

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K19956

研究課題名(和文) 大気粒子中のニトロ芳香族炭化水素類の発生起源解明と新規環境影響指標への展開

研究課題名(英文) Understanding the origin of nitroaromatic hydrocarbons in atmospheric particles and their application to new indicators of environmental impact

研究代表者

池盛 文数 (Ikemori, Fumikazu)

金沢大学・環日本海域環境研究センター・連携研究員

研究者番号：00773756

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：名古屋で捕集したPM_{2.5}の特別試料(テープろ紙)を用いて、春と夏の光化学オキシダント高濃度イベントにおいて3時間ごとの有機指標成分とニトロ芳香族炭化水素の分析を、GC-MSおよびLC-MS/MSにより行った。データを解析した結果、3,5-ジニトロサリチル酸/5-ニトロサリチル酸比を大気中での変質の進行度を示す指標として用いることができる可能性を示すことができた。粒形別試料を用いたNAHCs分析により、冬季においてニトロカテコール類は90%以上、ニトロサリチル酸は80%以上がPM_{2.5}に濃縮されていることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

観測例が極めて少ないニトロ芳香族炭化水素について、LC-MS/MSによる高感度分析を確立し、高時間分解観測や粒形別分析を行った。高時間分解観測により、ニトロ芳香族の時間変動を明らかにし、有効なトレーサーが少ない人為起源SOAについて、3,5-ジニトロサリチル酸/5-ニトロサリチル酸比を大気中での変質の進行度を示す指標として提案した点は重要な学術的意義を持つ。日本国内のPM_{2.5}濃度は、国内の環境基準値をほぼ達成しているが、WHOが推奨している目標値よりは以前高濃度であるため、削減対象となりうる人為起源SOAに関する本研究の成果は社会的な意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：Organic tracer components and nitroaromatic hydrocarbons in PM_{2.5} collected for 3 hours at event of high photochemical oxidants concentration during spring and summer, were analyzed by GC-MS and LC-MS/MS. The ratio of 3,5-dinitrosalicylic acid and 5-nitrosalicylic acid could potentially be used as a tracer of the progress of aging in the atmosphere. By analyzing NAHCs using size-specific PM samples, our results show that more than 90% of nitrocatechols and 70% of nitrosalicylic acid were concentrated in PM_{2.5} during the winter season.

研究分野：大気環境科学、分析化学、環境化学

キーワード：有機トレーサー 有機エアロゾル SOA PM_{2.5} 高時間分解 粒形別

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大気粒子の光吸収能や有害性に大きく関連する有機物として、単環、2環のニトロ芳香族炭化水素類 (NAHCs) が挙げられる。NAHCs は、ヒドロキシ基やカルボキシル基などの極性基を有することで、基本骨格のベンゼンやナフタレンよりも蒸気圧が大きく低下し大気粒子中に存在する。個別の NAHC の光吸収能や有害性についての詳細は不明な点が多く、注視すべき化学成分である。NAHCs は、自動車排ガス、バイオマス燃焼や石炭燃焼粒子に加え、人為起源の揮発性有機化合物 (AVOC) である芳香族炭化水素類が大気中で酸化・変質され生成する人為起源二次有機エアロゾル (ASOA) から検出されている。これは、大気環境下において NAHCs の発生・生成機構が複数存在する可能性を示唆しているため、大気粒子中の NAHCs 濃度やその主たる発生起源は、汚染実態が大きく異なる地域 (例えば都市と郊外)、二次生成の種類 (例えばオゾン、OH ラジカル、硝酸ラジカルとの反応など)、二次生成の寄与が異なる季節 (例えば夏と冬) などに大きく影響されると推測される。また NAHCs の中には、特定の生成要因・起源を示す成分や、基本骨格が同様であるが官能基の酸化程度やニトロ基の数が異なる成分、つまり同一の前駆体由来であるが酸化や変質程度が異なると考えられる成分が複数存在する。そのため、NAHCs の大気中濃度や成分比は、二次生成の進行度の影響も受けると考えられる。しかし、大気粒子中に存在する NAHCs の報告例は限られており、その実態が不明である。

2. 研究の目的

本研究では、粒径別に捕集した大気粒子や 1 時間捕集した PM_{2.5} 中の NAHCs と発生起源指標物質を測定し、①大気粒子中の NAHCs の発生起源、生成・変質メカニズムを評価すること、②発生起源の影響や二次的な変質進行度を示す新規指標として、NAHCs の成分濃度比の有効性を評価することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 大気粒子試料の捕集

