

令和 2 年 7 月 6 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00519

研究課題名(和文) 大気エアロゾル中多環芳香族炭化水素の長距離輸送における腐植様物質の機能解析

研究課題名(英文) Functional analysis of the humus-like substances on polycyclic aromatic hydrocarbons in atmosphere aerosol under long-range transport

研究代表者

布施 泰朗 (FUSE, YASURO)

京都工芸繊維大学・分子化学系・准教授

研究者番号：90303932

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：大気中浮遊粒子状物質中に含有する腐植様物質(HULIS)は共存する他の有害物質を保護または分解を促進するなど多様な効果がある。本研究では大気中のHULIS及び有害物質を補修したろ紙上から前処理することなくその化学特性を解析するシステムを構築するとともに、動態について検討した。その結果、以下の研修成果を得た。1. 大気中PM2.5に含有する多環芳香族炭化水素(PAHs)を熱脱着法により正確に分析する方法を確立 2. マルチショットパイロライザーを用いたHULISを含む有機成分の一括評価法の確立 これらの結果はHULISの大気中の役割を明らかにするために必須の手法である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの大気中浮遊粒子状物質の化学特性評価は複雑な前処理が必要であった。しかし、化学的、物理的な前処理は含有する化学成分の化学特性を変化させていることが指摘されてきた。本研究での前処理をしない分析方法は迅速性だけでなく、より正確な化学特性情報を与えるものである。また、PAHsの高沸点成分の熱抽出における低い回収率を大きく改善する熱抽出助剤(ノニオン界面活性剤)の添加技術の応用範囲は広く学術的な意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：Humic-like substances (HULIS) contained in atmospheric particulate matter have various effects such as protection or promotion of decomposition of other coexisting harmful substances. In this study, we constructed a system to analyze the chemical properties of HULIS and toxic substances in the atmosphere, which had been repaired on the filter paper without pretreatment, and investigated the dynamics. As a result, the following training results were obtained. 1. development of a method to accurately analyze polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contained in atmospheric PM2.5 by thermal desorption. 2. development of batch evaluation method for organic components including HULIS using multi-shot pyrolyzer. These results are essential tools for clarifying the role of HULIS in the atmosphere.

研究分野：環境動態解析、環境影響評価、分析化学

キーワード：HULIS 熱分解GC/MS 熱脱着GC/MS PM2.5 多環芳香族炭化水素 大気環境 長距離輸送

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、中国大陸から長距離輸送される有害成分を含んだエアロゾルによる日本各地への影響が問題となり、人への健康被害も懸念される状況になっている。エアロゾルに含まれる成分には発がん性を有するものも多く、この中で多環芳香族炭化水素(PAHs)が代表的なものとしてこれまでその動態などについて研究されてきた。PAHsは単体では光化学反応の反応種で、最も活性が高いヒドロキシラジカル等と容易に反応する化学構造を有しているが、長距離輸送の間に大気中で照射されても化学構造を維持する。この長距離輸送機構の大きな役割を果たしているのが大気中腐植様物質(HULIS)であることは容易に推測することができる。

しかし、HULISの起源解析及び構造解析についての報告例はまだ少ない。また、HULISの分析は大量に採取したエアロゾル試料からIHSS法などの腐植物質の精製法により多段階の前処理抽出操作を必要とし、多数の試料を迅速に分析することは困難を伴う上、前処理抽出操作中に腐植様物質の化学特性の変化が懸念される。このため、複雑な前処理を行うことなく捕集した試料を直接測定できる分析法の開発が必要である。

本研究では、PAHsの蛍光検出-HPLC法以外に捕集ろ紙直接導入による熱脱着GC/MS分析法を用いた抽出操作を必要としない迅速分析法の開発、エアロゾル中の有機成分の熱脱着温度領域・熱分解温度領域における熱分解生成物の生成量変化により含有有機物の化学構造解析法及び動態解析法を開発し、既存の分析・解析法と合わせてエアロゾル中のHULISとPAHsの相互作用を含めた動態解析を行うことを目的とした。また、長距離輸送機構を明らかにするために、PAHsの蛍光特性を評価することにより光化学反応などの影響を評価できるシミュレーション実験法を開発を目指した。HULISは界面活性を示すことからHULISの疎水場に取り込まれるACやPAHsの挙動とHULISに取り込まれた場合の光化学反応に対する安定性について評価し、エアロゾル中におけるHULISの化学的機能を明らかにすることを目的とした。

