

令和元年6月21日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K12582

研究課題名(和文)大気エアロゾル粒子中に含有されるラジカルと活性酸素の定量

研究課題名(英文)Quantification of radicals and reactive oxygen species contained in atmospheric aerosol particles

研究代表者

白岩 学 (Shiraiwa, Manabu)

名古屋大学・宇宙地球環境研究所・招へい教員

研究者番号：40771928

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：大気エアロゾル粒子は人の健康に大きな影響を及ぼしている。その肺への沈着は、肺胞液内で抗酸化物質と反応することで、活性酸素を生成して酸化ストレスを誘発する。本研究では名古屋の都市大気エアロゾル粒子をインパクターを用いて捕集した。名古屋で捕集したエアロゾル粒子を電子スピン共鳴法を用いて測定した結果、安定的に存在する有機ラジカルの定量に成功した。この観測では、オゾンや二酸化窒素などの大気汚染ガスも測定し、オゾンとラジカルの逆相関が観測された。2017年の夏には和歌山の森林の清浄大気でエアロゾル粒子を捕集したが、人為起源の安定ラジカルは測定されなかったが、微量ながら活性酸素の測定に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気エアロゾル粒子の健康影響のメカニズムは未解明な点が多い。粒子による肺胞液内での活性酸素の生成が有力なメカニズムとされているが、どの程度の活性酸素が生成するかは分かっていなかった。本研究では、都市と森林において大気を捕集し、人為起源の粒子は活性酸素の生成を誘発する可能性が高いことをしめした。これは大気汚染の健康影響を制御する上で、新しく参考になる知見である。

研究成果の概要(英文)：Atmospheric aerosols particles play an important role in adverse health effects. Respiratory deposition of ambient particulate matter and their interactions with lung antioxidants can lead to the formation of reactive oxygen species (ROS) that may contribute to oxidative stress. In this project we measured ROS contained in ambient particles collected in an urban air in Nagoya, Japan, using a cascade impactor. Applying electron paramagnetic resonance spectrometry, we detected substantial amounts of environmentally persistent free radicals in collected particles. For detection of ROS we applied a spin counting method. Other atmospheric pollutants were also measured and we found that stable radicals and ozone anti-correlated. In summer 2017, another particle sampling has been conducted in a forest site in Wakayama. While concentrations of free radicals were under detection limit, we observed that particles generate ROS in water.

研究分野：大気化学

キーワード：エアロゾル 活性酸素 大気汚染

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

大気エアロゾル粒子は、人体に取り込まれることで健康へ悪影響を及ぼす。有害な化学種には、大気中で生成するものや直接排出されるものに加えて、遷移金属やキノン類といった酸化還元能力を持つ物質から肺胞液内で生成するものがある。これらの物質は肺胞液内に沈着すると、肺胞液に含まれる抗酸化物質と作用することで活性酸素（過酸化水素、スーパーオキシド、ヒドロキシラジカル）を生成し、酸化ストレスに大きく寄与することが近年指摘されている。しかし、様々な環境の大気エアロゾル粒子が、どの程度の量の活性酸素を肺胞液内で引き起こすのかは未解明であり、大気中での有害分子の生成に関与する安定ラジカル種や、肺胞液内で直接的に人体にストレスを与える活性酸素種についての知見は極めて乏しい。このような背景の下、近年代表者は電子スピン共鳴法（EPR）を応用することでこれらの活性度の高い化学種の検出・定量が可能であることを見出してきた。

2. 研究の目的

粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以下の大気エアロゾル粒子（PM_{2.5}）は、人の健康に大きな影響を及ぼしている。その肺への沈着は、肺胞液内で活性酸素やフリーラジカルを生成し、酸化ストレスを引き起こすことが分かっている。しかし、PM_{2.5} がどのようなラジカルを含有し、また液相内でどの種類の活性酸素をどの位の量を引き起こすかは未解明であるために、PM_{2.5} による健康影響は分子レベルで何が起こった結果なのかよく分かっていない。本研究では、電子スピン共鳴法を用いて、都市大気と清浄大気で採取したエアロゾル粒子内に含有される安定ラジカル種、および液相内で生成する活性酸素種を直接検出・定量した。ラジカル種の定量は極めてユニークな取り組みであり、PM_{2.5} の健康影響の化学的な理解に資する、新規性の高い知見が得られると考えられる。

