

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 1日現在

機関番号：34519

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21590132

研究課題名（和文） 燃焼由来多環芳香族炭化水素類の長距離輸送と活性化反応

研究課題名（英文） Activation reaction and long range transportation of polycyclic aromatic hydrocarbons originated from imperfect combustion of organic matter

研究代表者

唐 寧 (TANG NING)

兵庫医科大学・医学部・助教

研究者番号：90372490

研究成果の概要（和文）：本研究では、瀋陽（中国東北部の都市）、金沢及びバックグラウンド地域である能登半島輪島で連続して観測した結果、晩秋から春先までに高く現れる、輪島の大气中発がん性/変異原性物質である多環芳香族炭化水素類（PAH）及びニトロ多環芳香族炭化水素（NPAH）の一部は中国の北部から偏西風に乗って長距離輸送されたことを明らかにした。また、PAH、NPAHの組成を比較することにより、長距離輸送中におけるこれらの変質が少なかったことも判明した。

研究成果の概要（英文）： In this study, airborne particulates were collected simultaneously at Shenyang (China), Kanazawa and Wajima (Japan). Nine polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and three nitropolycyclic aromatic hydrocarbons (NPAH) in the particulates were determined. The average concentrations were higher in cold season than in warm season. A meteorological analysis indicated that the air samples collected at Wajima, a background site on the Noto Peninsula, Japan, in cold season were transported mainly from Northeast China over the Japan Sea. Both the concentration ratios of PAH and NPAH were similar to those in Shenyang in Northeast China which located along the air transportation route to Wajima, but not in Kanazawa which near Wajima. These results strongly suggest that most of the atmospheric PAH and NPAH at Wajima in cold season were long range transported from Northeast China. And, no significant changes of PAH and NPAH compositions were observed during their transportation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：薬学・環境系薬学

キーワード：多環芳香族炭化水素，ニトロ多環芳香族炭化水素，長距離輸送，大気内反応，発がん性，変異原性

1. 研究開始当初の背景

大気中粒子状物質には様々な有害成分が

含まれる。特に微小粒子は、多環芳香族炭化水素（PAH）やニトロ多環芳香族炭化水素

(NPAH) などといった発がん性／変異原性を有する物質が多く含まれ、呼吸による肺胞への沈着率も高い。微小粒子濃度と日々の呼吸器疾患や心疾患の死亡率との関連が疫学的に明らかになっている。さらに、最近研究代表者らは、いくつかの PAH が内分泌攪乱活性を有することも明らかにした (*Toxicol. Sci.*, 76, 55-59, 2004)。これら PAH, NPAH を含む微小粒子は主に石炭、石油などの化石燃料の不完全燃焼に由来して発生するため、都市大気中 PAH, NPAH の主要発生源はディーゼル車、工場、火力発電所及び石炭、石油暖房システム等と推定される。また、PAH は大気中気一気、気一固などの均一／不均一反応により、NPAH やヒトの酸性ストレスを惹き起す可能性のある多環芳香族炭化水素キノンに変化することもある。

近年、日本海を挟んでアジア大陸に位置する中国は、急速な産業発展を遂げている。中国国家統計局は中国の経済状況に関する報告書の中で、中国の GDP は 2003 年から 05 年の間の年平均で世界全体の 13.8% で、米国の 29.8% に次ぐとのデータを発表した。さらに経済は今後 5 年、連続して 10% 以上の成長を維持すると予想されている。一方、急速な産業発展を支えるエネルギー消費量も急増し、中国は今や世界の石炭消費国になった。それに伴う排煙による都市大気質が悪化し、日本に長距離輸送される硫黄酸化物 (SO_x) や窒素酸化物 (NO_x) だけでなく黄砂の量も年々増え、その影響も深刻化している。

