

平成 26 年度経済産業省委託

平成 26 年度化学物質安全対策

(安定同位体を用いた沿道における VOCs の起源推定調査)

調査報告書

平成 27 年 3 月

秋田県立大学

目次

1. 調査名	1
2. 調査背景と事業内容	1
3. 事業内容に対する成果	3
3.1 ①に対する成果について	3
3.2 ②に対する成果について	7
3.3 ③に対する成果について	17
3.4 ④に対する成果について	23
4. まとめ	24
5. 参考文献	25
6. 研究発表実績	27
7. 海外渡航状況（⑤について）	27

1. 調査名

「安定同位体を用いた沿道における VOCs の起源推定調査」

2. 調査背景と事業内容

揮発性有機化合物 (VOCs, Volatile Organic Compound) は、大気中で複雑な反応経路を経て光化学オキシダントや粒子状物質を形成し、また発がん性や神経性を有する物質も含まれる等、問題視されている。さらに近年では越境汚染も懸念され始めており、VOCs の発生源や定量的な排出量の把握が望まれている。

近年、ガスクロマトグラフ (GC, Gas Chromatography) と安定同位体比質量分析装置 (IRMS, Isotope Ratio Mass Spectrometry) の融合・実用化が行われた (GC/IRMS)。その結果、個別化合物中の安定同位体比が測定可能となり、地球化学分野や鑑識学分野において応用研究が欧州を中心に活発に行われている。例えば、未知死体の生存時の滞在場所推定やマリファナの流通経路の推定等、様々なものの起源推定や異同識別に成功している。VOCs 中の安定同位体比の研究としては、現在まで、主に炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) を用いて行われてきた。Rudolph et al. (1997) は、冷却濃縮システムと GC/IRMS を使って、大気中の非メタン化炭化水素 (NMHCs, non-methane hydrocarbon) の $\delta^{13}\text{C}$ の測定を行った。さらに一般環境及び交通関係の発生源の付近 (トンネル、ガソリンスタンド、地下駐車場、精油所) における NMHCs の $\delta^{13}\text{C}$ を測定し、発生源によつての $\delta^{13}\text{C}$ 値が僅かに異なる事を発見した (Rudolph et al., 2002)。また、Turner et al. (2006) は、GC/IRMS に加熱脱着装置 (TD, Thermal Desorption) を連結させ (TD/GC/IRMS)、自動車排出ガス及び工場排出ガス中のいくつかの VOCs (ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、エチルベンゼン、*m*-キシレン、プロピルベンゼン) の $\delta^{13}\text{C}$ を測定した。Kawashima and Murakami (2014) は自動車排出ガス、精密機械工場排出ガス、ドラム缶洗浄工場、ガソリンスタンドにて VOCs の $\delta^{13}\text{C}$ の測定を行い、こちらも発生源ごとに $\delta^{13}\text{C}$ が違う値を示す傾向にあることを示した。しかし、これらの結果も、 $\delta^{13}\text{C}$ の差は僅かであり環境中の発生源の識別までは難しいと考えられた。

水素は二つの安定同位体比 (H, D) の質量差の割合が炭素や酸素など他の元素に比べて非常に大きいという性質を持っている。そのため、自然界の様々なプロセスで最も大きな同位体分別を示し、物質の発生源や反応プロセス理解のための有効な指標になると考えられる。しかし、 $\delta^{13}\text{C}$ に比べて VOCs の水素安定同位体比 (δD) の測定事例は限られている (Goldstein and Shaw, 2003)。これまで、 δD の分析精度向上を目的としたいくつかの基礎的な研究 (例えば、Bilke and Mosandl., 2002 ; Tobias and Brenna., 1997 ; Jia et al., 2008 ; Wang and Sessions., 2008 ; Olsen et al., 2006) が行なわれてきた。環境大気の δD の測定としては、メタン (Rice et al., 2001 ; Yamada et al., 2003) やホルムアルデヒド (Rice and Quay., 2006) を測定したわずかな例に限られていた。ごく最近になって、Eckstaedt et al. (2011a), Eckstaedt et al. (2011b)

は、TD/GC/IRMS を用いてバイオマスからの排出、自動車排出ガス、工場排ガス中の VOCs の δD を測定した。Kikuchi and Kawashima (2013) は、自動車運転モードごとの排出ガス、ガソリン揮発ガス中の VOCs の δD の測定を行い、エンジンをかけた直後の排出ガスの δD はガソリン揮発ガスに近く、走行中の排出ガスは異なる値であることが示された。しかしながら、大気中 VOCs の発生源の識別のためには、データが少なく、特に一般環境や沿道のような低濃度領域における δD の測定は行なわれていないのが現状である。

本研究では、近年開発された GC/IRMS を用いて自動車排ガス中に含まれるベンゼン、トルエンの排ガスモードによる違いの把握と沿道の測定、また VOCs 多成分の大気中での挙動解明のための光化学反応による同位体効果の測定、また新規の TD (加熱濃縮器) と GC/IRMS の融合を目指した。実施体制として、川島洋人 (秋田県立大学、助教、調査代表) と室澤貴子 (秋田県立大学、研究・実験補助)、事業内容として、以下の 5 つの項目に分けて行った。

- ① 加熱濃縮器 (TurboMatrix ATD, パーキンエルマー社製) と GC/IRMS との融合を行い、分析法の開発を行う。
- ② 実際の自動車排ガス及び道路沿道のサンプリングを行う。
- ③ 光化学反応における同位体分別係数の推定のために、VOCs の光化学反応実験を実験室内にて実施し、水素の同位体分別係数を算出する。
- ④ 自動車排ガスの発生源解析として、コールドスタート、ホットスタートの影響がどの程度なのかについて定量的な解明を行う。
- ⑤ 米国地球物理学会 (AGU, San Francisco) にて発表を行う。

なお、安定同位体とは、原子核内の陽子の数が同じで中性子の数が異なる原子のことをいう。 ^2_1H は炭素 (H) の同位体であり、原子核内に 1 個の陽子と 1 個の中性子が存在する。同位体には 2 種類のものがあり、安定核種 (安定同位体比) と不安定核種 (放射性同位体) に分類することができる。水素には ^1H (H) と ^2H (D) の 2 つの安定同位体が存在し、それぞれの存在割合は 98.894%, 1.106% である。安定同位体に関しては、このわずかな差をわかりやすく表現するために以下の表記が利用されている。

$$\delta(\text{‰}) = \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \times 1000 \quad (1)$$

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。以降、安定同位体比の結果の単位は ‰ である。また、D が多い場合を重い、少ない場合を軽いと表現する。

3. 事業内容に対する成果

3.1 ①に対する成果について

大気中の VOCs 中の水素安定同位体比の分析のためには、TD、GC、IRMS の融合が必要である。研究代表者所属機関では、既に TD/GC/IRMS として、TD (GAS-10, 東亜 DKK 社製)、GC (TraceGC, サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) と IRMS (MAT253, サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) が融合しており、使用可能な状態である。しかし、分析したいサンプルをテドラーバッグ等に捕集し、持ち帰り分析する必要がある。現在、沿道や一般大気の分析のためには、50～150L 程度の大量のサンプルが必要であるため、持ち帰るためには限界がある等、課題がある。

そこで、本研究では所属機関が保有の加熱濃縮器 (Turbo Matrix ATD, パーキンエルマー社製) と GC (TraceGC, サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) と IRMS (DeltaXP, サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) を融合・自動化を行うことを目指した (図 1, 2 参照)。この装置は、吸着剤捕集が可能であるため、大量のサンプルの捕集が現地 (オンサイト) で可能であり、かつ自動サンプラー (STS25, パーキンエルマー社製) もあるため、オンサイトでの大気の自動捕集が可能になる等、大きな利点がある。