本研究の学術的な特色は以下の二点である。

特色 1：人為的な影響を強く受けている都市のエアロゾル（名古屋）に加えて、清浄な和歌山の森林域の実大気において採取したエアロゾル粒子を、EPR を応用して分析する点。両者の試料から得られる結果を比較することにより、大気汚染の効果を見積もることを目指した点。

特色 2：安定ラジカル・活性酸素の多寡や特徴をエアロゾルタイプ・粒径・化合物タイプの 3 要素に着目して捉える点。短寿命で反応性の高い活性酸素をスピントラップ剤で捕捉して定量した点。

3. 研究の方法

エアロゾル粒子の捕集とラジカルと活性酸素の検出・定量の 2 段階で行った。

エアロゾル粒子の捕集

大気エアロゾル粒子をカスケードインパクト（東京ダイレック製 AN-200Z、本予算で調達予定）を用いて捕集する。このインパクトを用いると、エアロゾルを粒径ごとに 9 段階に分級捕集することができる。本研究では、以下の清浄大気と都市大気の異なる環境において粒子を捕集する。

1) 日本の大都市である名古屋市に位置する名古屋大学。

2) 紀伊半島の森林サイト（和歌山県にある京都大学の施設を想定）

名古屋大学の観測においては、粒子の捕集に加えて、オゾン、窒素酸化物、ブラックカーボン、有機エアロゾルの観測も同時に行った。

ラジカルと活性酸素の検出・定量

フィルターに採取したエアロゾル粒子を、EPR を用いて分析した。EPR 測定器は、サンプルに特定の波数を持つマイクロ波を照射して磁場を印加する。本実験では X-band である 9.5GHz を用いた。サンプル内にラジカルが含まれていた場合、強磁場下においてゼーマン効果により不対電子のエネルギーレベルが分裂し、ある特定の周波数を持つマイクロ波を吸収する。ラジカル種により吸収する周波数が異なる為、ラジカルの種類を同定することができる。さらに、直接推定法であるスピнкаウンティング法を用いることでラジカル種を定量することができる。さらに、MPI の EPR では二重共振器を用いて標準サンプルと比較することでも定量することができ、この二つの方法を組み合わせて信頼性の高い定量を実現した。粒子と抗酸化物質の相互作用で発生する短寿命で反応性の高い活性酸素を捕捉するために、BMPO や DEMPON といったスピントラップ剤を同時に混合し、捕捉された活性酸素を EPR で検出して定量した。

4. 研究成果

図 1 は測定された粒子に含まれる安定ラジカル（EPFR）の時間変化を示している。観測は、名古屋に加えてドイツのマインツ、中国の北京でも行った。図の通りに、北京での濃度が一番高く、名古屋とマインツの濃度は同程度であった。

