

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24590769

研究課題名(和文) アジアンダストの大気中二次生成有機有害化学物質への触媒作用に関する研究

研究課題名(英文) Study on catalysis of Asian dust to the secondary toxic chemicals in the atmosphere

研究代表者

唐寧(Tang, Ning)

金沢大学・薬学系・助教

研究者番号：90372490

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：中国の異なる砂漠地域でバックグラウンドアジアンダスト(黄砂)を計4検体採集した。黄土高原の黄砂の比表面積と全細孔容積はいずれも他の3地域(タクラマカン, トングリ, ホルチン)の黄砂より大きかったが, 平均細孔径に大きな違いがなかった。9種の水溶性イオンと15種の元素を分析したところ, 4地域の黄砂に組成的な違いが認められた。構築した曝露チャンバーと多環芳香族炭化水素(PAH)酸化体分析計を用いて評価した結果, 光及び反応性ガス(NO₂/SO₂/O₃)の有無に因らず, どの地域の黄砂でもPAHを吸着し, さらにPAHをより毒性の強いニトロ体, キノン体への変質を促進する触媒的な作用を有することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Total four background Asian dust (Kosa) were collected at different desert regions of China. The specific surface area and the total pore volume of the Kosa collected at Huangtu plateau were larger than those at other regions (Taklimakan, Tengger and Horqin). But no significant difference in the average pore size was found among the four Kosas. The compositional differences of analyzed nine water-soluble ions and fifteen elements were observed among the four Kosas. We found that 2 - 4 rings polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) can be adsorbed by the every Kosa in the conditions of presence or absence of light and reactive gases (NO₂/SO₂/O₃) by using our exposure chamber. We also found that Kosa has catalysis to promote the degeneration reaction of PAHs to their nitro- and/or quinone-derivatives having strong toxicity.

研究分野：医歯薬学

キーワード：アジアンダスト 多環芳香族炭化水素 大気汚染 大気内反応 発がん性 変異原性 長距離輸送 有害化学物質

1. 研究開始当初の背景

日本に飛来するアジアダストはユーラシア大陸の中心部にある、タクラマカン砂漠に代表される中国西北乾燥地域が発生源として知られているが、中北部の黄土高原と東北部のホルチン砂地に由来するものもある。気象庁の情報によれば、日本に飛来するアジアダストの経年変動が大きく、長期的な傾向は明瞭ではないが、アジアダスト観測のべ日数(国内で観測した地点数の合計)は2000年以降が300日を超えることが多くなっている。観測日数を月別に見ると、3月から5月に集中しているが、10月から6月までの夏季以外にはその履歴が残されている。この時期は、石炭を多量に使用する中国北部の暖房期(11月初から次年の3月末まで、都市によって多少前後する)が含まれ、しかも、アジアダストが日本列島に到達する前に、中国の人口密度が高く、経済発展がすさまじい大都市や工業地域も通っている(*Atmos. Environ.*, 41, 2710-2718, 2007)。