2. 研究の目的

本研究では、申請者ら自身で過去に行ってきた分析法に加えて熱脱着・熱分解(TD/PY)GC/MS分析法を用いた以下の新規分析法の開発とその応用を目的とした。

2.1 エアロゾル捕集ろ紙上HULISの起源解析法と化学構造解析法を開発を行うと共に、ろ紙試料中PAHsの直接熱脱着GC/MS法による定量法の開発

2.2 大気中負荷されるPHAsが集水域において分解過程を経て湖底に堆積した場合のPAHsの構成比を用いた評価系の構築

3. 研究の方法

3.1 PM2.5試料の採取

京都工芸繊維大学5階屋上(京都市左京区松ヶ崎、地上20m)でハイボリウムエアサンプラー及び分流装置(柴田科学)で7日間、1000 L/minで石英濾紙上にPM2.5を捕集した。

3.2 TD/PY-GC/MS分析を用いたPM2.5捕集ろ紙中に含有する有機物質の分析

3.2.1 マルチショットパイロライザーを用いた発生ガス分析法(EGA)及びダブルショット熱分解GC/MS法によるPM2.5捕集ろ紙の直接分析法

EGA法ではPM2.5捕集ろ紙から直径5mmの試料を穴あけポンチで抜き取り、3枚をステンレス試料カップに入れて分析試料を調整した。試料をマルチショットパイロライザー(フロンティアラボ製EGA/PY-3030D)が接続されたGC/MS(島津製QP2010Ultra)で分析した。EGAの昇温条件は初期温度250、昇温速度20 /minで600まで上昇させて発生ガスをMS検出器で測定してサーモグラムを得た。ダブルショット熱分解分析では、EGAにより得られた2つのピーク範囲(結果参照)の温度領域の発生ガスのパイログラムをそれぞれ得た。EGAと同じ昇温速度で各温度領域の発生ガスをサンプリングする際にはマイクロジェットクライオトラップを用いた。

3.2.2 熱脱着(TD)GC/MS法及びヘッドスペース(HS)GC/MS法を用いたPM2.5中PAHsの精密分析法の開発

PM2.5中のPAHs濃度の分析は通常溶媒抽出法が用いられる。しかし、操作が煩雑であるのと分析精度が分析者の技量により大きく異なる。そのため、TD-GC/MSとHS-GC/MSを用いた熱抽出法による分析法の開発を行った。

TD前処理装置では、島津製TD-30Rを用い、熱脱着管に直径5mmの捕集ろ紙試料を3枚充填し、熱抽出助剤である界面活性剤(Tween20)と分析保護剤であるソルビトールを添加して分析した。熱脱着条件は、熱脱着管を300で10分間Heガスパージし、-20に冷却したシリカウールが充填された2次トラップに捕集して300に再加熱してGC/MSに導入した。

HS 前処理装置では、10 mL ヘッドスペースバイアル瓶に PM2.5 捕集ろ紙を 22 mm × 14 mm を入れ、窒素パージして PTFE シールされたシリコンセプタム（高耐久セプタム）でクリンキキャップした。調整したバイアル瓶に内部標準としてクリセン d12 と気相保護剤としてトルエンを添加した。標準物質にはトルエンで希釈した各 PAHs を用いた。調製した試料をヘッドスペース前処理装置（島津製・HS-20）を用いて分析した。保温条件は 300 とし、保温時間は加圧安定化時間などを合わせて 4 min とした。採取したガスは島津製 QP2010Ultra で分析した。

