

【5RF-1302】
環境ナノ粒子を介した
有機汚染物質の人体曝露に関する研究
(サブテーマなし)

代表: 鳥羽 陽 (金沢大学医薬保健研究域薬学系)
分担: 畑 光彦 (金沢大学理工研究域環境デザイン学系)

革新型研究開発領域(若手枠)
実施期間: 平成25~27年度
累積予算額: 35,704千円(間接経費含む)

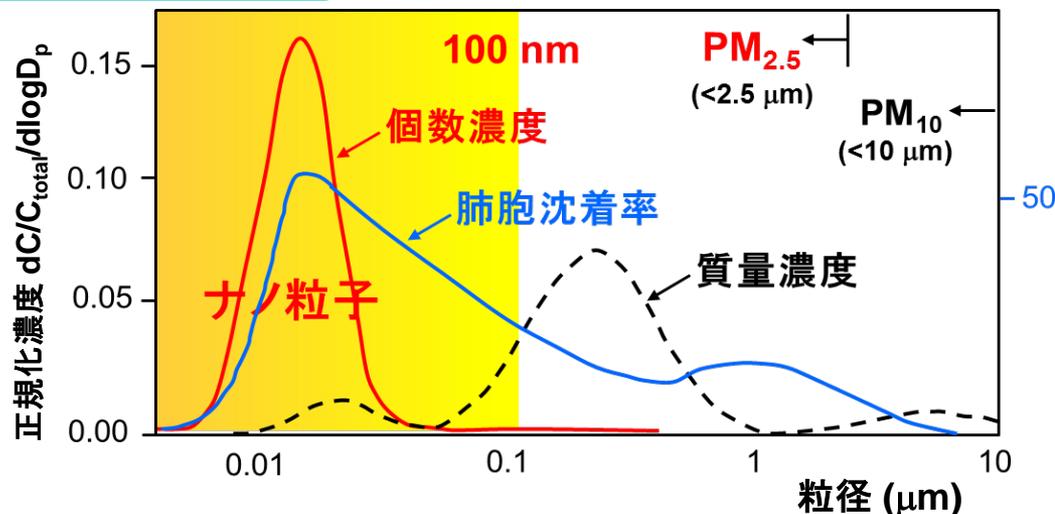
研究の背景

大気中の環境ナノ粒子 ($PM_{0.1}$, < 100 nm)

燃焼由来の一次ナノ粒子

(ディーゼル排ガス, 各種燃焼粉じん)

大気内反応による二次ナノ粒子



ディーゼル排ガス粉じんの粒径分布

環境ナノ粒子の特性

- ・個数濃度が高い
- ・表面積が大きい

環境ナノ粒子の曝露特性

- ・肺のより深部に到達
- ・肺への沈着率が高い
- ・循環系に容易に移行

- 有害物質を吸着(含有)
- 健康影響の懸念
- $PM_{2.5}$ の粒径別評価の重要性
($PM_{2.5}$ に占める $PM_{0.1}$ の影響度)

大気中の環境ナノ粒子モニタリングの重要性

道路近傍, 室内外, 職業といった生活環境の違い(個人差)のような微小環境を評価するには, 固定式の大型装置を用いる定点観測では不十分。

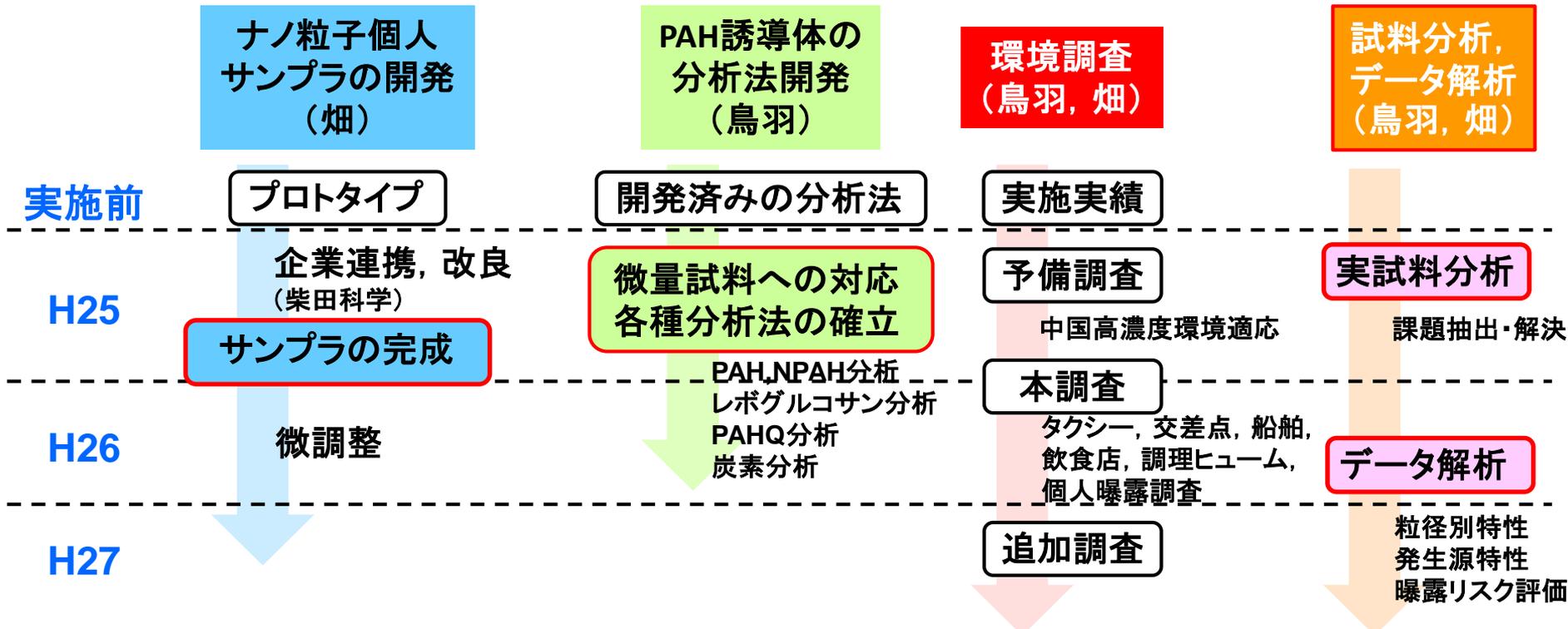


ナノ粒子携帯型(個人)サンプラーの開発

研究開発目的と実施体制

- ①開発 世界初のナノ粒子携帯型(個人)サンプラの有用性の検証
- ②開発 低流量捕集に合わせた有機汚染物質の分析法の高感度化
- ③応用 生活環境におけるナノ粒子を介した有機汚染物質曝露の検証

