

令和元年6月13日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05620

研究課題名(和文) サブミクロンエアロゾル生成・成長における塩基性有機窒素化合物の役割の解明

研究課題名(英文) Role of basic organic nitrogen compounds in the production and growth processes of submicron aerosols

研究代表者

松本 潔 (MATSUMOTO, Kiyoshi)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：60373049

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：サブミクロンエアロゾル及びガス相のいずれにおいても、有機態窒素種は水溶性窒素のおよそ20%を占める量的に重要な窒素成分であることが明らかになった。また、サブミクロンエアロゾル中濃度と同程度の濃度でガス相にも存在していることが分かった。その発生源として土壌などからの揮発が考えられ、大気中で酸性成分との反応を経て粒子化することも明らかになった。メチルアミンは、量的にはこれら有機態窒素種の僅かな画分を占めるに過ぎないが、アンモニアよりも優先的に硫酸と反応することが確認され、効果的に新粒子生成に寄与する可能性が認められた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

サブミクロンエアロゾルは太陽光散乱や雲形成を通して地球気候に影響を与える。また、主に都市域では粒子状大気汚染を引き起こす。気候変動の将来予測や大気汚染対策において、その発生メカニズムや分布の理解は重要である。本研究では、サブミクロンエアロゾルの生成と成長に有機態窒素種が重要な役割を果たしていることが明らかになった。有機態窒素の化合物レベルでの定性には課題も残るが、メチルアミンが新粒子生成に関与していることも示唆された。気候変動の将来予測の精度を上げ、更に粒子状大気汚染の発生要因の理解を深める上で、アミン化合物などの有機態窒素種の動態の理解の重要性が示された。

研究成果の概要(英文)：Organic nitrogen species contributed about 20% of the water-soluble nitrogen in the submicron aerosols and gas phase. The concentrations of the organic nitrogen species in the gas phase were comparable to those in the submicron aerosols. The present result indicates that a major source of the gaseous organic nitrogen is the emission from the soil, and the gaseous organic nitrogen species react with acid compounds in the atmosphere to form submicron aerosols. Methylamine occupied only a minor fraction of the organic nitrogen in the submicron aerosols and gas phase. The present result, however, also found that, compared with the gaseous ammonia, the gaseous methylamine more preferentially reacted with sulfuric acid, which suggests the possibility of the new particle production process through the reaction of methylamine with sulfuric acid.

研究分野：大気化学

キーワード：有機態窒素 エアロゾル ガス サブミクロンエアロゾル 新粒子生成 メチルアミン アミン化合物
気候変動

1. 研究開始当初の背景

サブミクロンサイズのエアロゾルは、太陽光の散乱体として、また雲粒核・氷晶核として、地球大気の放射収支や雲形成に影響を及ぼし、気候の変動因子として振る舞う。一方、呼吸器官へ沈着し易い性質を持つため、近年では PM_{2.5} 粒子として健康被害も懸念されている。硫酸塩と有機物成分は、都市、田園、遠隔地域を問わず対流圏におけるサブミクロンエアロゾルの主成分であり、大部分が前駆気体からの粒子化により生成する二次粒子であることが多くの先行研究から報告されてきた。地球科学或いは環境科学の分野においてエアロゾルのもつ様々な役割に注目が集まっているが、その理解において、サブミクロン領域での硫酸塩及び有機物エアロゾルの生成・成長メカニズムに関する知見は極めて重要であり、エアロゾル研究における中心的な課題といえることができる。

硫酸塩エアロゾルの生成と成長において、アンモニアは特に重要な物質である。アンモニアは大気中において最も主要な塩基性ガスであり、酸性ガスや酸性粒子との反応を通して、硫酸塩だけでなく硝酸塩などのサブミクロン領域での生成に大きく関わっている。硫酸 - 水 - アンモニアの3成分系における均一核形成は、古くから新粒子生成の有力なメカニズムとして考えられてきた。また、生成された新粒子に硫酸やアンモニアが付加されてより大きなサイズのサブミクロンエアロゾルへの成長も進む。一方で近年の研究から、アンモニアガスと同様の塩基性物質であるアミン化合物が、アンモニアに比して低濃度であるにもかかわらず、サブミクロンサイズのエアロゾルの生成と成長、特に粒径数 10nm 以下のナノ領域における新粒子生成に大きく関与していることを示唆する結果が報告されている。例えば Mäkelä et al. (2001) の観測からは、新粒子生成が起きた期間中にエアロゾル中のジメチルアミン濃度が極めて高濃度になったことが報告されている。この報告以降、新粒子生成の起こる期間中に粒径数 10nm 以下のナノ領域においてメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンなどのアミン化合物が検出される例が相次いで報告された。いずれも硫酸との塩を形成してエアロゾル中に安定に存在し、新粒子の生成に大きく寄与していると考察されている。これらのアミン化合物と硫酸の系で新粒子生成が安定に進むことは、量子化学的計算や室内実験などのアプローチからも示唆されている。これらの研究では、アミン化合物がアンモニアよりも新粒子の生成に重要な役割を果たしていることが指摘されている(長門、2012; Almeida et al., 2013)。