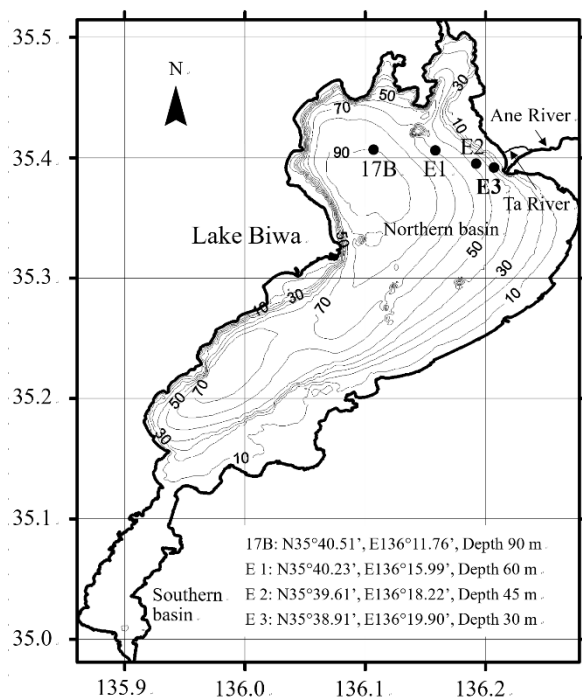


Fig.1 琵琶湖底質（堆積物）試料の採取地点

3.3.2 堆積層別底質試料中 PAHs 濃度の分析及び無機元素の半定量的相対評価

ジクロロメタン溶媒抽出法（超音波）により底質試料から抽出し、窒素気流下濃縮してアセトニトリルに転溶した。調製した分析試料を蛍光検出 HPLC 法により各 PAHs 濃度を測定した。

底質試料中無機元素は波長分散型蛍光 X 線分析装置（理学電機製 PrimusII）により評価した。各元素の特性 X 線強度の相対値を求めることにより半定量的に評価した。有機炭素含有量は島津製 TOCV と固体試料分析装置 SSM を用いて底質乾燥試料を直接分析した。

3.3 集水域に負荷され琵琶湖湖底に堆積した大気由来 PAHs の動態解析

3.3.1 底質（堆積物）試料の採取

滋賀県の調査船を使用して琵琶湖北湖の環境基準点 St.17B（水深 90m）及び流入河川（姉川）から水深 20m、40m、60m の地点で採取した（Fig. 1）。底質試料の採取は離合社製不攪乱採泥器を用いた。

4. 研究成果

4.1 EGA/PY-GC/MS 法による PM2.5 試料中有機成分の化学特性解析

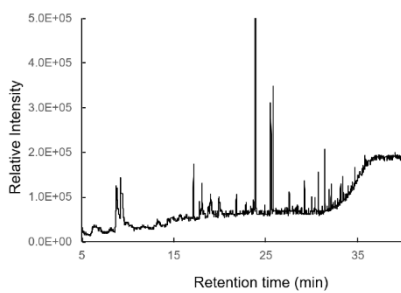
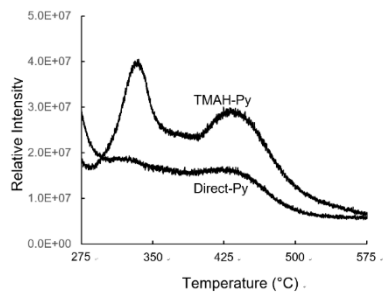


Fig. 2 PM2.5 のサーモグラム Fig. 3 PM2.5 の 275-380 発生ガスのパイログラム

Fig. 1 に PM2.5 試料のサーモグラムを示す。トリメチルアンモニウムヒドロキサイド（TMAH）を添加して加水分解とトリメチルシリル化による官能基保護を行う反応熱分解法を用いた EGA 法では、明確な 2 山分布を得ることができた。また、280 のピークは脂肪族炭化水素が中心であり、435 のピークは芳香族炭化水素を豊富に含むことが質量断片解析により明らかとなった。さらに、この 2 山のピークをそれぞれ分離して解析することを試みた。本研究で試みたダブルショット分析法は 250 から 380 までと 380 から 600 までに分けて発生ガスをクライオフォーカシングすることにより分離することが可能である。Fig. 3 に 250 から 380 までの発生ガスのパイログラムを示す。

4.2 TD-GCMS を用いた PM2.5 捕集ろ紙上の PAHs 濃度分析法

TD-GC/MS でこれまでいくつかの PAHs 分析が報告されている。しかし、本研究では 5 環、6 環 PAHs の回収は熱回収のために必要な助剤がなければ 30%程度しか回収できないことが明らかとなった。また、マトリックスの影響が大きく、低回収率ではサロゲート物質による補正も困難である。さらに、熱回収においてサロゲート物質と通常の PAHs とが異なる挙動を示す可能性も示唆された。このため、熱抽出法では絶対検量線法による定量は不可能である可能性がある。本研究では、低い回収率である高分子量 PAHs の回収率を改善する熱抽出助剤の添加効果について検討した結果、ノニオン界面活性剤である Tween20 の 15%w/v トルエン溶液を 2μL 添