有機汚染物質: 多環芳香族炭化水素(PAH)とその誘導体

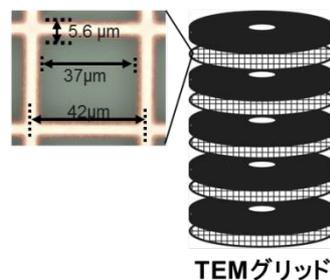


①開発 採択時のサンプラの開発状況と本研究での課題解決

インレット(捕集部)

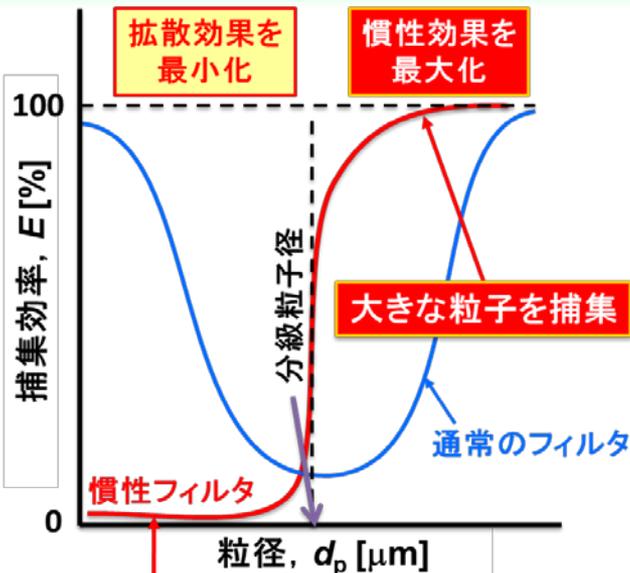


市販のPM_{2.5}用に近いコンパクトさ



TEMグリッド

慣性フィルタ



フィルタによる粒子分級概念

- ・ 慣性フィルタによりナノ粒子を常圧で分離
- ・ 携帯可能な小型サンプラの開発に成功
- ・ 従来の個人サンプラ用ミニポンプを使用



市販ミニポンプ
(流量: 5 L/min)



携帯可能
(1 kg以下)

- 課題①: 粉じん濃度が高い環境での目詰まり
 → インレット(捕集部)の改良(粗大粒子の除去)
 → 粉じん負荷試験
- 課題②: 他機器との再現性検討
 → 既存の捕集装置との比較
- 課題③: ポンプの作動音
 → 防音箱の検討

①開発

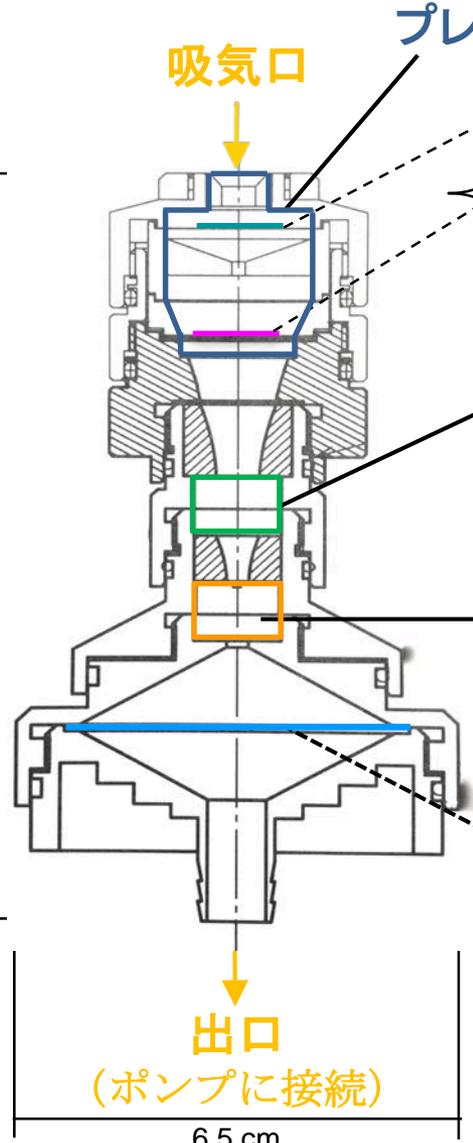
ナノ粒子個人サンプラ(PNS)の捕集部の構造

PNS捕集部重量: 112 g
ポンプ重量: 700 g



PNS外観

11.4 cm



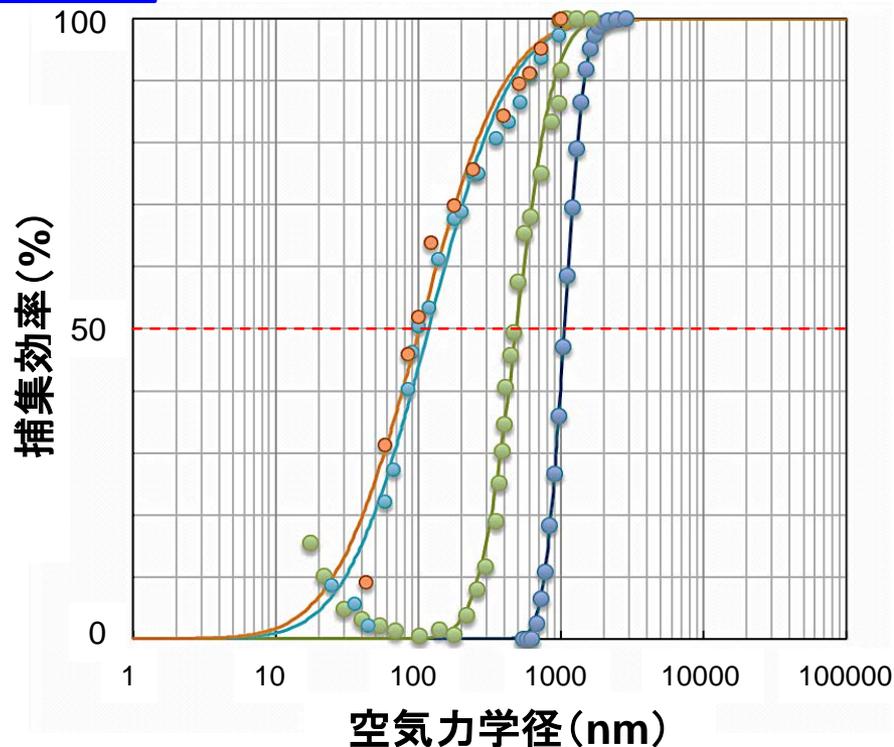
ミニポンプ
(Hario HSP5000)