研究代表者らは、金沢大学 21 世紀 COE プログラム (平成 14-18 年度) 研究の一環として、中国の東北地方の典型的な都市 (瀋陽、撫順、鉄嶺) で大気粒子状物質を毎年継続捕集して、PAH, NPAH の発生と挙動を解析してきた。その結果、中国の都市の大気中 PAH, NPAH 濃度は日本の都市 (札幌、金沢、東京) より数十倍～数百倍も高く、特に冬にその差が著しく大きいことが分かった (*Atmos. Environ.*, 39, 5817-5826, 2005; *Environ. Forensics*, 8, 165-172, 2007)。さらに、最近 5 ヶ年の冬に日本海に突き出て我が国のバックグラウンド地域である石川県能登半島に位置する金沢大学輪島大気観測ステーションの上空を通過した空気塊のほとんどが中国東北地方を経由したことは、後方流跡線解析より明らかにされた。中国東北地方で特に冬暖房のために使われる石炭／石油ボイラーなどから大量に発生した PAH, NPAH は、SO_x や NO_x のように日本まで長距離輸送されることが懸念される。しかし、その実態及び輸送中における物理・化学変化、さらにヒ

トの健康や生態系、地球規模の環境に及ぼす影響等は未だに把握されていない。

2. 研究の目的

上述の背景を踏まえ、本研究では、化石燃料の不完全燃焼に由来する有害化学物質の中、強い発がん性／変異原性／内分泌かく乱性を有する PAH, NPAH に焦点を合わせ、次のことを行う。

(1) 中国大陸で冬季に発生した高濃度 PAH, NPAH が日本まで長距離輸送されているのかを明らかにする。

(2) PAH, NPAH が日本海を超え、日本まで輸送されている間に起こりうる物理・化学反応のメカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

(1) サンプリング

偏西風の風上、風下の位置関係にある中国の瀋陽、日本の輪島 (金沢大学輪島大気観測ステーション：旧国設酸性雨測定局) 及び金沢を調査地点とした。大気粒子状物質は、アンダーセンローポリウムエアサンプラー若しくはハイポリウムエアサンプラーを用いて石英繊維フィルター上に捕集した。瀋陽と金沢では、夏と冬にそれぞれ 2 週間ずつ、輪島では通年連続してサンプリングを行った。

(2) 前処理及び化学分析

フィルターに捕集された粒子状物質は恒量・秤量後、一部をベンゼン／エタノールを溶媒とした超音波抽出により、有機溶媒に可溶性画分と不溶性画分に分ける。可溶性画分はアルカリ、酸を用いて液液分配を行い、さらに、シリカゲルクロマトグラフィーより精製し、PAH/NPAH 分析システムに供した。

PAH 分析：アメリカ環境保護局に優先取り組み汚染物質としてリストアップされた 16 種の PAH のうち、粒子相からも多く検出される 9 種の PAH を蛍光検出／HPLC を用いて分析した (*Bull. Japan Sea Res. Inst. Kanazawa Univ.*, 33, 77-86, 2002)。

NPAH 分析：非常に変異原性の強い 1,3-, 1,6-, 1,8-ジニトロピレン、3-ニトロベンズアントロン及び代表的な二次生成 NPAH である 2-ニトロピレン、2-ニトロフルオランテンを含めた計 23 種の NPAH を、申請者らが開発した超高感度化学発光検出／HPLC を用いて分析した (*Anal. Chim. Acta*, 445, 205-212, 2001; *Anal. Sci.*, 19, 249-253, 2003)。

(3) データ解析

各調査都市 (地点) の地理情報、エネルギー情報及び調査期間中の気象情報を収集するとともに、輪島、金沢の上空に到達する空

気塊の後方流跡線解析を行った (METEX, <http://db.cger.nies.go.jp/metex/>; *Atmos. Environ.*, 41, 2580-2593; 2710-2718, 2007)。

