

課題名 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

課題代表者名 鳥羽 陽（金沢大学医薬保健研究域薬学系 准教授）

研究実施期間 平成25～27年度

累計予算額 35,703千円（うち平成27年度：11,497千円）
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード 環境ナノ粒子、PM_{0.1}、携帯型（個人）サンプラー、多環芳香族炭化水素、バイオマーカー

研究体制

(1)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（金沢大学医薬保健研究域薬学系）

研究協力機関

産業医科大学、大阪府立公衆衛生研究所、（一財）日本自動車研究所、中国瀋陽市疾病預防控制中心、中国科学院生態環境研究中心

研究概要

1. はじめに（研究背景等）

近年、呼吸器疾患等の要因の一つに大気汚染が挙げられ、特に燃焼由来の微小粒子状物質（PM_{2.5}）の関与が指摘されている。さらに、PM_{2.5}に含まれる環境ナノ粒子（粒径100 nm 以下）は、容易に肺胞まで達して循環器系に移行すると推定され、粒子表面の有害物質の毒性が増強する可能性があるが、その環境動態やヒトの曝露実態は不明である。また、肺の最深部まで到達した環境ナノ粒子中の有機物質の生体内への移行量を検証し、粗大粒子と比較して曝露量に対するナノ粒子の寄与度を解明する必要がある。以上より、環境ナノ粒子をキャリアーとする有害物質の曝露という視点から健康影響を評価することが急務となっている。一方、ナノ粒子の環境からの曝露量を見積もるためには、利便性の高い捕集機器の開発が望まれる。現時点でナノ粒子を捕集できる電源不要で携帯型のナノ粒子サンプラーは市販されておらず、様々な環境下でのナノ粒子測定や個人曝露評価に利用できる携帯型小型ナノ粒子サンプラーの開発が望まれている。個人曝露評価に利用できる小型サンプラーを開発する場合、携帯型のミニポンプを使用しなければならず、ポンプ性能の制限から、できるだけ低圧力損失でナノ粒子（PM_{0.1}）を分級することが必須条件である。本研究では、他の分級装置と比べて小型・軽量化を行うことができ、ナノ粒子をほぼ常圧で分離可能な慣性フィルタを用いたサンプラーを開発し、実環境での捕集に耐えうる実用性の高い携帯型ナノ粒子サンプラーの開発を目指した。

2. 研究開発目的

本研究は、環境ナノ粒子（PM_{0.1}）を含めてPM_{2.5}を4段分級できる世界初の携帯型ナノ粒子個人サンプラーを開発し、様々な生活環境（微小環境）において開発したサンプラーを使用してヒトに対するナノ粒子及びナノ粒子中の有害有機物の曝露量を測定し、サンプラーの実用性を評価すると共に、評価対象とする微小環境のナノ粒子曝露量の違い、有機汚染物質組成や燃焼発生源の寄与、PM_{2.5}に対するナノ粒子の寄与度を明らかにすることを目的とする。具体的には以下の項目について実施した。

- (1) 様々な生活環境や多数の被験者を対象としたナノ粒子個人サンプラーの性能評価
- (2) 実用性を高めるためのサンプラーの改良と応用
- (3) 有機汚染物質のナノ粒子からPM_{2.5}までの粒径分布の解明
- (4) 環境ナノ粒子に対する発生源寄与度の解明
- (5) 環境ナノ粒子に由来する有機汚染物質のバイオマーカーの開発と評価

上記の研究成果から、新たなナノ粒子個人曝露評価法を提供し、環境ナノ粒子をキャリアーとする有機汚染物質の健康影響に直結する知見を得て、将来的な環境基準PM_{0.1}を考慮する上で環境政策上有用な情報を提示することを最終目標とする。ただし、ナノ粒子個人サンプラーを用いたフィールド調査と同時にバイオマーカーに関わる調査を実施するのは困難と判断し、手順に従い、担当POへの相談、環境省への確認、部会の承認を受け、社会的関心の高いサンプラーの評価を優先させるため、バイオマーカーに関わる内容を平成26-27年度は削減した。

3. 研究開発の方法

(1) 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

1) サンプラーの開発と基礎性能評価

PM_{0.1}捕集用の個人サンプラー捕集部は、プレカットインパクト部、SUS-Web構造を持つプレカット慣性フィルタ、TEMグリッド積層型メイン慣性フィルタ、バックアップフィルタから構成(柴田科学との共同作成)され、サンプラーの出口側にバッテリー式ミニポンプ(HSP-5000, ハリオサイエンス製)を接続し、吸引流量5 L/minで使用した(図1)。測定粒子として電気移動度相当径に分級したZnCl₂粒子を慣性フィルタに導入し、ノズルのみとフィルタ装着時それぞれの粒子量を粒子カウンター等により測定し、捕集効率を求めた。また、大気粉じんや粉じん負荷試験において試験用粉体も使用した。従来型サンプラーとの比較を行うため、各環境調査や個人曝露調査において、PNSで捕集された各画分の粒子濃度やそれを合計して得られるPM_{2.5}濃度と従来型のPM_{2.5}用小型インパクト(ATPS-20H, 柴田科学)、慣性フィルタ方式の既存の固定式ナノサンプラー(5段分級)による捕集結果や測定局のPM_{2.5}データとの比較を行った。

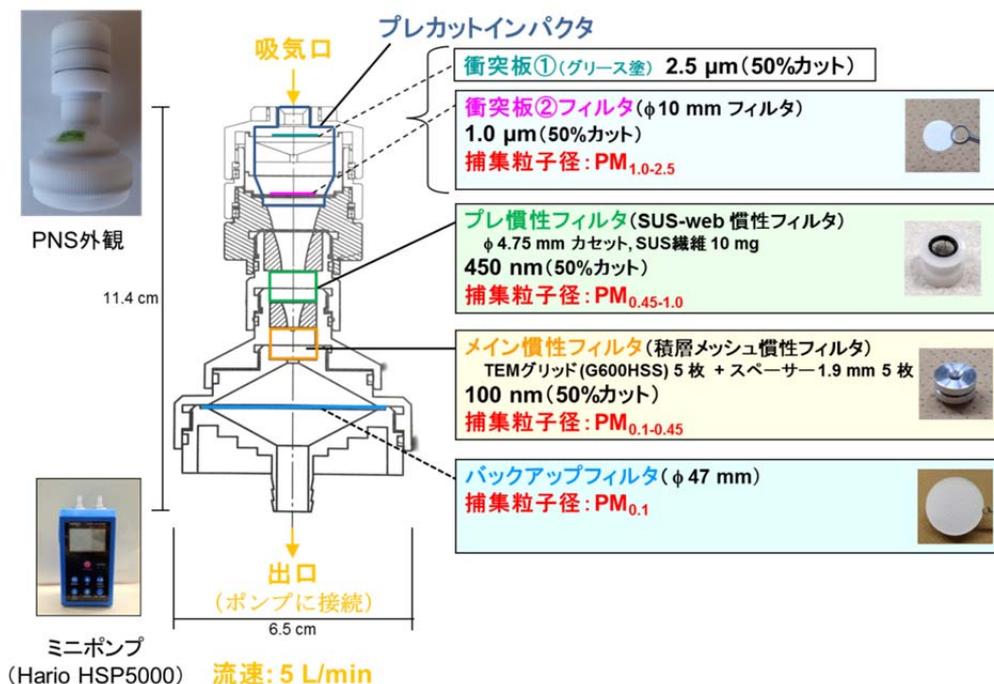


図1 PM_{0.1} 捕集用個人サンプラー捕集部の構造

2) 高濃度の自動車排ガス曝露が推定される環境における捕集調査

中国・瀋陽市においてタクシー運転手を対象に調査を実施し、タクシー車内に開発したPM_{0.1}捕集用個人サンプラー(PNS)を設置して車内外のPM捕集を行った。また、PM_{2.5}捕集用の個人サンプラー(ATPS-20H)、パーソナルダストセンサー、ビデオカメラ及びGPSを設置して各種の情報を得た。ビデオ映像から読み取った大型車の接近時間とGPSの記録データによる走行距離を用いて、大型車の接近頻度: Approach Frequency (AF) = $V \cdot T / D$ (cars・hour/km)を算出した。国内の大規模交差点(東京と大阪)において、タクシー調査と同様の装置類をスポーツバッグに収納した捕集バッグを作成して調査を行い、近傍の建物屋上を参照地点としてデータの比較を行った。また、金沢市内の山側環状道路涌波トンネル内においてもトンネル内の大気粉じんを24時間捕集した。いずれの調査も夏季と冬季の2回実施し、トンネル調査については1回実施した。捕集前後のフィルタの秤量により粉じん重量を算出した後、有機汚染物質の分析に供した。

3) 高密度船舶航行海域における海上船舶排気調査

国内で最も大型船の航行量が多い東京湾の海上において、開発したサンプラーの電源不要で小型・携帯性の高い特性を活かして、航行する大型船の船尾付近で排ガスを捕集した。携行機器として、タクシー等の調査と同様に開発したPNSを含む機器類に加えて、ハンドヘルドCPC、パッシブサンプラ(NO_x)を釣り船の船首に設置してPM捕集とリアルタイムPM個数濃度測定、航跡の記録等を行った。航行する大型船の船尾付近へ繰り返し調査船を接近させて捕集し、湾内から東京湾外へ向かう南航船に対して、船尾200~500 mの距離で数分間大型船を追尾した。得られたPM試料について、秤量後有機汚染物質の分析に供した。

4) 調理ヒューム中のナノ粒子曝露に関する調査

定量的に食材を調理した場合に排出されるナノ粒子中の有機汚染物質を測定するために、豚肉(100 g)10枚

をフライパンで油を添加せずに調理した際に排出される調理ヒュームの捕集を行った。また、飲食者の近くで調理を行う飲食店を対象とした調査を焼肉店において実施した。飲食者の周囲に呼吸域の高さにサンプラーを設置して焼肉用ガスロースターで肉のみを調理した。捕集時間は飲食者が焼肉調理を行った2時間とした。

5) 多環芳香族炭化水素類の分析

開発したPNS等を用いて捕集されたフィルタ試料は、内部標準物質を加えてジクロロメタンで超音波抽出した後、減圧濃縮して分析試料とした。多環芳香族炭化水素類 (PAH) 10種及びPAHのニトロ体 (NPAH) 8種について、同時分析可能なオンライン還元-蛍光検出HPLCによる分析を行った。多環芳香族炭化水素キノン (PAHQ) について、1~5環の全37種類のPAHQを測定対象とする分析法を開発し、6種類のPAHQの重水素化体を内部標準物質として用いた。亜鉛により還元すると同時にトリメチルシリル誘導体化し、GC-MS/MSによる選択反応モニタリング (SRM) 法で測定した。

