

「第23回日本臨床環境医学会学術集会特集」

総説 シンポジウム

多環芳香族炭化水素類から見た東アジアの PM_{2.5}早川和 一^{1, 2)} 鳥羽 陽²⁾ 唐 寧²⁾ 亀田貴之³⁾

- 1) 金沢大学医薬保健研究域薬学系衛生化学研究室
- 2) 金沢大学環日本海域環境研究センター
- 3) 京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー社会・環境科学専攻エネルギー環境分野

Polycyclic aromatic hydrocarbons as a marker of PM_{2.5} in East AsiaKazuichi Hayakawa^{1, 2)} Akira Toriba²⁾ Ning Tang²⁾ Takayuki Kameda³⁾

- 1) Faculty of Pharmaceutical Science, Institute of Medical, Pharmaceutical and Health Sciences, Kanazawa University
- 2) Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University
- 3) Graduate School of Energy Science, Kyoto University

要約

著者らはこれまで、東アジアの大気中 PM_{2.5}に含まれる有害性多環芳香族炭化水素 (PAH) 及びニトロ多環芳香族炭化水素 (NPAH) を対象に研究を進めてきた。その結果、次の現状と課題が明らかになった。1) 都市大気中 PAH、NPAH 濃度は、中国 > 極東ロシア > 韓国、日本の順に低下し、中国の濃度は著しく高い。2) 発生源マーカーの [NPAH]/[PAH] 比から見ると、日本及び韓国の主要排出源は自動車であるが、中国、極東ロシアの主要排出源は石炭燃焼施設であり、中国、極東ロシアの都市の中には両者の混合型もある。3) 日本の都市大気中 PAH、NPAH 濃度は過去15年余りの間に顕著に低下し、その要因として自動車排ガスに対する粉塵・窒素酸化物規制の効果が大きい。4) 中国、極東ロシアの都市の中には大気中 PAH、NPAH 濃度が増加傾向を示す例もある。5) 激しく変化する東アジア域の大気質の将来予測は、SO₂や黄砂などとの反応の解明も含めて重要である。

(臨床環境 23 : 93-101, 2014)

《キーワード》PM_{2.5}、東アジア、多環芳香族炭化水素、ニトロ多環芳香族炭化水素

別刷請求宛先：早川和一

〒920-1192 金沢市角間町 金沢大学医薬保健研究域薬学系衛生化学研究室

Reprint Requests to Kazuichi Hayakawa, Faculty of Pharmaceutical Science, Institute of Medical, Pharmaceutical and Health Sciences, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192, Japan

Abstract

The authors studied polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and niroepolycyclic aromatic hydrocarbon (NPAH), which are major components of $PM_{2.5}$ in East Asia and found several results as follows. 1) Annual atmospheric concentrations of PAHs and NPAHs in urban area were in the order, China > Russia >> Korea ≠ Japan. The concentrations were significantly high in China. 2) The [NPAH]/[PAH], as a source maker, suggested that major contributors were automobiles in Japan and Korea and coal-burning systems in China and far-eastern Russia. Several cities in China and far-eastern Russia showed the mixed-type of automobile and coal-burning system. 3) During the last 15 years, concentrations of PAHs and NPAHs in Japanese cities significantly decreased. As the reason for this, the emission control of PM and NOx from automobiles was considered. 4) Several cities showed the increases in the PAH and NPAH concentrations in Chinese and far-eastern Russian cities. 5) It is important to estimate the quality of air in future East Asia from the view point of PAHs and NPAHs including the secondary reaction with SO_2 and yellow sand.

(Jpn J Clin Ecol 23 : 93 – 101, 2014)

《Key words》 $PM_{2.5}$, East Asia, polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH), niroepolycyclic aromatic hydrocarbon

I. はじめに

世界の人口は産業革命以後10倍に増えて、今や70億人に達する。特に日本、中国、韓国に極東ロシアを加えた環日本海諸国は、その1/4を擁し、急速な産業経済発展を続ける世界で最も変貌している地域である。この4か国の一次エネルギー消費量は世界の消費量の30%近くを占め、その結果、地球温暖化の原因である二酸化炭素(CO_2)の排出量は世界の排出量の1/3に達する。しかし、一次エネルギーの種類は国により大きく異なり、中国は70%が石炭だが、日本や韓国は40-42%が石油、ロシアは56%が天然ガス(極東ロシアは石炭)である¹⁾。これら化石燃料の燃焼は CO_2 以外にも多くの汚染物質を生成して大気中に放出する。その一つに粉塵(Particulate matter: PM)があり、さらに厄介なことに、PMには微量ではあるが毒性の強い種々の有害化学物質を含んでいる。これらの量や成分は、発生源によって異なっている。このことは、PMがヒトの健康に及ぼす影響は、国や都市毎のエネルギー事情や交通、産業の状況、科学技術レベルなどによって大きな違いがあることを意味している。

