

【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 累計予算額 34,299 千円）

研究代表者 川島 洋人（秋田県立大学）

1. 研究実施体制

（1）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（秋田県立大学）

2. 研究開発目的

本研究では、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『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『炭素安定同位体比を用いた冬季の越境汚染について』という内容で2報、それぞれ2011年、2012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。特に、ガスから粒子へ反応する際の同位体分別係数は、起源推定するには非常に重要な情報であるにも関わらず、実際に実験をして算出した報告は皆無である。

具体的には、(1) 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、硝酸ガスの窒素安定同位体比の高精度分析法を確立すること、(2) ガスから粒子への同位体分別係数を算出すること、(3) 最終的には、二次生成粒子がどの発生源の影響を受けているのか同位体混合モデルを用いて定量的に推定することを目指した。

3. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

過去、二次生成粒子は大きな寄与を占めているにも関わらず、イオン成分の濃度測定が主たる研究で、実際に環境中でどのような挙動を示しているか、また発生源はよくわかっていなかった。本研究は、二次生成粒子形成のメカニズム解明や発生源解析に、脱窒菌法という新たな分析方法を適用すること、またガスから粒子への同位体分別係数を算出すること、同位体混合モデルという新たなモデルを応用することが特色であり、独創的な点であると考えている。特に脱窒菌法システムの立ち上げは非常に難しく、安定した測定結果を出せない研究機関も多いと聞いており、実際に高精度かつ高確度な分析方法の確立は科学的にも有益な知見になったと考えている。またスタンフォード大学に短期留学し、様々な技術等を導入できたことは、今後、国内においても重要な情報になると考えられる。また、粒子化分別係数は、過去、理論的なデータか、粒子を模擬した結果のみしかなかったため、実際に粒子を作成して、ガスから粒子への分別係数を算出出来たことは、科学的にも非常に有用な知見になると考えられる。また、それら粒子化分別係数を使って、同位体混合モデルという生態学で使われているモデルを応用して、発生源寄与率を推定出来たことも実用面でも非常に重要な一歩になったと考えている。科学的意義を考慮した本研究開発によって得られた成果をまとめると以下ようになる。

- ① 開発者の一人であるスタンフォード大学のK. Casciotti准教授の研究室に短期留学し、分析方法に限らず、物品選定、洗浄方法、データ解析、管理方法等、詳細に渡る情報収集及び技術を導入することが出来た。
- ② K. Casciotti准教授と研究代表者所属機関用の装置は一部異なるため、改良等も行って、さらに使い易く、安定した方法を開発することが出来た。その結果、国内研究機関では、まだ数か所程度しか可能になっていない脱窒菌法システムの立ち上げを行うことが可能になった。
- ③ 開発者であるスタンフォード大学と6種の試薬の比較検証実験を行った結果、高精度、高確度な分

析法を確立することが出来た。また、アンモニアを臭素酸による酸化反応と脱窒菌法とを組み合わせた方法においても十分、高精度な分析が可能になった。

- ④ ガス状成分（アンモニアガス、硝酸ガス）の窒素安定同位体比、酸素安定同位体比の高精度な分析方法（塗布する試薬やフィルターの枚数の決定等）を確立することが出来た。
- ⑤ 核凝縮型単分散粒子発生機を用いて、ガスから粒子化の分別係数（粒子化分別係数）を国内外で初めて算出することが出来、かつ温度によって分別係数が異なることが判明した。
- ⑥ パッシブサンプラーを用いて、約1 年間に渡り、実環境におけるアンモニアガス、二酸化窒素ガス中の窒素安定同位体比、酸素安定同位体比のサンプリングを実施し、季節傾向等があることがわかった。

算出された温度影響のある粒子化分別係数と同位体混合モデルを用いて、国内外で初めて、粒子中の硝酸イオンの定量的な発生源解析を行うことが出来た。この結果、年間を通して自動車が主な発生源で、冬季に燃焼由来、夏季に自然由来の発生源寄与率が増加することが明らかになった。

(2) 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 PM2.5 二次生成メカニズムの解明に関連している。PM2.5 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PM2.5 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 PM2.5 の環境基準値の答申が出された。しかし、PM2.5 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目指し、実際の硝酸イオンの発生源解析を算出した粒子化分別係数と同位体混合モデルを用いて推定することが出来た。このことは、今後、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。

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

特に記載すべき事項はない。

4. 委員の指摘及び提言概要

脱窒菌法を用いた安定同位体の分析手法自体は興味深いものであるが、脱窒菌法システムの立ち上げに研究の主力が割かれ、表題の二次生成粒子形成メカニズムの解明については、不満の残るものであった。脱窒法による窒素同位体比の測定はすでに数年前から国内でも利用されており、その手法の修得だけでは高い評価はできない。中間評価でも危惧されたように、二次生成粒子の形成メカニズムの解明までには至っていない。

5. 評点

総合評点：B