原 著

大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})の酸化能に及ぼす 多環芳香族炭化水素の影響

山内克也¹⁾ 蘓原滉稀²⁾ 孫 旭²⁾ 関根嘉香¹⁻²⁾ 池田四郎³⁾ 韓 汶廷⁴⁾ 田中 薫⁵⁾

- 1) 東海大学大学院理学研究科化学専攻
- 2) 東海大学大学院地球環境科学研究科
 - 3)株式会社ガステック
- 4) ソウル大学校師範大学附設高等学校
- 5) 学校法人大多和学園開星中学校·高等学校

Influence of polycyclic aromatic hydrocarbons on the oxidative potential of atmospheric fine particulate matter $(PM_{2.5})$

Katsuya YAMAUCHI¹, Koki SOHARA², Xu SUN², Yoshika SEKINE¹⁻² Shiro IKEDA³, Moonjung HAN⁴ and Kaoru TANAKA⁵

Graduate School of Science, Tokai University
 Graduate School of Earth and Environmental Sciences, Tokai University
 Gastec Corporation
 Seoul National University High School
 Kaisei Junior&Senior High School

要旨

微小粒子状物質(PM_{2.5})には、多環芳香族炭化水素(PAHs)の酸化誘導体である PAH キノン類など の酸化還元活性物質が含まれており、体内に取り込むことによって活性酸素の生成を助長し、酸化ストレ スを引き起こすと考えられている。しかしながら、大気中 PM_{2.5}試料の酸化能に及ぼす PAHs の影響につ いては報告例が少なく、実態が明らかではなかった。そこで本研究では、大気中 PM_{2.5}の酸化能および PM_{2.5}中に共存する PAHs の関係を明らかにすることを目的とし、2019年夏季から秋季に、神奈川県平塚市、 島根県松江市および大韓民国ソウル市において PM₂₅を捕集し、大気中 PM₂₅濃度、酸化能および PAHs 濃度を測定した。酸化能の測定にはフローインジェクション分析 – ジチオトレイトールアッセイ、PAHs の 分析には蛍光検出 – 高速液体クロマトグラフ法を用いた。その結果、いずれの地点においても酸化能と PAHs 濃度には有意な相関が見いだされ、PAHs 濃度が比較的高いソウル市では、PM₂₅濃度と酸化能の間 に有意な相関が認められた (r=0.86、p<0.01)。これら3地点では大気中に放出された PAHs が PM₂₅中 の酸化還元活性物質の生成に寄与し、酸化能を与える原因になることがわかった。

(臨床環境 29:60-69, 2020)

《キーワード》PM2.5、酸化ストレス、ジチオトレイトールアッセイ、酸化能、多環芳香族炭化水素

Abstract

Fine particulate matter ($PM_{2.5}$) is known to contain redox recycling substances such as PAH quinones, which may promote the production of reactive oxygen species (ROS) by taking into human body. Though polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) can be a precursor of PAH quinones, the influence of co-exiting PAHs on the ROS generating potential (oxidative potential, OP) of $PM_{2.5}$ has not been fully understood. This study aimed to elucidate the relationship between co-exiting PAHs and OP of $PM_{2.5}$. The $PM_{2.5}$ samples were collected at Hiratsuka, Kanagawa, Japan, Matsue, Shimane, Japan and Seoul, Korea in summer and autumn, 2019. The OP was measured by dithiothreitol assay coupled with flow injection analysis and PAHs were determined by high performance liquid chromatography (HPLC)-fluorescence detector. As a result, significant correlation was found between OP value and total PAHs concentration at every site. Relatively higher concentration of PAHs was found in Seoul, and this may result in the significant correlation between $PM_{2.5}$ concentration and OP values (r=0.86, p<0.01). These results suggest the ROS generating potential of $PM_{2.5}$ come from co-exiting PAHs in the samples at these cities. (Jpn J Clin Ecol 29 : 60-69, 2020)

(Key word) PM_{2.5}, Oxidative stress, DTT assay, Oxidative Potential, polycyclic aromatic hydrocarbons

