

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 28 日現在

機関番号：84406

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25740015

研究課題名(和文) 大気中の腐植様物質が多環芳香族炭化水素の動態に及ぼす影響

研究課題名(英文) Effects of atmospheric humic-like substances on dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons

研究代表者

浅川 大地 (Asakawa, Daichi)

大阪市立環境科学研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：80470251

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：大気エアロゾルに含まれる多環芳香族炭化水素類(PAHs)は発がん性や中国からの越境汚染が懸念され、その挙動の解明が求められている。本研究では、エアロゾルに含まれる腐植様物質とPAHsとの相互作用を明らかにすることを目的にした。チャンバー実験の結果、塩化ナトリウムや硫酸アンモニウム粒子よりも、腐植様物質粒子は5環と6環のPAHsをより多く収着することが分かった。また、腐植様物質の中でも、分子サイズが大きく、長鎖脂肪族構造を持つ腐植酸画分のPAHs収着力が高かった。大気中の腐植様物質の量と構造特性を把握することで、PAHsの挙動をより詳細に把握することが可能になると期待される。

研究成果の概要(英文)：Transportation and health effects of atmospheric pollutant may be influenced by adsorption of the pollutants to humic-like substances (HULIS) in aerosol. In this work, an aerosol chamber was constructed to demonstrate the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to the HULIS particles. The concentrations of the 5- and 6-ring PAHs in the chamber exhaust were higher in the presence of the HULIS particles than in the presence of sodium chloride and ammonium sulfate particles, suggesting the preferential adsorption of these PAHs to the HULIS particles than these salt particles. Comparison with water-soluble and fulvic acid HULISs, humic acid HULIS showed higher adsorption affinity of PAHs. The higher adsorption affinity of the humic acid HULIS might be due to its structural properties, such as molecular size and contents of fatty acids. The results of this work suggest that investigations of the HULIS are necessary for a better understanding of the PAHs dynamics.

研究分野：環境科学

キーワード：腐植様物質 多環芳香族炭化水素 エアロゾル チャンバー実験 構造特性解析 微小粒子状物質

## 1. 研究開始当初の背景

多環芳香族炭化水素類 (PAHs) は燃料燃焼や山火事等により大気中に大量に放出され (520 Gg/y, 2004 年) [1]、発がん性の疑いが強い [2] ヒトへの健康影響が懸念されている。大気中ではガス態や粒子態で存在し、エアロゾル粒子への収着や光分解を受けながら輸送されると同時に、ニトロ化によってより強い発がん性を示すニトロ化 PAHs (n-PAHs) に変性すると予想される [3]。特に日本の場合には中国からの越境汚染が問題になり、輸送過程での分解やニトロ化を含む PAHs の大気中での動態解明が求められている。

土壌や水圏においては、PAHs と腐植物質 (フミン物質) との相互作用に関する研究例が多く、PAHs が腐植物質へ収着することや、腐植物質が PAHs の光分解を促進または抑制することが知られている [4]。こうした腐植物質と類似した構造特性を持つと考えられている腐植物質 (Humic-Like Substances; HULIS) が、大気エアロゾル粒子にも含まれている [5]。従って、大気中の腐植物質が PAHs と相互作用して、PAHs の輸送挙動や変性に関与している可能性が極めて高いと推察されるが、それを実証した例はない。

研究代表者はこれまでに腐植物質の構造特性解析を試み、腐植物質の分子サイズや官能基組成、構成成分組成が抽出方法によって異なることや季節変動があることを示している [6]。腐植物質への PAHs の収着特性は腐植物質の構造特性が関与すると考えられるため、構造特性を考慮することで、相互作用メカニズムをより詳細に解明できる可能性がある。

