

— 原 著 —

日本および中国における大気粒子中多環芳香族炭化水素キノンの観測

— 濃度レベルの把握と発生要因の検討 —

片山 裕規¹, 後藤 知子², 亀田 貴之^{3*}, 唐 寧³, 松木 篤⁴, 鳥羽 陽³, 早川 和一³Determination of particle-associated PAH-quinone in Japan and China:
study of the concentration levels and the occurrence processesYuki Katayama¹, Tomoko Goto², Takayuki Kameda^{3*}, Ning Tang³,
Atsushi Matsuki⁴, Akira Toriba³, Kazuichi Hayakawa³

1 Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kanazawa University,

2 Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University,

3 Institute of Medical, Pharmaceutical and Health Sciences, Kanazawa University,

4 Frontier Science Organization, Kanazawa University

Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

*Corresponding author: (E-mail) kameda@p.kanazawa-u.ac.jp

Selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), nitrated PAH, and quinoid PAH (PAH-quinone) in airborne particles were simultaneously determined at Beijing, China, Osaka, Japan, and Wajima, Japan. The concentration of particle-associated 1,2-benzanthraquinone (benz[*a*]anthracene-7,12-dione; BAQ), a quinoid PAH, at Beijing was higher than that at Osaka and Wajima by factors of 35 and 200, respectively. Strong correlations between the BAQ and 2-nitropyrene concentrations in the summer and between the BAQ and 1-nitropyrene concentrations in the winter imply that atmospheric secondary reactions and primary emissions significantly contribute to the occurrence of atmospheric BAQ in the summer and winter, respectively. The concentration ratios of BAQ to benz[*k*]fluoranthene (BkF) in the summer were lower than those in the winter due to the instability of BAQ under sunlight. The BAQ/BkF ratio at Beijing in the Asian dust season was significantly higher than that in the regular spring season, suggesting that the secondary formation of BAQ is promoted by catalytic effects on the Asian dust surface.

Key words : Quinoid Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Atmospheric Secondary Formation, Asian Dust, East Asia

1. はじめに

今日我々を取り巻く環境中には、自然由来あるいは人為起源の多種多様な化合物が存在している。大気中には多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; PAH) やニトロ化多環芳香族炭化水素 (Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; NPAH) の存在が確認されており、これらの一部は強い発癌性、変異原性をもつことが知られている (IARC, 1989)。一方、PAHの酸化誘導体であるPAHキノンは、生体内でスーパーオキシドラジカル、ヒドロキシラジカルなどの活性酸素種生成能を有し、細胞内で酸化ストレスを誘導することが知られている (Kishikawa et al., 2008; Sugimoto et al., 2005; Motoyama et al., 2009)。過度の酸化ストレスは、DNA損傷やタンパク質の酸化を起こし、がん、糖尿病、老化など人体に様々な障害を引き起こす要因の一つと考えられている (Hirano et al., 2003; Li et al., 2003; Finkel and Holbrook, 2000)。また、1,4-naphthoquinone が上皮成長因子受容体 (EGFR) の活性化を介して気管支収縮作用を示すことや (Sumi and Kumagai, 2007), 9,10-phenanthrenequinone がアレルギー特異的

抗体の生成を増加させ気道炎症悪化作用を示す (Hiyoshi et al., 2005) ことなど、一部のPAHキノンが呼吸器・循環器系疾患やアレルギー性疾患に対して増悪作用をもたらすことも報告されている。

大気中PAHキノンの発生過程は、ディーゼル燃料燃焼など一次発生源からの直接排出 (一次生成) と、光やラジカル種の存在下でPAH類が酸化することによってできる二次生成に大別できる。例えば、ディーゼル燃料およびガソリンの燃焼排気から 1,4-naphthoquinone, 9,10-phenanthrenequinone, 9,10-anthraquinone など9種のPAHキノンが検出されており (Jakober et al., 2007), これは実大気中のPAHキノンが一部一次発生源に由来していることを示唆している。一方で、さまざまな条件下において、PAHを原料物質としたPAHキノンの生成が実験的に検証されており、PAHキノンがPAHの光およびオゾン酸化反応で生成すること、あるいはPAHのOHまたはNO₃ラジカル開始反応で生成することが報告されている (Shen et al., 2007; Fiorelli and Arce, 2005; Pal and Sharon, 2000; Fatiadi, 1967; Barbas et al., 1996; Wang et al., 2007)。また、

PAH キノンの大気内二次生成を観測により実証しようとする試みもなされている。例えば, Eiguren-Fernandez et al. (2008) は Los Angeles 沿岸部から内陸部への気塊の軌道に沿った地点で観測を行い, 9,10-phenanthrenequinone が大気中を移送中に phenanthrene から二次生成されることを報告している。

近年いくつかのグループにより PAH キノンの新規測定法開発が試みられているが (Cho et al., 2004; Ahmed et al., 2006; Lintelmann et al., 2006; Kishikawa et al., 2008), PAH キノンの実大気中濃度を測定した例は, 親化合物である PAH の測定例に比べて極めて少ない。とりわけ PAH キノンと, PAH や他のガス状汚染物質濃度等を包括的に測定・解析した例はほとんどないことから, その実大気内における動態についての知見はほとんど得られていないといつて良い。また, これまでに報告された大気中 PAH キノン濃度は主に欧米諸国における観測結果であり, 日本をはじめアジア地域における測定例は極めて少ない。例えば, 中国の都市部では大気中 PAH 濃度が日本の都市の数十倍も高いなど大気汚染の状況は深刻であるが (Tang et al., 2005), これらの地域における PAH キノンを測定した報告はない。そこで本研究では, 日本および近年大気汚染の著しい中国における大気中 PAH キノン濃度レベルを把握すること, さらに大気内動態を解明するための基礎的なデータを得ることを目的とし, 実大気中 PAH キノンの観測ならびに光やオゾンによる PAH の酸化反応による PAH キノンの生成を実験的に検討した。

2. 実験

2.1 全浮遊粒子状物質 (TSP) のサンプリング

TSP は, 幹線道路付近 (松ノ浜交差点; 大阪府泉大津市, 捕集期間: 2002 年 12 月 10 日~11 日 (冬, $n=10$), 2003 年 7 月 2 日~3 日 (夏, $n=9$)), 一般住宅地 (大阪府立大学; 大阪府堺市, 捕集期間: 2001 年 9 月 3 日~4 日 (夏, $n=8$), 2001 年 11 月 26 日~27 日 (冬, $n=8$)), 遠隔地 (金沢大学輪島大気観測ステーション; 石川県輪島市, 捕集期間: 2009 年 8 月 6 日~9 月 3 日 (夏, $n=4$), 2009 年 11 月 24 日~12 月 29 日 (冬, $n=5$)), 及び中国都市部 (中国科学院生態環境研究センター; 北京市, 捕集期間: 2008 年 3 月 17 日~21 日 (北京に大規模な黄砂が観測された黄砂期, $n=4$), 2009 年 3 月 9 日~4 月 28 日 (春, $n=25$), 2009 年 7 月 17 日~9 月 26 日 (夏, $n=22$), 2009 年 11 月 25 日~12 月 4 日 (冬, $n=5$)) の 4ヶ所で, それぞれの期間にハイボリウムエアースンプラー (Model 123, 紀本電子工業株) を用いて石英繊維フィルター (QR100, ADVANTEC) 上に捕集した。幹線道路付近ならびに一般住宅地でのサンプリングは, 連続した 24~30 時間の間に 3 時間毎に行った。遠隔地におけるサンプリングでは 7 日毎に, 中国都市部におけるサンプリングでは 2 日あるいは 3 日毎にフィルター交換を行なった。また中国都市部の冬および遠隔地のみ, アンダーセン式ハイボリウムエアースンプラー (AH-600F, 柴田科学株) を用いて粒径を 5 段階 (<1.1 μm ,

