

鉱物エアロゾル上における phenanthrene とオゾンとの不均一反応による 9,10-phenanthrenequinone の二次生成

○亀田 貴之¹⁾, Dule¹⁾, Yatong Gao¹⁾, 東野 達¹⁾

¹⁾ 京都大学大学院・エネルギー科学研究科

【はじめに】

多環芳香族炭化水素 (PAH) やそのニトロ誘導体 (NPAH), 酸化誘導体 (OPAH) は大気浮遊粒子やディーゼル排気粒子中に検出される物質として知られている. OPAH の一種である PAH キノン, その活性酸素種 (ROS) 生成能により生体内で酸化ストレスを誘導し, 喘息などアレルギー症状の増悪作用を示すことが報告されている. 大気中に存在する PAH キノンは有機物の燃焼により発生源から直接排出 (一次生成) されるほか, PAH 類が大気内で酸化されることによっても生成する (二次生成). 一方, 中国大陸を発生源とする黄砂もまたアレルギー症状発症等との関連が疑われているが, その原因主体は明らかでない. 黄砂はその表面に都市部で発生した大気汚染物質を吸着し, それらを運搬する可能性が指摘されているだけでなく, 表面において汚染物質が変質し, より有害性の高い化合物が生成する可能性がある. 例えば我々は, NPAH の二次生成反応が黄砂表面上において著しく速く進行することを見出した. 以上のような背景から, 黄砂表面で PAH キノンが二次生成するとすれば, それらは黄砂が示すアレルギー症状増悪作用等の一因となっている可能性があるが, 黄砂のような鉱物エアロゾル表面における PAH キノンの生成について詳細に検討した研究例はない. そこで本研究では, PAH キノンとして ROS 活性が高い 9,10-phenanthrenequinone (PQ) をとりあげ, 大気観測・室内実験の両面から, 鉱物エアロゾル上における PQ 二次生成の可能性について検証を行った.

【方法】

大気中 PAH 濃度が高く, 砂嵐が高い頻度で発生する中国内モンゴル・フフホト市において, 2015 年 11 月 6 日~11 月 30 日の期間, 24 時間毎に実大気粒子 (TSP) をローボリュームエアサンプラー (流速: 5 L/min) でフッ素樹脂処理ガラス繊維フィルター (T60A20, Pall) 上に捕集した. TSP 中の PAH および PQ はジクロロメタン (DCM) により抽出し, 蛍光検出 HPLC により定量した. また, PAH として PQ の親化合物である Phenanthrene (Phe) を選び, 黄砂を模した種々の鉱物粒子表面においてオゾンとの反応による PQ の二次生成を検証した. 反応系はオゾン発生器 (ED-OG-L7, エコデザイン(株)), パイレックス製リアクター, オゾン計 (Model1200, Dylec) などにより構成した. Phe 担持粒子 (~1 nmol/mg) を配したリアクターに暗所にて 3 ppmv のオゾンを流通させ, 反応後に残存する Phe および生成物を DCM で抽出・濃縮し, GC/MS にて定量した.

【結果と考察】

観測期間中の 11 月 27 日~30 日に砂嵐の発生が確認された. 砂嵐非発生時 (6 日~26 日) の PQ 濃度の平均値は 0.9 pmol/m³ であったが, 発生時の平均値は 6.5 pmol/m³ と 7 倍以上の上昇が観測された. PQ の発生過程は, PAH と同様の一次生成 (燃焼由来) と, 親の Phe などが大気内で酸化されることによる二次生成とに大別される. ここで, 一次生成の影響を打ち消すため, PAH の 1 種である Benzo[k]fluoranthene (BkF) との濃度比を取り追跡することで PQ の二次生成を評価した. PQ と BkF の濃度比が砂嵐発生時に上昇すれば, 鉱物粒子上における PQ の二次生成が起こっていた可能性が高いと考えられる. 砂嵐発生時の平均[PQ]/[BkF]比は 0.1 であり, 非発生時における濃度比の平均値 (0.04) より有意に高かった. この結果は, PQ が実大気中の鉱物表面において二次生成していたことを示唆している.

観測の結果を受け, 黄砂粒子表面における PQ 二次生成促進の要因を明らかにするため, ダストのモデル粒子 (Arizona test dust; ATD) 上においてオゾンによる Phe の酸化反応実験を行った. ATD 上における生成物 (PQ を含む) の収率や生成比を, ダストの主要構成成分である種々の鉱物粒子上における反応の結果と比較した. ATD 上においては 1 時間の反応で Phe の 90%以上が反応し, 最大約 7%の収率で PQ の生成が確認できた. それに対して, シリカ粒子上においては反応の進行が緩慢で, PQ の最大収率はわずか 1%程度であった. Phe の開環酸化物である 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde はいずれの天然鉱物担体上でも, 生成物中で最も多く生成した. 種々の鉱物粒子担体上における反応 6 時間後の生成物の分布を比較したところ, モンモリロナイト (Mont), カオリナイトなど粘土鉱物上の反応において PQ の生成分布が大きくなる傾向が見てとれた. とりわけ表面を酸処理した Mont 上の反応では生成物の 92%が PQ であり, その収率も 64%と他の担体上の反応に比べて著しく高かった. 一方, シリカ, 長石類, 酸化鉄などの粒子上では, PQ 分布が 6%以下と, 粘土鉱物上の場合と比較して小さい傾向を示した. この結果より, 黄砂に含まれる粘土鉱物, とりわけ粘土鉱物表面が示す固体酸としての性質が, Phe とオゾンの反応によって生成する PQ の分布に大きく影響するものと推察された. なお, 対照としたグラファイト粒子 (すすの代替)の上ではオゾンと Phe との反応は非常に緩慢であり, PQ も生成しなかったことから, 燃焼排気粒子上における Phe-オゾン反応による PQ の大気内二次生成は起こり難く, この反応は黄砂など土壌性ダスト上で特異的に進行するものと考えられた.