

平成 21 年 6 月 15 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19710028

研究課題名（和文）：

大気中 VOCs の個別化合物炭素安定同位体比の測定法の開発と発生源解析への応用

研究課題名（英文）：

Source Apportionment VOCs in air using carbon stable isotope ratio

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・助教

研究者番号：60381331

研究成果の概要：

安定同位体比を用いた新たな発生源解析法の開発を目的に、極低濃度域の大気中 VOCs における炭素安定同位体比測定法を開発し、発生源及び一般環境の測定を行った。結果は(1) VOCs36 成分の安定同位体比を標準偏差 0.50%以内の高精度分析法を開発した。(2) 自動車排ガスとガソリンスタンドより排出される VOCs の特徴を把握した。(3) 一般環境中の VOCs の発生源を安定同位体比を用いて推定することが出来た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,800,000	0	1,800,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	2,900,000	330,000	3,230,000

研究分野：環境科学

科研費の分科・細目：環境学・環境影響評価・環境政策

キーワード：

- | | | |
|------------|---------------|-----------------|
| (1) 発生源解析 | (2) 安定同位体比 | (3) 揮発性有機化合物 |
| (4) 環境鑑識学 | (5) GC/C/IRMS | (6) 個別化合物安定同位体比 |
| (7) 大気汚染物質 | (8) 炭素安定同位体比 | |

1. 研究開始当初の背景

近年、ガスクロマトグラフィーと安定同位体比質量分析計（以下、GC/C/IRMS）が融合した装置が実用化され、個別化合物の安定同位体比を測定することが可能になった。個々の化合物の中にある炭素や水素の安定同位体比は化学反応や生成過程によって異なるために排出傾向が類似の発生源や未知の発生源を特定する新たな技術として大きな期待が寄せられている。しかしながら、現在に至るまで実環境における測定事例はほぼ皆

無の状況であり、また測定される化学物質もメタンなど数種類に限られているのが現状である。その原因として(1) 測定装置が市販されてまだ数年であり最適条件が整理されていないこと、(2) 極微量分析なので測定技術が難しく、基礎からの技術開発が必要なこと、(3) 地球化学系統の研究者達がリードしてきたため地球規模での循環を対象としたような化学物質が選択されることが多いこと、(4) そもそも装置が非常に高額のため（総額 1 億円程度）使用者が限られてしまう

こと等が考えられる。

研究代表者は平成 18 年から秋田県立大学において国内 1 号機の安定同位体比質量分析計である MAT253 (Thermo Fisher Scientific 社製, 図 1 参照) を利用しいくつかの成果を報告してきた。その一部として前処理に固相マイクロ抽出 (SPME) 法を用いた簡易な大気中の揮発性有機化合物 (VOCs) の個別化合物炭素安定同位体比測定法を開発し, 工場やガソリンスタンドや自動車からのベンゼン, トルエンなど約 10 種類の炭素安定同位体比の特徴を得た。その結果, ガソリンスタンドと自動車から発生するベンゼンの識別が可能であることがわかった。しかし, SPME 法を前処理とした簡易測定は固定発生源の中でも比較的高濃度 (数 10ppb 以上) からでなければ使用できず, 一般環境濃度のような低濃度域 (数 100ppt から数 ppb) では吸着量が足りず不向きであることが実験結果より判明した。VOCs の中でもベンゼンなどの発がん性物質では低濃度慢性曝露で人体に影響を与えるため, 低濃度域の測定は必須である。



図 1 装置写真 (GC (左), IRMS (右))

2. 研究の目的

そこで研究では前処理として自動気体濃縮器に着目し, 気体濃縮器と GC/C/IRMS を融合することで低濃度域の VOCs を対象に個別化合物炭素安定同位体比の測定法を開発すること第一の目的とした。さらに今までほとんど実現してこなかった一般環境, また発生源双方でモニタリングを行うことで発生源を推定することを第二の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 気体濃縮器と同位体比質量分析計の融合と分析方法の開発

分析装置: 液化炭酸ガスによるクライオフォーカス部 (冷却濃縮器) と自動気体濃縮器 (GAS-10, 東亜 DKK 社製) と GC/C/IRMS (Trace GC, MAT253, 共に Thermo Fisher Scientific 社製) を融合した (図 2)。