6) 9, 10-フェナントレンキノン (PQ) のヒト尿中代謝物の分析

PAHQの代表的な物質で、活性酸素を生成する9, 10-フェナントレンキノン (PQ) のヒト尿中代謝物としてPQのモノグルクロン酸抱合体 (PQHG) を測定するために、尿試料50 mLをOASIS MAX固相カートリッジで精製した後、LC-MS/MSによるSRM法で測定した。金沢在住の健康で職業曝露のない日本人16人及びすでに採尿して保存してあるタイ住民 (農村部住民、タクシー運転手、大学生) の尿試料 (387人) を対象としてPQHGを測定した。

4. 結果及び考察

(1) 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

1) サンプラーの開発と基礎性能評価

粗大粒子を除去するためのプレカットインパクタの接続、及び各慣性フィルタの改良を行い、実用性をより高めた。プレカットインパクタ、プレカット慣性フィルタ、メイン慣性フィルタを組み合わせた際の分級性能を評価した結果、カットオフ径100 nmを5 kPa程度の圧力損失で達成した (図2)。また、試験用粉体を用いてメイン慣性フィルタに0.1 mgの粉じん負荷をかけても分級特性に影響を与えないことから、粉じん濃度が高い条件下でも十分に捕集可能であることを証明できた。装置の総重量は1 kg以下であり、十分に携帯しながら捕集できるより実用性の高いナノ粒子個人サンプラーを開発することに成功した。開発したPNSサンプラーで得られた粒径別PM濃度を合計して得られるPM_{2.5}濃度と従来型サンプラーによるPM_{2.5}濃度との相関性を評価したところ、PNSの各分級画分の総和として算出されるPM_{2.5}濃度は、従来のPM_{2.5}用個人サンプラーから得られたPM_{2.5}濃度との間に高い相関性 ($r = 0.974$) を示したことから、PNSによる実環境中での信頼性の高い捕集が実施できていることが証明された。

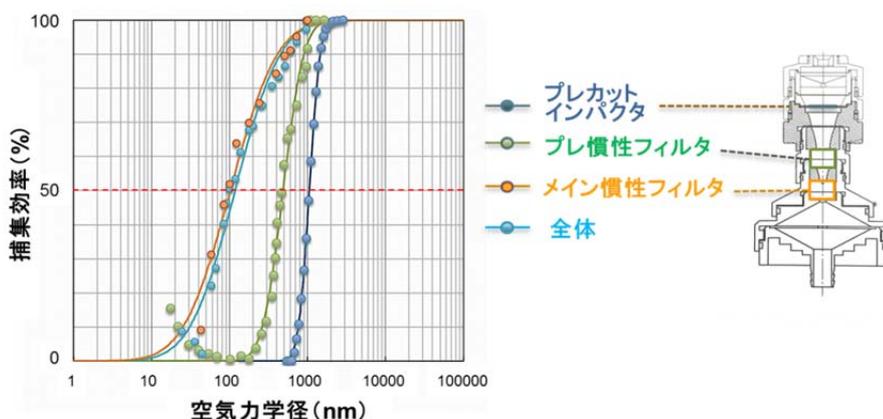


図2 開発したナノ粒子サンプラーのプレカットインパクタ、プレカット慣性フィルタ、メイン慣性フィルタの捕集効率曲線

2) PAH及びその誘導体の分析法の高感度化

個人サンプラーの吸引流量が低いために捕集できる粉じん量は少なく、さらにナノ粒子はその一部でしかないため、濃縮率の高い試料前処理と高感度な分析法が必要となる。まず変異原性の観点で重要視される多環芳香族炭化水素 (PAH) 及びそのニトロ体 (NPAH) の同時分析法として、カラムスイッチングによる蛍光検出HPLC法を開発した。活性酸素 (ROS) を生成することで酸化ストレスを引き起こすことが知られているPAHキノン類 (PAHQ) 37種について高感度・高選択的なGC-MS/MS一斉分析法を開発し、その検出限界は、従来法と比較して200~12万倍程度高感度であった。標準大気粉じん試料の分析に適用した結果、37種のうち、32種のPAHQを同定・定量し、そのうち15種は本法により初めて検出された。開発した分析法は従来法と比較して実用性が高く、標準的な分析法となり得る。

3) 高濃度の自動車排ガス曝露が推定されるタクシー車内の捕集調査

タクシー車内のPM_{2.5}濃度は、50～270 μg/m³で、日本の環境基準(日平均35 μg/m³)及び、中国の環境基準(日平均75 μg/m³)をほとんどのケースで超えており、PM_{2.5}濃度の点でタクシー車内の汚染度は高かったがPM_{2.5}の粒径別濃度では粒径による差は小さかった。自動車排ガスに由来するNPAHの1種である1-ニトロピレン(1-NP)の粒径分布は、PM_{0.1}、PM_{0.1-0.45}の微小粒子側の2画分(PM_{0.45})への分布が50%以上を占め、特に夏季ではPM_{0.45}に占める割合が80%以上であった。自動車排ガス由来の有機汚染物質は、PM_{2.5}の中でもより微小側の粒子と共に排出されて道路環境中に存在していることが明らかとなった。次に、各粒径画分ごとの主要発生源、特に自動車排ガスの寄与を考察するため、PAH同士の比及びNPAH/PAH濃度比を用いて解析を行った。その結果、PM_{0.1}画分が捕集粒径の中で最も自動車の寄与が高く、特に冬季では粒径が大きくなるに従ってその寄与度が低下した。さらにビデオ映像から算出した大型車の接近頻度: Approach Frequency (AF)を算出して、昨年度測定した各粒子画分の粒子濃度やPAH及びNPAH濃度との相関性を観察したところ、PAH及びNPAH濃度について、ほぼPM_{0.1}画分のみ大型車の接近頻度との間に相関性が観察された(表1)。特に、自動車排ガスの指標として知られる1-NP等との相関性が高く、それらの変異原性物質に対して大型車から排出されたナノ粒子の車内流入の寄与が大きいことが判明した。図3に示されるように、前方の大型車の排ガスが10 m程度離れた車内に流入する場合、その乗員がナノ粒子と共に有機汚染物質に曝露することを意味しており、携帯型ナノ粒子個人サンプラーにより初めて明らかにできた現象である。

表 1 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重量濃度	0.01	0.01	-0.12	0.16	0.10
1-ニトロピレン(1-NP)	0.79**	0.08	0.07	0.16	0.20
2-ニトロフルオランテン(2-NFR)	0.69**	0.19	0.32	0.39	0.49*
ベンゾ[ghi]ペリレン(BghiP)	0.79**	0.18	0.29	0.23	0.32
ベンゾ[a]ピレン(BaP)	0.60**	0.13	0.20	0.15	0.21
PAH合計	0.62**	0.14	0.20	0.17	0.25

Pearson's correlation (r) ** 有意水準: 1%未満 (P<0.01), * 5%未満 (P<0.05)

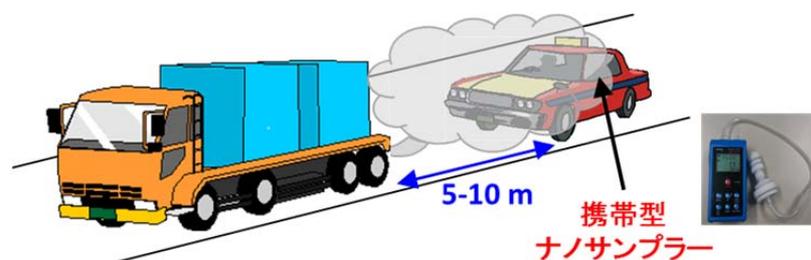


図 3 大型車から排出されたナノ粒子のタクシー車内への流入

4) 高濃度の自動車排ガス曝露が推定される大規模交差点及びトンネル内の捕集調査

交通量の多い交差点での曝露量を推定することを目的とし、開発したPNSの携帯性を活かして歩行者を想定した調査を東京と大阪で実施した。各調査地点におけるPM_{2.5}濃度は、いずれも日本の環境基準(日平均35 μg/m³)より低く、PM_{0.1}濃度は、5 μg/m³前後で、PM_{2.5}に対してPM_{0.1}が占める割合は夏季において23～32%、冬季において11～23%であった。季節を問わず、交差点周辺では、1-NPの微小画分への高濃度分布が観察された。前述のタクシー調査と同様に、燃焼起源粒子は、初期段階の粒子及び排気の冷却に伴う凝集により生成する粒子が核モードを形成し、さらに一部は凝集や凝固といった物理的な変化により凝集モードの粒子を形成し、PM_{0.1}あるいはPM_{0.45}に燃焼(一次生成)由来のNPAHが高濃度分布したと考えられる。タクシー調査と同様に、濃度比を用いて発生源解析を行ったところ、PM_{0.1}画分が捕集粒径の中で最も自動車の寄与が高く、粒径が大きくなるに従ってその寄与度が低下していた。自動車走行数が非常に多く、停車と発進を繰り返す走行形態を特徴とする大規模交差点周辺では、自動車排ガスに特異的な有機汚染物質へのナノ粒子を介した曝露量の増大が推定された。トンネル調査においても同様の結果が得られた。

5) 個人曝露調査の検討

ほぼ屋内で生活していた被験者に対して48時間PNSを携帯させたところ、PM_{2.5}平均濃度は、15 µg/m³程度で、日本の環境基準である日平均35 µg/m³を大きく下回った。室内のような一般環境における低捕集流量のサンプリングで、かつ分級により各画分の試料量はごく微量であるにもかかわらず、十分にPAH及びNPAHの定量を行うことができた。