I. はじめに

微小粒子状物質 (Particulate Matter 2.5, 以 下 PM_{2.5}) は、空気中に浮遊する固体または液体 の粒子のうち、粒径2.5 μm の粒子を50%除去す る装置を通過した粒子を指し、未知・未確認の物 質を含む炭素成分、硫酸塩、硝酸塩、金属酸化物 などから構成された混合物である。PM_{2.5}の吸入 曝露に起因するヒトに対する健康影響は、1990年 代に報告された米国での疫学研究¹⁻⁶⁾によって注 目されるようになり、都市大気中 PM_{2.5}濃度とヒ トの死亡、呼吸器疾患、循環器疾患等との関連を 示す多くの疫学研究および毒性学研究が蓄積され ている⁷⁾。

PM_{2.5}のヒトに対する作用機序は未だ明確では ないが、吸入摂取された PM_{2.5}が肺から血液を通 じて細胞内に侵入し、細胞内で PM₂₅中の酸化還 元活性物質によって活性酸素(Reactive Oxygen Species,以下 ROS)の産生が促され、この ROS によって惹起される酸化ストレスが健康被 害をもたらす可能性が指摘されている^{8,9)}。この PM₂₅中の酸化還元活性物質として、多環芳香族 炭化水素(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 以下 PAHs)の酸化誘導体である PAH キノン類 が知られている¹⁰⁻¹⁴⁾。PAHs はヘテロ原子や置換 基を含まないベンゼン環が縮合した炭化水素の総 称であり、ベンゾ(a) ピレンのような強い発がん 性を有する物質も含む。PAHs が空気中で光化学 反応等により酸化されると、ベンゼン環にケトン 基が2つ結合したジケトンである PAH キノン類 が生成し、この PAH キノン類は生体内に取り込 まれると酸化還元活性物質として作用する⁹⁾。し かしながら PAH キノン類は極微量かつ多種多様 であるために分離・定量が困難であり、最近の疫 学研究においては PAH キノン類等の酸化還元活 性物質に起因する酸化能(Oxidative Potential) を測定して、PM₂₅の有害性を評価する試みがな されている¹⁵⁻¹⁸⁾。PM₂₅の酸化能の測定法は種々 知られているが、ジチオトレイトール(Dithiothreitol,以下 DTT)アッセイ¹⁵⁻¹⁸⁾は、PM₂₅試料 に含まれる酸化還元活性物質の ROS 産生能を DTT の消費速度から求める方法であり、PM₂₅の 酸化能の評価法として測定例が多い。

一方、PM25試料の酸化能と共存する化学成分 との関係についてはいくつか研究例があり、 PAH キノン類の前駆物質である PAHs との関係 については2例報告されている。Liu et al.¹⁹⁾ は 中国武漢市で捕集したPM25試料について調査し、 その酸化能と測定対象とした PAHs の合計濃度 (total PAHs)の間には有意な相関は見られな かったと報告している。一方、Hakimzadeh et al.²⁰⁾ はイタリア国ミラノにおいて冬季では酸化 能と total PAHs に 有 意 な 相 関 が み ら れ た (r=0.70. p<0.05)と報告しており、これら従来 報告の結果は一貫していない。そこで、本研究で は2019年夏季から秋季に神奈川県平塚市、島根県 松江市および大韓民国ソウル市の3地点において 捕集した PM25試料について、PM25の酸化能と共 存する PAHs の関係を明らかにすることを目的 とした。

著者らは科学技術振興機構日本・アジア青少年 サイエンス交流事業(さくらサイエンスプラン) の助成を受け、2019年度から高大連携科学体験プ ログラムとして東海大学(平塚市)、開星中学校・ 高等学校(松江市)およびソウル大学校師範大学 附設高等学校(ソウル市)による PM₂₅の共同観 測を開始した。各校はそれぞれ日本の太平洋側に ある地方都市、日本海側の地方都市、および韓国 の大都市エリアに所在する。松江市は冬季から春 季にかけて中国大陸の風下にあたり、中国や韓国 で発生した大気汚染物質の長距離輸送の影響を受 けること²¹⁾が知られている。本研究では各校で