## 2. 研究の目的

本研究では「腐植物質の構造特性がその機能性に関与している」という作業仮説のもとでモデル実験系を構築し、腐植物質の機能の一つである有害化学物質との相互作用メカニズムの解明を目的とする。有害化学物質の中でも、大気中での挙動が注目されている多環芳香族炭化水素類 (PAHs) を対象にする。その際に、構造特性 (分子サイズ、官能基組成、構成成分組成) の異なる腐植物質を使用して、相互作用と構造特性との関係から相互作用メカニズムの解明を試みるのが特色である。

## 3. 研究の方法

### (1) サンプラーの製作と性能評価

大気エアロゾルを効率よく採取するために、サイクロン型のアロゾルサンプラーを製作した。製作費を抑制するために、サンタリー用のステンレス配管材料を利用した。粗大粒子と微小粒子を分別採取できるように、サイズの異なるサイクロンを連結した。粗大粒子採取用のサイクロンは、サイクロンの入口と出口でエアロゾル粒子数を計測 (パーティクルカウンター、OPS 3300、TSI) して分

級特性を評価した。また、微小粒子採取用のサイクロンは、アンダーセンエアサンプラーでサイクロン出口と外気のエアロゾル粒径分布を測定して、分級特性を評価した。

### (2) 腐植物質の構造特性解析

チャンバー実験には、冬季に採取した大気エアロゾル (微小粒子) から抽出した腐植物質を使用した。精製方法は、国際腐植物質学会の推奨法に準拠して、水溶性画分とフルボ酸画分、腐植酸画分を得た。各腐植物質の分子サイズ分布と官能基組成、構成成分組成をそれぞれ高速排除クロマトグラフィー (HPSEC) と核磁気共鳴分光法 ( $^{13}\text{C}$  NMR)、メチル化熱分解ガスクロマトグラフ質量分析法 (TMAH py-GC/MS) で測定した。

また、精製後の腐植物質に含まれている PAHs 量を液体クロマトグラフィー蛍光検出法 (HPLC/FLD) で測定した。

### (3) チャンバー実験

#### 対照用水溶液

腐植物質の対照試料として、蒸留水と塩化ナトリウム (NaCl)、硫酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) を使用した。NaCl と  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  は 0.1% 水溶液 (w/v) を調製した。NaCl と  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  は、それぞれ大気エアロゾルの粗大粒子と微小粒子に含まれており、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  は微小粒子に占める重量割合が大きい。

#### 腐植物質水溶液

水溶性、フルボ酸、腐植酸の各腐植物質の 5 mg に蒸留水 3 mL を添加して分散させた。その懸濁液に徐々にアンモニア水 ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) を加えて腐植物質を溶解させた。水溶性腐植物質とフルボ酸は pH7.5 未満、腐植酸は pH8.5 程度で溶解した。その後、蒸留水で 5 mL に定容し、0.1% 水溶液 (w/v) とした。

#### チャンバー実験操作

容積 442 L、表面積/体積比  $7.3 \text{ m}^{-1}$  のシリンダー型チャンバーを塩化ビニルで製作した。対照用水溶液または腐植物質水溶液を超音波型ネブライザー (NE-U07、オムロン) で噴霧し、キャリアガス (標準空気) でチャンバーに導入した。ネブライザーで生成された液滴は、約 40 に加温後、拡散ドライヤーに通じることで乾燥して固体粒子になる。一定時間この粒子をチャンバーに導入した後に、約 230 に加熱したガラス製注入口から PAHs 混合標準溶液 ( $1000 \text{ ng mL}^{-1}$ 、 $250 \mu\text{L}$ ) を注入した。PAHs の注入には、少量の溶液試料を噴霧できるネブライザー (SeaSpray<sup>TM</sup>、Grass Expansion) を使用した。チャンバー内の温度と相対湿度、絶対気圧をモニタリングしながら、キャリアガス流量を調整した。PAHs 注入後にチャンバー容積の 2 倍のキャリアガスを流した。

チャンバーから排出された粒子は、アンダーセンエアサンプラーで粒径別に採取した。

捕集材には石英ろ紙を用いた。アンダーセンエアサンプラーを通過したガス態成分は、ポリウレタンフォーム（長さ50m、φ30mm、柴田科学）と活性炭繊維フィルタ（φ26mm、柴田科学）を充填したガラスカラムで捕集した。

