

令和 2 年 5 月 26 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K08388

研究課題名（和文）大気汚染物質と黄砂との相互作用

研究課題名（英文）The interaction between air pollutants and Asian dust

研究代表者

唐 寧（Tang, Ning）

金沢大学・環日本海域環境研究センター・准教授

研究者番号：90372490

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：日中韓三カ国の共同体制で、蘭州、北京、ソウル及び本学能登半島大気観測ステーションで、夏季、冬季及び黄砂期にPM2.5を含む大気汚染物質を捕集して、PAHs及びガス相大気汚染物質の分析を行った。各地域の大気汚染物質の濃度は、年々減少することがわかり、各国の環境対策の効果が明確に現れていることを明らかにした。それに伴って、我が国に飛来する大気汚染物質の量も有意に減少してきた。また、開発した曝露チャンバーを用いて、異なる条件（酸、アルカリ）の下、PAHと中国の典型的な砂漠で採集した黄砂との相互作用を確認したところ、PAHの変質反応に黄砂の寄与は本研究の条件下では認めなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られたデータより、蘭州の大気汚染実態は初めて明らかにした。同時に、過去の結果も含めて詳細に解析することにより、中国国内のPM2.5の発生、輸送と推移及びそれらを引き起す主要因を総括的に明らかにすることができた。また、本研究の実施により実大気中におけるPAHsの酸化メカニズムと黄砂の寄与を解明するために一歩前進することができた。さらに、本研究で得られた成果は、黄砂飛行ルート上にある東アジア地域の国々の大気汚染対策を進める上で不可欠な科学的知見を提供し、同じく黄砂被害に直面しているアフリカやニュージーランドに価値のある参考データを提供することができた。

研究成果の概要（英文）： With the cooperation of Japan, China, and South Korea, we collected air pollutants including PM2.5 at atmospheric monitoring stations in Lanzhou, Beijing, Seoul, and the Noto Peninsula during summer, winter, and Asian dust periods. Then, we analyzed PAHs in PM2.5 and several gaseous pollutants. The results show that the concentration of air pollutants in all regions decreased year by year, which was attributed to the effective control measures adopted by these countries. In the meantime, air pollutants transported to Japan over long distances have also been significantly reduced. In addition, the interaction between PAHs and Kosa particles collected from typical deserts in China was studied in the developed exposure chamber under different conditions (such as acidic and alkaline conditions). The results show that Kosa particles had no substantial effect on the chemical reaction of PAHs.

研究分野：医歯薬学

キーワード：大気汚染 黄砂 多環芳香族炭化水素 吸着 越境輸送

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

大気汚染物質の中には、空気動力学径が  $2.5 \mu\text{m}$  より小さい画分の微小粒子 ( $\text{PM}_{2.5}$ ) がある。 $\text{PM}_{2.5}$  は混合物であり、石炭、石油などの化石燃料やバイオマスの不完全燃焼、土壌及び海洋など直接発生する一次粒子とガスとして放出されたものが大気中で粒子化した二次粒子からなるため、国や地域または気象条件によって、 $\text{PM}_{2.5}$  の主要発生源、構成成分及び大気内挙動は異なる。アメリカがん協会の調査では、 $\text{PM}_{2.5}$  濃度が  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  上昇することに伴い、相対リスクは、全死亡で 1.16 倍、心肺疾患死亡で 1.25 倍、肺がん死亡で 1.37 倍の増加 (いずれも 95%CI) が認められた。国際がん研究機関は 2013 年に  $\text{PM}_{2.5}$  をヒトに対する発癌性が認められるグループに分類をし、さらに、世界保健機関は 2016 年に世界中の大気汚染に関連する死者は年間約 300 万人にも上る報告書を公表した。従って、 $\text{PM}_{2.5}$  の主要発生源、構成成分及び大気内挙動を明らかにすることは、地域住民の健康を守り、適切な環境保全対策を講じる上で極めて重要である。

一方、 $\text{PM}_{2.5}$  の構成成分である、ベンゾ[a]ピレンに代表される多環芳香族炭化水素類 (PAHs: 大気中で直接または二次的に生成するヒドロキシ体、ニトロ体、ケトン体及びキノン体も含む) の多くは、強い発がん性 / 変異原性 / 内分泌かく乱性を有する。申請者らが能登半島で 2004 年より現在まで継続している観測結果では、初冬から春先にかけて、中国北部の都市域で発生する高濃度 PAH の一部は、黄砂と共に我が国まで長距離輸送されていることを明らかにし、生態系への影響が懸念されている。