報告者らは、これまでにアジアダストの飛来経路に位置する中国の都市(瀋陽、撫順、鉄嶺及び北京)の市街地で大気粉じんを捕集して、非常に強い発がん性/変異原性/内分泌かく乱性を有する多環芳香族炭化水素(PAH)とその二硝口体(NPAH)の濃度、組成及び主要発生源などの大気内挙動を解析してきた。その結果、中国の上記都市の大気中PAH、NPAH濃度は、ともに季節によらず日本の都市(札幌、金沢、富山、東京、北九州)よりも高く、とりわけ中国北部の暖房期にPAH、NPAH濃度は日本の都市の100倍以上と高いこと、しかも、その一部がアジアダストと同様に日本まで越境輸送されることを明らかにした(*J. Health Sci.*, 48, 30-36, 2002; *Atmos. Environ.*, 39, 5817-5826, 2005; *Environ. Forensics*, 8, 165-172, 2007; *Atmos. Environ.*, 41, 2580-2593, 2007; *Atmos. Environ.*, 41, 2710-2718, 2007; *Environ. Forensics*, 12, 2011, 342-348)。また、申請者らは内分泌攪乱性またはヒト酸性ストレスを誘導するいくつかのPAHのヒドロキシ体(OHPAH)とキノン体(OPAH)は、北京で高いことも明らかにした(*Toxicol. Sci.*, 76, 55-59, 2004; *Mutat. Res.*, 581, 91-95, 2005; *J. Health Sci.*, 57, 274-280, 2011; *Environ. Sci. Technol.*, 45, 3325-3332, 2011; *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, 46, 20-28, 2011)。PAHは燃焼過程のみで生成される1次汚染物質であるのに対し、NPAH、OHPAH及びOPAHは、1次生成のほか、大気中でヒドロキシなどのラジカル反応を介して、母核のPAHから2次的に生成することもある(*J. Health Sci.*, 45, 244-250, 1999; *Atmos. Environ.*, 42, 2312-2319, 2008; *Environ. Sci. Technol.*, 45, 3325-3332, 2011; *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, 46, 20-28, 2011)。また、2-ニトロピレンと2-ニトロフルオランテンのように、

大気反応のみで生成するものもある(*Atmos. Environ.*, 21, 1437-1444, 1987)。しかし、これらNPAH、OHPAH及びOPAHは母核のPAHより、変異原性/発がん性/内分泌攪乱性などの生体毒性が強いにもかかわらず(*Mutat. Res.*, 581, 91-95, 2005; *J. Health Sci.*, 55, 601-610, 2009; *J. Health Sci.*, 57, 274-280, 2011)、それらの大気内挙動は未だに十分に解明されていない。

一方、石英や長石などの造岩鉱、雲母やカオリナイトなどの粘土鉱物からなるアジアダストは膨大な表面積をもち、しかも、微量であるが、Ti、Mn、Znなど金属成分を有するため(Ma, C.-J., Ph. D. Thesis, Kyoto University, 2001)、理想的な反応場でもある。しかし、これまでに、アジアダストの輸送中における変質に関する研究は、硫酸化物、窒素酸化物などの無機種がメインであった(*J. Geophys. Res.*, 110, D06302, doi:10.1029/2004JD005305, 2005)。また、近年、アジアダストに付着している微生物、所謂バイオエアロゾルについて社会的にも学術的にも強い関心が寄せられている(*Asian J. Atmos. Environ.*, 5, 146-151, 2011)がPAHなどの有機有害物質についての研究は少ない。特に大気濃度が高く、ガス相に多く存在する少環構造をもつPAHのアジアダスト表面における反応性とその生成物及び毒性評価については例をみない。

2. 研究の目的

中国の異なる砂漠地域でバックグラウンド砂漠を採集し、曝露チャンバーを用いて、様々な条件のもとで発がん性PAHが大気中における変質にそれらの触媒作用の有無を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) サンプルング及び前処理

バックグラウンド黄砂は夏季かつ一週間前までに降雨がなかった日を選んで、トングリ砂漠(銀川)、タクラマカン砂漠(クルラ)、ホルチン砂地(通遼)及び黄土高原(西安)でプラスチック製の容器に採集し、使用するまで冷凍保存した(-20℃)。

曝露実験に先立て、黄砂を200mg、24時間加熱乾燥した。

(2) 分析

物性分析: 粒径分布(レーザ解析法)、細孔分布(多点BET法)、比表面積(N₂ガス吸着法)、元素(誘導結合プラズマ質量分析法)、水溶性イオン(イオンクロマトグラフィー)
曝露分析: 紫外可視分光高速液体クロマトグラフィー

