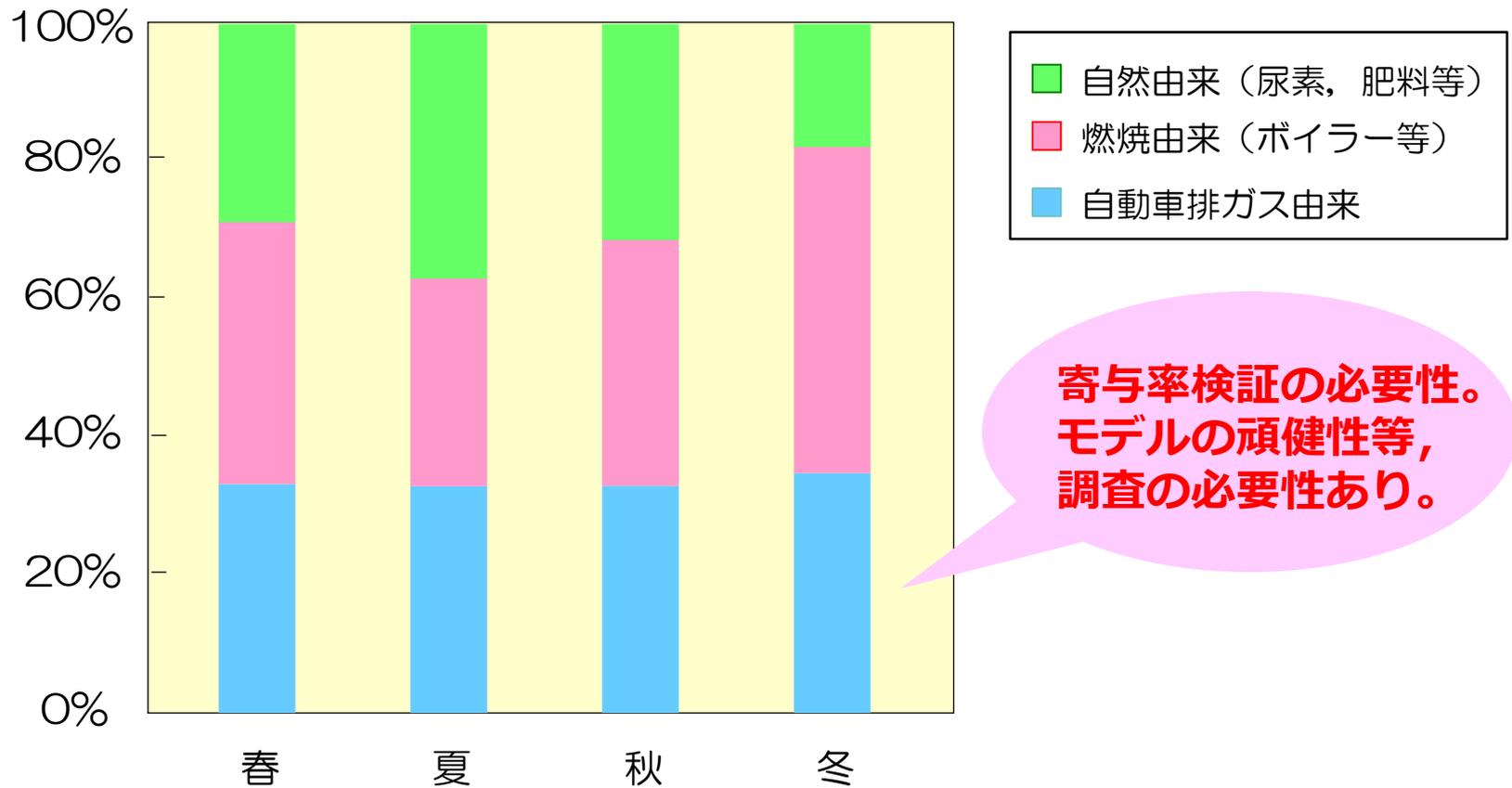


$$\text{分別係数} = 0.13 \times \text{温度}[\text{°C}] + 1.05$$

測定結果の補正（前駆物質の値へ戻す）

$$\text{補正後の値 (NO)} = \text{測定結果 (NO}_3^-) - \text{分別係数}$$

③ 季節ごとのSPM中硝酸イオンの発生源解析



寄与率検証の必要性。
モデルの頑健性等、
調査の必要性あり。

➔ 自動車排ガス由来は年間を通して3割で推移しており、自然由来は春～秋に3～4割、**燃烧由来は冬に5割**で推移していた。

粒子化分別係数と混合モデルを用いて、

硝酸ガスの寄与率推定をすることができた。

・・・現在、査読付論文を執筆中。

「国民との科学・技術対話」の実施

国際学会

Hiroto Kawashima(2016), Source apportionment for aerosol and measurement for stable isotope of NH_3 , NO_2 and NO_x in gas by using Bactria method, Abstract of ASITA-Advances in Stable Isotope Techniques and Applications, Philadelphia

国内における対話

川島洋人 (2014), 秋田県高校教員大学訪問, 秋田県

川島洋人 (2014), 西南交通大学留学生, 秋田県

川島洋人 (2014), オープンキャンパス施設見学会, 秋田県

川島洋人 (2016), 汚染源はどこだ!? ~安定同位体を使った環境鑑識学の研究~, サイエンスカフェ

川島洋人 (2016), 環境リスク研究における有害化学物質の発生源解析, PM2.5, 農薬混入事件について, 第58回全国水道週間記念講演会

川島洋人 (2016), 藤沢南ロータリークラブ講演

海外における対話

川島洋人 (2015), マレーシア国民大学, マレーシア

川島洋人 (2015), ダッカ大学, バングラデシュ

 一般市民, 海外の大学等で, 安定同位体を使ったエアロゾルの研究について
講演させて頂いた。

まとめのトピックス

● 脱窒菌法を用いた分析手法の確立

硝酸イオン，アンモニウムイオン共に，高精度・高確度分析が可能であった。
低コストにてメンテナンスが出来る方法を考案することができた。

● アンモニアガス，硝酸ガスの温度ごとの粒子化分別係数を算出

ガスサンプリングの捕集液，枚数等を決定することができた。

アンモニアガス，硝酸ガスの粒子化分別係数を算出することができた。
また，分別係数の温度による違いを初めて示すことができた。

● 粒子化分別係数から発生源の寄与率の算出

同位体混合モデルを用いて発生源の寄与率の算出することができた。

➡ 温度ごとの粒子化分別係数を算出でき，
混合モデルでの一般大気中の発生源解析が可能となった。

新たに見えてきた研究と課題

- 極低濃度域での分析が可能になったことで、非常に短いサンプリング期間での実験が可能になった。
(PM2.5の突発的な高濃度の起源推定の研究等)
- カウンターイオンのよる違い、湿度等の条件による同位体分別係数の算出が必要である。
- アンモニアの発生源に差がなく、発生源解析が出来なかったが、国内の同位体比のデータベースを作る必要性がある。
(越境汚染を見るため等)
- 生態学分野の混合モデルを利用したが、有害物質の発生源解析用のモデルの作成の必要性がある。

ご清聴, ありがとうございました。