我が国に飛来する黄砂の粒径は  $3 \sim 5 \mu\text{m}$  あたりにピークがあるが、 $\text{PM}_{2.5}$  に入る黄砂も少なくない。黄砂の中に硫酸塩や硝酸塩が多く含まれるが、これらは主に黄砂が西から東へ移動中、中国の工業地帯で排出される大気汚染物質が酸化し二次的に発生すると推測されている。また、申請者らは曝露チャンバーを用いて黄砂の触媒作用を調べたところ、酸性ガスの共存化で、PAH が速やかにより毒性の強いヒドロキシ体、ニトロ体さらにキノン体に変化する。これらの結果により、黄砂が大気汚染物質との間に相互作用を生じ、大気汚染物質の毒性を増すことが考えられた。黄砂の我が国に飛来する時期は中国の暖房使用期間 (11 月から翌年の 3 月末まで) に重なることがあり、しかも中国の沿海工業地帯や韓国の上空を経由するケースが多いが、しかし、反応生成物及び反応メカニズムに関する研究は殆どなかった。

## 2. 研究の目的

金沢大学輪島大気観測ステーション (Kanazawa University Wajima Air Monitoring Station: KUWAMS)、北京、蘭州 (中国) とソウル (韓国) において、 $\text{PM}_{2.5}$  を捕集して PAHs 分析し、各地域における大気中 PAHs の汚染特徴を明らかにすることと中国で採集したバックグラウンド黄砂を開発した曝露チャンバーに適應し、模擬大気環境条件下における黄砂とモデル PAHs との相互作用の生成物とメカニズムを明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 大気環境測定

各サンプリング地点において、 $\text{PM}_{2.5}$  インパクター付きハイボリウムエアサンプラーを設置し、夏季と冬季に  $\text{PM}_{2.5}$  及びガス相に存在する大気汚染物質を捕集して、所定の方法を用いて PAHs などの分析を行った。なお、KUWAMS においては、黄砂期を含めて、計画期間中にサンプリングを連続的に行っていた。

### (2) モデル実験

モデル PAHs として、主にガス相に存在するナフタレン (Nap) を用いて、これまでの研究デザインと違って反応性ガスを共存させない前提に、模擬した大気環境 (酸、アルカリなど) の条件の下、紫外照射有無における Nap の吸着及び変質反応を調べて、生成物の同定及び生成メカニズムの推定を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 大気環境の測定

#### KUWAMS

Figure 1 は KUWAMS の大気中 PAHs の経年変動を示した。また比較のために、2014 年からの観測結果も併せて示した。大気中総 PAHs の年平均濃度は、2017 年では  $404 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、2018 年では  $310 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、2019 年では  $220 \text{ pg}/\text{m}^3$  であり、2014 年より年々低減傾向にあった。偏西風の卓越時期 (1 ~ 3 月、11 ~ 12 月) においても、大気中総 PAHs 濃度は、2017 年では  $611 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、2018 年では  $540 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、2019 年では  $291 \text{ pg}/\text{m}^3$  であり、いずれも対応する年平均濃度より高

かったが、我が国に飛来する PAHs の量も年々減少した。一方、新型コロナウイルス(COVID-19)の影響で、旧暦春節(1月25日)後に中国各地で相次ぐ経済産業の停止に伴って、2月と3月に産業活動及び自動車に由来する PAHs 濃度と長距離輸送分が減少と推測し、比較を行ったところ、本年度2月~3月の輪島測定局の大気中 PAHs 濃度は、231 pg/m<sup>3</sup>であった。対して、昨年度の同時期にはそれぞれ 420 pg/m<sup>3</sup>であったため、新型コロナウイルスの影響により中国経済活動の減速で越境輸送大気 PAHs が半減した。同時に観測したガス成分大気汚染物質濃度は、SO<sub>2</sub>では0.0 - 9.9 ppb、NO<sub>2</sub>では0.1 - 6.7 ppbであり、いずれも定量下限に近いレベルで推移していた。しかし、調査期間中における O<sub>3</sub> 濃度の最高1時間値は、それぞれ 39.6 (2017年)、45.8 (2018年)と 43.6 μg/m<sup>3</sup> (2019年)であり、KUWAMS の周辺に O<sub>3</sub> を消耗する NO などの反応種の濃度が低いため、高いレベルを維持していた。