図 1 新規の TD/GC/IRMS システム

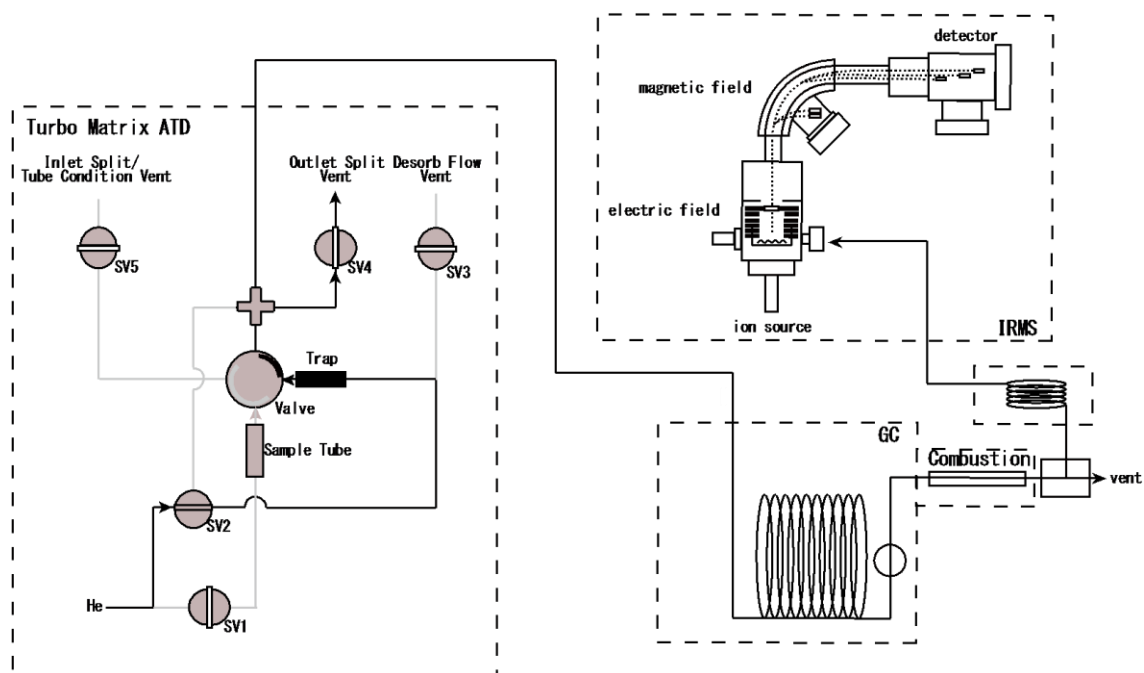


図 2 新規の TD/GC/IRMS システムの流路図

分析の流れは、吸着剤を詰めた専用の吸着管に大気サンプルを捕集し、Turbo Matrix ATD（以下、ATD）にセットする。その後、ATD を起動すると吸着管は装置内部の脱着ポジションに移動する。ここで流路のリークテストが行われ流路にリークがないことが確認された後に、キャリアガスを流し吸着管から空気をパージする作業が行われる。この作業は、脱着前に吸着剤とサンプルが酸化されないようにするために行われる。続いて、吸着管にオーブンが密着することによって熱がかけられ吸着管からサンプルの脱着が行われる。吸着管から脱着されたサンプルは加熱バルブを通りトラップへと送られる。この作業を一次脱着と呼ぶ。トラップでの濃縮後、各種バルブが切り替えられ、トラップから GC へと流れる流路へと切り替えられる。この流路へと切り替えられた後にトラップに熱がかけられトラップからサンプルの脱着が行われ GC へと送られる。この作業を二次脱着という。その後、サンプルが GC へと送られると同時に昇温を開始し、GC 内部のキャピラリーカラムによって個別物質に分離する。GC で分離した物質は熱分解炉（TC）で熱分解され、 H_2 となり、IRMS で δD 値を測定する。キャリアガスには、高純度のヘリウムガス（ $>99.99995\%$ 、太陽日酸社製）を用いた。

最終的に決まった ATD での各種メソッドをまとめたものを表 1 に示した。

表 1 Turbo Matrix ATD の分析メソッド

吸着剤	CarbopackB+Carboxen1000 (AirToxics) (吸着剤) Tenax TA (内部の吸着剤)	
温度設定	バルブ:	280 °C
	チューブ:	350 °C (AirToxics)
	トラップ (低温):	0 °C~30 °C (昇温速度: 40 °C/min)
	トラップ (高温):	270 °C
	トランスファー:	280 °C
時間設定	パージ:	1 min
	脱着:	30 min
	ホールド:	1 min
	サイクル:	30 min
流量設定	脱着流量:	60 mL/min
	入口スプリット流量:	0 mL/min
	出口スプリット流量:	0 mL/min
	カラム圧力:	0.41 MPa

新規の TD/GC/IRMS は、今年度、新たに立ち上げた装置であるため、安定性の試験、破過試験、一般大気の試験を行った。

安定性の試験は、ベンゼンとトルエンの混合標準ガス（各 10ppm）を吸着管（CarbopackB+Carboxen1000（商品名 AirToxics, シグマアルドリッチジャパン株式会社））に 100mL 吸着させ、新規の TD/GC/IRMS システムを使い、 δD の値のばらつきを調査した。

破過試験は、2 本連結した吸着管をポンプ MP-Σ30N（柴田科学）に繋ぎ、大気を流量 200mL/min で 24 時間吸着させる。この時、1 本目の吸着管で破過が起こり 2 本目に吸着させないかを確認した。

各種の分析条件検討後，最終的に決定した分析方法にて，ベンゼン・トルエンの混合標準ガスを 10 回連続（AirToxics）で測定した。測定結果を表 2 に示した。δD の平均値はベンゼンでは-52.3‰，トルエンでは-45.3‰であり，標準偏差（1SD）はベンゼンでは 2.6‰，トルエンでは 1.0‰であった。通常，δD の繰り返し分析では，数‰で十分な高精度であると考えられるので，最終的に決まった分析方法は，高精度分析が十分に可能であることがわかった。

表 2 ベンゼン・トルエンの混合標準ガスの測定結果（n=10，単位は‰）

Benzene				Toluene			
1	-52.8	6	-49.4	1	-47.7	6	-43.9
2	-51.2	7	-52.7	2	-45.8	7	-44.7
3	-47.4	8	-54.6	3	-45.4	8	-44.5
4	-55.4	9	-50.8	4	-45.5	9	-46.2
5	-54.8	10	-54.1	5	-43.7	10	-45.7
AVE		-52.3		AVE		-45.3	
S.D.		2.6		S.D.		1.0	

また，破過試験の結果は，ベンゼン，トルエンにおいて，2 本目ではピークは確認されず，長時間の吸着が可能であることがわかった。

なお，本研究では吸着剤として，AirToxics 以外にも Tenax TA においても試験を行った。繰り返し分析においては AirToxics と同様に高精度分析が可能であったものの，破過試験においては 2 本目の吸着管を測定したクロマトグラフにいくつかのピークが確認され（リテンションタイムが 595sec，1100sec のピークがあり，これらの Area はそれぞれ 1 本目では，14.6Vs，59.4Vs，2 本目では，12.6Vs，9.9Vs であった），長期サンプリングにおいては，Tenax TA は使用することが出来ないことがわかった。

3.2 ②に対する成果について

発生源として、本研究では自動車の排出ガス、ガソリン揮発ガスを捕集し、測定を行った。また、安定同位体比の分析は、3.1 に示した TD/GC/IRMS システムの他に、既往の TD/GC/IRMS システムも用いた。

既往のシステムは、TD (GAS-10, 東亜 DKK 社製), GC (TraceGC, サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) と IRMS (MAT253, サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) である (GC, IRMS は図 3, 4 参照)。

分析の手順は、まずサンプルをテドラーバッグに捕集し、TD に吸着・濃縮させる。吸着が終了後、GC 内にてクライオフォーカスさせ、GC の起動と共にサンプルを熱脱離させる。その後は、3.1 で示した新規の GC/IRMS システムと同様に GC オープンを昇温させて VOCs を分離し、TC にて H_2 にし、IRMS で δD 値を測定する。分析前に行うリファレンスチェックは標準偏差 1‰以内に納まり、 H_3^+ Factor は過去、6 年間の測定の間は 11~14ppm/nA 以下となり安定していた。なお、数値が 14ppm/nA 以上になった際にはイオン源の洗浄を行うなどのメンテナンスを行った。分析条件は様々な検討後、最終的に以下のように決定した (表 3)。

