

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25281002

研究課題名(和文) 含窒素有機物組成と同位体比測定による有機態窒素エアロゾルの起源の解明

研究課題名(英文) Origin of atmospheric organic nitrogen aerosols revealed by the analysis of their chemical composition and isotope ratios

研究代表者

宮崎 雄三 (MIYAZAKI, Yuzo)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号：60376655

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：大気エアロゾル中の窒素を含む有機物に焦点を当て、その化学組成解析と窒素同位体比測定により、起源と生成過程を明らかにすることを目的とした。森林植生に由来する窒素エアロゾルの最大約40%は有機態窒素であること、特に夏季において人為起源窒素と森林植生由来の炭化水素の反応が重要な生成源であることなどが明らかになった。また様々な大気環境下で、水溶性有機態窒素(WSON)質量へのアミノ酸の寄与の定量や、WSONがガス相中にも有意な濃度レベルで存在していることなども明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The objective of this research project was to investigate the origin and formation processes of atmospheric organic nitrogen (ON) aerosols based on the analysis of their chemical composition and isotope ratios. We found that ON accounted for at a maximum of ~40% of the total nitrogen aerosols in the forest atmosphere. It was suggested that reaction between biogenic hydrocarbons emitted from the forest vegetation and anthropogenic nitrogen is plausible sources for the majority of the observed ON in summer. Contribution of amino acids to the water-soluble ON (WSON) mass was quantified in the various atmospheric environments. WSON was found to reside in the gas phase more than previously recognized.

研究分野：大気化学

キーワード：有機態窒素 有機エアロゾル 窒素同位体 元素分析 質量分析

1. 研究開始当初の背景

(1) 対流圏エアロゾル(大気中の浮遊微粒子)は太陽光を散乱・吸収する効果に加えて、雲凝結核として雲量や降水過程に影響を与えるなど、気候変動や大気質変動に重要な役割を果たす。特に有機物は全エアロゾルの大きな質量割合を占め、起源として直接放出物と大気反応を経た二次生成物が挙げられる。これら有機物は極性官能基を含み、無機物と同様にエアロゾルの雲凝結核能に寄与すると考えられる。

大気中には窒素が様々な形態で普遍的に存在するが、有機エアロゾル中における窒素の存在量、化学形態(酸化・還元態)や起源は、大部分が未解明であった。これまで都市域では健康影響の観点から、ニトロ芳香族など限られた含窒素化合物の報告のみであり、海洋域では海洋生態系への影響の観点から、降水・霧水中の含窒素有機物総量(Duce et al., Science, 2008)に関する研究が中心であった。このような背景の下、研究開始当初は、反応性窒素の放出と大気中での反応、沈着に至るまでの包括的理解を目指した窒素循環研究に関して、欧州を中心に国際的な取り組みが始まりつつある状況であった。さらに、窒素酸化物と有機物との実大気反応に伴う有機態窒素エアロゾル生成の重要性も指摘されていた(Rollins et al., Science, 2012)。

(2) 研究代表者・分担者らの研究からは、領域によっては有機エアロゾル中の炭素/窒素質量比が1に近いなど、従来考えられてきた無機態窒素(アンモニウム塩、硝酸塩等)以外に有機態窒素も無視できないほど多く存在していることが明らかになってきていた(Miyazaki et al., GRL, 2010; ACP, 2011)。特に海洋大気エアロゾルは、海洋表層から直接放出された微生物由来の有機態窒素に富むことを研究代表者らが発見した(Miyazaki et al., ACP, 2011)。有機態窒素の化合物組成としてはアミノ酸や低分子アミンが検出されてきたが、研究分担者らの過去の研究からも、アミノ酸が外洋大気エアロゾル中に普遍的に存在し、大陸気団の影響下で高濃度になる事等が明らかになってきた(Matsumoto and Uematsu, AE, 2005)。なお、最近では測定技術の進歩に伴い、高分解能エアロゾル質量分析計を用いて大気エアロゾル中の含窒素有機物に由来するイオン検出の試みも行われていた(Sun et al., ACP, 2011)。大気質変動や気候影響の観点から、大気エアロゾル中の有機態窒素は以下の点において重要であると考えられる。