加することで熱脱着管の内部だけで熱抽出の向上効果により大幅に回収率が改善することを見出した。また、**TD**の前処理装置は複数のバルブや長い分析経路を持つためにいわゆる活性点といわれる分析対象物質の回収率と分離能を低下させる要素が大きい。そのため、分析保護助剤として多くの分析で用いられているソルビトール (**0.5%**メタノール溶液) を添加した。**Fig. 4** に **Tween20** 添加した場合の各 **PAHs** (**4-6** 環) の **SIC** を示す。

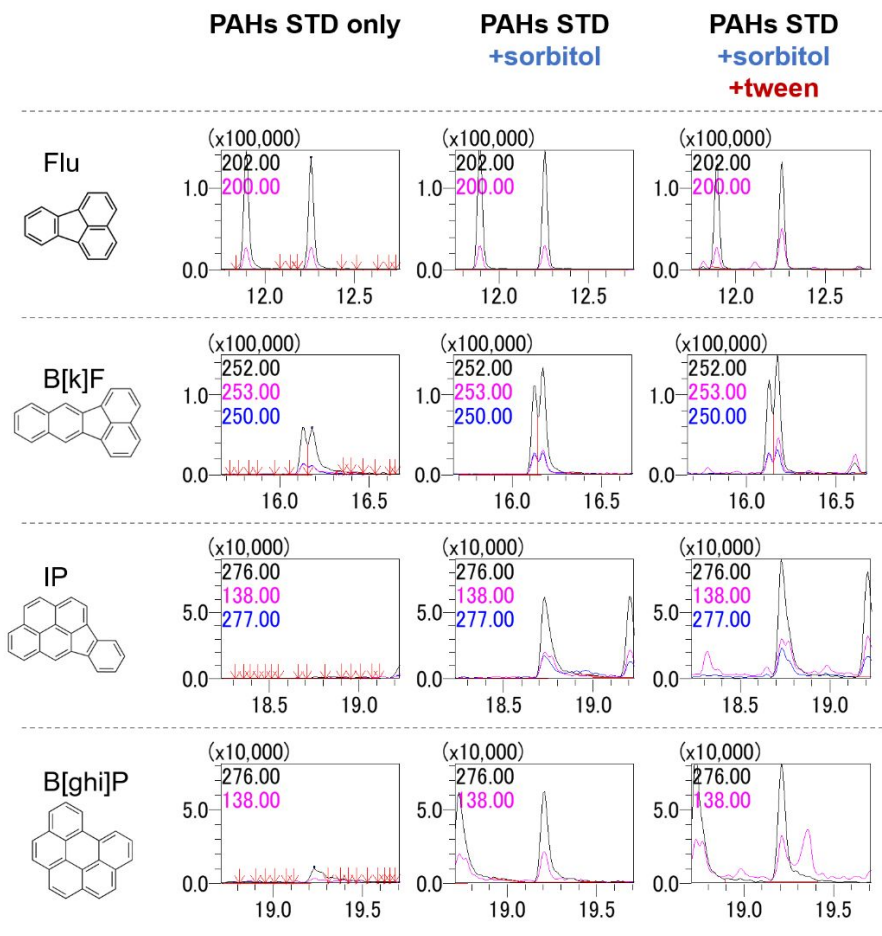


Fig. 4 Tween20 及びソルビトール添加が及ぼす **PAHs** の回収率への効果

4.3 HS-GC/MS を用いた **PM2.5** 捕集ろ紙上の **PAHs** 濃度分析法

HS-GC/MS で **PAHs** を分析した例は我々の知る限り存在しない。**HS** では室内空気が容器内に入ることが前提であり、高温条件で空気が共存すると微量の **PAHs** は酸化分解される。また、標準物質として広く市販されているジクロロメタン溶液、アセトニトリル溶液、アセトン溶液は、溶媒の反応性により **PAHs** の分解に参与する。本研究では、これらの **PAHs** の分解要因を取り除くことにより **HS** 法でも **PAHs** が可能であることを見出した。

