

令和 6 年 4 月 23 日現在

機関番号：82659

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2023

課題番号：19K20463

研究課題名（和文）水溶性有機炭素の成分ごとの新たな多元素同位体測定と発生源の解明

研究課題名（英文）Multi elemental compound specific isotope analysis of water-soluble organic carbon for source apportionment

研究代表者

須藤 菜那（Suto, Nana）

一般財団法人日本自動車研究所・環境研究部・研究員

研究者番号：70791424

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：PM2.5の約3割を占める水溶性有機炭素は、発生源が多く生成プロセスが複雑であるため、未だに実態が解明されていない。本研究では、日本の2地点で2年間の大気観測を実施し、水溶性有機炭素の炭素安定同位体比を測定することで実態の解明を目的とした。日本海側の農村地域では、水溶性有機炭素の炭素安定同位体比は明瞭な季節傾向を示し、2019年2月から4月にかけて水溶性有機炭素の炭素安定同位体比は最も重い値が観測され、トウモロコシなどのC4植物燃焼物が海外から長距離輸送されたことを示唆していた。同位体を用いた手法は、水溶性有機炭素の発生源と大気プロセスを解明するのに潜在的に有用な手法であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、PM2.5中の水溶性有機炭素の炭素安定同位体比を測定することで、国内および国外からの影響について発生源の特定につながる知見が得られたことは、学術的に大きな意義があると考えている。また、安定同位体を用いて詳細な発生源を特定することは、環境対策の視点からも社会的に意義のある結果だと思われる。

研究成果の概要（英文）：The sources and seasonal trends of water-soluble organic carbon (WSOC) in carbonaceous aerosols are of significant interest. From July 2017 to July 2019, we collected samples of PM2.5 from one suburban and one rural site in Japan. At the rural site, the average carbon isotope ratio of WSOC ($^{13}\text{CWSOC}$) was significantly heavier from autumn to spring than in summer. The heaviest $^{13}\text{CWSOC}$ was observed from February to April 2019, which may be explained by long-range transport of C4 plant burning such as corn from overseas. Thus, the present study indicates that $^{13}\text{CWSOC}$ is potentially useful for elucidating the sources and atmospheric processes that contribute to seasonal variations of WSOC concentration.

研究分野：環境分析学

キーワード：粒子状物質 水溶性有機炭素 安定同位体比 発生源推定 有機エアロゾル

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) は呼吸器や循環器など人体への健康影響が懸念されており、これまで様々な環境対策が進められてきた。PM_{2.5} の約 3 割を占める有機炭素 (OC) は水溶性と非水溶性の 2 種類がある。特に水溶性有機炭素 (WSOC) は OC の約 50 ~ 70% を占めており、地域や季節によって幅がある。また、WSOC はエアロゾルの吸湿特性に影響を与え、雲凝結核として寄与するなど気候変動においても重要な成分である。しかし、WSOC の発生源は多数存在し、複雑な生成プロセスであるため実態の把握が難しく、これまで具体的な対策がほとんど行われていないのが現状である。

90 年代以降、ガスクロマトグラフや液体クロマトグラフと同位体比質量分析計が融合したガスクロマトグラフ/安定同位体比質量分析計 (GC/IRMS) や液体クロマトグラフ/安定同位体比質量分析計 (LC/IRMS) が実用化されて、地球化学や食品分野において同位体比を利用した研究が世界中で活発に進められている。安定同位体比は、植物、石油、食品などの発生源や生産地、生成過程による違いを識別できる有用なツールである。研究代表者らは、LC/IRMS を用いて PM_{2.5} に含まれる WSOC 全体の炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$) を分析する新たな手法を構築し、従来よりも前処理工程や時間が大幅に短縮され、かつ低濃度までの分析を可能にした。しかし、これは WSOC 全体の同位体比分析にとどまっており、発生源が複雑な WSOC を解明するためにはさらに詳細な分析が必要であると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者らが構築した LC/IRMS を用いて、日本の郊外と農村地域の 2 地点で PM_{2.5} 大気観測を実施し、炭素成分濃度、イオン成分濃度、全炭素の $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$) 及び $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ を測定し、WSOC の実態を解明することを目的とした。また、個別の成分として、植物燃焼の指標であるレボグルコサンとそれら異性体を分析し、低濃度試験と PM_{2.5} フィルタの分析を検討した。さらに、水素・酸素安定同位体比の分析検討も行った。