試薬: NO₂とSO₂の純度はいずれも99.9%より高かった。O₃発生装置は市販品を用いた。ほかの試薬はいずれも分析グレード

であった。

(3) 曝露チャンパー

図1に示す曝露チャンパーを用いて、条件を変えながら、実験を行った。

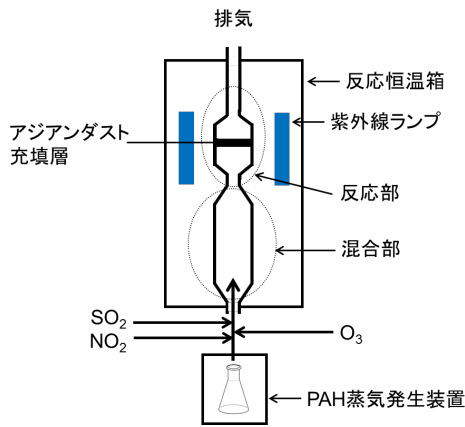


図1 曝露チャンパー模式図

4. 研究成果

(1) 物性特徴

4 地点で採集した黄砂の比表面積は、1.73 ~ 32.8 m²/g であり、黄土高原の黄砂では最も大きかった。全細孔容積についても同じような結果となった。平均細孔直径は 38 ~ 71 であり、タクラマカン砂漠の黄砂では比較的に大きな細孔を有した。一方、黄土高原の黄砂の粒度分布は 2.4 ~ 49 μm、平均粒径は 12.7 μm であり、ほかの地点の黄砂のそれより約二桁小さかった。

4 地点で採集した黄砂の pH は 8.326 ~ 10.104 であり、いずれもアルカリ性を示した。また、分析対象であった水溶性イオンは、トングリ砂漠とタクラマカン砂漠では塩素イオンとナトリウムイオン、黄土高原では硫酸イオンとカルシウムイオン、ホルチン砂地では硝酸イオンとカルシウムイオンが高濃度に検出された。産地によって水溶性イオンの組成が異なることはわかった。

計 15 種の元素を分析した。各地点の黄砂中に最も多く含まれる元素はケイ素であったが、その次に多く含まれる元素は、トングリ砂漠、ホルチン砂地及び黄土高原ではアルミニウムであったが、タクラマカン砂漠では、カルシウムであった。更にその次は、トングリ砂漠とホルチン砂地ではカリウム濃度が高く、濃度順位に差がなかったが、黄土高原では鉄の濃度が高かった。しかし、マグネシウムに対するカルシウム濃度比は、トングリ砂漠では 1.41、タクラマカン砂漠では 5.77、ホルチン砂地では 4.80、黄土高原では 0.69 であり、トングリ砂漠とホルチン砂地との間に大きな違いが見られた。従って、日本に飛来する黄砂の元素組成を比較することによって、その主な発生源と経由した都市を同定することが可

能である。

(2) 吸着実験

大気中のガス相に最も多く存在する 2 環構造をもつナフタレンの黄砂への吸着容量は黄土高原の砂漠で最も多く、吸着容量は黄砂の比表面積 ($r = 0.991$) と全細孔容積 ($r = 0.997$) に依存するが、平均細孔径 ($r = 0.354$) に相関がないことがわかった。その理由として、いずれの地点で採集した黄砂の細孔径に大きな違いがなく、いずれもメソ孔であることが推測された。

(3) 分析システム構築

大気中ナフタレンの酸化体としては、1,2-, 1,4-ナフタキノン、1-, 2-ナフトール、1,3-, 1,5-, 1,8-ジニトロナフタレン、1-, 2-ニトロナフタレンが挙げられる。本研究では、これら酸化体の HPLC による分離・分析システムの構築を行った。汎用されている ODS 系のカラムを比較したところ、ポリメリック系の ODS-P は PAH の立体識別能が高く、溶離液として、アセトニトリル/水 (1:1)、流速 1.0 mL/min、カラム温度 20 の条件において、これらの酸化体を一斉分析することができた。

(4) 曝露実験

反応性ガス (二酸化硫黄 / 二酸化窒素 / オゾン) が非共存下、明 (蛍光灯) と暗 (遮光) 条件におけるナフタレンの黄砂への曝露は 72 時間施したのち、ジクロロメタンを用いて有機可溶画分を抽出した。その抽出液から 1-, 2-ナフタキノンと未知ピークが 1 本検出された。これらのピークの高さ (生成量) は親ナフタレンと同様に、黄砂の比表面積、全細孔容積とポジティブな相関があり、黄砂比表面積との接触により生成したと考えられるため、黄砂がナフタレンの変質に重要な働きを担うことを明らかにした。