Fig.1 Geographical view of the sites for the collection of fine particulate matter (PM_{2.5}) in this study (Seoul: latitude 37° N, longitude 126° E, Matsue: latitude 35° N, longitude 133° E, Hiratsuka: latitude 35° N, longitude 139° E)

定点捕集したこれら地域特性の異なる PM₂₅試料 の中で、長距離輸送の影響を受けにくいと考えら れる夏季から秋季に捕集したものを対象とした。 PM₂₅試料の酸化能の測定には、DTT アッセイに フローインジェクション分析(Flow Injection Analysis,以下 FIA)を組み合わせて簡易迅速 化した FIA-DTT アッセイを用いた^{17,18)}。尚、 Charrier and Anastasio¹⁶⁾によれば、PM₂₅抽出 液中の遷移金属イオンも DTT 消費速度に影響す る可能性があると報告されており、マスキング剤 を添加した DTT アッセイにより遷移金属イオン の影響も調べた。

Ⅱ. 方法

1. PM_{2.5}濃度の測定

本研究に用いた PM₂₅試料は、2019年 8 月-11月 に神奈川県平塚市に所在する東海大学湘南キャン パス17号館屋上にて11試料、2019年 8 月-10月に 島根県松江市に所在する開星高等学校校舎屋上に て 8 試料、2019年 7 月-11月に大韓民国ソウル市 に所在するソウル大学校師範大学附設高等学校 オープンスペースにて 9 試料をそれぞれ捕集し た。各捕集地点がある都市の位置を Fig.1に示す。 大気中 PM₂₅を PM₂₅分粒装置付きハイボリウム エアサンプラー(HV-500R,柴田科学,東京)を 用いて石英繊維製フィルター(QR-100,アドバ ンテック東洋,東京)上に流量500 L/min で24時 間捕集した。捕集前・後の石英繊維製フィルター は、硝酸カルシウム(特級,関東化学,東京)の 飽和水溶液を調湿剤としたインキュベーター内 (温度20℃、相対湿度50%)に24時間静置して恒 量化させ、電子天秤にて捕集前後の重量差を測定 して PM_{2.5}濃度を求めた。

2. 酸化能の測定

PM
っ
試料の酸化能の測定には、著者らが開発 した FIA-DTT アッセイ^{17,18)} を用いた。DTT に PM25中の酸化還元活性物質を作用させると、 DTT は消費されてジスルフィドとなり、三重項 酸素 (³O₂) からはスーパーオキサイドアニオン ラジカル (O_2^{-}) が生成する。本法は、DTT の消 費される速度が、酸化還元活性物質の触媒活性に 比例することを利用して、PM25の酸化能を評価 するものである。FIA システムの構成を Fig.2に 示す。PM25を捕集した石英繊維フィルターを25 mmφにくり抜き、うち2枚を10 mLの超純水で 30分間超音波抽出後、PM25抽出溶液0.50 mL に 対して100 µM-DTT 溶液3.0 mL を加え、37℃に て反応させた。反応開始直後、15分後、30分後、 45分後および60分後に反応溶液20 µL をインジェ クション部から注入し、経路内で残留 DTT を5,5'-ジチオビス (2-ニトロ安息香酸) (5,5'-dithiobis-(2-nitrobenzoic acid), 以下DTNB, Ellman's reagentとも呼ばれる)と反応させ、生成した2-ニトロ-5-メルカプト安息香酸 (2-nitro-5-thiobenzoic acid, 以下 TNB)の波長412 nm における吸 光度を測定した。キャリア溶液は4℃に冷却して ベースラインの上昇を抑制し、流速1.0 mL/min で送液した。本法で用いる各試薬は次のように調 製した。DTT 溶液については、DL-DTT(東京 化成工業,東京)を0.1 M-リン酸緩衝溶液 (pH=7.4) に溶解し、100 µM に調製した。0.1 M-リン酸緩衝溶液は、0.1 M-リン酸二水素カリ ウム水溶液と0.1 M-リン酸水素二カリウム水溶液 を混合して調製した。キャリア溶液に使用する DTNB 溶液については、10 mM-DTNB 溶液2.5 mL を0.4 M-Tris 緩衝溶液100 mL に加えて調製



Fig.2 Schematic view of the flow injection system for the determination of DTT assay based oxidative potential of PM_{2.5} samples. All procedure is carried out under dark due to use of photo-sensitive regents.