1.1~2.0 μm , 2.0~3.3 μm , 3.3~7.0 μm , >7.0 μm) に分け粒子を捕集した。各段階の試料は個別に分析し, それらを各捕集期間毎にあわせて TSP 中濃度とし解析に用いた。

2.2 燃焼起源粒子のサンプリング

2.2.1 石炭燃焼排気粒子 (CEP) のサンプリング

家庭用石炭ストーブを用いて中国産石炭を燃焼させ, 煙突 (約 4 m) 出口より上方 50 cm 付近に吸引口を設置し, CEP をハイボリウムエアースンプラー (Model 123, 紀本電子工業株) を用いて 1000 L/min で吸引し, 2~3 分毎に石英繊維フィルター (2500QAT-UP, PALLFLEX) 上に捕集した。

2.2.2 ディーゼル燃料燃焼排気粒子 (DEP) のサンプリング

DEP は既報 (Kameda et al., 2007) に従い, ディーゼルエンジン搭載車 (日産自動車製 Civilian U-BW40, 1994 年製, エンジン形式: ED-35 ディーゼルエンジン, 総排気量: 3465 cc, 走行距離: 1800 km, 燃焼排気にかかわる触媒: なし) をエンジン回転数制御下のアイドリング状態 (1700 rpm) で稼働させることにより得た。エンジンスタートから十分に時間が経過した後, 容積約 25 m^3 の遮光されたチャンバー内に, 換気を行いながらディーゼル燃料燃焼排気を導入し, 環境大気により希釈した。環境大気中の NO_x (= $\text{NO} + \text{NO}_2$) および CO 濃度はチャンバー内における濃度の 2% 未満であり, 希釈ガスとして用いても問題ないと判断した。チャンバー内の CO および NO_x 濃度を監視し, これらの濃度が燃焼排気流入と換気による排出のつり合いにより定常状態となった後に粒子状物質の捕集を開始した。粒子状物質はハイボリウムエアースンプラー (Model 120, 紀本電子工業株) を用いて石英繊維フィルター (QR100, ADVANTEC) 上に捕集した。捕集時の空気吸引流量は 900 L/min とし, フィルター表面での二次生成を避けるために 5 分ごとにフィルターを交換した。

2.3 粒子試料からの可溶性有機画分の抽出

フィルター適量を細切し, ジクロロメタンで 20 分間超音波抽出を行い, 得られた抽出液をフィルターろ過してエボレータで 4~5 mL まで減容した。抽出液をメンブランフィルターでろ過した後, ろ液にジメチルスルホキシド (DMSO) 100 μL を加えてジクロロメタンを窒素気流下で留去し, アセトニトリル 400 μL を加え HPLC 分析に供した。

2.4 PAH キノン, PAH, NPAH 測定

本研究では粒子状物質のみを捕集対象としたため, 蒸気圧が低く気相への分配が極めて小さい (Albinet et al., 2008) 1,2-benzanthraquinone (benz[a]anthracene-7,12-dione; BAQ) を測定対象 PAH キノンとした。同様の理由で, 気相への分配をなるべく考慮せずにすむ (Yamasaki et al., 1982) benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[a]pyrene (BaP) を測定対象 PAH とし, 参照として BAQ

の親 PAH である benz[a]anthracene (BaA) ならびに BaA の異性体である Chrysene (Chr) も測定した。一部の試料については NPAH (1-nitropyrene; 1-NP, 2-nitropyrene; 2-NP, 2-nitrofluoranthene; 2-NF) の濃度も測定し、解析に用いた。BAQ の濃度は、既報 (Kameda et al., 2009a) に従いインライン還元-蛍光検出 HPLC 法により測定した。PAH ならびに NPAH の測定には、蛍光検出 HPLC および化学発光検出 HPLC をそれぞれ用いた。PAH, NPAH および BAQ の標準試薬は Sigma-Aldrich Co あるいは Chiron AS より入手した。

2.5 粒子表面を反応場とした BAQ の生成反応実験

2.5.1 粒子への BaA 担持

土壌粒子は、中国敦煌市の市街地から約 100 km 離れた砂漠地帯において、深さ約 10 cm のところから採取し、ふるいにかけて粒径 38 μm 以下の粒子のみを集めて 180°C で 2 時間の乾熱滅菌処理後、実験に供した。BET 比表面積は 18.16 m^2/g 、平均粒径は 21.53 μm であった。グラファイト粒子 (BET 比表面積: 19.57 m^2/g 、平均粒径: 13.65 μm) およびテフロン粒子 (PTFE, TLP-10F-1, BET 比表面積: 11.79 m^2/g 、平均粒径: 0.33 μm) は、関東化学株および三井デュポンフロケミカル株よりそれぞれ入手した。各々の粒子 200 mg をナスフラスコに量りとり、20 μM BaA (ジクロロメタン溶液) 10 mL を加えたのち、ふたを閉めよく混和した。溶媒はロータリーエ

バポレーターを用いて乾固させ、残った粒子をマイクロスペーテルで回収し、反応用試料とした。BaA 添加量はすべての粒子において初期 BaA 濃度が 1 nmol/mg-粒子 (粒子表面積に対する理論上の BaA 被覆率 < 5%) となるように調節した。

2.5.2 粒子上 BaA への光照射反応

BaA を担持させた粒子 10 mg をシャーレ (内径 1.9 cm, 深さ 1.2 cm) に量りとり、これを純空気流通下においてブラックライトランプ (FL20S-BLB, 20W, TOSHIBA) 4 本を取り付けたパイレックス製の光照射装置内に静置し (シャーレ位置における紫外線強度: 約 600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)、0-3 時間紫外線を照射した (n=3)。照射した紫外線強度は UV LIGHT METER UV-340 (CUSTOM) で測定した。反応後の粒子から生成物を以下に示す手順で抽出・濃縮した。まず粒子を擁するシャーレを内容積 50 mL のバイアル容器内に入れ、30 mL のジクロロメタンで 20 分間超音波抽出を行った。抽出液は 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、DMSO 100 μL を添加したのち窒素気流下でジクロロメタンを留去後、アセトニトリル 400 μL を加え、HPLC 分析に供した。

2.5.3 粒子上 BaA とオゾンとの反応

BaA を担持させた粒子 10 mg をシャーレに量りとりパイレックス製反応容器内に静置し、0-3 時間オゾンとの反応を行

Table 1 Concentrations of BAQ, selected PAHs, and NPAHs in CEP (Coal Exhaust Particles), DEP (Diesel Exhaust Particles), and ambient airborne particles collected in Beijing, Osaka and Wajima.