一方、反応性ガス共存下、明暗曝露条件とも、反応性ガスの非共存下と同様に、ナフタレンの黄砂への吸着量が比表面積または全細孔容積に比例して増減したが、単位重量当たりの吸着量は反応性ガスの非共存下より少なかった。対して、前述の 1-, 2-ナフタレンと未知ピークだけではなく、新たに 1-ニトロナフタレン、1,3-ジニトロナフタレン、1,4-ナフタキノンのピークと極性画分に新規未知ピークが検出された。反応性ガスの共存により、ナフタレンの変質反応が促進されることはわかった。

他種の少環 PAH についても、おおよそ同様な結果が得られた。少環 PAH の毒性が一般的に弱い、しかし、それらのニトロ体やキノン体や水酸化体は、直接変異原性を有し、体内における活性酸素の生成に関与する恐れがある。そのため、大気中 PAH が黄砂との反応により、大気の毒性を一層強めることが懸念される。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 20 件)

- 1) Pham, C. T., Tang, N., Toriba, A. and Hayakawa, K., Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles and soil at a traffic site in Hanoi, Vietnam, *Polycycl. Aromat. Comp.* DOI:10.1080/10406638.2014.903284. 査読有
- 2) Tang, N., Sato, K., Tokuda, T., Tatematsu, M., Hama, H., Suematsu, C., Kameda, T., Toriba, A. and Hayakawa, K., Factors affecting atmospheric 1-, 2-nitropyrenes and 2-nitrofluoranthene in winter at Noto peninsula, a remote background site, Japan, *Chemosphere*, 107, 324-330 (2014). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.12.077. 査読有
- 3) Asahi, M., Kawai, M., Toyama, T., Kumagai, Y., Chuesaard, T., Tang, N., Kameda, T., Hayakawa, K. and Toriba, A., Identification and quantification of in vivo metabolites of 9, 10-phenanthrenequinone in human urine associated with producing reactive oxygen species, *Chemical Research in Toxicology*, 27, 76-85 (2014). DOI: 10.1021/tx400338t. 査読有
- 4) Toriba, A., Honma, C., Uozaki, W., Chuesaard, T., Tang, N. and Hayakawa, K., Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in cigarette smoke particulates by HPLC with fluorescence detection, *Bunseki Kagaku*, 63, 23-29 (2014). DOI: 10.2116/bunsekikagaku.63.23. 査読有
- 5) Chondo, Y., Li, Y., Makino, F., Tang, N., Toriba, A., Kameda, T. and Hayakawa, K., Determination of selected nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in water samples, *Chem. Pharm. Bull.*, 61, 1269-1274 (2013). DOI: info:doi/10.1248/cpb.c13-00547. 査読有
- 6) Kameda, T., Katayama, Y., Goto, T., Toriba, A., Tang, N. and Hayakawa, K., Improvement of the analytical method for quinoid polycyclic aromatic hydrocarbons using HPLC with in-line reduction and fluorescence detection: Application to soluble organic fraction of airborne particles, *Bunseki Kagaku*, 62, 979-1000 (2013). DOI: 10.2116/bunsekikagaku.62.979. 査読有
- 7) Inomata, Y., Sato, K., Ohara, T., Kurokawa, J., Ueda, H., Tang, N., Hayakawa, K., Ohizumi, T. and Akimoto, H., Source contribution analysis of surface particulate polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in northeastern Asia by source-receptor relationships, *Environ. Pollut.*, 182, 324-334 (2013). DOI: 10.1016/j.envpol.2013.07.020. 査読有
- 8) Li, Y., Tang, N., Inagaki, F., Mukai, C. and Hayakawa, K., Characterization and functionality of imidazolium ionic liquids-modified magnetic nanoparticles, *J. Chem.*, Article ID 861021 (2013). DOI: http://dx.doi.org/10.1155/2013/861021. 査読有
- 9) Tang, N., Izzaki, A., Tokuda, T., Ji, R. N., Dong, L. J., Wu, Q., Zhou, Z. J., Huang, R., Lin, Z. Y., Kameda, T., Toriba, A., Shima, M. and Hayakawa, K., Characteristics of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Shenyang, Shanghai and Fuzhou, China, *Bunseki Kagaku*, 62, 267-273 (2013). DOI: 10.2116/bunsekikagaku.62.267. 査読有