粒子捕集後の石英ろ紙を半分に切り分け、一方のろ紙にジクロロメタンを加えて超音波抽出し、減圧濃縮後にアセトニトリルに転溶してHPLC-FLDでPAHsを測定した。測定したPAHsは以下の12種類;Phenanthrene (Phe)、Anthracene (Ant)、Fluoranthene (FL)、Pyrene (Py)、Benz[a]anthracene (BaA)、Chrysene (Chr)、Benzo[b]fluoranthene (BbF)、Benzo[k]-fluoranthene (BkF)、Benzo[a]pyrene (BaP)、Dibenz[a,h]anthracene (DBahA)、Benzo[ghi]perylene (BghiP)、Indeno[1,2,3-cd]pyrene (Ind)。

また、切り分けた残りのろ紙は、腐植様物質を使用した場合は炭素濃度を測定し、NaClと(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を使用した場合は、水溶性イオン濃度を測定した。測定した炭素濃度や水溶性イオン濃度から粒子重量濃度を算出した。

#### 4. 研究成果

##### (1) エアロゾルサンプラー

図1に制作したサイクロン型のサンプラーを示す。このサンプラーは各自治体に設置されているハイポリウムエアサンプラーに接続して使用可能であるため、他地点でのサンプリングも容易である。図2は、粗大粒子側のサイクロンの分級特性を示している。粗大粒子側サイクロンの50%カットオフ粒径（透過率0.5の時の粒径）は、吸引流量が大きいほど小さくなった。ハイポリウムエアサンプラーの長期連続運転を想定して吸引流量は1,100 L min<sup>-1</sup>にすることにした。この流量での50%カットオフ径は約1.4μmであった。次に、微小粒子側のサイクロンの分級特性を図3に示す。このサイクロンの吸引流量1,100 L min<sup>-1</sup>時の50%カットオフ径は約0.45μmであった。円錐体の挿入やブローダウンによって、サイクロンの分級特性を改善できる可能性がある。

サイクロン型のエアロゾルサンプラーによって、捕集瓶内にエアロゾル試料を捕集することが可能になった。これによって、従来のように石英ろ紙上に捕集するよりも、腐植様物質の抽出作業が容易になった。



図1 サイクロン型サンプラー

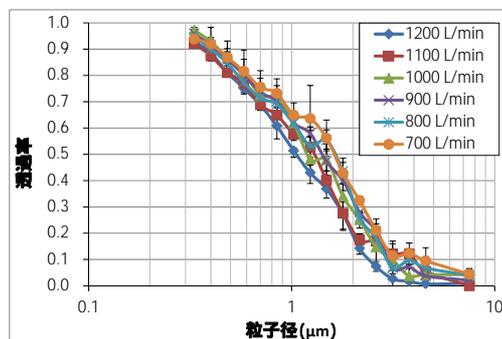


図2 粗大粒子側サイクロンの分級特性

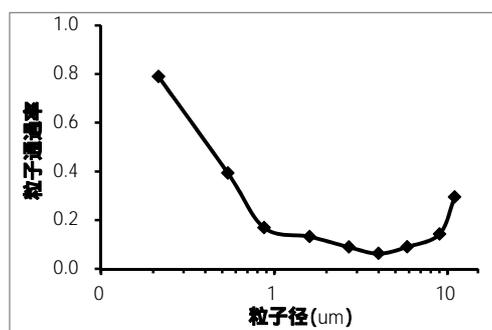


図3 微小粒子側サイクロンの分級特性

##### (2) 腐植様物質の構造特性

本研究のチャンバー実験に使用した腐植様物質の構造特性値の一部を表1に示す。腐植酸は水溶性腐植様物質やフルボ酸に比較して、分子サイズと1価脂肪酸含量が顕著に大きいことが特徴であった。また、腐植酸は長鎖脂肪酸類や植物油脂燃焼産物を含んでいた。一方、水溶性腐植様物質とフルボ酸は、2価脂肪酸含量や芳香族カルボン酸含量が高く、大気中で酸化反応を受けている可能性が示唆された。