した。10 mM-DTNB 溶液は、DTNB(東京化成 工業)を0.1M-リン酸緩衝溶液(pH=7.4)に溶解 して調製した。また0.4 M-Tris 緩衝溶液は、トリ ス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(東京化成 工業)を超純水に溶解後、希塩酸を加えて pH = 8.9とした。検量線用溶液については、超純水0.50 mL と10、25、50および100 μM の DTT 溶液3.0 mL を混合して調製した。

また、酸化能に及ぼす遷移金属イオンの影響を 調べるため、Fig.2に示す FIA-DTT アッセイシス テムのキャリア溶液に、遷移金属イオンのマスキ ング剤であるエチレンジアミン(ethylenediaminetetraacetic acid,以下 EDTA,関東化学)を 20 mM になるように添加して同様に酸化能を測 定した。尚、この測定は補足的に行ったため、試 料量(1枚捕集フィルターからくり抜く面積)が 確保できた各地点3 試料について行った。

3. PAHs の測定

PM₂₅中の PAHs の測定には蛍光検出—高速液 体クロマトグラフ法(Fluorescence detection – High Performance Liquid Chromatography,以 下 FL-HPLC)を用いた。環境省 PAHs 測定方 法²²⁾ に準じて、PM₂₅を捕集した石英繊維フィル ターを25 mmφ にくり抜き、うち2枚を容量15 mLの遠沈管に移した。この遠沈管に10 mLのジ クロロメタン(高速液体クロマトグラフィー用, 関東化学)を加えて20分間超音波抽出後、遠心分



Fig.3 Structural formulas of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) as analytes in this experiment. bp: boiling point.

離を3000 rpm で10分間行った。上澄み液5.0 mL を容量45 mLの遠沈管に移し、ジメチルスルホ キシド(富士フィルム和光純薬,大阪)30 μLを 加えた。この混合溶液を窒素パージし、残留した ジメチルスルホキシド溶液にアセトニトリル(高 速液体クロマトグラフィー用,関東化学)970 μL を加え、ろ過フィルター(DISMIC-25CS,アド バンテック東洋)にてろ過し、褐色バイアルに移 して試料溶液とした。

FL-HPLC の構成は次の通りである。ポンプ: 島津製作所(京都)製,LC-6A、カラムオーブ ン:島津製作所製,CTO-20A、検出器:島津製 作所製,RF-20A、記録計:島津製作所製,CR-6A、カラム:GL Science(東京)製 Inertsil ODS-P, 5 μ m(4.6×250 mm)。溶離液および分析 条件については、溶離液:アセトニトリル(高速 液体クロマトグラフィー用,関東化学)と超純水 を8:2で混合した混合溶液、波長:保持時間0 ~16分までは励起波長250 nm, 蛍光波長400 nm、 保持時間16~40分までは励起波長286 nm, 蛍光 波長433 nm であった。分析対象とした PAHs は Fig.3に示す 3 環のフェナントレン (Phe) とア ントラセン (Anth)、4 環のピレン (Pyr)、クリ セン (Chr)、ベンゾ(a) アントラセン (BaA)、 5 環のベンゾ(k) フルオランテン (BkF)、ベン ゾ(b) フルオランテン (BbF)、ベンゾ(a) ピレン (BaP)、ジベンゾ(a,h) アントラセン (DahA)、 6 環のベンゾ(g,h,i)ペリレン (BghiP) の10物質 とした。検量線用標準溶液には、TCL PAH Mix certified reference material, in acetonitrile: methanol (9: 1) (varied) (SUPELCO, St. Louis, MO, USA) を用いた。