- 10) Miller-Schulze1, J. P., Paulsen, M., Kameda, T., Toriba, A., Tang, N., Tamura, K., Dong, L. J., Zhang, X. M., Hayakawa, K., Yost, M. and Simpson, C. D., Evaluation of Urinary Metabolites of 1-nitropyrene as Biomarkers of Exposure to Diesel Exhaust for Taxi Drivers in Shenyang, China, *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, 21, 170-175 (2013). DOI: 10.1038/jes.2012.40. 査読有
- 11) Bekki, K., Toriba, A., Tang, N., Kameda, T. and Hayakawa, K., Biological effects of polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives, *J. UOEH*, 35, 17-24 (2013). DOI: 10.7888/juoeh.35.17. 査読有
- 12) Bekki, K., Takigami, H., Suzuki, G., Toriba, A., Tang, N., Kameda, T. and Hayakawa, K., Gene expression changes of phases I and II metabolizing enzymes induced by PAH derivatives, *Polycycl. Aromat. Comp.*, 32, 141-153 (2012). 査読有
DOI: 10.1080/10406638.2011.640733.
- 13) Kameda, T., Akiyama, A., Toriba, A., Tang, N. and Hayakawa, K., Atmospheric formation of hydroxynitrofluoranthene from photochemical reaction of 2-nitrofluoranthene, *Polycycl. Aromat. Comp.*, 32, 177-187 (2012). 査読有
DOI: 10.1080/10406638.2011.654307.
- 14) Pham, C. T., Kameda, T., Toriba, A., Tang, N. and Hayakawa, K., Characteristics of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Hanoi-Vietnam, as a typical motorbike city, *Polycycl. Aromat. Comp.*, 32, 293-312 (2012). 査読有
DOI: 10.1080/10406638.2012.679015.
- 15) Inomata, Y., Kajino, M., Sato, K., Oh-hara, T., Ueda, H., Kurokawa, J., Tang, N., Hayakawa, K., Ohizumi, T. and Akimoto, H., Emission and transport of particulate PAHs in Northeast Asia, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 4941-4949 (2012). DOI: 10.1021/es300391w. 査読有
- 16) Tang, N., Yoda, Y., Otani, N., Kameda, T., Toriba, A., Hayakawa, K. and Shima, M., Personal and atmospheric concentrations of ozone in southeastern Hyogo prefecture, Japan, *Chem. Pharm. Bull.*, 64, 962-966

- (2012). DOI: 10.1248/cpb.c12-00105. 査読有
- 17) Hosozumi, C., Toriba, A., Chuesaarda, T., Kameda, T., Tang, N. and Hayakawa, K., Analysis of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine in human urine using hydrophilic interaction chromatography with tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. B.*, 893-894, 173-176 (2012). 査読有
DOI: 10.1016/j.jchromb.2012.02.043.
- 18) Hama, H., Tokuda, T., Izaki, A., Ohno, T., Watanabe, Y., Kanda, T., Tang, N., Kameda, T., Toriba, A. and Hayakawa, K., Variation in polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected in urban Kanazawa, Japan, in last 12 years, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, 47, 1-8 (2012). DOI: 10.11298/taiki.47.1. 査読有
- 19) Li, Y., Yoshida, S., Chondo, Y., Nassar, H., Tang, N., Araki, Y., Toriba, A., Kameda, T. and Hayakawa, K., On-line concentration and fluorescence determination HPLC for polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater samples and its application to Japan Sea, *Chem. Pharm. Bull.*, 64, 531-535 (2012). DOI: 10.1248/cpb.60.531. 査読有
- 20) Bekki, K., Toriba, A., Tang, N., Kameda, T., Takigami, H., Suzuki, G. and Hayakawa, K., How do transport and metabolism effect on the biological effects of polycyclic aromatic hydrocarbons? *Yakugaku Zasshi*, 132, 325-329 (2012).
DOI: 10.1248/yakushi.132.325. 査読有

