

A-04 大気環境中の化学反応によって生成する有害化学物質

Toxic chemicals produced from atmospheric reactions

亀田 貴之*

Takayuki Kameda

ABSTRACT:

Atmospheric nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) have been shown to have toxic effects. They are formed not only from fossil fuel combustion but also through nitration reactions of their parent polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere. However, little is known about heterogeneous nitration of PAHs by gaseous NO_2 on natural mineral particulates, such as desert dust aerosols. Mineral dust aerosols are known to adversely affect our health. Toxic chemicals associated with the dust are considered possible health factors. Here, we show that chemical reactions on mineral dust produce considerable amounts of NPAHs, a major class of toxic chemicals.

Keywords: PAHs, nitro-PAHs, secondary formation, atmospheric reactions, mineral dust aerosols

1. はじめに

近年中国においては、多環芳香族炭化水素 (PAH) など燃焼起源有機化合物の大気中濃度が日本の数十～数百倍に達すること、これら PAH が SO_2 等と同様に日本海を越えて日本に長距離輸送されていることが明らかとなっている。一方、同じく中国を発生源とする黄砂も同様に日本へ越境輸送される。黄砂が人間の生活に及ぼす影響は、視程悪化に伴う交通機関の運行障害、農作物の生育不良等のほか、呼吸器・循環器系疾患やアレルギー性疾患に対する増悪作用など、健康への被害が発生することも報告されているが、その原因物質は明らかになっていない。黄砂は SO_2 , NO_2 などの酸性ガスを容易に吸着するだけでなく、鉱物としての特異な表面性状を有するため、高活性の反応場となることが報告されている。従って、中国で大量に発生した PAH が高濃度の窒素酸化物やオゾン等とともに日本へ飛来するとすれば、黄砂表面におけるこれらの反応により、より変異・がん原性の高いニトロ化多環芳香族炭化水素 (NPAH) や呼吸器・循環器系疾患やアレルギー性疾患をもたらす PAH キノン体などの含酸素 PAH を生成している恐れがある。しかしながら、黄砂表面を反応場とした有害有機化合物の二次生成を実証した研究例は皆無に等しく、また黄砂による種々の健康被害がこれら二次生成有機物によってもたらされている可能性を明確に指摘した例はない。

本研究は、黄砂表面における PAH ニトロ誘導体の二次生成反応について模擬大気実験系を用いた実験を行い、その機構を明らかにするとともに、大気観測ならびにバイオアッセイによって、実大気中における黄砂粒子上有害 NPAH の二次生成、および二次生成物による生体影響に関する知見を得ることを目的とした。

2. 方法

(1) 実大気中黄砂粒子の捕集・分析による黄砂表面 NPAH 二次生成の検証

黄砂は自然起源の粗大粒子で、日本に飛来するものは $3-4\ \mu\text{m}$ に、北京ではより粗大側に粒径分布のピークがあると言われている。そこで、大規模な黄砂が観測された 2010 年 3 月に石川県輪島市および中国北京市において、アンダーセンハイボリュームエアーサンプラーを用いて大気粒子の分級捕集 (5 段分級; $<1.1\ \mu\text{m}$, $1.1\sim 2.0\ \mu\text{m}$, $2.0\sim 3.3\ \mu\text{m}$, $3.3\sim 7.0\ \mu\text{m}$, $>7.0\ \mu\text{m}$) を行い、黄砂のより多く含まれる粗大粒子フラクションを中心に NPAH の分析・解析を行った。捕集した粒子サンプルは溶媒抽出の後、HPLC による分析に供した。

(2) 黄砂表面における NPAH の生成反応実験 (模擬大気系反応実験)

黄砂粒子表面における PAH のニトロ化を検証するために、代表的な PAH である Pyrene (Py, Fig.1) と NO_2 との反応実験を行った。黄砂 (中国砂漠土壌; CDD)

*京都大学大学院エネルギー科学研究科, Graduate School of Energy Science, Kyoto University
准教授, Associate Professor, 博士 (工学), Doctor of Engineering
(公社) 日本分析化学会, The Japan Society for Analytical Chemistry