流速: 5 L/min

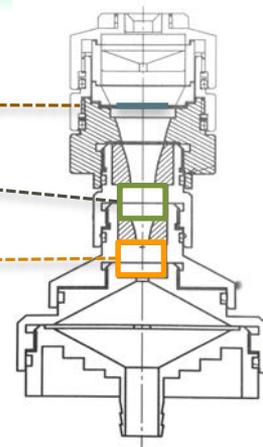
粗大粒子を除去し、PM_{2.5}を4段分級してPM_{0.1}を捕集できる小型の捕集部を完成。

①開発

分級性能評価



- プレカットインパクト
- プレ慣性フィルタ
- メイン慣性フィルタ
- 全体



設計条件(50%カットオフ径)を満たすインレットであることを確認。

プレカットインパクト

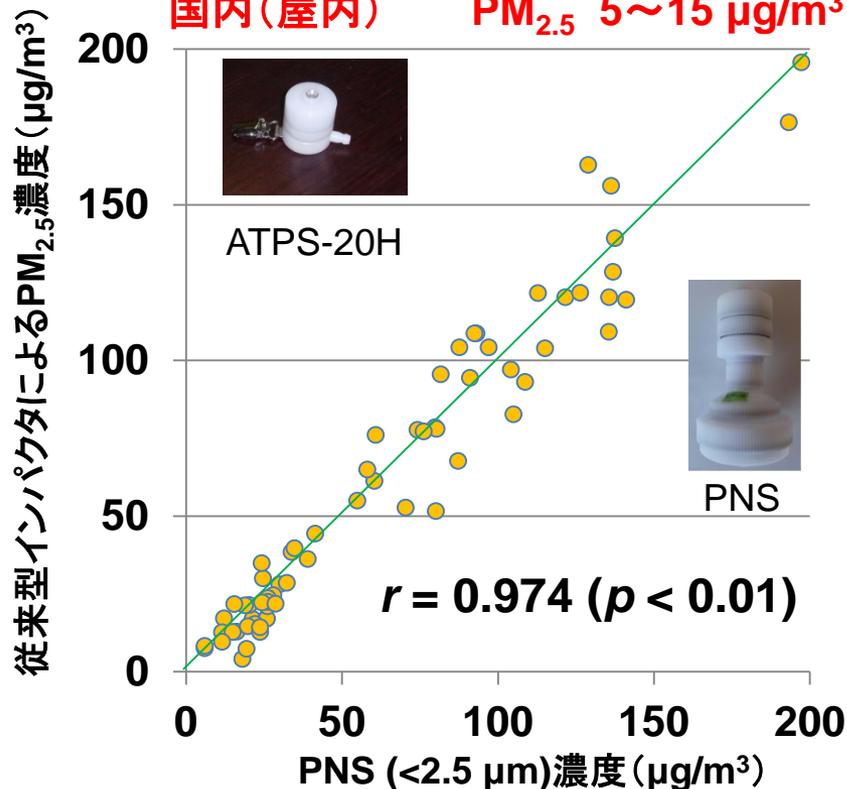
プレ慣性フィルタ

メイン慣性フィルタ

全体

	プレカットインパクト	プレ慣性フィルタ	メイン慣性フィルタ	全体
規格	10 mmフィルタ + グリース板	φ 4.75 mm カセット, SUS繊維 (d _f : 9.8 μm) 10 mg	TEMグリッド (G600HSS) 5 枚 + スペーサー 1.9 mm 5 枚	プレ慣性フィルタ + メイン慣性フィルタ
カットオフ径	1.1 μm	450 nm	100 nm	100 nm
V ₀	—	4.70 m/s	29.39 m/s	—
ΔP	1.0 kPa	0.6 kPa	4.7 kPa	5.2 kPa
傾斜σ _g	1.29	1.62	2.84	2.97

中国(瀋陽・北京) $PM_{2.5} > 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$
国内(屋外) $PM_{2.5} 15 \sim 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$
国内(屋内) $PM_{2.5} 5 \sim 15 \mu\text{g}/\text{m}^3$

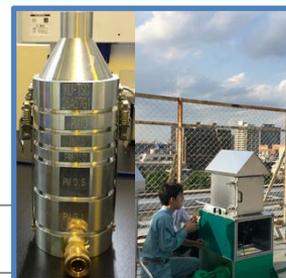


PNSと従来型 $PM_{2.5}$ インパクトタとの濃度相関

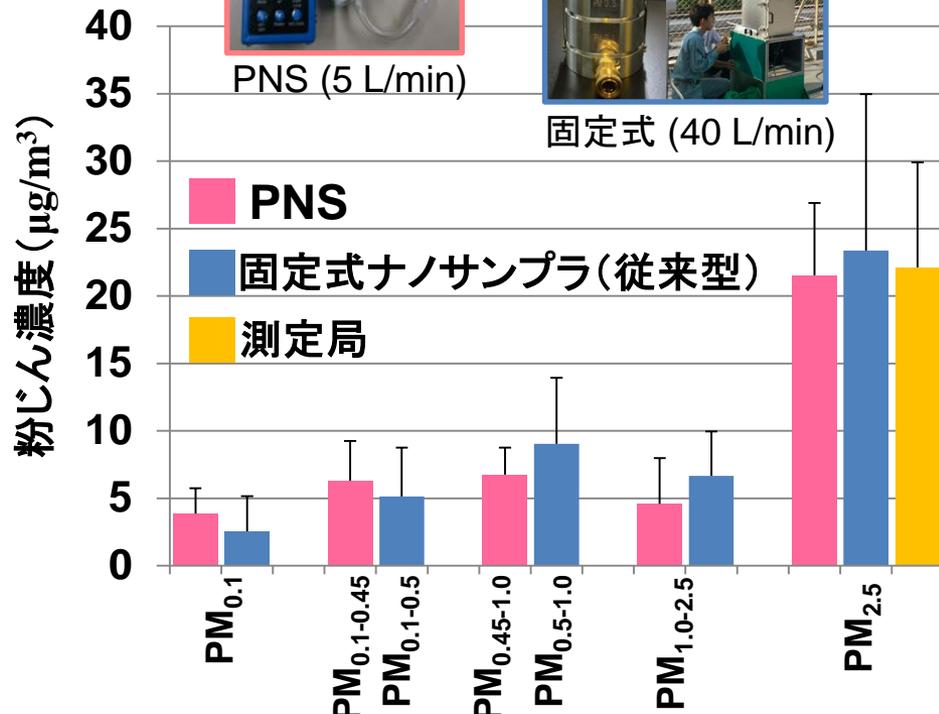
PNSと従来型 $PM_{2.5}$ 用インパクトタで捕集した粉じん濃度間での高い相関性。



PNS (5 L/min)



固定式 (40 L/min)



