

令和元年6月21日現在

機関番号：23303

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K21427

研究課題名(和文) 大気中フミン様物質の動態と大気環境に及ぼす影響評価

研究課題名(英文) Dynamics of atmospheric humic-like substances and their impact on environment

研究代表者

勝見 尚也 (Katsumi, Naoya)

石川県立大学・生物資源環境学部・講師

研究者番号：40769767

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)：大気中フミン様物質(HULIS)の起源、化学構造特性、機能の関係を明らかにすることを目指し、(1) 定量方法の検討、(2) 大気観測に基づく動態解析、(3) 化学構造特性の解析を行った。東京都心における観測から、季節によってHULISの生成プロセスが異なり、化学構造特性も変化した。自由対流圏高度における観測から、全球的にバックグラウンド濃度はほぼ一様であること、大陸から汚染空気の流入とともに濃度が上昇することが明らかとなった。HULISの定量値は分離に用いる樹脂によって変化した。したがって、研究者間や地点間の直接的な比較をするためには国際標準となる分析手法の確立が必須である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気中フミン様物質(HULIS)は有害大気汚染物質の輸送や気候変動に大きな影響を及ぼすと考えられています。国内における実態は不明な点が多く残されています。本研究では大気観測と実験室内における分析を駆使した結果、大気中HULISの生成プロセスは季節によって異なり、それに伴い化学構造も変化するを見出しました。今後、化学構造と大気中での機能の関係を精査することで、HULISが大気環境に与える影響を正確に評価することができると思っています。その一方で、HULISの分析手法が研究者間で異なっているため、観測結果を直接比較することができないという大きな課題も本研究を通じて浮き彫りとなりました。

研究成果の概要(英文)：From observations in central Tokyo, the origin and generation processes of HULIS differed depending on the season, and the chemical structure features also changed. Observations at the free troposphere showed that the background concentration was almost uniform globally, and that the concentration increased when air masses came from the continent along with the CO and O₃. The quantitative value of HULIS varied depending on the resin used for separation. Therefore, in order to make a direct comparison between researchers or between observation sites, it is essential to establish an analytical method that serves as an international standard.

研究分野：環境化学

キーワード：フミン様物質 エアロゾル 自由対流圏 NMR XPS FT-ICR MS

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大気エアロゾルや大気水相中には、水圏や土壌圏のフミン物質と化学構造が類似した高分子有機化合物であるフミン様物質(HUmic-Like Substances: HULIS)が普遍的に存在する。大気環境において HULIS は有害大気汚染物質の輸送や気候変動に大きな影響を及ぼすと考えられている。例えば、大気中に HULIS が存在することによって、PAHs や VOCs などは大気水相中への吸収が促進される(Okochi et al. 2008)。さらに、大気中 HULIS は液滴の表面張力を低下させることにより、雲粒形成に重要な役割を果たしている(Zheng et al., 2013)。このように大気中 HULIS は汚染物質の動態や気候変動に深く関与していることから、ヨーロッパや中国を中心に盛んに研究が行われ、国際誌における報告数が近年急速に増加している。一方、日本において HULIS はこれまでほとんど注目されず、国内における大気中 HULIS のモニタリングに関する論文はわずか 1 報しかない(山之越ら 2013)。

世界的な研究動向として、大気中 HULIS の機能面に関する研究は進んでいるものの、動態や化学構造特性などの基礎的な研究が十分に進んでいない状況にあった。その中でも特に重要な課題として、国際標準となる大気中 HULIS の定量方法が定まっていなかったことが挙げられる。その結果、各研究者が別々の定量方法を使用しており、研究者間や地点間の直接的な比較が極めて困難な状況にある。また、大気中 HULIS はその起源によって化学構造特性が異なることが指摘されており(Fu et al., 2015)、化学構造特性が異なれば大気環境中での機能も異なると考えられる。しかし、これまで大気中 HULIS の化学構造特性、機能、環境動態に関する研究は、それぞれの研究領域が得意な研究者によって個別に実施されてきた。そのため、起源-化学構造特性-機能の関係を繋ぐ包括的研究が進んでこなかった。

