

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：15201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K21171

研究課題名(和文)PM2.5中イオウ同位体比および微量元素の定量的リアルタイム分析による発生源解明

研究課題名(英文)Elucidation Sources of PM 2.5 by quantitative real time analysis of sulfur isotope ratios and trace elements

研究代表者

鈴木 美成 (Suzuki, Yoshinari)

島根大学・生物資源科学部・准教授

研究者番号：40469987

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：後方流跡線と、ガス交換器とICP-MS/MSを接続して、10分間隔で得られた大気中金属濃度のデータを組合わせて行った濃度重み付け流跡線解析を行うと興味深い情報を抽出できた。2016年3月19日の測定では、この日の島根県松江市のPM2.5中Mn、Fe濃度は明らかに中国北部からモンゴルの影響を強く受けていた。一方で、SbやPbは日本上空とくに関西圏からの影響を強く受けていた。越境汚染問題を解決するには、それぞれの排出源の寄与率を定量化することは非常に重要であり、本研究で用いた方法は起源を分けることに有用であること、元素によっては国内からの影響の方が強いことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Combining data of the metal concentration in PM2.5 obtained at intervals of 10 minutes by the gas exchanger and ICP-MS/MS with the backward trajectory, and conducting concentration weighted trajectory analysis, interesting information could be extracted. On March 19, 2016 measurements, Mn and Fe concentrations in PM 2.5 of Matsue City, Shimane Prefecture, on this day were obviously strongly influenced by northern China and Mongolia. On the other hand, Sb and Pb were strongly influenced by over Japan, especially from the Kansai region. In order to solve the problem of transboundary pollution, it is very important to quantify the contribution rate of each emission source, and the method used in this research is useful for separating origins.

研究分野：環境化学

キーワード：PM2.5 リアルタイム分析 重金属

### 1. 研究開始当初の背景

平成 25 年 1 月に中国の広範囲で高濃度の粒径  $2.5 \mu\text{m}$  以下の大気中粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) が観測された。日本でもわが国の環境基準値 (1 日平均  $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) を越える濃度が観測され、中国からの越境汚染への懸念が高まっており、発生源を特定することは汚染解決のため重要である。

大気中粒子状物質 (APM) 中の化学物質を分析する一般的な方法では、フィルター等に APM を捕集しその後適切な化学処理を行う。解析に十分な試料量を確保するために長時間の捕集期間が必要であるため、その捕集期間内の平均的な濃度しか評価できない。様々な起源からの総和である観測値から、排出源に関する情報を抽出することは必ずしも容易ではない。

起源を解析するために同位体比分の情報は重要なツールとなる。なかでもイオウの同位体比分析は有効な指標である。なぜならば、イオウは PM<sub>2.5</sub> の主要な成分であること、 $\delta^{34}\text{S}$  の値が北緯  $30^\circ$  より北の地域由来のエアロゾルで高くなる報告がされているからである。

### 2. 研究の目的

粒子を分析機器に導入し連続的に解析できれば、時々刻々と変化する濃度を追跡できるため、排出源の解析においては非常に有力となる。このようなアイデアに基づき、我々はガス交換器 (GED) と ICP-MS とを結合した GED-ICP-MS 法を開発・応用してきた。本研究では、我々が開発したリアルタイム分析システムの検出器を、トリプル四重極型 ICP-MS (ICP-MS/MS) に変更したリアルタイム分析システムを確立させた。ICP-MS/MS は 2 つの四重極 (Q1 および Q2) を持つため、Q1 で選択したイオンをコリジョンリアクションセルにおいて、ガスと衝突あるいは反応させ、衝突・反応したイオンをさらに Q2 で選択することで前処理なしにスペクトル干渉を除去することができる。

そこで本研究では、越境大気汚染の影響を受けやすいと考えられる島根県松江市において、空気の到達経路と空気中に含まれる元素を分析し、PM<sub>2.5</sub> の発生源の解明を行った。

### 3. 研究の方法

2016 年 1 月から 2017 年 11 月の 23 カ月間において各月 3 週間、マルチカスケードインパクトサンプラー (MC-20-1025, 東京 Dylec 製) を用いて、粒径を  $<2.5, 2.5-10, >10 \mu\text{m}$  に分け捕集を行った。

リアルタイム分析は、既報に従って GED と ICP-MS/MS を接続し、脱溶媒装置を用いて PM<sub>2.5</sub> 中に含まれている元素濃度を定量化した。分析システムの構成を Fig. 1 に示す。

