

令和元年6月17日現在

機関番号：21401

研究種目：基盤研究(B) (海外学術調査)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05121

研究課題名(和文) 安定同位体比を用いたアジアのエアロゾルの発生源解析

研究課題名(英文) Source apportionment for aerosol in asia area

研究代表者

川島 洋人 (Kawashima, Hiroto)

秋田県立大学・システム科学技術学部・准教授

研究者番号：60381331

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：バングラデシュ、マレーシアを対象に、PM_{2.5}の硝酸イオンに含まれる窒素安定同位体比(¹⁵N-NO₃-)を分析し、発生源解析を行った。実験方法は、近年開発された高感度、高精度な分析法である脱窒菌法を用いた。バングラデシュとマレーシアのPM_{2.5}の結果は、それぞれ186.8 μg/m³(最大243.4 μg/m³)と48.2 μg/m³となった。また、バングラデシュとマレーシアのPM_{2.5}中の¹⁵N-NO₃-の平均値、範囲は、それぞれ0.6 ± 3.8‰ (-4.3‰～5.1‰)と4.0 ± 0.2‰ (3.9‰～4.1‰)であった。これらの結果を他の地域や発生源の結果と比較した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、バングラデシュとマレーシアを対象にして、エアロゾル中に含まれる安定同位体比を分析し、発生源解析を行うことを目的とした。バングラデシュは、国際機関の調査によると対象91か国中で88位と劣悪な環境となっており、そのような地域での大気汚染研究やまた安定同位体を使った新たな手法の適用は学術的にも大きな意義があることだと考えている。また、2016年7月にバングラデシュのダッカでテロが発生するなど現地の治安が悪化し、現地調査が困難となった。大幅に計画を変更せざるを得ない状況ではあったが、そのような中でもサンプリングを継続することも一つの社会的意義もあるのではないかと考え、進めていった。

研究成果の概要(英文)：In these years, stable isotope ratio of small sample volume can be analyzed high precision by isotope ratio mass spectrometry. In addition, recently, a bacterial method of measuring nitrogen and oxygen isotope ratios in nitrate has developed and widespread for various field. In this research, we try to analysis ¹⁵N-nitrate (¹⁵N-NO₃-) of PM_{2.5} (particles with a 50 % cut-off aerodynamic diameter of 2.5 μm), and TSP using Bacteria method for Bangladesh as a representative of South Asia region and Malaysia as a representative of Southeast Asia. The results of PM_{2.5} in Bangladesh and Malaysia were 186.8 μg/m³ (max: 243.4 μg/m³) and 48.2 μg/m³, respectively. The results in Bangladesh were several to 10 times higher than all standard guideline in the world. The average ¹⁵N-NO₃- in PM_{2.5} and TSP in Bangladesh using high volume air sampler were 0.6 ± 3.8‰ (-4.3‰ to 5.1‰) and -0.2 ± 1.2‰ (-0.8‰ to 1.6‰), respectively.

研究分野：環境動態解析

キーワード：バングラデシュ マレーシア 発生源解析 浮遊粒子状物質 安定同位体比

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

1993年、東アジアにおいては『東アジア酸性雨モニタリングネットワーク』が日本の主導で形成され、1998年には、南アジアにおいては『南アジアの大気汚染および越境汚染の規制と防止に関するマレ宣言』が採択されるなど、東・南アジアにおける大気汚染問題は90年代を端緒に国際協力が行われてきた。しかし、近年のアジアの急速な経済成長によって、さらに大気汚染は進み、国家間を超えた越境汚染は深刻な問題となっている。東アジアでは中国、南アジアではインドが大きな排出源だと考えられ活発に調査が行われているが、近隣諸国の調査は未だに遅れているのが現状である。発生源が不明な状況では、闇雲に対策を取らざるを得ず、莫大な費用をかけて、小さな汚染源対策を実施してしまう恐れがある等、定量的に発生源を把握することは極めて重要である。