最初に空気酸化を防止するために窒素置換したグローブボックス内で **HS** バイアル試料の調製を行ったところそれまで得られなかった **PAHs** が検出された。さらにグローブボックスではなく、解放条件の窒素気流下でバイアル試料を調整したところグローブボックスと同等の効果をえることができた。また、市販の溶媒では **PAHs** が分解するために、分解に参与しないトルエン溶媒の標準物質を固体試料の **PAHs** から作成して用いた。トルエンが溶媒として加わると気相で **PAHs** の保護助剤として機能することが示唆される結果を得た。

Fig. 5 に **HS-GC/MS** で測定した **PAHs** の **SIC** を示す。

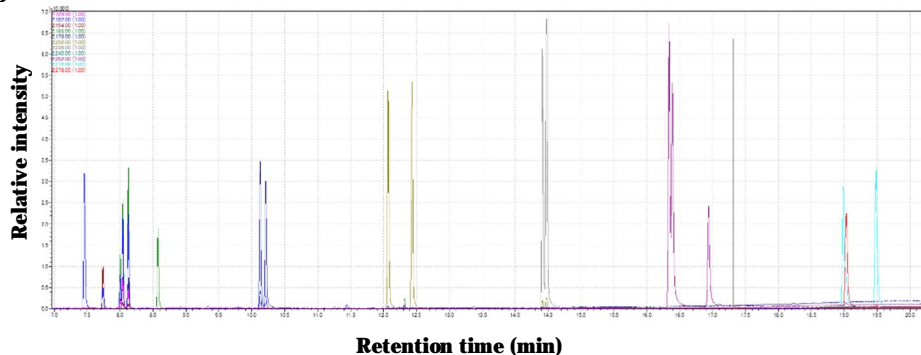


Fig. 5 **HS-GC/MS** による **PAHs** のクロマトグラム

4.4 堆積層別底質試料中 PAHs 濃度の分析及び無機元素の半定量的相対評価

粒子状有機物質の湖内への負荷は、流入河川、沿岸帯、内部生産性のプランクトン及び、大気からの沈着である。集水域、流入河川、大気などに共通して存在するものに多環芳香族炭化水素 (PAHs) がある。さらに、沿岸帯に多く分布する水草やアシなど高等植物と植物プランクトンや化石燃料燃焼を由来とする脂肪族炭化水素の存在割合を指標とすることを検討した。粒子状有機物質の動態を解析するため、集水域、流入河川及び沿岸帯からの影響があると推測される地点を選定した。また、琵琶湖北湖の環境基準点 St. 17B (水深 90m) は、内部生産性のプランクトンによる影響が大きい地点で、多くの研究データが蓄積している。底質試料は、滋賀県の調査船を使用して流入河川 (姉川) から水深 20m、40m、60m 及び 90m の地点で、堆積層別に採取した。堆積層別、地点別の 3~6 環 PAHs 濃度を Fig. 6 に示す。また、無機元素の分布も Fig. 7 示す。