4. 統計解析

相関分析は、大気汚染物質間あるいは空気質に 影響を与える他の因子との関係を特定する有効な 統計手法であり、大気汚染物質の発生源の同定や 汚染メカニズムの推定などに広く利用されてい る²³⁾。本研究では、PM₂₅濃度、酸化能および PAHs 濃度の関係を調べるため、各地点における 時系列データを用いて Pearson の相関係数 $r \epsilon$ 求めた。計算には Microsoft Excel (Redmond, Washington, D.C., USA)を用いた。

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (y_i - \bar{y})^2}} \cdots (1)$$

ここで、*x_i*および*y_i*は観測日 i における大気汚 染指標(PM_{2.5}濃度、酸化能および PAHs 濃度)、 *x* および *y* は観測期間における平均値である。

Ⅲ. 結果

2019年夏季から秋季にかけて神奈川県平塚市、 島根県松江市および韓国ソウル市において測定し た大気中 PM25濃度と FIA-DTT アッセイによる 酸化能の経時変化を Fig.4に示す。平塚市におけ る PM₂-濃度は7.8-22 µg m⁻³ (平均13±4.7 µg m⁻³, n=11)、酸化能は0.10-0.38 nmol min⁻¹ m⁻³ (平均 0.20±0.10 nmol min⁻¹ m⁻³, n=11)、松江市におけ る PM₂₅濃度は6.7-26 µg m⁻³ (平均13±7.8 µg m⁻³, n=8)、酸化能は0.043-0.41 nmol min⁻¹ m⁻³ (平均 0.18±0.12 nmol min⁻¹ m⁻³. n=8) であり、両地点 の PM₂₅濃度および酸化能のレベルは同程度あっ た。一方、ソウル市における PM25濃度は13-118 µg m⁻³ (平均49±41 µg m⁻³, n=9)、酸化能は 0.023-0.55 nmol min⁻¹ m⁻³ (平均0.28±0.17 nmol min⁻¹ m⁻³. n=9) であり、捕集地点がソウル市内 の都心部に所在していたこともあり、平塚市や松 江市と比較して高値であった。

一方、PAH キノン類の前駆物質となる PAHs
の各地点における大気中濃度を Table 1 に示す。
各 PAH 濃度の大小関係は、平塚市と松江市では
上位5位が Phe > Pyr > Chr > BbF > BghiP の
順、ソウル市では Phe > Pyr > BghiP > BbF >
Chr の順となり、構成する PAHs の組成は日本
の2地点とソウル市で異なる傾向を示した。大気
中の PAHs 濃度は極微量であり、既報^{19,20)}のよう





に検出された PAHs 濃度を合計して考察するこ とがある。そこで、今回定量した10物質の合計濃 度 (total PAHs)を求めたところ、平塚市で 0.58-3.8 ng m⁻³ (平均1.6±0.92 ng m⁻³)、松江市で 0.39-1.0 ng m⁻³ (平均0.67±0.27 ng m⁻³)、ソウル 市で0.74-17 ng m⁻³ (平均5.4±5.4 ng m⁻³)となり、 ソウル市の値が最も高く、松江市の値の約8倍、 平塚市の値の約3倍であった。

PAHs		Hir	ats	uka	М	ats	ue	S	eol	l
3-ring	Phe	0.37	±	0.29	0.23	±	0.037	1.4	±	1.3
	Anth	0.024	±	0.010	0.012	±	0.008	0.071	±	0.055
4-ring	Pyr	0.31	±	0.17	0.12	±	0.072	0.87	±	0.72
	BaA	0.092	±	0.047	0.039	±	0.038	0.28	±	0.31
	Chr	0.22	±	0.13	0.10	±	0.068	0.48	±	0.48
5-ring	BbF	0.19	±	0.11	0.054	±	0.050	0.69	±	0.75
	BkF	0.059	±	0.040	0.016	±	0.013	0.23	±	0.27
	BaP	0.11	±	0.08	0.030	±	0.027	0.47	±	0.58
	DahA	0.046	±	0.032	0.010	±	0.017	0.13	±	0.15
6-ring	BghiP	0.16	±	0.11	0.053	±	0.042	0.78	±	0.79
total PAHs		1.6	±	0.91	0.67	±	0.27	5.4	±	5.4

Table 1. Analytical results on atmospheric concentrations of PAHs collected at Hiratsuka, Matsue and Seoul in 2019. Unit: ng m⁻³.