Compound	CEP		DEP		Beijing							
	Mean (n=3)	Range	Mean (n=4)	Range	Asian dust period		Spring		Summer		Winter	
					Mean (n=4)	Range	Mean (n=25)	Range	Mean (n=22)	Range	Mean (n=5)	Range
BAQ	2.1 ^a	0.09-3.2 ^a	0.39 ^a	0.32-0.48 ^a	32 ^b	24-37 ^b	12 ^b	4.6-35 ^b	4.8 ^b	1.5-8.0 ^b	101 ^b	66-134 ^b
PAHs												
Chr	4.6 ^a	0.06-9.0 ^a	0.32 ^a	0.26-0.37 ^a	28 ^b	21-33 ^b	20 ^b	5.5-92 ^b	5.5 ^b	1.6-11 ^b	112 ^b	88-136 ^b
BaA	1.0 ^a	0.04-1.6 ^a	0.16 ^a	0.12-0.19 ^a	18 ^b	14-20 ^b	11 ^b	2.3-64 ^b	2.5 ^b	0.71-5.9 ^b	77 ^b	62-98 ^b
BbF	1.5 ^a	0.06-2.5 ^a	0.26 ^a	0.21-0.30 ^a	36 ^b	28-46 ^b	28 ^b	6.0-131 ^b	13 ^b	3.0-25 ^b	139 ^b	101-191 ^b
BkF	0.64 ^a	0.03-1.1 ^a	0.09 ^a	0.07-0.10 ^a	11 ^b	8.3-14 ^b	8.7 ^b	2.1-37 ^b	4.1 ^b	0.92-8.2 ^b	42 ^b	30-58 ^b
BaP	1.3 ^a	0.04-2.1 ^a	0.18 ^a	0.14-0.21 ^a	19 ^b	14-23 ^b	12 ^b	2.9-63 ^b	3.6 ^b	1.2-7.5 ^b	73 ^b	54-95 ^b
Nitro-PAHs												
1-NP	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
2-NF	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
2-NP	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Particles ^c	N.A.	N.A.	2.3	1.9-2.8	717	300-1068	416	186-808	222	84-400	193	142-243
BAQ/BkF	3.3	2.9-4.0	4.4	4.0-4.7	2.9	2.6-3.6	1.7	0.55-3.4	1.5	0.45-3.6	2.4	2.0-3.0

Compound	Osaka											
	Roadside				Residential area				Wajima			
	Summer		Winter		Summer		Winter		Summer		Winter	
Mean (n=9)	Range	Mean (n=10)	Range	Mean (n=8)	Range	Mean (n=8)	Range	Mean (n=4)	Range	Mean (n=5)	Range	
BAQ ^b	4.0	2.1-5.7	14	4.7-27	1.2	0.34-1.9	2.8	0.99-5.5	0.06	0.05-0.09	0.53	0.23-1.2
PAHs ^b												
Chr	7.3	3.2-13	8.0	4.6-21	1.1	0.40-1.9	3.8	1.0-7.8	0.07	0.04-0.10	0.23	0.11-0.56
BaA	3.2	1.0-5.6	3.4	1.8-9.5	0.38	0.17-0.67	1.9	0.28-4.9	0.02	0.01-0.03	0.09	0.04-0.22
BbF	7.9	3.6-16	8.5	4.3-19	2.2	0.89-3.7	4.6	1.1-8.6	0.09	0.07-0.13	0.34	0.15-0.78
BkF	2.6	1.3-4.4	4.6	1.8-8.6	0.72	0.29-1.2	1.8	0.35-3.4	0.03	0.03-0.04	0.11	0.05-0.24
BaP	2.8	1.4-4.2	8.3	2.4-33	0.82	0.26-1.6	1.6	0.41-3.4	0.06	0.04-0.07	0.14	0.06-0.29
Nitro-PAHs ^d												
1-NP	106	43-197	235	50-363	125	57-190	27	9.1-48	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
2-NF	289	72-647	44	21-84	195	63-423	46	15-87	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
2-NP	50	17-116	20	4.6-53	13	3.9-35	8.3	2.7-26	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Particles ^c	68	42-119	123	46-182	35	15-52	24	15-30	9.5	8.6-11	8.3	3.6-17
BAQ/BkF	1.7	0.93-3.0	3.1	2.3-4.9	1.7	0.93-3.0	1.9	0.92-2.2	1.8	1.6-2.1	4.8	4.3-5.3

N.A. : not available, ^a Given in units of nmol mg⁻¹, ^b Given in units of pmol m⁻³, ^c Given in units of $\mu\text{g m}^{-3}$, ^d Given in units of fmol m⁻³

Table 2 Correlation coefficients among BAQ, BkF, 2-NP, 2-NF and 1-NP.

	(a) Summer and Winter					(b) Summer					(c) Winter				
	BAQ	BkF	2-NP	2-NF	1-NP	BAQ	BkF	2-NP	2-NF	1-NP	BAQ	BkF	2-NP	2-NF	1-NP
BAQ	1.00					1.00					1.00				
BkF	0.88 **	1.00				0.85 **	1.00				0.89 **	1.00			
2-NP	-0.01	0.17	1.00			0.71 **	0.72 **	1.00			0.20	0.24	1.00		
2-NF	-0.25	-0.12	0.77 **	1.00		0.41	0.40	0.83 **	1.00		0.23	0.33	0.13	1.00	
1-NP	0.73 **	0.69 **	0.15	-0.03	1.00	0.21	0.40	0.08	0.17	1.00	0.82 **	0.76 **	0.48 *	0.20	1.00

*p < 0.05, **p < 0.01

った (n = 3)。オゾン発生装置を用いて工業用酸素から生成させ、窒素を希釈ガスとして 3 ppmv の濃度で反応容器内へ連続的に供給した。反応容器内のオゾン濃度はオゾン濃度計 (MODEL 1200, DYLEC) を用いてモニターした。反応後の粒子は 2.5.2 と同様の手順で抽出・濃縮処理を施し、HPLC 分析に供した。

3. 結果と考察

3.1 実大気粒子ならびに燃焼排気粒子の分析

北京、大阪 (住宅地および幹線道路付近)、輪島の 4 地点で捕集した大気粒子および、燃焼排気粒子 (DEP, CEP) 中の平均 BAQ, PAH, NPAH 濃度を Table 1 に示した。大阪における試料捕集は 2001 年~2003 年に行われており、輪島および北京の捕集時期とは最大 8 年間の隔りがあるが、2008 年度に大阪府堺市の一般環境測定局 (浜寺局および若松台局) で 1 年間に渡って測定された BaP の平均濃度 (それぞれ 1.3 pmol/m³ および 0.9 pmol/m³; 堺市環境保全部, 2009) は、本研究で 2001 年に観測された濃度と同程度であったことから、観測地点における PAH 類濃度の経年変化は地点間の濃度比較に影響を与えないと判断した。地点ごとに比較すると、BAQ 濃度は北京 > 大阪 (幹線道路) > 大阪 (住宅地) > 輪島の順に高く、最も高かった北京の冬の BAQ 平均濃度は 101 pmol/m³ であり、輪島の冬の BAQ 平均濃度 0.53 pmol/m³ より約 200 倍も高いことが分かった。また、大阪の幹線道路付近における冬の BAQ 平均濃度 14 pmol/m³ と比較しても、北京の冬の BAQ 平均濃度は 7 倍以上高いことが分かった。他国の冬季における BAQ 濃度は例えば、フランスの rural site である Sollières で 0.1 - 11.7 pmol/m³ (Albinet et al., 2006), カリフォルニアで 3.9 ± 2.7 pmol/m³ (Chung et al., 2006), アテネ市街地で 0.93 ± 2.2 pmol/m³ (Andreou and Rapsomanikis, 2009) と報告されており、これらと比較しても北京の BAQ 濃度は極めて高いと言える。捕集期間ごとにその濃度を比較すると、北京における大気中 BAQ 濃度は、冬 (101 pmol/m³) > 黄砂イベント時 (32 pmol/m³) > 春 (12 pmol/m³) > 夏 (4.8 pmol/m³) の順に高く、同時に測定した PAH 濃度にも同様の大小関係が認められた。さらに大阪や輪島においても、大気中 BAQ および PAH 濃度は夏季よりも冬季のほうが高いという結果が得られた。この結果は、これまでに報告されている大気中 PAH 類濃度の季節変動の傾向とも一致していた (Sierra, 2006; Schnelle-Kreis et al., 2005)。