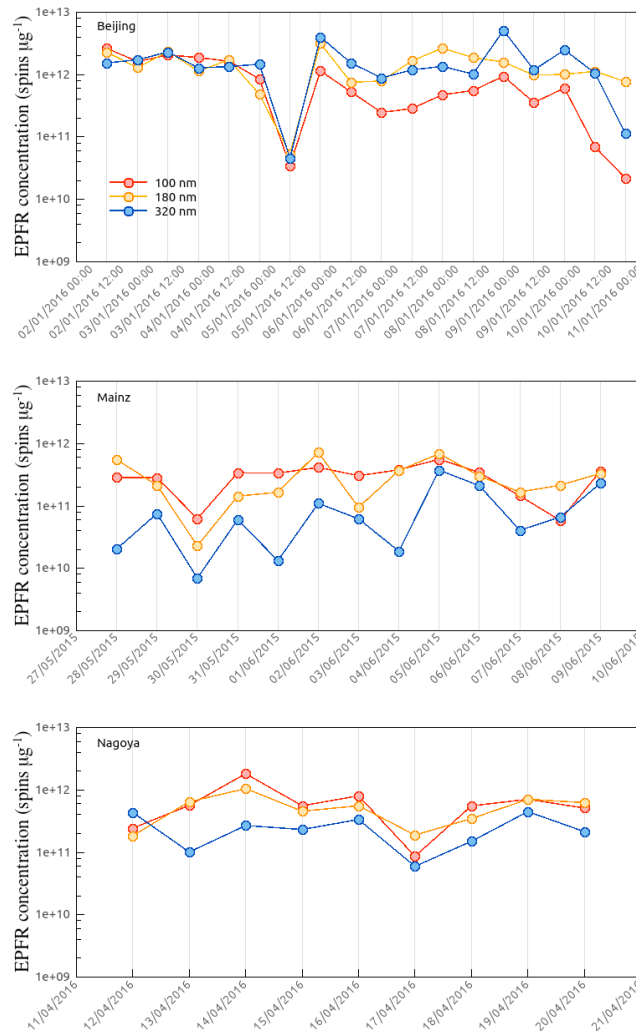


Figure 1: Temporal evolution of concentrations of environmentally persistent free radicals (EPFR) contained in atmospheric aerosol samples with lower cutoff diameters of 100 nm (red), 180 nm (yellow), 320 nm (blue), collected in Beijing, China in January 2016, Mainz, Germany, in May – June 2015, Nagoya, Japan, in April 2016.

Size distribution of EPFR concentrations in different cities

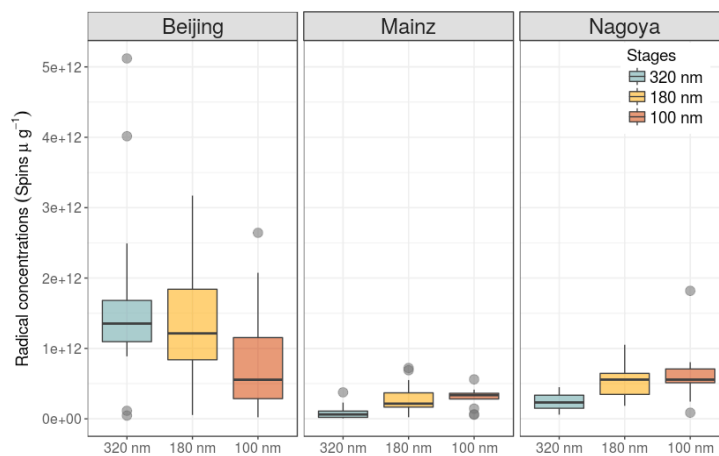


Figure 2: Comparison of average concentrations and standard deviations of environmentally persistent free radicals in atmospheric aerosol samples with lower cutoff diameters of 100 nm (red), 180 nm (yellow), 320 nm (blue), collected in Beijing (18 samples), China in January 2016, Mainz (13 samples), Germany, in May – June 2015, Nagoya (9 samples), Japan, in April 2016.

図2は名古屋においては、粒径ごとによるラジカル濃度が100 nmの粒子に含まれるラジカル濃度は、180と320 nmの粒子に比べて濃度が高かった。安定ラジカルは主にすす粒子に含有されると推定され、都市大気すす粒子は主に不完全燃焼やディーゼル車から排出される。これらの粒子のサイズは主に100 nm前後である。