この total PAHs と酸化能の関係を調べるため、 捕集地点毎に散布図を作成した。Fig.5に結果を 示す。いずれの捕集地点においても酸化能が高い ほど total PAHs が高い傾向があり、両者の相関 係数は平塚市でr=0.76 (p<0.01)、松江市でr=0.77 (p<0.05)、ソウル市でr=0.77 (p<0.05)と なり、いずれも有意であった。Table 2 には各 PAH と酸化能の経時変化について個別に求めた 相関係数を示す。平塚市では比較的存在量の多い Chr や BbF 等と有意な相関を示したのに対して、 松江市では4環の Pyr, BaA および Chr と有意な 相関を示した。一方、ソウル市ではいずれの PAHs とも有意な相関を示し、特に5環の BbF および BkF と高い相関を示した。

一方、Fig.5において total PAHs と酸化能には 直線的な関係性が見られたが、それらの傾きは地 点間によって異なった。例えば、松江市の total PAHs は0.67±0.27 ng m⁻³であり、平塚市の約40% 程度であったにも関わらず酸化能のレベルは平塚 市と同等であり、酸化能に与える他の要因が存在 する可能性が示唆された。そこで、遷移金属イオ ンのマスキング剤として EDTA を添加したとき の酸化能を調べた。Fig.6に結果を示す。平塚市 およびソウル市の場合、酸化能の値は EDTA の 添加の有無によって変化は見られなかった。しか しながら、松江市の場合、EDTA を添加しない





ときの酸化能が0.19 nmol min⁻¹ m⁻³であったのに 対し、EDTA を添加したときは0.088 nmol min⁻¹ m⁻³となり、約50%減少した。このことから、平 塚市とソウル市の場合は PM2.5の酸化能に対し て PAH キノン類の寄与が支配的であるのに対し て、松江市の場合は PAH キノン類の寄与は相対 的に低いことがわかった。

Ⅳ. 考察

現在 PM₂₅の許容曝露基準は、その大気中濃度

Table 2.	Pearson's	correlation	coefficients	between	atmo-	
	spheric col	ncentrations	of PAHs and	oxidative	poten-	
	tials observed at Hiratsuka, Matsue and Seoul in 2019.					

PAHs		Hiratsuka	Matsue	Seoul
3-ring	Phe	0.64**	0.19	0.76**
	Anth	0.17	0.5	0.74**
4-ring	Pyr	0.68**	0.94*	0.76**
	BaA	0.54	0.88*	0.75**
	Chr	0.85*	0.84*	0.76**
5-ring	BbF	0.74**	0.22	0.81*
	BkF	0.68**	0.25	0.80*
	BaP	0.71**	0.26	0.72**
	DahA	0.05	0.09	0.79**
6-ring	BghiP	0.84*	0.22	0.76**

**p* < 0.01 ** *p*< 0.05



が指標として定められ、わが国においても監視体 制が設けられている²⁴⁾。しかしながら PM₂₅を構 成する化学成分は測定地点によって異なり、また 季節によっても変動することから、化学成分に起 因する有害性も変動する可能性がある。著者らは 先に神奈川県平塚市において2016年10月から2017 年9月にかけて PM₂₅濃度と DTT アッセイによ る酸化能の定点観測を行い、PM₂₅濃度と酸化能 との間に相関性 (r=0.549, p<0.01) を見出し た¹⁷⁾ が、今回の観測期間に限定すると無相関 (r=0.19) となった。松江市においても無相関 (r=0.65) であったが、ソウル市ではr=0.86 (p<0.01) と有意であった。また、諸外国の報告 例においても PM_{2.5}濃度と酸化能との間には必ず しも明確な関係は認められておらず¹⁸⁾、少なくと も酸化能を有害性指標とする場合、PM_{2.5}濃度の 監視のみでは十分とは言えない可能性がある。