2. 研究の目的

本研究は HULIS の起源 化学構造特性 機能の関係を明らかにすることを旨とし、(1) HULIS の定量方法の検討、(2) 大気観測に基づく HULIS 動態解析、(3) 化学構造特性の解析を行った。

3. 研究の方法

(1) 定量法の検討

HULIS の分離には DEAE 樹脂が多用されているが、各メーカーから材質が異なる DEAE 樹脂が販売されており、材質の違いによる定量値の変化は検討されていない。そこで、セルロースとメタクリレートの種類 2 種類の DEAE 樹脂を用いて、HULIS の分離特性を評価した。本研究に使用した DEAE 樹脂は TOYOPEAL 650M (TOSO)、DEAE cellulose (Wako)、Cellufine MAX DEAE (JNC) の 3 種類である。DEAE cellulose と Cellufine MAX DEAE の樹脂骨格はセルロースであるが、イオン交換容量は Wako DEAE cellulose の方が高い。TOYOPEAL 650M はゲルろ過用担体に DEAE 基を導入した樹脂であり、イオン交換容量は 3 種類の中で最も低い。併せて UV-vis (DEAE-UV 法) と TOC 計 (DEAE-TOC 法) による定量値の関係についても評価した。

(2) 大気観測

都市域の大気エアロゾルを東京都新宿区(早稲田大学西早稲田キャンパス)において採取した。大気エアロゾルは、ハイボリュームエアサンプラー(10 µm カット, 吸引流量: 1000 L/min)で石英繊維フィルター上に採取を行った。春季と夏季に 1 週間の集中サンプリングを行い、期間中の採取時間は、12 時間ごと(6~18 時, 18~6 時)にフィルターを交換した。超純水 50 mL でフィルターから水溶性有機物を超音波抽出し、0.5 µm ガラスフィルターで吸引る過し、ろ液中 HULIS 濃度を(1)で検討した手法を用いて分析した。

さらに、集中観測と同時期に NMR 測定用の試料を採取した。NMR 測定用の試料のフィルターは 1 週間に 1 度交換し、1 カ月間連続してサンプリングを行った。得られたフィルターに超純水を 500 mL 加え、超音波抽出を 1 時間行った。超音波抽出後、0.5 µm 石英繊維ろ紙にて固液分離した。この抽出操作を一枚のフィルターにつき 4 回行った。抽出液を DEAE 樹脂が充填したガラス製カラム(エコノカラム: 内径 5 cm×長さ 15 cm)にペリスタポンプを用いて流速 4 mL/min で通水し、HULIS を樹脂に吸着させた。純水を 4 mL/min で流し洗浄した後、0.1 M NaOH によって HULIS を DEAE 樹脂から脱着させた。これらの操作は全て 5°C の低温室内で行った。得られた試料は NaOD-D₂O 溶媒に溶解後、¹H および ¹³C NMR スペクトルを JEOL ECA-600 により測定した。測定には逆ゲート付デカップリング法を、内部標準物質には TMS⁺を使用した。得られたスペクトルの積分値から官能基割合を算出し、化学構造特性を把握した。

HULIS のバックグラウンド濃度および越境大気汚染の影響を評価するため、自由対流圏に位置する富士山頂において観測を行った。試料採取は富士山頂(標高 3,776 m)の富士山特別地域気象観測所(旧富士山測候所)で 2016 年の 7~8 月に採取を行った。大気エアロゾルの採取はローボリュームエアサンプラーを用いて分級せずに 2 日間にわたり昼夜 12 時間毎(6~18 時, 18~6 時)に採取した。超純水 50 mL でフィルターから水溶性有機物を超音波抽出し、0.5 µm ガラスフィルターで吸引る過してろ液中 HULIS 濃度を本研究で検討した手法を用いて分析した。

(3) 化学構造特性

東京都新宿区で採取したエアロゾルから抽出した HULIS を用いて X 線光電子分光 (XPS) による窒素官能基組成の解析およびフーリエ変換イオンサイクロトロン質量分析 (FT-ICR MS) による網羅的分子解析を行った。

