

黄砂粒子表面における多環芳香族炭化水素の特異的ニトロ化

○福島 杏希¹⁾, 亀田 貴之¹⁾, 唐 寧²⁾, 鳥羽 陽¹⁾, 早川 和一¹⁾

¹⁾ 金沢大院・薬, ²⁾ 兵庫医科大

【はじめに】

近年中国では、急速な産業発展を支えるエネルギー消費の増加に起因する、大気中の硫黄酸化物、窒素酸化物などの大気汚染物質の増加が問題となっている。また、多環芳香族炭化水素 (PAH) やそのニトロ誘導体 (NPAH) も大気中に高濃度で存在しており、それらは日本海を越えて日本にまで輸送されることが確認されている。強変異原性物質である NPAH は PAH と同様有機物の燃焼時に発生 (一次生成) するほか、大気中に共存する NO₂ が PAH と反応することにより二次生成することが知られている。一方、同じく中国大陸を発生源とする黄砂も日本へ長距離輸送されており、健康被害との関連が注目されている。黄砂表面の特異性から、中国において高濃度に発生する PAH は、上述したようなガス状汚染物質とその表面上で容易に反応し、有害な PAH 誘導体を生成して、越境輸送される可能性がある。そこで本研究では、長距離輸送中の黄砂表面における NPAH の二次生成について、黄砂通過点での実大気観測および土壌粒子表面不均一反応系における PAH のニトロ化実験により検証した。

【方法】

1. 実大気粒子中 PAH, NPAH 濃度の測定

2011 年に中国北京市にて、アンダーセンハイボリウムエアサンプラーで粒径別に捕集した実大気粒子中の NPAH 濃度を、化学発光検出 HPLC により測定した。また、関連する PAH 類濃度を蛍光検出 HPLC を用いて測定した。大気粒子 (PM) 濃度は大気汚染指数 (API; <http://www.bjee.org.cn/api/>) を参照した。

2. 粒子表面を反応場とした NPAH の生成実験

中国の砂漠地帯で捕集した土壌粒子および種々の参照粒子に Pyrene (Py) を担持させ、対象ガスを曝露した。反応生成物を GC/MS で定量し、それぞれの粒子表面上において生成した 1-nitropyrene (1-NP) について生成速度や生成収率を比較した。

【結果と考察】

1. 実大気粒子中 PAH, NPAH 濃度の測定

観測結果と飛来黄砂量との関連を検討した結果、前年度の結果¹⁾と同様に大規模な黄砂飛来時 (5月1日, 5月12日) に、観測地点で NPAH 濃度が著しく増加していることがわかった。ここで、NPAH の直接排出の影響を打ち消すため、安定な一次生成 PAH である Benzo[*k*]fluoranthene (BkF) との比を追跡することで、1-NP の二次生成を評価した。黄砂は自然起源の粒子であり、粗大側に粒径分布ピークがある。Fig.1 に、北京に黄砂が飛来した5月1日および5月12日を含む期間における [1-NP]/[BkF] 比と、粒子濃度を示す。>7.0 μm の粒径範囲において、黄砂飛来期間の濃度比が著しく増加した。この傾向は前年度¹⁾においても観測されており、実大気中の黄砂表面で 1-NP が二次生成していることを示唆している。

2. 粒子表面を反応場とした NPAH の生成実験

土壌粒子上では Py のニトロ化反応が著しく進行し、1-NP に加え強変異原性を有する dinitropyrene も生成することが判明した。また、反応実験に用いた参照粒子および曝露するガスの種類によって、粒子表面上でのニトロ化の速さや生成物の収率が大きく異なることが判明した。

【謝辞】本研究は、環境省環境研究総合推進費 (RF-0005) および科研費 (21200031) の支援により実施された。

1) 亀田ら, 越境輸送中の黄砂粒子表面におけるニトロ化多環芳香族炭化水素の二次生成, 第 52 回大気環境学会年会講演要旨集, p313, 2011.

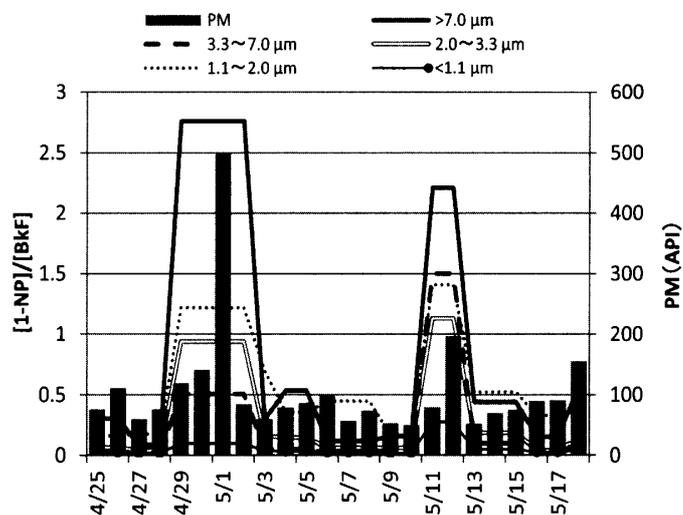


Fig. 1 Daily variations in concentration of Yellow sand and concentration ratio of 1-NP to BkF in ambient airborne particles at Beijing.