4. 研究成果

(1) 大気中濃度

瀋陽 (中国遼寧省の省都) は東北地方の代表的都市であり、冬が極寒であるため石炭燃焼による集団暖房が行われてきた。研究代表者らは2001年度から大気中のPAH, NPAH濃度の継続測定を行ってきた。当時のPAH濃度は高く、とりわけ冬季に暖房用石炭ボイラーから無処理の煙が大量に排出されていることが大きな要因と考えられた。ところが、2010年度のPAH濃度は約2/9に激減していた (747 pmol/m^3 から 189 pmol/m^3)。その理由として、2003年からはじまった東北振興政策により、工場の郊外移転、燃焼効率の悪い石炭ボイラーの撤去などが行われ、さらに石炭消費を抑える地中熱利用ヒートポンプの利用普及が2006年から始まるなど特に冬期での石炭燃焼の寄与が下がり、さらに2009年度汚染物排出削減実施案では二酸化硫黄について排出量の1万トン削減という明確な数字目標を掲げて、石炭発電所や大型石炭ボイラーについて脱硫機能の強化や老朽化した装置の淘汰、小型セメント企業のような高汚染企業の閉鎖及び移転を進めたと考えられた。一方、NPAH濃度はPAH濃度に比較すれば低いものの、殆ど横ばいで推移した (1136 fmol/m^3 から 964 fmol/m^3)。この間、研究代表者らが石炭燃焼施設と自動車からの排ガス識別カーカーである1-ニトロピレンとその母核であるピレンとの濃度比 ($[1\text{-NP}]/[\text{Pyr}]$) 値 (*Atmos. Environ.*, 39, 5817-5826, 2005) は0.0029 (2001年) から0.02 (2010年) に約7倍増加し、自動車排ガス中のそれに近かった。最近の中国は自動車の増加が目覚しく、瀋陽市でも自動車登録台数は急増しており、これがNPAH濃度の横ばい状態の主要因と考えられた。

金沢 (石川県庁所在地) は北陸地域の典型的な商業都市である。金沢の大気中PAH濃度は1997年~2010年までの13年間に夏季78% (9.5 pmol/m^3 から 2.0 pmol/m^3)、冬季64% (15 pmol/m^3 から 5.2 pmol/m^3) 減少した。NPAH濃度は同期間中に比較して夏季89% (322 fmol/m^3 から 34 fmol/m^3)、冬季88% (533 fmol/m^3 から 63 fmol/m^3) 減少した。両季節とも減少率はNPAHの方がPAHよりも大きかった。金沢の大気中PAH, NPAHともに13年間に大幅に減少し、大気汚染は改善傾向にある

と考えられた。主要発生源の変遷について、1997年は $[1\text{-NP}]/[\text{Pyr}]$ 比がかなり大きかったが、年を経るごとに減少していた。金沢の大気中PAH, NPAH濃度の大幅の減少の要因はまず自動車規制が考えられる。ディーゼル重量車に対する排ガス規制は2003年に新短期規制、2005年に新長期規制、2009年にポスト新長期規制が適用され、段階的に強化されてきた。次に、エンジンの改良や燃料の改質も考えられる。また、金沢の大気中 $[1\text{-NP}]/[\text{Pyr}]$ 比が1997年から2010年までに大幅に減少した。その理由として、1-NPが主にエンジン内でPyrとNOxとの化学反応により生成されるが、厳しい自動車排ガス規制によりNOx濃度が減少しつつある中、その相乗効果より1-NPの減少率が概ねPyrより大きくなったためと考えられた (*J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, 47, 1-8, 2012)。

(2) 大気中長距離輸送と活性化反応

金沢大学輪島大気観測ステーション (輪島) は日本海に突き出た能登半島の北端の石川県輪島市西二又町に位置する。周囲には住宅がなく交通量も少ないため、バックグラウンド地域としては適切である。さらに偏西風が吹く冬季は日本の都市部を通過する西向きの風が少ないため、アジア大陸からの汚染物質に敏感である。以前は環境省の酸性雨測定局として機能していたが、2004年に金沢大学に移管された。大気汚染物質の観測は2004年9月から始まり、今日まで継続している。

輪島の大気中PAHの平均濃度は 446 pg/m^3 であった。1次生成NPAHの代表である1-NPと、大気中で母核のPAHとラジカルとの反応により2次的に生成するNPAHの代表である2-NP、2-ニトロフルオランテン (2-NFR) の合計3種のNPAHの平均濃度は 2.34 pg/m^3 であった。これらPAH, NPAH濃度はそれぞれ瀋陽の約1/300と1/400であった。

輪島の大気中PAH, NPAH濃度は瀋陽、金沢と同様に冬高夏低の季節変動を示した。PAH, NPAHの高濃度期間は中国北部都市の暖房期 (10月中旬から4月上旬) と一致していた。また、高濃度期間中の空気塊はほとんど中国北部由来であることが後方流跡線解析法より確認された。さらに、高濃度期間中のPAHとNPAH組成も金沢とは異なり1,000 km以上も離れる瀋陽の組成に類似していた。これらのことから、初冬から春先にかけて、輪島の大気中PAH, NPAHは主に中国北部の都市からの長距離輸送であり、しかも、輸送途中にピレン (Pyr) とフルオランテン (FR) はより変異原性の強い2-NPと2-NFRへの化