エアロゾルの酸化・還元態を決める支配要因となり、大気中の酸・塩基反応を通して大気質に影響を及ぼすと考えられる。特にアミンは塩基性であり、エアロゾルの酸性度を低下させると予想される。

全球的に見てもアジア域は人為起源・自然起源ともに反応性窒素の大気中への放出量が多いことが知られている。反応性窒素の大気への放出や、大気中での有機物との酸化・還元反応などが有機エアロゾル生成に重要な役割を果たすことが、過去の研究からも強く示唆されている。

アミンやアミノ酸はエアロゾルの表面活性や極性を高めることで、雲凝結核能の制御要因となる可能性が考えられる。アミンはナノ粒子の成長にも大きく寄与している可能性が指摘されており(Smith et al., PNAS, 2010)、有機態窒素の理解は新粒子生成の新たな研究へ波及する可能性がある。

有機物と還元態窒素(アンモニア等)との反応生成物や有機硝酸は、可視・紫外光の吸収を増加させる事でエアロゾルの放射(光吸収)特性に寄与する事が示唆されている(Jacobson, JGR, 1999等)。

大気から陸域・海洋へ沈着する窒素としてこれまで無機態窒素が注目されてきたが、質量割合として無視できない有機態窒素も生物地球化学的な窒素循環において重要であると考えられる。

(3) 実際に研究代表者らは、海洋における大気エアロゾルの予備的な分析によって、窒素を含む化合物(低分子アミン等)を同定しており、エアロゾル全窒素質量に対し、有機態窒素は有意な割合で存在していることを見出していた。また、都市域における高分解能飛行時間型エアロゾル質量分析計(HR-ToF-AMS)を用いた観測では、アミンからの寄与が考えられる CH_4N^+ のイオンなど、含窒素有機化合物の存在を示唆するイオンが検出されており、有機態窒素の化学形・起源に関する本研究の足掛かりとなる結果が得られていた。これらの背景および予備的研究から、有機エアロゾル生成(直接放出、二次生成)において、大気中に普遍的に存在する反応性窒素が果たす役割とその重要性に着目した。大気エアロゾル中の有機態窒素について、組成解析および起源情報を含む窒素同位体比の測定による多角的な複合分析を行うことで、有機態窒素エアロゾルの起源と酸化・還元形、生成の支配要因を明らかにする本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、反応性窒素の放出源として代表的な大気環境(都市、森林、海洋)で採取した粒径別エアロゾル試料を分析し、有機態窒素の存在量と酸化・還元形態および起源と生成機構を明らかにすることを目的とした。特に反応性窒素が、直接放出や大気での酸化・還元反応を通して大気有機エアロゾルの生成に果たす役割に着目した。より具体的な目的は以下の通りである。

(1) 元素分析から、大気エアロゾル中の有機態窒素量を定量し、雲凝結核能などの理解の上で重要な有機態窒素の水溶性画分を明らかにする。

(2) 窒素同位体比および分子レベルでの含窒素有機化合物(アミノ酸)測定から、有機態窒素エアロゾルの起源を明らかにする。

(3) エアロゾル質量分析計を用いた含窒素有機物の分子組成解析と上記の化合物測定から、有機態窒素エアロゾルの生成過程を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 反応性窒素及びエアロゾルの代表的な放出源である(A)都市域(人為起源)、(B)森林域(陸上植生起源)、(C)海洋域(海洋微生物起源)において、ハイポリウムエアサンプラーを用いて取得したエアロゾル試料を用いて、以下の(2)-(5)の分析・測定を行った。

(2) 元素分析によるエアロゾルの全窒素濃度(TN)と水溶性画分を定量した。エアロゾル試料の一部を洗浄済みの錫カップに封入し、元素分析計を用いてTNを測定した。同じ試料の別の一部を純水抽出した後に、溶存全窒素計を用いて水溶性全窒素(Water-Soluble Total Nitrogen: WSTN)濃度を測定した。イオンクロマトグラフ(IC)を用いて無機態窒素($IN = NH_4^+ + NO_3^- + NO_2^-$)を測定し、TNとINの差及びWSTNとINの差から各々、全有機態窒素($ON = TN - IN$)及び水溶性有機態窒素($WSON = WSTN - IN$)濃度の値を出した。

