

## 安定同位体組成を指標に用いた環境試料中の微量有機塩素化合物の 起源推定法開発

角 皆 潤  
(北海道大学大学院理学研究院)

クロロホルムやジクロロメタン、四塩化炭素といった揮発性有機塩素化合物やベンゼン・トルエンといった揮発性芳香族炭化水素は、一般の都市大気中に pptv 程度、一般の河川水中で数 100 pmol/L 程度の濃度レベルで含まれており、微量ではあるが直接・間接に人間の健康に及ぼす危険性が危惧されている物質である。これらは排出が厳しく規制されてはいるが、都市域では大気中濃度や河川水濃度が基準値を上回ることも多い。規制を効果的に機能させるには、まず発生源をはっきりさせる手段が必要である。これは越境汚染問題に対応する際にも役に立つ。

本申請研究応募者らは環境中に放出されたこれらの揮発性有機化合物の起源を特定する手段として、各化合物中に含まれる炭素原子の安定同位体組成に着目した。これらの化合物はどれも炭素原子を含んでおり、炭素原子は複数の安定同位体を持つ。大気分子の軽元素の炭素安定同位体組成は、起源物質の違いや生成反応の違い、あるいは生成温度の違いなどを鋭敏に反映して大きく変化することが明らかにされており、同じ揮発性有機化合物分子であっても、起源物質や生成プロセスが異なれば放出される分子中の軽元素安定同位体組成も異なってくるのが期待される。これまで CO<sub>2</sub> や CH<sub>4</sub> といった ppmv オーダーの化合物の挙動や起源を探る際には、安定同位体組成は指紋として大いに威力を発揮してきた。しかしこれまでは pptv オーダーの微量物質の同位体組成は適切な分析法が無かったため、未開拓の分野である。

そこで本研究では、環境試料中の揮発性有機化合物についてその分子毎の炭素安定同位体組成の定量分析システムを開発することを主目的とする。また開発した定量分析システムを用いて主要発生源において発生する各化合物の炭素安定同位体組成を把握して同位体組成の指標としての有効性を検証した。

本研究の結果、C<sub>6</sub>までの直鎖アルカン類、ベンゼンやトルエン、キシレン類などの芳香族、さらに塩化メチルや四塩化炭素などの有機塩素化合物に関しては濃度および δ<sup>13</sup>C 値の同時測定システムを確立することが出来た。そしていくつかの大気試料や主要発生源試料について δ<sup>13</sup>C 値の実測にも成功した。

# 安定同位体組成を指標に用いた環境試料中の微量有機塩素化合物の 起源推定法開発

角皆 潤

(北海道大学大学院理学研究院)

## 1. はじめに

クロロホルムやジクロロメタン、四塩化炭素といった揮発性有機塩素化合物やベンゼン・トルエンといった揮発性芳香族炭化水素は、一般の都市大気中に pptv 程度、一般の河川水中で数 100 pmol/L 程度の濃度レベルで含まれており、微量ではあるが直接・間接に人間の健康に及ぼす危険性が危惧されている物質である。これらは排出が厳しく規制されているが、都市域では大気中濃度や河川水濃度が基準値を上回ることも多い。規制を効果的に機能させるには、まず発生源をはっきりさせる手段が必要である。これは越境汚染問題に対応する際にも役に立つ。

本申請研究応募者らは環境中に放出されたこれらの揮発性有機化合物の起源を特定する手段として、各化合物中に含まれる炭素原子の安定同位体組成に着目した。これらの化合物はどれも炭素原子を含んでおり、炭素原子は複数の安定同位体を持つ。大気分子の軽元素の炭素安定同位体組成は、起源物質の違いや生成反応の違い、あるいは生成温度の違いなどを鋭敏に反映して大きく変化することが明らかにされており (Rudolph et al., 1997; Tsunogai et al., 1999; Saito et al., 2002; Nakagawa et al., 2005 など)、同じ揮発性有機化合物分子であっても、起源物質や生成プロセスが異なれば放出される分子中の軽元素安定同位体組成も異なってくるのが期待される。これまで  $\text{CO}_2$  や  $\text{CH}_4$  といった ppmv オーダーの化合物の挙動や起源を探る際には、安定同位体組成は指紋として大いに威力を発揮してきた。しかしこれまでは pptv オーダーの微量物質の同位体組成は適切な分析法が無かったため、未開拓の分野である。