2013(平成25)年1月、中国北京市の大気中 $PM_{2.5}$ (粒径 $2.5\mu m$ 以下のPM)濃度が極めて高いというニュースが発信された。それ以来、 $PM_{2.5}$ は世界の人々の大きな関心事になった。日本でも、

毎年3~5月に黄砂が襲来することが良く知られていたことから、中国で発生した $PM_{2.5}$ が長距離輸送されると、日本でもヒトの健康に影響が出るのではないかと懸念されるようになった。

もともと、都市大気中の微小粒子状物質濃度の上昇と呼吸器系或いは循環器系疾患による死亡者数の増加との間に相関があったことから、欧米で $PM_{2.5}$ の環境基準が設定された。これを参考に、日本でも2009年、大気環境基準として「 $PM_{2.5}$ 値の1年平均値が $15\mu g m^{-3}$ 以下であり、かつ、1日平均値が $35\mu g m^{-3}$ であること」が定められた²⁾。さらに、上述した最近の $PM_{2.5}$ 問題に対する国民の健康不安の増大を受けて、急遽、注意喚起のための暫定的な指針として「 $PM_{2.5}$ 値の1日平均値が $70\mu g m^{-3}$ を超えると予想される場合には注意報を発する」が定められた³⁾。

通常、土壌粒子の粒径は $PM_{2.5}$ より大きい⁴⁾が、アジア大陸から日本まで長距離輸送された黄砂の中には、 $PM_{2.5}$ に入る微細な粒子の割合も少なくない。従って、以前から、春先には黄砂由来の $PM_{2.5}$ と燃焼由来の $PM_{2.5}$ が一緒に日本まで飛んで来ていたわけである。あたかも最近になって急に中国の $PM_{2.5}$ レベルが上昇したかのように報道されたが、これは間違いである。では、最近の $PM_{2.5}$ の中で有害性が高く、量の増加が疑われる燃焼由来の $PM_{2.5}$ を詳しく見みるとどうなのか?本稿では、著

者が20年余り前から続けてきた環日本海域の大気質に関する国際共同調査研究の結果も交えながら、最近のPM_{2.5}問題の現状と課題を考える。

II. PM_{2.5}とPAH類の関係

物が燃える時に発生して空気中を漂う煤は、PM_{2.5}の範疇に入る大きさのことが多い。この中には、同時に生成した発癌性を有する多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; PAH) やそのニトロ体 (Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbon; NPAH) (図1) と呼ばれる沢山の種類の有害化学物質が含まれている。著者は、これらPAHとNPAHを対象に、25年余りに前に研究を開始した。PAHとNPAHに着目した理由は、まず肺癌との関連である。この頃の日本は、まだ高度成長が続いていた時期で、都市の大気汚染はますます深刻になっていた。日本人の死因別トップの癌の中で、それまで部位別の第一位であった胃癌が肺癌にとって代わった時期でもある。

国際癌研究機構 (IARC) は、最近のPM_{2.5}問題が世界の大きな健康課題であることを踏まえて、2013年秋に「PM_{2.5}に発癌性がある」と表明した。現在、IARCの発癌物質リストでは、PM_{2.5}の他に有機物の燃焼で生成する煤やタバコ煙、ベンゾ[a]ピレン (Benzo[a]pyrene; BaP) などがグルー

プ1 (carcinogenic to humans) に、さらに多くのPAH及び1-ニトロピレン (1-Nitropyrene; 1-NP) や1,8-ジニトロピレン (1,8-Dinitropyrene; 1,8-DNP) を含むNPAHがグループ2A (probably carcinogenic to humans) 若しくは2B (possibly carcinogenic to humans) に入っている⁴⁾。

III. PAH、NPAH類の分析法開発

著者がPAHとNPAHに関する研究を開始した当時、これらの大気内濃度や、発生源、ヒト曝露や代謝などについて十分な情報があつたわけではない。大気中のPAHについては、HPLC-蛍光検出法やGC-MS法を用いて高感度に分析可能であったことから、多くの研究論文が発表されていた。しかし、毒性はPAHより遥かに強いが、大気中の濃度がPAHより2桁以上低いNPAHについては、その挙動を追跡できるだけの感度を有する方法はなかった。著者らは、NPAHのニトロ基をアミノ基に還元して生成するアミノPAHが、過シュウ酸エステル化学発光反応で極めて鋭敏に検出できることを見出し、これを検出部に導入したHPLC-化学発光検出システムを発明した。このシステムを用いると、NPAHを選択的に、それまでの方法より100倍以上高感度に分析可能になった⁵⁾。さらに還元触媒カラムによる自動還元部を