本研究では、南アジア地域の代表としてバングラデシュ、東南アジアの代表としてマレーシアを対象に、大気中のPM_{2.5}（粒径が2.5 μ m以上を50%カット）の発生源解析を行うことを目的とした。2014年、世界保健機関（WHO）が発表したPM_{2.5}濃度の国別の世界ランキングでは、バングラデシュは79 μ g/m³と中国の倍近い高濃度であり、調査対象91か国中で88位と劣悪な環境となっている。それらの発生源は、主に煉瓦製造工場からのばい煙とダッカ市やチッタゴン市などの大都市における自動車の排気ガスが挙げられるが、インドからの流入も多いのではと予想されている。また、マレーシアはバングラデシュに比べて比較的low濃度であるが、都市部を中心とした自動車や二輪車などの排気ガスによるものと、隣国インドネシアの森林火災が原因とも言われ、各国、複雑な特性がある。

研究代表者は、粒子状物質の発生源の解明のために、秋田県由利本荘市にて、粒子状物質の元素炭素の炭素安定同位体比、アンモニウム・硝酸イオン中の窒素安定同位体比を分析し、冬季の中国からの越境汚染の存在や発生源を推定することが出来た^{1,2}。安定同位体比は、粒子状物質の各種の発生源（野焼き、道路粉じん、自動車排出物、石炭燃焼等）により特徴を有することは既に調査されており、粒子状物質の発生源解析に極めて有効な指標となりつつある。しかし、東・南アジアでの測定事例は皆無であり、都市部や発生源の測定が可能になれば、アジアの複雑な発生源を明瞭に把握できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究ではバングラデシュ、マレーシアを対象に、浮遊粒状物質中の硝酸イオンに含まれる窒素安定同位体比を分析し、発生源解析を行う。都市部でのモニタリングから発生源の測定まで、包括的に取り組む実施する。

3. 研究の方法

(1) バングラデシュ、マレーシアのサンプリングとイオン成分について

バングラデシュのダッカ大学（図1参照）にて、2019年2月28日～3月5日にかけて、ハイボリウムエアサンプラー（柴田科学社製、HV-1000F）で粒径の大きいTSP（本研究では、PM_{2.5}を排除した粒子）と、粒径の小さいPM_{2.5}を捕集した。また、ミニポンプ（MP-W5P型）においても、PM_{2.5}～SPM、PM_{2.5}を捕集した（図2参照）。マレーシアのマラヤ大学においては、ミニポンプを利用して、PM_{2.5}～SPM、PM_{2.5}を捕集した。

捕集したフィルターは研究代表者所属機関にて、超純水にて超音波抽出し、フィルターで通液した後、イオンクロマトグラフィー（IC-2010、東ソー社製）を用いて、陽イオンとしてNa⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、K⁺、陰イオンとしてCl⁻、NO₂⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻を対象とし、分析した。

(2) 粒子中の硝酸イオンの窒素安定同位体比の分析について

硝酸イオン中の窒素安定同位体比（以下、 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ ）は、フィルターより抽出した溶液を脱窒菌法を用いた方法により分析した。脱窒菌法とは、脱窒菌によって液体中に含まれる硝酸イオンを亜酸化窒素まで還元し、亜酸化窒素として $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ を分析する手法である。分析