そこで本研究では、環境試料中の揮発性有機化合物についてその分子毎の炭素安定同位

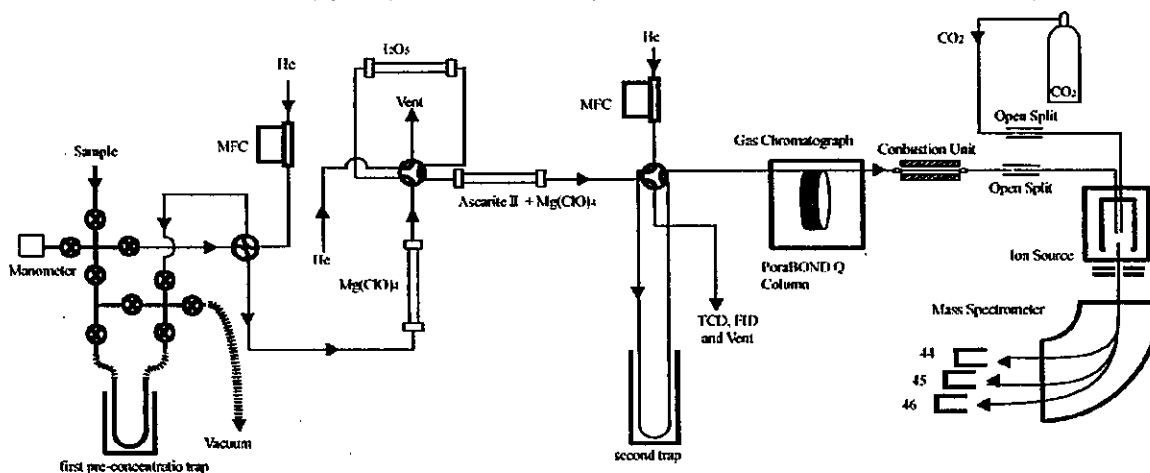


Fig.1 Schematic diagram of the analytical system for  $\delta^{13}\text{C}$  analysis of atmospheric non-methane hydrocarbons developed in this study.

体組成の定量分析システムを開発することを主目的とする。また開発した定量分析システムを用いて主要発生源において発生する各化合物の炭素安定同位体組成を把握して同位体組成の指標としての有効性を検証した。

本研究の結果、C<sub>6</sub>までの直鎖アルカン類、ベンゼンやトルエン、キシレン類などの芳香族、さらに塩化メチルや四塩化炭素などの有機塩素化合物に関しては濃度および  $\delta^{13}\text{C}$  値の同時測定システムを確立することが出来た。そしていくつかの大気試料や主要発生源試料について  $\delta^{13}\text{C}$  値の実測にも成功した。本報告では、本研究の主題であった分析法開発の結果について報告するとともに、直鎖アルカン類、ベンゼン、塩化メチルの結果を中心に、大気試料中の  $\delta^{13}\text{C}$  値や、主要放出源の一つである燃焼過程に伴って放出される時の  $\delta^{13}\text{C}$  値を定量したので報告する。主要テーマの一つであった四塩化炭素の  $\delta^{13}\text{C}$  値の測定結果の一部については、論文が受理されていないので、割愛する。

## 2. 分析法開発・結果

まず分析法について検討した。サンプルは、フィールドでガラス（またはステンレス）製容器にグラフ採取した上で、これを測定時に濃縮することを想定して、Fig.1 に示すような測定システムを本研究によって新しく設計・製作した。また、対象とする化合物の多くは常温で吸着性が高い物質であることを考慮し、分離・精製ラインは 80 °C のオープンの中に設置する形をとった。