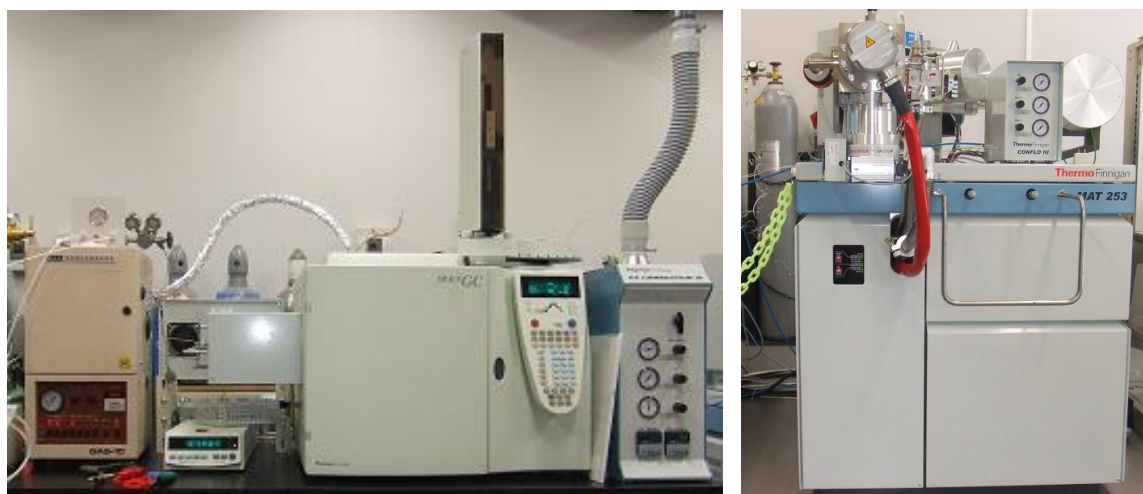


図 3. 既往の TD/GC/IRMS システム

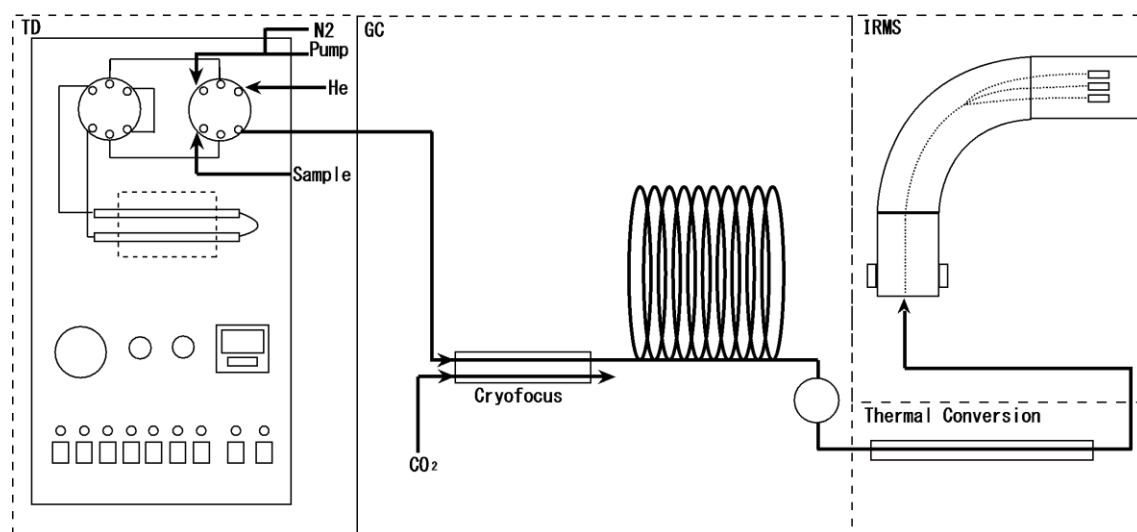


図 4. 既往の TD/GC/IRMS システムの流路図

表 3 GAS-10 の分析メソッド

吸着剤		Tenax TA (内部の吸着剤)
温度設定	トラップ (低温) :	0 °C ~ 10 °C
	トラップ (高温) :	280 °C ~ 300 °C
流量設定	吸着流量	150mL/min
	パージ:	1 min
時間設定	脱着:	5 min ~ 12 hour
	カラム圧力:	1.20MPa

発生源として、本研究では自動車の排出ガス、ガソリン揮発ガスを捕集し、測定を行った。自動車の排出ガスは5台のガソリン自動車を対象とし（表4）、それぞれコールドアイドリング（エンジンをかけた直後のアイドリングの状態）、コールドスタート（エンジンをかけた直後の走行中）、ホットスタート（エンジン、触媒が温まった状態での走行中）の3つ状態で排出ガスを捕集した。本研究での運転モードの定義を表5に示した。

自動車排出ガスはテールパイプからホットプローブ（N-340，GLサイエンス社製）を通して、フレックスポンプ（SP-7，GLサイエンス社製）でテドラーバッグに捕集した。自動車排出ガスのサンプリングの様子を図5に示した。吸着時間はコールドモードとホットモードで異なり，コールドモードは排出される時のVOCs濃度が高いため数分の吸着時間でよいが，ホットモードは触媒がよく効いており，濃度が低くなっているため数十分から2時間の吸着時間であった。ガソリンからの揮発ガスは給油中に給油口付近からフレックスポンプを用いてテドラーバッグに捕集した。こちらは非常に高濃度であったため，N₂ガスで希釈して測定を行った。

表4 排出ガスを測定した車種

車名	メーカー	車種	排気量	製造年	触媒	燃料
407SW	プジョー (仏)	普通乗用車	2230cc	2005	三元触媒	ハイオク
イスト	トヨタ	小型乗用車	1490cc	2002	三元触媒	レギュラー
パジェロ ミニ	三菱	軽自動車	660cc	2003	三元触媒	レギュラー
eK ワゴン	三菱	軽自動車	660cc	2006	三元触媒	レギュラー
モビリオ	ホンダ	小型乗用車	1490cc	2005	三元触媒	レギュラー

表 5 本研究における運転モードの定義

コールド アイドリング	エンジンをかけた直後のアイドリングの状態
コールド スタート	エンジンをかけた直後にエンジンをふかしている状態 (約 3000 回転)
ホット スタート	10 分以上走行した後にエンジンをふかしている状態 (約 3000 回転)



図 5. 自動車排ガスのサンプリングの様子

沿道、駐車場等の一般環境の測定は、秋田県由利本荘市内の車の通りが多い沿道として、交差点付近、ガソリンスタンド付近、一般国道付近、工場付近（にかほ市）、秋田県立大学内にて大気を捕集して行った（図 6、図 7）。

交差点付近として交通量が非常に多い尾崎交差点、ガソリンスタンド付近として市内 4 か所、一般国道付近として国道 7 号（周囲にはガソリンスタンドはない）、工場付近としてにかほ市内の精密機械工場駐車場、秋田県立大学にて大学内の駐車場裏にてサンプリングを行った。

VOCs 濃度が濃いと思われるガソリンスタンド付近ではテドラーバッグにて 20L 程度、フレックスポンプを用いて捕集した。また、濃度が低いと思われる地点では、50L のテドラーバッグにて 50L～150L 程度を捕集した。捕集後のサンプルは、実験室に持ち帰り、暗室に保存し、1 週間以内に分析を行った。



図 6. 沿道のサンプリングの様子



図 7. 交差点，道路等のサンプリング位置

ベンゼンについてはコールドアイドリングでは δD 値は -60.0‰ ～ -110.9‰ （平均： -77.8‰ ），コールドスタートでは -68.0‰ ～ -100.9‰ （平均： -86.1‰ ），ホットスタート状態では -59.1‰ ～ -140.1‰ （平均： -107.5‰ ）であった。ベンゼンの平均値を見るとコールドアイドリングに比べてコールドスタート状態のほうが δD が多少軽くなったが，半数以上の自動車で，この 2 つの運転モードではほとんど差がないことがわかった。よって，以降はコールドモードとして，区分しないこととした。また，ホットスタートの測定が実施できた 3 台の自動車のうち 2 台においてはベンゼンの δD が軽くなることがわかり，コールドモード（コールドアイドリングとコールドスタート）とホットモード（ホットスタート）の識別はベンゼンにおいては可能であることが示唆された。