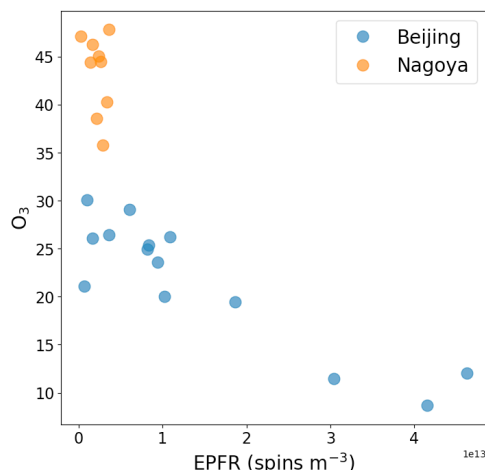


Figure 3: Scatter plot of daily averaged concentrations of ozone vs. EPFR measured in Nagoya (orange) and in Beijing (blue).

測定された安定ラジカル濃度と、ブラックカーボン、一酸化炭素、オゾン、窒素酸化物の相関係数を求めたところ、安定ラジカルとオゾン濃度の逆相関が観測された。これはすなわち、オゾン濃度が高いと安定ラジカル濃度が低くなることを表しており(図3)、オゾンが安定ラジカルと反応して多くの物質に変換している可能性を示唆するものである。

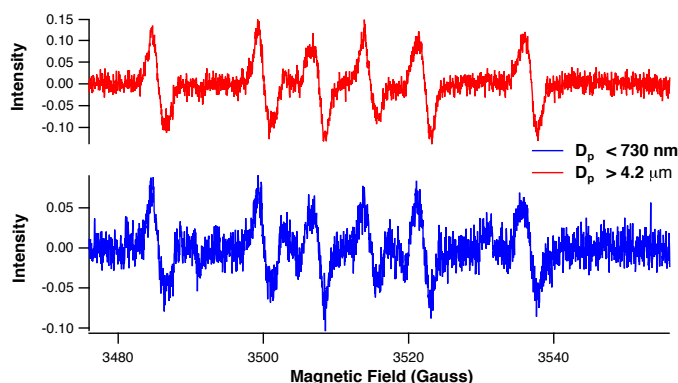


Figure 4: EPR spectra of water extracts of particles with the diameter of <730 nm (red) and 4.2 μm (blue) collected in a forest site in Wakayama, Japan in summer 2017.

図4に和歌山で採取した粒子のEPRスピントラップ法による活性酸素の測定結果を示した。OHラジカルと有機ラジカルが測定され、植物起源の有機エアロゾルによる生成だと示唆される。一方で、人為起源有機エアロゾルによりしばしば生成されるスーパーオキシドは観測されなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 7 件)

- 1) M. Shiraiwa, “Multiphase chemistry”, NSF workshop on volatile chemical products, CU Boulder, Colorado (Jan. 2019) (invited)
- 2) M. Shiraiwa, “Organic Aerosol Chemistry and Reactive Oxygen Species”, 4th International workshop on heterogeneous kinetics, Takamatsu, Japan (Sep. 2018) (invited)
- 3) M. Shiraiwa, “Formation of reactive oxygen species by organic aerosols”, RISUD Annual International Symposium 2018, Hong Kong Poly U. (Jun. 2018) (invited)
- 4) M. Shiraiwa, “Organic Particles in the Atmosphere”, Telluride Workshop, Telluride, CO, USA (July

2018) (invited)

5) M. Shiraiwa, “Organic aerosol chemistry”, 101st Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Edmonton (Jun. 2018) (invited)

6) M. Shiraiwa, “Molecular corridors and Particle Phase State in Atmospheric Secondary Organic Aerosols”, 254th American Chemical Society (ACS) National Meeting, Washington DC, USA (Aug. 2017)

7) M. Shiraiwa, “Multiphase chemistry of organic aerosols”, 2017 American Association for Aerosol Research meeting

〔図書〕 なし

〔産業財産権〕 なし

〔その他〕 なし

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：持田陸宏

ローマ字氏名：Michihiro Mochida

所属研究機関名：名古屋大学

部局名：宇宙地球環境研究所

職名：教授

研究者番号（8桁）：10333642