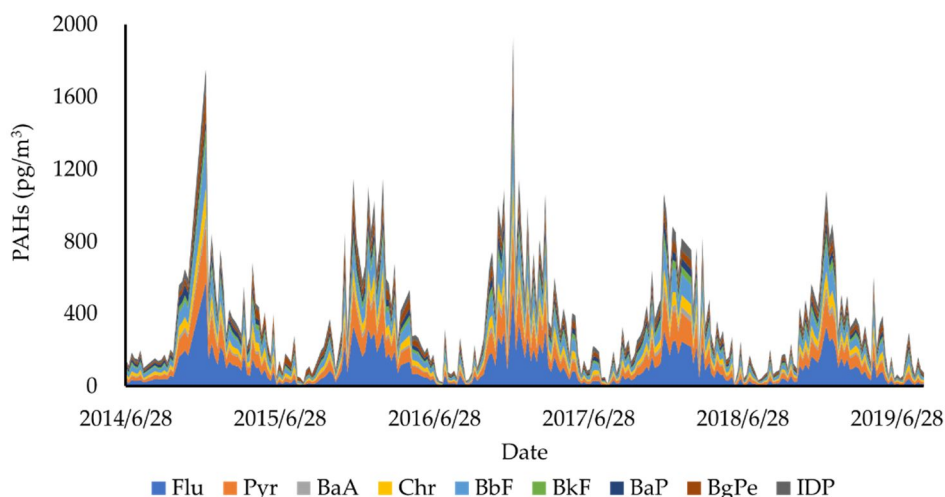


Figure 1. Yearly variation in PAHs from 2014 to 2020 at KUWAMS.

### 蘭州、北京、ソウル

本研究では、2017年度に蘭州、2018年度到北京、2019年度にソウルにおける大気中 PAHs の調査を夏季(7月から9月)と冬季(12月から1月)に分けて行った。蘭州の大気中 PAHs 濃度は、夏季には 15.0 ng/m<sup>3</sup>であり、冬季には 28.9 ng/m<sup>3</sup>であった。蘭州のサンプリングサイトは蘭州大学の半乾燥地域研究所であり、KUWAMS と同じくバックグラウンド地域であるが、その濃度は冬季に KUWAMS のそれより約 60 倍高かった。北京の大気中 PAHs 濃度は、夏季には 20.3 ng/m<sup>3</sup>であり、冬季には 32.8 ng/m<sup>3</sup>であった。中国の北部では、冬季に集中暖房を実施するため、石炭燃焼器具や施設から発生する PAHs は大気汚染を一層に深刻化することは言うまでもないが、本研究では中国北部都市の大気汚染の深刻さが再び伺われた。しかし、これまでの調査結果と比較したところ、北京冬季の大気中 PAHs 濃度は 2010年(216 ng/m<sup>3</sup>)より大幅に低減したことが分かり、中国政府が行われた環境対策の効果は現れ始まったことを明らかにした。一方、ソウルの大気中 PAHs 濃度は、夏季には 15.6 ng/m<sup>3</sup>であり、冬季には 28.1 ng/m<sup>3</sup>であった。後方流跡線解析法を用いて評価したところ、冬季に、ソウルの大気中 PAHs の一部は中国北部より越境輸送されることが示唆されたが、さらなる検討が必要だと考えられた。

### (2) モデル実験

主のガス相に存在するナフタレン(Nap)をモデル PAH とし、中国の典型的な砂漠地域で採集したバックグラウンド黄砂(AD1:ゴビ砂漠、AD2:タクラマカン砂漠、AD3:ホルチン沙地、AD4:黄土高原)との相互作用を評価した。飽湿条件における黄砂の Nap の物理吸着は、黄土高原から採集した黄砂以外に殆ど示さなかった(Fig. 2)。黄土高原の黄砂では、Nap をラングミュア吸着モデルに当てはまる、単分子層的に吸着したが、その吸着容量が非常に小さかった(Fig. 3)。また、紫外照射における Nap の光分解反応は、2-ホルミルシナムアルデヒドと 1,4-ナフトキノンの生成が確認されたが(Fig. 3)、黄砂共存下では、生成反応速度がいずれも遅かった。その原因として、黄砂の共存による消光作用が考えられた。しかし、実際に黄砂と PAH が越境輸送時に、共存する酸性ガスや粒子の表面性状により、PAH の酸化メカニズムが極めて複雑化になると考えられるため、なお多くの研究課題が残されている。