トルエンについてはコールドアイドリングでは δD 値は -39.9‰ ～ -74.9‰ （平均： -60.8‰ ），コールドスタートでは -61.6‰ ～ -85.3‰ （平均： -72.6‰ ），ホットスタートでは -22.3‰ ～ -64.5‰ （平均： -44.5‰ ）であった。トルエンでは 4 台の車においてコールドアイドリングとコールドスタートにおいてベンゼンと同様に変化が小さかった。ホットスタートは一部の車種において，コールド状態に比べ約 30%程重くなっていたが，大部分の自動車ではコールド状態との差は見られなかった。

Kikuchi and Kawashima (2013) は本研究とほとんど同様の条件（コールドスタートの測定はなし）で自動車排出ガスの測定を行っており，ベンゼンではホットスタート状態で δD が軽くなり，トルエンではあまり運転モードによって δD が変化しないという結果であった。本研究と Kikuchi and Kawashima (2013) の測定結果を組み合わせると図 8，図 9 のようになった。これらのデータ全体のベンゼンのコールドアイドリング，ホットスタートの平均値はそれぞれ， -69.5‰ ， -106.6‰ で標準偏差はそれぞれ，18.8，23.4 であった。トルエンのコールドアイドリング，ホットスタートの δD の平均値はそれぞれ， -52.6‰ ， -41.1‰ で標準偏差はそれぞれ，14.7%，11.4%であった。この図を見るとベンゼンにおいては触媒が温まっているホットスタートの状態に近くなるにつれて δD 値が軽くなる傾向にあることがわかり，トルエンにおいてはホットスタート状態ではコールド状態に比べ多少， δD が軽くなる傾向にあるが，コールドアイドリング状態からはあまり変化がないということがわかった。

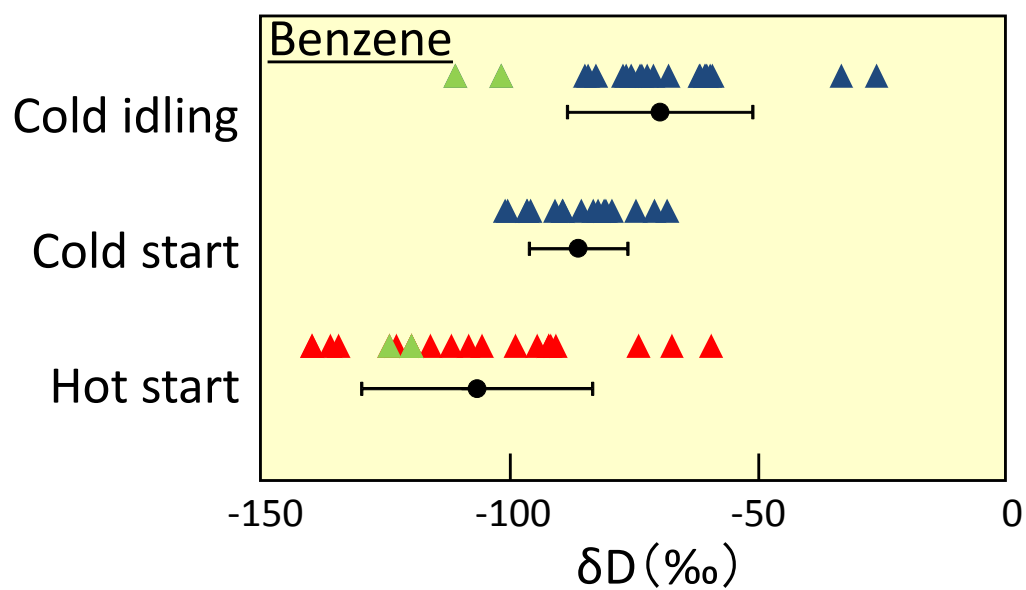


図 8 モードごとのベンゼンの δD 値

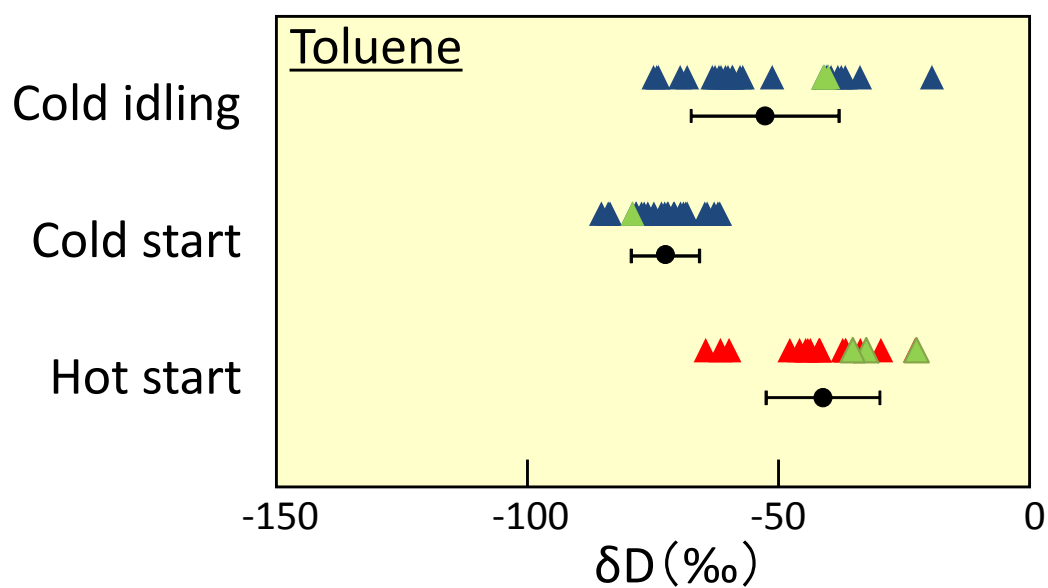


図 9 モードごとのトルエンの δD 値 (緑のプロットはハイオク的車)

発生源（自動車排ガス，ガソリン），一般環境（ガソリンスタンド付近，交差点，国道，秋田県立大学内，工場）についてのベンゼン，トルエンの結果をそれぞれ図 10，11 に示した。

ベンゼンにおいて，交差点（-132.8‰），工場（-118.7‰），国道（-122.1‰）は非常に幅広くホットモードに近く，ガソリンスタンド付近（-79.3‰）はコールドモードとホットモードの間に，秋田県立大学内（-34.6‰）はコールドモードに近い値となった。秋田県立大学内は，駐車場付近であるため，コールドモードやガソリン揮発に近いのは矛盾しない結果であった。また交差点，大学院棟は幅が広く，発生源が混在し，また光化学反応が活発に起きていることが示唆された。光化学反応によって同位体比が変化することは 3.3 に，光化学反応を加味した発生源と一般環境との比較については 3.4 にて実施した。

トルエンにおいては，沿道（-74.0‰），工場（-73.4‰）共に，コールドモードやホットモードよりも，若干，軽くなる傾向があった。工場で使用している溶剤の影響が予測されたが，沿道のデータとほぼ同じような傾向であった。