一方申請者は近年、エアロゾルに含まれる有機態窒素の動態に関する研究を行ってきた。観測より得られたエアロゾル中有機態窒素の濃度変動パターンからは、サブミクロンエアロゾル中の有機態窒素種が硫酸塩や硝酸塩として存在している可能性が示唆された(Matsumoto et al., 2014)。その濃度レベルはアンモニウム塩の平均 18% 程度であった。上に述べた新粒子生成へのアミン化合物の寄与に関する近年の研究報告とあわせて考察すると、アミン化合物などの塩基性有機態窒素種はナノ領域での新粒子生成とその後の成長に関わり、最終的にはサブミクロンエアロゾル質量においてアンモニアの 2 割程度の寄与を果たしている可能性が推察される。

大気中における有機態窒素種に関する観測研究の例は決して多くはない。それでも、気相中におけるメチルアミン、エチルアミンなどの低分子アミン、及び尿素などの塩基性化学種の測定は古くから行われてきた。その発生源は多岐にわたるが、主なものとしては畜産、廃棄物処理、バイオマス燃焼などがあり、また広大な面積を持つ海洋からの放出も重要と考えられている。その濃度レベルはアンモニアより 2~3 桁低いと報告されているが、一方で申請者の近年の研究から、酸性試薬を塗布したフィルターに捕集されるガス状有機態窒素化合物が比較的高濃度で検出されることが示され、未同定の塩基性有機態窒素化合物がガス相に多く存在する可能性が考えられる(Matsumoto et al., 2015)。一方エアロゾルについては、化合物を同定しない有機態窒素総量としての測定は、決して多くはないがある程度行われてきたが、化合物ごとの定量例は少なく、メチルアミンやエチルアミンなどの低分子アミン、或いは尿素についての報告が散見される程度である。なお、エアロゾルで比較的行われてきた有機態窒素総量を測定する分析手法は、ガス相に対してはあまり行われていない。塩基性有機態窒素化合物が酸性成分との反応により粒子化しエアロゾルの生成・成長を引き起こすメカニズムを予想した場合、気相中における塩基性有機態窒素化合物の総量に関する情報は重要と考えられるが、測定例がほとんどないのが現状である。

[引用文献] Almeida et al. (2013) *Nature*, 502, 359–363 ; Mäkelä et al. (2001) *Tellus B*, 53, 380-393 ; Matsumoto et al. (2014) *Atmos. Environ.*, 95, 334-343 ; Matsumoto et al. (2015) *Abstracts of the 9th AAC, P1-049* ; 長門 (2012) *エアロゾル研究*, 27, 5-12

2. 研究の目的

以上述べてきたように、大気中の塩基性有機態窒素化合物には、新粒子生成に対する寄与と、生成した新粒子からサブミクロンエアロゾルへの成長に対する寄与が期待され、これらのプロセスを通して、大気中におけるサブミクロンエアロゾルの生成・成長において非常に重要な役割を担っていることが予想される。そこで本研究では、以下を目指して研究を行なった。

1) サブミクロンエアロゾル中有機態窒素種の濃度レベル、ガス相中有機態窒素種の濃度レベ

- ル、有機態窒素種のガス/エアロゾル分配の解明。
- 2) これら有機態窒素種の化合物レベルでの組成解明。
 - 3) 1)と 2)の結果を基にした、サブミクロンエアロゾルの生成・成長への塩基性有機窒素化合物の寄与の評価