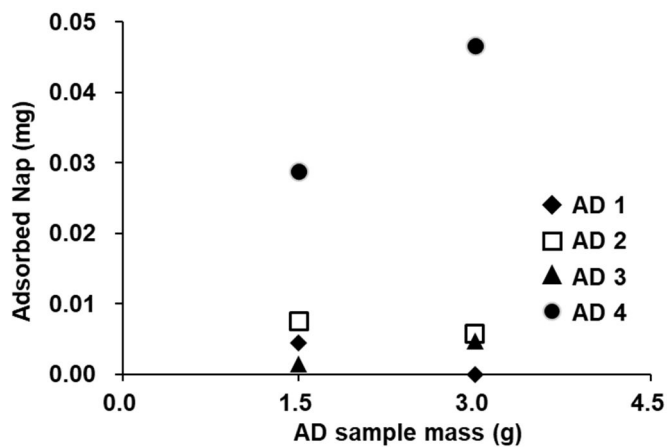


Figure 2. The adsorption of Nap on different AD samples in a 14 mg/L Nap aqueous solution.

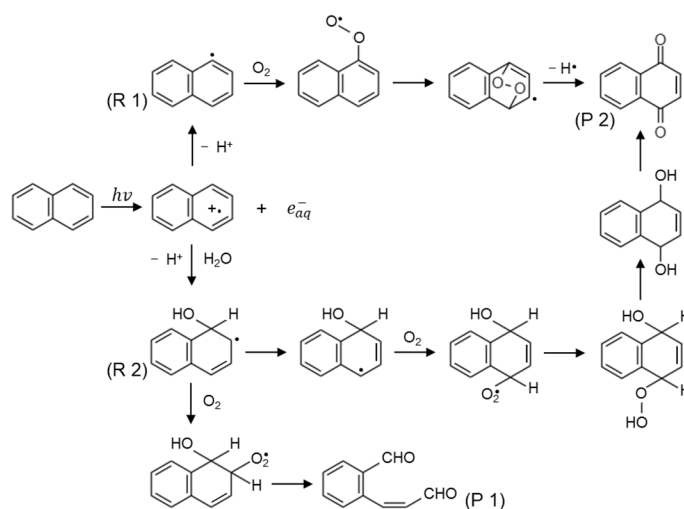


Figure 3. Proposed photodegradation scheme of Nap in aqueous solution under shortwave UV radiation on the basis of McConkey et al., 2002 and Vialaton et al., 1999. R represents the radical immediate. P represents the product.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kalisa Egide, Nagato Edward G., Bizuru Elias, Lee Kevin C., Tang Ning, Pointing Stephen B., Hayakawa Kazuichi, Archer Stephen D. J., Lacap-Bugler Donabella C.	4. 巻 52
2. 論文標題 Characterization and Risk Assessment of Atmospheric PM2.5 and PM10 Particulate-Bound PAHs and NPAHs in Rwanda, Central-East Africa	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Environmental Science & Technology	6. 最初と最後の頁 12179 ~ 12187
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.est.8b03219	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yang Lu, Tang Ning, Matsuki Atsushi, Takami Akinori, Hatakeyama Shiro, Kaneyasu Naoki, Nagato Edward G., Sato Kei, Yoshino Ayako, Hayakawa Kazuichi	4. 巻 12
2. 論文標題 A Comparison of Particulate-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Long-Range Transported from the Asian Continent to the Noto Peninsula and Fukue Island, Japan	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Asian Journal of Atmospheric Environment	6. 最初と最後の頁 369 ~ 376
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.5572/ajae.2018.12.4.369	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Wang Dabin, Zhao Lixia, Wang Dan, Yan Li, Jing Chuanyong, Zhang Hui, Guo Liang-Hong, Tang Ning	4. 巻 20
2. 論文標題 Direct evidence for surface long-lived superoxide radicals photo-generated in TiO2 and other metal oxide suspensions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 18978 ~ 18985
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cp03081b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Hayakawa Kazuichi, Tang Ning, Nagato Edward Gou, Toriba Akira, Sakai Shigekatsu, Kano Fumio, Goto Sumio, Endo Osamu, Arashidani Kei-ichi, Kakimoto Hitoshi	4. 巻 233
2. 論文標題 Long term trends in atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons: A study of Japanese cities from 1997 to 2014	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Environmental Pollution	6. 最初と最後の頁 474 ~ 482
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi: 10.1016/j.envpol.2017.10.038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kakimoto Kensaku, Akutsu Kazuhiko, Nagayoshi Haruna, Konishi Yoshimasa, Kajimura Keiji, Tsukue Naomi, Yoshino Tomoo, Matsumoto Fumio, Nakano Takeshi, Tang Ning, Hayakawa Kazuichi, Toriba Akira	4. 巻 147