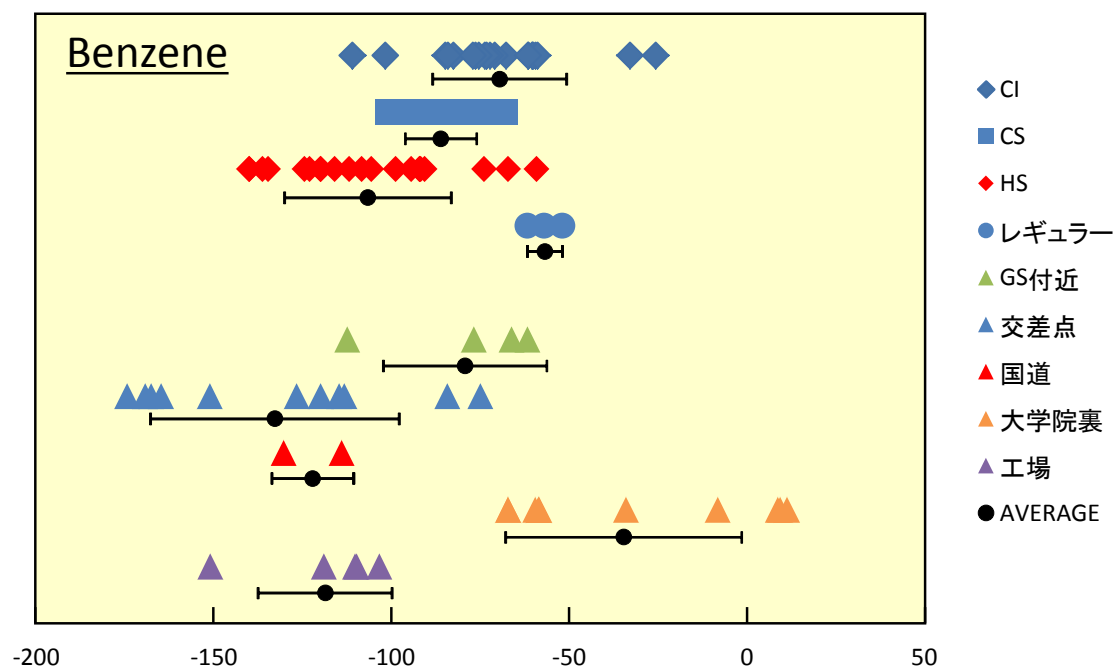


図 10 発生源，一般環境のベンゼン中の δD 値

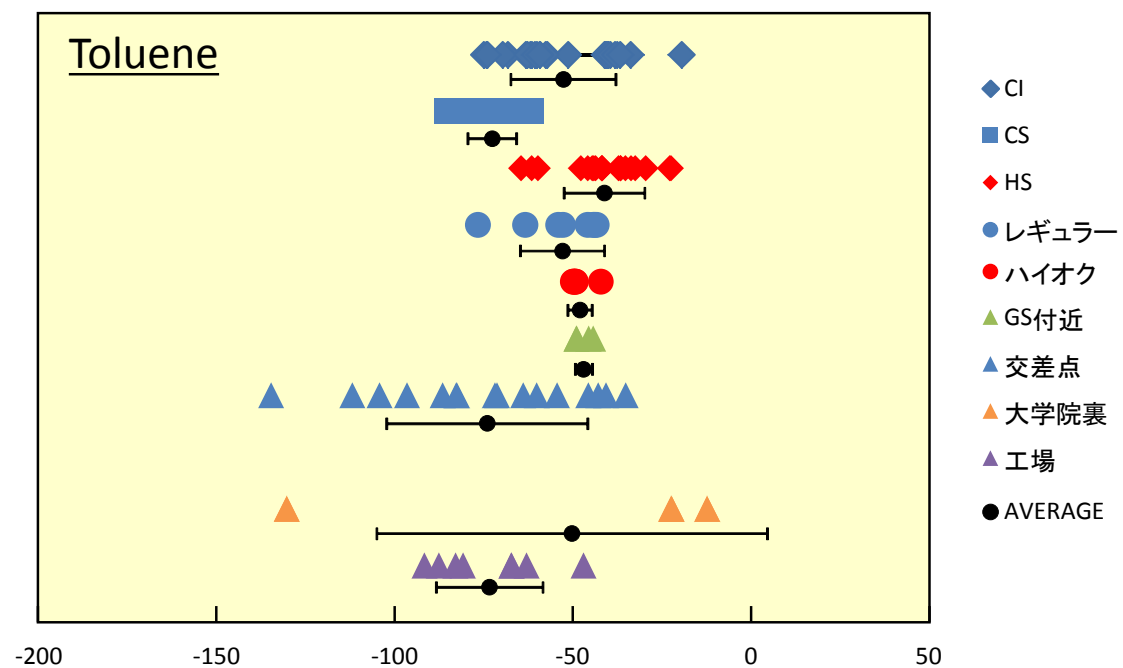


図 11 発生源，一般環境のトルエン中の δD 値

3.3 ③に対する成果について

VOCs は大気中で複雑な反応を起こすため、その反応過程において同位体分別を起こし同位体比が変化していることが考えられる。そのため、大気中 VOCs の安定同位体比を考える上で、大気中での反応による同位体分別を考慮する必要がある。また、同位体分別の調査を行なうことによって VOCs の反応プロセスの解明にも役立つ可能性がある。本研究では、VOCs の大気中の反応の中でも最も重要となる紫外線による光化学反応による水素の安定同位体分別の解明を試みた。具体的には、作成した反応チャンバー内で VOCs を光化学反応させ、同位体比の変動を観察した。

VOCs の光化学反応の研究は、スモッグチャンバーを用いていくつも行われてきた。さらに、粒子状有機物質の起源や大気中での反応研究するための新たな方法として、炭素安定同位体比測定を組み合わせた研究（例えば、Irei et al., 2006; Iannone et al., 2009）が近年行われた。また最近では、水素安定同位体を用いた VOCs の光化学反応を研究した事例は近年いくつか報告されている（例えば、Iannone et al., 2004; Iannone et al., 2005; Oba et al., 2008）が、未解明の部分が多く、物質ごとの特性など光化学反応における詳しい同位体分別は解明されていない。

本研究では、反応容器として 10L と 3L のテドラーバッグを使用した。テドラーバッグはポリフッ化ビニル樹脂フィルムで作られたものを使用した。また、光源として殺菌灯（GL20, 20W, 253.7nm, パナソニック）を用いた紫外線照射ボックスを作成し、照射を行なった（図 12, 表 6）。

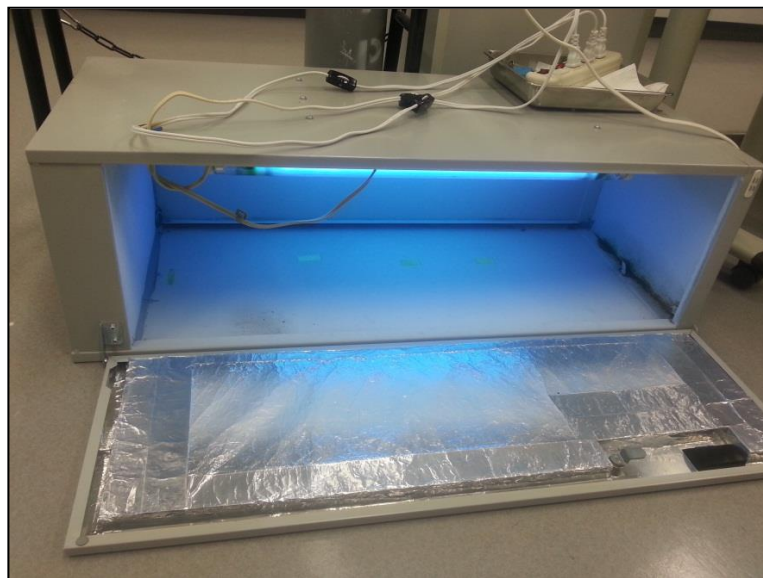


図 12 本研究の実験の流れと光反応容器について

表 6 本研究での光化学反応実験条件

	反応物質	反応時間
1	ベンゼン (150ppm)	0-47h (0h,23h,47h)
2	トルエン (30ppm)	0-44h (0h,20h,44h)
3	2-ピネン (50ppm)	0-48h (0h,28h,48h)
4	スチレン (90ppm)	0-5h (0h,2h,5h)
5	1,2,4-トリメチルベンゼン (60ppm)	0-6h (0h,3h,6h)
6	エチルベンゼン (60ppm)	0-8h (0h,4h,8h)
7	ヘプタン (70ppm)	0-214h (0h,93h,214h)
8	n-オクタン (60ppm)	0-217h (0h,97h,217h)
9	メチルシクロヘキサン (70ppm)	0-219h (0h,122h,219h)
10	2-メチルペンタン (80ppm)	0-217h (0h,121h,217h)
11	1,2,3-トリメチルベンゼン (30ppm)	0-7h (0h,4h,7h)
12	2,2-ジメチルブタン (80ppm)	0-241h (0h,196h,241h)
13	2,2,4-トリメチルペンタン (80ppm)	0-46h (0h,22h,46h)
14	ヘキサン (110ppm)	0-309h (0h,140h,309h)
15	2,3-ジメチルブタン (140ppm)	0-284h (0h,141h,284h)
16	m-キシレン (60ppm)	0-8h (0h,4h,8h)
17	o-キシレン (60ppm)	0-9h (0h,4h,9h)
18	p-キシレン (60ppm)	0-9h (0h,8h,9h)
19	3-メチルペンタン (140ppm)	0-309h (0h,140h,309h)
20	2-メチル-1-ペンテン (140ppm)	0-116h (0h,52h,116h)
21	シクロヘキサン (140ppm)	0-46h (0h,25h,46h)