6) 高密度船舶航行海域における海上船舶排気調査

東京湾の浦賀水道航路の海上で大型船から排出されるナノ粒子を捕集して、有機汚染物質の特性を明らかにした。調査船が大型船の船尾を追尾している際にハンドヘルドCPCの粒子個数濃度が著しく増加し、微細な粒子が大型船舶から船尾方向に排出されていることが明らかとなった。商船の多くはディーゼルエンジンで重油を燃料とし、自衛隊の艦船の場合はガスタービンエンジンで軽油を燃料としており、どちらのタイプの排ガスからもナノ粒子の排出が確認できた。1-NPIは、PM_{0.1}もしくは0.45 µm以下の微小粒子側に分布する傾向にあり、PAHとNPAHの比率を用いた発生源解析ではディーゼル排ガスの強い寄与が認められた。開発した携帯型ナノ粒子サンプラーを用いることで、大型船舶から排出されたナノ粒子を直接捕集し、有機汚染物質を測定できたことは、特筆すべきことである。

7) 調理ヒューム中のナノ粒子曝露に関する調査

焼肉店における調理ヒュームをグリル近傍でPNSにより捕集して得られたPM_{2.5}濃度は1,300 ± 220 µg/m³で、PM_{0.1}及びPM_{0.1-0.45}濃度が特に高く、飲食者の呼吸域には、高濃度のナノ粒子が存在していることが明らかとなった。また、調理時に生成したナノ粒子は、生成してすぐに凝集してしまい、テーブルから離れた店内では、PM_{0.1-0.45}程度の粒子濃度が增大することが分かった。フライパンで豚肉を油なしで調理した際に排出される調理ヒューム中のPAH類を測定したところ、調理温度が164°Cと低いため、高温燃焼で生成しやすいNPAHはほとんど検出されなかった。PAHは、粗大粒子側(PM_{1.0-2.5})で濃度が高く、オイルミスト由来のPM_{0.1}画分では4環のPAHが大部分を占めることが判明した。この結果から、調理過程において発生するヒュームがナノ粒子とそれを介した有機汚染物質の曝露源であることが明確になった。

8) 様々な生活環境で捕集したPM_{2.5}中のPAH類に基づく発がんリスクに対するPM_{0.1}の寄与

各調査により得られたPAH類の濃度から発がんリスクを算出したところ、国内では全体的にリスク自体は低かったが、交差点など、ナノ粒子(PM_{0.1})の寄与の高い微小環境(ホットスポット)が存在することが分かった。粒子サイズと肺胞への蓄積の度合いとの関係では、0.5 µm以下になると急激に蓄積効率が上昇することから、より小さな粒子ほど粒子サイズと吸着する汚染物質との相加的・相乗的な効果とその毒性にも反映する可能性が高い。従って、生活環境の中には、ナノ粒子を介した曝露と毒性の評価を特に重要視しなければならない環境があると考えられ、本研究で開発したPNSがそのような環境の評価に今後重要な役割を果たすと期待される。

9) PAH関連物質の新規バイオマーカーの開発

バイオマーカーは、血液や尿等の生体試料中の曝露指標となるような代謝物を測定することを指し、個人サンプラーのような機器を必要としないことから疫学研究のような多検体解析に適している。活性酸素種(ROS)を生成して酸化ストレスを引き起こす可能性があるPAHQの9,10-フェンナントレンキノン(PQ)に着目し、PQのヒト尿中代謝物の同定と定量を行った。PQは、代謝過程でカテコール体を生成し、さらにそのグルクロン酸抱合体(PQHG)として排泄されていることをPQ投与ラット及びヒト尿試料を用いて確認することに成功し、PQが代謝されてPQHGが生成することが世界で初めて明らかとなった。尿中PQHGは、PQもしくはPAHQの曝露を反映する有力なバイオマーカー候補と考えられたことから、あらかじめ採取しておいたタイ住民の尿試料中のPQHGを測定したところ、PQへの曝露量に応じて尿中濃度が增大していると考えられ、尿中PQHGはPAHQの曝露量を評価する有力なバイオマーカーの候補物質であると結論付けられた。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

- 1) 環境中のナノ粒子を捕集できる小型、軽量の携帯型個人サンプラー(PNS)は存在しなかったが、本研究の成果により、世界初の実用的な携帯型ナノ粒子個人サンプラーの開発に成功した。
- 2) 個人サンプラーで捕集できる粉じんはごく微量であることから、従来の分析法ではPAH、NPAH及びPAHQの分析が困難であったが、新たな分析法の開発により、環境中で捕集されるナノ粒子中のPAH関連物質の測定が可能となった。
- 3) タクシー車内や大規模交差点近傍のような自動車排ガスの発生源直近の微小環境では、発生したナノ粒子が凝集した粒子だけでなく、ナノ粒子自体を介して有機汚染物質に曝露する可能性が極めて高いことが本研究で開発したサンプラーにより初めて明らかになった。
- 4) タクシー車内で捕集したPM試料について37種類のPAHQを定量し、自動車排ガス由来のPAHQと大気内二次生成が優位なPAHQが存在することが初めて明らかとなり、本研究で開発したPAHQの高感度分析法の

有用性が明確になった。

- 5) PNSにより、捕集時間を48時間とすることで日常生活において特別な曝露がない状況でも、ナノ粒子の個人曝露評価を行うことができ、また有機汚染物質を確実に測定できることが分かった。
- 6) PNSの携帯性を活かして、大型船舶から排出されたナノ粒子を海上で捕集し、有機汚染物質を測定した結果、大型船の排気ガスにナノ粒子が含まれ、海上でディーゼル排ガスの特徴を示す有機汚染物質組成が観察された。
- 7) 調理過程において発生するヒュームがナノ粒子とそれを介した有機汚染物質の曝露源であることが明確になった。
- 8) PAH類の粒径別濃度や組成比を用いた発生源解析や大型車の接近頻度との相関により、タクシー車内や交差点、大型船舶の船尾後方のような発生源近傍での環境ナノ粒子に対するエンジン排ガス由来の有機汚染物質の寄与度が捕集粒径の中で最も高いことが判明した。
- 9) 生活環境の中には、ナノ粒子を介した有機汚染物質曝露と毒性の観点で重要と考えられるナノ粒子(PM_{0.1})の寄与の高い微小環境(ホットスポット)が存在し、本研究で開発したサンプラーがそのような環境の評価に有用であることが判明した。
- 10) 活性酸素を生成する代表的なPAHQで、かつ環境中濃度の高いPQに着目し、そのヒト尿中代謝物(PQHG)を世界で初めて同定・定量し、PQHGは、PQ及びPAHQの曝露量を評価するバイオマーカー候補として期待できる。

(2)環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

厚生労働省が中央労働災害防止協会に委託している事業(化学物質に関する安全衛生対策事業)の中に「ナノマテリアル測定手法等検討分科会」があり、個人曝露測定法の検討の一環としてナノマテリアル製造現場(平成25、26年度)及び粉体塗装工場(平成27年度)においてPNSを使用した個人曝露測定を実施した(金沢大学理工研究域環境デザイン学系 古内 正美 教授により実施、平成26年度業績評価報告書に記載)。

<行政が活用することが見込まれる成果>

ナノ粒子を捕集できる携帯型個人サンプラーを初めて開発したことは、これまで比較的大型の装置を用いて定点観測しかできなかったナノ粒子の捕集が場所を選ばずに、一般的な生活環境である交差点近傍や家庭内、ナノ粒子を取り扱う工場内等の様々な微小環境においてナノ粒子捕集を行えることを意味する。また、個人曝露評価用のサンプラーとして使用できるため、今後疫学的な研究への利用が期待できる。ナノ粒子の曝露量評価は、リスク評価を行う上で最も重要であり、本研究で開発したナノ粒子サンプラーの活用により様々な環境下でのナノ粒子曝露の実態が今後明らかになると考えられる。本研究により、発生源直近の微小環境において、ナノ粒子(PM_{0.1})を介して有機汚染物質への曝露が起こり得ることが明らかとなっており、そのことはPM2.5に含まれるナノ粒子について健康影響等の議論の対象にする必要があることを示唆している。

6. 研究成果の主な発表状況

(1)主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) A. TORIBA, C. HOMMA, M. KITA, W. UOZAKI, Y. BOONGLA, W. ORAKIJ, N. TANG, T. KAMEDA and K. HAYAKAWA: J. Chromatogr. A, in press (2016)
Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbon quinones by gas chromatography-tandem mass spectrometry, following a one-pot reductive trimethylsilyl derivatization.
- 2) 柿本健作、東條俊樹、先山孝則、永吉晴奈、小西良昌、梶村計志、中野 武、畑 光彦、古内正美、唐寧、早川和一、鳥羽 陽:環境化学, 26(2), 89-93 (2016)
塩素系難燃剤デクロラン類の大気粉塵粒形分布の解明
- 3) 鳥羽陽、本間千春、宇於崎和香、T.CHUESAARD、唐寧、早川和一:分析化学, 63(1), 23-29 (2014)
蛍光検出HPLCを用いるタバコ煙粒子中多環芳香族炭化水素の定量
- 4) M. ASAHI, M. KAWAI, T. TOYAMA, Y. KUMAGAI, T. CHUESAARD, N. TANG, T. KAMEDA, K. HAYAKAWA and A. TORIBA: Chem. Res. Toxicol., 27, 76-85 (2014)
Identification and Quantification of in Vivo Metabolites of 9,10-Phenanthrenequinone in Human Urine Associated with Producing Reactive Oxygen Species.
- 5) T. CHUESAARD, T. CHETIYANUKORNKUL, T. KAMEDA, K. HAYAKAWA, A. TORIBA: Aerosol Air Qual.

Res., 14, 4, 1247-1257 (2014)

Influence of Biomass Burning on the Levels of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Nitro Derivatives in Chiang Mai, Thailand.

- 6) T. THONGYEN, M. HATA, A. TORIBA, T. IKEDA, H. KOYAMA, Y. OTANI, M. FURUUCHI: Aerosol Air Qual. Res., 15, 1, 180-187 (2015)
Development of PM_{0.1} Personal Sampler for Evaluation of Personal Exposure to Aerosol Nanoparticles.
- 7) K. KAKIMOTO, H. NAGAYOSHI, K. AKUTSU, Y. KONISHI, K. KAJIMURA, K. HAYAKAWA, A. TORIBA: Environ. Sci. Pollut. Res., 22 (19), 14600-14605 (2015)
Dechlorane Plus and Decabromodiphenyl Ether in Atmospheric Particles of Northeast Asian Cities.
- 8) K. KAKIMOTO, H. NAGAYOSHI, N. INAZUMI, A. TANI, Y. KONISHI, K. KAJIMURA, T. OHURA, T. NAKANO, N. TANG, K. HAYAKAWA, A. TORIBA: Chem. Res. Toxicol., 28 (9), 1728-1736 (2015)
Identification and Characterization of Oxidative Metabolites of 1-Chloropyrene.