自治体が PM_{2.5} 質量濃度監視に用いる PM_{2.5} 自動測定機 (PM712) もしくは、有機エアロゾル自動計測器 (APC710、紀本電子工業) を用いて、PM_{2.5} を 1 もしくは 3 時間ごとにテプろ紙 (PTFE 製) 上に捕集した。テプろ紙の PM_{2.5} 試料の回収は PM_{2.5} 高濃度出現後か概ね 1 週間毎に回収した。また並行して、ナノサンプラーによる PM_{0.1} を含む粒形別捕集を 24-72 時間で行った。PM_{0.1}、PM_{0.5-1.0}、PM_{1.0-2.5}、PM_{2.5-10}、PM₁₀ より大きい粒子は石英繊維ろ紙もしくはフッ素樹脂バインダーガラス繊維ろ紙上に、PM_{0.1-0.5} は SUS 繊維上に捕集した。なお PM_{0.1-0.5} はスリーノズルタイプにより 3 つのカートリッジに並行捕集した¹⁾。これら大気粒子捕集装置は、名古屋市南部に位置する名古屋環境科学調査センターの屋上に設置し、研究実施開始から継続して観測を行った。回収後の PM_{2.5} 試料は分析まで冷凍保存した。

(2) 有機化学成分分析

PM_{2.5} 試料については PM712 もしくは APC710 で捕集した名古屋市において PM_{2.5} と光化学オキシダントが高濃度となった 2019 年 5 月下旬、光化学オキシダントについて大きな日内変動が見られた 2019 年夏の期間の試料を用いた。ナノサンプラーによる粒径別試料は、2021 年 12 月 18 日から 26 日に捕集した試料を用いた。分析の手順等は既報を参考に以下のように行った²⁾。PM_{2.5} 試料については PM712 もしくは APC710 のテプろ紙 3 時間分、ナノサンプラーによる粒径別試料については各段のろ紙を半分、SUS 繊維は 3 つのうちの 1 つを用いた。各試料に内標準物質を溶かしたイソオクタン溶液を添加し、乾燥後、メタノールとジクロロメタンの混合溶媒 (1:2) を加え、20 分間超音波抽出した。抽出液を一部分取し、窒素吹付で乾固した後、N,O-ビス (トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド (BSTFA) とクロロトリメチルシラン (TMCS) の混合試薬 (BSTFA+1%TMCS, ジーエルサイエンス) とピリジンを加え、70°C で 1 時間半加熱した。加熱終了後、室温に 5 分以上放置し温度を下げた後、イソオクタンを 100 μL 加え希釈し測定試料とし、GC-MS (Agilent) を用いて、2,3-ジヒドロキシ-4-ペンタン酸 (DHOPA) やフタル酸 (PhA) を含む、人為起源二次生成の有機トレーサー成分を測定した。また、残りの抽出液を窒素吹き付けで乾固し、メタノールと水の混合溶液 (1:1) に再溶解させた後、LC-MS/MS (Waters) で NAHCs を測定した。

4. 研究成果

(1) 有機指標成分の分析法の改良

NAHCs について既存の方法²⁾に測定成分の追加し、さらに微量分析法の検討を行った。まず、すでに報告済みの 13 種の NAHCs に加えて、3-メチル-4-ニトロカテコール (3M4NC) と 3-メチル-5-ニトロカテコール (3M5NC) を加えた一斉分析法の検討を行った。構造異性体が多いため、カラムや質量分離の条件を検討した結果、C7H7NO4 (3M4NC、3M5NC、4-メチル-5-ニトロカテコール (4M5NC)、2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジルアルコール (2H5NBAlc)) など構造異

性体を含め 15 種の NAHCs について LC-MS/MS で分離可能な条件を見出した (図 1)。続いて、測定に用いる試料量や最終液の濃縮倍率について検討を行った。測定試料の最終液量を 200 μL から半分の 100 μL に変更しても、妨害物質の影響などの測定上の問題は見られず、検出感度が約 2 倍になった。テープろ紙の 1 時間スポット (約 1 m^3) を用いた場合の大気中濃度で換算すると、検出下限値が 0.072–0.43 ng/m^3 であり、3 時間分では 0.024–0.14 ng/m^3 であった。この結果、名古屋で検出された大気中の NAHCs 濃度から考えると、3 時間分の $\text{PM}_{2.5}$ スポットを用いることで、低濃度時を除けばニトロサリチル酸類やニトロカテコール類の経時変化を追従できる観測が可能であり、また高濃度試料では、高濃度要因となる発生源指標成分の 1 時間値測定が十分可能であった。以上のように、NAHCs の LC-MS/MS の分析条件について最適化を行い、テープろ紙を用いた時別観測に耐える分析条件を確立した。