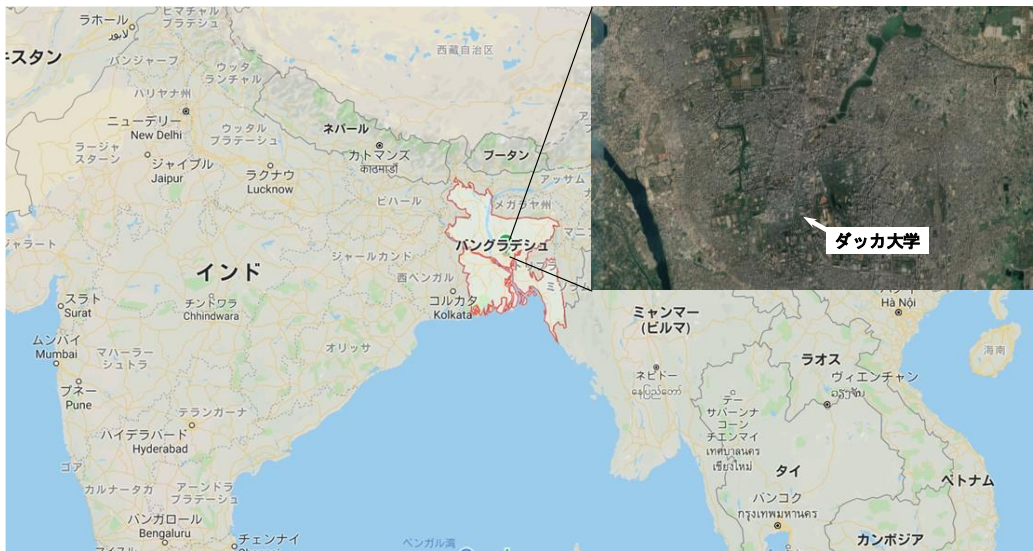


図1 バングラデシュのダッカ大学 (Google マップより)



図2 ダッカ大学におけるサンプリング風景
(左: ハイボリュームエアサンプラーと A.Salam 教授 (ダッカ大学), 右: ミニポンプ)

手順は、2002 年に確立されたスタンフォード大学の K.Casciotti 准教授らが開発した手順に従った。脱窒菌は米国 ATCC 社製の (ATCC13985、*Pseudomonas aureofaciens*) という亜酸化窒素還元酵素を持たない脱窒菌株を購入し、用いた。分析システムとしては、オートサンプラーとして PAL (CTC アナリティカル社製)、濃縮等として GasBench II, Denitrification Kit (サーモフィッシャーサイエンティフィック社製)、安定同位体比分析として DeltaXP (サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) を用いた。なお、亜酸化窒素を GasBench II に追い出すためには、二重構造になったニードルが利用されているが、本研究ではスタンフォード大学の方法をベースに、さらに使いやすい方法を考え、ニードルを組み立てた。この新たなニードルによって、ニードル交換に関するコストは既存のニードルの価格の百分の一程度まで下げることが出来るようになった。

なお、同位体比は (1) 式によって表される。

$$\delta^{15}N(\text{‰}) = ((R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}}) - 1) \times 1000 \quad (1)$$

ここで R_{sample} は測定試料の同位体比を示し、 R_{standard} は標準物質の同位体比を示す。測定結果は標準物質の同位体存在比からのずれとして便宜的に千分率 (‰、パーミル) で表される。 $\delta^{15}N$ は国際標準物質を使用し、三点検量線 (ダブルアンカー法) を用いて補正した。国際標準物質は、国際原子力機関 (IAEA) から入手した硝酸カリウム (USGS32, $\delta^{15}N = 180\text{‰}$ 及び USGS34, $\delta^{15}N = -1.8\text{‰}$) 及び硝酸ナトリウム (USGS35, $\delta^{15}N = 2.7\text{‰}$) を使用した。 $\delta^{15}N$ は ISODAT NT 2.0 (IRMS software) を用いて計算された。

検証実験としては、スタンフォード大学と秋田県立大学にて6種の硝酸試薬を脱窒菌法によって、それぞれ測定を行った。6種の硝酸試薬としては、硝酸カリウム（和光純薬工業社製、Lot. DEL5449）、硝酸カリウム（和光純薬工業社製、Lot. WSG7282）、硝酸カリウム（シグマアルドリッチジャパン社製）、硝酸カリウム（関東化学社製）、硝酸ナトリウム（シグマアルドリッチジャパン社製）、硝酸ナトリウム（関東化学社製）を用いた。脱窒菌法の分析方法に関しては、開発者の一人であるスタンフォード大学の K. Casciotti 准教授の研究室へ技術習得のため短期留学し、また装置に関しては様々な改良も試みた。改良後の装置を使って秋田県立大学にて測定した硝酸カリウム及び硝酸ナトリウムの $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{18}\text{O}$ をスタンフォード大学の K.Casciotti 研究室や EA/IRMS の測定結果と比較/検証を行った。一般的に、窒素安定同位体比の精度は 0.2 ‰、酸素安定同位体比の精度が 0.5‰以下なら高精度分析であるといえるが、窒素安定同位体比は 0.07 ‰ ~ 0.24 ‰、酸素安定同位体比は 0.15 ‰ ~ 0.27 ‰と高精度分析で測定が可能であった。また、スタンフォード大学とのこの結果を比較したところ、今回測定した結果で窒素安定同位体比の誤差は 0.2 ‰以下、酸素安定同位体比の誤差は 0.5 ‰以内だったことから、高確度な分析が行えたと考えられた。また、EA/IRMS の測定結果と比較しても問題なく、高確度に分析が可能であることがわかった。これらの結果より脱窒菌法を用いた窒素・酸素安定同位体比分析はともに高精度かつ高確度分析が可能であると考えられた。