ベンゼン，トルエン，*m*-キシレンの測定結果を図 13 に示した。また，測定結果の数値をまとめたものを表 7 に示した。全 21 種のサンプルのうち，ベンゼンとトルエンと 2.2.4 トリメチルペンタンは光照射時間が増えるごとに δD 値が軽くなっていく傾向があった。ベンゼンにおいては光照射時間が 47h の δD 値で光照射前 (-104.0‰) に比べて δD がおよそ 300‰程度軽くなっていた (-415.2‰)。トルエンにおいては光照射時間が 44h の δD 値で光照射前 (-55.2‰) に比べて δD がおよそ 40‰程度軽くなっていた (-92.3‰)。2.2.4 トリメチルペンタンにおいては光照射時間が 52h の δD 値で光照射前 (-139.3‰) に比べて δD がおよそ 14‰軽くなっていたが (-153.4‰)，15‰以下の変化は本研究では明確な傾向であったとは言えず，さらなる調査が必要であると考えられた。

一方，ベンゼン，トルエン以外の *m*-キシレンや *p*-キシレンなどの 18 種のサンプルでは光照射時間が増えるごとに δD 値が重くなっていく傾向があり，一番変化が大きいもので *n*-オクタンの+96.7‰，一番小さいものでシクロヘキサンの+2‰であり，平均の変化量は+45‰であった。ただし，前述したように同位体比の変化が 15‰以下である *p*-キシレンとシクロヘキサンはさらに調査する必要があった。

また，光を照射しない状態で VOCs に反応が起きないことを確認するための暗反応の測定では，一番変化が大きいもので 2.2 ジメチルブタンの+55.4‰，一番変化が小さいもので，スチレンの+0.3‰であり，平均の変化量は 11.4‰であった。このうち変化が 10‰以内の物質はトルエンなど 13 種類であり，これらの物質は光化学反応以外での δD の変化はほとんど起こっていないと考えられた。また，変化が 10‰以上の物質はベンゼン，2.2.4 トリメチルペンタン，*n*-オクタンなど 9 種があった。この 9 種のうち 2.2 ジメチルブタン以外の 8 物質は δD の変化が光反応させたものに比べて暗反応のものの方が小さく，これらの物質においては光反応以外の反応によって δD が変化している可能性もあるが，光反応による変化も起こっていると考えた。2.2 ジメチルブタンのみは光反応させたもの (+23.9‰) に比べて暗反応のもの (+55.4‰) のほうが変化が大きく，この物質においては光反応による変化があったとは明確にはいえないと考えられた。