(3) 高分解能飛行時間型エアロゾル質量分析計(HR-ToF-AMS)を用いた質量スペクトルの取得: 含窒素有機物の分子構造情報に基づく組成解析を行った。まず、エアロゾル捕集フィルターの一部をメタノールにより超音波抽出し、粒子発生装置(アトマイザー)を用いて抽出液を再粒子化させた。発生させたエアロゾルをHR-ToF-AMSに導入し、高分解能質量スペクトルを取得した。得られた質量スペクトルのピークのフィッティングにより、各ピークを形成するイオンに含まれる元素の種類と数を計算で出した。検出されたイオンのピークのうち、窒素を含むと判定されたものについて、時系列データに基づく因子分析を行い、親分子の発生源および生成過程が共通もしくは類似だと考えられるイオンのグループを求めた。含窒素イオンの元素分析、因子解析、他成分のデータ解析を組み合わせ、検出イオンに主要な寄与のある含窒素有機化合物群の推定を試みた。

抽出溶媒(メタノール)に既知濃度のフタル酸を加えた条件で上記と同様に、粒子化/質量スペクトルの取得を行った。抽出物、純フタル酸、抽出物+フタル酸の3種類の質量

スペクトルから、最小二乗法を用いて抽出物+フタル酸の混合物の割合を求め、添加したフタル酸濃度の情報と合わせて抽出物のフィルター上の濃度を算出した。これにより、抽出物に含まれる窒素・炭素の大気濃度を計算した。

(4) 有機態窒素エアロゾルの分子レベルでの組成は大部分が明らかになっていない。しかしこれまでの研究から、還元態の含窒素有機化合物としてアミノ酸やアミン、酸化態の成分として有機硝酸が検出されている。本研究では、起源や生成の反応経路に関する固有の情報を持つこれら化合物に関し、エアロゾル捕集フィルターの一部を用いて、アミノ酸の定量を行った(Matsumoto and Uematsu, AE, 2005)。フィルターを超純水で抽出後、イソチオシアン酸フェニル(フェニルイソチオシアネート:PITC)によるプレカラム誘導体化により、高速液体クロマトグラム(HPLC)システムを用いて蛍光誘導体化検出法で定量した。

また、エアロゾル試料を塩酸にて110°Cで加水分解処理し、塩酸除去後、同様にHPLCシステムにて全アミノ酸を定量した。全アミノ酸量と遊離態アミノ酸量の差が結合態アミノ酸となる。これにより、遊離態アミノ酸及びアミンの定量を行った。HPLCに用いる溶離液の種類は、各アミノ酸の検出感度とクロマトグラムのピーク分離状態から判断し、最適なものを決定した。加水分解の時間についても、各成分の回収率から最適条件を決定した。

(5) エアロゾル中の窒素・安定炭素の同位体比は起源に固有の値を示す。窒素・炭素同位体比の測定は有機態窒素エアロゾルの起源推定の強力な手段となるため、これら同位体比を同時に測定した。特にエアロゾル水溶性成分については、研究代表者らが独自に開発した手法を用い、水溶性窒素の同位体比($\delta^{15}N_{WSTN}$)および水溶性有機炭素(WSOC)の安定炭素同位体比($\delta^{13}C_{WSOC}$)を測定した。具体的にはエアロゾル試料を純水抽出し濃縮後、約10mgの吸湿剤(高温加熱により干渉成分を除去したクロモソープ)に吸着させ、洗浄済みの錫カップに封入した。純水抽出した試料を元素分析/安定炭素・窒素同位体質量分析計(EA/IR-MS)に導入した。