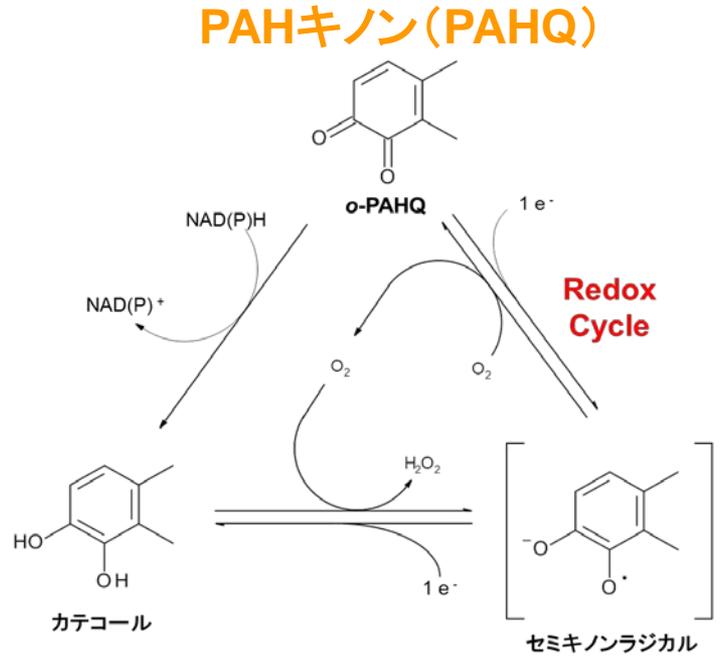
PNSと従来型ナノサンプラとの濃度比較

開発したナノ粒子個人サンプラは、既存のナノ粒子サンプラとほぼ同じ捕集結果を示した。

実環境での使用に十分耐えうるナノ粒子個人サンプラを完成させることに成功。

課題: 低流量ポンプによる個人サンプラによる分級捕集は, 各画分の捕集量を低下させ, 有機汚染物質 (PAH類) の分析を困難にする。

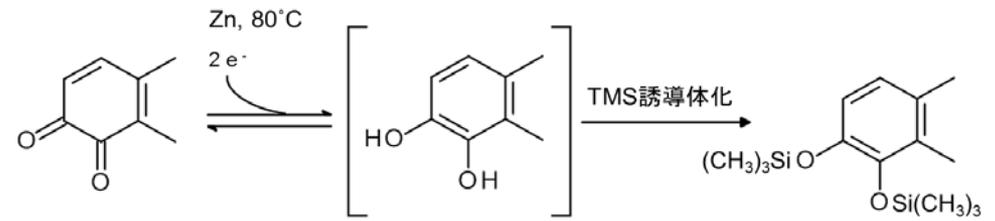
→ 新規誘導体化や質量分析を用いた分析法開発により高感度化を実施。



活性酸素種 (ROS) の過剰産生

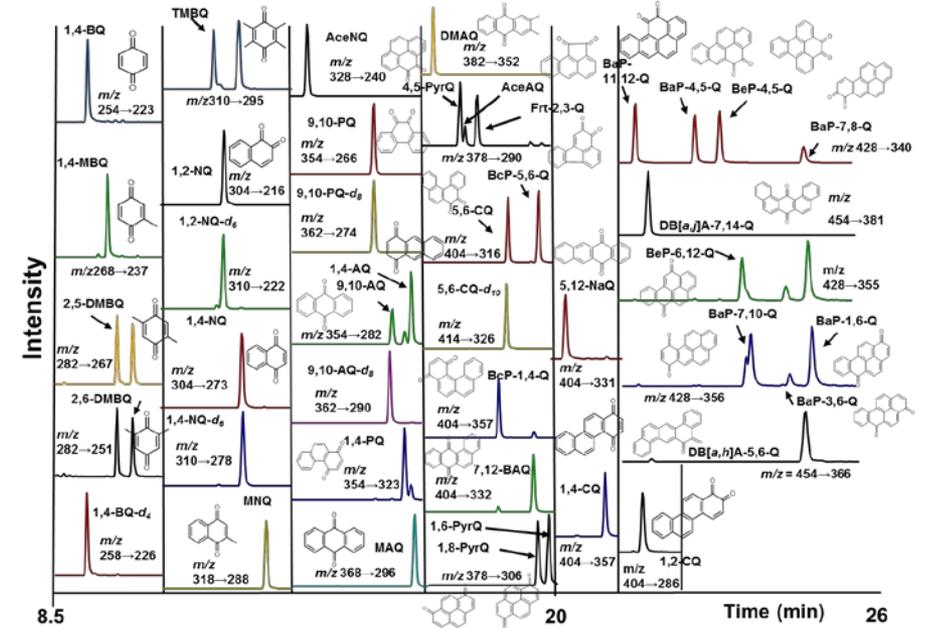
酸化ストレス

- 37種のPAHQを同時分析可能。
- 従来法より, 200 ~ 12万倍の高感度化を達成。→ 個人サンプラに適用可能



PAHQを還元TMS誘導体化し, GC-MS/MS 分析

熱安定性, 低極性, 質量修飾, プロダクトイオン生成 ⇒ 高感度, 高選択的検出



PAHQ標準物質のSRMクロマトグラム

③応用

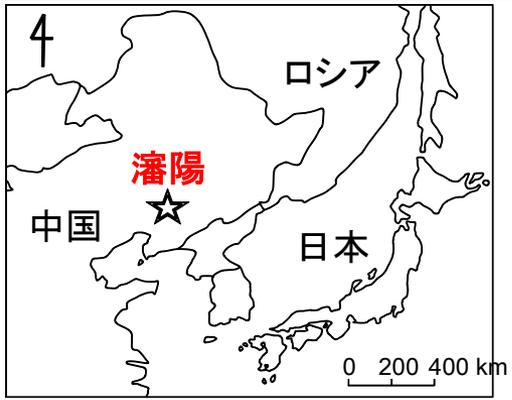
日常生活における環境ナノ粒子曝露に関する調査

✓ 電源不要の携帯性を活かした微小環境(個人)調査

1. タクシー運転手の環境ナノ粒子曝露に関する調査

曝露調査の概要

調査都市: 中国遼寧省瀋陽市
 調査期間: 2014/3/10, 11 (夏季), 2014/8/21, 22 (冬季)
 タクシー: 昼勤のタクシー 10台 (8時間程度市内を自由に営業)
 比較地点: 道路沿道, 建物5階



携行機器と分析

- 1) 粒子捕集
 - ・ 携帯型 PM_{0.1} サンプラ (ナノ粒子評価)
 - 分級 (<0.1 μm, 0.1-0.45 μm, 0.45-1.0 μm, 1.0-2.5 μm)
 - ・ PM_{2.5}個人サンプラ (ATPS-20H)
- 2) リアルタイムPM_{2.5}測定 (携帯型デジタル粉じん計LD-6)
- 3) 走行記録 (走行距離と時間, ビデオ録画)
- 4) 分析 (粉じん濃度, PAH類濃度, レボグルコサン, 炭素分析)