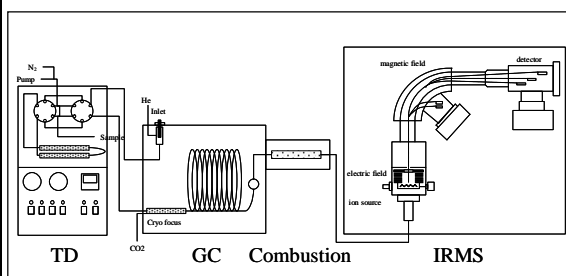


図 2 流路図 (TD-GC/C/IRMS)

対象物質: VOCs58 成分混合標準ガス (PAMS-58; 高千穂化学工業社製)。主な物質はベンゼン, トルエン, エチルベンゼン, m,p-キシレンなど VOCs58 成分を対象とした。測定精度は標準偏差で 1‰以内を目指す。

(2) 安定同位体比を用いた北東北地方の大気中 VOCs の発生源解析

発生源の測定: VOCs の発生源として考えられる各種発生源 (自動車排ガス (コールドモード, ホットモード), ガソリンスタンド) のモニタリングを行った。

自動車排ガスは 406 (プジョー社製), デミオ (マツダ社製) の 2 台を対象とし, ガソリンスタンドは由利本荘市内にある 3 箇所を対象にした。自動車排ガスは排気口から, またガソリンスタンドは風下側にて, フレックスポンプを用いてテドラバッグに 20~30L 程捕集した。またエンジンをかけてすぐに排出される排ガスを自動車排ガスのコールドモードとした。またプジョー 406 においては 45 分程度, デミオにおいては 15 分以上走行した後にエンジンをふかしながら採取したものをホットモードとした。

一般環境の測定: 2007 年 12 月に秋田県由利本荘市内 A, B の 2 箇所を対象にモニタリングを行った (図 3)。A は周囲に大きな発生源がない地点で, B は交通量が比較的多い交差点近くの地点である。その後, 一般環境と発生源の測定結果を比較することで発生源の推定を行った。

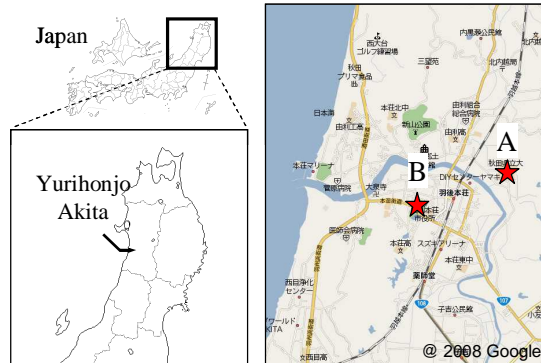


図 3 サンプル地点

4. 研究成果

(1) 気体濃縮器と同位体比質量分析計の融合と分析方法の開発

決定した分析方法：

融合・各種条件検討の結果，表1に示す分析方法になった。

表1 GC/C/IRMS の分析条件

adsorption	-5°C, 2min (200mL/min)
desorption	280°C, instant
column	Petrocol DH150 (SUPELCO) 150m × 0.25mm i.d., 1.0 μ m film thickness
oven	30°C (26 min hold) to 75°C at 1.2°C/min to 90°C (15min hold) at 5 °C/min to 110°C (6min hold) at 2°C/min to 140 °C (2min hold) at 5°C/min to 280°C (10min) at 40°C/min
carrier mode	He (constant pressure at 800kPa) split less mode

本研究の分析精度：

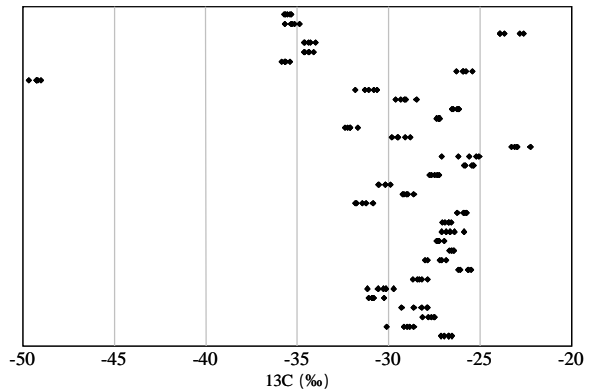
決定した分析方法によって，VOCs36 成分の炭素安定同位体比を測定することが可能になった。VOCs 混合標準ガスの繰り返し分析 (n=10) による分析精度 (標準偏差) は，ベンゼン，トルエン，エチルベンゼン，m,p-キシレンでそれぞれ 0.18‰, 0.23‰, 0.21‰, 0.18‰となり，またその他の物質も 0.10 ~ 0.50‰以内となった (図4)。本研究の測定精度は前処理に SPME を用いた結果よりも 0.18 ~ 0.63‰も分析精度が向上し，また他の文献と比較してもすべての物質において最も高精度の測定結果となった (表2)。本研究の方法は発生源解析を行う上で非常に有利な方法であることがわかった。

