

## 研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

|  |         |   |        |         |            |
|--|---------|---|--------|---------|------------|
| 研究テーマ<br>(和文) AB   |         | 水素安定同位体を用いた大気中 VOCs の挙動解明への新たなアプローチ             |        |         |            |
| 研究テーマ<br>(欧文) AZ   |         | Mechanism of atmospheric VOCs using H/D isotope |        |         |            |
| 研究氏<br>代表<br>名<br>者  | カナ CC   | 姓)カワシマ  | 名)ヒロト  | 研究期間 B  | 2011～2013年 |
|  | 漢字 CB   | 川島  | 洋人     | 報告年度 YR | 2013年      |
|  | ローマ字 CZ | Kawashima                                       | Hiroto | 研究機関名   | 秋田県立大学     |
| 研究代表者 CD<br>所属機関・職名  |         | 秋田県立大学システム科学技術学部・助教                             |        |         |            |
| <p>概要 EA (600字～800字程度にまとめてください。)</p> <p>光化学オキシダントや粒子状物質の主たる原因物質である VOCs の効率的な低減のためには、VOCs の明確な発生源解析を行う必要がある。本研究では、加熱脱着装置 (Thermal Desorption; TD) を連結させた TD-GC/TC-IRMS を用いて、VOCs 中の水素安定同位体比 (以下、<math>\delta D</math> 値) の発生源及び大気中での挙動の解明を目指した。まず、測定事例がほとんどないために分析精度や安定性試験を行った。さらに、一般的に大気中に排出される VOCs は、移動発生源である自動車からのベンゼンやトルエン等が多いため、発生源ごとの特徴や一般大気への影響を調査した。</p> <p>最終的な分析精度の確認を行った結果、58成分中28成分の測定が可能であった。<math>\delta D</math> 値の <math>1\sigma</math> (標準偏差) は 1.1-5.3‰ と高精度な結果であった。既応の文献と比較しても妥当な値であると考えられた。また、約6ヶ月間の安定性試験においては、ベンゼン、トルエン2成分の <math>\delta D</math> 値の平均がそれぞれ -51.4‰、-59.4‰ であり、標準偏差がそれぞれ 5.9‰、6.5‰ と長期間においても問題なく、高精度を維持出来ることがわかった。また、保存性試験では1週間の測定においても繰り返し分析の測定精度内に収まることがわかった。</p> <p>5種類の自動車におけるベンゼン、トルエンのコールドモード、ホットモードの測定を行った。自動車排ガス中に含まれるベンゼンは、コールドモードよりもホットモードの方が 19.3‰～104.7‰ 程軽くなることがわかった。ベンゼンについては、ホットモードにおいて自動車触媒にて分解が起こって大きく同位体分別することが推察された (もしくは他の物質が分解してベンゼンとなって結果的に大きな分別に見える)。よって、ベンゼンにおいては同じベンゼンにも関わらず、測定モードによって異なる <math>\delta D</math> 値であり、識別できる可能性があった。また秋田県立大学近くの道路沿道の結果では、ベンゼンはホットモードの値に近く、ホットモードの影響が示唆された。</p> |         |   |        |         |            |
| キーワード FA   | 発生源解析   | 安定同位体   | VOCs   | 自動車排ガス  |            |

(以下は記入しないでください。)

|            |  |  |  |  |           |  |  |  |  |  |  |  |  |
|------------|--|--|--|--|-----------|--|--|--|--|--|--|--|--|
| 助成財団コード TA |  |  |  |  | 研究課題番号 AA |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 研究機関番号 AC  |  |  |  |  | シート番号     |  |  |  |  |  |  |  |  |