次に 3 時間毎の平均濃度が得られている大阪の試料の分析結果から、BAQ, NPAH および PAH 濃度間の相関を調べた。Table 2 に BAQ と、代表的な燃焼由来 (一次生成) PAH 類である BkF および 1-NP, さらに代表的な二次生成 NPAH である 2-NP および 2-NF との相関係数を示した。BkF は工場、自動車、暖房など様々な燃焼排出源に由来することが報告されている (Miguel et al., 1998; Tang et al., 2005)。一方 1-NP は比較的高温な燃焼条件の下で多く発生し、国内における主要な発生源はディーゼル燃料の燃焼であると言われている (Tang et al., 2005)。また 2-NP は主に OH ラジカルの開始反応により大気内で二次生成することが知られている (Atkinson and Arey, 1994)。OH ラジカルは大気中の光化学反応によって生成する短寿命の活性種であり、夜間の濃度はほぼゼロとなる。したがって 2-NP の生成は主に日中に起こると考えられる。一方 2-NF は OH ラジカルのほかに、夜間に濃度が上昇する NO₃ ラジカルの開始反応によっても生成するため、日中だけでな

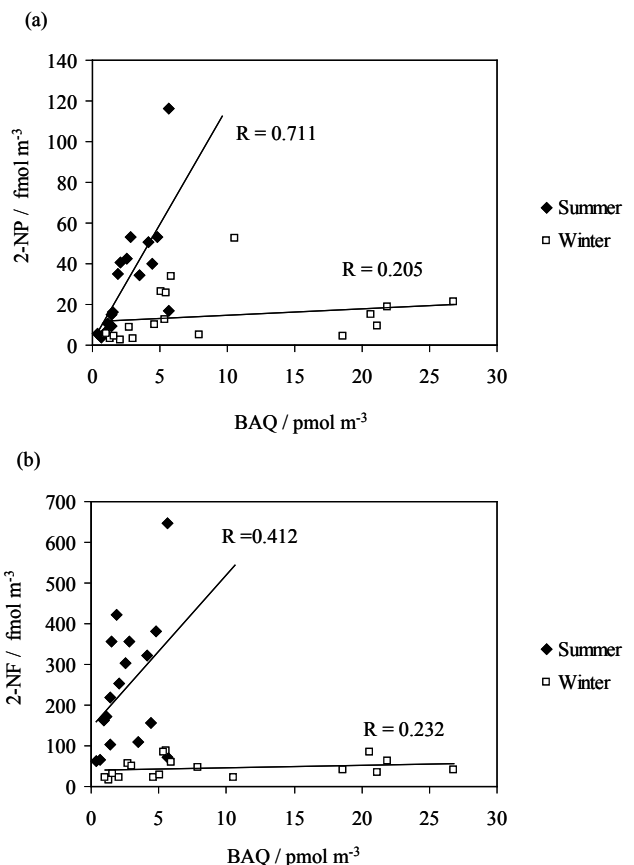


Fig. 1 Scatter plots between BAQ and 2-NP (a), and 2-NF (b).

く夜間においても二次生成される (Atkinson and Arey, 1994)。いずれの二次生成NPAHも燃焼起源粒子中からの検出報告はない。夏と冬の結果を合わせ、各化合物間の相関係数を求めると、BAQとBkF、およびBAQと1-NPとの間にはそれぞれ0.88および0.73と、高い値が得られた (Table 2 (a))。一方でBAQと2-NPおよび2-NFとの間の相関係数はそれぞれ-0.01、-0.25と非常に低いことから、BAQの気内動態は燃焼起源からの直接排出と強い関連があるように見受けられる。しかし、BAQと2-NP、およびBAQと2-NF濃度間の散布図を描いてみると、それらの間の関係は夏と冬とで大きく異なっていることが見てとれた (Fig. 1)。そこで得られた各化合物の濃度を夏と冬で分類し、それぞれの季節における化合物間の相関係数を求めたところ、Table 2 (b), (c) に示すようになった。夏はBAQと2-NPとの間に強い相関 ($r=0.71$) がみられた。一方、1-NPとの間には有意な相関が認められなかった。2-NPが光化学的な反応を経て生成することから、BAQの生成にも大気中の光化学反応が深く関与していることが示唆される。また1-NPとの相関は認められないものの、燃焼起源PAHであるBkFとの相関係数は0.85と高いことから、BAQの発生には発生源からの直接排出も少なからず寄与しているものと推察される。冬はBAQと2-NPおよび2-NFとの間の相関係数は0.20、0.23と低く、一方1-NPとの間には $r=0.82$ と強い相関が認められた。太陽光強度の低い冬には二次生成の寄与が相対的に小さくなり、一次生成、とりわけディーゼル排ガスの影響が強く現れたものと考えられる。以上の解析結果から、大気中BAQの発生源として、冬は一次生成、夏は二次生成の寄与が大きいことが推察された。

異なるPAH間の濃度比は、それらの発生源や大気内動態を解析するために有用な情報を与えることがある。例えばYunker et al. (2002) は、試料中のfluoranthene/(fluoranthene + pyrene) 濃度比が0.4–0.5の場合は石油燃焼、 >0.5 の場合は草や木材、石炭燃焼起源である可能性が高いこと、BaA/(BaA + Chr) >0.35 の場合は石油や石炭などの燃焼起源である可能性が高いことなどを報告している。またTang et al. (2005) も、モニタリングPAHとその母核のPAHとの濃度組成比の比較が、粒子の発生源推定のための有用な指標であることを報告している。しかし、PAHキノンとPAHの濃度比がそれらの一次発生源推定の指標として有用であるか否かは明らかになっていない。そこで、本研究ではBAQとPAHとの比を観測地点間で比較し、その差異と発生源との関連について検討した。ここで用いるPAHは、化学的変化に対して安定なものが都合がよい。また気相への分配を考慮する必要のない高分子量のPAHが適している。BAQの親化合物であるBaAは光に対してあまり安定ではなく (Niu et al., 2007; Cvrčková and Ciganek, 2005)、また気-固の分配が温度に依存して大きく変化することが知られている (Yamasaki et al., 1982)。そこで比較的化学的に安定で、気相への分配がほとんどないBkFを採用した。求めたBAQ/BkF比を地点ごとに比較した結果をFig. 2に示す。