PM25試料の酸化能は、主として PAHs の酸化 誘導体である PAH キノン類に起因すると考えら れているが、酸化能と共存する PAHs との関係 については一貫した結果が得られていない^{19,20)}。 そこで、平塚市、松江市およびソウル市の PM25 試料中に共存する PAHs を分析した結果、いず れの捕集地点においても酸化能が高いほど total PAHs が高い傾向が見られた (Fig.5)。ただし、 各 PAH 濃度の大小関係および酸化能との相関性 は地点間で異なった。PAHs の主な発生源とし て、自動車排ガス、石炭・天然ガスの燃焼および バイオマス燃焼などが知られている^{25,26)}。BaA/ (BaA+Chr) 比は、PAHsの発生源を定性的に推 定する目安として知られ、ディーゼル燃料燃焼排 出物では0.38-0.64、ガソリン燃焼排出物では 0.22-0.55、石炭燃焼排出物では0.5程度の値とな る²⁷⁾。今回捕集したPM₂₅試料中のBaA/ (BaA+Chr) 比の平均値は、平塚市で0.31、松江 市で0.26、ソウル市で0.35となり、いずれも PAHs は自動車等から排出されるガソリン燃焼排 出物に起源を有する可能性がある。したがって、 捕集地点間の PAHs の組成(特に日本2地点と ソウル市)や酸化能と相関を示す PAHs の違い は、各捕集地点における発生源からの輸送過程に おける PAHs の挙動の違い(気-固分配、酸化 反応など)や生成した PAH キノン類の ROS 産 生能の違いなどが反映されたものと考えられる。

尚、松江市のような PAHs 濃度が比較的低い 地域では、酸化能に及ぼす PAH キノン類の寄与 は相対的に低く、遷移金属イオンの影響が見いだ された。ただし、松江市の試料のみが遷移金属イ オンで汚染されているとは考えにくく、DTT アッセイによる酸化能の測定値に対して、PAH キノン類と遷移金属イオンは相加的ではなく競合 的に寄与し、PAHs 濃度が高い場合には PAH キ ノン類の寄与が卓越する可能性が考えられた。

V. 結論

大気中 PM₂₅の酸化能および PM₂₅中に共存す る PAHs の関係を明らかにするため、2019年夏

季から秋季に、平塚市、松江市およびソウル市に おいて PM25を捕集し、FIA-DTT アッセイによ り酸化能および FL-HPLC により PAHs 濃度を 求めた。その結果、平塚市および松江市では、 PM25濃度と酸化能の間に有意な相関は認められ なかったが、ソウル市では有意 (r=0.86, p<0.01)であった。一方、酸化還元活性物質であ る PAH キノン類の前駆物質となり得る PAHs を 分析し、酸化能との関連を調べた結果、測定対象 とした10物質の合計濃度と酸化能には、いずれの 捕集地点においても有意な相関関係が見られ、こ れら3地点では大気中に放出された PAHs が PM25中の PAH キノン類の生成に寄与し、酸化能 を与える原因になっていることがわかった。尚、 松江市のような PAHs 濃度が低い地域では、酸 化能に及ぼす PAH キノン類の寄与は相対的に低 く、遷移金属イオンの影響が見いだされた。今後 は冬季から春季にかけて PM₂₅試料を捕集し、季 節変化についても考察したい。

VI. 謝辞

本研究は、科学技術振興機構(JST)日本・ア ジア青少年サイエンス交流事業(さくらサイエン スプラン)の助成を受けて実施した科学体験プロ グラムの一部である。PM_{2.5}の捕集・分析に関し て多大なご協力を頂いた東海大学・三澤和洋博 士、高校生たちに記して感謝いたします。

Ⅶ. 引用文献

- Dockery D W, Pope III D C A, et al. An Association between Air Pollution and Mortality in Six US Cities. N Engl J Med 329: 1753-1759, 1993
- 2) Krewski D, Burnett R T, et al. Validation of the Harvard Six Cities Study of particulate air pollution and mortality. N Engl J Med 350: 198-199, 2004
- 3) Laden F, Schwartz J, et al. Reduction in fine particulate air pollution and mortality: Extended follow-up of the Harvard Six Cities study. Am J Respir Crit Care Med 173: 667-672, 2006
- 4) Pope III C A, Thun M J, et al. Heath C. W. Jr, Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U. S. adults. Am J Respir Crit Care Med 151: 669-674, 1995