使用したガスクロマトグラフは HP 6890 で、キャピラリーカラムには PoraBOND Q (50m ×  $\phi=0.320\text{mm}$ ) を用いた。キャリアガスは超高純度の He をさらに精製したものを、流速 1.5ml/min の一定流量で使用した。オンラインの燃焼炉は Finnigan 社の Combustion III インターフェイスを独自に改良して用いたほか、質量分析計本体はやはり Finnigan 社の MAT252 を使用し、 $^{44}\text{CO}_2^+$ ・ $^{45}\text{CO}_2^+$ ・ $^{46}\text{CO}_2^+$  の相対出力をモニターすることで  $\delta^{13}\text{C}$  値を定量した。全ての炭化水素を溶出させるため、一回の測定には約 100 分間かかる。濃縮も含め、一試料の測定所要時間は約 130 分となった。

ただし、従来のシステムと同様のこの条件の元で天然の大気試料や燃焼排気ガス試料を分析すると、塩化メチルや四塩化炭素などの有機塩素化合物のピークが不飽和炭化水素と重なってしまい、一部については  $\delta^{13}\text{C}$  値の定量が出来なくなることが明らかになった (Fig.2(b))。そこで、本研究では新しい試みとして、Fig.1 に示したように、カラムに導入する前に I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 試薬 (シ

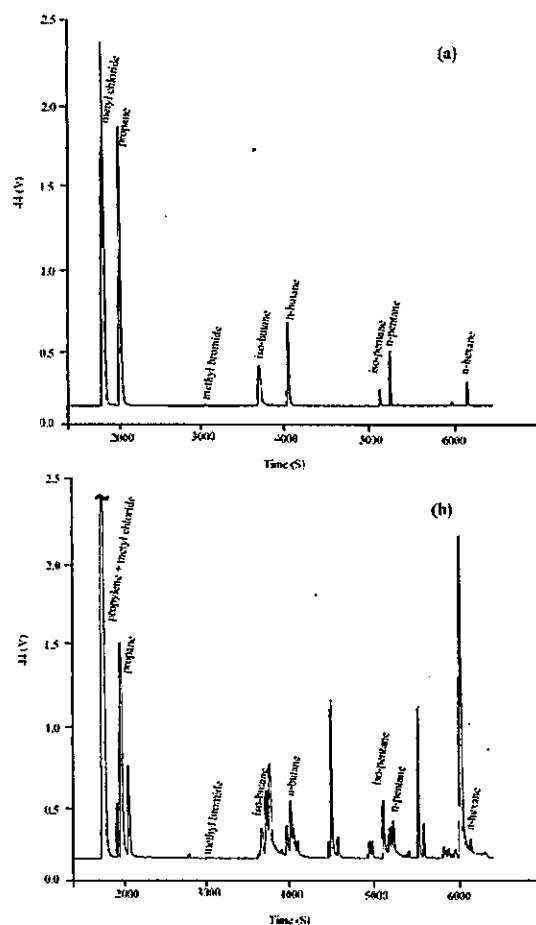


Fig.2 A typical chromatogram of  $m/z=44$  during the analysis of an exhaust sample (a), together with that of the same sample analyzed in the absence of the subtraction reagent (b).

Table 1 The mixing ratios determined and  $\delta^{13}\text{C}$  values for  $\text{CH}_3\text{Cl}$  and  $\text{CH}_3\text{Br}$  during five repetitive analyses of gas mixture A using the subtraction reagent, together with those analyzed without using the reagent under the same analytical conditions, for comparison.