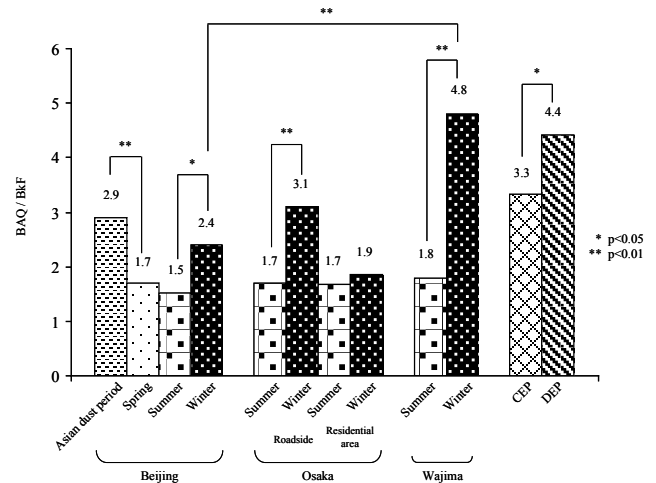


Fig. 2 Comparison of BAQ/BkF ratio among the different sampling periods in each sampling site.

各地点の冬のBAQ/BkF比は、北京で2.4、大阪の幹線道路付近で3.1、大阪の住宅地で1.9、輪島で4.8となり、輪島を除き中国と日本における濃度比に有意差は認められなかった。北京の主要エネルギー源は石炭であり、特に冬の暖房期には高濃度の大气汚染物質排出の一因となっている。一方、日本の主要な大气汚染源はディーゼル車等の自動車である。これらの事実から、BAQの一次発生源も二国間で異なることが予想される。Tang et al. (2005) は上記のNPAH/PAH濃度比がCEP中に比べてDEP中で著しく高いこと、中国と日本で捕集される大气粒子中のNPAH/PAH比は、それぞれの国における粒子の主要発生源の違いを反映して、日本における値が中国のそれより高くなることを見出している。そこで本研究でも同様に、CEPおよびDEP中のBAQ/BkF比を調べた結果、CEP中において3.3、DEP中において4.4と、両者の間の差は顕著には認められなかった。日本と中国における大气粒子中BAQ/BkF濃度比に差異が認められなかったのは、これらの比が発生源の違いを反映し難かったためと考えられる。

また、各地点における夏季と冬季のBAQ/BkF比を比較すると北京において冬(2.4) > 夏(1.5)、大阪の幹線道路付近において冬(3.1) > 夏(1.7)、住宅地において冬(1.9) > 夏(1.7)、輪島において冬(4.8) > 夏(1.8)となり、住宅地においては有意差が認められなかったものの、いずれの地点においても、BAQ/BkF比は冬季よりも夏季のほうが小さいという傾向がみられた。BAQおよびBkFの光分解速度定数(k_{BAQ} , k_{BkF})の大小関係は $k_{BAQ} > k_{BkF}$ であることが明らかにされている (Kameda et al., 2009b)。光分解速度定数の大きさは光の強度に比例することから、太陽光強度の強い夏季においては大気中BAQの光分解がより顕著に進行し、BAQ/BkF比が低くなったものと推察される。以上より、夏季のBAQ濃度が低い理由のひとつとして光分解の影響が示唆されるが、このことは「夏季のBAQ生成過程に占める二次生成の「寄与」が大きい」という先の結論を否定するものではない。一方で、北京において大規模な黄砂が観測された期間 (BAQ/BkF = 2.9) には、同じ春季であっても黄砂のほとんど観測されな

った期間 (BAQ/BkF=1.7) と比べて有意に高い BAQ/BkF 比が得られた。このことより、北京の黄砂イベント時においては、黄砂粒子表面上で新たに BAQ が生成していたことが疑われる。

3.2 BAQ の生成反応実験

3.1 の結果を受け、黄砂粒子表面上における BAQ 二次生成に関する仮説を検証するために、主要な大気内生成過程と推測される光反応、およびオゾンとの反応による BaA の酸化反応

実験を行い、土壌粒子表面上における BAQ の生成速度や生成収率を、他の粒子表面上における反応の結果と比較した。参照粒子として、DEP, CEP 等に多く含まれるすすのモデルとしてグラファイト粒子、そして表面が不活性なテフロン粒子を用いた。

3.2.1 粒子上 BaA への光照射反応による BAQ の生成

BaA を塗布した土壌粒子、グラファイト粒子、およびテフロン粒子に対してそれぞれ光照射を行い、BAQ の生成および BaA の減衰の経時変化を調べた (Fig. 3)。以降、BAQ および BaA の濃度は、粒子からの抽出・濃縮処理後の溶液中濃度で示した。

土壌およびテフロン粒子上においては BAQ 生成が確認されたが、グラファイト上においては全く BAQ の生成はみられなかった。Behymer and Hites (1985) は、シリカゲルやアルミナ上よりもブラックカーボン上の方が、光に対して PAH は安定であったと報告している。Yokley et al. (1986) も、カーボンを含む粒子上では、PAH は光に対して安定化されると報告している。

ここで、各粒子表面上における BAQ の収率および光分解速度を求めるため、BAQ が BaA の光反応からのみ生成し、光反応によってのみ消失し、Fig. 4 に示すような一次反応が連続して起こる逐次反応が起こっていると仮定して解析した。光反応による PAH から PAH キノンの生成は多段階で進行することが提案されているが (Reyes et al., 2000), いずれの反応が本反応全体の速度を支配しているかは明らかでない。ここでは BaA の分解過程が律速段階であると仮定し、反応全体を一次反応として取扱った。

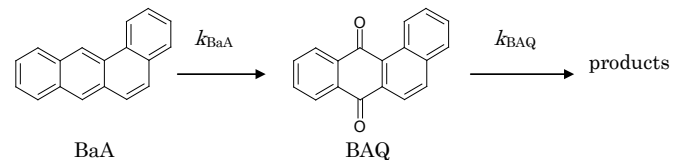
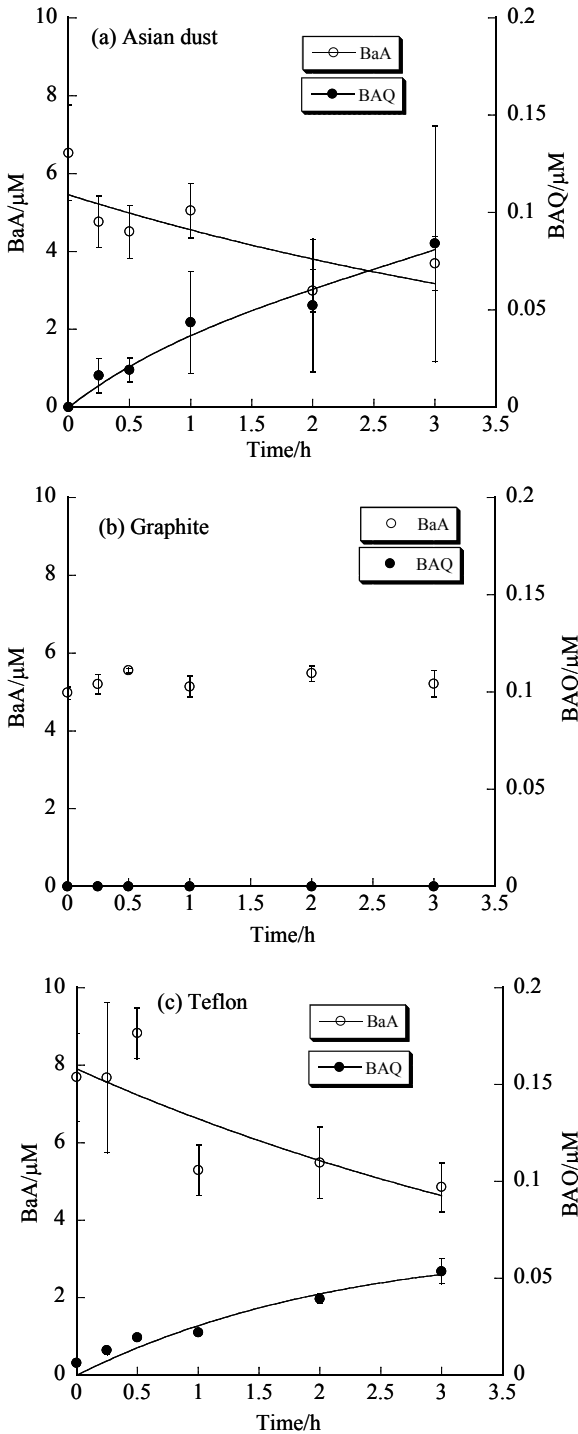