表1 各腐植様物質の構造特性値

特性値	水溶性	フルボ酸	腐植酸
分子サイズ*	820	890	19,700
芳香族性**	0.41	0.33	0.34
1価脂肪酸***	0.9	1.7	41.9
2価脂肪酸***	35.5	122	4.5
芳香族カルボン酸***	19.7	13.7	3.0

\* HPSEC 分析から推定した重量平均分子量(M<sub>w</sub>)

\*\* <sup>13</sup>C NMR スペクトル分析結果から算出した芳香族炭素の割合

\*\*\* TMAH py-GC/MS で定量した各腐植様物質中の脂肪酸とカルボン酸類の収量(mg/g)

次に、今回使用した腐植様物質に含まれていた PAHs 量の測定結果を表2に示す。水溶性腐植様物質とフルボ酸には PAHs はほとんど含まれていなかった。一方、腐植酸には4環以上の PAHs が 6.8~103 ng mg<sup>-1</sup> 含まれていた。この結果から、精製後の腐植酸にも PAHs が残存していることが分かった。腐植酸には植物燃焼産物も含まれていたため、PAHs も植物燃焼起源である可能性がある。また、

この結果は腐植酸が水溶性腐植様物質やフルボ酸よりも PAHs との親和性が高いことを示唆している。チャンバー実験では、腐植酸に含まれている PAHs 量を差し引いて、PAHs 収着量を評価することにした。

表 2 各腐植様物質に含まれる PAHs 量

PAHs	水溶性 フルボ酸 腐植酸			
	(ng PAH/mg 腐植様物質)			
3 環	Phe	0.72	0.98	N.D.
	Ant	N.D.	N.D.	N.D.
4 環	FL	N.D.	0.66	11.5
	Py	0.49	0.52	9.5
	BaA	N.D.	0.12	6.8
	Chr	N.D.	0.27	21.8
5 環	BbF	N.D.	N.D.	52.4
	BkF	N.D.	N.D.	20.6
	BaP	N.D.	N.D.	14.1
	DBahA	N.D.	N.D.	103
6 環	BghiP	N.D.	N.D.	73.9
	Ind	N.D.	N.D.	17.9

\*N.D. ; 未検出

### (3) チャンバー実験

#### 製作したチャンバーの概要

図 4 にチャンバーの略図を示す。今回の実験は 27.1 ~ 30.4 、 1005 ~ 1011.6 hPa の条件下で実施した。また、実験中の相対湿度は 5% 以下であった。ガス態はポリウレタンフォームと活性炭フィルターで捕集したが、Phe はこれらの捕集材 1 段での捕集率は 9 割程度であった。チャンバー容積の 2 倍量のキャリアガスを流した後は、チャンバー排気中からほとんど PAHs は検出されなかった。

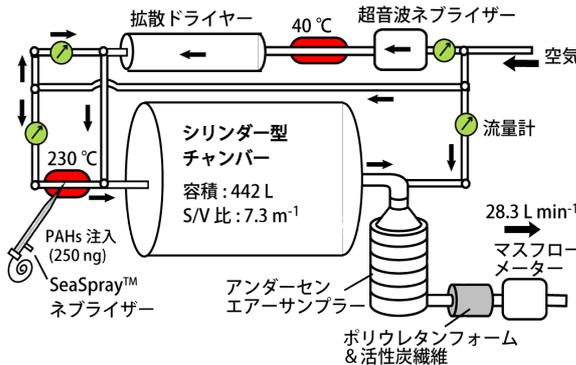


図 4 実験チャンバーの略図

#### 生成した粒子の粒径分布

NaCl と  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  をチャンバーに導入し、そのチャンバー排気中の  $\text{Na}^+$  イオン濃度と  $\text{SO}_4^{2-}$  イオン濃度を測定した。その結果から NaCl と  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  粒子の粒径分布を算出し、図 5 に示した。NaCl と  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  粒子のほとんどは、 $2.1 \mu\text{m}$  以下の粒子径であった。NaCl 粒子は粗大粒径にも含まれることを期待したが、粗大粒径の粒子はほとんど見られなかった。