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 笠原千栄子、鳥羽陽、唐寧、早川和一：日本分析化学会第62年会(2013)
GC-MSによる大気中水酸化多環芳香族炭化水素類の分析法開発
- 2) 菅安幸次、鳥羽陽、長谷井友尋、渡辺徹志、秋山雅行、嵐谷奎一、池盛文数、稲葉洋平、片岡洋行、岸川直哉、世良暢之、出口雄也、戸野倉賢一、船坂邦弘、洞崎和徳、山口孝子、唐寧、早川和一：日本薬学会北陸支部第125回例会(2013)
全国14 地点で捕集した大気粉塵中多環芳香族炭化水素類の解析
- 3) T. THONGYEN, M. HATA, A. TORIBA, L. BAO, T. IKEDA, H. KOYAMA, Y. OTANI, M. FURUUCHI: 8th Asian Aerosol Conference, Sydney, Australia (2013)
PM_{0.1} Personal Sampler for Evaluation of Personal Exposure to Aerosol Nanoparticles.
- 4) T. THONGYEN, M. HATA, A. TORIBA, L. BAO, T. IKEDA, H. KOYAMA, Y. OTANI, M. FURUUCHI: 8th Asian Aerosol Conference, Sydney, Australia (2013)
Development of a High Volume Air Sampler for Ambient Nanoparticles.
- 5) 鳥羽陽：金沢大学サテライト・プラザミニ講演(2014)
東アジアにおける大気汚染モニタリング
- 6) 宇於崎和香、鳥羽陽、北将大、本間千春、唐寧、早川和一：日本薬学会第134年会(2014)
たばこ煙中多環芳香族炭化水素キノン類の喫煙法の違いによる濃度比較
- 7) ソンゲン・タニアパット、鳥羽陽、畑光彦、池田卓司、小山博巳、鮑林発、大谷吉生、古内正美：日本エアロゾル学会第30回エアロゾル科学・技術研究討論会(2013)
ナノ粒子個人曝露評価用サンプラーの開発
- 8) T. ZHANG, T. THONGYEN, A. TORIBA, M. HATA, L. BAO, Y. OTANI, M. FURUUCHI, T. IKEDA, H. KOYAMA: International Conference of PM_{2.5} & Energy Security 2014, Kyoto, Japan (2014)
Development of a High Volume Air Sampler for Nanoparticle Classification.
- 9) T. THONGYEN, M. HATA, A. TORIBA, L. BAO, Y. OTANI, M. FURUUCHI, T. IKEDA, H. KOYAMA: International Conference of PM_{2.5} & Energy Security 2014, Kyoto, Japan (2014)
PM_{0.1} Personal Sampler for Evaluation of Nanoparticle Exposure.
- 10) 鳥羽陽：第23回環境化学討論会 自由集会3(2014)
ナノ粒子個人サンプラーを用いて捕集した環境ナノ粒子中多環芳香族炭化水素類の分析
- 11) T. THONGYEN, M. HATA, A. TORIBA, L. BAO, T. IKEDA, H. KOYAMA, Y. OTANI, M. FURUUCHI: 7th World Congress on Particle Technology (WCPT7), Beijing, China (2014)
Development and Application of a Personal Sampler for Evaluation of Personal Exposure to PM_{0.1}.
- 12) T. THONGYEN, M. HATA, Y. OTANI, M. FURUUCHI, T. IKEDA, H. KOYAMA: 5th International Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications (ICNFA 2014), Prague, Czech Republic (2014)
Online Marketing of Concentrations of Aerosol Nanoparticles and Associated Black Carbon Using CPC and Black Carbon Monitor with PM_{0.1} Inertial Filter.
- 13) M. FURUUCHI, T. THONGYEN, M. HATA, L. BAO, A. TORIBA, T. IKEDA, H. KOYAMA, Y. OTANI: Aerosol Technology 2014, Karlsruhe, Germany, (2014)
PM_{0.1} Personal Sampler for Evaluation of Personal Exposure to Aerosol Nanoparticles.
- 14) 鳥羽陽、加賀野井祐一、唐寧、符文華、齊宏業、畑光彦、古内正美：第55回大気環境学会年会(2014)
中国・瀋陽市のタクシー車内で捕集した環境ナノ粒子中の多環芳香族炭化水素類の測定

- 15) 比嘉志歩、加賀野井祐一、唐寧、符文華、齊宏業、畑光彦、古内正美、早川和一、鳥羽陽：日本薬学会北陸支部第126回例会（2014）
中国瀋陽市のタクシー車内における携帯型ナノ粒子サンプラーを用いた大気中のナノ粒子捕集と多環芳香族炭化水素類の分析
- 16) 宇於崎和香、鳥羽陽、本間千春、唐寧、早川和一：日本薬学会北陸支部第126回例会（2014）
たばこ煙中多環芳香族炭化水素キノン類の測定
- 17) A. TORIBA, Y. KAGANOI, N. TANG, W. FU, H. QI, M. HATA, M. FURUUCHI, K. HAYAKAWA: International Conference of Asian Environmental Chemistry, Bangkok, Thailand, (2014)
Exposure Assessment of Taxi Drivers to Environmental Nanoparticles in Shenyang, China.
- 18) 加賀野井祐一、比嘉志歩、唐寧、符文華、齊宏業、畑光彦、古内正美、早川和一、鳥羽陽：日本薬学会第135年会（2015）
中国瀋陽市において走行するタクシー車両内で捕集した大気中ナノ粒子に含まれる多環芳香族炭化水素類の分析
- 19) 本間千春、宇於崎和香、北将大、唐寧、早川和一、鳥羽陽：日本薬学会第135年会（2015）
GC-MS/MS による大気粉塵中多環芳香族炭化水素キノン類の定量と大気内挙動評価
- 20) T. THONGYEN, M. HATA, T. IKEDA, H. KOYAMA, Y. OTANI, M. FURUUCHI, 9th Asian Aerosol Conference, Ishikawa, Japan, (2015)
Online Monitoring of Nblack Carbon in PM_{0.1} using MAAP with PM_{0.1} Inertial Filter Unit.
- 21) A. TORIBA, S. HIGA, Y. KAGANOI, N. TANG, W. FU, H. QI, M. HATA, M. FURUUCHI, K. HAYAKAWA: 9th Asian Aerosol Conference, Ishikawa, Japan, (2015)
Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Nanoparticles Collected inside Taxies in Shenyang, China.
- 22) 永吉晴奈、柿本健作、稲角直也、谷篤史、小西良昌、梶村計志、大浦健、中野武、早川和一、鳥羽陽：第24回環境化学討論会（2015）
ヒトチトクロームP450によるクロロピレンのin vitro代謝解析
- 23) 柿本健作、永吉晴奈、小西良昌、梶村計志、大浦健、畑光彦、古内正美、唐寧、早川和一、鳥羽陽：第24回環境化学討論会（2015）
塩素化多環芳香族炭化水素類のナノ粒子中における粒径分布の解明
- 24) 山本祐介、畑光彦、張瞳、鳥羽陽、ソングエンタニアパット、池田卓司、小山博巳、井上隆弘、大谷吉生、古内正美：第56回大気環境学会年会（2015）
慣性フィルタとインパクタを組み合わせたナノ粒子分級性能向上の検討
- 25) 加賀野井祐一、柿本健作、畑光彦、古内正美、早川和一、鳥羽陽：第56回大気環境学会年会（2015）
都市部の大規模交差点において捕集した大気中ナノ粒子に含まれる多環芳香族炭化水素類の解析
- 26) 鳥羽陽、加賀野井祐一、長岡祐樹、比嘉志歩、柿本健作、唐寧、符文華、齊宏業、畑光彦、古内正美、早川和一：フォーラム2015 衛生薬学・環境トキシコロジー（2015）
生活環境において捕集したPM_{2.5}に含まれる多環芳香族炭化水素類の粒径分布解析
- 27) 本間千春、宇於崎和香、北将大、唐寧、早川和一、鳥羽陽：日本薬学会第136年会（2016）
GC-MS/MS による大気粉塵中多環芳香族炭化水素キノン類の発生源評価

7. 研究者略歴

課題代表者：鳥羽 陽

北里大学薬学部卒業、北里大学大学院薬学研究科修士課程修了、東京大学大学院薬学系研究科博士課程中退、博士(薬学)、現在、金沢大学医薬保健研究域薬学系准教授

研究分担者

1) 畑 光彦

金沢大学工学部物質化学工学科卒業、金沢大学大学院自然科学研究科博士課程修了、博士(工学)、現在、金沢大学理工研究域環境デザイン学系准教授

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

(1) 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

金沢大学

医薬保健研究域薬学系

理工研究域環境デザイン学系

鳥羽 陽

畑 光彦

〈研究協力者〉

金沢大学理工研究域環境デザイン学系

大阪府立公衆衛生研究所

(一財) 日本自動車研究所

産業医科大学

中国瀋陽市疾病預防控制中心

中国科学院生態環境研究中心

古内 正美

柿本 健作

阿久津 和彦

森川 多津子 (平成25～26年度)

柏倉 桐子 (平成27年度)

嵐谷 奎一 (平成26～27年度)

符 文華 (平成25～26年度)

斉 宏業 (平成25～26年度)

趙 利霞 (平成25～26年度)

平成25～27年度累計予算額：35,703千円（うち平成27年度：11,497千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

近年、呼吸器疾患等の要因の一つに大気汚染が挙げられ、特に燃焼由来の微小粒子状物質(PM_{2.5})の関与が指摘されている。さらに、PM_{2.5}に含まれる環境ナノ粒子(粒径100 nm以下)は、容易に肺胞まで達して循環器系に移行すると推定され、粒子表面の有害物質の毒性が増強する可能性があるが、その環境動態やヒトの曝露実態は不明である。本研究では、環境ナノ粒子(PM_{0.1})を含めてPM_{2.5}を4段分級できる慣性フィルタを用いた世界初の携帯型ナノ粒子個人サンプラー(PNS)を開発し、サンプラーの実用性を評価すると共に、様々な生活環境(微小環境)におけるナノ粒子(曝露)濃度及び有機汚染物質組成や燃焼発生源の寄与、PM_{2.5}に対するナノ粒子の寄与度を明らかにすることを目的とした。開発したサンプラーは、分級部上部のプレカットインパクトにより粗大な粒子を除去することで実環境への適用性を高め、またメイン慣性フィルタのカットオフ径100 nmを5 kPa程度の圧力損失で達成した。装置の総重量は1 kg以下で、携帯捕集できることから、個人曝露評価にも適用できた。実環境中で性能評価を行い、従来のPM_{2.5}用個人サンプラーの結果と高い相関性を示した。次に、様々な燃焼発生源の特徴を有する実環境(タクシー車内、大規模交差点、船舶、調理場、飲食店)下で調査を実施し、エンジン排ガスに由来する有機物質が、発生源のごく近傍ではナノ粒子に高い比率で分布し、ナノ粒子を介した高濃度曝露が推定された。これまでナノ粒子は排出源から離れるとすぐに凝集し、ナノ粒子としてヒトが曝露