3. 研究の方法

(1) 大気観測

日本の 2 地点で 2017 年 7 月から 2019 年 7 月までの 2 年間大気観測を実施した。観測場所は、郊外地域として茨城県つくば市の一般財団法人日本自動車研究所屋上と農村地域として秋田県由利本荘市の秋田県立大学本荘キャンパスを選定した。PM_{2.5} の捕集は、ハイボリュームエアサンプラー (HV-1000F, 柴田科学) に PM_{2.5} 分粒装置を取り付けて行い、石英繊維フィルタ (2500QAT-UP, Pallflex) に捕集した。PM_{2.5} 捕集フィルタは、炭素成分のブランクを低減させるために捕集前に 450 °C で 3 時間燃焼させた。吸引流量は 1000 L/min、フィルタの交換頻度は、茨城県つくば市で約 10 日、秋田県由利本荘市は約 14 日おきとした。

(2) 炭素成分、WSOC、レボグルコサンと異性体の濃度測定

炭素成分である元素炭素 (EC) と OC の濃度は、PM_{2.5} 成分マニュアルに基づき石英フィルタ 0.53 cm² をくりぬき熱光学式炭素分析計 (model 2001, Desert Research Institute) IMPROVE 法により分析した。WSOC の濃度は、石英フィルタ 1.58 cm² に超純水 8 mL を加えて約 30 分間超音波抽出して全有機炭素分析計 (TOC-L, 島津製作所) を用いて分析した。植物燃焼起源の指標である 1,6-アンヒドロ- β -D-グルコース (レボグルコサン) とその異性体である 1,6-アンヒドロ- β -D-マンノピラノース (マンノサン) と 1,6-アンヒドロ- β -D-ガラクトピラノース (ガラクトサン) の濃度は、石英フィルタ 8.67 cm² にジクロロメタンとメタノールを 2 : 1 の割合で 6 mL 加えて超音波抽出し、シリル化誘導体化して GC/MS (GC7890/5977, Agilent) で分析した。

(3) $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ と $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ の測定

$\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ は、元素分析計 (EA IsoLink, Thermo Fisher Scientific) と IRMS (Delta V Advantage, 同社) が連結した EA/IRMS で測定した。大気観測で得られた石英フィルタの一部 (5 ~ 10 mg) を錫カプセルに詰めて、1020 °C の酸化・還元炉で燃焼させ、二酸化炭素のガスとして $\delta^{13}\text{C}$ を検出した。

$\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ は、液体クロマトグラフ (LC-10ADvp, 島津製作所) と IRMS (Isoprime Elementar) が連結した LC/IRMS で分析した。試料は、くりぬいた石英フィルタ 14.13 cm² に 5 mL の超純水を加えて約 30 分間超音波抽出し、 $\delta^{13}\text{C}$ を検出した。測定条件は、HPLC 流量 (超純水) が 0.5 mL/min、酸化剤であるペルオキシ二硫酸ナトリウム (0.5 M) 流量が 0.4 mL/min、ポストカラム流量 (超純水) が 0.3 mL/min とした。注入量は 100 μL であった。測定の流れとしては、サンプルが酸化剤 (ペルオキシ二硫酸ナトリウムとリン酸) と混合され、100 °C の燃焼炉で試料に含まれる炭素成分が完全に湿式酸化し、二酸化炭素ガスに変換されて溶液中に保持される。溶液は水冷にて冷却されたのち、ガス交換膜においてヘリウムガスに二酸化炭素が分配される。ここで移動相を含む試薬は全て廃液として除去される。ヘリウムガスに移動した二酸化炭素相には水分が含まれているため、分離膜で水分をヘリウムとともに除去し、IRMS に運ばれて $\delta^{13}\text{C}$ が