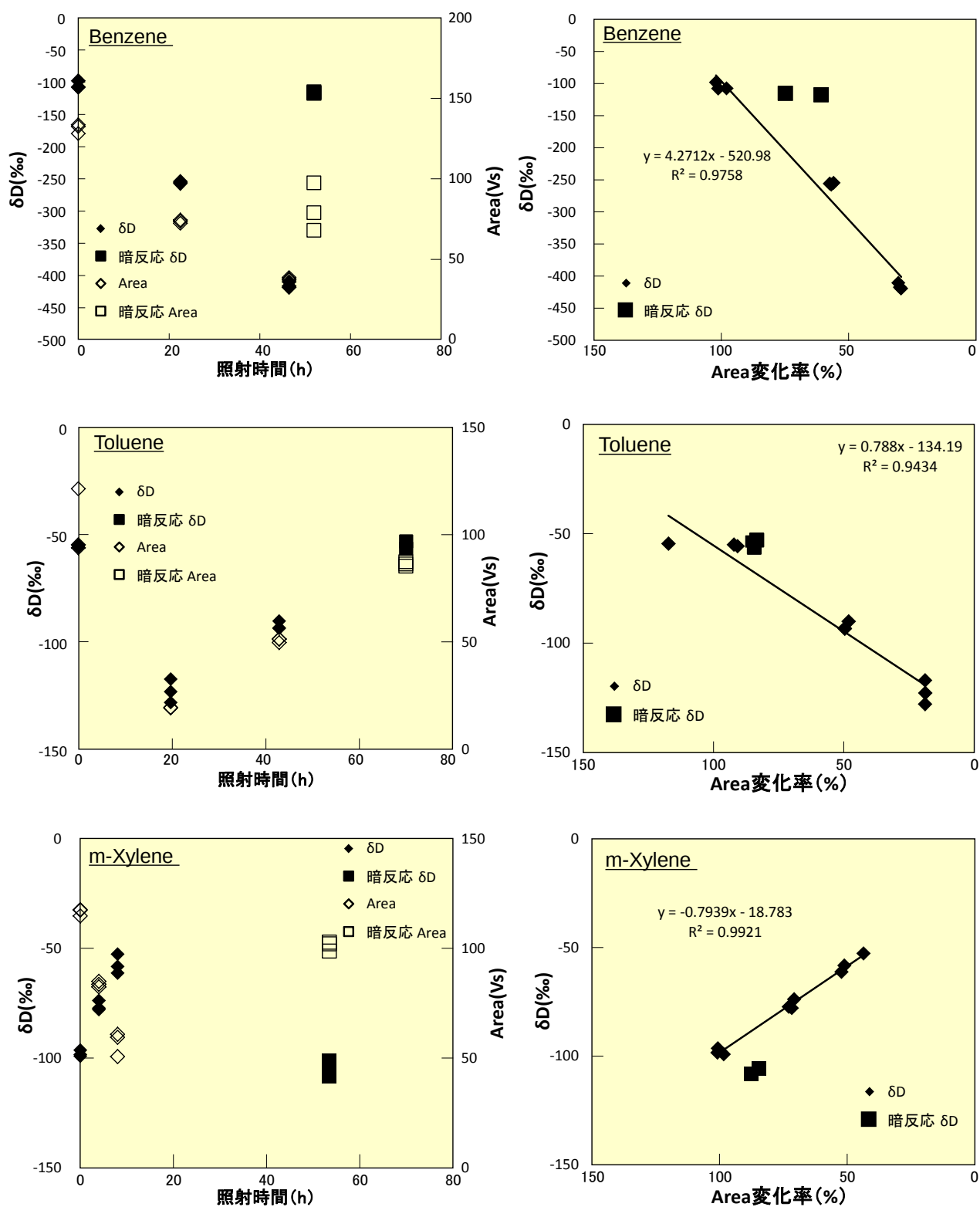


図 13 ベンゼン，トルエン，m-キシレンの光化学反応実験（一部，抜粋）

表 7 光化学反応実験結果

対象物質	濃度 (ppm)	反応 時間 (h)	反応前		反応後		暗反応		δD 変化 (‰)	Area 変化 (Vs)	Area 変化率 (%)
			δD (‰)	Area (Vs)	δD (‰)	Area (Vs)	δD (‰)	Area (Vs)			
ベンゼン	150	47	-104.0	132	-415.2	38	-115.9	81	-311.2	93.7	71.3
トルエン	30	44	-55.2	104	-92.3	51	-54.3	86	-37.1	52.8	50.9
2-ピネン	50	48	-281.9	204	-262.3	90	-279.8	198	+19.6	163.2	56.0
スチレン	90	5	-85.6	176	-59.7	13	-85.4	182	+25.9	147.9	92.8
1,2,4-トリメチルベンゼン	60	6	-39.9	165	-13.4	17	-41.3	135	+26.5	83.9	89.9
エチルベンゼン	60	8	-80.9	129	7.2	45	-82.5	85	+88.1	76.0	65.2
ヘプタン	70	214	-85.0	119	-39.1	43	-87.4	104	+45.9	39.9	64.0
n-オクタン	60	217	-120.4	87	-23.7	47	-104.0	41	+96.7	75.8	46.1
メチルシクロヘキサン	70	219	-148.9	112	-108.5	36	-148.6	48	+40.4	37.0	67.9
2-メチルペンタン	80	217	-131.8	107	-51.6	70	-84.2	49	+80.2	29.5	34.4
1,2,3-トリメチルベンゼン	30	7	-108.1	95	-91.8	65	-100.8	34	+16.3	46.0	31.0
2,2-ジメチルブタン	80	241	-169.2	84	-145.3	38	-113.8	3	+23.9	77.5	54.5
2,2,4-トリメチルペンタン	80	46	-139.3	109	-153.4	31	-150.8	38	-14.1	114.2	71.1
ヘキサン	110	309	-132.2	181	-59.8	76	-109.1	165	+72.5	105.2	58.2
2,3-ジメチルブタン	140	284	-39.0	150	51.4	57	-37.7	144	+90.4	93.4	62.2
m-キシレン	60	8	-97.9	117	-57.3	57	-105.0	101	+40.6	59.7	51.2
o-キシレン	60	9	-117.0	130	-91.8	99	-116.1	106	+25.2	31.4	24.2
p-キシレン	60	9	-60.6	196	-48.1	152	-61.4	288	+12.5	44.8	22.8
3-メチルペンタン	140	309	-231.3	207	-161.3	65	-210.3	195	+70.1	141.6	68.6
2-メチル-1-ペンテン	140	116	-103.3	173	-65.2	100	-76.7	162	+38.1	72.8	42.2
シクロヘキサン	140	46	-207.1	201	-205.1	94	-207.6	253	+2.0	106.7	53.1

反応による同位体分別を考える際などには、一般的に、反応の進行とともに同位体比がどのような速度で変化するかを表すためにレイリーの蒸留モデルが用いられる。本研究でも次式を用いて動的同位体効果（KIE），同位体分別係数（ α ）を求めた。

$$\ln[(\delta D_t + 1000)/(\delta D_0 + 1000)] = [KIE / (1 - KIE)] \ln f \quad (2)$$

$$f = [H]_t / [H]_0 \quad (3)$$

$$\alpha = 1 / KIE \quad (4)$$

δD_0 , δD_t はそれぞれ、最初及び時間 t における δD 値， $[H]_0$, $[H]_t$ は最初及び時間 t におけるピークエリアを用いて計算を行なった。本研究におけるベンゼン，トルエンの KIE はそれぞれ，-255.5%，-42.8%となり，同位体分別係数 α は 1.34, 1.04 であった。

δD_0 , δD_t はそれぞれ，反応なし及び反応時間 t における δD 値， $[H]_0$, $[H]_t$ は反応なし及び反応時間 t におけるピークエリアを用いて計算を行った。本研究における 21 物質の KIE, α , R^2 を表 8 にまとめた。

表 8 光化学反応実験での測定物質の同位体分別係数

対象物質	KIE (‰)	α	R^2	対象物質	KIE (‰)	α	R^2
ベンゼン	-255.5	1.34	1.00	2,2-ジメチルブタン	27.8	0.98	0.84
トルエン	-42.8	1.04	0.98	2,2,4-トリメチルペンタン	-21.8	1.02	0.97
2-ピネン	18.4	0.99	0.52	ヘキサン	105.6	0.91	0.99
スチレン	12.8	0.99	0.82	2,3-ジメチルブタン	108.5	0.90	0.99
1,2,4-トリメチルベンゼン	26.5	0.97	1.00	m-キシレン	65.7	0.94	0.99
エチルベンゼン	98.2	0.91	1.00	o-キシレン	79.5	0.93	0.98
ヘプタン	84.8	0.92	0.96	p-キシレン	23.2	0.98	0.96
n-オクタン	100.7	0.91	1.00	3-メチルペンタン	85.2	0.92	0.97
メチルシクロヘキサン	123.4	0.89	1.00	2-メチル-1-ペンテン	89.4	0.92	0.92
2-メチルペンタン	251.7	0.83	0.86	シクロヘキサン	26.8	0.98	0.63
1,2,3-トリメチルベンゼン	23.3	0.98	0.98				

3.4 ④に対する成果について

本研究で対象とした秋田県由利本荘市内の交差点付近，ガソリンスタンド付近，一般国道付近，工場付近（にかほ市），秋田県立大学内における大気中のベンゼンが，自動車排ガスにおけるコールドモード，ホットモードの影響について調査するために，以下の簡易な計算を実施した。

まず，いくつかの仮定を置いた。すべて沿道直近にてサンプリングしたため，①自動車排ガス，ガソリン揮発以外の発生源はないとする。②トルエンにおける発生源はコールドモード，ホットモード，ガソリン揮発すべてにおいて同位体比において違いはなく一定の値（平均値： $-55.5 \pm 16.2\%$ ）を示したとする。③本研究で対象とした沿道の結果について，トルエンの同位体比の変化率と図 13 にも記載した式（ $y=0.79$ ）使って，反応変化率を算出し，その値がベンゼンと同じだとする。④ベンゼンの同位体比の変化率と反応変化率の式（ $y=4.27$ ）を使って，同位体比の変化率を算出して，沿道のデータに加算する。これらの計算の結果，沿道のベンゼンは大気に反応する前の発生源のデータと比較可能になる。

結果は，交差点における平均値は -132% であったが計算後は -33% の発生源となり，また工場における平均値は -119% であったが -23% の発生源となることがわかった。交差点，工場における平均値は，どちらもホットモードの影響よりもコールドモードもしくはガソリン揮発の影響が主たるものであると推察された。ただし，個別のサンプルを見てみると，計算出来た 7 サンプルのうち，1 つは -120% という発生源もあるため，ホットモードの影響が常に全くないわけではないことも付け加える必要もある。

なお，国道はトルエンの結果がないため計算不可能であり，また大学院棟裏はトルエンの発生源である値（平均値： $-55.5 \pm 16.2\%$ ）とほぼ同じであるため，反応が全くないか（その場合はコールドモードもしくはガソリン揮発の影響），その他の発生源があるかという状況であった。

4. まとめ

本調査は、近年開発された GC/IRMS を用いて、新規の TD と GC/IRMS の融合と高精度分析方法の確立、また、自動車排ガス中に含まれるベンゼン、トルエンの排ガスモードによる違いの把握と沿道の測定、また VOCs 多成分の大気中での挙動解明のための光化学反応による同位体効果の測定を実施した。

新規の TD/GC/IRMS の開発では、各種の分析条件検討後、最終的に決まった分析方法にて、高精度分析が十分に可能であることがわかった。また、破過試験の結果は、ベンゼン、トルエンにおいて、2 本目ではピークは確認されず、長時間の吸着が可能であることがわかった。

自動車排ガス中に含まれるベンゼンについては、コールドアイドリングに比べてコールドスタート状態のほうが δD が多少軽くなったが、半数以上の自動車で、この 2 つの運転モードではほとんど差がないことがわかった。また、コールドモード（コールドアイドリングとコールドスタート）とホットモード（ホットスタート）の識別はベンゼンにおいては可能であることが示唆された。また、トルエンについてはコールドアイドリング、コールドスタート、ホットスタートにおいて、差は見られず、ほぼ同一の値であった。

また、発生源（自動車排ガス、ガソリン）、一般環境（ガソリンスタンド付近、交差点、国道、秋田県立大学内、工場）についてのベンゼンにおいて、交差点（ -132.8‰ ）、工場（ -118.7‰ ）、国道（ -122.1‰ ）は非常に幅広くホットモードに近く、ガソリンスタンド付近（ -79.3‰ ）はコールドモードとホットモードの間に、秋田県立大学内（ -34.6‰ ）はコールドモードに近い値となった。トルエンにおいては、沿道（ -74.0‰ ）、工場（ -73.4‰ ）共に、コールドモードやホットモードよりも、若干、軽くなる傾向があった。工場で使用している溶剤の影響が予測されたが、沿道のデータとほぼ同じような傾向であった。