run number	$\text{CH}_3\text{Cl}$ ppmv	$\delta^{13}\text{C}$ ‰VPDB	$\text{CH}_3\text{Br}$ ppmv	$\delta^{13}\text{C}$ ‰VPDB
<i>without using subtraction reagent</i>				
1	1.76	-46.2	1.56	-51.9
2	1.72	-46.9	1.57	-51.4
3	1.73	-48.6	1.57	-51.7
4	1.73	-46.9	1.57	-50.9
5	1.75	-48.5	1.57	-51.5
<i>Average</i>	<i>1.74</i>	<i>-47.4</i>	<i>1.57</i>	<i>-51.5</i>
<i>Standard Deviation</i>	<i>0.02</i>	<i>1.1</i>	<i>0.01</i>	<i>0.4</i>
<i>using subtraction reagent</i>				
1	1.74	-47.5	1.56	-51.6
2	1.70	-47.0	1.53	-51.1
3	1.69	-47.3	1.53	-50.5
4	1.78	-47.8	1.58	-51.3
5	1.73	-48.2	1.52	-51.2
<i>Average</i>	<i>1.73</i>	<i>-47.6</i>	<i>1.57</i>	<i>-51.2</i>
<i>Standard Deviation</i>	<i>0.04</i>	<i>0.5</i>	<i>0.02</i>	<i>0.4</i>

ユツツ試薬；  
Tsunogai et al.,  
2000) からなる酸  
化炉を通過させ、  
不飽和炭化水素の  
選択的除去を試み  
た。その結果、  
Fig.2(a)に示した  
ように不飽和炭化  
水素の選択的除去  
に成功した。

今回測定対象と  
する有機化合物の  
中で最も不安定性  
が大きいと考えら  
れる揮発性芳香族  
炭化水素の  $\delta^{13}\text{C}$   
値定量値の確度に  
問題が無いことを

検証するため、ベンゼンを例に、同一の 100%試薬を試料として、従来型の Dual inlet 法と本測定システムを利用した方法の二つの異なる手法で  $\delta^{13}\text{C}$  値測定を行い、得られた  $\delta^{13}\text{C}$  値を比較した。

Dual inlet 法では、真空ラインに試料を導入し酸化銅と混ぜて加熱しすべて  $\text{CO}_2$  に変換した上で精製し測定する。まずベンゼン  $1\mu\text{l}$  を試験管の中に酸化銅  $1\text{g}$  とともに入れ、真空に引いた後、封かんする。850℃で3時間以上加熱して  $\text{CO}_2$  に変換してから、 $\text{H}_2\text{O}$  を除去して  $\text{CO}_2$  のみ集める。得られたサンプルは Dual inlet で同位体比を測定した。他方本システムによる測定では 100%試料のまま導入したのでは多すぎるので、まず真空に引いた 1L ガラス容器にベンゼン  $1\mu\text{l}$  をマイクロシリンジで注入し、内部で気化させる。次に精製した高純度の He ガスを充填する。そしてこのサンプルを濃縮ラインから導入し測定した。

Dual inlet 法で求められた特級ベンゼン試薬の  $\delta^{13}\text{C}$  値は  $-25.64\text{‰VPDB}$  であった。一方本システムによる He 希釈ベンゼンの 5 回の測定の平均値は  $-25.7\pm 0.1\text{‰VPDB}$  で両測定値は精度の誤差の範囲内で一致し、測定の確度には問題が無いことが確認できた。

また、主要課題となっている揮発性有機塩素化合物も  $\text{I}_2\text{O}_5$  によって除去され無いことを検証するため、同一の高濃度塩化メチル試料および高濃度臭化メチル試料（不飽和炭化水素無し）について、従来型の  $\text{I}_2\text{O}_5$  を用いない状態と  $\text{I}_2\text{O}_5$  を用いた状態との間で同位体比測定を行い、得られた濃度および炭素同位体比を比較した (Table 1)。その結果、両者に有意な差はみとめられず、揮発性有機塩素化合物の濃度および  $\delta^{13}\text{C}$  値の定量にも本システムは有効であることが確認された。Fig.3 には本システムを用いて北海道内で採取された大気試料について濃度および  $\delta^{13}\text{C}$  値定量を行った際に得られた同位体測定クロマトグラムと、その  $\delta^{13}\text{C}$  値定量値を示す (単位は  $\text{‰VPDB}$ )。  $\text{C}_2\text{-C}_5$  飽和炭化水素がすべて  $-26\text{‰VPDB}$  から  $-33\text{‰VPDB}$  前後の  $\delta^{13}\text{C}$  値に収束する一