3. 研究の方法

(1) 大気試料の採取

大気試料のサンプリングは、甲府市の市街地に位置する山梨大学屋上(都市大気)において2016年12月から2019年1月まで、富士吉田市の富士山北麓森林内に位置する富士山科学研究所圃場(森林大気)において2016年4月から2019年1月まで、いずれもサンプリング時間2週間で連続して行なった。エアロゾル試料は多段式インパクターにより粒径2~10 μm の粗大粒子と粒径2 μm 以下の微小粒子(以降、この粒径のエアロゾルをサブミクロンエアロゾルとして扱う)に分けて、予め850 $^\circ\text{C}$ で4時間加熱処理した石英繊維フィルター(QR100; 東洋濾紙)上に採取した。ガス試料は、多段式インパクターの後段にアルカリ溶液(2% Na_2CO_3)を含浸させたセルローズ繊維フィルター(5A; 東洋濾紙)と酸溶液(2% H_3PO_4)を含浸させたセルローズ繊維フィルター(5A; 東洋濾紙)をこの順に設置し、それぞれに酸性ガスと塩基性ガスを採取した。試料空気の吸引流量は20.0L/minとした。採取後回収されたフィルター試料は実験室に持ち帰り、分析まで-20 $^\circ\text{C}$ で冷凍保管した。この他、北海道利尻島の海岸からおよそ1kmの低木林地(海洋大気)において2010年4月から2015年11月まで、上法に準じて断続的に採取・保管されていたエアロゾル試料も、本研究の対象とした。

(2) 大気試料の分析

冷凍保管されたフィルターは、分析直前に解凍後、超純水中で30分間超音波照射し水溶性成分を抽出した。抽出溶液はPTFEメンブレンフィルター(13HP045AN; 東洋濾紙)で濾過後、以下の分析に供した。

エアロゾル試料の抽出液は、有機体炭素/全窒素計(TOC-VCSH/TNM-1; 島津製作所)で水溶性有機炭素(WSOC)と水溶性全窒素(WSTN)を定量した。また、イオンクロマトグラフ(DX-120; Dionex社またはICS-1100; Thermo Fisher Scientific社)で NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ を含む主要イオン成分を定量した。 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ の濃度和から無機態窒素(IN)濃度を求め、WSTNとの差分から水溶性有機態窒素(WSON)濃度を求めた。さらに、イソチオシアン酸フェニル(PITC)による誘導体化後高速液体クロマトグラフ(LC20 Series; 島津製作所)によりメチルアミン、ジメチルアミン、各種アミノ酸の定量を行なった。

酸性及び塩基性ガス試料の抽出液は、エアロゾル試料抽出液と同様にWSTN、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ を定量し、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ の濃度和から求めたINとWSTNとの濃度差からWSON濃度を求め、これをガス状WSONとした。また、塩基性ガス試料については NH_4^+ 濃度から NH_3 ガス濃度を、酸性ガス試料については、 NO_3^- 、 NO_2^- の濃度から HNO_3 ガス、 HNO_2 ガス濃度を求めた。さらに塩基性ガス試料の抽出液については、エアロゾル試料抽出液と同様の方法でメチルアミン、ジメチルアミンの定量を行なった。

4. 研究成果

(1) エアロゾル及びガス相中水溶性有機態窒素

大気中の有機態窒素の測定例は少ない。一例として2018年に甲府市及び富士吉田市で得られたサブミクロンエアロゾル中水溶性有機態窒素の結果を紹介する。その平均濃度は、甲府市及び富士吉田市それぞれにおいて0.146 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.102 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。水溶性全窒素の平均濃度はそれぞれ0.740 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.518 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、これらに占める有機態窒素の割合はそれぞれ21.4%、19.4%であった。エアロゾル中の水溶性窒素成分は地表への沈着を経て生物利用可能態窒素として生態系の窒素循環へ取り込まれる。これまでの多くの研究では水溶性窒素成分として硝酸態窒素(NO_3^- -N)やアンモニア態窒素(NH_4^+ -N)の無機態窒素が重要とされてきたが、本結果より、窒素沈着を考慮する上でエアロゾル中水溶性有機態窒素も無視できないことが確認された。また、サブミクロンエアロゾルの質量にも無視できない寄与を及ぼしていることが確認された。

一方、ガス相中水溶性有機態窒素の甲府市、富士吉田市における2018年の平均濃度は、酸性ガス成分ではそれぞれ0.019 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.020 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、塩基性ガス成分ではそれぞれ0.167 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.066 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。ガス相には NH_3 、 HNO_3 、 HNO_2 の無機態窒素成分が多く含まれこれまで多くの測定例が報告されてきたが、これら無機態窒素成分濃度の総和に対する有機態窒素成分濃度は、甲府市と富士吉田市においてそれぞれ20.5%、24.1%に達し、ガス相中有機態窒素も量的に無視できない画分であることが明らかになった。サブミクロンエアロゾル中及びガス相中有機態窒素濃度の総和に対するガス相中濃度の割合は、甲府市では56.0%、富士吉田では45.7%であった。本研究では粗大粒子中の水溶性有機態窒素も定量したが、その2018年の平均濃度は甲府市で0.037 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、富士吉田市で0.020 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、これらも加えると、エアロゾルとガス相