| 発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。） |                    |  |                   |                         |   |   |   |                    |    |
|-----------------------------------|--------------------|--|-------------------|-------------------------|---|---|---|--------------------|----|
| 雑誌                                | 論文標題 <sup>GB</sup> | Hydrogen isotope analysis of benzene and toluene emitted from vehicles |                   |                         |   |   |   |                    |    |
|                                   | 著者名 <sup>GA</sup>  | Nami Kikuchi,<br>Hiroto Kawashima                                      | 雑誌名 <sup>GC</sup> | Atmospheric Environment |   |   |   |                    |    |
|                                   | ページ <sup>GF</sup>  | 151~158  | 発行年 <sup>GE</sup> | 2                       | 0 | 1 | 3 | 巻号 <sup>GD</sup>   | 72 |
| 雑誌                                | 論文標題 <sup>GB</sup> |  |                   |                         |   |   |   |                    |    |
|                                   | 著者名 <sup>GA</sup>  |  | 雑誌名 <sup>GC</sup> |                         |   |   |   |                    |    |
|                                   | ページ <sup>GF</sup>  | ~  | 発行年 <sup>GE</sup> |                         |   |   |   | 巻号 <sup>GD</sup>   |    |
| 雑誌                                | 論文標題 <sup>GB</sup> |  |                   |                         |   |   |   |                    |    |
|                                   | 著者名 <sup>GA</sup>  |  | 雑誌名 <sup>GC</sup> |                         |   |   |   |                    |    |
|                                   | ページ <sup>GF</sup>  | ~  | 発行年 <sup>GE</sup> |                         |   |   |   | 巻号 <sup>GD</sup>   |    |
| 図書                                | 著者名 <sup>HA</sup>  |  |                   |                         |   |   |   |                    |    |
|                                   | 書名 <sup>HC</sup>   |  |                   |                         |   |   |   |                    |    |
|                                   | 出版者 <sup>HB</sup>  |  | 発行年 <sup>HD</sup> |                         |   |   |   | 総ページ <sup>HE</sup> |    |
| 図書                                | 著者名 <sup>HA</sup>  |  |                   |                         |   |   |   |                    |    |
|                                   | 書名 <sup>HC</sup>   |  |                   |                         |   |   |   |                    |    |
|                                   | 出版者 <sup>HB</sup>  |  | 発行年 <sup>HD</sup> |                         |   |   |   | 総ページ <sup>HE</sup> |    |

欧文概要 <sup>EZ</sup>

The isotopic analysis of atmospheric volatile organic compounds (VOCs), and in particular their hydrogen isotope ratio ( $d^2H$ ), has the potential to be an effective tool for clearly identifying sources of VOCs. However, to date there have been very few such analyzes. Here, we have analyzed the  $d^2H$  values of VOCs using thermal desorption and chromatography, thermal conversion, and isotope ratio mass spectrometry (TD-GC/TC/IRMS).

After determining the analytical conditions needed for high precision and accurate analysis, we adopted minimum peak area thresholds of 10 Vs for the low concentration samples and 15 Vs for other samples. We also confirmed that breakthrough during adsorption of samples would have only minimal effect. We found that the collected samples could be stored for at least 7 days. Precisions of 1.1-5.3% (n=7) were obtained for 28 standard compounds in a standard gas containing 58 VOCs (C6-C11). Next, we collected the exhaust gas produced in cold mode and hot mode from five vehicles, and measured the  $d^2H$  values. For benzene, we found that the  $d^2H$  value for the hot mode vehicle emissions was 19.3-104.7% lighter than that for the cold mode, while the  $d^2H$  value of the vaporized gasoline was 0.7-25.2% close to that in the cold mode. It should, therefore, be possible to distinguish cold mode vehicle emissions from those of the hot mode by analyzing the hydrogen isotope ratio. For benzene, particularly, the difference in  $d^2H$  values between 2 modes is important since emitted in large quantity from vehicles generally. Additionally, we measured VOCs in vaporized gasoline and roadside air, and compared the results with those for vehicle emissions. The roadside samples were characterized mainly by the hot mode. It has been shown that the hot mode has a significant impact on roadside VOCs, if no isotopic fractionation in the atmosphere is assumed. The results suggest that our approach could improve our understanding of the origin and fate of atmospheric VOCs, by allowing measurement of the  $d^2H$  values of further target compounds and sources.