4. 研究成果

(1) バングラデシュ、マレーシアの PM_{2.5} の濃度と水溶性イオンの濃度

バングラデシュの PM_{2.5}~SPM, PM_{2.5} の結果は、それぞれ平均 101.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 186.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。PM_{2.5} は最大 243.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。また、マレーシアの PM_{2.5}~SPM, PM_{2.5} の結果は、平均 28.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 48.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。日本の環境基準値は年平均 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 24 時間平均 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、WHO の指針値は年平均 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 24 時間平均 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、また中国の環境基準値は年平均 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 24 時間平均 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるが、バングラデシュの結果はすべての基準値、指針値よりも数倍~10 倍近く高い濃度であり、マレーシアの結果は基準値、指針値よりも若干高い濃度であった。国内の他の研究と比較すると、例えば甲府市において 2000 年 9 月から 2005 年 12 月まで測定された PM_{2.5} 濃度の平均値は 22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (20.4~24.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) となっていた³。アジアの研究においては、韓国と中国でそれぞれ $42.8 \pm 23.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ と $193 \pm 102.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ となっていた^{4,5}。また、ヨーロッパの研究では、オーストリア、スペイン、スウェーデン、オランダとスイスでそれぞれ、20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 7-13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった⁶。バングラデシュが、どの地域よりも、最も高濃度であることがわかった。

また、バングラデシュ市内のホテルにおける室内で測定した結果は、96.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、室内においても環境基準値や指針値よりも高い濃度であった。2008 年に研究代表者が大学内部にて測定した PM_{2.5} 濃度の結果は、平均値は室外、室内でそれぞれ $18.78 \pm 16.65\mu\text{g}/\text{m}^3$, $8.02 \pm 7.58\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。室外と室内の比率はほぼ半分となり、バングラデシュも同様の傾向であった。

本研究のバングラデシュの PM_{2.5} 中に占める水溶性イオンの割合は 34.7%であった。この中で陽イオンの主な物質は NH_4^+ (7.8%), K^+ (1.2%), Ca^{2+} (0.6%), Na^+ (0.3%) があり、主な陰イオンは SO_4^{2-} (11.9%), NO_3^- (10.7%), Cl^- (1.8%), NO_2^- (0.2%) であった。また、PM_{2.5} 中のイオンバランスはアニオン/カチオンで表し、結果は、傾き 1.13 ($R^2= 0.97$) であった。PM_{2.5}~SPM 中のイオンバランスはカチオンが 1.7 倍程度、多い状態であった。一般に、 Na^+ , Mg^+ , Ca^+ は土壌と海塩から、 NH_4^+ は肥料や土壌から、 K^+ は土壌やごみ焼却場から、 Cl^- は海塩から、 NO_3^- は自動車やボイラーによる燃焼から、 SO_4^{2-} は石炭・石油などの燃焼や海塩から排出されると言われているが、化石燃料の燃焼由来、煉瓦の燃焼、肥料や土壌の影響が示唆された。また、マレーシアの PM_{2.5} 中に占める水溶性イオンの割合は 19.4%であった。この中で陽イオンの主な物質は NH_4^+ (6.6%), Ca^{2+} (0.6%), Na^+ (0.3%) があり、主な陰イオンは SO_4^{2-} (10.8%), NO_3^- (0.9%), Cl^- (0.2%) であった。