2. 論文標題 Persistent organic pollutants in red-crowned cranes ( <i>Grus japonensis</i> ) from Hokkaido, Japan	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Ecotoxicology and Environmental Safety	6. 最初と最後の頁 367 ~ 372
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.08.060	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Orakij Walaiporn, Chetiyankornkul Thaneeya, Chuesaard Thanyarat, Kaganoi Yuichi, Uozaki Waka, Homma Chiharu, Boongla Yaowatat, Tang Ning, Hayakawa Kazuichi, Toriba Akira	4. 巻 189
2. 論文標題 Personal inhalation exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitro-derivatives in rural residents in northern Thailand	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Environmental Monitoring and Assessment	6. 最初と最後の頁 510 ~ 510
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1007/s10661-017-6220-z">https://doi.org/10.1007/s10661-017-6220-z</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tang Ning, Suzuki Genki, Morisaki Hiroshi, Tokuda Takahiro, Yang Xiaoyang, Zhao Lixia, Lin Jinming, Kameda Takayuki, Toriba Akira, Hayakawa Kazuichi	4. 巻 152
2. 論文標題 Atmospheric behaviors of particulate-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Beijing, China from 2004 to 2010	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Atmospheric Environment	6. 最初と最後の頁 354 ~ 361
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.056">https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.056</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 張露露, 楊露, 周全渝, 張セン; 森崎博志, 島正之, 余田佳子, 魏永杰, 鳥羽陽, 早川和一, 唐寧
2. 発表標題 中国北京の2015年冬季における大気粉じんの喫学生への曝露実態及びそれらの肺機能への影響評価
3. 学会等名 日本薬学会第139年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 張セン; 張露露, 楊露, 周全渝, 烏羽陽, 早川和一, 唐寧
2. 発表標題 輪島における大気汚染物質の特徴
3. 学会等名 日本薬学会第139年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 張露露, 楊露, 周全渝, 魏永杰, 胡敏, 趙利霞, 閉建栄, 早川和一, 烏羽陽, 唐寧
2. 発表標題 水溶液中における異なるタイプの黄砂のナフタレンに対する吸着挙動
3. 学会等名 第59回大気環境学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 唐寧, 長門 豪, 楊 露, 鶴丸 央, 猪股弥生, 松木 篤, 烏羽 陽, 鈴木 亮, 早川和一
2. 発表標題 能登半島の大気中多環芳香族炭化水素類と反応性ガスとの相関解析
3. 学会等名 第58回大気環境学会年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 唐寧, 楊 露, 長門 豪, 鶴丸 央, 猪股弥生, 松木 篤, 烏羽 陽, 鈴木 亮, 早川和一
2. 発表標題 能登半島における大気中有害化学物質の連続観測
3. 学会等名 第58回大気環境学会年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Hayakawa et al.	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 271
3. 書名 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-Environmental Behavior and Toxicity in East Asia-	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	早川 和一  (Hayakawa Kazuichi)  (40115267)	金沢大学・その他部局等・名誉教授   (13301)	
研究 分担者	鳥羽 陽  (Toriba Akira)  (50313680)	金沢大学・薬学系・准教授   (13301)	
研究 協力者	胡 敏  (Hu Min)	北京大学・教授	
研究 協力者	閉 建荣  (Bi Jianrong)	蘭州大学・准教授	
研究 協力者	趙 利霞  (Zhao Lixia)	中国科学院生態環境研究センター・教授	



## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	魏 永杰  (Wei Yongjie)	中国環境科学研究院・教授	
研究協力者	OH JOOSUNG  (Oh Joosung)	ソウル大学・博士研究員	