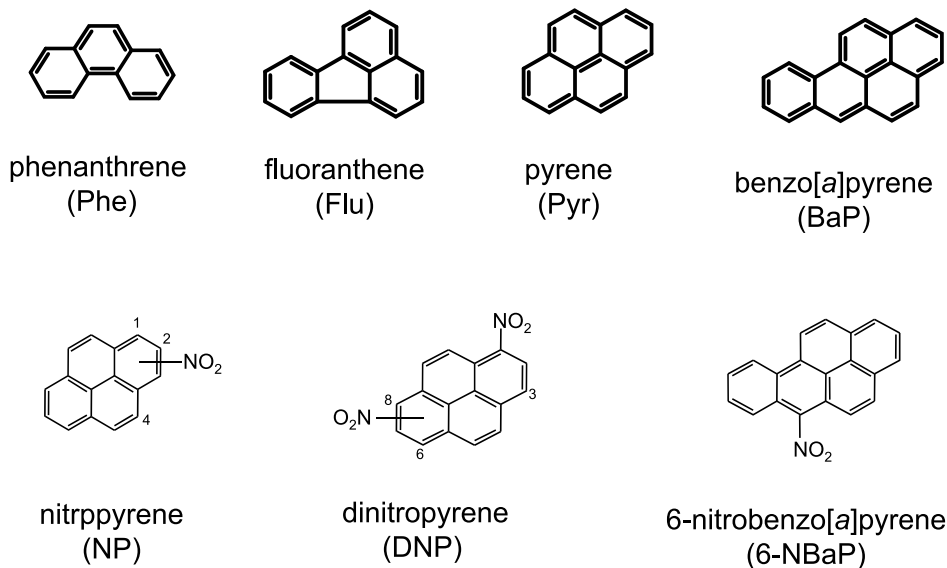


図1 主なPAH、NPAHの構造

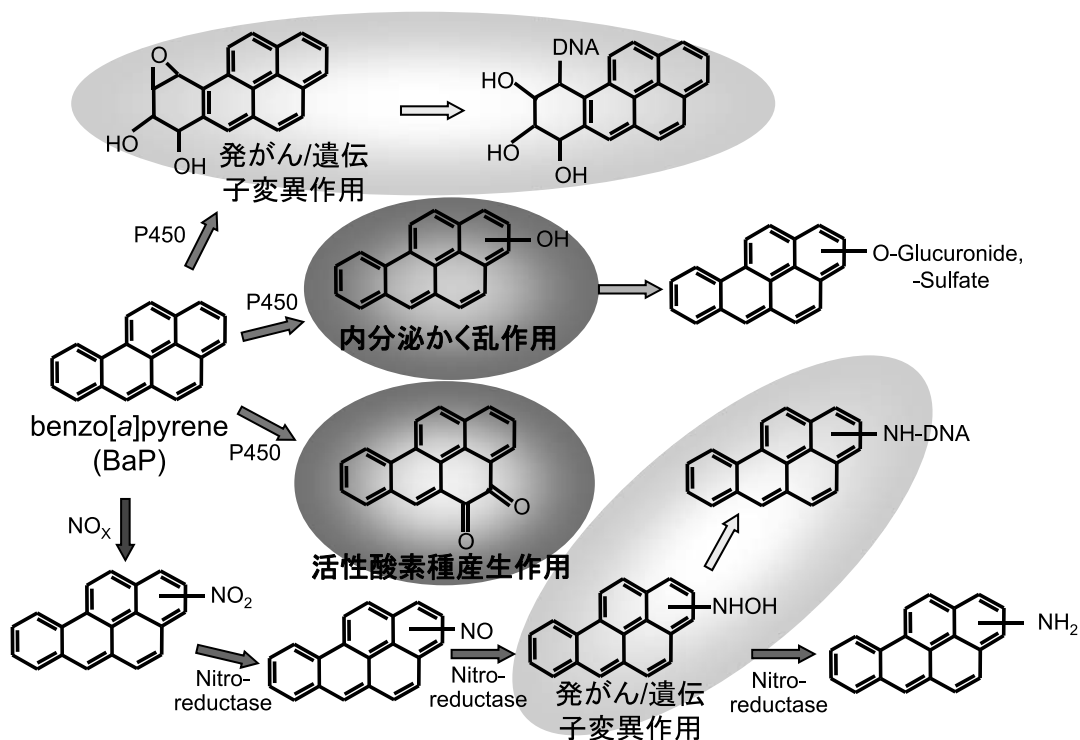


図2 PAH/NPAHの代謝活性化ーベンゾ[a]ピレンを例に一

導入するなど、いくつかの改良を加えて、大気中の1-NPやDNP類など20種類余りのNPAHを追跡できる装置を完成させた⁶⁾。また、PAHやNPAHは代謝されると水酸化体やキノン体になる(図2)。これら代謝物の中には、内分泌かく乱作用を有する化合物^{7, 8)}や活性酸素種の産生作用を有する化合物⁹⁾があることもわかってきた。しかも、これら化合物は体内だけでなく大気中にも存在していることがわかった。そこで、著者らはこれらPAH、NPAHの水酸化体やキノン体についても、高感度なHPLC-蛍光検出法やGC-MS法、LC-MS法を開発した¹⁰⁻¹³⁾。