粒子は中国・敦煌市の砂漠地帯で採取し、篩により粒径を $38\ \mu\text{m}$ 以下に揃えた後、滅菌処理を施して実験に供した。参照粒子として、グラファイト粒子（すすのモデル粒子）に加え、黄砂の主成分と推定されるシリカ（石英）粒子や粘土鉱物などの標準粒子を用いた。また代表的な土壌標準粒子として、アリゾナテストダスト（ATD, Powder Technology Inc. 製）も用いた。Py を粒子表面に $1\ \text{nmol/mg}$ ・粒子となるよう塗布し、模擬大気チャンバー内・暗所にて NO_2 との反応を行った。 NO_2 ($3\ \text{ppmv}$, 空気バランス) はパーミエーター（ガステック, PERMEATER PD-1B-2）を用いて発生させ、粒子上の Py へ 0～15 時間連続的に曝露させた。残存する Py および生成した 1-nitropyrene (1-NP, Fig.1), dinitropyrenes (DNPs) は、内標準物質として Py 及び 1-NP の重水素化体を添加した後ジクロロメタン中で超音波抽出し、窒素ガス気流下で濃縮後、GC/MS による定量に供した。

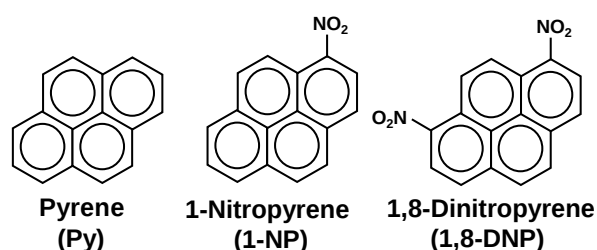


Fig. 1 Chemical structures of pyrene and nitropyrenes

(3) 実大気粒子のバイオアッセイ

Salmonella typhimurium MN2009 による Umu 試験を, NPAH の二次生成が顕著であった粗大粒子抽出物に対して行った。実大気粒子の捕集および抽出等の前処理は, (1)に示した方法に準じた。また, 陽性対照物質として, 代謝活性化しない場合には 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl)acrylamide (AF-2), 代謝活性化する場合には 2-aminoanthracene (2-AA) を用いた。

3. 結果と考察

(1) 実大気中黄砂粒子の捕集・分析による黄砂表面 NPAH 二次生成の検証

観測結果と飛来黄砂濃度との関連を検討した結果, 大規模な黄砂飛来時に両観測地点で Py のニトロ化体である 1-NP および 1,8-dinitropyrene (1,8-DNP, Fig.1) 濃度が著しく増加していることがわかった。ここで, これらニトロピレン類の燃焼発生源からの直接排出の

影響を打ち消すため, 一次生成 PAH であり化学的に安定で気相への分配がほとんどない benzo[k]fluoranthene (BkF) との比を追跡することで, ニトロピレン類の二次生成を評価した。

北京および輪島における飛来黄砂濃度と大気粒子中 [1-NP]/[BkF] 比の日変化を, Fig. 2 および Fig. 3 にそれぞれ示す。ここで黄砂濃度とは, 環境省ライダー黄砂観測データ提供ページより得た観測値 (1 時間値) の 24 時間分を平均して求めた値を指す。

北京では, 黄砂が観測された期間に粒径 $>7.0\ \mu\text{m}$ の粒子中で [1-NP]/[BkF] 比が上昇する傾向が認められ, とくに 3 月 20 日の大規模黄砂飛来時を含む期間 (3 月 19 – 22 日) には, 観測期間全体の平均値 (0.50) の約 8 倍 (4.1) と, 著しい比の増加が観測された。また同様に, 黄砂観測期間には粒径 $>7.0\ \mu\text{m}$ の粒子中で [1,8-DNP]/[BkF] 比の上昇傾向も認められ, 3 月 19 – 22 日の期間にはこの比が観測期間平均値 (0.0014) の約 5 倍 (0.0064) に増加していた。これらの結果は, 実大気中の黄砂表面において, 1-NP, 1,8-DNP が二次生成していたことを示唆している。

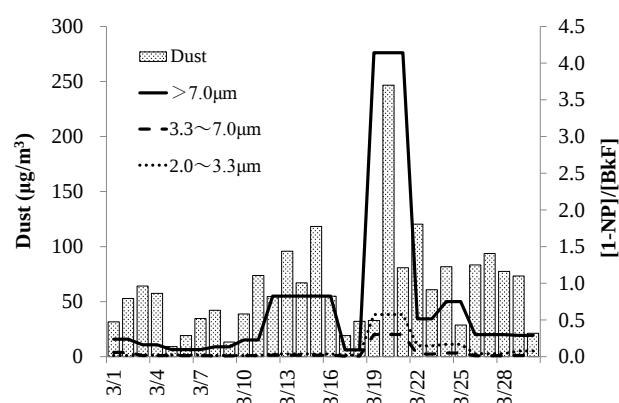


Fig.2 Daily variations in concentration of Asian dust and [1-NP]/[BkF] ratio in Beijing.