(2) 安定同位体比を用いた北東北地方の大気中 VOCs の発生源解析

自動車排ガスとガソリンスタンド：

デミオのコールドとホットモードではそれぞれ 16 と 14 成分が検出され，うち共通する 14 成分について比較することができた (図5)。コールドモードの $\delta^{13}C$ 値は -28.4 (t-2-ペンテン) ~ -20.9‰ (2-メチルヘプタン) の値を示し，ホットモードは -26.6 (t-2-ペンテン) ~ -20.9‰ (n-オクタン) の値を示した。14 成分中 11 成分がコールドモードよりもホットモードの方が 0.02 (n-オクタン) ~ 1.9‰ (t-2-ペンテン) 重い値を示した。

炭素安定同位体の場合， ^{13}C よりも ^{12}C の方が拡散や反応などが早く進む傾向があることが一般的に知られており，ガソリンの燃



縦軸は上から順に以下の 36 物質である。

i-Pentene, n-Pentane, t-2-Pentene, c-2-Pentene, 2,2-Dimethylbutane, 2-Methylpentane, 3-Methylpentane, 2-Methyl 1-pentane, n-Hexane, Benzene, Cyclohexane, 3-Methylhexane, 2,2,4-Trimethylpentane, n-Heptane, Methylcyclohexane, 2,3,4-Trimethylpentane, Toluene, 2-Methylheptane, 3-Methylheptane, n-Octane, Ethylbenzene, m,p-Xylene, Styrene, o-Xylene, n-Nonane, i-Propylbenzene, α -Pinene, n-Propylbenzene, 1,3,5-Trimethylbenzene, β -Pinene, 1,2,4-Trimethylbenzene, m-Diethylbenzene, p-Diethylbenzene, Undecane

図4 本研究の VOCs の分析精度

表2 既往の文献との精度比較

	This work (n=10)	SPME 1 (n=6)	SPME 2 (n=10)	P&T 2 (n=10)
Benzene	0.18	0.36	0.36	0.20
Toluene	0.23	0.84	0.56	0.35
Ethylbenzene	0.21	0.72	-	-
m,p-Xylene	0.18	0.81	-	-

1: Murakami and Kawashima, Abstract of the SETAC North America 27th Annual Meeting, Vol.27, pp.174 (2006). 2: Zwanck et al., Analytical Chemistry 75 (2003) 5575-5583

焼の際にもエンジン内部の燃焼温度が高いほど ^{12}C が次々と燃焼され， $\delta^{13}C$ 値が重くなる現象が生じていることが推察された。

プジョー406 のコールドとホットモードではそれぞれ 16 と 10 成分が検出され，うち共通する 9 成分について比較することができた (図6)。プジョー406 のホットモードは 45 分の走行によりエンジンが高温になり触媒の効きも良好になったために，排出された VOCs 濃度はかなり低く，10 成分しか検出されなかった。コールドモードの $\delta^{13}C$ 値は -26.9 (2-メチルペンタン) ~ -24.5‰ (o-キシレン) の値を示し，ホットモードは -27.1 (3-メチルペンタン) ~ -20.2‰ (ベンゼン) の値を示した。9 成分中 8 成分がコールドモードよりもホットモードのほうが 0.22 (3-メチルヘキサン) ~ 6.0‰ (ベンゼン) 重い値を取り，残りの 3-メチルペンタンは 0.73‰軽い値を示した。