ビデオ録画



車外用サンプラ

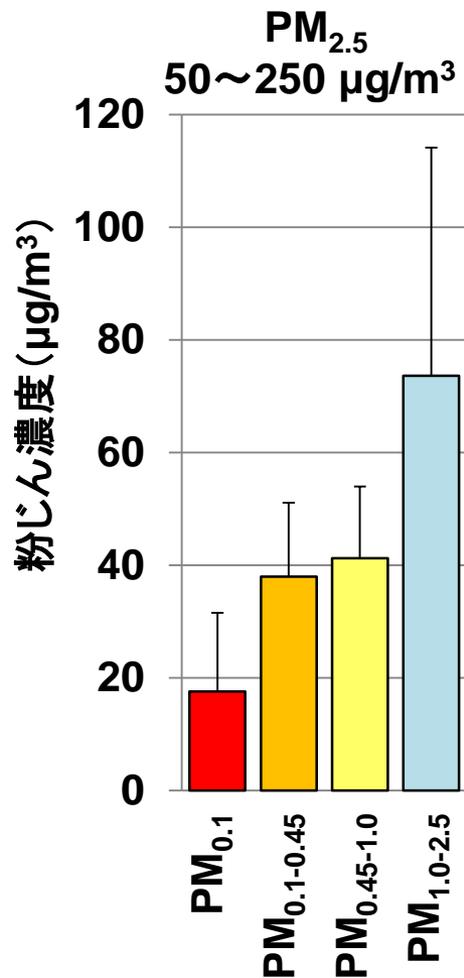


夏季: 車内のみに設置 (窓解放)
 冬季: 車内外区別して設置 (窓閉鎖)