水溶性腐植様物質と腐植酸から生成した粒子もほぼ  $2.1 \mu\text{m}$  以下に存在していた(図 6)。ただし、これらの腐植様物質粒子の重量は、NaCl と  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  粒子の 1/3 程度であった。なお、フルボ酸の粒子濃度は低かった。

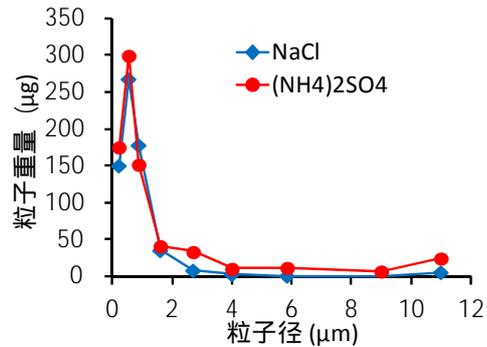


図 5 NaCl と  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  の粒径分布

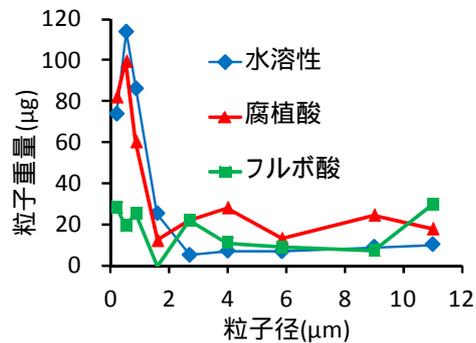


図 6 各腐植様物質の粒径分布

#### PAHs の粒径分布

PAHs の粒径分布は、PAHs の環数によって異なる傾向が見られた。まず、Phe のような 3 環の PAHs の粒径分布は NaCl や  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、各腐植様物質を使用した場合でも、蒸留水を使用した場合と同様であった(図 7)。これは、3 環の PAHs は揮発性が高く、粒子へ収着しなかったためと考えられた。また、Phe の濃度は粗大粒径の方が高かったため、石英ろ紙に吸着したことも示唆された。

また、蒸留水や NaCl 溶液を使用した場合は、Phe の濃度は粒子態よりもガス態の方が高かった。しかし、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  やアンモニア水で溶解した各腐植様物質を使用した場合は、ガス態 Phe 濃度は粒子態よりも顕著に低かった。この結果から、Phe がアミノ化した可能性が示唆されたため。今後は、アミノ化 PAHs の測定も検討すべきである。

次に、5 環の PAHs である BaP の粒径分布を図 8 に示した。蒸留水や NaCl、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  を使用した場合は、各粒径における BaP 量は  $6 \text{ ng}$  以下であった。それに対して、腐植様物質粒子が存在すると、チャンバー排気中の BaP 濃度は顕著に高くなった。これは、腐植様物質粒子が存在すると、BaP が腐植様物質粒子に収着して、チャンバー排気口まで輸送され易くなることを示している。NaCl や  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  粒子存在下でも BaP は粒子に収着

せずに、チャンバー壁面などに沈着した可能性が考えられた。

水溶性腐植様物質とフルボ酸、腐植酸の粒子が存在した場合のチャンパー排気中の全BaP量は、それぞれ、28.1、33.6、103 ngであり、特に腐植酸と5環PAHsとの収着親和性が高いと推察された。腐植酸は、水溶性腐植様物質やフルボ酸と比較して分子サイズが大きいことや長鎖脂肪酸類が多いことが特徴である。この特徴により、粒子表面がより疎水性になり、PAHsと相互作用しやすくなった可能性が考えられた。PAHsは芳香環どうしの相互作用のみでなく、脂肪酸鎖とも相互作用することが指摘されているため[7]、腐植酸の長鎖脂肪酸がBaPの収着に關与した可能性もある。