一方、経済産業が急速に発展している最近の東アジアにおける大気質の変化を明らかにするために、著者らは1990年代後半に日本、中国、韓国、ロシアの研究者と共同で国際大気PAH/NPAHモニタリングネットワークを構築し、現在までこの地域のPAHとNPAHの大気内挙動と毒性に関する研究を進めてきた。下記の研究結果の多くは、開発した方法を応用した成果でもある。

IV. PAH、NPAHの発生源と大気中の存在様態

日本の高度成長期は、石油コンビナートから二酸化硫黄(SO₂)を含む排煙による呼吸器系疾患に象徴される大気汚染が深刻だったが、その後、工場排煙の浄化技術が普及し、大気質は著しく改善した。しかし1980年代に入ると、自動車交通の発達で、今度は都市の幹線道路周辺で、自動車からの排ガス粉塵による呼吸器系疾患のリスクが懸念されるようになった。著者らは、大気中の挙動がまだ分からなかったNPAHに狙いを定め、金沢市内の中心部の道路脇にエアースンプラーを設置して、2時間毎にPMを連続捕集した。その結果、1,3-, 1,6-, 1,8-DNPや1-NPの大気中濃度は、朝晩に高く深夜に低い交通量と一致する日内変動を示した(図3)¹⁴⁾。次に、PMを粒径別(5分画)に捕集すると、PMは最も細かな分画(1.1 μm以下)と最も大きな分画(7 μm以上)とに2極分布していたが、1,3-, 1,6-, 1,8-DNPや1-NPは殆ど前者に集中していた(図4)¹⁵⁾。自動車から出る有害

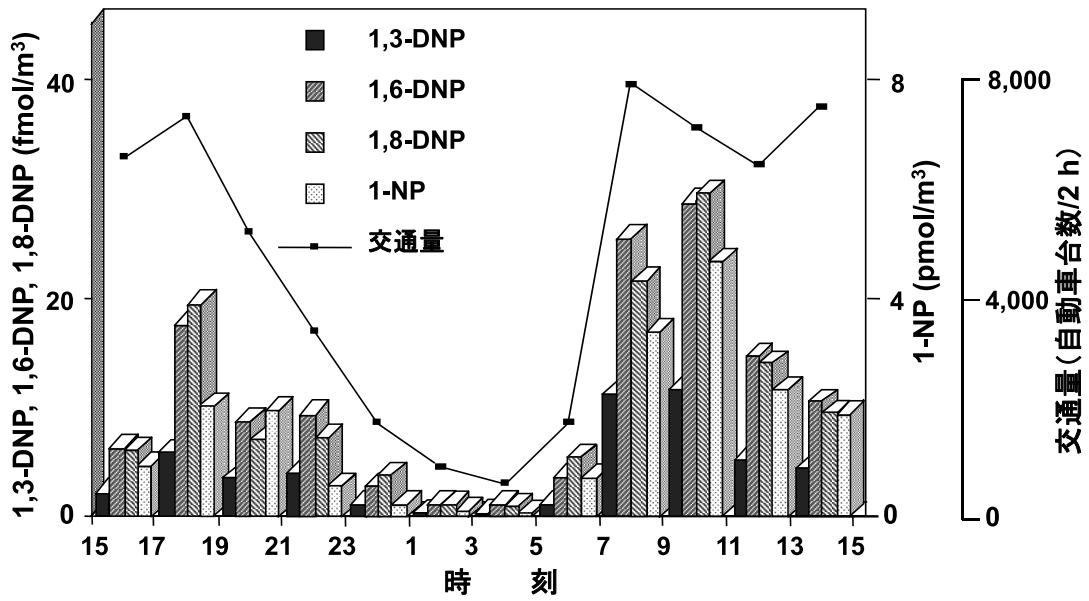


図3 1,3-, 1,6-, 1,8-DNP、1-NP 及び交通量の日内変動 (金沢市市街地R地点)