する可能性は低いと考えられてきたが、発生源直近では、ナノ粒子と共に有機汚染物質に曝露することが初めて明らかになった。また、捕集流量の少ない微量な試料に対応するため、有機汚染物質の分析法の高感度化を行い、曝露量評価のためのバイオマーカー候補として、酸化ストレスを引き起こす有機物質の尿中代謝物を新たに同定・定量することに成功した。本研究で開発したサンプラーは、様々な微小環境のナノ粒子曝露評価に今後重要な役割を果たすと期待される。

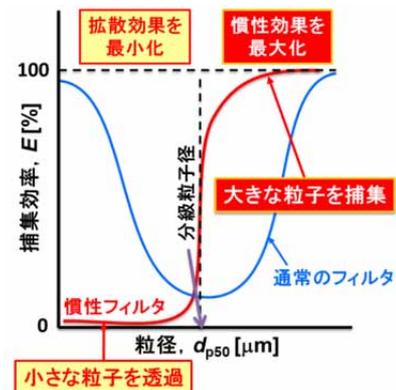
[キーワード]

環境ナノ粒子、PM_{0.1}、携帯型（個人）サンプラー、多環芳香族炭化水素類、バイオマーカー

1. はじめに

近年、気管支喘息、アトピー性皮膚炎、花粉症といったアレルギー疾患が特に若年層や都市部で増加している。その原因として挙げられる要因の一つに大気汚染がある。特に燃烧排出源に由来する微小粒子状物質（PM_{2.5}）の関与が指摘され、粒子の周囲に吸着して存在する有機化学物質が呼吸器疾患を悪化させる可能性がある。大気中の粒子状物質の中で、超微小粒子（粒径100 nm以下）やナノ粒子（粒径50 nm以下）は、PM_{2.5}（粒径2.5 μm以下）よりもさらに小さく、容易に肺の最深部の肺胞まで達し、肺胞での呼吸運動により循環器系に移行すると推定され、粒子表面に吸着する有害化学物質の毒性がより強く発現する可能性がある。産業的、意図的に生産されるナノ粒子自体の物理的作用による健康影響が取りざたされているが、燃烧により非意図的に大気環境中に存在する環境ナノ粒子中の毒性物質の評価を軽視してはならない。環境ナノ粒子の発生源としてのディーゼル排ガスについて、交通量の多い道路沿道では粒径の大きい粒子が減少傾向にあっても、ナノ粒子は低減していない現状にある。また、日本に飛来する黄砂の粒径は約3ミクロン以下であり、ナノ粒子が含まれることは容易に予測できるが、その曝露について検証した事例はない。また、肺の最深部まで到達した環境ナノ粒子中の有機物質の生体内への移行量を検証し、粗大粒子と比較して曝露量に対するナノ粒子の寄与度を解明する必要がある。以上より、環境ナノ粒子をキャリアとする有害物質の曝露という視点から健康影響を評価することが急務となっている。一方、ナノ粒子の環境からの曝露量を見積もるためには、利便性の高い捕集機器の開発が望まれる。現時点でナノ粒子を捕集できる電源不要で携帯型のナノ粒子サンプラーは市販されておらず、様々な環境下でのナノ粒子測定や個人曝露評価に利用できる携帯型小型ナノ粒子サンプラーの開発が望まれている。

個人曝露評価に利用できる小型サンプラーを開発する場合、携帯型のミニポンプを使用しなければならず、ポンプ性能の制限から、できるだけ低圧力損失でナノ粒子（PM_{0.1}）を分級する必要がある。本研究では、他の分級装置と比べて小型・軽量化を行うことができ、ナノ粒子をほぼ常圧で分離可能な慣性フィルタを用いたサンプラーを開発した。粒子の捕集効率と粒径との関係に関する概念図を図(1)-1に示す¹⁾。通常のフィルタでは、青線のように、拡散効果と慣性効果により大きな粒子も小さな粒子も捕集され、粒径分離を行うことができない。一方、慣性フィル



図(1)-1 フィルタによる粒子分級の概念¹⁾

タは、微細な繊維に高速でエアロゾルを衝突させることにより、慣性効果を促進させ、拡散効果を抑制させて、赤線のように、大きな粒子のみ捕集し、小さな粒子を透過させることができる。ろ過条件を適切に選択することで任意の粒径で捕集効率50% (d_{p50}) のカットオフ径を得ることができる。本研究では、この原理に基づいてナノ粒子($PM_{0.1}$)を分級でき、実環境での捕集に耐えうる実用性の高い携帯型ナノ粒子サンプラーの開発を目指した。

2. 研究開発目的

本研究は、環境ナノ粒子 ($PM_{0.1}$) を含めて $PM_{2.5}$ を4段分級できる世界初の携帯型ナノ粒子個人サンプラーを開発し、様々な生活環境 (微小環境) において開発したサンプラーを使用してヒトに対するナノ粒子及びナノ粒子中の有機汚染物質の曝露量を測定し、サンプラーの実用性を評価すると共に、評価対象とする微小環境のナノ粒子曝露量の違い、有機汚染物質組成や燃焼発生源の寄与、 $PM_{2.5}$ に対するナノ粒子の寄与度を明らかにすることを目的とする。具体的には以下の項目について実施した。

- (1) 様々な生活環境や多数の被験者を対象としたナノ粒子個人サンプラーの性能評価
- (2) 実用性を高めるためのサンプラーの改良と応用
- (3) 有機汚染物質のナノ粒子から $PM_{2.5}$ までの粒径分布の解明
- (4) 環境ナノ粒子に対する発生源寄与度の解明
- (5) 環境ナノ粒子に由来する有機汚染物質のバイオマーカーの開発と評価

上記の研究成果から、新たなナノ粒子個人曝露評価法を提供し、環境ナノ粒子をキャリアとする有機汚染物質の健康影響に直結する知見を得て、将来的な環境基準 $PM_{0.1}$ を考慮する上で環境政策上有用な情報を提示することを最終目標とする。ただし、ナノ粒子個人サンプラーを用いたフィールド調査と同時にバイオマーカーに関わる調査を実施するのは困難と判断し、手順に従い、担当POへの相談、環境省への確認、部会の承認を受け、社会的関心の高いサンプラーの評価を優先させるため、バイオマーカーに関わる内容を平成26-27年度は削減した。

3. 研究開発方法

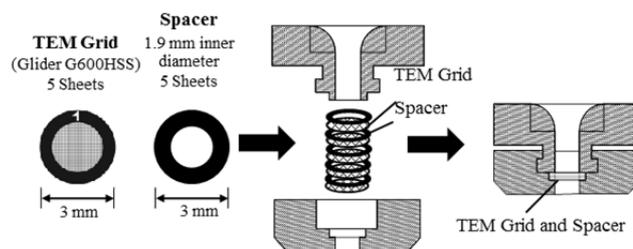
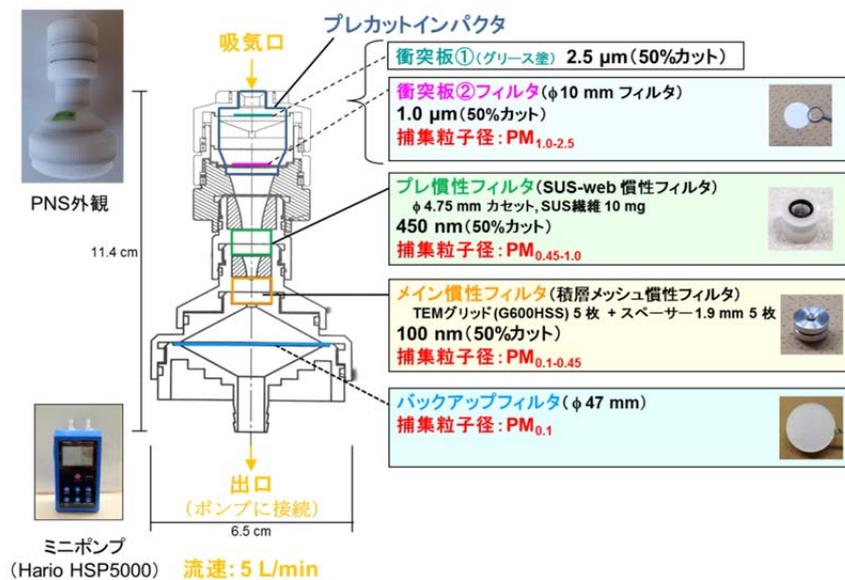
(1) ナノ粒子個人 (携帯型) サンプラーの性能評価