最後に、6環のIndの粒径分布を図9に示す。蒸留水やNaCl、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粒子存在下では、チャンパー排気中のInd量は、それぞれ14.3、48.0、46.1 ngであった。6環のPAHsは速やかに粒子化するため、共存粒子がない場合でも比較的輸送されやすいと考えられた。また、NaClや $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粒子の粒径分布とIndの粒径分布は類似しており、それらの塩粒子にも一定程度は収着されることが示された。これらの塩粒子へのPAHsの収着は、ファンデルワールス力に起因すると予想された。

一方、腐植様物質粒子が存在すると、チャンパー排気中のInd量は顕著に高くなった。したがって、腐植様物質粒子は、ファンデルワールス力以外の化学的な相互作用によってIndを収着していると考えられた。水溶性腐植様物質とフルボ酸、腐植酸を使用した時のチャンパー排気中Ind量は、それぞれ、69.1、87.8、119 ngであり、BaPと同様に腐植酸と最も相互作用し易いように見えた。ただし、BaPよりも腐植様物質の種類による違いは小さく、構造特性に依存する相互作用の影響が比較的小さいことが分かった。

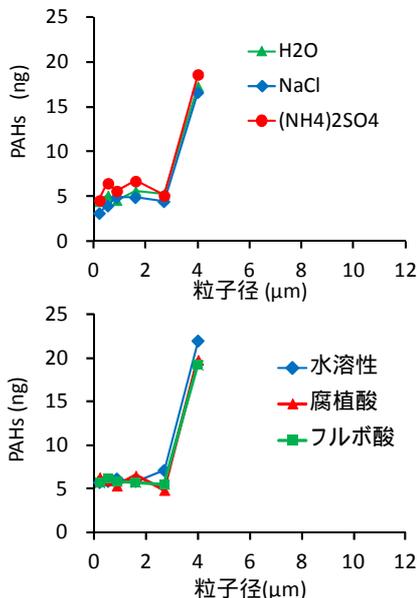


図7 Phenanthreneの粒径分布

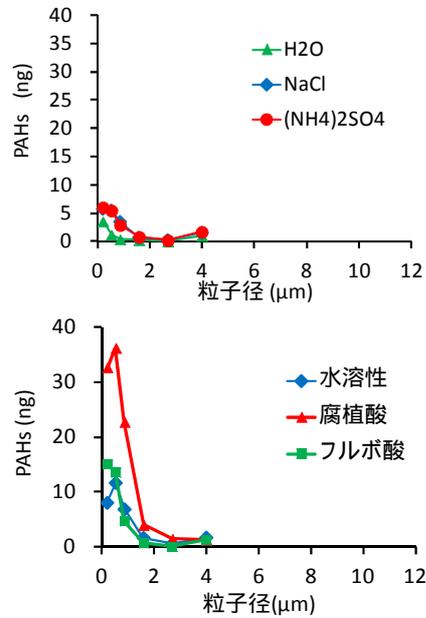


図8 Benzo[a]pyreneの粒径分布

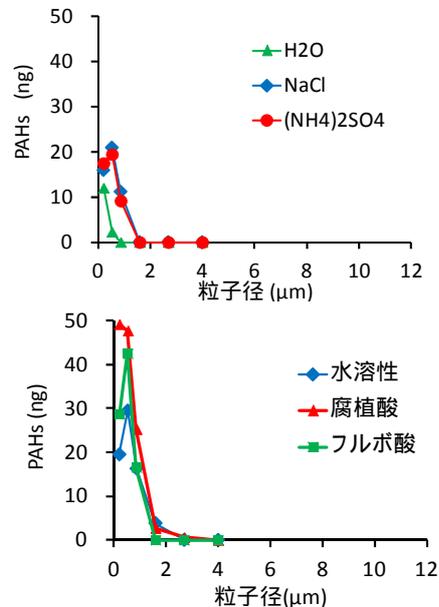


図9 Indeno[1,2,3-cd]pyreneの粒径分布

#### (4) まとめ

エアロゾルサンプラーの製作や腐植様物質の構造特性解析を行い、本研究を効率的に進行する体制を構築した。また、チャンパー実験によって、各種腐植様物質とPAHsとの相互作用を測定した結果、揮発性の高い3環PAHsとの相互作用は観察されなかった。一方、4~6環のPAHsは、塩粒子よりも腐植様物質粒子に収着しやすいことが明らかになった。また、腐植様物質の中でも特に分子サイズが大きく、長鎖脂肪酸を多く含む腐植酸は水溶性腐植様物質やフルボ酸よりもこれらのPAHsの収着力が強かった。例えば、BaPがチャンパー中の粒子にすべて収着していると仮定すると、粒子1gあたりのBaP量は、NaClでは0.023 mg、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ では0.023 mg、水溶性腐植様物質では0.084 mg、腐植酸では

0.27 mg であった。

構造特性の異なる腐植様物質と PAHs との相互作用を示した本研究の結果は、国内外に例はなく、新しい知見である。本研究の結果から、PAHs の輸送挙動に腐植様物質、特に腐植酸画分が寄与していることが示唆された。今後、大気中における腐植様物質の濃度や構造特性を継続的に調査することで、実環境中での PAHs の輸送挙動の実態把握や予測の高精度化に寄与することが期待される。

#### < 引用文献 >

- [1] Zhang Y, To S (2009) *Atmos. Environ.*, **43**, 812
- [2] *Agents Classified by the IARC Monographs* (2012)