4. 研究成果

(1) 図1に森林大気エアロゾル中の水溶性全窒素(WSTN)に占める窒素成分の内訳とその経時変化を示す。WSON濃度は初夏に最大となる明瞭な季節変化を示した。WSTNの主要な成分はアンモニウム塩であるが、WSONも質量比でWSTNの平均20%、最大で約40%を占めることが明らかになった。

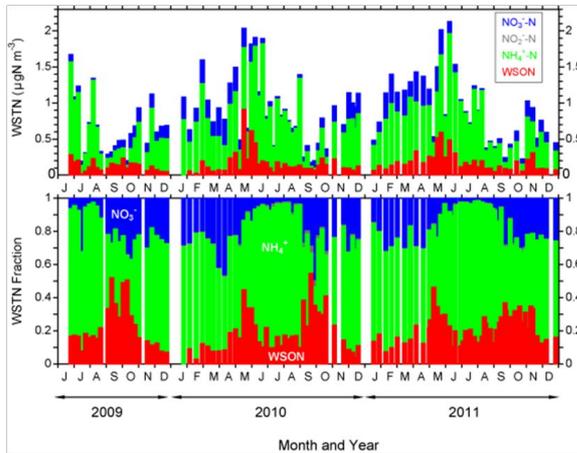


図1. 冷温帯林サイト(森林総合研究所札幌支所演習林)で得られたエアロゾル窒素の質量濃度(上図)とその組成比(下図)の約30ヶ月分の時系列図。

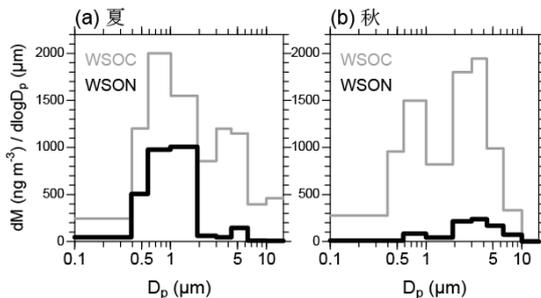


図2. 夏と秋における森林大気(森林総合研究所札幌支所演習林)エアロゾル中のWSONと水溶性有機炭素(WSOC)の質量粒径分布。横軸は粒子の直径(D_p)、縦軸は質量濃度を D_p で規格化した値を示す。

季節ごとのWSONおよびWSOCの質量粒径(粒子の直径)分布の測定結果から、夏季のWSON質量の大半は粒径 $2\ \mu\text{m}$ より小さい粒子に存在した(図2)。夏季のWSONは α ピネンの酸化生成物など植生起源の二次生成トレーサーとなる有機化合物濃度と正の相関を示し、粒径分布も類似性から、森林植生に由来する炭化水素の酸化による二次生成が夏季におけるWSONの主要な生成源であることが示唆された。対照的に、秋季におけるWSON質量の大部分は粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子に存在していた。これは糖類など直接放出物のトレーサーの粒径分布との相関関係から、秋季には植生からの直接放出物がWSONの主要な起源であることが示唆された。

森林キャノピー内におけるWSONの鉛直濃度勾配の測定結果から、水溶性の有機エアロゾルは林床付近と比べてキャノピー高度付近で、より窒素に富むことが明らかになっ

た(N/C比 ~ 0.2)。エアロゾル酸性度(純水抽出物のpH測定値および観測された無機成分等から熱力学平衡モデル(ISORROPIA-II)を用いた計算値)の上昇に伴ってWSON濃度が増大していることから、WSON濃度が最大となる初夏において、エアロゾルの酸性度の上昇が森林植生を起源とする炭化水素の酸化によるWSON生成増大に寄与している可能性が示唆された。

(2)(1)で取得したデータに対し、水溶性有機物に含まれる窒素の起源を調べるため測定したエアロゾル中の $\delta^{15}\text{N}_{\text{WSTN}}$ 値は 9.0‰ から 26.0‰ であった。これらの値は人為起源の $\delta^{15}\text{N}$ の典型値の範囲と同程度であり(Cape et al., 2011)、この値は土壌放出や土壌微生物由来の有機物の反応性窒素の値($< -20\text{‰}$) (例えばLi and Wang, 2008; Felix et al., 2012)より有意に高かった。この結果から、エアロゾル中のWSTNの窒素の大部分は土壌など森林起源ではなく、人為起源であると推定された。WSTNに含まれる人為起源窒素が生物起源炭化水素との反応により、森林キャノピー内でWSONを生成していることが示唆された。