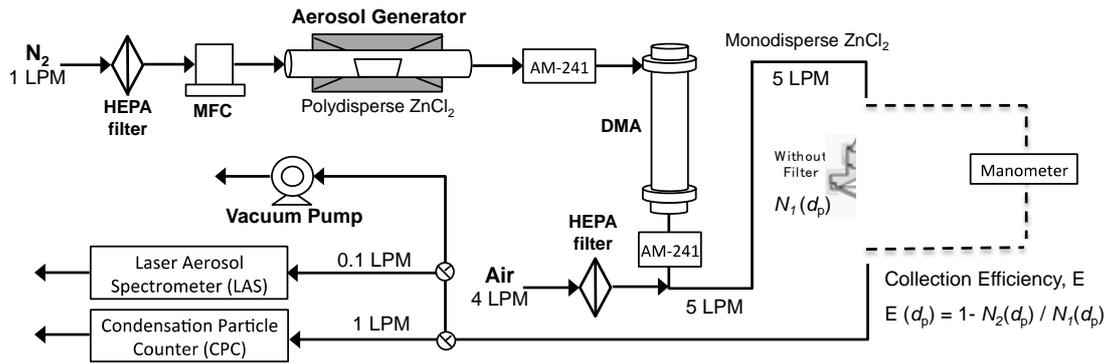
1) サンプラーの開発と基礎性能評価

$PM_{0.1}$ 捕集用の個人サンプラー捕集部は、プレカットインパクト部、SUS-Web 構造を持つプレカット慣性フィルタ、TEM グリッド積層型メイン慣性フィルタ、バックアップフィルタから構成 (柴田科学との共同作成) され、サンプラーの出口側にバッテリー式ミニポンプ (HSP-5000, ハリオサイエンス製) を接続し、吸引流量 5 L/min で使用した (図(1)-2)。プレカットインパクト部には2つのステージがあり、第1ステージ (グリースを塗布した金属捕集版) のカットオフサイズを 2.5 μ m、第2ステージ (10 mm T60A20 フィルタ) のカットオフサイズを 1.0 μ m とした。プレカット慣性フィルタは、内径 4.75 mm のカートリッジに SUS-Web (10 mg) を充填してカットオフサイズを 450 nm とし、メイン慣性フィルタは内径 1.9 mm のスペーサーと TEM グリッド (G600HSS, Gilder 社製) を交互に 5 枚積層してカットオフサイズを 100 nm とした (図(1)-3)。バックアップフィルタ (47 mm T60A20 フィルタ) に捕集された粒子を $PM_{0.1}$ とした。

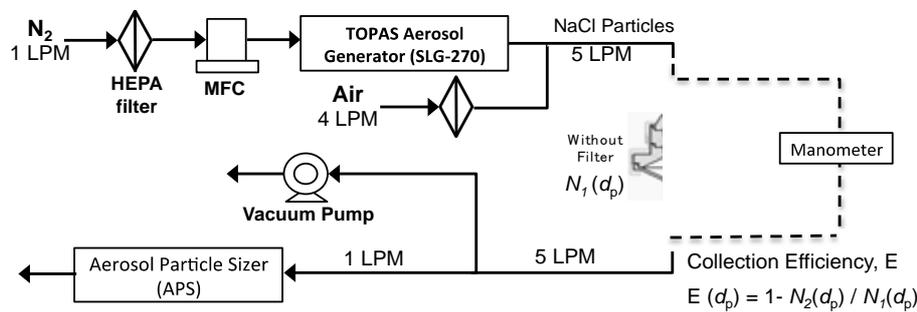
図(1)-4 に捕集効率を求めるための実験装置の概略を示す。測定粒子には大気粉じんと $ZnCl_2$ 粒

子を用いた。また、粉じん負荷試験では、試験用粉体（JIS-5）を用いた。ZnCl₂粒子の測定では、まず、赤外線イメージ炉(ULVC, Model E25)の温度を温度調節装置(ULVC, Model HPC-9700)で250~380°Cに設定し、多分散 ZnCl₂粒子を発生させた。発生した粒子を希釈空気と混合し、アメリカシウム (²⁴¹Am) で荷電させた後、Differential Mobility Analyzer (DMA)で任意の電気移動度相当径に分類し、慣性フィルタに導入した。そして、ノズルのみとフィルタ装着時それぞれの粒子量をCondensation Particle Counter (CPC) 3785、Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) 3080、Laser Aerosol Spectrometer (LAS)を用いて測定し、捕集効率を求めた。プレカットインパクトの評価は図(1)-5に示す実験装置で実施した。電氣的に中性の粗大粒子としての単分散の塩化ナトリウム粒子を生成する凝縮エアロゾル発生器 (TOPAS、SLG270) を用いた。生成した単分散の NaCl 粒子は HEPA フィルタを通して濾過された空気希釈されてより粗大な粒子を捕集する第一ステージのグリース板と、第二ステージの 10mm のフィルタから構成されるプレカットインパクトに供給された。プレカットインパクトの捕集効率は、Aerosol Particle Sizer (APS モデル 3321, TSI) で測定した個数濃度に基づいて決定した。測定時における、フィルタの圧力損失は、フィルタ上流部、下流部の圧力をデジタルマノメータ(SOKKEN, Model PE-33-AI)で測定し、上流圧力と下流圧力の差より求めた。測定するフィルタは、プレフィルタのみ、メインフィルタのみ、そして実際の使用時を想定した、プレフィルタとメインフィルタの両方を設置したものについて評価した。





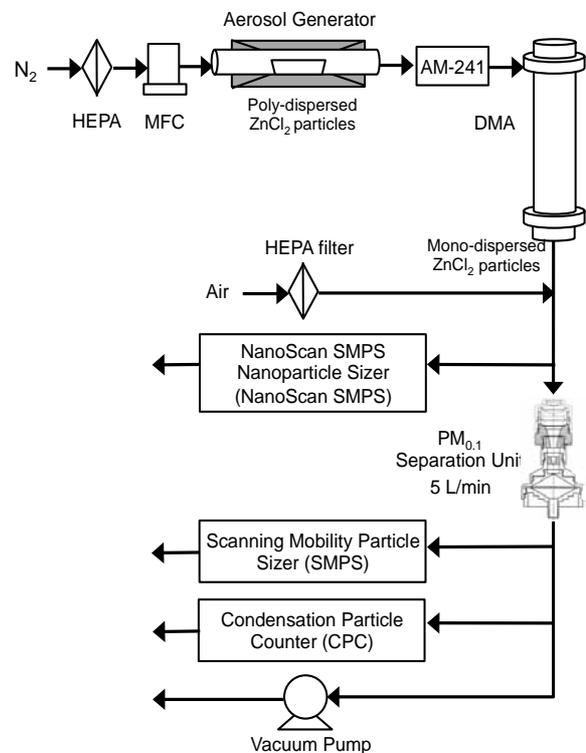
図(1)-4 慣性フィルタの性能評価のための実験系の概略図



図(1)-5 プレカットフィルタの性能評価のための実験系の概略図

2) ナノ粒子個人（携帯型）サンプラーのオンラインモニタリングへの応用

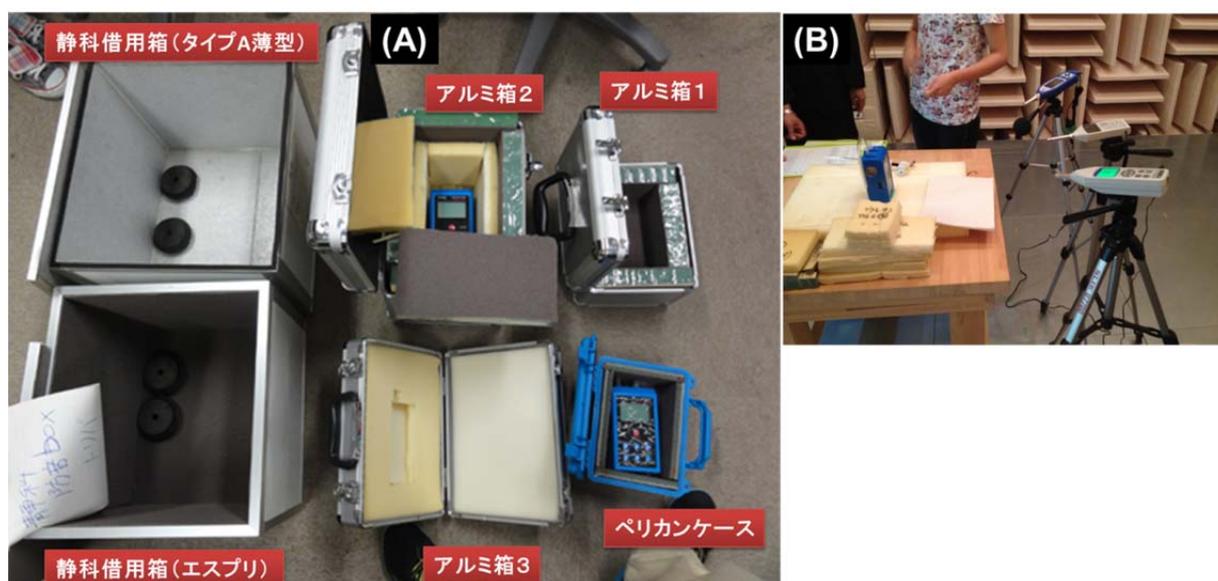
開発した PNS 捕集部を使用して、分級した $PM_{0.1}$ 粒子をフィルタ上に捕集するだけでなく、オンラインモニタリングに応用できるか検証した。図(1)-6 に PNS での分級後に $PM_{0.1}$ をオンラインモニタリングするための実験装置の概略を示す。測定粒子には $ZnCl_2$ 粒子（100 nm）と実環境中の大気粉じんを用いた。 $ZnCl_2$ 粒子の測定では、前述したように多分散 $ZnCl_2$ 粒子を発生させて希釈空気と混合し、 ^{241}Am で荷電させた後、DMA で任意の電気移動度相当径に分級し、慣性フィルタに導入した。SMPS を PNS の前後に設置することにより、PNS の前後で粒径別に粒子個数濃度を測定することを可能にし、その下流に CPC も設置した。実大気粉じんを用いた検証では、PNS の下流に CPC と Multiangle Absorption Photometer (MAAP) を設置し、大気粉じん中の $PM_{0.1}$ の個数濃度とブラックカーボンの質量濃度を測定した。さらに大気粉じんを用いた場合にオンライ

図(1)-6 $PM_{0.1}$ 個人サンプラー捕集部を利用したオンラインモニタリング評価システム

ンモニタリングシステムの信頼性が得られるように PNS の前後に SMPS を設置し、同時に PNS による捕集により得られる $PM_{0.1}$ の質量濃度と SMPS によって測定された濃度とを比較した。

3) 捕集装置の騒音対策

ポンプの騒音試験は、石川県工業試験場内無響室内で実施した。防音箱として、吸音材メーカーである静科(株)が販売している吸音材の「タイプ薄型」及び「エスプリ」を箱状に成形してあり、静科から借用した静科借用箱、アルミ製箱 3 種類、プラスチック製の「ペリカンケース」を使用した(図(1)-7(A))。また、箱に詰めて使用する吸音材として、静科エスプリ、静科エスプリライブ、ウレタンフォーム(ウレタン)、防振パッドとラバーを組み合わせて使用した(静科の製品情報については、Web サイト参照：<http://www.hitori-shizuka.jp/>)。ポンプ本体または収納ケース前面から 1 m の位置に騒音計 3 台(リオン製 NL-42, カスタム製 SL-1373SD, 小野測器製 LA-4350)を設置し測定して、防音箱の種類、負荷の有無により騒音を比較した(図(1)-7(B))。