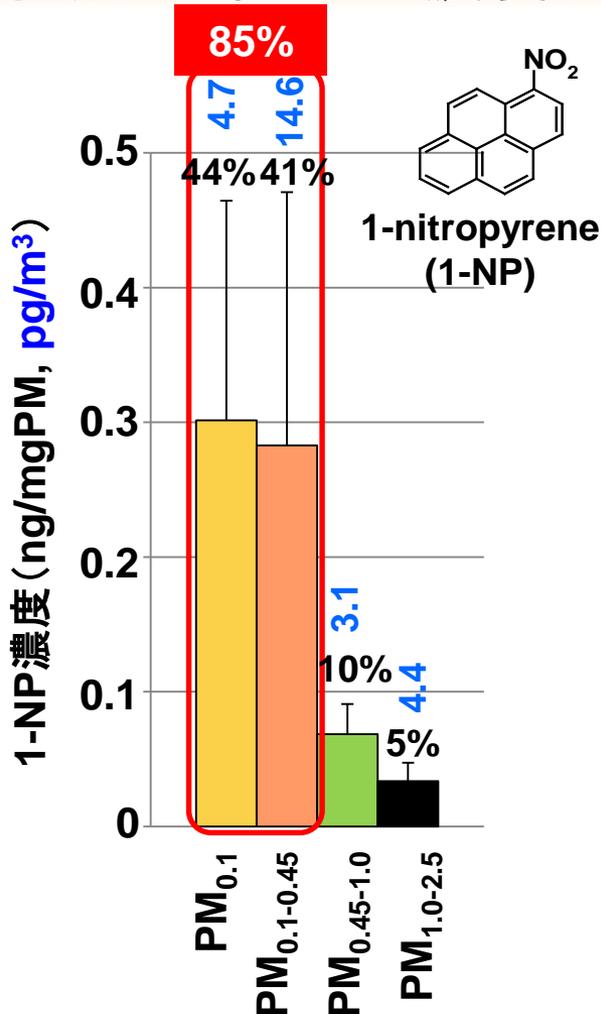
車内用サンプラ

③応用

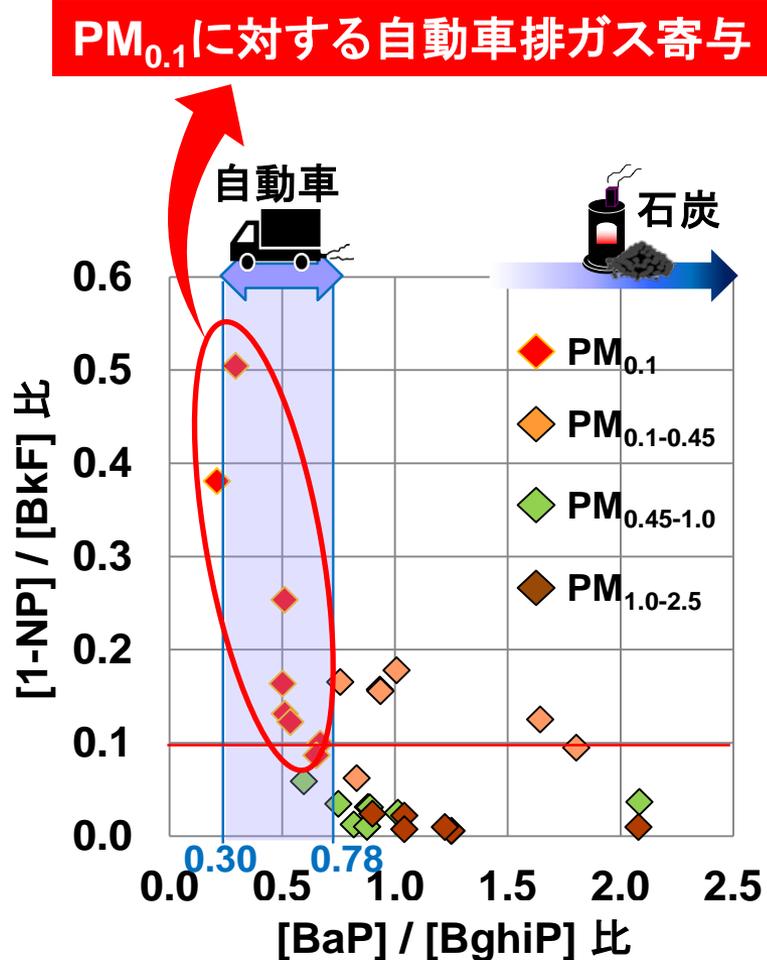
車内の粒径別PM, 1-NP濃度及びPAH比による発生源評価



粒径別PM濃度



粒径別1-NP濃度



粒径ごとの[1-NP] / [BkF]及び[BaP] / [BghiP]比

PM_{0.1}に対する自動車排ガス寄与



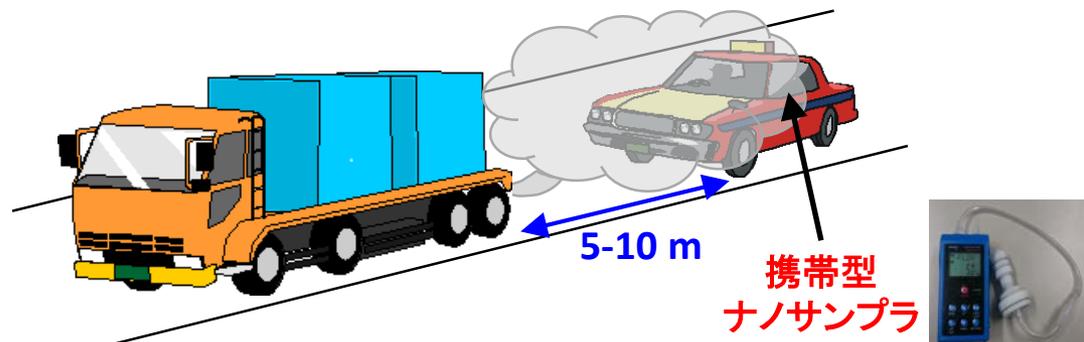
- ・ タクシー車内のPM_{2.5}の濃度は、50~200 µg/m³で、PM_{0.1}は20%程度。
- ・ 1-NPは、PM_{0.1}及びPM_{0.1-0.45}画分に主に分布 (夏季:85%)。
- ・ PAH類比は、PM_{0.1}画分に対する自動車排ガスの寄与がより高いことを示唆。

③応用

タクシーへの大型車接近頻度と測定項目との相関

大型車から排出され、車内流入したナノ粒子を介して乗員が有機汚染物質に曝露することが判明。

→ 携帯型ナノ粒子個人サンプラにより初めて実現



$$\text{接近頻度} = V \cdot T / D \text{ (cars} \cdot \text{h} / \text{km)}$$

(V: 接近した大型車の数, h: 接近時間, D: 走行距離)

タクシーへの大型車接近頻度と車内有機汚染物質濃度との相関 (n=18)

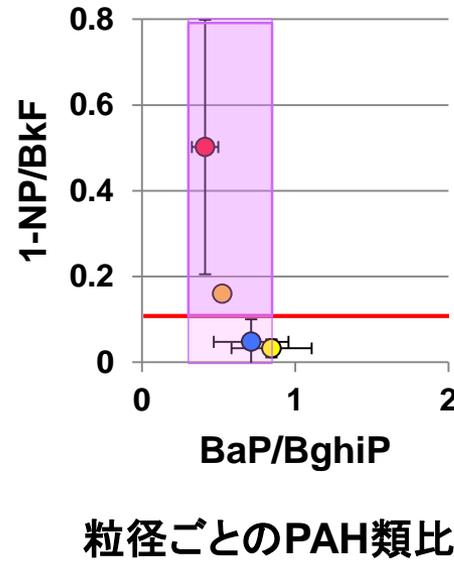
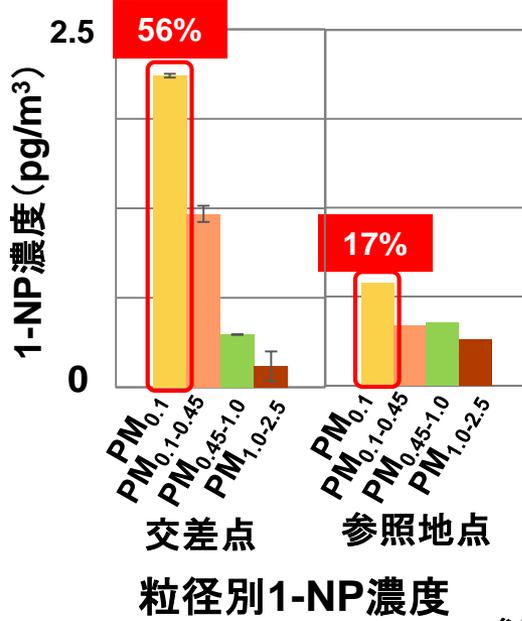
	PM _{0.1}	PM _{0.1-0.45}	PM _{0.45-1.0}	PM _{1.0-2.5}	PM _{2.5}
PM mass	0.01	0.01	- 0.12	0.16	0.10
1-Nitropyrene	0.79**	0.08	0.07	0.16	0.20
Benzo[ghi]perylene	0.79**	0.18	0.29	0.23	0.32
Benzo[a]pyrene	0.60**	0.13	0.20	0.15	0.21
PAH	0.62**	0.14	0.20	0.17	0.25
9,10-phenanthrenequinone	0.16	- 0.28	- 0.29	- 0.09	- 0.24

Pearson's correlation (r) ** P<0.01

③応用

大規模交差点及び個人曝露調査

2. 歩行者想定の大規模交差点の調査

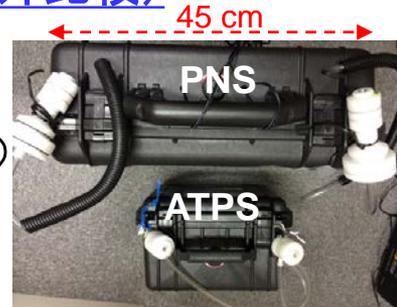


参照地点: 府立公衆衛生研究所5階屋上

粒径が小さいほど自動車排ガスの寄与が大きい(中国のタクシーより顕著に出現)。

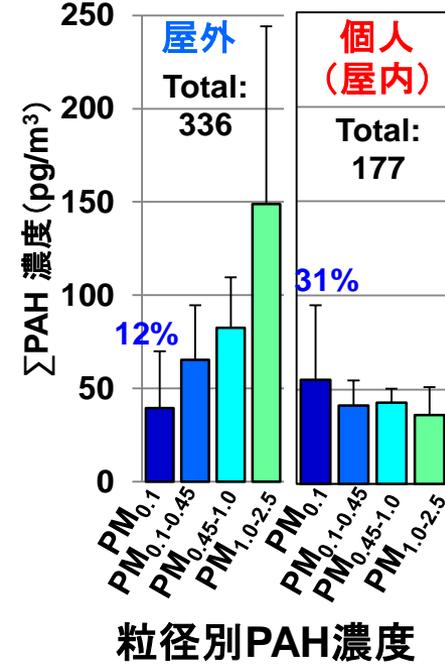
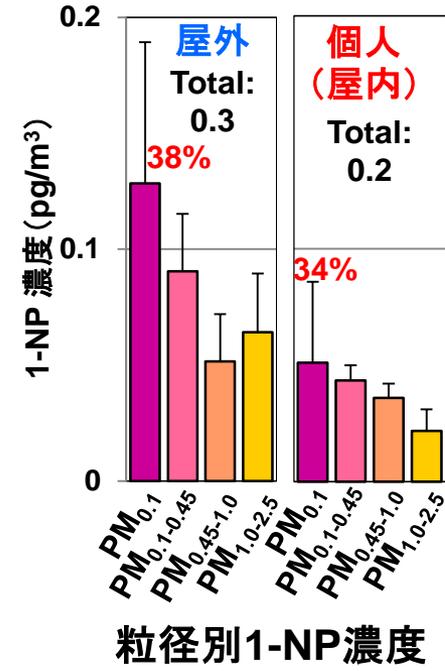
3. 個人曝露評価(屋内外比較)