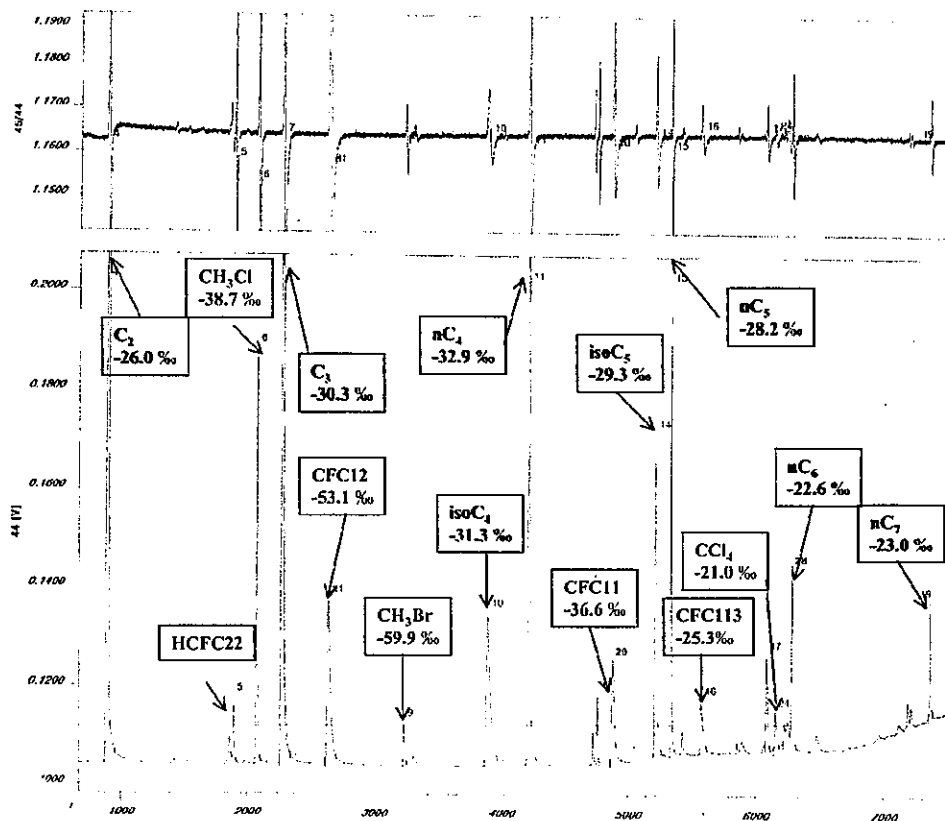


Fig.3 A typical chromatogram of  $m/z=44$  during the analysis of air sample (a), together with that of 45/44 ratio (b). The determined  $\delta^{13}\text{C}$  values are also shown, together with the names of each molecule.

方で、その他の化合物これから大きく外れており、主に生成過程の違いを反映していると考えられる。また本システムの同位体分析の測定精度を見積もるために標準ガスとしている混合標準を繰り返し測定した。このガスには $\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$ 非メタン炭化水素が10種類が入っていて、すべての物質の濃度は1ppmvに調整される。その結果、本測定システムの分析精度はベンゼン・トルエンともに $\pm 0.2\%$ と見積もられた。