これらを解析することにより大気から負荷された PAHs の動態について詳細に考察することが可能である。

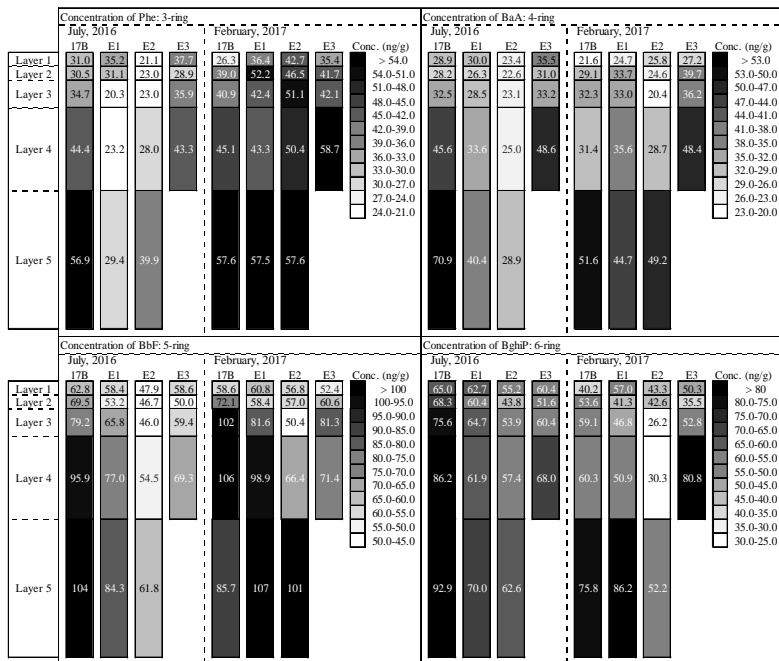


Fig. 6 堆積層別及び地点別堆積物中 PAHs 濃度

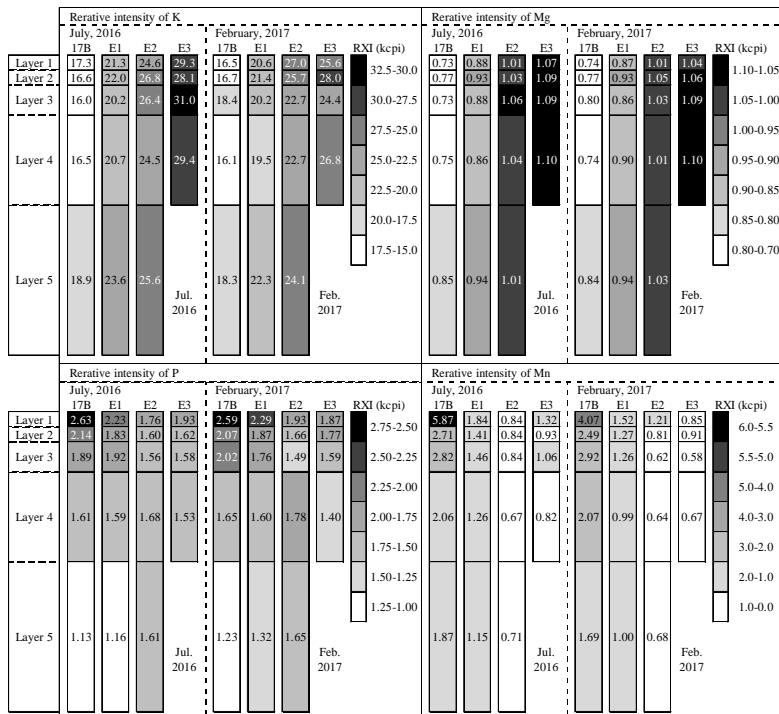


Fig. 7 堆積層別及び地点別堆積物中無機元素の特性 X 線の相対強度

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Xue Chu, Yasuro Fuse, Takato Sasaki, Ichiro Aizawa, Masahiro Oguchi and Yuichi Miyake	4. 巻 35(12)
2. 論文標題 Unexpected Aldehyde Generation in the Exhaust Gas at Waste Incineration Facilities	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Analytical Science	6. 最初と最後の頁 1347-1352
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.19P234	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 初雪, 布施泰朗	4. 巻 68(5)
2. 論文標題 産業廃棄物焼却処理装置の高反応石灰塗布バグフィルター上における1,4-ジオキサン生成機構のヘッドスペースGC/MSによる解析	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 分析化学	6. 最初と最後の頁 339-342
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/bunsekikagaku.68.339	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Xue CHU, Yasuro FUSE, Takato SASAKI, Ichiro AIZAWA, Masahiro OGUCHI, Yuichi MIYAKE	4. 巻 35(12)
2. 論文標題 Unexpected Aldehyde Generation in the Exhaust Gas at Waste Incineration Facilities	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 1347-1352
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.19P234	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yasuro Fuse, Takashi Nagaya, Ichiro Aizawa	4. 巻 in press
2. 論文標題 Generation mechanism of 1,4-dioxane in the exhaust gas from an industrial waste incineration facility	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Environment and Safety	6. 最初と最後の頁 1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 初雪, 布施泰朗	4. 巻 68
2. 論文標題 ヘッドスペースGC/MSを用いた産業廃棄物焼却処理装置の高反応石灰塗布バグフィルター上における1,4-ジ オキサン発生機構	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 分析化学	6. 最初と最後の頁 339-342
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 山田 悦、水口裕尊、布施泰朗	4. 巻 6
2. 論文標題 琵琶湖・流域河川水における溶存有機物質の特性と起源 -フミン物質と藻類由来有機物-	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Limnological Study	6. 最初と最後の頁 21-30
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Chu X., Fuse Y., Fujitake N., Hayakawa K., Kudo Y., Aono A.
2. 発表標題 Direct evaluation of organic components in soil and lake sediments using a multi-shot pyrolyzer and thermal desorption GCMS