期間: 2015年3月~5月
 捕集: 48時間連続捕集
 屋外(ベランダ等)
 屋内(オフィス, 玄関, リビング)
 機器: ナノ粒子個人サンプラ,
 PM_{2.5}用個人サンプラ



使用した防音箱

個人PM_{2.5} 15±12 µg/m³
 屋外PM_{2.5} 17±5 µg/m³



- PM濃度について、個人曝露と屋外との間に有意差は観察されなかった。
- PAH類の濃度: 屋外 > 個人曝露(屋内)

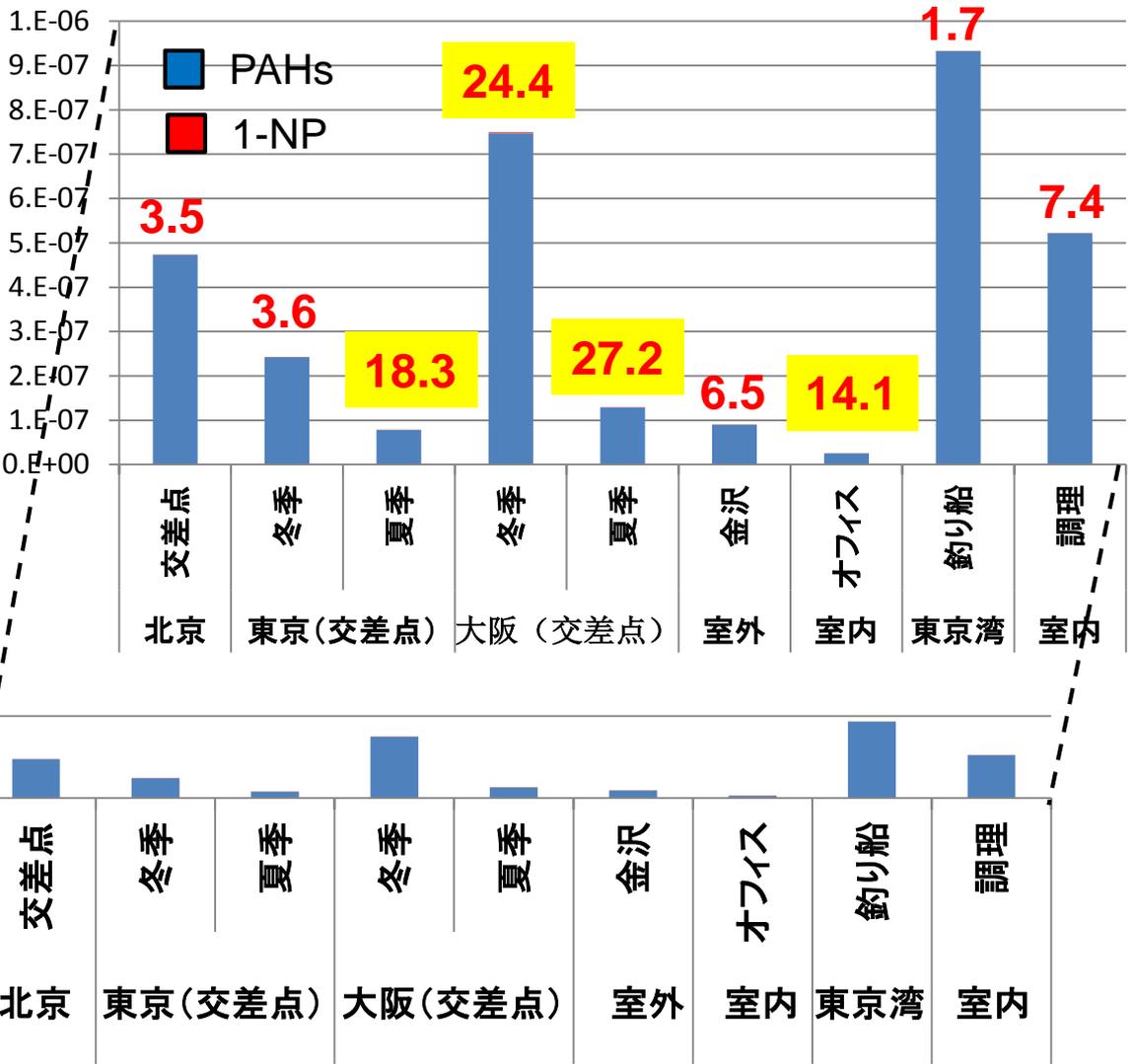
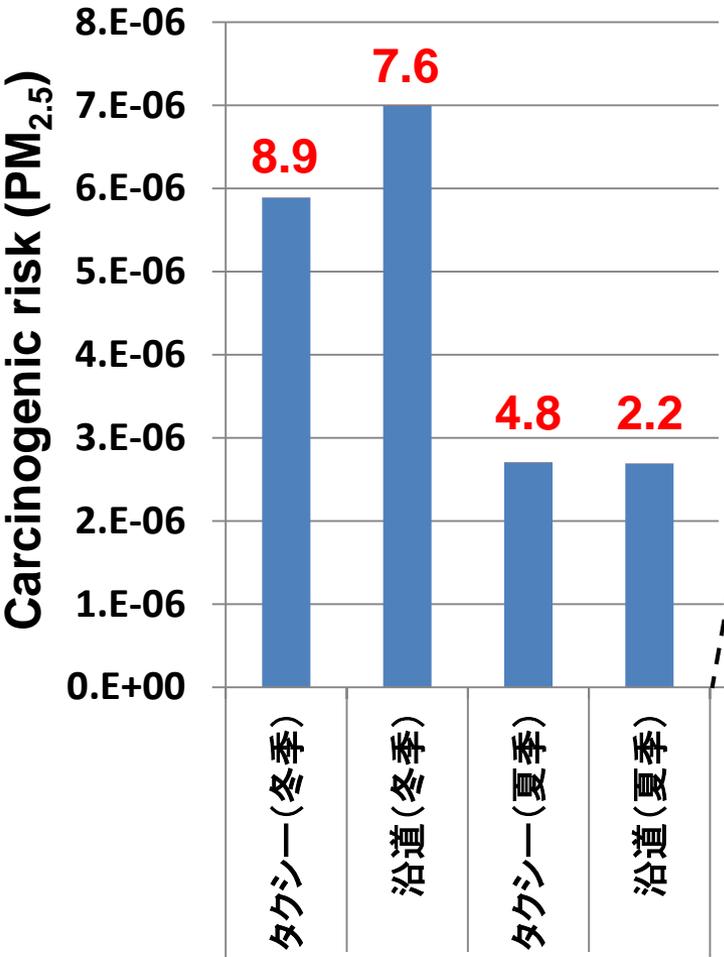
②応用