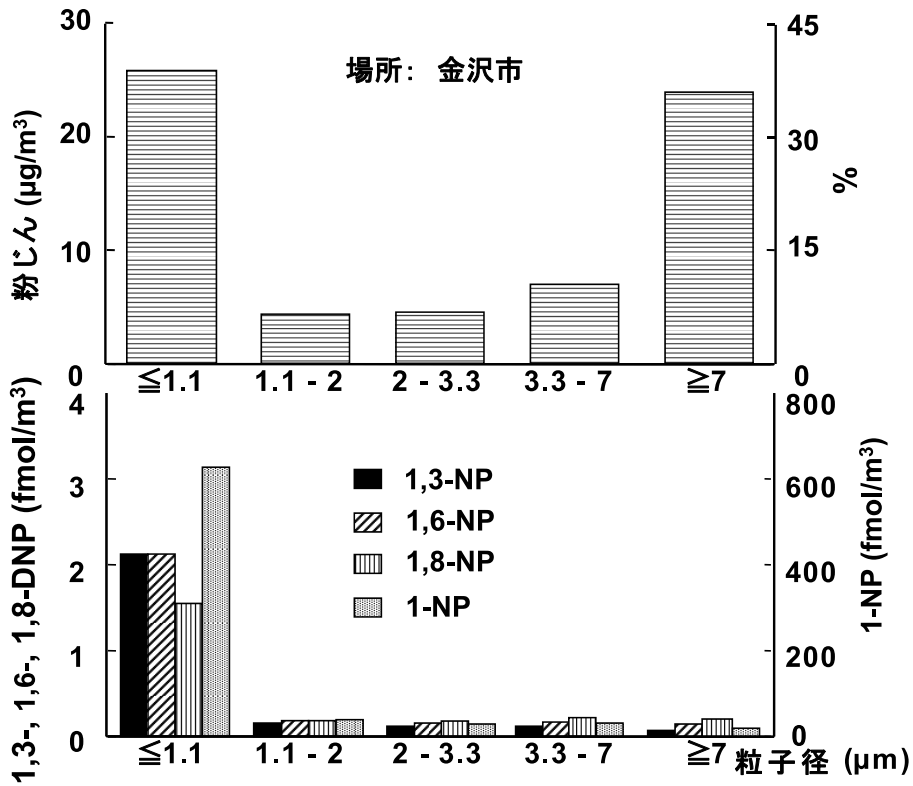


図4 大気粉塵の大きさと1-NP、DNP の分布

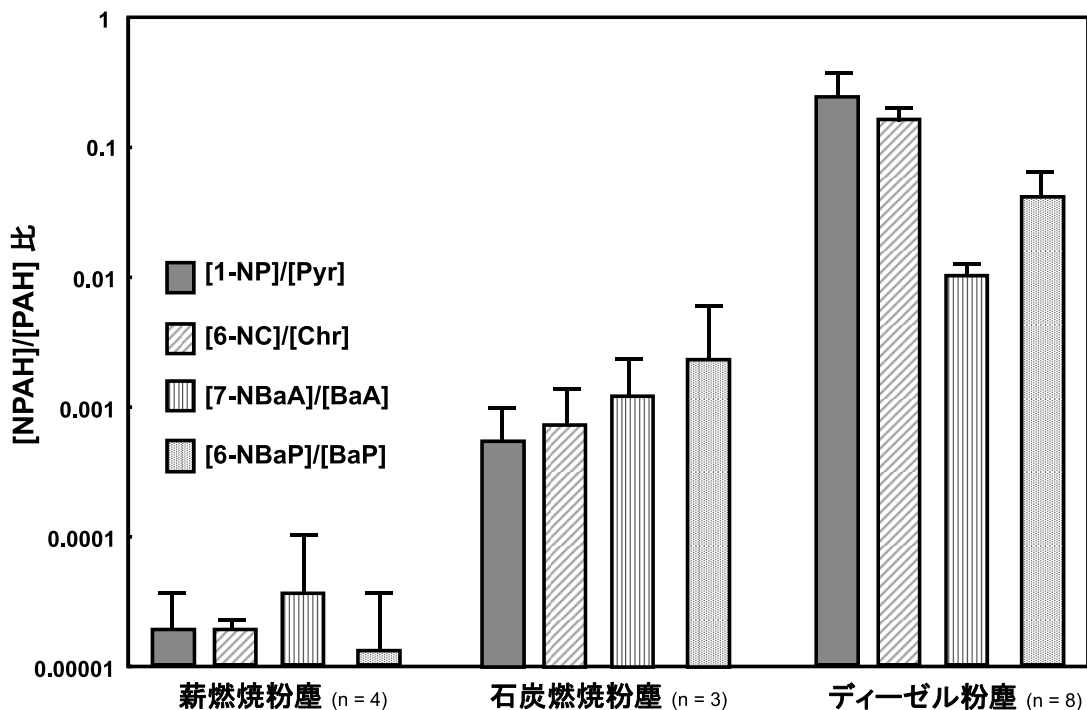


図5 ディーゼル粉塵、石炭燃焼粉塵及び薪燃焼粉塵の [NPAH]/[PAH] 比の温度依存特性

な NPAH が微細な PM_{2.5} に存在している事実は、粒径が小さな PM ほど呼吸によって肺胞にまで到達しやすいことから、それだけ健康リスクが大きいことを示している。結果は示さないが、都市大気中の PAH の多くも NPAH と同じく、微細な PM_{2.5} に存在している。