XPS の測定には X 線源に MgK α を使用し、得られた N1s スペクトルをカーブフィッティングにより芳香族窒素 (ピリジン、イミン、アニリン誘導体)、ペプチド/アミド窒素 (ピロール、第 2 および第 3 アミンを含む)、第 1 アミン窒素 (アミノカチオンも含む) に分類し、それぞれの割合を算出した。

FT-ICR MS については、試料を 1 : 1 水/メタノールに溶解させ、内標準物質としてオレイン酸を加えた後、装置 (Solarix-JA, Bluker Daltonics) に直接導入した。試料は電子スプレーイオン化法によりイオン化させ、ネガティブモード、測定範囲 $m/z=100 \sim 2000$ 、S/N 比 >4 の条件でスペクトルを取得した。モノアイソトピックイオンからなるピークを取り除いた後、各化合物の分子組成式を Data analysis version 4.4 によって演算した。

4. 研究成果

4.1 定量法の検討

Wako の DEAE セルロース樹脂と Cellfine MAX DEAE 樹脂を用いて定量した HULIS の濃度の間には高い正の相関関係があり、両者のプロットは 1 : 1 のライン上に分布した。一方、セルロース樹脂と TOYOPEAL 650M で定量した値の間には相関関係が認められず、TOYOPEAL 650M の定量値の方が低い値を示す傾向があった。本研究の実験条件では全ての樹脂で吸着破過を起こしていなかったことから、TOYOPEAL 650M では疎水性相互作用により不可逆的吸着を起こしていることが考えられた。

DEAE-UV 法と DEAE-TOC 法で定量した HULIS 濃度の間には高い正の相関関係が認められた。しかし、変換係数 (回帰直線の傾き) は夏季と秋季で異なり (8 月, 1.93 ; 10 月, 1.83) 季節によって HULIS の化学構造が異なることが示唆された。この変換係数は試料を採取した季節、粒径、起源の違いを反映して変動することが他の研究サイトでも明らかにされており、メタ解析から 1.81 ~ 2.50 の範囲にあることが報告されている (Zheng et al. 2013)。特に、化石燃料の燃焼やバイオマス燃焼などの人為影響の大きい都市域では低くなる傾向があり、本研究サイトにおいてもそれらの影響を強く受けている可能性が示唆された。

4.2 東京都心における観測

東京都新宿区において、春季と夏季に集中サンプリングを行い、大気エアロゾル中 HULIS 濃度に気象因子と大気汚染物質が及ぼす影響を調べた。その結果、春季には CO および花粉、夏季には NO₂ および OX によって大気中 HULIS 濃度が規定されていた。このことから、HULIS の起源は、春季では燃焼と花粉、夏季では自動車排ガスと二次生成の影響を強く受けており、季節によって HULIS の起源や生成プロセスが異なることが示唆された。

次いで、HULIS の起源と化学構造の関係を明らかにすることを目的に、それぞれの季節に採取したエアロゾルから HULIS を抽出し、¹H NMR の測定を行った。その結果、季節間で HULIS の化学構造に明瞭な差が確認され、(1) 燃焼と花粉の影響を強く受けている春季では芳香族性が高いことに加え、植物起源と考えられる糖類の寄与がより大きいこと、(2) 二次生成の寄与が大きい夏季は芳香族性が低く、メチレン鎖がより発達していることが明らかとなり、起源と化学構造の関係を明確にすることができた。なお、¹³C NMR においても同様の結果が得られた。今後、それらの機能性を明らかにすることで大気中 HULIS の起源、化学構造特性、機能の関係を明らかにすることができると考えられる。

4.3 自由対流圏高度における観測

富士山頂における HULIS の質量濃度は 0.0975 ~ 0.267 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、富士山頂の HULIS 濃度は都市域と比べ 10 倍以上低かった。大気エアロゾル中の HULIS のほとんどがフルボ酸画分に存在した。HULIS の炭素濃度は 0.0580 ~ 0.160 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ であり、ヨーロッパのバックグラウンド大気濃度とほぼ同等の値を示した。HULIS/WSOC 比は 10.6 ~ 15.2% であり、日本国内の都市域や森林域における HULIS/WSOC 比とより低かった。2016 年夏季の富士山頂における HULIS 濃度は 8 月よりも 7 月に高い傾向があり、特に大陸南部からの空気塊の流入とともに高くなった。それらの期間には CO と O₃ の濃度も同様に高く、HULIS 濃度との間に正の相関関係が認められた。このことから、自由対流圏高度における HULIS 濃度は大陸からの汚染大気の影響を受けやすいことが明らかとなった。