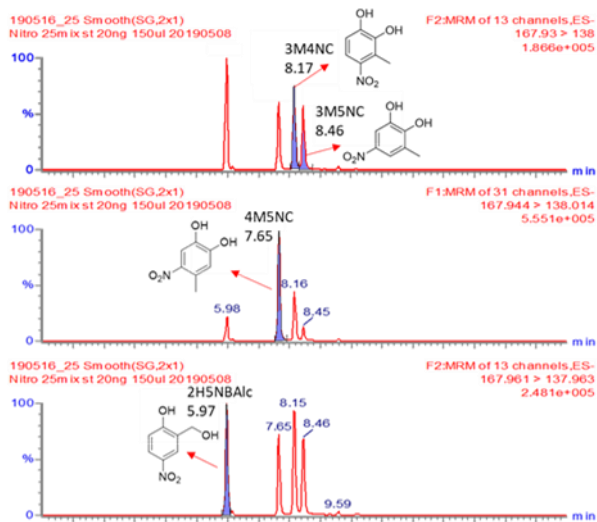


図 1 異性体分離状況(スタンダード)

(2) テープろ紙中の有機指標成分分析と NAHCs の挙動把握

(2)-1 2019 年 5 月下旬の事例

図 2 に $\text{PM}_{2.5}$ 、OC、OBC、NAHCs と ASOA トレーサー成分の時間変動を示す。 $\text{PM}_{2.5}$ と OC の時間変動は、観測期間においてよく一致しており、5 月 26 日、27 日の日中に濃度ピークを示した (図 2a)。2-メチル-4-ニトロフェノール (2M4NP)、3-ニトロサリチル酸 (3NSA)、5-ニトロサリチル酸 (5NSA) および 3,5-ジニトロサリチル酸 (35DNSA) は、 $\text{PM}_{2.5}$ や OC の時間変動と同じく日中に濃度ピークが見られた (図 2b-c)。既存の ASOA トレーサー (DHOPA、PHA、4-フタル酸 (4PHA)) も同様の時間変動を示した (図 2d)。一方、2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジルアルコール (2H5NBAlc) は夜間に濃度上昇する傾向が見られた (図 2b)。これは名古屋でのこれまでの大気観測結果²⁾と一致しており、またチャンバー試験でのクレゾールの暗反応の結果³⁾も、夜間の 2H5NBAlc の生成を支持している。2H5NBAlc はその蒸気圧からガスにも分配していると考えられ、さらに酸化され 5NSA 生成に寄与していると考えられる。これらの結果から、日中の ASOA の増加に、夜間の 2H5NBAlc 生成が影響を与えている可能性が示唆された。