一方著者らは、有機化合物のニトロ化反応は、反応の温度が高いほど進行するという反応論に基づくと、燃焼粉塵中の PAH に対する NPAH の濃度比 ([NPAH]/[PAH]) は大きくなるはずと考えた。この仮説を証明するため、燃焼温度が異なるディーゼルエンジン (燃焼温度 2,700~3,000℃)、石炭ストーブ (燃焼温度 1,100~1,200℃) 及び薪ストーブ (燃焼温度 500~600℃) の燃焼粉塵を捕集し、PAH と NPAH を分析した。その結果、[NPAH]/[PAH] は、燃焼温度に依存して指数関数的に大きくなることを見事に証明できた (図 5)¹⁶⁾。この様に、[NPAH]/[PAH] 比は、異なる発生源を特定できる極めて有効なマーカーであることが分かり、これを用いて以下に述べるように、日本海域諸国の燃焼由来 PM (殆どは PM_{2.5})

の発生源の違いを明らかにできた。

V. 環日本海諸国の PM 汚染の現状

環日本海域の日本以外の国も、都市大気中の PM_{2.5} 汚染の原因は日本と同じ自動車なのか？著者らは、2001~2005年までに日本、中国、韓国及び極東ロシアの主要都市で、大気中の浮遊粒子状物質 (Total suspended particulate matter; TSP) を捕集して、PAH、NPAH を分析した。先に述べたように、TSP のうち、PAH と NPAH は主に PM_{2.5} 分画に存在する。結果を、大気中 PAH、NPAH の年平均濃度として比較した (図 6)。PAH を見ると、中国の撫順市や瀋陽市の方が日本や韓国の都市より 30~300 倍以上も濃度が高い。しかし NPAH は、日本と中国の都市間で濃度差は小さく組成が異なる。最近の中国でも、とりわけ北京市などでは自動車交通の発展は目覚ましい。このため北京の [NPAH]/[PAH] 値は日本や韓国の都市の値に近く、主要発生源としての自動車の寄与は小さくない。しかし、中国のそれ以外の都市 (瀋陽、撫順及び鉄嶺市はいずれも中国東北地方の

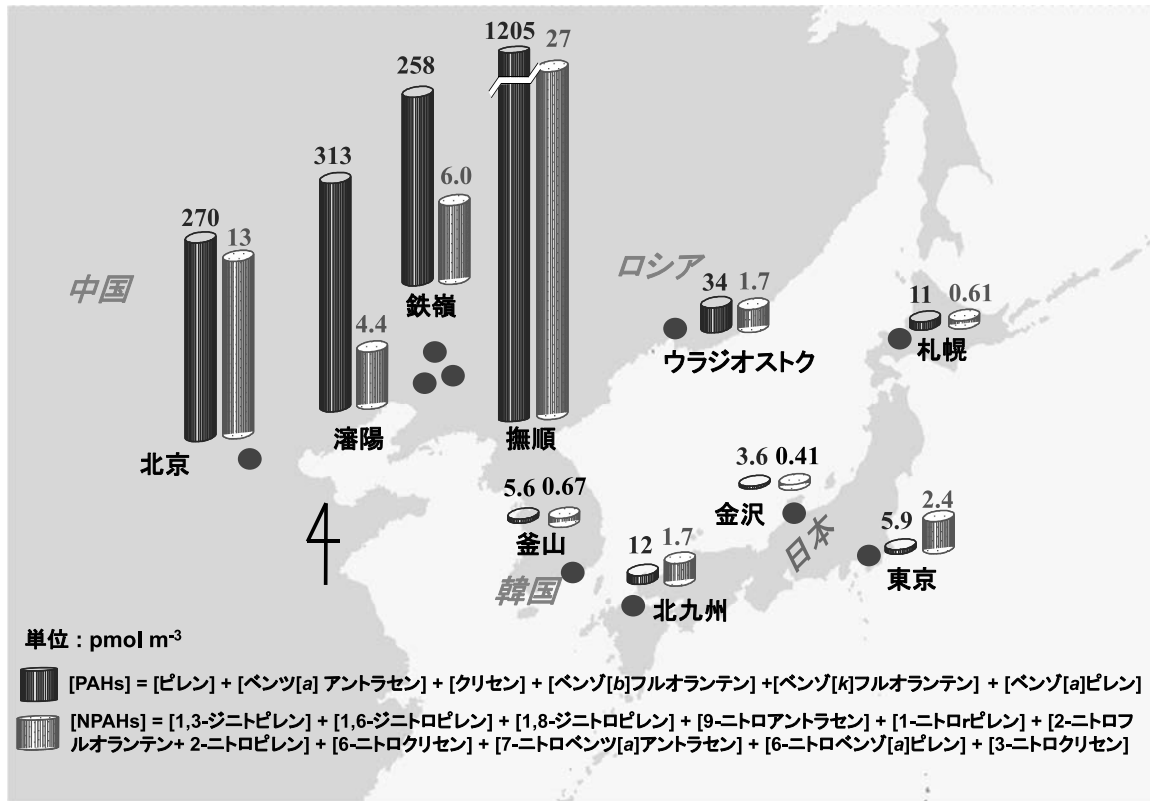


図6 環日本海都市の大気中 PAH 及び NPAH の濃度比較

都)の [NPAH]/[PAH] 値は小さく、主要発生源が石炭燃焼施設であることを示している。

中国では、揚子江以南を除く中～北部の地域の都市では、冬に多くの市民が居住する住宅(アパートやマンション)の暖房用に石炭ボイラーを使用している。もちろん集中方式ではあるが、煙突からは無処理の煙が大量に排出され、これが特に PAH を多く含む PM_{2.5} の大きな発生源になっている。中国は自動車の増加が目覚しく、最近の結果からは、北京市だけでなく瀋陽市でも、石炭暖房を使用しない夏は、自動車排ガス粉塵の影響が増していることが見て取れる。今後の中国の大気質は、急速な変化が予想される。

