

# 海洋由来ジメチルスルフィド共存下における越境輸送多環芳香族

## 炭化水素と黄砂との相互作用に関する研究

金沢大学大学院医薬保健学総合研究科創薬専攻 博士後期課程3年（助成時）  
金沢大学環日本海域環境研究センター 博士研究員（現在）

張 露露

### 1. はじめに

多環芳香族炭化水素（PAHs）の多くは強い細胞毒性や遺伝毒性を有するだけでなく、大気反応を介してより毒性の強いニトロ体、キノン体やケトン体に酸化され、ヒトへの健康リスクが一層高まる恐れがある。一方、アジア大陸で発生した高濃度 PAHs の一部が偏西風の卓越時期に日本にまで越境輸送されるが、特に黄砂イベント時に、日本だけでなく韓国においても高濃度の PAHs とそれらの酸化誘導体が観測された事例が報告されている。黄砂の組成が起源及び風化程度により複雑であるため、異なる地域からの黄砂の物理及び化学的な特性は必ずしも同じではない。また黄砂の吸湿性は、その自身の物理吸着特性または化学反応性にも影響を与えることもある。さらに、海洋大気中に存在する両性溶媒のジメチルスルホキシド（DMSO）は特に春と夏に濃度が高いため、アジア大陸由来の PAHs と黄砂が海上を通過した時、PAHs の黄砂への吸着を促進し、PAHs の黄砂が触媒とする酸化反応を加速することを推測した。

そこで、本研究では、上述 PAHs が黄砂への吸着及び酸化反応機構を確認し、海洋大気環境（DMSO 濃度、相対湿度）を模擬して、越境輸送中、特に海上通過時における黄砂と 2～3 環構造を有する PAHs と相互作用機構を明らかにし、生成物の同定を行うことにより、日本の生態系への影響をより正しく評価することを目的とした。

### 2. 実験方法

本研究に用いた黄砂は、日本に飛来しうる、中国の4つの砂漠地域（ゴビ：Kosa1、タクラマカン：Kosa2、ホルチン砂地：Kosa3、黄土高原：Kosa4）で採集した。また対象 PAHs はガス相と粒子相ともに存在する、ナフタレン（NaP）とフェナンスレン（Phe）を用いた。

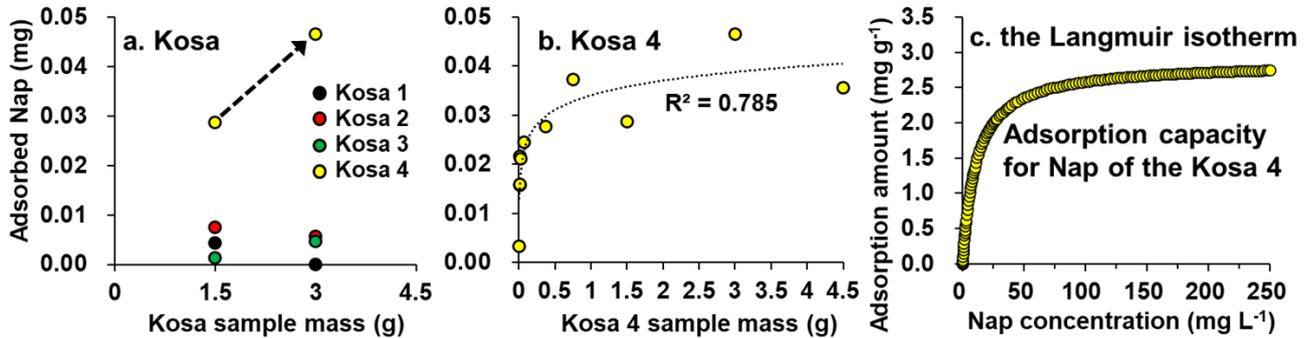
### 3. 結果と考察

#### 3.1. PAHs の黄砂への吸着

黄砂がモデル PAHs の NaP に対する吸着特性を Fig.1a に示した。Kosa4 のみは実験に用いた量に応じて NaP の吸着量が増加し、また Fig.1b に示したように、用いた黄砂の量は 4.5 mg までの範囲内、その吸着量は指数関数的に増加することが分かった。Kosa4 が NaP に対する吸着は、単分子層吸着モデルのラングミュア吸着等温式に従うことを判明し、最大吸着容量は 2.87 mg/g であることがわかった。しかし、これは多孔質吸着剤であるゼオライトより著