測定される．平均標準偏差は $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ で 0.12‰ (<0.46‰), $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ で 0.09‰ (<0.50‰) と高精度な分析であった．

4. 研究成果

(1) PM_{2.5} と炭素成分濃度結果

観測期間中の PM_{2.5} 濃度は，つくば市で平均 $19.7 \pm 8.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (7.1 ~ 46.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)，由利本荘市で平均 $11.2 \pm 4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (5.7 ~ 23.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) であった．また，OC 濃度は，つくば市で平均 $3.2 \pm 1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1.0 ~ 6.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)，由利本荘市で平均 $1.5 \pm 0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.6 ~ 4.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) であった (図 1)．OC 濃度は PM_{2.5} 濃度に対してつくば市で平均 28%，由利本荘市で平均 22% を占めていた．PM_{2.5} に対する寄与は，EC よりも OC の方が寄与が高いことは既往研究とも一致していた．WSOC 濃度は，つくば市で平均 $1.2 \pm 0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.4 ~ 2.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)，由利本荘市で平均 $0.8 \pm 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.3 ~ 2.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) であった．つくば市の WSOC 濃度は春と夏よりも秋と冬に有意に高かった ($p < 0.01$) のに対して，由利本荘市では他の季節に比べて春の WSOC 濃度が有意に高かった ($p < 0.05$)．平均 WSOC/OC 比は，つくば市で 0.4 ± 0.1 ，由利本荘市で 0.5 ± 0.1 であった．これは WSOC/OC 比は都市部よりも郊外で高いことを示した既往研究とも一致した結果であった．

(2) $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 及び $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ 結果

観測期間中の $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ は，つくば市で平均 $-25.7 \pm 0.7\text{‰}$ (-26.9 ~ -24.0‰)，由利本荘市で平均 $-24.7 \pm 1.6\text{‰}$ (-27.3 ~ -20.4‰) であった．また， $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ は，つくば市で平均 $-25.2 \pm 1.1\text{‰}$ (-26.7 ~ -21.8‰)，由利本荘市で $-24.6 \pm 2.4\text{‰}$ (-28.4 ~ -19.8‰) であった (図 2)．つくば市の $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ と $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ は明瞭な季節変動を示さなかったが，2019 年 2 月から 4 月にかけてわずかに重くなった (図 2(a))．対照的に，由利本荘市の $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ と $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ は秋から春にかけて重くなり夏に軽くなるというつくば市よりも顕著な季節傾向を示し ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$; $p < 0.01$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$; $p < 0.01$)，2019 年 2 月から 4 月にかけては顕著に重くなっていた (図 2(b))．

$\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ の季節傾向として考えられることは，郊外地点では $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ は C3 植物を燃焼させた $\delta^{13}\text{C}$ の値と一致し，WSOC 濃度と非海塩カリウム濃度との間に高い相関関係があった．これらの結果は WSOC の発生源が稲わらのバイオマス燃焼であることを示唆していた．また，農村地域の観測場所では，秋から春にかけての $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ は稲わらのバイオマス燃焼の $\delta^{13}\text{C}$ と一致したが，夏の $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ は主に生物由来の揮発性有機化合物からの二次有機エアロゾルの形成を反映していると考えられた．2019 年 2 月から 4 月かけて観測された最も重い $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ は，トウモロコシなどの C4 植物燃焼物が海外から長距離輸送されたことによる影響を示唆していた．したがって， $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ が WSOC 濃度の季節変動に寄与する発生源と大気プロセスを解明するのに潜在的に有用であることが明らかとなった．