- [3] Baek SO, et al. (1991) *Water Air Soil Poll.* **60**, 279
- [4] Schlautman MA, Morgan JJ (1993) *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 961
- [5] Graber ER, Rudich Y (2006) *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 729
- [6] Asakawa D, Fujitake N (2012) *22nd VM Goldschmidt Conference*
- [7] Kopink, FD, et al. (2001) *Environ. Sci. Technol.* 2001, **35**, 2536

#### 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計 6 件)

- (1) 浅川大地、大気エアロゾル中の腐植様物質と多環芳香族炭化水素類との相互作用、日本腐植物質学会講演会、2015 年 11 月 19-20 日、名古屋大学野依記念学術交流館 (愛知県・名古屋市)
- (2) Daichi Asakawa, Adsorption of polyaromatic hydrocarbons to particles generated from humic-like substances: preliminary results of chamber study, 9<sup>th</sup> Asian Aerosol Conference, 2015/6/24-27, 金沢東急ホテル (石川県・金沢市)
- (3) Daichi Asakawa, Nobuhide Fujitake, Comparison of structural properties of humic-like substances in atmospheric fine aerosol isolated by different methods, 17<sup>th</sup> Meeting of the International Humic Substances Society, 2014/9/1-5, Ioannina (Greece)
- (4) 浅川大地、家庭用サイクロン式掃除機を利用した大気エアロゾルの捕集、第 31 回エアロゾル科学・技術研究討論会、2014 年 8 月 6-8 日、筑波大学 (茨城県・つくば市)
- (5) Daichi Asakawa, Nobuhide Fujitake, Chemical structure of humic-like substances in fine urban aerosol, 8<sup>th</sup> Asian Aerosol Conference, 2013/12/2-5, Sydney (Australia)

- (6) 浅川大地、藤嶽暢英、熱分解 GC/MS 法による腐植様物質構成成分の定量分析、第 54 回大気環境学会年会、2013 年 9 月 18-20 日、新潟コンベンションセンター (新潟県・新潟市)

#### 6 . 研究組織

##### (1) 研究代表者

浅川 大地 (ASAKAWA, Daichi)  
大阪市立環境科学研究所・その他部局等・  
研究員  
研究者番号 : 8 0 4 7 0 2 0 5 1