VI. PM の長距離輸送と PAH、NPAH

以前から、中国で発生した SO₂ の飛来に起因して、日本の日本海沿岸で広範囲に酸性雨雪が観測されていた。また、毎年春先には、タクラマカン砂漠から飛来する黄砂が日本でも観測されてい

る。これらの事実は、中国で発生した PAH、NPAH の少なくとも一部は日本列島に長距離輸送されていることを、容易に推定させるが、それを証明する観測結果は報告されていなかった。著者らは、金沢大学輪島観測ステーション(石川県能登半島先端の輪島市郊外に位置する旧国設酸性雨観測所)にハイボリュームエアサンプラーを設置して、2004年9月から現在まで大気中の総粒子状物質(TSP)を連続捕集している。この試料について PAH を分析した結果、中国で石炭暖房を使用する期間(中国東北地方は10月中旬～4月中旬)に、能登半島の大気中4～6環 PAH 濃度が上昇すること(図7)¹⁷⁾を毎年繰り返している事実が明らかになった。能登半島の大気中 NPAH 濃度も PAH と同様に中国の石炭暖房期間に高くなる季節変化を呈していた¹⁸⁾。PAH と NPAH の飛来時期は黄砂の飛来時期(3～5月に多い)とは異なっている。

冬季の東アジアは典型的な西高東低の気圧配置

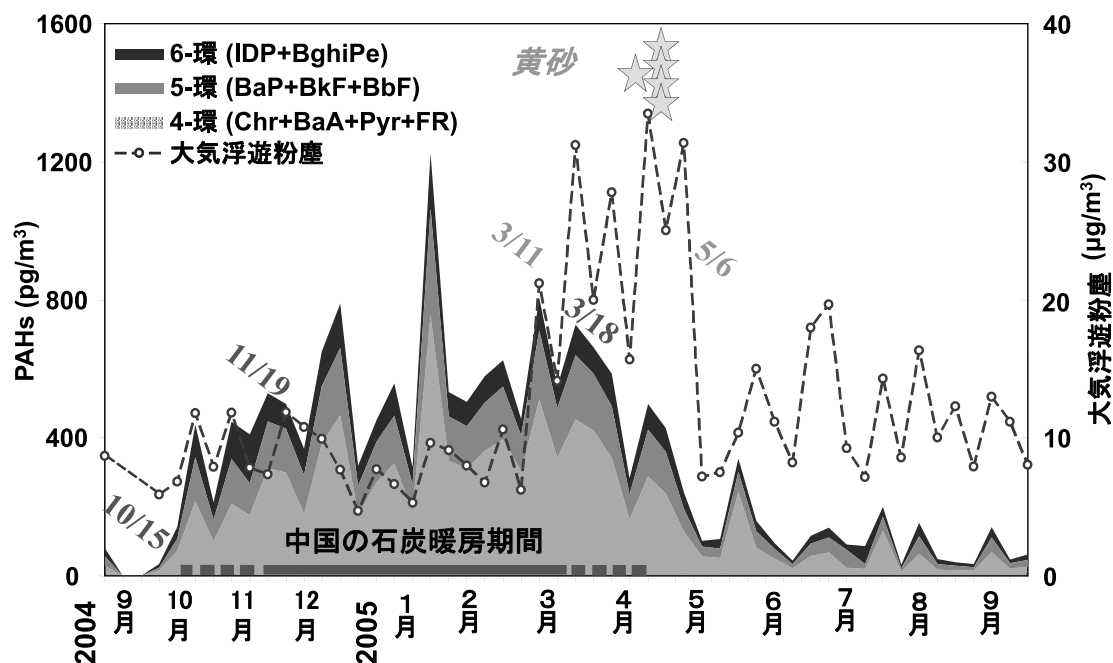


図7 能登半島における大気中 PAH 及び浮遊粉塵濃度の季節変化

をとり、中国で発生した SO_2 は北西風に乗って概ね2～3日間で日本列島まで到達する。気圧配置に基づいて空気塊が通過した軌跡を遡る手法である後方流跡線解析法を用いると、能登半島で PAH、NPAH 濃度が高かった期間の空気塊の大部分は直前に中国東北地方を通過して来たが、非暖房期間の空気塊は大部分が中国国内を通過せず、日本国内若しくは周辺を通っていた。さらに、同時期の能登半島の大気中 PAH 組成は瀋陽市の大気中の組成に類似していた。以上の結果から、主として中国東北地方石炭暖房施設から発生した PAH、NPAH が、日本まで飛来していることを初めて証明できた。