### 3. 室内燃焼実験

室内燃焼実験に用いた実験装置の模式図を Fig.4 に示した。燃焼炉には、温度計を差込み、温度を観測するため上下に2つの穴があいている。上の温度計はパソコンにつなぎ、自動観測・データ保存する。下の温度計については、実験者が確認・記入する。排ガスは燃焼炉上の煙突からダイヤフラムポンプを使って採取される。本装置を用いて、乾燥稲わら (C3 植物)、湿润稲わら (C3 植物)、エゾマツ (C3 植物)、トウモロコシ (C4 植物) のそれぞれを燃焼し、自然排出される排ガス中の一酸化炭素、メタン、ガス状非メタン炭化水素について、その濃度と炭素安定同位体比を測定した。

Fig.5 には、今回得られた結果のうち、一酸化炭素、メタン、ベンゼンの分析結果をしめす。

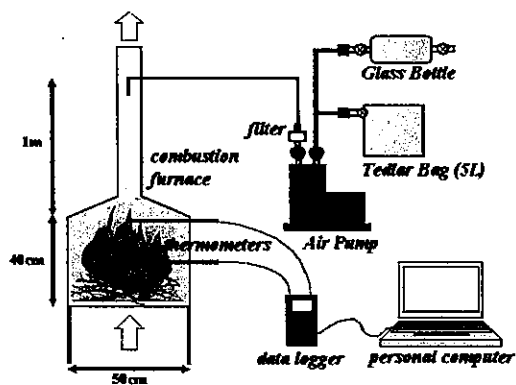


Fig.4 Schematic diagram showing laboratory biomass burning experimental system developed in this study.

燃焼物や燃焼条件によって放出される各分子の炭素安定同位体比は大きく変化するものの、ベンゼンほか飽和および芳香族系のガス状非メタン炭化水素類は一酸化炭素とほぼ等しい炭素安定同位体比を示すことがわかった。同様の結果は自動車等の排気ガスでも観測された。これは①飽和および芳香族系炭化水素は母体となる有機物が熱分解によって炭素-炭素結合が切断されて生成したものが大半であって、その炭素同位体比は母体となる有機物が持っていた炭素同位体比をほぼそのまま反映しているため値が分子間相互に等しい、②飽和および芳香族系炭化水素の火炎中での酸化が燃焼過程で発生する一酸化炭素の主要起源であり、

またこの炭化水素が火炎中で一酸化炭素化する過程では炭素同位体分別がほとんど起きない、といった二つの条件がためであると考えと

実際の大気化学研究に同位体指標を有効に利用するためには、汚染気塊に含まれる分解残差のガス状非メタン炭化水素類が分解開始以前に持っていた同位体比を把握する必要があった。


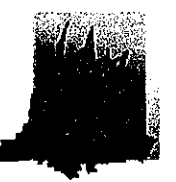

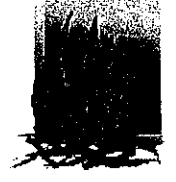
	Benzene (N=3) conc.: 0.7 ppm $\delta^{13}\text{C}$ : $-27.9 \pm 0.9 \text{ ‰}$ $^{13}\text{CH}_4$ : $-25.5 \text{ ‰}$ $^{13}\text{CO}$ : $-28.8 \text{ ‰}$		Benzene (N=2) conc.: 1.3 ppm $\delta^{13}\text{C}$ : $-24.6 \pm 0.4 \text{ ‰}$ $^{13}\text{CH}_4$ : $-20.9 \text{ ‰}$ $^{13}\text{CO}$ : $-23.9 \text{ ‰}$
	Benzene (N=3) conc.: 0.9 ppm $\delta^{13}\text{C}$ : $-28.7 \pm 0.9 \text{ ‰}$ $^{13}\text{CH}_4$ : $-30.5 \text{ ‰}$ $^{13}\text{CO}$ : $-27.9 \text{ ‰}$		Benzene (N=2) conc.: 1.7 ppm $\delta^{13}\text{C}$ : $-14.3 \pm 1.7 \text{ ‰}$ $^{13}\text{CH}_4$ : $-10.9 \text{ ‰}$ $^{13}\text{CO}$ : $-12.0 \text{ ‰}$

Fig.5 Average carbon isotopic compositions of benzene emitted during biomass burning experiments, together with those of methane and carbon monoxide.