(3) エアロゾル生成過程における有機態窒素の役割を明らかにするため、都市郊外(東京)の森林で取得した微小エアロゾル試料(粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下)について、観測された無機成分等からISORROPIA-IIを用いてエアロゾル含水量を計算・推定し、有機態窒素成分との関係を調べた。水溶性有機エアロゾルにおいて、炭素に対する窒素の相対質量比が大きくなるほど、エアロゾル含水量が多くなり、これは特に夜間に顕著であることを見いだした。エアロゾル中の水溶性窒素の同位体比の測定結果から、これら窒素の起源は主に人為起源であると推定された。

(4) 都市(名古屋)、森林(紀伊半島)および海洋(東太平洋)上での大気エアロゾルについて、HR-ToF-AMSを用い、試料から抽出した水溶性成分の質量スペクトルを取得し、非負値行列因子分解による解析を行った。この解析によって得られた4つの因子のうち、有機体窒素の寄与が大きいと推定された炭素、水素、窒素からなるイオングループの割合が高い因子は、人為起源の有機物との関係が示唆された。

(5) イソチオシアン酸フェニル(PITC)によるプレカラム誘導体化-HPLCシステムを用いて、大気エアロゾルの純水抽出物中の遊離態及び結合態アミノ酸濃度の定量方法を確立した。ブランク値や回収率を検証後、試験分析として、利尻島で採取されたエアロゾル試料に適用したところ、遊離態及び結合態として存在するそれぞれ17種のアミノ酸の濃度定量に成功した。

で確立したPITC誘導体化-HPLC分析法により、都市、森林、海洋上において採取された実大気エアロゾル中の遊離態及び結合態アミノ酸の分析を行なった。その結果、大気エアロゾル中の WSON の数%から約 20% をアミノ酸で説明できることが確認された。また、遊離態アミノ酸に対する結合態アミノ酸の濃度比はサンプル群により異なり、エアロゾルの起源や大気中での履歴を反映している可能性が示唆された。この他、ガス相中にエアロゾル中のおよそ 25%程度の濃度レベルで WSON が存在していることなども見いだした。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

Qingcai Chen, Fumikazu Ikemori, Hayato Higo, Daichi Asakawa, and Michihiro Mochida, Chemical structural characteristics of HULIS and other fractionated organic matter in urban aerosols: Results from mass spectral and FT-IR analysis, *Environ. Sci. Tech.*, 50, 1721-1730, DOI : 10.1021/acs.est.5b05277, 2016, 査読有り.

Mochizuki, T., Y. Miyazaki, K. Ono, R. Wada, Y. Takahashi, N. Saigusa, K. Kawamura, and A. Tani, Emissions of biogenic volatile organic compounds and subsequent formation of secondary organic aerosols in a *Larix kaempferi* forest, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 12029-12041, doi:10.5194/acp-15-12029-2015, 2015, 査読有り.

Miyazaki, Y., P. Fu, K. Ono, E. Tachibana, and K. Kawamura, Seasonal cycles of water-soluble organic nitrogen aerosols in a deciduous broadleaf forest in northern Japan, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 119, 1440-1454, doi:10.1029/2013JD020713, 2014, 査読有り.

Matsumoto, K., Y. Ishii, S. Kim, N. Kaneyasu, H. Kobayashi, Volatility of water-soluble organic carbon in ambient aerosols, *Journal of Aerosol Science*, 67, 38-47, 2014, 査読有り.

⑤ K. Matsumoto, Y. Yamamoto, H. Kobayashi, N. Kaneyasu, T. Nakano, Water-soluble organic nitrogen in the ambient aerosols and its contribution to the dry deposition of fixed nitrogen species in Japan, *Atmos. Environ.*, 95, 334-343, DOI : 10.1016/j.atmosenv.2014.06.037, 2014, 査読有り.