輪島では, 黄砂が観測された 3 月 21 日を含む期間 (3 月 15 – 22 日) に, 粒径 $>7.0\ \mu\text{m}$ の粒子中における [1-NP]/[BkF] 比は 0.044 となり, 観測期間平均値 (0.016) の約 3 倍の値を示した。一方, 粒径 $2.0 - 3.3\ \mu\text{m}$ および $3.3 - 7.0\ \mu\text{m}$ のフラクションにおける [1-NP]/[BkF] 比は, 観測期間平均値 (0.012 および 0.015) のそれぞれ約 5 倍 (0.058) および 7 倍 (0.11) へと大きく増加しており, 比の増加が最も顕著に認められたフラクションが, 北京の場合と比較してやや微小粒子側にシフトしていることがわかる。この結果は, 日本に飛来する

黄砂の粒径分布のピークが北京で観測される値よりも小さく、3–4 μm であることと符合する。

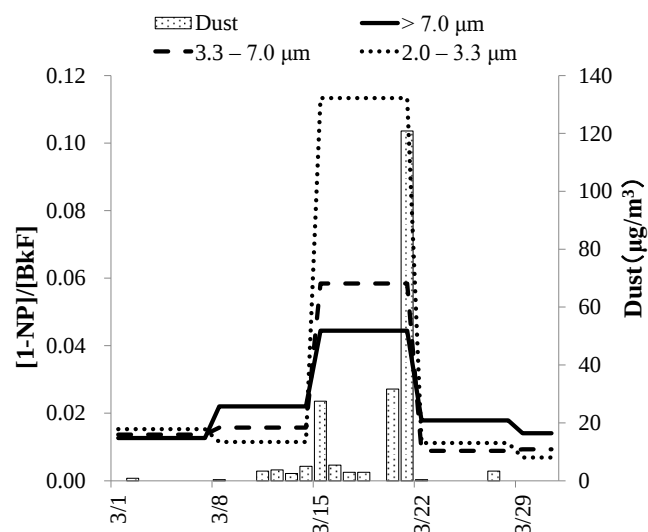


Fig.3 Daily variations in concentration of Asian dust and [1-NP]/[BkF] ratio in Wajima.

[1,8-DNP]/[BkF]比についても同様に、3月15–22日の期間に、2.0–3.3 μm および 3.3–7.0 μm のフラクションにおいて、観測期間平均値 (0.0011 および 0.00077) のそれぞれ約3倍 (0.0034) および約8倍 (0.0062) と、顕著な増加が観測された。これらの結果は、輪島に飛来する黄砂の表面でも、1-NP および 1,8-DNP が二次生成していた可能性を示している。

(2) 黄砂表面における NPAH の生成反応実験 (模擬大気系反応実験)

Fig. 4a, b に、シリカおよび黄砂粒子上での Py と NO_2 との反応に伴う、Py の減衰とニトロピレンの生成量の経時変化をそれぞれ示す。黄砂粒子上では反応の進行は著しく、強変異原性を有する DNP も生成することが判明した。同様の検証を種々の参照粒子上で行った結果、黄砂粒子同様 Py から 1-NP および DNP をすみやかに生成するものと、反応の進行が緩慢なものに大別された。

Fig. 5 に、実験に用いた粒子上における Py と NO_2 との反応による、1-NP の生成速度を比較した。モンモリロナイト、カオリンなどの粘土鉱物粒子上の反応で、黄砂粒子上と同様の速い生成速度が得られた。このことから、黄砂上における PAH ニトロ化の促進には、黄砂に含まれる粘土鉱物が寄与している可能性が高いと考えられる。