学的変化が少なかったと推測された。

輪島大気中 PAH 濃度は 2005 年から 2010 年にかけて増加する傾向が見られたが、同じく主に燃焼起源である 1-NP 濃度はほぼ横ばいであった。PAH 濃度の増加は、中国の石油石炭消費量が年々増え続けていることが主な原因と考えられた。1-NP 濃度が増加しなかった理由として、2002 年から 2010 年までに、瀋陽の 1-NP 濃度は同程度で能登半島輪島の上空に流入した空気の通路上にある中国北部の大気中 1-NP が増加していないことを反映していると推察される。一方、2-NP と 2-NFR 濃度は、冬季に若干増加する傾向にあった。その理由として、反応種である Pyr と FR が中国北部の都市で増加したためと推測された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- ①Hama, H., Tokuda, T., Izaki, A., Ohno, T., Watanabe, Y., Kanda, T., Tang, N., Kameda, T., Toriba, A. and Hayakawa, H., 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). (査読有) JST.JSTAGE/taiki/47.1
- ②Tang, N., Tokuda, T., Izzaki, A., Tamura, K., Ji, R. N., Zhang, X. M., Dong, L. J., Kameda, T., Toriba, A. and Hayakawa, K., Recent changes in atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Shenyang, China, *Environ. Forensics*, 12,342-348 (2011). (査読有) DOI:10.1080/15275922.2011.622347
- ③Hayakawa, K., Tang, N., Sato, K., Izzaki, A., Tatematsu, M., Hama, H., Li, Y., Kameda, T. and Toriba, A., Development of HPLC determination method for trace levels of 1-, 2-nitropyrenes and 2-nitrofluoranthene in airborne particulates and its application to samples collected at Noto peninsula, *Asian J. Atmos. Environ.*, 5, 146-151 (2011). (査読有) DOI: <http://dx.doi.org/10.5572>
- ④Bekki, K., Takigami, H., Suzuki, G., Tang, N., Kameda, T., Toriba, A. and Hayakawa, K., The contributions of PAHs and dioxins to aryl hydrocarbon receptor binding activity of airborne particles in Beijing, China and Kanazawa, Japan, *J. Environ. Chem.*, 21, 27-33 (2011). (査読有) <http://dx.doi.org/10.5985/jec.21.27>
- ⑤Katayama, Y., Goto, T., Kameda, T., Tang, N.,

Matsuki, A., Toriba, A. and Hayakawa, K., Determination of particle-associated PAH-quinone in Japan and China: study of the concentration levels and the occurrence processes, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, 46, 20-28 (2011).

(査読有) JST.JSTAGE/taiki/46.20

⑥Kameda, T., Akiyama, A., Toriba, A., Tang, N. and Hayakawa, K., Atmospheric formation of hydroxynitropyrenes from a photochemical reaction of particle-associated 1-nitropyrene, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 3325-3332 (2011).

(査読有) DOI: 10.1021/es1042172

⑦Yang, X.-Y., Igarashi, K., Tang, N., Lin, J.-M., Wang, W., Kameda, T., Toriba, A. and Hayakawa, K., Indirect- and direct-acting mutagenicity of diesel, coal and wood burning-derived particulates and contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons, *Mutat. Res.*, 695, 29-34 (2010). (査読有)

DOI:10.1016/j.mrgentox.2009.10.010

⑧Miller-Schulze, J. P., Paulsen, M., Toriba, A., Tang, N., Hayakawa, K., Tamura, K., Dong, L. J., Zhang, X. M. and Simpson, C. D., Exposures to particulate air pollution and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons among taxi drivers in Shenyang, China, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 216-221 (2010). (査読有) DOI: 10.1021/es802392u

⑨Tang, N., Araki, Y., Tamura, K., Dong, L. J., Zhang, X. M., Liu, Q. H., Ji, R. N., Kameda, T., Toriba, A. and Hayakawa, K., Distribution and source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Tieling city, Liaoning Province, a typical local city in China, *Asian J. Atmos. Environ.*, 3, 52-58 (2009). (査読有) DOI: 10.5572/ajae.2009.3.1.052