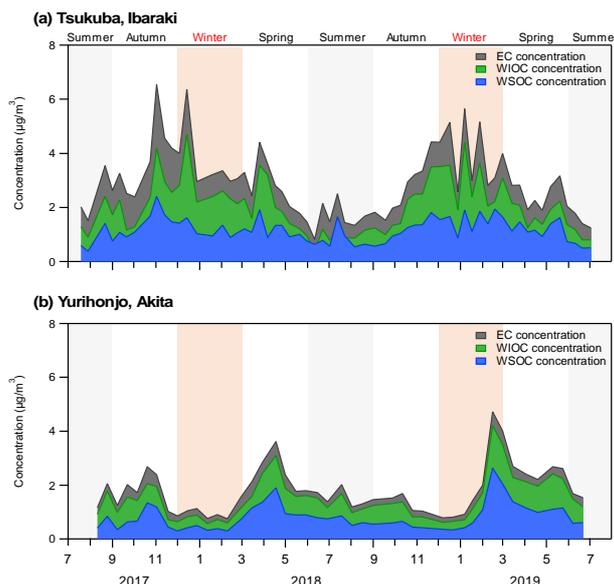


図1. PM_{2.5}中の元素状炭素，非水溶性有機炭素，水溶性有機炭素の濃度

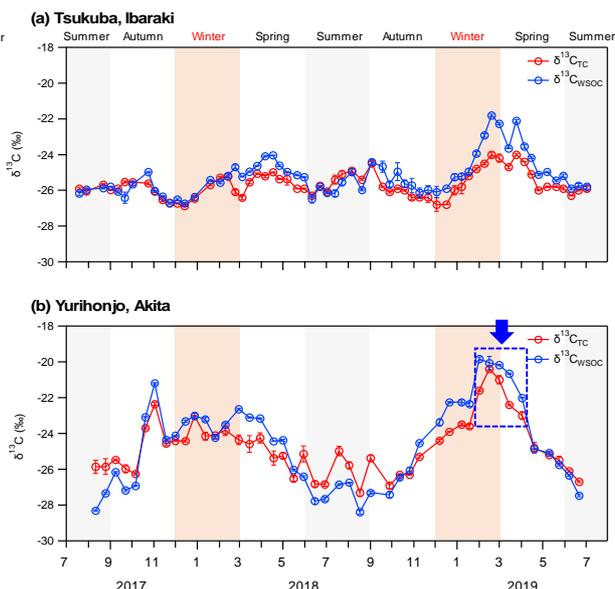


図2. PM_{2.5}中の全炭素及び水溶性有機炭素の $\delta^{13}\text{C}$

(3) LC/IRMS を用いたレボグルコサンとそれら異性体の $\delta^{13}\text{C}$ 分析検討結果

WSOC に含まれる個別成分の同位体を測定するため、PM_{2.5} 試料中に比較的高濃度で含まれているレボグルコサンとその異性体であるマンノサンとガラクトサン（標準物質は全て富士フィルム和光純薬株式会社）を対象として、分析の検討を行った。HPLC のカラムは、Sugar-Pak 1（300 mm×6.5 mm，粒子径 10 μm ，Waters）を使用し、溶離液は上記の PM_{2.5} フィルタ分析時と同じ条件とした。

低濃度領域を試験するために、3 成分混合標準水溶液をそれぞれ炭素量換算で 444 ngC ~ 8889 ngC の絶対量範囲で測定した（図 3）。最低絶対量の時は、3 回測定の標準偏差はレボグルコサンが 5.5‰，マンノサンが 5.6‰と悪く、確度はレボグルコサンが 2.9‰，マンノサンが 3.5‰と真値から離れていた。その他の絶対量は、3 回測定の標準偏差が 0.4‰以下であり、確度も基準となる EA/IRMS の値と $\pm 0.5‰$ 以内の範囲に入っており、精度・確度ともに良好であった。本研究の測定条件での限界絶対量は、3 成分においては 889 ngC であることが分かった。