4.4 化学構造特性

XPS の N1s スペクトルを解析したところ、HULIS の窒素の主要な化学形態は芳香族窒素 (ピリジン、イミン、アニリン誘導体) とペプチド/アミド窒素 (ピロール、第 2 および第 3 アミンを含む) だった。芳香族窒素は化石燃料などの燃焼排ガスに多く含まれ、ペプチドは生体高分子であることから、起源推定に応用できる可能性がある。実際に、東京都新宿区にて秋季と冬季に採取したエアロゾルから得た HULIS の芳香族窒素とペプチド/アミド窒素の比を調べたところ、秋季はペプチド/アミド窒素の存在比が高かったが、冬季は芳香族窒素の存在比の方が高くなった。

FT-ICR MS によって得られたスペクトルのピークは主に $m/z = 100 \sim 800$ の範囲に分布し、これまで多くの報告例がある土壌や陸水の有機物よりも低分子側に多くピークが確認された。また、ピークの多くは $m/z = 100 \sim 400$ 、 $400 \sim 500$ 、 $500 \sim 600$ の 3 グループに分類することができ、検出ピーク数 ($S/N > 4$) は春季では 6214、秋季では 7878 だった。したがって、秋季の方が多様な有機物を含むこととなる。詳細な解析は現在行っている。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. Katsumi, N., Miyake, S., Okochi, H., Minami, Y., Kobayashi, H., Kato, S., Wada, R., Takeuchi, M., Toda, K., Miura, K. (2019) Humic-like substances global levels and extraction methods in aerosols. *Environmental Chemistry Letters* 17, 1023-1029.
2. Katsumi, N., Miyake, S., Okochi, H. (2018) Chemical structural features of humic-like substances (HULIS) in urban atmospheric aerosols collected from central Tokyo with special reference to nuclear magnetic resonance spectra. *Asian Journal of Atmospheric Environment*. 12, 153-164.

〔学会発表〕(計 7 件)

1. Naoya Katsumi, Shuhei Miyake, Hiroshi Okochi 2017 Investigation of quantitative method for atmospheric humic-like substances and its application to atmospheric aerosols in the free troposphere. 2017 Symposium on Atmospheric Chemistry and Physics at Mountain Site.
2. Naoya Katsumi, Yamanokoshi Eri, Okochi Hiroshi, Ogata, Hiroko 2016. Inter-annual variation of humic-like substances concentration in cloud waters and aerosols at the summit of Mt. Fuji. 7th International Conference on Fog, Fog Collection and Dew.
3. 光川彩夏・大河内博・勝見尚也・田中伸幸・宮崎あかね・松木篤. 2018. 大気中フミン様物質の動態・起源・環境リスクに関する研究 (1). 第 59 回大気環境学会
4. 勝見尚也・大河内博・大坂一生・宮里朗夫. 2018. 大気中フミン様物質の化学構造特性および動態解析 (2). 第 27 回環境化学討論会
5. 勝見尚也・三宅修平・大河内博. 2017. 大気中フミン様物質の定量方法の検討と自由対流圏大気エアロゾルへの適用. 第 26 回環境化学討論会
6. 勝見尚也・大河内博 2016. 大気中フミン様物質の化学構造特性と動態解明, 第 57 回大気環境学会
7. 勝見尚也・大河内博・山之越恵理・嵯峨俊太郎・緒方裕子. 2016. 自由対流圏高度に位置する富士山頂における雲水および大気エアロゾル中フミン様物質の動態. 第 26 回環境化学討論会

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.soil-environment.com/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者
なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：大河内博（早稲田大学創造理工学部・教授）

ローマ字氏名：Okochi Hiroshi

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。