⑩Kameda, T., Goto, T., Toriba, A., Tang, N. and Hayakawa, K., Determination of airborne particle-associated benz[a]anthracene-7, 12-quinone using high-performance liquid chromatography with in-line reduction and fluorescence detection, *J. Chromatogr. A*, 1216, 6758-6761 (2009). (査読有) DOI:10.1016/j.chroma.2009.08.009

⑪Bekki, K., Takigami, H., Suzuki, G., Tang, N. and Hayakawa, K., Evaluation of toxic activities of polycyclic hydrocarbon derivatives using *in vitro* bioassays, *J. Health Sci.*, 55, 601-610 (2009). (査読有) <http://dx.doi.org/10.1248/jhs.55.601>

⑫Yang, X. Y., Yamada, M., Tang, N., Lin, J. M., Wang, W., Kameda, T., Toriba, A. and Hayakawa, K., Long-range transport of fluoride in East Asia monitored at Noto Peninsula, Japan, *Sci. Total Environ.*, 407, 4681-4686 (2009). (査読有) DOI:10.1016/j.scitotenv.2009.05.005

⑬ Araki, Y., Tang, N., Ohno, M., Kameda, T., Toriba, A. and Hayakawa, K., Analysis of atmospheric gas/particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons separately collected by a high-volume air sampler equipped with an XAD-4 packed column, *J. Health Sci.*, 55, 77-85 (2009). (査 読 有)
<http://dx.doi.org/10.1248/jhs.55.77>

[学会発表] (計5件)

①唐 寧, 伊崎陽彦, 立松路也, 濱 寛貴, 亀田貴之, 鳥羽 陽, 島 正之, 早川和一, 中国3都市の大気中多環芳香族炭化水素類の比較, 第52回大気環境学会年会, 2011. 9. 14-16, 長崎.

②Tang, N., Kameda, T., Toriba, A., Hayakawa, K., Comparison of atmospheric polycyclic aromatic compounds in China and Japan. 日本環境変異原学会 第39回大会, 国際シンポジウム "Global issues on mutagens in the environment and their health effects", 2010. 11. 16-17, つくば.

③唐 寧, 亀田貴之, 鳥羽 陽, 早川和一, 中国北京における大気中多環芳香族炭化水素の推移, 第51回大気環境学会年会, 2010. 9. 8-10, 大阪.

④唐 寧, 東アジアにおける多環芳香族炭化水素類の発生と長距離輸送, 第1回能登総合シンポジウム—アジアと能登をつなぐ環: 能登半島の未来可能性—「能登スーパーサイトプロジェクト」第1回学術シンポジウム, 2009. 11. 30-12.1. 珠洲.

⑤唐 寧, 徳田貴裕, 亀田貴之, 鳥羽 陽, 早川和一, 金沢市の大気中多環芳香族炭化水素及びニトロ多環芳香族炭化水素の長期変動 (1997年—2008年), 第50回大気環境学会年会, 2009. 9. 16-18, 横浜.

[図書] (計1件)

唐 寧, 伊崎陽彦, 早川和一 (分担執筆), 多環報告族炭化水素類から見た舢倉島と能登半島の大気環境, 能登舢倉島・七ツ島の自然環境, p263-268, 舢倉島・七ツ島調査団, (株)北国新聞社, 金沢, (2011).

[その他]

①北国新聞, 2010年3月26日, 「舢倉島へ提言続々」.

②北国新聞, 2009年10月7日, 「大陸からの発がん性物質—舢倉島に監視の目—」.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

唐 寧 (TANG NING)
兵庫医科大学・医学部・助教
研究者番号: 90372490

(2) 研究分担者
なし ()

研究者番号:

(3) 連携研究者

亀田 貴之 (KAMEDA TAKAYUKI)
金沢大学・医薬保健研究域・助教
研究者番号: 50398426

鳥羽 陽 (TORIBA AKIRA)
金沢大学・医薬保健研究域・准教授
研究者番号: 50313680

早川 和一 (HAYAKAWA KAZUICHI)
金沢大学・医薬保健研究域・教授
研究者番号: 40115267

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