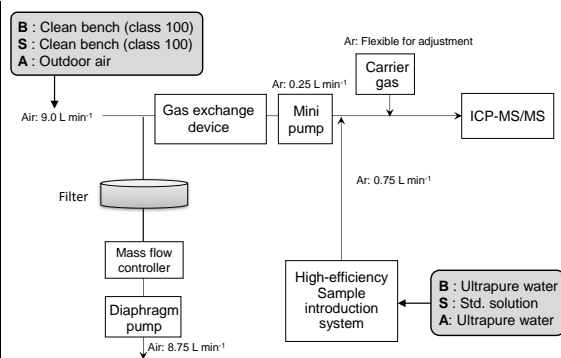


Fig. 1 Schematic diagram of GED-ICP-MS/MS measurement for real-time analysis of metals in PM<sub>2.5</sub>

約 10 分間隔で 24 時間リアルタイム分析するとともに、酢酸セルロースフィルターに  $2.5 \mu\text{m}$  以下の APM を捕集した。リアルタイム分析の結果は、同時にフィルター捕集した濃度となるように補正した。

フィルターに捕集した APM は、酸加熱分解した後、ICP-MS/MS を用いて元素分析を行った。

また、HYSPLIT モデル (NOAA) を用いた濃度重み付け流跡線 (CWT) 解析を行い、島根大学に到達した海拔 500, 1000, 1500 m の空気塊を 96 時間追跡して元素の排出源の推定を行った。

CWT 解析は以下の式を用いて、流跡線が通過した各グリッドの平均濃度 ( $\bar{C}_{ij}$ ) を算出した。

ここで、 $ij$  は水平グリッドのインデックス、 $l$  は流跡線のインデックス、 $M$  は全流跡線数、 $C_{l,ij}$  は流跡線  $l$  の到着時の観測濃度、 $\tau_{ijl}$  は流跡線  $l$  がグリッド  $ij$  に存在した時間である。

$$\bar{C}_{ij} = \frac{1}{\sum_{l=1}^M \tau_{ijl}} \sum_{l=1}^M (C_{l,ij}) \tau_{ijl}$$

### 4. 研究成果

分析システムの有効性を評価し、リアルタイム分析におけるセルガスを選択するために、喫煙所排気の実験を行い排気中元素濃度と喫煙者数との関係性を評価した。セルガス未使用時 (NG) では、 $^{51}\text{V}$  濃度と Cl の信号強度と ( $\text{H}_2$  ガスモード, Q1:  $m/z=35$ , Q2:  $m/z=37$ ) の連動が確認された。これは、Cl 由来のスペクトル干渉のため ( $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ ) によるものであると考えられる。Cl に伴う V の濃度変化は  $\text{O}_2$  ガスを使用したマスシフト法 (Q1:  $m/z=51$ , Q2:  $m/z=67$ ) で最も低減できた。また、NG モードでの  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{24}\text{Mg}$  や  $^{56}\text{Fe}$  の測定値はセルガスを使用した測定値の約 2 倍以上の値であり、それぞれスペクトル干渉に起因するものと考えられた。さらに、同時に喫煙者が 5 人いた時間帯に C と S の信号強度および Ni, Rb, Si, As, Zr, Cs, Ta の濃度が顕著に増加した。これは、喫煙者の増加によ

る濃度上昇であったと考えられた。これらのことから、O<sub>2</sub> をセルガスに用いたリアルタイム分析が短時間で濃度変動を評価するのに有用であると判断された。

また、この分析システムのアプリケーションの一例として大気中の <sup>90</sup>Sr の測定を試みた。

毎月行っている APM の分析結果では、北西からの流跡線の頻度と PM<sub>2.5</sub> 中元素濃度は 66 元素 61 中元素で正の相関を示していた。他の方角では流跡線の頻度と濃度との正の相関は弱いあるいは負の相関であった。排出源が自動車とされる Rh、Pt、Pd の地殻に対する濃縮係数は非常に大きく、北西から。このように、3 週間の捕集期間の全体的な傾向として捉えてしまうと、越境汚染による影響が強い結果になってしまう。

一方で、リアルタイム分析の結果からは一部異なる情報を抽出できた。2016 年 3 月 19 日の測定結果から CWT 解析した結果を Fig. 2 に示す。この日の島根県松江市の PM<sub>2.5</sub> 中 Mn、Fe 濃度は明らかに中国北部からモンゴルの影響を強く受けていた。一方で、Sb や Pb は日本上空とくに関西圏からの影響を強く受けていた。この結果は、リアルタイム分析は起源を分けることに有用であること、元素によっては国内からの影響の方が強いことを示している。