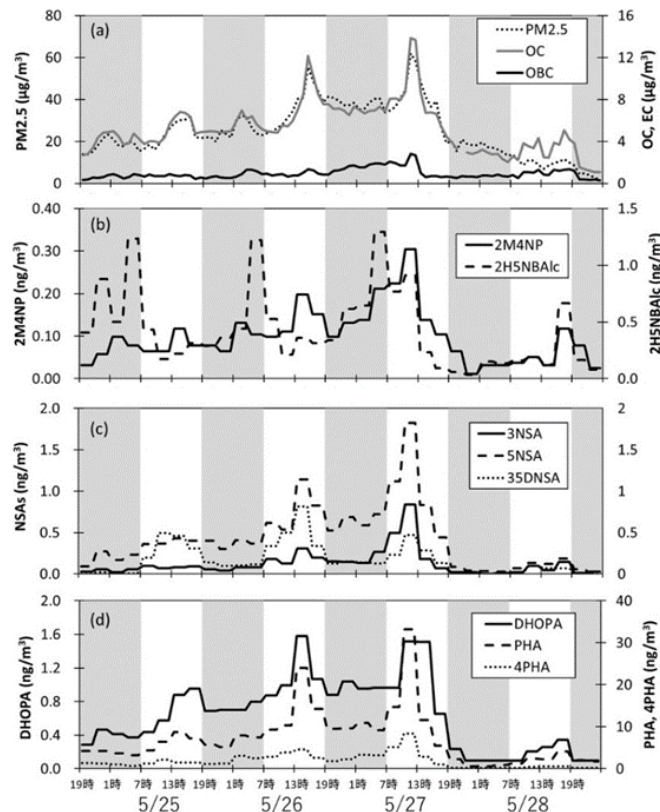


図 2 $\text{PM}_{2.5}$ 、OC、OBC (a)、ニトロ芳香族炭化水素 (b)-(c) と既存 ASOA トレーサー成分 (d) の時間変動

(2)-2 2019 年夏季の事例

$\text{PM}_{2.5}$ と炭素成分、ガス状成分、気象状況の時間変動を図 3 に示す。観測期間の $\text{PM}_{2.5}$ はおおむね 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えており、一時間値の最高値は 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった (図 3a)。有機炭素 (OC) については、日中に高濃度となる日内変動を示す日が多かった。また光化学オキシダントも日中に高濃度を示した (図 3b)。気象条件について、夜間には南風になることが多く、日中の風向は日によって異なっていた。また観測期間中に降雨は観測されず、気温や日射量は日中に大きかった (図 3c)。これらの観測結果から、日中には二次生成が活性化される条件がそろっており、OC の日中における高濃度化の一因であると考えられた。

続いて、NAHCsについて、ニトロフェノール類、ニトロサリチル酸類、有機トレーサー成分としてDHOPA、PhA、レボグルコサンの時間変動を図4に示す。2-メチル-4-ニトロフェノールは日中に濃度増加が見られたが、特に夜間は低濃度で検出下限値以下であった(図4a)。2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジルアルコールは8月2日、3日において日中に濃度上昇していた。2019年5月の光化学オキシダント高濃度事例では、夜間に濃度上昇が見られたが、本観測ではそのような傾向が見られなかった。これらの成分は蒸気圧が比較的高いため、ガス中に分配している可能性が高い。そのため、特に気温の高い夏においてこれらの実態を把握するためには、ガス中濃度を行う必要がある。ニトロサリチル酸類は同期して日中に高濃度化する傾向が見られたが、特に35DNSAの濃度が高かった(図4b)。興味深いことに、35DNSAは9時から15時に濃度が急増する明瞭な日内変動を示したのに対して、5-ニトロサリチル酸は、DHOPAやフタル酸などのASOAトレーサーと時間変動が似ており(図4c)、濃度減少する時間が3,5-ジニトロサリチル酸よりもやや遅れる傾向が見られた。

(2)-3 35DNSA/5NSA比

3,5-ジニトロサリチル酸の生成経路の一つとして、ニトロサリチル酸のジニトロ化が考えられる。2019年5月下旬と夏季の日中(9:00-15:00)の35DNSA/5NSA比平均値は、それぞれ 4.2 ± 1.7 、 0.75 ± 0.34 と、各々の期間の朝夕(6:00-9:00と15:00-18:00、それぞれ 2.5 ± 1.5 、 0.41 ± 0.20)、夜間(18:00-翌日9:00、それぞれ 0.73 ± 0.27 、 0.21 ± 0.10)に大きい傾向が見られた。この結果より、3,5-ジニトロサリチル酸へと変質がより進んでいると考えられるが、これは既存のチャンバー試験により示されている、エイジングされると35DNSA生成量が増加する結果⁴⁾と整合的であった。これらの結果から、35DNSA/5NSA比は大気中の変質程度を示す指標として有効であることが示唆された。

(3) NAHCsの粒子径別濃度

PM_{0.1}、PM_{0.5-1.0}、PM_{0.1-0.5}、PM_{1.0-2.5}、PM_{2.5-10}、PM₁₀より大きい粒子についてNAHCsを分析したところ、ニトロカテコール類は90%以上、ニトロサリチル酸類は80%以上がPM_{2.5}以下の粒子径から検出された。また、全粒子中に占めるPM_{0.1}中のNAHCsは、ニトロカテコール類が15%程度、ニトロサリチル酸類は15-20%程度であった。

参考文献

- 1) Kumsanlas, N. et al., A cascade air sampler with multi-nozzle inertial filters for PM_{0.1}, Aerosol and Air Quality Research, 19, 1666-1677 (2019).
- 2) Ikemori, F. et al., Characterization and possible sources of nitrated mono- and di-aromatic hydrocarbons containing hydroxyl and/or carboxyl functional groups in ambient particles in Nagoya, Japan, Atmos.