〔学会発表〕(計 11 件)

大和昂貴, 松本潔, デニユード・フィルターパック法によるエアロゾル及びガス状有

機態窒素成分の測定, 日本気象学会 2016 年度春季大会, 2016 年 5 月 19 日, 国立オリンピック記念青少年総合センター(東京都渋谷区)

陳慶彩, 池盛文数, 持田陸宏, 都市エアロゾルに含まれる非水溶性有機物の化学構造および光吸収の特徴, 第 21 回大気化学討論会, 2015 年 10 月 19 日, 東京工業大学(東京都目黒区)

宮崎雄三, 川上裕美, 竹内友美, 河村公隆, 中路達郎, 日浦勉, 冷温帯林における窒素付加による植生起源二次有機エアロゾル生成への影響, 2015 年度 日本地球化学会年会, 2015 年 9 月 16 日, 横浜国立大学(神奈川県横浜市)

Yuzo Miyazaki, Hiromi Kawakami, Tomomi Takeuchi, Kimitaka Kawamura, Tatsuro Nakaji, Tsutomu Hiura, Impact of nitrogen fertilization on the formation of biogenic organic aerosol in a cool-temperate forest, 11th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere (ICCPA), 2015 年 8 月 12 日, Berkeley, USA.

K. Matsumoto, H. Saito, F. Takusagawa, Atmospheric deposition of water-soluble organic nitrogen, 9th Asian Aerosol Conference, 2015 年 6 月 24 日, Kanazawa Tokyu Hotel(石川県金沢市)

松本潔, 田草川文, 山本裕也, 大気からの有機態窒素の沈着, 日本地球化学会 2014 年度年会, 2014 年 9 月 17 日, 富山大学(富山県富山市)

Qing-Cai Chen, Fumikazu Ikemori, Hayato Higo and Michihiro Mochida, Characterization of organic matter isolated from total suspended particulates in the atmosphere over Nagoya, Japan, 2014 International Aerosol Conference, 2014 年 8 月 29 日, BEXCO, Busan, Korea.

Miyazaki, Y., Fu, P. Q., Ono, K., Tachibana, E., Yamanoi, K., Kawamura, K. Seasonal Cycles of Water-Soluble Organic Nitrogen Aerosols in a Deciduous Broadleaf Forest in Northern Japan, Asia Oceania Geosciences Society (AOGS) 11th Annual Meeting, 2014 年 7 月 30 日, ロイトン札幌(北海道札幌市)

Miyazaki, Y., Cobern, S., Volkamer, R., Peierce, R. B., Ono, K., Takeuchi, T., and Kawamura, K., Isotopic compositions and biogenic organic marker compounds of water-soluble organic carbon in submicrometer marine aerosol, AGU fall meeting, 2013 年 12 月 10 日, Moscone center, San Francisco, USA.

松本潔，山本裕也，小林拓，中野隆志，
兼保直樹，大気エアロゾル中の有機態窒素
山梨県での観測から，大気環境学会，2013年
9月18日，朱鷺メッセ：新潟コンベンション
センター（新潟県新潟市）

宮崎雄三，Fu, P.，小野かおり，立花英里，
山野井克己，河村公隆，森林大気における水
溶性有機態窒素エアロゾルの季節変動，2013
年度 日本地球化学会年会 2013年9月11日，
筑波大学（茨城県つくば市）

〔図書〕(計1件)

北海道大学低温科学研究所 編(著者 宮
崎雄三 含む)，丸善出版，低温科学便覧，2015，
232-238, pp383.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 雄三 (MIYAZAKI Yuzo)
北海道大学・低温科学研究所・助教
研究者番号：60376655

(2) 研究分担者

松本 潔 (MATSUMOTO Kiyoshi)
山梨大学・総合研究部・准教授
研究者番号：60373049

持田 陸宏 (MOCHIDA Michihiro)
名古屋大学・大学院環境学研究科・准教授
研究者番号：10333642