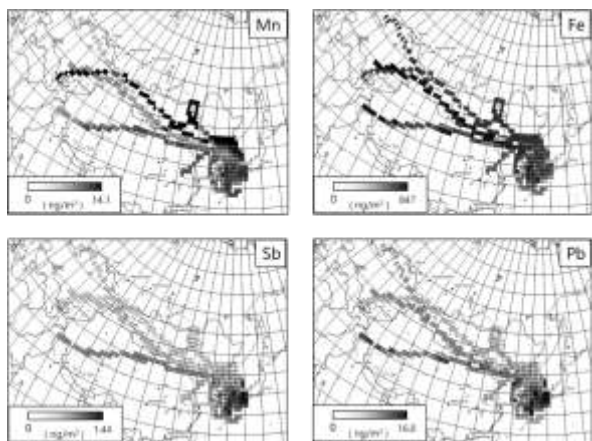


Fig.2 Concentration weighted trajectories from real-time analysis by GED-ICP-MS/MS

これらの解析を繰返し、さらに多変量解析として Non-negative factorization を適用した。Factorization rank を 5~28 まで調査したところ、共役の結果から rank を 13 とするのが適切であると判断した。抽出された mixed coefficient (MC) の分散を評価したところ MC2 が全体の 13.5%と最も多く分散を説明していた。MC2 の CWT の結果を Fig. 3 に示す。

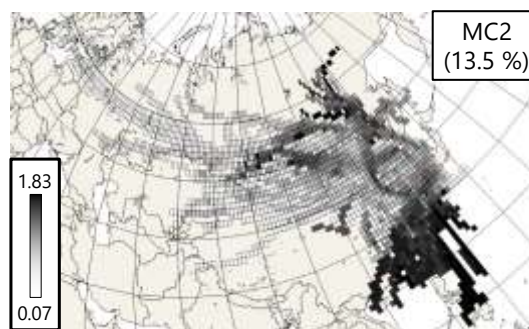


Fig. Mixed coefficient 2 extracted from 29 element CWT by non-negative factorization

MC2 は南西諸島から台湾の会場において負荷が高いこと、MC は概して酸化物の融点・沸点が低い元素のの負荷量が高いこと、焼却に伴う排出 (As, Sb) や船舶からの排出 (S, Fe) が報告されている元素の負荷が高いことから、船舶における重油燃焼の寄与が大きいことが示された。MC2 以外にも船舶由来と考えられる MC が抽出されたことから、船舶からの排出をより厳密に評価していく必要があるだろう。

#### 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)

① Y. Suzuki, R. Ohara, K. Matsunaga, Optimization of collision/reaction gases for determination of <sup>90</sup>Sr in atmospheric particulate matter by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry after direct introduction of air via a gas-exchange device, *Spectrochim Acta B*, **135**, 82-90 (2017).

[学会発表] (計 4 件)

① 2017 年 10 月; Y. Suzuki, R. Ohara, K. Matsunaga, Optimization of collision/reaction gases for determination of <sup>90</sup>Sr in atmospheric particulate matter by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry after direct introduction of air via a gas-exchange device, The 6th Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Matsue.

② 2017 年 9 月; 鈴木美成: タンデム四重極型 ICP-MS を用いた酸素マスシフト法によるイオウ同位体比測定, 日本分析化学会 第 66 年会, 東京.

③ 2016 年 9 月; 鈴木美成, 小原遼大: GED-ICP-MS/MS を用いた大気粒子物質に含まれる放射性ストロンチウムのリアルタイム分析法の開発, 日本分析化学会 第 65 年会, 札幌

④ 2016 年 6 月; 鈴木美成, 中島涼太:

GED-ICP-MS/MS による喫煙所から排出される金属の評価, 第 25 回 環境化学討論会,  
新潟

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 気中の放射性ストロンチウム濃度(質量数 90) の迅速測定装置およびその方法

発明者: 鈴木美成

権利者: 鈴木美成

種類: 特許

番号: 2016-155217

出願年月日: 2016-08-08

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鈴木 美成 (Suzuki, Yoshinari)

島根大学・生物資源科学部・准教授

研究者番号: 40469987

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号:

### (4) 研究協力者

西口 講平 (Nishiguchi, Kohei)