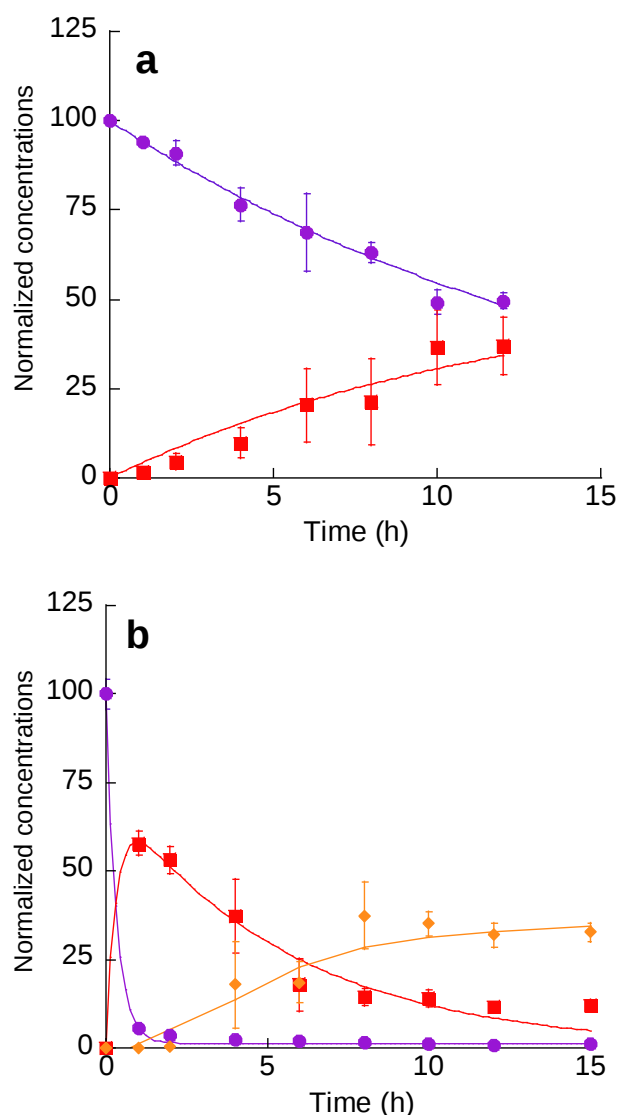


Fig. 4 Concentrations of Py and nitropyrenes (1-NP and DNPs) on quartz (a) and CDD (b) after exposure to 3 ppmv NO_2 for the indicated times: circles, Py; squares, 1-NP; diamonds, DNPs.

粘土鉱物に特徴的な性質として、その表面が酸性を示すことがあげられる。そこで、反応実験に用いた粒子表面の酸性質をピリジン吸着-FT-IR 法にて評価しニトロ化反応速度との関連を検証したところ、表面酸点、とりわけルイス (L) 酸点が豊富な粘土鉱物粒子上におけるニトロ化が際立って速く進行することがわかった。この結果より、黄砂に含まれる粘土鉱物粒子上の L 酸点が、Py のニトロ化促進に強く影響しているものと考えられる。粒子表面の L 酸点に吸着した PAH は電子を L 酸点に供給するため、自身は活性な PAH ラジカルカチオンとなる。共存する NO_2 が PAH ラジカルカチオンと反応し、 σ 錯体を経由してニトロ化 PAH を与える反

応機構によりニトロ化が進行したものと推定される (Fig. 6)。

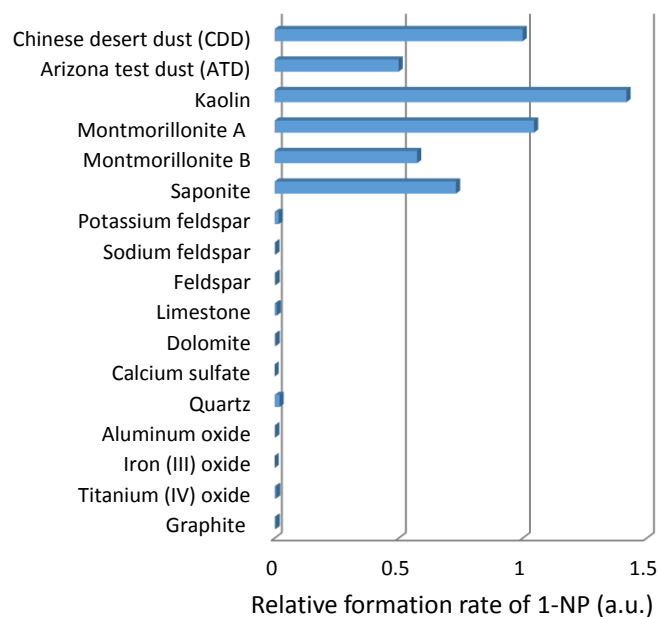


Fig. 5 Relative formation rate of 1-NP on the substrates examined in this study.