3. 学会等名 The 23rd edition of the International Conference on Analytical and Applied Pyrolysis (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Fuse Y., Chu X., Kudo Y., Aono A.
2. 発表標題 Direct evaluation of the organic components in the atmospheric particulate matter using multi-shot pyrolyzer and thermal desorption GCMS
3. 学会等名 The 23rd edition of the International Conference on Analytical and Applied Pyrolysis (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木 貴都, 初 雪, 布施 泰朗, 小田島 岳, 相澤 一郎
2. 発表標題 HS-GC/MSを用いた産業廃棄物焼却処理施設における揮発性有機物質の非意図的反応機構解析
3. 学会等名 日本分析化学会第80回分析化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木 貴都, 初 雪, 布施 泰朗, 小田島 岳, 相澤 一郎
2. 発表標題 HS-GC/MSを用いた産業廃棄物焼却処理施設における揮発性有機物質の非意図的反応機構解析
3. 学会等名 日本分析化学会第80回分析化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中屋慎司・水口裕尊・布施泰朗・山田 悦・山本春樹・岡本高弘・早川和秀
2. 発表標題 生分解実験による琵琶湖北湖深層水における植物プランクトン由来粒子状有機 物質の動態解析
3. 学会等名 日本陸水学会 第 83 回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 比嘉良太・藤井しおり・藤井一輝・柄谷肇・水口裕尊・ 布施泰朗・山田悦・岡本高弘・早川和秀
2. 発表標題 二次元電気泳動及びMALDI-TOF-MSを用いた琵琶湖水中溶存タンパク質の 特性と動態解析
3. 学会等名 日本陸水学会 第 83 回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤井一輝・菅井良紀・布施泰朗・山田悦・山本春樹・岡本高弘・早川和秀
2. 発表標題 琵琶湖北湖湖底環境シミュレーション実験による底質-湖水間の溶存有機物質の動態解析
3. 学会等名 日本陸水学会 第 83 回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤翔太・布施泰朗・山田悦・山本春樹・岡本高弘・早川和秀
2. 発表標題 Py-GC/MSを用いる琵琶湖北湖深水層における溶存有機物質の化学特性解析
3. 学会等名 日本陸水学会 第 83 回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤井しおり・比嘉良太・藤井一輝・柄谷肇・水口裕尊・布施泰朗・山田悦・石川可奈子・岡本高弘・早川和秀
2. 発表標題 フィルター法によるDNA抽出とリアルタイムPCRを用いる琵琶湖北湖における珪藻類などの動態解析
3. 学会等名 日本陸水学会 第 83 回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 初雪・村山耀平・布施泰朗・岡本高弘・早川和秀・柄谷肇・山田悦
2. 発表標題 多環芳香族炭化水素及び脂肪族炭化水素を化学指標とする琵琶湖における粒子状物質の動態解析
3. 学会等名 日本陸水学会近畿支部会第 29 回研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 布施泰朗、初雪、柄谷肇、山田悦
2. 発表標題 大気浮遊粒子状物質に含まれる有機成分の分析法の開発と動態解析
3. 学会等名 日本分析化学会66年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 初雪、村山耀平、水口裕尊、布施泰朗、早川和秀、柄谷肇、山田悦
2. 発表標題 多環芳香族炭化水素など化学指標を用いた琵琶湖北湖における粒子状物質の動態解析
3. 学会等名 日本陸水学会第82回大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	柄谷 肇 (Karatani Hajime) (10169659)	京都工芸繊維大学・分子化学系・教授 (14303)	
研究 分担者	山田 悦 (Yamada Etsu) (30159214)	京都工芸繊維大学・分子化学系・教授 (14303)	