Fig. 4 Oxidation reaction of BaA and BAQ

反応の初期には、 $\ln(C_0/C)$ (C_0 : 初期濃度, C : 各時間分解後の濃度) と分解時間との間に直線関係が得られることから、その直線の傾きから実験的に求めた BaA の分解速度定数 k_{BaA} を用いて、それぞれの反応を速度式で表すと、

$$d[BaA]/dt = -k_{BaA}[BaA] \cdots (1)$$

$$d[BAQ]/dt = k_{BaA}[BaA] \times Y - k_{BAQ}[BAQ] \cdots (2)$$

このとき、 $[BaA]$, $[BAQ]$ はそれぞれ時間 t (h) における BaA 濃度, BAQ 濃度を示す。 Y は BAQ 初期収率, k_{BaA} , k_{BAQ} はそれぞれ BaA と BAQ の分解速度定数 (h^{-1}) を示す。

式 (1) より

$$[BaA] = [BaA]_0 \exp(-k_{BaA}t) \cdots (3)$$

Fig. 3 Concentration of BaA and BAQ vs time of UV irradiation.

反応開始時は BAQ 濃度 0 であるから、

$$[\text{BAQ}]_0 = 0 \quad \cdots (4)$$

式 (3) を式 (2) に代入し、式 (4) の関係を使うと

$$[\text{BAQ}] = \frac{[\text{BaA}]_0 \times Y \times k_{\text{BAQ}}}{k_{\text{BAQ}} - k_{\text{BaA}}} \{ \exp(-k_{\text{BaA}}t) - \exp(-k_{\text{BAQ}}t) \} \quad \cdots (5)$$

となり、BaA の光反応によって生成する BAQ 濃度の時間変化は式 (5) で表される。実測による BAQ 濃度の経時変化を式 (5) に示す関数にフィッティングさせ各粒子上における BAQ の分解速度定数 (k_{BAQ}) および初期収率 (Y) を求めた (BAQ の生成が確認されなかったグラファイト粒子は除く)。その結果、テフロン粒子においては $k_{\text{BAQ}} = 1.64 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($= 0.06 \text{ h}^{-1}$)、 $Y = 0.011$ ($r = 0.96$) と値が得られたが、土壌粒子においては k_{BAQ} が負の値になってしまいフィッティングから適当な値を求めることができなかつた。この理由として、多段階で進行する BAQ の生成反応の律速段階を BaA の分解過程と仮定し、一次反応で近似することが困難であったことが考えられる。

本実験では、砂漠土壌粒子上での光反応による BAQ 生成を速度論的に解析することはできなかったが、グラファイト粒子上では全く生成しなかつた BAQ が土壌粒子上では生成していたことから、燃焼粉じん上よりも、黄砂のような鉱物粒子上では、BaA の光酸化反応により BAQ が二次生成する可能性が相対的に高いということが示唆された。

3.2.2 粒子上 BaA とオゾンとの反応による BAQ の生成

3.2.1 と同じく BaA を担持させた砂漠土壌粒子、グラファイト粒子、およびテフロン粒子に一定濃度のオゾン反応させ、BAQ の生成および BaA の減衰の経時変化について調べた (Fig. 5)。オゾンとの反応では、光照射反応においては生成の見られなかつたグラファイト上においても BAQ の生成が確認された。また、オゾン濃度一定下において BaA の減衰は一次反応とみなせる (Albić-Juretić et al., 1990; Kahan et al., 2006; Perraudin et al., 2007) ことから、3.2.1 で行ったのと同様にして、フィッティングにより各粒子上における BAQ 分解速度定数 (k_{BAQ}) および初期収率 (Y) を求めた。土壌粒子では $k_{\text{BAQ}} = 5.47 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($= 0.20 \text{ h}^{-1}$)、 $Y = 0.052$ ($r = 0.96$)、グラファイト粒子では $k_{\text{BAQ}} = 9.63 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($= 0.35 \text{ h}^{-1}$)、 $Y = 0.013$ ($r = 0.99$)、テフロン粒子では $k_{\text{BAQ}} = 9.61 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($= 0.35 \text{ h}^{-1}$)、 $Y = 0.019$ ($r = 0.98$) となり、初期収率は土壌粒子においてグラファイト粒子の 3.8 倍、テフロン粒子の 2.8 倍高くなることが分かった。また、BAQ の生成がオゾン濃度一定下で一次反応に従うと仮定した場合、BAQ 生成速度の序列は $k_{\text{BaA}}Y$ で表すことができ、この値は土壌粒子上の反応で $7.83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 、グラファイト粒子上で $2.78 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 、テフロン粒子上で $2.92 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ となり、土壌粒子上における生成速度が最も速いことが明らかとなった。現在のところ、土壌粒子上で BAQ の生

成が促進される理由は明らかでないが、土壌粒子を構成する粘土鉱物や金属酸化物が触媒として作用していることが推察される。日本国内では一般に春季にオゾン濃度が高くなることが知られており、その一部は中国大陸由来であるとも言われている (Tanimoto, 2009)。これらの事実と本実験の結果は、北京において大規模な黄砂が確認された時期には黄砂上で BAQ が二次生成され、大気中濃度に影響を与える可能性を支持するものである。