(2) PM_{2.5}, SPM の硝酸イオンの窒素安定同位体比

ハイボリウムエアサンプラーを用いたバングラデシュの PM_{2.5}, TSP 中の $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ の平均値, 範囲は, それぞれ $0.6 \pm 3.8\text{‰}$ ($-4.3\text{‰} \sim 5.1\text{‰}$), $-0.2 \pm 1.2\text{‰}$ ($-0.8\text{‰} \sim 1.6\text{‰}$) であった。ミニポンプを用いたバングラデシュの PM_{2.5}, PM_{2.5}~SPM 中の $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ の平均値, 範囲は, それぞれ $2.2 \pm 0.4\text{‰}$ ($1.9\text{‰} \sim 2.5\text{‰}$), $0.7 \pm 0.2\text{‰}$ ($0.5\text{‰} \sim 0.8\text{‰}$) であった。マレーシアの PM_{2.5}, PM_{2.5}~SPM 中の $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ の平均値, 範囲は, それぞれ $4.0 \pm 0.2\text{‰}$ ($3.9\text{‰} \sim 4.1\text{‰}$), $0.1 \pm 1.5\text{‰}$ ($-0.9\text{‰} \sim 1.2\text{‰}$) であった。どちらの地域共に, 小さい粒径の方が 1~4%程度, 重くなる結果になった。

Heaton⁷によって1984年10月~1985年3月に行われた南アフリカの Pretoria における調査では, TSP 中 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ の平均値は $6.2 \pm 4.3\text{‰}$ であった。Yeatman, et al.⁸によって1996年6月~1997年5月に行われたイギリスの海岸都市である Weybourne と Mace Head における調査では, TSP 中 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ の平均値はそれぞれ $7 \pm 6\text{‰}$, $-1 \pm 3\text{‰}$ であった。また, Moore⁹によって行われた, アメリカの Boulder での TSP 中 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ の平均値は $5.0 \pm 5.7\text{‰}$ であった。バングラデシュの結果は既往の研究と比べてやや軽い傾向にあったものの, Yeatman, et al.⁸によって行われたイギリスの Mace Head の値に非常に近い値をとることがわかった。

PM_{2.5} 中の硝酸イオンの前駆物質である NO_x の発生源の違いによる $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ への影響を考察すると, 一般的に粒子中の硝酸成分の主な発生源としては, 人工発生源(燃焼由来)と自然発生源がある。燃焼由来の NO_x の同位体分別に関する研究を調べてみると, Heaton¹⁰によっていくつかの調査が行われている。Heaton¹⁰によると火力発電所などの 1300°C 程度の低い燃焼温度で生成される NO_x の同位体比は $+6\text{‰} \sim +13\text{‰}$ と重くなり, 自動車などの 2000°C 以上の高い燃焼温度で生成される NO_x の同位体比は逆に $-13\text{‰} \sim -2\text{‰}$ と軽くなると報告している。またごく最近, Li and Wang¹¹は土壌中の肥料等が細菌によって分解され, 排出される NO 中 $\delta^{15}\text{N}$ を報告しており, その結果によると, 肥料等の分解によって排出される NO 中 $\delta^{15}\text{N}$ は $-49\text{‰} \sim -20\text{‰}$ 程度, 尿素の分解によって排出される NO 中 $\delta^{15}\text{N}$ は $-49 \sim -28\text{‰}$ 程度と非常に軽いとされている。バングラデシュでは, 煉瓦を焼成させて作成するが, 一般的に焼成温度は 1200°C であるため, 同位体比は $+6\text{‰} \sim +13\text{‰}$ と重くなることが予測され, これらがガスから粒子へ至る過程で同位体分別すると仮定すると, 予想よりも数%程度, 軽くなることから, 自然由来の発生源もかなり影響していることが示唆された。

2016年7月にバングラデシュのダッカでテロが発生するなど現地の治安が悪化し, 現地調査が困難となった。そのため, サンプリング等の予定が大幅に変更せざるを得なかった。本研究は2018年度で終了であるが, 現在(2019年6月)もサンプリングを継続しており, 最も大気汚染がひどい状況であるバングラデシュの大気汚染の解明に寄与していきたい。