次に、捕集した PM_{2.5} フィルタを使って検討した。レボグルコサン濃度が高くなる秋から冬につくば市の 2017 年 PM_{2.5} フィルタを水に抽出し、レボグルコサン、マンノサン、ガラクトサンの $\delta^{13}\text{C}$ を測定した。レボグルコサンは数百 ng/m³ 程度の高濃度であったため $\delta^{13}\text{C}$ が検出でき、-19.9 ~ -22.9‰を示したが、異性体であるマンノサンとガラクトサンは低濃度であったため $\delta^{13}\text{C}$ の検出は難しかった。検討の結果、個別成分の $\delta^{13}\text{C}$ を測定する場合の必要試料量について試算したところ、10 日間の大気捕集の試料をくりぬき面積 14.13cm² 程度分析に使用する場合は、数百 ng/m³ と高濃度の成分のみ分析できる試算となり、低濃度の場合はさらに分析試料が必要であることが分かった。試料液の濃縮を目的に PM_{2.5} フィルタをメタノールで溶媒抽出後、乾固させ、水に転用してから LC/IRMS 分析を試みたが、LC/IRMS は有機溶媒が使用できないため、抽出溶媒の影響と考えられるブランクやゴーストピークが出現することも分かった。今後は、測定感度の向上や試料液の濃縮などの工夫が必要である。

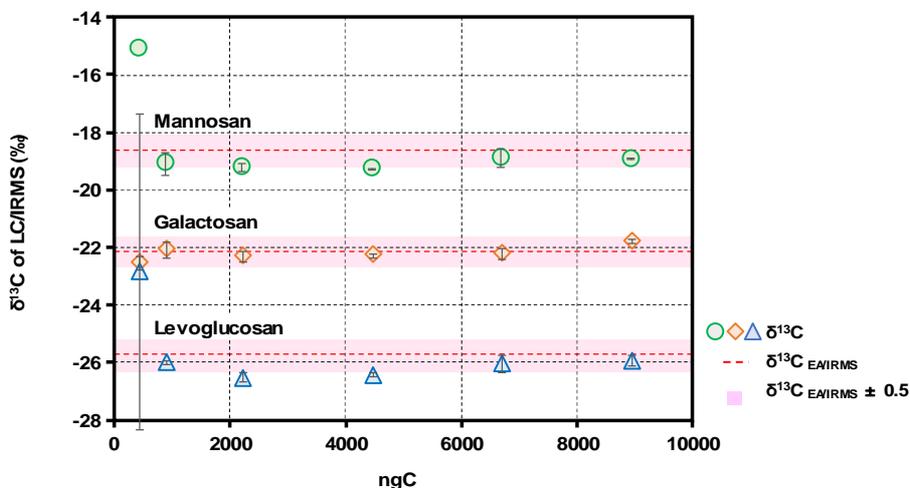


図3. 低濃度試験の結果（マンノサン，ガラクトサン，レボグルコサン）

(4) 水素・酸素安定同位体比の測定検討結果

酸素の安定同位体比は植物の生育環境や地域の違いを示すことが分かっている。熱分解型元素分析計/IRMS を用いて、水素及び酸素安定同位体比の分析法構築を行った。標準試料である安息香酸を 3 回連続で測定した、3 回測定の標準偏差は、水素安定同位体比が 3.7‰，酸素安定同位体比が 0.4‰と高精度な分析であった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kawashima Hiroto, Yoshida Otoha, Suto Nana	4. 巻 57
2. 論文標題 Long-Term Source Apportionment of Ammonium in PM2.5 at a Suburban and a Rural Site Using Stable Nitrogen Isotopes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Environmental Science and Technology	6. 最初と最後の頁 1268 ~ 1277
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.est.2c06311	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suto Nana, Kawashima Hiroto	4. 巻 21
2. 論文標題 Measurement report: Source characteristics of water-soluble organic carbon in PM2.5 at two sites in Japan, as assessed by long-term observation and stable carbon isotope ratio	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Atmospheric Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 11815 ~ 11828
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5194/acp-21-11815-2021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawashima Hiroto, Yoshida Otoha, Suto Nana	4. 巻 35
2. 論文標題 Ion exchange resin and denitrification pretreatment for determining ^{15}N NH_4^+ , ^{15}N NO_3^- , and ^{18}O NO_3^- values	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Rapid Communications in Mass Spectrometry	6. 最初と最後の頁 e9027-e9027
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/rcm.9027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Nana Suto, Hiroto Kawashima
2. 発表標題 Stable carbon isotope ratio measurement of water-soluble organic aerosol using online wet oxidation/isotope ratio mass spectrometry
3. 学会等名 7th Conference of the Forensic Isotope Ratio Mass Spectrometry Network (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------