を合わせた大気中有機態窒素に対するガス状有機態窒素の割合は、甲府市で 50.4%、富士吉田市で 41.3% であり、大気中水溶性有機態窒素のおよそ 5 割はガス相に存在していることが明らかになった。ガス相中の水溶性有機態窒素に関する研究例は極めて少なく、その濃度レベルやガス/エアロゾル分配比に関する理解は乏しい。本結果より、水溶性有機態窒素がガス相中に豊富に含まれていることが明らかになり、大気からの窒素沈着の議論においてガス相の水溶性有機態窒素も考慮する必要があることが示された。

サブミクロンエアロゾル中水溶性有機態窒素濃度は、塩基性のガス状水溶性有機態窒素濃度及びサブミクロンエアロゾルの酸性度と強い相関関係を示した。ここでエアロゾルの酸性度は、エアロゾル中の非海塩起源硫酸塩と硝酸塩の当量濃度とアンモニウム塩の当量濃度との差で表されるものである。一例として、2010~2012年に利尻島で得られたサブミクロンエアロゾル中 WSON 濃度と酸性度との関係を図 1 に示す。なお、利尻島は海洋大気であるため、酸性度の算出にメタンスルホン酸塩も考慮している。この結果から、サブミクロンエアロゾル中の水溶性有機態窒素の生成プロセスとして、ガス状の塩基性有機態窒素成分が硫酸や硝酸などの酸性成分との反応を経て粒子化することが推察される。また、ガス状の塩基性水溶性有機態窒素濃度は気温及びアンモニアガス濃度と強い相関関係を示した。一般にアンモニアガスは土壌などからの揮発が発生源として重要と考えられており、その濃度は気温と相関を示すことが多い。従ってガス状塩基性有機態窒素種の発生源として、アンモニアと同様の発生源が考えられる。これらの結果を統合すると、土壌などから揮発した塩基性有機態窒素ガスが、大気中で硫酸や硝酸などの酸性成分との反応を経てサブミクロンエアロゾルの生成・成長に寄与するプロセスが考察される。

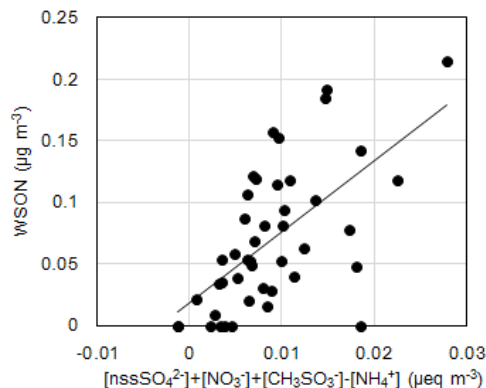


図 1. 利尻島におけるサブミクロンエアロゾル中 WSON 濃度と酸性度との相関関係 ($r=0.62$, $p<0.001$)。酸性度は、非海塩起源硫酸塩、硝酸塩、メタンスルホン酸塩の当量濃度とアンモニウム塩当量濃度との差である。海洋大気である利尻島ではメタンスルホン酸塩濃度を考慮したが、甲府市及び富士吉田市ではメタンスルホン酸塩はほとんど検出されず無視できる。

(2) エアロゾル及びガス相中メチルアミン

サブミクロンエアロゾル及びガス相中の水溶性有機態窒素成分の重要性が確認されたが、その化合物組成の理解は乏しい。これまでにエアロゾル中またはガス相中にアミン化合物を検出した例がいくつか報告されているが、ガス相とエアロゾル中の濃度を同時にかつ長期にわたり測定した例は少なく、その発生過程やガス・エアロゾル間の転換過程などに関する理解は進んでいない。本研究では、最も単純なアミン化合物であるメチルアミンに注目し、そのエアロゾル及びガス相中濃度を同時に通年で測定し、その発生源やガスからエアロゾルへの転換メカニズムの解明を試みた。

2018年の観測より得られたサブミクロンエアロゾル及びガス相中のメチルアミンの平均濃度は、甲府市ではそれぞれ $2.82\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.80\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、富士吉田市ではそれぞれ $1.63\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.37\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。サブミクロンエアロゾル中メチルアミンとガス相中メチルアミンを合わせた大気中メチルアミンのおよそ 80% は、サブミクロンエアロゾルとして存在していることも明らかになった。一方、水溶性有機態窒素に占める割合は、サブミクロンエアロゾル中では甲府市と富士吉田市でそれぞれ 0.9% 及び 1.0%、塩基性ガス成分では 0.2% 及び 0.3% であり、非常に小さかった。水溶性有機態窒素種の構成化合物としてメチルアミンはマイナーな成分であることが分かった。サブミクロンエアロゾル及びガス相中水溶性有機態窒素種の化合物レベルでの定性は今後の課題として残った。