今回の結果はこの放出時に元々持っていた炭素同位体比が同一汚染気塊に含まれる長寿命分子である一酸化炭素の炭素同位体比から推定出来る可能性を示すものである。放出時の一酸化炭素の炭素同位体比は気塊の濃度と炭素同位体比の測定から容易に推定が可能であることが解っており (Tsunogai et al., 2003 など)、同位体比を指標に各分子の大気中における相対分解率や分解過程を考察する際に極めて重要な知見になる。

### 5. 大気との比較

Fig. 6 に大気と C3 植物燃焼の平均値を分子毎に比較したグラフを示す。都市大気における各分子の値はバイオマス燃焼とほぼ同じ値を示しており、基本的には C3 植物 (あるいはこれらから派生して生成した化石燃料) の燃焼がこれら分子の起源であることを裏付けている。しかし洋上大気試料における各値を燃焼起源との間で比較すると特にベンゼンやトルエン等で大きな炭素同位体比の相違が観測されている。これはこれら比較的短寿命の分子が洋上大気中で分

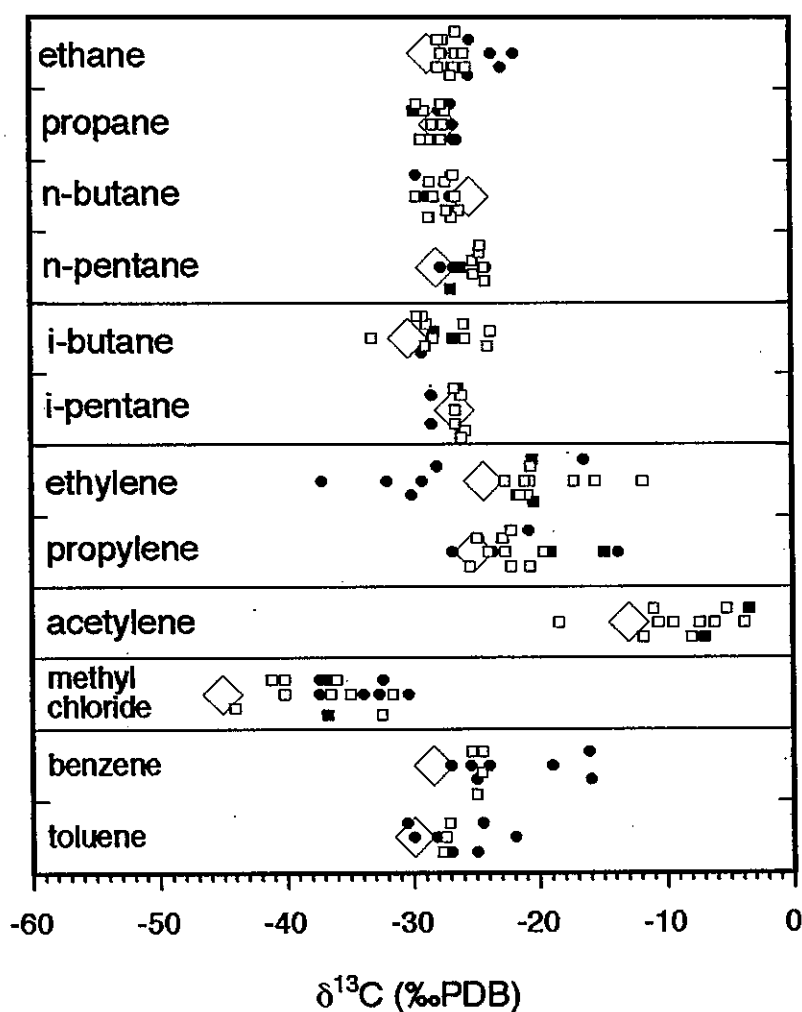


Fig.6 Isotopic compositions of each component in samples of maritime (solid circles), coastal (solid squares), and urban atmospheres (open squares) determined in this study, together with that of biomass burning plume (large open diamonds).