PAH類の発がんリスクに対するPM_{0.1}の寄与

- 中国・瀋陽では、北京や国内に比べて高い発がんリスクが観察された。
- 交差点など、PM_{0.1}の寄与の高い微小環境(ホットスポット)が存在。

PM_{0.1}の寄与

C. Risk (PM_{0.1}) / (PM_{2.5}) × 100 (%)



瀋陽

$$\text{Carcinogenic risk} = [\sum_i [\text{PAH}]_i \text{TEF}_{\text{PAH}i} + \sum_i [\text{NPAH}]_i \text{TEF}_{\text{NPAH}i}] \times \text{UR}_{\text{B[a]P}}$$

環境ナノ粒子を介した 有機汚染物質の人体曝露に関する研究

本研究で得られた成果

①開発

ナノ粒子携帯型(個人)サンプラの開発

- ・ 室内～PM_{2.5}濃度200 μg/m³超の環境下での使用に耐えるサンプラを開発

②開発

低流量捕集に合わせた有機汚染物質(PAH類)の分析法の高感度化

- ・ 37種のPAHQを同時分析できる高感度GC-MS/MS法を開発
- ・ PAH及びニトロ化PAH(NPAH)同時分析法の高感度化を達成

③応用

環境ナノ粒子の生活環境における有機汚染物質(PAH類)曝露の検証

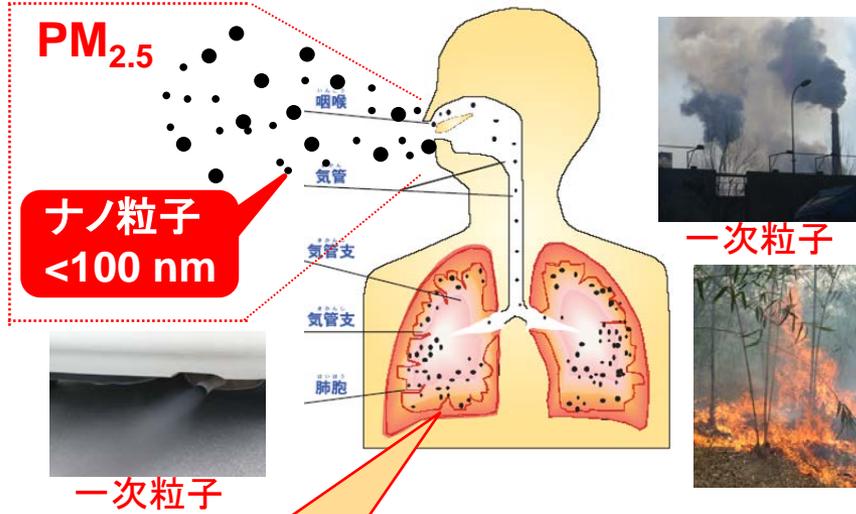
- ・ タクシー車内や交差点での自動車排ガスに特異的な有機汚染物質への曝露におけるナノ粒子の高い寄与が判明
- ・ 排出源近傍のような生活環境中にナノ粒子曝露のホットスポットが存在。

環境政策及び社会への貢献

- ・ 携帯性が高く、場所を選ばず、個人曝露評価にも利用できる小型サンプラの開発による、**新たな環境ナノ粒子評価法の提供**
- ・ 将来的なPM_{0.1}対策の必要性の有無に関する基礎データの取得
- ・ 生活環境における環境ナノ粒子曝露に関する**情報提供**

【5RF-1302】環境ナノ粒子を介した有機汚染物質の人体曝露に関する研究

大気中の環境ナノ粒子



ナノ粒子 肺の深部に到達し、循環系に容易に移行
ナノ粒子 吸着有害物質の毒性を増強する可能性

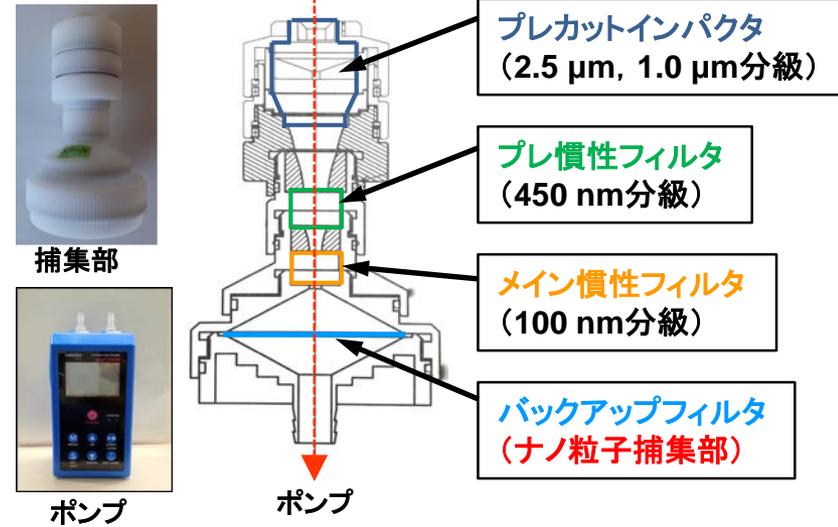
ナノ粒子携帯型(個人)サンプラの開発

環境政策等への貢献

新たな環境ナノ粒子評価法の提供
 PM_{0.1}対策の必要性に関する基礎データの取得
 生活環境におけるナノ粒子曝露に関する情報提供

成果①

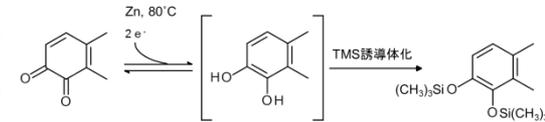
世界初のナノ粒子個人サンプラの開発に成功



成果②

多環芳香族炭化水素類の高感度分析法の開発

低流量捕集に合わせた分析法の高感度化



成果③

日常生活における環境ナノ粒子曝露の検証

微小環境におけるナノ粒子を介した発生源特異的な有機汚染物質の曝露を発見し、生活環境中にナノ粒子曝露のホットスポットが存在することを証明

→携帯型ナノ粒子個人サンプラに
より初めて実現