図(1)-7 検討した防音箱と吸音材 (A) 及び防音試験の様子 (B)

4) 実環境中での性能評価と個人曝露評価

開発した PNS と従来型サンプラーとの比較を行うため、後述する各環境調査において、PNS で捕集された各画分の粒子濃度やそれを合計して得られる $PM_{2.5}$ 濃度と従来型の $PM_{2.5}$ 用小型インパクト(ポンプ MP-Σ300N 及びインパクト ATPS-20H, 柴田科学, 流量 1.5 L/min で吸引)や、慣性フィルタ方式の既存の固定式ナノサンプラー(5 段分級: $<0.1 \mu m$, $0.1-0.5 \mu m$, $0.5-1.0 \mu m$, $1-2.5 \mu m$, $2.5-10 \mu m$, $>10 \mu m$, 流量: 40 L/min)¹⁾による捕集結果や公開されている近隣の測定局の $PM_{2.5}$ データとの比較を行った。個人曝露評価は、2016 年 4 月～5 月に黄砂等の影響により高濃度の PM が推定される日を選び、金沢市及び北九州市の被験者(延べ 13 名)が PNS 2 台(T60A20 及び石英繊維フィルタ用)を防音箱として 2 重のペリカンケース(後述)に入れて、48 時間携行した。また、 $PM_{2.5}$ 用の個人サンプラー(ATPS)を 2 台(T60A20 及び石英繊維フィルタ用)も同時に携行した。また、同様のサンプラー一式を金沢大学角間キャンパスあるいは産業医科大学内の屋外に設置して得られた屋外のデータを個人曝露のデータと比較した。得られた各画分の PM 試料は、

分析用試料として用いて PAH 及び NPAH を分析した。

(2) 開発したサンプラーを用いた有機汚染物質の人体曝露評価のための環境調査

1) 高濃度の自動車排ガス曝露が推定されるタクシー車内の捕集調査

中国・瀋陽市においてタクシー運転手(9人)を対象に2014年3月及び2014年8月に調査を実施し、タクシー車内に本研究で開発したPM_{0.1}捕集用個人サンプラー(PNS)を設置し、粒子径<0.1 μm (PM_{0.1}), 0.1-0.45 μm, 0.45-1.0 μm, 1.0-2.5 μmの4つの分級に分けて大気中の粒子状物質(PM)を吸引流量5 L/minで捕集した(図(1)-2、図(1)-8)。PNSによる捕集と同時に、PM₁₀及びPM_{2.5}捕集用の個人サンプラー(インパクトATPS-20HとポンプMP-Σ300N)、パーソナルダストセンサー(PM_{2.5}を計測する改造型PDS-2及びLD-6N, 柴田科学)、ビデオカメラ及びGPSを設置した(図(1)-8)。タクシーは一般道路で通常の営業を行い、PM捕集はナノ粒子サンプラーについて2~4時間、PM_{2.5}サンプラーについて8時間実施した。夏季調査では、タクシーの窓をすべて開放して車内のみ捕集装置を設置し、冬季は気温が低いために窓はすべて閉鎖し、外気を導入できる状態とした上で、室内と室外で区別して捕集できるように捕集装置を設置した。また、比較対象として道路沿道及び建物5階で2種類のサンプラーを用いて8時間捕集した。捕集に用いたフッ素樹脂処理ガラス繊維フィルタT60A20(φ10 mm, 47 mm; 東京ダイレック)、慣性フィルタのweb状SUS繊維フィルタ(df = 9.8 μm)及びTEMグリッドについて、恒温恒湿化(20°C, 35%)されたチャンバー内で捕集前後の秤量により粉じん重量を算出した。フィルタの秤量は、ウルトラマイクロ天秤(感度0.1 μg, MSE2.7S-000-DF, ザルトリウス製)で行った。



図(1)-8 タクシー車内外に設置した捕集装置類

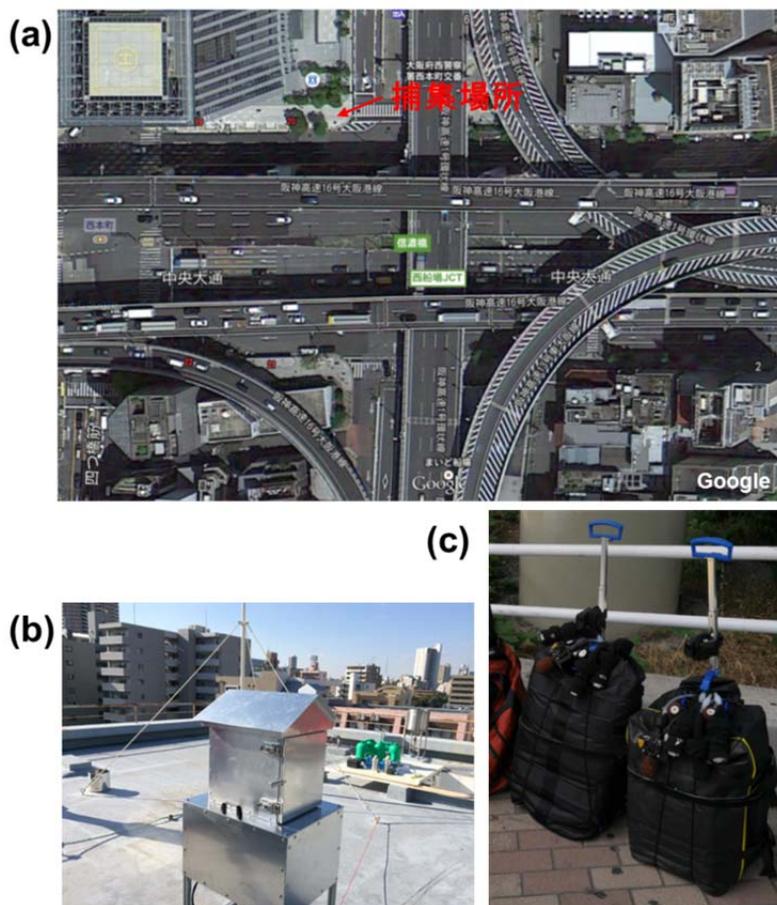
周辺の様子を記録したビデオ映像について、捕集中にタクシーに接近した大型車(バス,トラック,ワゴン,ミキサー)をタクシーの前方と左右2車線についてカウントして大型車の接近台数(V cars)と継続して大型車がタクシー近傍に存在していた接近時間(T hours)を読み取った(図(1)-9)。また、GPSの記録データから走行距離(D km)のデータを得た。それらのデータから、大型車の接近頻度: Approach Frequency (AF) = $V \cdot T / D$ (cars · hour / km)を算出した。



図(1)-9 ビデオ映像を用いた大型車の接近頻度の読取

2) 高濃度の自動車排ガス曝露が推定される大規模交差点及びトンネル内の捕集調査

開発したナノ粒子個人サンプラー用い、交通量の多い交差点周辺でのサンプリングを実施した。大阪では、夏季調査として2014年9月29日、30日に大阪市西区西本町交差点付近（北緯34° 40'、東経135° 29'）と参照地点として交差点から2 km以内の大阪府立公衆衛生研究所の屋上にて捕集を行った。また冬季調査として、2015年1月20日、21日に夏季と同様に調査を行った。一方、東京では2014年3月24日と25日（冬季調査）及び8月4日、5日（夏季調査）に東京都港区赤坂見附交差点付近（北緯35° 40'、東経139° 44'）と参照地点として東京都千代田区九段ビル（交差点から2 km以内）の屋上にて捕集を行った。例として大阪の捕集地点の様子を図(1)-10(a)及び図(1)-10(b)に示した。捕集装置は、タクシー調査と同様にPM_{0.1}捕集用個人サンプラー（PNS）、PM₁₀及びPM_{2.5}捕集用の個人サンプラー（インパクトATPS-20H）、パーソナルダストセンサー（LD-6N）を使用し、スポーツバッグに収納してカートを使って移動できるような捕集バッグを作成した図(1)-10(c)。また、参照地点の建物屋上では、PNSと同じ捕集原理を有する固定式ナノサンプラー（5段分級： $<0.1 \mu\text{m}$, $0.1-0.5 \mu\text{m}$, $0.5-1.0 \mu\text{m}$, $1-2.5 \mu\text{m}$, $2.5-10 \mu\text{m}$, $>10 \mu\text{m}$, 流量：40 L/min）¹⁾を用いた並行捕集を行った。交差点での捕集は、すべての装置について11時から19時まで8時間実施した。その際にトラックやバス等の大型車のカウントを行った。また、金沢市内の山側環状道路涌波トンネル内においても、PM_{0.1}捕集用個人サンプラー及びPM_{2.5}捕集用の従来型個人サンプラー等を用いてトンネル内の大気粉じんを24時間捕集した（図(1)-11）。



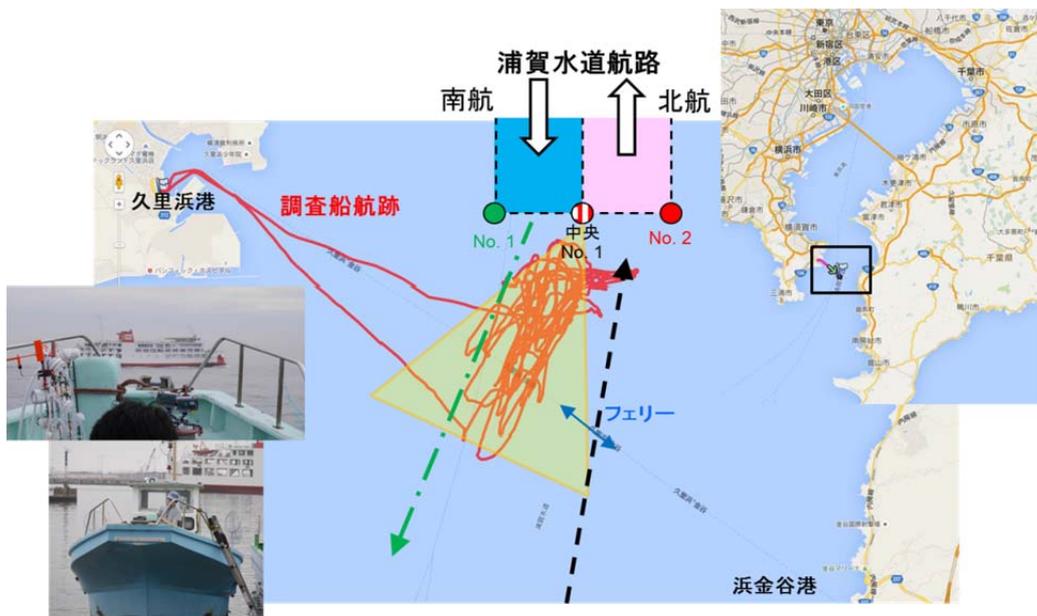
図(1)-10 大阪の交差点捕集地点(a)と参照地点の様子(b), 及びカート状捕集バッグ(c)