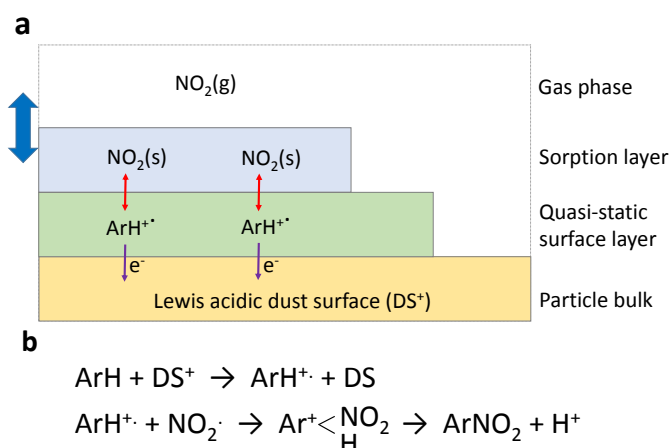


Fig. 6 Proposed mechanisms for the nitration of aromatic compounds (ArH) on the acidic surface of mineral dust. (a) Schematic illustration of the heterogeneous nitration. (b) Chemical reaction scheme of the nitroaromatic compound (ArNO₂) formation on Lewis acid sites of the dust surface (DS⁺).

(3) 実大気粒子のバイオアッセイ

北京における粗大粒子 (>7.0 μm) の間接変異原性 (2-AA 濃度換算値) は冬に高く (88 ± 28 pg/m³), 一方春 (20 ± 26 pg/m³) と夏 (18 ± 11 pg/m³) では顕著な差は認められなかった。代謝活性化を必要とする間接変異原物質の代表的なものとして無置換 PAH が挙げられる。中国都市部では、石炭暖房の影響により冬季の PAH 濃度が非常に高くなることが知られており、冬

における北京大気の間接変異原性には、これら石炭燃焼由来の PAH が寄与していることが疑われる。

一方、北京における粗大粒子の直接変異原性 (AF-2 濃度換算値) には冬 (103 ± 17 pg/m³) > 春 (80 ± 38 pg/m³) > 夏 (29 ± 16 pg/m³) と明確な大小関係が認められ、とりわけ大規模な黄砂の飛来が確認された 2010 年 3 月 19 日～22 日の試料は、全観測期間中で最も高い活性値 (137 pg/m³) を示した。輪島においても同様に、大規模黄砂飛来時を含む期間 (2010 年 3 月 15 日～22 日) に捕集した粗大粒子 (2.0～7.0 μm) の直接変異原性 (7.7 pg/m³) が、他の観測期間 (夏: 1.7 ± 1.5 pg/m³, 冬: 2.4 ± 2.2 pg/m³) と比べ著しく高かった。本研究課題で黄砂表面での二次生成を検証した 1-NP および DNP の実大気粒子変異原性に対する寄与は、5～20%程度であることが報告されている。したがって、黄砂飛来時の高い大気変異原活性は、これらニトロピレン類の二次生成による寄与だけでは説明ができない。本研究で得られた結果は、ニトロピレン類だけでなく、大気の間接変異原性への寄与が大きい多種のニトロ化合物が黄砂上で二次生成し、我々の健康を脅かしている可能性を指摘するものである。

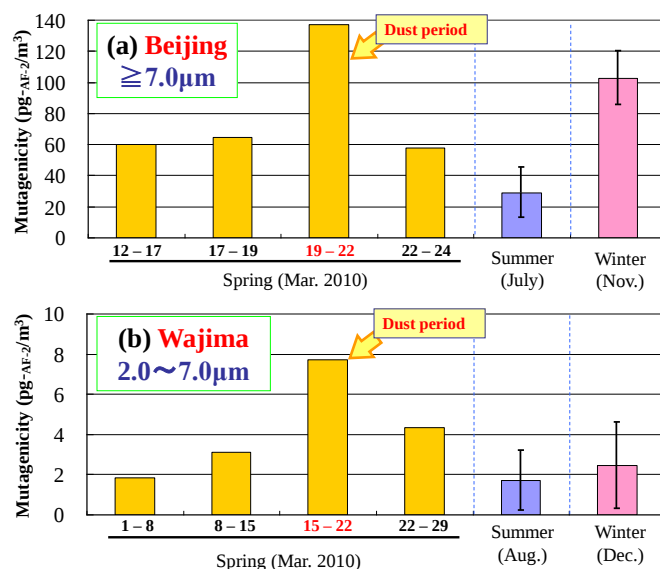


Fig. 7 Direct mutagenicity (AF-2 equivalent) of soluble organic fractions of ambient airborne particles collected in Beijing (a) and Wajima (b).

参考文献

Kameda, T. et al., Mineral dust aerosols promote the formation of toxic nitropolycyclic aromatic compounds, *Sci. Rep.*, **6**, 24427 (2016).