しく低かったことから、黄砂が PAHs を吸着した状態での越境輸送が考えにくかった。

Figure 1. The adsorption of Nap on different Kosa samples in the aqueous solution.



### 3.2. 黄砂と PAHs との反応機構

Figure 2 はそれぞれ黄砂無 (a), 黄砂有 (b) 及び酸性黄砂共存下 (c) における NaP の光分解結果を示した。強い紫外線 (254nm) 照射下, NaP の光分解生成物が二つ (P1: 2-formylcinnamaldehyde と P2: 1,4-naphthoquinone) が確認された。しかし, その生成量は, 黄砂の共存下が低下し, 酸性条件においても明確な違いが認められなかった。また, メタノール含有条件下においては, P1 と P2 の生成が確認できたが, 水のみ条件より, 生成量が少なかった。これらの結果より, 黄砂または表面酸化黄砂が NaP の光分解に寄与しないことが分かった。

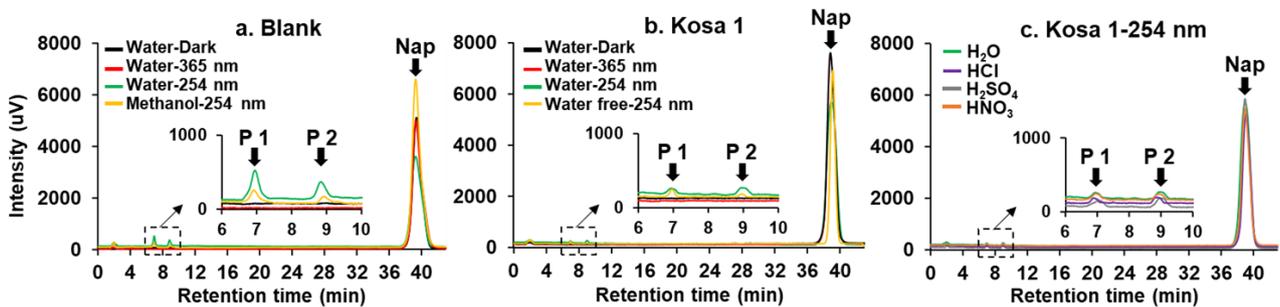


Figure 2. Chromatograms of the blank and the Kosa 1 samples under different conditions.

### 3.3. 海洋大気成分の影響

海洋大気中 DMSO は直接または間接的に海洋生物に由来する。DMSO による越境輸送中 PAHs 酸化反応への影響はモデル PAHs の Phe を用いて検証した。その結果, Phe の光分解生成物は 9,10-phenanthraquinone (9,10-PhQ) のみであることを同定した。しかし, NaP を用いた実験結果と同様に, 黄砂共存下においても PAHs の酸化を促進しなかった。しかし, 9,10-PhQ の生成速度を調べたところ, DMSO と水との混合比及び紫外線強度は, PAHs の酸化反応速度を左右することを示唆した。今後, 上述の反応機構を解明することにより, 更なる総合的な評価を期待したい。

## 4. 研究成果

- (1) Zhang, et al., *Environ. Pollut.*, **274**, 116527 (2021).
- (2) Zhang, et al., *Aerosol Air Qual. Res.*, **20**, 2035-2046 (2020).
- (3) Zhang, et al., *Environ. Pollut.*, **263**, 114454 (2020).