解する際の同位体分別の影響と考えられ、この値を元に炭化水素の分解の有無や分解率の算出可能である。

また Fig. 6 に示した通り、エチレンやアセチレンといった不飽和炭化水素は、燃焼ガスにおいても大気試料においても他の炭化水素と炭素同位体比の特徴が大きく異なる。これは不飽和炭化水素の光化学反応などによる分解生成物は一般の飽和炭化水素や芳香族炭化水素の分解生成物とは異なる炭素同位体比の特徴を示すことを示唆するもので、今後有機エアロソル等の炭素同位体比データを解釈する際に重要な知見となると考えられる。

### まとめと今後の課題

これまで揮発性有機塩素化合物の起源推定には、多項目の成分について時系列濃度観測を行って対象化合物との相関を取るとか、高密度の多点同時濃度観測を行って高濃度域を探るとかいった手段が取られてきたが、いずれも多額の投資や労力が必要である一方で信頼性に乏しかった。本研究で提案する天然レベルの安定同位体指標が導入されれば、これまでよりはるかに少ない観測点と試料数で発生源の種類を特定することが出来るようになる。また完全な特定が難しい場合でも主要発生源が単一か複数かというような束縛条件を提供することは可能で、環境問題の現場に大きな貢献が出来る。

### 謝辞

本研究の遂行にあたって、北海道大学の中川書子博士、小松大祐博士、山口潤子さん、古用啓介さんに大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。

### 参考文献

- Kawagucci, S., U. Tsunogai, S. Kudo, F. Nakagawa, H. Honda, S. Aoki, T. Nakazawa and T. Gamo (2005) An analytical system for determining  $\delta^{17}\text{O}$  in  $\text{CO}_2$  using continuous flow-isotope ratio MS. *Analytical Chemistry* **77**, 4509-4514.
- Kim, Y.-S., N. Tanaka, F. Nakagawa, U. Tsunogai, M. Ueyama, Y. Harazono, Assessment of winter fluxes of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  in boreal forest soils of central Alaska estimated by the profile method and the chamber method: a diagnosis of methane emission and implications for the regional carbon budget. *Tellus B*, in press.
- Komatsu, D.D., U. Tsunogai, J. Yamaguchi, F. Nakagawa (2005) Stable carbon isotopic analysis of atmospheric methyl chloride using CF-IRMS by using selective removal of unsaturated hydrocarbons. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **19**, 477-483.
- Nakagawa, F., U. Tsunogai, D.D. Komatsu, 他 6 名 (2005) Automobile exhaust as a  $^{13}\text{C}$ - and D-enriched source of atmospheric methane in urban areas. *Organic Geochemistry* **36**, 727-738.
- 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. *Geophys. Res. Lett.* **24**, 659-662.
- Saito, T., U. Tsunogai, K. Kawamura, T. Nakatsuka, and N. Yoshida (2002) Stable carbon isotopic compositions of light hydrocarbons over the western North Pacific and implication for their photochemical ages, *J. Geophys. Res.*, **107**, D4, 10.1029/2000JD000127.
- Tsunogai, U., N. Yoshida and T. Gamo (1999) Carbon isotopic compositions of  $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$  hydrocarbons and methyl chloride in urban, coastal and maritime atmosphere over western-North Pacific, *J. Geophys. Res.* **104**, 16,033-16,039.
- Tsunogai, U., F. Nakagawa, Y. Hachisu and N. Yoshida (2000) Stable carbon and oxygen isotopic analysis of carbon monoxide in natural waters. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **14**, 1507-1512.
- Tsunogai, U., Y. Hachisu, D.D. Komatsu, F. Nakagawa, T. Gamo and K. Akiyama (2003) An updated estimation of the stable carbon and oxygen isotopic compositions of automobile CO emissions. *Atmos.*



*Environ.* 37, 4901-4910