VII. おわりに

中国の中～北部地方では、冬季の石炭暖房施設から大量の $\text{PM}_{2.5}$ が発生し、それが原因で深刻な大気汚染を招いている。 $\text{PM}_{2.5}$ には、肺癌などの呼吸器系疾患を誘発する有害な PAH、NPAH が含まれている。有効対策を講ずる上で、今後も $\text{PM}_{2.5}$ や PAH、NPAH の濃度が上昇し続けるか否かの見極めは重要である。また、中国で発生した $\text{PM}_{2.5}$ の一

部は、 SO_2 などと一緒に日本列島まで長距離輸送されて来る。さらに、黄砂の飛来も、中国で発生した燃焼由来 $\text{PM}_{2.5}$ の飛来期間と一部重なる。しかも、黄砂には微生物も付着していることも明らかになった。これらが大気中で混合し、太陽光に照射され、日本海からわき上がる水蒸気に浸るわけで、東アジアの上空は大きな化学反応槽と考える必要がある。新たにどんな毒性物質が生じ、ヒトの健康に影響するかは殆ど明らかになっていない。これからの大きな研究課題である。

文献

- 1) BP Statistical Report. 2012.
- 2) 環境省、微小粒子状物質による大気汚染に係る環境基準について. 2009.
<http://www.env.go.jp/kijun/taiki4.html>
- 3) 環境省、微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) に関する情報. 2013:
<http://www.env.go.jp/air/osen/pm/info.html>
- 4) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans:
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>
- 5) Hayakawa K, Kitamura R, et al. Determination of diamino- and aminopyrenes by high-performance liquid

- chromatography with chemiluminescence detection. *Anal Sci* **7**: 573-577, 1991
- 6) Tang N, Taga R, et al. Simultaneous determination of twenty-one mutagenic nitropolycyclic aromatic hydrocarbons by high-performance liquid chromatography with chemiluminescence detection. Proceedings of the 13th International Symposium, Bioluminescence and Chemiluminescence Progress and Perspective, ed. by A Tsuji et al. World Science, London, pp 441-444, 2005
 - 7) Hirose T, Morito K, et al. Estrogenic/antiestrogenic activities of benzo[*a*]pyrene monohydroxy derivatives. *J Health Sci* **47**: 552-558, 2001
 - 8) Hayakawa K, Onoda Y, et al. Interaction of hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons to estrogen receptor. *Polycycl Aromat Comp* **28**: 382-391, 2008
 - 9) Motoyama Y, Bekki K, et al. Oxidative stress more strongly induced by ortho- than para-quinoid polycyclic aromatic hydrocarbons in A549 cells. *J Health Sci* **55**: 845-850, 2009
 - 10) Toriba A, Nakamura H, et al. Method for determining monohydroxybenzo[*a*]pyrene isomers using column-switching high-performance liquid chromatography. *Anal Biochem* **312**: 14-22, 2003
 - 11) Chetianukornkul T, Toriba A, et al. Simultaneous determination of urinary hydroxylated metabolites of naphthalene, fluorene, phenanthrene, fluoranthene and pyrene as multiple biomarkers of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Anal Bioanal Chem* **386**: 712-718, 2006
 - 12) Kakimoto K, Toriba A, et al. Direct measurement of the glucuronide conjugate of 1-hydroxypyrene in human urine by using liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *J Chromatogr B* **867**: 259-263, 2008
 - 13) Li R, Kameda T, et al. Hydrogen peroxide-sodium hydro-sulfite chemiluminescence system combined with high-performance liquid chromatography for determination of 1-hydroxypyrene in airborne particulates. *Talanta* **85**: 2711-2714, 2011
 - 14) Hayakawa K, Murahashi T, et al. Determination of 1,3-, 1,6-, and 1,8-dinitropyrenes and 1-nitropyrene in urban air by high-performance liquid chromatography using chemiluminescence detection. *Environ Sci Technol*, **29**: 928-932, 1995
 - 15) Hayakawa K, Kawaguchi Y, et al. Distributions of nitropyrenes and mutagenicity in airborne particulates collected with an Andersen sampler. *Mutation Res*, **348**: 57-61, 1995
 - 16) Tang N, Hattori T, et al. 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, 2005
 - 17) Yang X.-Y, Okada Y, et al. Study on atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at a background site of Ishikawa Prefecture, Japan. *J Ecotech Res* **13**: 5-9, 2007
 - 18) Tang N, Sato K, et al. Factors affecting atmospheric 1, 2-nitropyrenes and 2-nitrofluoranthene in winter at Noto peninsula, a remote background site, Japan. *Chemosphere* **107**: 324-330, 2014