ブジョー406の排ガスもデミオと同様な傾向が得られたが、 $\delta^{13}\text{C}$ の変化が最大で6‰とデミオに比べホットモードが非常に重くなっていることが分かる。これはサンプリング時において、ブジョー406は45分もの時間走行し、15分間のデミオよりも高温であったためガソリンの同位体分別がより進んだ結果であると考えられた。

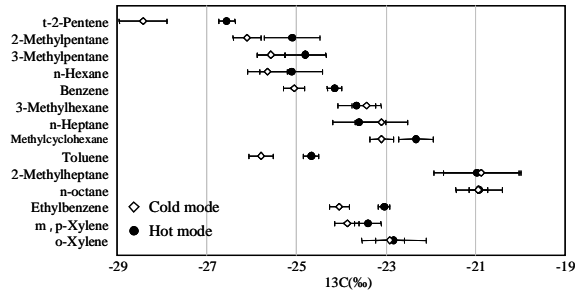


図5 自動車排ガスの炭素安定同位体比 (デミオ)

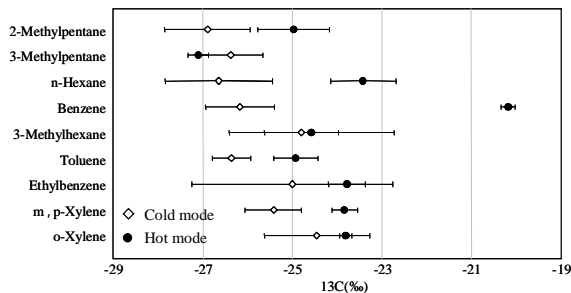


図6 自動車排ガスの炭素安定同位体比 (406)

ガソリンスタンドは3箇所にてサンプリングを行った。エッソの $\delta^{13}\text{C}$ 測定では11成分が検出され、平均 $\delta^{13}\text{C}$ 値は-31.5(c-2-ブテン)~-24.3‰(3-メチルヘキサン)となった。国道7号線沿いにあるコスモ石油は12成分を測定することができ、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は-29.8(t-2-ペンテン)~-20.4‰(2-メチルヘプタン)となった。また昭和シェルは8成分を測定することができ、平均 $\delta^{13}\text{C}$ 値は-27.4(m,p-キシレン)~-21.8‰(3-メチルヘプタン)となった。

これらの3つのガソリンスタンドに共通して検出することのできた12成分について比較する(図7)。3カ所のガソリンスタンドにおける $\delta^{13}\text{C}$ 値の違いは絶対値にして0.03(シクロペンタン;エッソ-コスモ)~2.2‰(ベンゼン;コスモ-シェル)となった。ここでガソリンスタンド間の差が平均 $\delta^{13}\text{C}$ にして1‰以上あった物質は3成分あった。2-メチルペンタンにおいてエッソよりコスモの方が1.4‰重い $\delta^{13}\text{C}$ 値を示した。ベンゼンではコスモよりエッソの方が1.5‰重くなり、シェルが一番重くコスモとの差は2.2‰となった。n-ヘプタンにおいてはエッソとコスモよりシェルの方がそれぞれ2.1, 1.4‰重くなる結果

となった。しかし、個々のガソリンスタンドのばらつきを考慮した場合、これら3つのガソリンスタンド間に著しい傾向はみられていない。以上の結果より、ガソリンスタンドの違いにより $\delta^{13}\text{C}$ 値は大きく変化しないと考えられた。

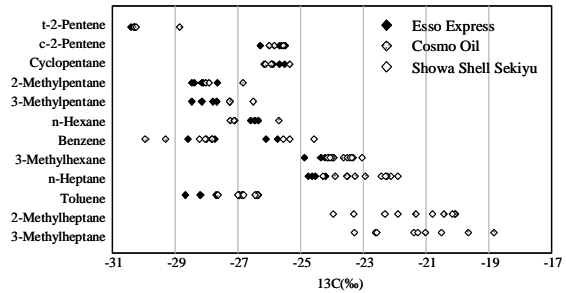


図7 ガソリンスタンドの炭素安定同位体比

一般環境の発生源解析:

図8, 図9に一般環境におけるベンゼン, トルエンの結果をそれぞれ示した。自動車排ガス, ガソリンスタンド共にすべて平均値とした。ここでは割愛しているが、大学裏の大气はほとんどが自動車排ガスに影響されていることがわかった。これは近くに駐車場があることや高速道路が通ったことなどから妥当な値であると考えられた。図8のベンゼンの結果では、ガソリンスタンドもしくはコールドスタートの影響が強い結果になっているが、ベンゼンはエンジンをかけた直後は触媒が反応し難いことが証明されており、妥当な結果だと思われた。

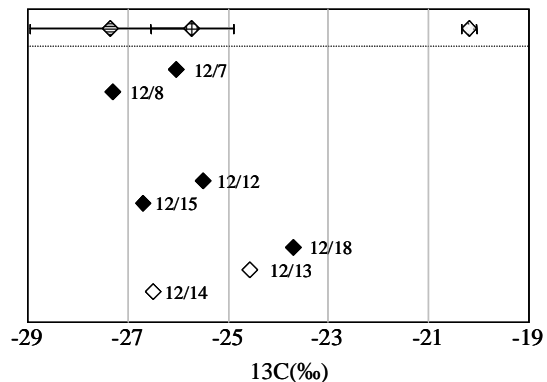
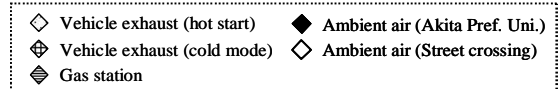


図8 一般環境中のベンゼンの炭素安定同位体比



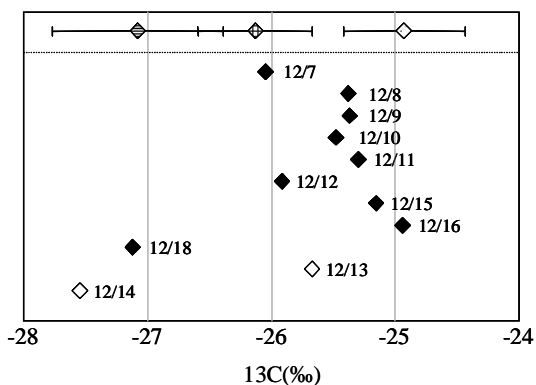


図9 一般環境中のトルエンの炭素安定同位体比

◇ Vehicle exhaust (hot start) ◆ Ambient air (Akita Pref. Uni.)
 ◇ Vehicle exhaust (cold mode) ◆ Ambient air (Street crossing)
 ◆ Gas station

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1件)

川島洋人, 笹山一樹, 伊藤千里, 村上舞, 梁瑞録, 菊地英治, 秋田県における室内中 VOCs の実態調査と高濃度要因の推定, Proceeding of International Science Forum, 無, vol.4, pp.248-255, 2007

〔学会発表〕(計6件)

Hiroto Kawashima, Mai Murakami, Hydrogen and carbon stable isotope ratio of VOCs in air using GC/C/IRMS, Joint European Stable Isotope User Meeting, 2008.11, Giens, France

Mai Murakami, Hiroto Kawashima, Stable carbon isotope ratio of low-level VOCs in air using GC/C/IRMS coupling with thermal desorption, Forensics Isotope Ratio Mass Spectrometry, 2007.10, Otago, New Zealand

村上舞, 川島洋人, 梁瑞録, 菊地英治, 相馬隆雄, GC/C/IRMS を用いた低濃度 VOCs 中炭素安定同位体比の測定法の開発と発生源解析, 第8回秋田県立大学システム科学技術学部研究発表会, 2007.10, 秋田県

村上舞, 川島洋人, 梁瑞録, 菊地英治, 相馬隆雄, 気体濃縮器と GC/C/IRMS を用いた低濃度 VOCs 中炭素安定同位体比の測定法の開発と発生源解析, 第48回大気環境学会年会, 2007.9, 岡山県

伊藤千里, 村上舞, 川島洋人, 笹山一樹, 梁瑞録, 菊地英治, 相馬隆雄, 寒冷地におけ

る室内中 VOCs の簡易測定と汚染源解明, 第48回大気環境学会年会, 2007.9, 岡山県

川島洋人, 村上舞, 片山泰宏, 笹山一樹, 梁瑞録, 菊地英治, 相馬隆雄, 安定同位体比を用いた環境中有害化学物質の発生源の探索, 日本法中毒学会第26年会, 2007.6, 宮崎県

6. 研究組織

(1) 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・助教
 研究者番号: 60381331