ガス相中メチルアミン濃度は、ガス相中アンモニア濃度と高い相関関係を示した。土壌からの揮発などアンモニアと同様の発生過程が推察される。また、サブミクロンエアロゾル中メチルアミン濃度はガス相中メチルアミン濃度と高い相関関係を示し、ガス相からの転換がサブミクロンエアロゾル中メチルアミンの起源として重要と考えられる。大気中メチルアミンに対するサブミクロンエアロゾル中メチルアミンの濃度比をメチルアミンの粒子化率とし、その変動の原因を解析した結果、サブミクロンエアロゾル中の非海塩起源硫酸塩濃度と有意な相関関係が得られた。図 2 には 2018 年に富士吉田市で得られた結果

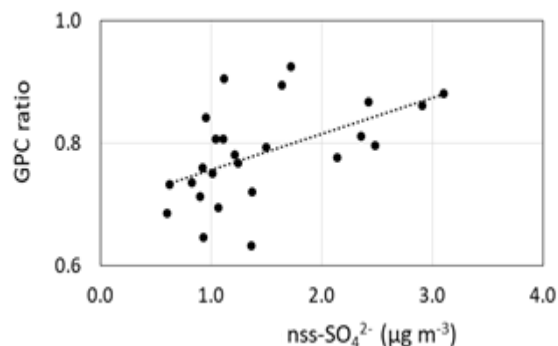


図 2. 富士吉田市におけるメチルアミンの粒子化率 (GPC ratio) とサブミクロンエアロゾル中非海塩起源硫酸塩濃度との相関関係 ($r=0.53$, $p<0.005$)。

を示す。これより硫酸との反応によりガス状メチルアミンが粒子化するプロセスが推察されるが、興味深いことにこの粒子化率は、サブミクロンエアロゾルの酸性度とは相関を示さなかった。上述したようにエアロゾルの酸性度は、エアロゾル中の非海塩起源硫酸塩と硝酸塩の当量濃度之和とアンモニウム塩の当量濃度との差で表されるものであるが、これとメチルアミンの粒子化率が相関を示さず、非海塩起源硫酸塩濃度とだけ相関を示したことは、メチルアミンの粒子化においてアンモニアの存在は妨害とはならず、アンモニアよりも優先的に硫酸と反応し得ることを示唆している。このことは、アミン化合物が硫酸との反応によりアンモニアよりも効果的に新粒子を生成する仮説を裏付ける結果と考えることができる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

1. K. Matsumoto, Y. Watanabe, K. Horiuchi, T. Nakano (2019) Simultaneous measurement of the water-soluble organic nitrogen in the gas phase and aerosols at a forested site in Japan, *Atmospheric Environment*, 200, 312-318, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.011>, 査読有
2. K. Matsumoto, F. Takusagawa, H. Suzuki, K. Horiuchi (2018) Water-soluble organic nitrogen in the aerosols and rainwater at an urban site in Japan: Implications for the nitrogen composition in the atmospheric deposition, *Atmospheric Environment*, 191, 267-272, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.07.056>, 査読有
3. K. Matsumoto, Y. Yamamoto, K. Nishizawa, N. Kaneyasu, T. Irino, H. Yoshikawa-Inoue (2017) Origin of the water-soluble organic nitrogen in the maritime aerosol, *Atmospheric Environment*, 167, 97-103, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.07.050>, 査読有
4. K. Matsumoto, K. Yamato (2017) Water-soluble organic nitrogen in the gas phase measured by the denuder-filter pack method, *Tellus B*, 69, 1-5, <https://doi.org/10.1080/16000889.2017.1306916>, 査読有

〔学会発表〕(計4件)

1. 平井亜季・松本潔・中野隆志, 大気中有機窒素及びメチルアミンに関する研究, 第4回山岳科学学術集会, 2018/12/15
2. 小河卓也・松本潔・中野隆志, 富士北麓における降水中主要成分の森林への沈着に関する研究, 第4回山岳科学学術集会, 2018/12/15
3. 渡辺悠也・松本潔, 富士吉田及び甲府における大気エアロゾル中窒素成分に関する研究, 第3回山岳科学学術集会, 2017/12/16
4. 松本潔・大和昂貴, 大気中のガス状及び半揮発性有機態窒素, 日本地球化学会, 2016/9/15

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。