- 5) Pope III C A, Burnett R T, et al. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. J Am Med Assoc 287: 1132-1141, 2002
- 6) Pope III C A, Burnett R T, et al. Cardiovascular mortality and long-term exposure to particulate air pollution - Epidemiological evidence of general pathophysiological pathways of disease. Circulation 109: 71-77, 2004
- 7) 関根嘉香. 微小粒子状物質の健康影響について,室内環境, 16(1): 19-35, 2014
- 8) Brook R D, Rajagopalan S, et al. Particulate Matter Air Pollution and Cardiovascular Disease, An Update to the Scientific Statement From the American Heart Association. Circulation 121 (21): 2331-78, 2010
- Squadrito G L, Cueto R, et al. Quinoid redox cycling as a mechanism for sustained free radical generation by inhaled airborne particulate matter. Free Radical Bio Med 31 (9): 1132-1138, 2001
- 10) Kishikawa N, Ohkubo N, et al. Chemiluminescence assay for quinones based on generation of reactive oxygen species through the redox cycle of quinone. Anal Bioanal Chem 393: 1337-1343, 2008
- Sugimoto R, Kumagai Y, et al. 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, 2005
- 12) 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
- Eiguren-Fernandez A, Miguel A H, et al. Atmospheric formation of 9,10-phenanthrenequinone in the Los Angeles air basin. Atmos Environ 42: 2312-2319, 2008
- 14)片山裕規,後藤知子,他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.大気環境学会誌46(1):20-29,2011.
- 15) Cho A K, Sioutas C, et al. Redox activity of airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin. Environ Res 99: 40-47, 2005
- 16) Charrier J G, Anastasio C. On dithiothreitol (DTT) as a measure of oxidative potential for ambient particles: evidence for the importance of soluble transition metals. Atmos Chem Phys Discuss 12: 11317-11350, 2012

- 17) 関根嘉香,熊井夕貴,他.フローインジェクション分析を 用いた DTT アッセイによる微小粒子上物質(PM₂₅)の 酸化能の測定.室内環境学会誌 21(1): 33-40, 2018
- 18) 三澤和洋, 蘓原滉稀, 他. 光触媒反応による微小粒子上 物質(PM₂₅)の活性酸素産生能の低減. 室内環境学 22(1): 15-22, 2019
- 19) Liu Q, Lu Z, et al. Oxidative potential of ambient PM₂₅ in Wuhan and its comparisons with eight areas of China. Science of The Total Environ. 701: 134844, 2020, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134844
- 20) Hakimzadeh M, Soleimanian E, et al. The impact of biomass burning on the oxidative potential of PM_{25} in the metropolitan area of Milan. Atmos Environ 224: 117328, 2020, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117328
- 21) 関根嘉香,橋本芳一.東アジア地域における粒子状大気 汚染物質の長距離輸送.大気汚染学会誌 26(4): 216-226, 1991
- 22) 環境省, 多環芳香族炭化水素測定方法 (HPLC 法および GC-MS 法) 第二版 https://www.env.go.jp/air/ manual_7.pdf, 2019
- 23) Nuñez-Alonso D, Perez-Arribas L V, et al. Statistical tools for air pollution assessment: multivariate and spatial analysis studies in the Madrid region. J Anal. Meth. in Chem. 2019: 9753927, 2019, doi. org/10.1155/2019/9753927
- 24) 環境省大気汚染物質広域監視システム. http://soramame.taiki.go.jp/
- 25) Abdel-Shafy H I, Mansour M S M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. Egypt J Pet, 25:107-123, 2016, doi: 10.1016/ j.ejpe.2015.03.011
- 26) Kalf D F, Crommentuijn T et al. Environmental quality objectives for 10 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Ecotoxicol Environ Saf, 36:89-97, 1997, doi: 10.1006/eesa.1996.1495.
- 27) Lakhani A, Source apportionment of particle bound polycyclic aromatic hydrocarbons at an industrial location in Agra, India Sci World J 10: 781291, 2021 doi:10.1100/2012/781291