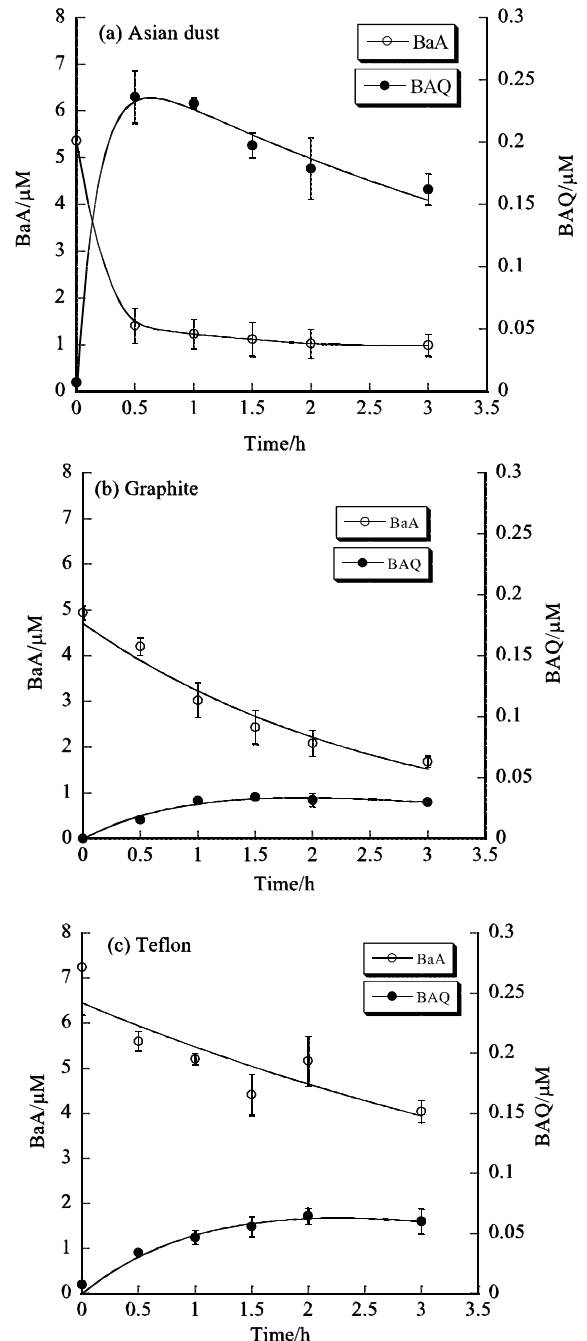


Fig.5 Concentration of BaA and BAQ vs time of reaction of BaA with O_3 .

4. 総括

中国の北京、および日本の大阪 (住宅地および幹線道路付近)、輪島における実大気粒子中 BAQ 濃度を測定したところ、最も高かった北京・冬の濃度は、輪島・冬の濃度の約 200 倍

高い値を示した。また BAQ/BkF 濃度比を比較したところ、いずれの地点においても夏季のほうが冬季よりも低いという結果になった。夏季には強い太陽光強度の影響により、BAQ の光分解が BkF の光分解以上に促進され、BAQ/BkF 比が小さくなったものと考えられた。北京で大規模な黄砂が観測された時期においては、黄砂のほとんど観測されなかった春季よりも BAQ/BkF 比は高い値となった。室内反応実験により、中国砂漠土壌粒子表面に担持させた BaA からの BAQ 生成を、光照射およびオゾンとの反応によって調べたところ、参照とするグラファイト粒子、およびテフロン粒子よりも土壌粒子表面において反応が促進される傾向があることがわかった。このことから、黄砂時に BAQ/BkF 比が高くなる理由の一つとして、黄砂表面上における BAQ の二次生成が示唆された。

謝 辞

本研究は環境省の環境研究総合推進費 (RF-0905) および科研費 (新学術領域研究, 21200031) の支援により実施された。

(受稿日 2010.6.30) (掲載決定日 2010.9.17)

参考文献

- Ahmed, S., Fujii, S., Kishikawa, N., Ohba, Y., Nakashima, K. and Kuroda, N. (2006) Selective determination of quinones by high-performance liquid chromatography with on-line post column ultraviolet irradiation and peroxyoxalate chemiluminescence detection. *J. Chromatogr. A*, **1133**, 76-82.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E. (2006) Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionization. *J. Chromatogr. A*, **1121**, 106-113.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., and Budzinski, H. (2008) Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys. Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning. *Atmos. Environ.*, **42**, 43-54.
- Alebić-Juretić, A., Cvitaš, T. and Klasinc, L. (1990) Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 62-66.
- Andreou, G and Rapsomanikis, S. (2009) Polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in the urban atmosphere of Athens. *J. Hazard. Mater.*, **172**, 363-373.
- Atkinson, R. and Arey, J. (1994) Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: Formation of atmospheric mutagens. *Environ. Health Perspect.*, **102**, 117-126.
- Barbas, J. T., Sigman, M. E. and Dabestani, R. (1996) Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1776-1780.
- Behymer, T. D. and Hites, R. A. (1985) Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particles. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1004-1006.
- Cho, A. K., Di Stefano, E., You, Y., Rodriguez, C. E., Schmitz, D. A., Kumagai, Y., Miguel, A. H., Eiguren-Fernandez, A., Kobayashi, T., Avol, E. and Froines, J. R. (2004) Determination of four quinones in diesel exhaust particles, SRM 1649a, and atmospheric PM_{2.5}. *Aerosol Sci. Technol.*, **38**, 68-81.
- Chung, M. Y., Lazaro, R. A., Lim, D., Jackson, J., Lyon, J., Rendulic, D. and Hasson A. S. (2006) Aerosol-borne quinones and reactive oxygen species generation by particulate matter extracts. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 4880-4886.
- Cvrčková, O. and Ciganek, M. (2005) Photostability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) in dichloromethane and isooctane solutions. *Polycyclic Aromat. Compd.*, **25**, 141-156.
- Eiguren-Fernandez, A., Miguel, A.H., Lu, R., Purvis, K., Grant, B., Mayo, P., Di Stefano, E., Cho, A. K. and Froines, J. (2008) Atmospheric formation of 9,10-phenanthrenequinone in the Los Angeles air basin. *Atmos. Environ.*, **42**, 2312-2319.
- Fatiadi, A. J. (1967) Effects of temperature and of ultraviolet radiation on pyrene adsorbed on garden soil. *Environ. Sci. Technol.*, **1**, 570-572.
- Finkel, T. and Holbrook, N. J. (2000) Oxidants, oxidative stress and the biology of ageing. *Nature*, **408**, 239-247.
- Fioressi, S. and Arce, R. (2005) Photochemical transformations of benzo[e]pyrene in solution and adsorbed on silica gel and alumina surface. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3646-3655.
- Hirano, S., Furuyama, A., Koike, E. and Kobayashi, T. (2003) Oxidative-stress potency of organic extracts of diesel exhaust and urban fine particles in rat heart microvessel endothelial cells. *Toxicology*, **187**, 161-170.
- Hiyoshi, K., Takano, H., Inoue, K.-I., Ichinose, T., Yanagisawa, R., Tomura, S., and Kumagai, Y. (2005) Effects of phenanthraquinone on allergic airway inflammation in mice. *Clin. Exp. Allergy*, **35**, 1243-1248.
- IARC (International Agency for Research on Cancer). (1989) Monographs on Evaluation of the carcinogenic risk to humans: Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes, Vol. 46. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol46/volume46.pdf>
- Jakober, C. A., Riddle, S. G., Robert, M. A., Destailats, H., Charles, M. J., Green, P. G and Kleeman, M. J. (2007) Quinone emissions from gasoline and diesel motor vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 4548-4554.
- Kahan, T. F., Kwamena, N.-O. A. and Donaldson, D. J. (2006) Heterogeneous ozonation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons on organic films. *Atmos. Environ.*, **40**, 3448-3459.
- Kameda, T., Nakao, T., Stavarache, C., Maeda, Y., Hien, T.T.,