〔学会発表〕(計 6 件)

- 1) 唐寧, 鳥羽陽, 亀田貴之, 早川和一, 輪島の大気中多環芳香族炭化水素の主要発生源の追跡, 第 74 回分析化学討論会, 2014.5.24-25, 日本大学工学部 (福島県・郡山市)
- 2) 唐寧, 中坪良平, 島正之, 亀田貴之, 鳥羽陽, 早川和一, 中国の異なる砂漠地域で採集した黄砂の物性比較, 第 54 回大気環境学会, 2013.9.18-20, 朱鷺メッセ: 新潟コンベンションセンター (新潟県・新潟市)
- 3) 唐寧, 鳥羽陽, 亀田貴之, 早川和一, 中国上海の大気中多環芳香族炭化水素の汚染調査, フォーラム 2013: 衛生薬学・環境トキシコロジー, 2013.9.13-14, 九州大学医学部 百年講堂 (福岡県・福岡市)
- 4) 唐寧, PHAM, Chau, Thuy, 井上嘉則, 上茶谷若, 加藤敏文, 斎藤満, 早川和一, 新規両性イオン型繊維状吸着剤の室内中臭気成分吸着除去への応用, 第 62 回分析化学会年会, 2013.9.10-12, 近畿大学東大阪キャンパス (大阪府・東大阪市)
- 5) Tang N., Yoda, Y., Huang, C., Kameda, T.

Toriba, A., Hyakawa, K., Shima, M., Evaluation of personal exposure ozone by using indirect photometric ion chromatography, 第 53 回大気環境学会, 2012.9.12-14, 神奈川大学工学部横浜キャンパス横浜 (神奈川県・横浜市)

- 6) 唐寧, 島正之, 亀田貴之, 鳥羽陽, 早川和一, 東アジアの都市における大気中多環芳香族炭化水素類の汚染とその推移, 第 61 回分析化学会年会, 2012.9.19-21, 金沢大学角間キャンパス (石川県・金沢市)

〔図書〕(計 1 件)

- 1) 「Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry, Occurrence and Health Issues」, ed. by Bandeira, G. C. and Meneses, H. E., Nova Science Pub. Inc., USA, 2012. ISBN 978-1-62257-503-9. PP. 235-264 (Total 409).
Kameda, T., Akiyama, A., Toriba, A., Tang, N. and Hayakawa, K., Hydroxylated nitro polycyclic aromatic compounds: Atmospheric occurrence and health impacts.

6. 研究組織

(1)研究代表者

唐寧 (TANG NING)
金沢大学・薬学系・助教
研究者番号: 90372490

(2)研究分担者

島正之 (SHIMA MASAYUKI)
兵庫医科大学・医学部・教授
研究者番号: 40226197

(3)連携研究者

中坪良平 (NAKATSUBO RYOHEI)
兵庫県環境研究センター
研究者番号: 60463329

平木隆年 (HIRAKI TAKATOSI)
兵庫県環境研究センター
研究者番号: 60446812

余田佳子 (YODA YOSHIKO)
兵庫医科大学・医学部・助教
研究者番号: 80748434

早川和一 (HAYAKAWA KAZUICHI)
金沢大学・薬学系・教授
研究者番号: 40115267

鳥羽陽 (TORIBA AKIRA)
金沢大学・薬学系・准教授
研究者番号: 50313680

亀田貴之 (KAMEDA TAKAYUKI)
京都大学・エネルギー社会/環境科学専攻・准教授
研究者番号: 50398426