

## 【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 (H26～H28)

川島 洋人 (秋田県立大学)

### 1. 研究開発目的

本研究では、塩酸蒸気法、脱窒菌法を使った安定同位体比を用いた粒子状物質中の二次性粒子の形成メカニズムの解明、発生源解析を目指す。先行研究としては、研究代表者によって、国際学術雑誌である *Atmospheric Environment* 誌に『炭素安定同位体比を用いた冬季の越境汚染について』と『窒素安定同位体比を用いたアンモニウムイオン、硝酸イオンの環境動態解析』という内容で2報、それぞれ2012年、2011年に報告した。これらの研究では、春の黄砂だけでなく、冬にも粒子状物質が越境汚染している可能性があることをいち早く示すことが出来た。しかし、二次生成粒子のメカニズムに関しては、未だに不明点も多く、また定量的に発生源解析が出来ておらず、さらに進める必要がある。

具体的には、(1)塩酸蒸気法、脱窒菌法を用いた二次生成粒子のアンモニウムイオン、硝酸イオン、その前駆物質であるアンモニアガス、窒素酸化物の窒素安定同位体比の高精度分析法を確立すること、(2)さらに実験室内にて二次生成粒子の形成メカニズムを解明すること、(3)最終的には、二次生成粒子がどの程度越境汚染しているのかを定量的に推定することを目指している。

### 2. 研究の進捗状況

本年度は、前処理方法の改良として、塩酸蒸気法、脱窒菌法を用いて、高精度分析方法を確立することが出来た。アンモニウムイオン、硝酸イオンは、塩酸蒸気法においては蒸留法との差はほとんどなく、高精度分析法が可能であることがわかった。しかし、精度はよかったものの、確度の高い分析は不可能であることがわかった。また、脱窒菌法システムは、所属大学では全く設備もなく、実験経験がなかったため、東京農工大学、スタンフォード大学に訪問し、必要な実験設備や各種の実験方法を教えて頂きながら、設備の準備、立ち上げ、菌の購入、培養・管理方法、分析法の確立等を行った。硝酸イオンは、脱窒菌法においては窒素量換算で、数十 nmol/L 程度で窒素安定同位体比、酸素安定同位体比が、それぞれ、0.2‰、0.5‰程度の高精度で分析が可能であった。また最適な結果となる菌の培養方法等の検討も行うことが出来、最終的に決まった培養方法は、TSB 液体培地、硝酸カリウム (10mM)、塩化アンモニウム (1.0mM)、リン酸二水素カリウム (36mM) を植え継ぎ培地として使用し、TSB 液体培地、塩化アンモニウム (7.5mM)、リン酸二水素カリウム (36mM) を再懸濁の培地として使用する方法が、最も高精度、高確度な測定可能な液体培地であることがわかった。また、再懸濁した液体培地の保存日数、低濃度領域の試験を行うことが出来た。今後、多くのサンプルを測定する際に必要になる実験、運用方法を決定することが出来た。また、決定した方法(菌の培養方法、再懸濁方法、サンプルの導入、分析まで)を本研究で雇用している研究補助員、担当学生にも教え、それぞれ一人で実験してもらったところ、研究代表者と全く同様の精度、確度結果を得ることが出来た。また、小川拡散サンプラーを用いたアンモニアガス、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の測定も実施した。窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )に関しては、3日程度で十分な捕集量が得られ、妥当な結果を得ることが出来たとわかった。また、パッシブサンプラーの濃度測定式や捕集エレメント等を使って、捕集量の計算も実施し、理論上も3日程度あれば十分に分析可能であることがわかった。予定通り、順調な進捗であると考えている。

### 3. 環境政策への貢献(研究代表者による記述)

本研究は、重点課題【17】健全な水・大気の循環、行政ニーズ(17-2)大気環境中における $\text{PM}_{2.5}$ 二次生成メカニズムの解明に関連している。 $\text{PM}_{2.5}$ は呼吸器疾患等の健康影響が懸念されている物質である。特に粒径が小さい $\text{PM}_{2.5}$ は呼吸器の深部まで入りやすく健康を損なう恐れがあり、2009年9月には国内で初めて $\text{PM}_{2.5}$ の環境基準値の答申が出された。しかし、 $\text{PM}_{2.5}$ は環境基準値を超える地域も多数あること、またSPMは近年大きな濃度低減は見られないことなど、これまで重点的に規制を行って

きた自動車だけに限らない多様な汚染源の存在が示唆され、その実態解明の必要性が叫ばれている。特に大きな寄与を占める二次生成粒子の環境動態は越境汚染も含めて解明する必要があるものの、現状、どの程度、アンモニアガスや窒素酸化物などが、我が国の粒子に影響しているか等は、ほとんどわかっていないのが現状である。

本研究では、二次性粒子のメカニズム解明を通して、今後、規制をかけるために必要となる定量的な発生源寄与率推定を将来的には目指しており、このことは効率・効果的な環境政策にとって最も重要なものとなると考えている。今年度は、来年度以降にガスから粒子化のメカニズム解明や発生源の特徴を把握するために必須である低濃度域での高精度・高確度分析方法の開発をめざした。その結果、非常に難しいとされる脱窒菌の管理・培養、及び脱窒菌法システム（ガスベンチ・同位体比質量分析計）を立ち上げ、数十 nmolN レベルでの極低濃度域において高精度・高確度分析が可能になった。これらの技術は、来年度以降の研究にとって、有効な手段となると考えられる。

#### 4. 委員の指摘及び提言概要

現状では、課題の目指す二次生成粒子形成メカニズムの解明にはたどりつけないのではないか、所定の成果が得られないのではないか、という点で大きな懸念がある。これまでの内容は既存の N 同位体分析法の導入であり、オリジナルな成果ではない。また、脱窒法による分析技術の導入に時間を費やしすぎており、粒子発生器の活用の展開が見えにくい。今後、二次生成粒子形成メカニズムの解明までのロードマップを明確にして研究を進めることを期待する。

#### 5. 評点

総合評点： B