- Takenaka, N., Okitsu, K., and Bandow, H. (2007) Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitrated Polycyclic Aromatic Compounds in Diesel-engine Exhaust Particles from Combustion Process of Biodiesel Fuel, *Bunseki Kagaku*, **56**, 241-248 (in Japanese).
- Kameda, T., Goto, T., Toriba, A., Tang, N., and Hayakawa, K. (2009a) 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.
- Kameda, T., Nakayama, Y., Goto, T., Koyanagi, T., Bandow, H., Fujimori, K., Toriba, A., Tang, N., Hayakawa, K. (2009b) Photochemical degradation of selected nitro- and oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons on airborne particles under simulated solar UV-irradiation (*Airborne Particulates*, Ming Cheng and Wen Liu, eds., Nova Science Publishers, NY), pp. 291-307.
- Kishikawa, N., Ohkubo, N., Ohyama, K., Nakashima, K. and Kuroda, N. (2008) Chemiluminescence assay for quinones based on generation of reactive oxygen species through the redox cycle of quinone. *Anal. Bioanal. Chem.*, **393**, 1337-1343.
- Li, N., Sioutas, C., Cho, A., Schmitz, D., Misra, C., Sempf, J., Wang, M., Oberley, T., Froines, J. and Nel, A. (2003) Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. *Environ. Health Perspect.*, **111**, 455-460.
- Lintelmann, J., Fischer, K. and Matuschek, G. (2006) Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in particle matter using high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **1133**, 241-247.
- Miguel, A. H., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A. and Hering, S. V. (1998) On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 450-455.
- Motoyama, Y., Bekki, K., Chung, S.-W., Tang, N., Kameda, T., Toriba, A., Taguchi, K. and Hayakawa, K. (2009) Oxidative stress more strongly induced by *ortho*- than *para*-quinoid polycyclic aromatic hydrocarbons in A549 cells. *J. Health Sci.*, **55**, 845-850.
- Niu, J., Sun, P. and Schramm, K.-W. (2007) Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with fly ash particles under simulated irradiation. *J. Photochem. Photobiol., A*, **186**, 93-98.
- Pal, B. and Sharon, M. (2000) Photodegradation of polyaromatic hydrocarbons over thin film of TiO₂ nanoparticles; a study of intermediate photoproducts. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **160**, 453-460.
- Perraudin, E., Budzinski, H. and Villenave, E. (2007) Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles. *Atmos. Environ.*, **41**, 6005-6017.
- Reyes, C. A., Medina, M., Crespo-Hernandez, C., Cedeno, M. Z., Arce, R., Rosario, O., Steffenson, D.M., Ivanov, I. N., Sigman, M. E. and Dabestani, R. (2000) Photochemistry of pyrene on unactivated silica surface. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 415-421.
- 堺市環境保全部 (2009) 堺市大気汚染調査報告 (平成20年度)
- Schnelle-Kreis, J., Sklorz, M., Peters, A., Cyrys, J. and Zimmermann, R. (2005) Analysis of particle-associated semi-volatile aromatic and aliphatic hydrocarbons in urban particulate matter on a daily basis. *Atmos. Environ.*, **39**, 7702-7714.
- Shen, J., Zhang, S., Lian, J., Kong, L., and Chen, J. (2007) Benz[a]anthracene heterogeneous photochemical reaction on the surface of TiO₂ particles. *Acta Phys. Chim. Sin.*, **23**, 1531-1536.
- Sienra, M. del R. (2006) Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter. *Atmos. Environ.*, **40**, 2374-2384.
- Sugimoto, R., Kumagai, Y., Nakai, Y. and Ishii, T. (2005) 9,10-phenanthrenequinone in diesel exhaust particles downregulates Cu,Zn-SOD and HO-1 in human pulmonary epithelial cells: intracellular ion scavenger 1,10-phenanthroline affords protection against apoptosis. *Free Radical Bio. Med.*, **38**, 388-395.
- Sumi, D. and Kumagai, Y. (2007) Chemical biology of 1,2-naphthoquinone, a novel pollutant, that affects signal transduction pathways. *YAKUGAKU ZASSHI*, **127**, 1949-1956 (in Japanese).
- Tang, N., Hattori, T., Taga, R., Igarashi, K., Yang, X., Tamura, K., Kakimoto, H., Mishukov, V. F., Toriba, A., Kizu, R., and Hayakawa, K. (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan sea countries. *Atmos. Environ.*, **39**, 5817-5826.
- Tanimoto, H. (2009) Increase in springtime tropospheric ozone at a mountainous site in Japan for the period 1998-2006. *Atmos. Environ.*, **43**, 1358-1363.
- Wang, L., Atkinson, R. and Arey, J. (2007) Formation of 9,10-phenanthrenequinone by atmospheric gas-phase reaction of phenanthrene. *Atmos. Environ.*, **41**, 2025-2035.
- Yamasaki, H., Kuwata, K. and Miyamoto, H. (1982) Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 189-194.
- Yokley, R. A., Garrison, A. A., Wehry, E. L. and Mamantov, G. (1986) Photochemical transformation of pyrene and benzo[a]pyrene vapor-deposited on eight coal stack ashes. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 86-90.
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D. and Sylvestre, S. (2002) PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.*, **33**, 489-515.

日本および中国における大気粒子中多環芳香族炭化水素キノンの観測

—濃度レベルの把握と発生要因の検討—

片山 裕規¹, 後藤 知子², 亀田 貴之³, 唐 寧³, 松木 篤⁴, 鳥羽 陽³, 早川 和一³

1 金沢大学薬学部 〒920-1192 石川県金沢市角間町

2 金沢大学大学院自然科学研究科 〒920-1192 石川県金沢市角間町

3 金沢大学医薬保健研究域・薬学系 〒920-1192 石川県金沢市角間町

4 金沢大学フロンティアサイエンス機構 〒920-1192 石川県金沢市角間町

本研究では、日本および近年大気汚染の著しい中国における大気中多環芳香族炭化水素 (PAH) キノン濃度レベルを把握すること、さらに大気内動態を解明するための基礎的なデータを得ることを目的とし、PAH キノンの一種である 1,2-benzanthraquinone (benz[a]anthracene-7,12-dione; BAQ) の実大気中観測、ならびに光やオゾンによる PAH の酸化反応による BAQ の生成を実験的に検討した。北京、大阪、輪島における実大気粒子中 BAQ 濃度を測定したところ、最も高かった北京・冬の濃度は、輪島・冬の濃度の約 200 倍高い値を示した。また BAQ/benzo[k]fluoranthene (BkF) 濃度比を比較したところ、いずれの地点においても夏季のほうが冬季よりも低いという結果を得た。夏季には強い太陽光強度の影響により、BAQ の光分解が BkF の光分解以上に促進され、BAQ/BkF 比が小さくなったものと考えられた。北京で大規模な黄砂が観測された時期においては、黄砂のほとんど観測されなかった春季よりも BAQ/BkF 比は高い値となった。室内反応実験により、中国砂漠土壌粒子表面に担持させた BaA からの BAQ 生成を、光照射およびオゾンとの反応によって調べたところ、参照とするグラファイト粒子、およびテフロン粒子よりも土壌粒子表面において反応が促進される傾向があることがわかった。このことから、黄砂期に BAQ/BkF 比が高くなる理由の一つとして、黄砂表面上における BAQ の二次生成が示唆された。