VOCs の光化学反応においては、全 21 種のサンプルのうち、ベンゼンとトルエンのみは光照射時間が増えるごとに δD 値が軽くなっていく傾向があることがわかった。

本研究で対象とした秋田県由利本荘市内の交差点付近、ガソリンスタンド付近、一般国道付近、工場付近（にかほ市）、秋田県立大学内における大気中のベンゼンが、自動車排ガスにおけるコールドモード、ホットモードの影響について調査するために、簡易な計算を実施したところ、交差点における平均値は -132‰ であったが計算後は -33‰ の発生源となり、また工場における平均値は -119‰ であったが -23‰ の発生源となることがわかった。交差点、工場における平均値は、どちらもホットモードの影響よりもコールドモードもしくはガソリン揮発の影響が主たるものであると推察された。

5. 参考文献

- Bilke, S., Mosandl, A., 2002. Measurements by gas chromatography/pyrolysis/mass spectrometry: fundamental conditions in (2)H/(1)H isotope ratio analysis, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 16, 468-472.
- Eckstaedt, C.V., Grice, K., Ioppolo-Armanios, M., Chidlow, G., Jones, M., 2011a. δD and $\delta^{13}\text{C}$ analyses of atmospheric volatile organic compounds by thermal desorption gas chromatography isotope ratio mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 37, 6511-6517.
- Eckstaedt, C.V., Grice, K., Ioppolo-Armanios, M., Jones, M., 2011b. $\delta^{13}\text{C}$ and δD of volatile organic compounds in an alumina industry stack emission. *Atmospheric Environment*, 45, 5477-5483.
- Goldstein, A.H., Shaw, S.L., 2003. Isotopes of volatile organic compounds: An Emerging Approach for studying atmospheric budgets and chemistry, *Chemical Reviews*, 103, 5025-5048.
- Iannone, R., Anderson, R.S., Vogel, A., Rudolph, J., Eby, P., Whiticar, M.J., 2004. Laboratory studies of the hydrogen kinetic isotope effects (KIES) of the reaction of non-methane hydrocarbons with the OH radical in the gas phase. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 47, 191.
- Iannone, R., Anderson, R.S., Vogel, A., Eby, P., Whiticar, M.J., Rudolph, J., 2005. The hydrogen kinetic isotope effects of the reactions of n-alkanes with chlorine atoms in the gas phase. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 50, 121.
- Irei, S., Huang, L., Collin, F., Zhang, W., Hastie, D., Rudolph, J., 2006. Flow reactor studies of the stable carbon isotope composition of secondary particulate organic matter generated by OH-radical-induced reactions of toluene, *Atmospheric Environment* 40, 5858-5867.
- Jia, W., Peng, P., Liu, J., 2008. Gas chromatography flow rates for determining deuterium/hydrogen ratios of natural gas by gas chromatography/high-temperature conversion/isotope ratio mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 22, 2521-252516.
- Kawashima, H., Murakami, M., 2014. Measurement of the stable carbon isotope ratio of atmospheric volatile organic compounds using chromatography, combustion, and isotope ratio mass spectrometry coupled with thermal desorption, *Atmospheric Environment*, 89, 140-147.
- Kikuchi, N., Kawashima, H., 2013. Hydrogen isotope analysis of benzene and toluene emitted from vehicles, *Atmospheric Environment*, 72,

151-158.

- Oba, Y., Naraoka, H., Carbon and hydrogen isotopic fractionation of low molecular weight organic compounds during ultraviolet degradation. *Organic Geochemistry*. 2008, 39, 501.
- Olsen, J., Seierstad, I., Vinther, B., Johnsen, S., Heinemeier, J., 2006. Memory effect in deuterium analysis by continuous flow isotope ratio measurement, *International Journal of Mass Spectrometry*, 254, 44-52.
- Paulsen, D., Dommen, J., Kalberer, M., Prévôt, A.S.H., Richter, R., Sax, M., Steinbacher, M., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2005. Secondary Organic Aerosol Formation by Irradiation of 1,3,5-Trimethylbenzene-NO_x-H₂O in a New Reaction Chamber for Atmospheric Chemistry and Physics, *Environmental Science Technology*, 39, 2668-2678.
- Rice, A.L., Gotoh, A.A., Ajie, H.O., Tyler, S.C., 2001. High-precision continuous-flow measurement of delta¹³C and deltaD of atmospheric CH₄, *Analytical Chemistry*, 73, 4104-4110.
- Rudolph, J., Czuba, E., Huang, L., 2000. The stable carbon isotope fractionation for reactions of selected hydrocarbons with OH-radicals and its relevance for atmospheric chemistry, *Journal of geophysical research*, 105, 329-346.
- Rudolph, J., Czuba, E., Norman, A.L., Huang, L., Ernst, D., 2002. Stable carbon isotope composition of nonmethane hydrocarbons in emissions from transportation related sources and atmospheric observations in an urban atmosphere, *Atmospheric Environment*, 36, 1173-1181.
- Rudolph, J., Lowe, D.C., Martin, R.J., Clarkson, T.S., 1997. A novel method for compound specific determination of $\delta^{13}\text{C}$ in volatile organic compounds at ppt levels in ambient air, *Geophysical Research Letters*, 24, 659-662.
- Tobias, H.J., Brenna, J.T., 1997. On-Line Pyrolysis as a Limitless Reduction Source for High-Precision Isotopic Analysis of Organic-Derived Hydrogen, *Analytical Chemistry*, 69, 3148-3152.
- Turner, N., Jones, M., Grice, K., Dawson, D., Ioppolo-Armanios, M., Fisher, S.J., 2006. $\delta^{13}\text{C}$ of volatile organic compounds (VOCs) in airborne samples by thermal desorption-gas chromatography-isotope ratio-mass spectrometry (TD-GC-IR-MS), *Atmospheric Environment*, 40, 3381-3388.
- Wang, Y., Sessions, A.L., 2008. Memory Effects in Compound-Specific D/H Analysis by Gas Chromatography/Pyrolysis/Isotope-Ratio Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 80, 9162-9170.

6. 研究発表実績

Kawashima, H., 2014, The fractionation factors of stable carbon and hydrogen isotope ratios for VOCs, AGU fall meeting, San Francisco.

7. 海外渡航状況 (⑤について)

米国サンフランシスコにおいて、米国地球物理学連合秋会議 (AGU2014) が行われ、ポスター発表を行った。AGUの参加者は24,000人と地球科学系の国際学会としては世界最大規模であり、多くの有力な研究者も参加し、活発に研究者間の交流が行われる学会である。日程や状況は以下の通りです。

12月15日 (月) 学会参加
12月16日 (火) 学会参加
12月17日 (水) ポスター発表, 学会参加
12月18日 (木) 学会参加
12月19日 (金) スタンフォード大学打合せ

AGUは今回で2回目の参加であった。発表では発性有機化合物 (VOCs) の炭素及び水素を使った発生源解析の研究を発表した。発表には、多くの研究者が興味を持って話に来てくれて、活発に議論することが出来た。米国地質調査所 (USGS) 等の研究所や大学、民間の研究所と話をすることができた。環境中の有害物質の同位体研究の専門家である Passeport 助教 (Toronto 大学), Sherwood Lollar 教授 (Toronto 大学), Sigman 教授 (Princeton 大学), Heasting グループ (ブラウン大学) 等、とは今後の研究の相談や訪問などの話をすることが出来た。論文やメールでしかやり取りしなかったもので、実際に話をすることが出来たのは本当にいい機会となった。また、フランス鉱物研究所 (BRGM) の Miliott 上席研究員, Widory 教授 (GEOTOP) とは行動を共にするなど、活発に交流することが出来た。また、19日は Palo Alto にあるスタンフォード大学の Caciotti 助教のところに同位体を使った環境動態研究の話や現在、行っている VOCs 研究について議論するために研究室訪問に行った。