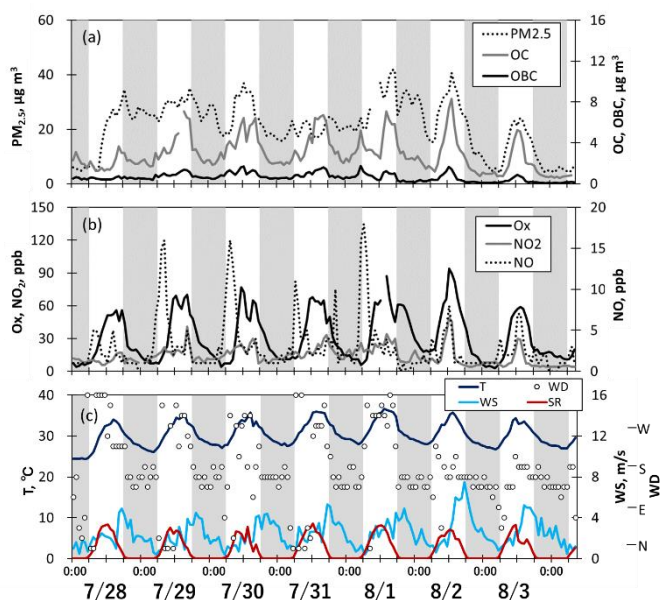


図3 PM_{2.5}、OC、OBC (a)、オゾン、NO₂、NO (b)、
気温(T)、風速(WS)、風向(WD)の時間変動

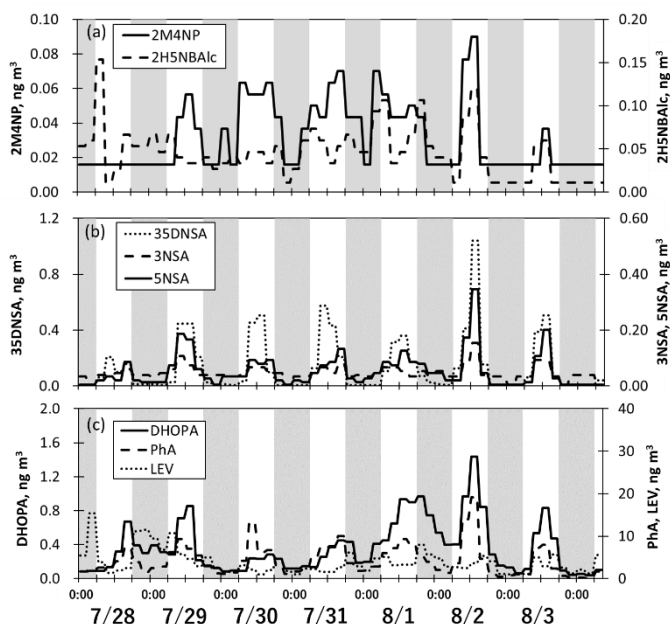


図4 ニトロフェノール類 (a)、ニトロサリチル類 (b)、
有機トレーサー類の時間変動

Environ., 211, 91–102 (2019).

3) Ramasamy, S. et al., Investigation of dark condition nitrate radical- and ozone-initiated aging of toluene secondary organic aerosol: Importance of nitrate radical reactions with phenolic products, Atmos. Environ., 219, 117049 (2019).

4) Sato, K. et al., Formation of secondary organic aerosol tracers from anthropogenic and biogenic volatile organic compounds under varied NO_x and oxidant conditions, Atmos. Environ. X, 14, 100169 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 池盛文数
2. 発表標題 化学成分に着目したPM2.5の発生源解析
3. 学会等名 第34回環境工学連合講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池盛文数, 中山智喜, 佐藤圭, 齊藤伸治, 長谷川瞳, 菅田誠治
2. 発表標題 名古屋市における夏季の有機トレーサー成分の時間変動
3. 学会等名 第39回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池盛文数, 大河内博, 畑光彦, 古内正美
2. 発表標題 GC-MS/MSを用いた粒子径別捕集試料中のタイヤ含有有機物分析
3. 学会等名 第63回大気環境学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池盛文数, 中山智喜, 佐藤圭, 森野悠
2. 発表標題 ニトロ芳香族炭化水素類の野外観測と新規人為起源SOAトレーサーへの展開
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2023年大会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 池盛文数、中山智喜、長谷川瞳、山神真紀子、久恒邦裕
2. 発表標題 名古屋市におけるニトロ芳香族炭化水素類の発生源解析
3. 学会等名 第38回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2021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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関