<引用文献>

1. Kawashima H, Haneishi Y. Effects of combustion emissions from the Eurasian continent in winter on seasonal $\delta^{13}\text{C}$ of elemental carbon in aerosols in Japan. Atmos Environ 2012;46:568-579.
2. Kawashima H, Kurahashi T. Inorganic ion and nitrogen isotopic compositions of atmospheric aerosols at Yurihonjo, Japan: Implications for nitrogen sources. Atmos Environ 2011;45:6309-6316.
3. Kyotani T, Iwatsuki M. Characterization of soluble and insoluble components in PM_{2.5} and PM₁₀ fractions of airborne particulate matter in Kofu city, Japan. Atmos Environ 2002;36:639-649.
4. Kim HS, Huh JB, Hopke PK, Holsen TM, Yi SM. Characteristics of the major chemical constituents of PM_{2.5} and smog events in Seoul, Korea in 2003 and 2004. Atmos Environ 2007;41:6762-6770.
5. Meng ZY, Jiang XM, Yan P, Lin WL, Zhang HD, Wang Y. Characteristics and

- sources of PM_{2.5} and carbonaceous species during winter in Taiyuan, China. *Atmos Environ* 2007;41:6901-6908.
6. Querol X, Alastuey A, Ruiz CR, et al. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities. *Atmos Environ* 2004;38:6547-6555.
 7. Heaton THE. ¹⁵N/¹⁴N ratios of nitrate and ammonium in rain at Pretoria, South Africa. *Atmos Environ* 1987;21:843-852.
 8. Yeatman SG, Spokes LJ, Dennis PF, Jickells TD. Comparisons of aerosol nitrogen isotopic composition at two polluted coastal sites. *Atmos Environ* 2001;35:1307-1320.
 9. Moore H. The isotopic composition of ammonia, nitrogen dioxide and nitrate in the atmosphere. *Atmos Environ* 1977;11:1239-1243.
 10. Heaton THE. ¹⁵N/¹⁴N ratios of NO_x from vehicle engines and coal - fired power stations. *Tellus B* 1990;42:304-307.
 11. Li D, Wang X. Nitrogen isotopic signature of soil-released nitric oxide (NO) after fertilizer application. *Atmos Environ* 2008;42:4747-4754.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

- ① Hiroto Kawashima (2019), Seasonal trends of the stable nitrogen isotope ratio in particulate nitrogen compounds and their gaseous precursors in Akita, Japan, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 査読有, 印刷中, doi: 10.1080/16000889.2019.1627846
- ② Nana Suto, Hiroto Kawashima (2018), Online wet oxidation/isotope ratio mass spectrometry method for determination of stable carbon isotope ratios of water-soluble organic carbon in particulate matter, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol.32, pp.1668-1674, 査読有, doi: 10.1002/rcm.8240
- ③ Nana Suto, Hiroto Kawashima (2016), stable carbon isotope ratio of coal in the world, *Journal of Geochemical Exploration*, vol.167, pp.12-19, 査読有, doi: 10.1016/j.gexplo.2016.05.001

〔学会発表〕 (計 5 件)

- ① Nana Suto, Hiroto Kawashima (2018), Online wet oxidation/isotope ratio mass spectrometry method for determination of stable carbon isotope ratios of water-soluble organic carbon in PM_{2.5}, AGU fall meeting
- ② Hiroto Kawashima (2018), Seasonal trends of the stable nitrogen isotope ratio in particulate nitrogen compounds and their gaseous precursors in Akita, Japan, AGU fall meeting
- ③ 小野瑛恵, 川島洋人 (2018), アンモニアガスの粒子化における窒素安定同位体分別係数の算出, 大気環境学会年会講演要旨集, vol.59
- ④ Hiroto Kawashima (2016), Source apportionment for aerosol and measurement for stable isotope of NH₃, NO₂ and NO_x in gas by using Bactria method, Abstract of ASITA-Advances in Stable Isotope Techniques and Applications
- ⑤ Hiroto Kawashima, Nana Suto (2016), Global mapping of carbon isotope ratios in coal, AGU fall meeting

〔その他〕

環境鑑識学研究室ホームページ; <http://www.akita-pu.ac.jp/system/mse/sac/kawa/index.html>