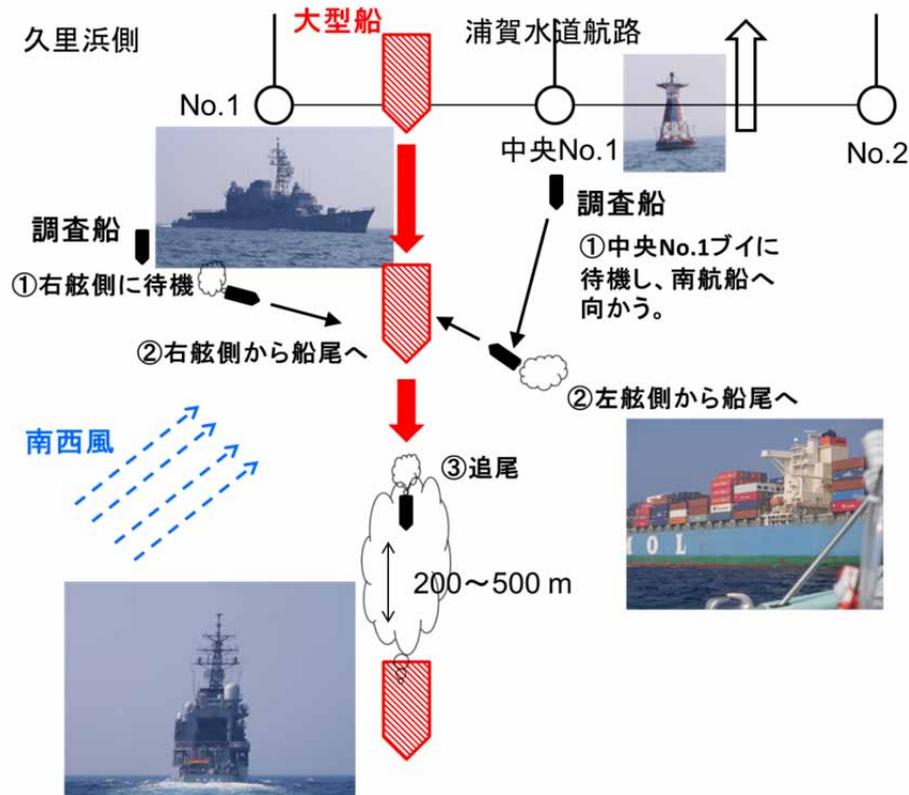
図(1)-11 トンネル内調査の様子

3) 高密度船舶航行海域における海上船舶排気調査

国内で最も大型船の航行量が多い東京湾の海上において、開発したサンプラーの電源不要で小型・携帯性の高い特性を活かして、航行する大型船の船尾付近で排ガスを捕集した。調査は2015年8月に連続2日間、7:00～14:00まで東京湾のNo.1ブイ～久里浜-浜金谷ラインの航路中央で実施した(図(1)-12)。携行機器として、PNS、PM_{2.5}用個人サンプラー、携帯型粒子カウンター (PM_{2.5})、ハンドヘルドCPC、パッシブサンプラ (NO_x)、GPS、ビデオカメラを釣り船の船首に設置してPM捕集とリアルタイムPM個数濃度測定、航跡の記録等を行った(図(1)-12)。航行する大型船の船尾付近へ繰り返し調査船を接近させて捕集し、調査船は中央No. 1ブイまたはNo. 1ブイの航路外側に待機し、湾内から東京湾外へ向かう南航船に対して左舷側または右舷側から船尾に接近し、船尾200～500 mの距離で数分間大型船を追尾した(図(1)-13)。調査する際、常に風上に調査船の船首を向けるようにして自船の排気ガスが捕集されないように配慮した。得られたPM試料について、PAH及びNPAHの分析に供した。



図(1)-12 東京湾海上の捕集場所と実施の様子



図(1)-13 サンプルング方法

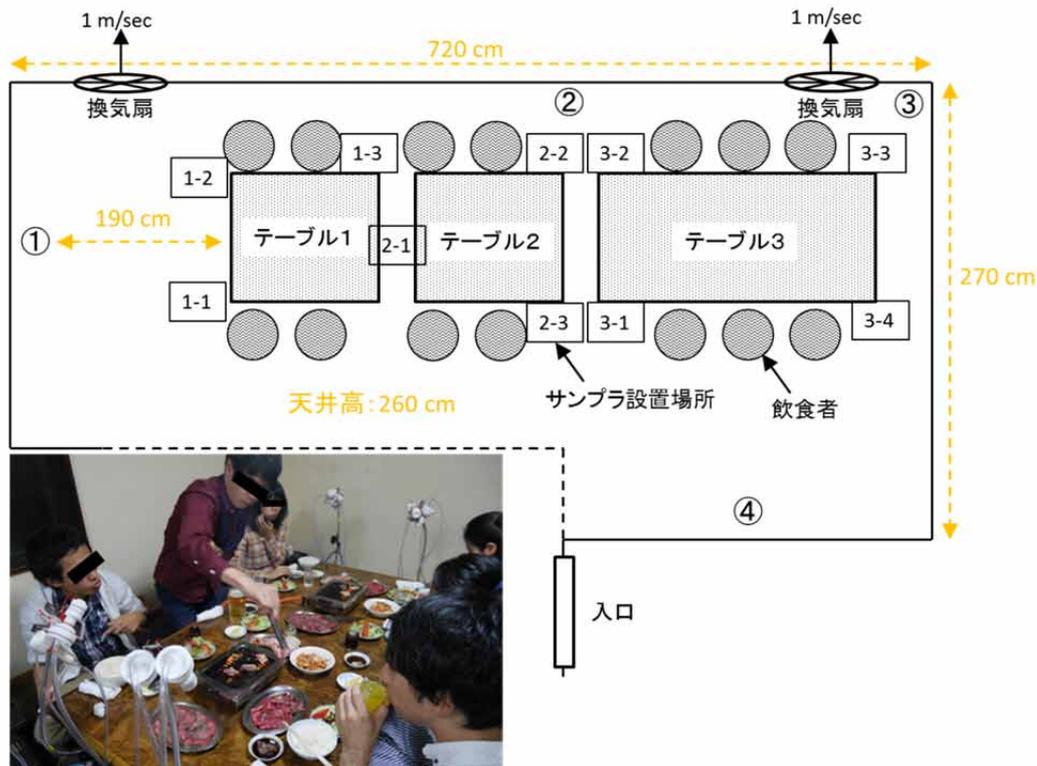
4) 調理ヒューム中のナノ粒子曝露に関する調査

定量的に食材を調理した場合に発生されるPAHやNPAHを測定するために、フライパンで調理した際に排出される調理ヒュームの捕集を行った(図(1)-14)。豚肉(100g)10枚をフライパンで油を添加せずに調理した。1枚の調理時間は 6.2 ± 0.1 分で、調理時のフライパン表面温度 $164 \pm 21^\circ\text{C}$ 、焼き上がりの食品温度は $63 \pm 1^\circ\text{C}$ であった。得られたPM試料について、PAH及びNPAHの分析に供した。

また、飲食者の近くで調理を行う飲食店を対象とした調査を焼肉店において実施した。店内のサンプラー設置場所について図(1)-15に示した。飲食者14名の周囲に呼吸域の高さで10カ所(1-1~3-4)及び部屋の四方(1~4)に、開発したPNS、PM_{2.5}用個人サンプラー、定点用ナノサンプラー(①)、携帯型粒子カウンター(PM_{2.5}) (①, 1-2)等を設置した。テーブル1及び2に1台ずつ、テーブル3に1台の焼肉用ガスロースターを設置して肉のみを調理した。捕集時間2時間の間に、牛ロース1,285g、牛タン1,166g、豚バラ2,152g、ソーセージ686gを調理した。



図(1)-14 フライパン調理による調理ヒュームの捕集



図(1)-15 焼肉店での調理ヒューム曝露調査におけるサンプラー設置と捕集時の様子

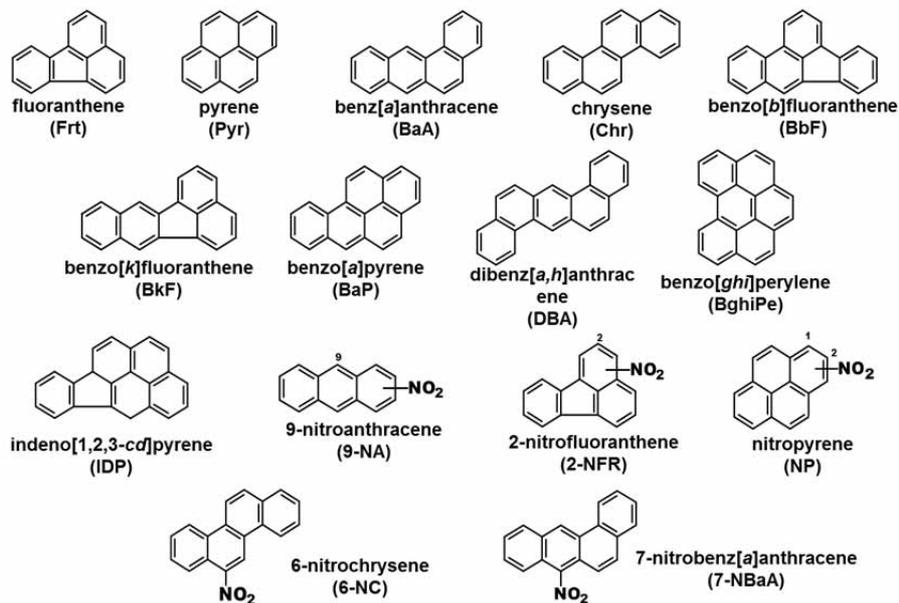
(3) 捕集試料の分析と毒性評価

1) 多環芳香族炭化水素類の分析

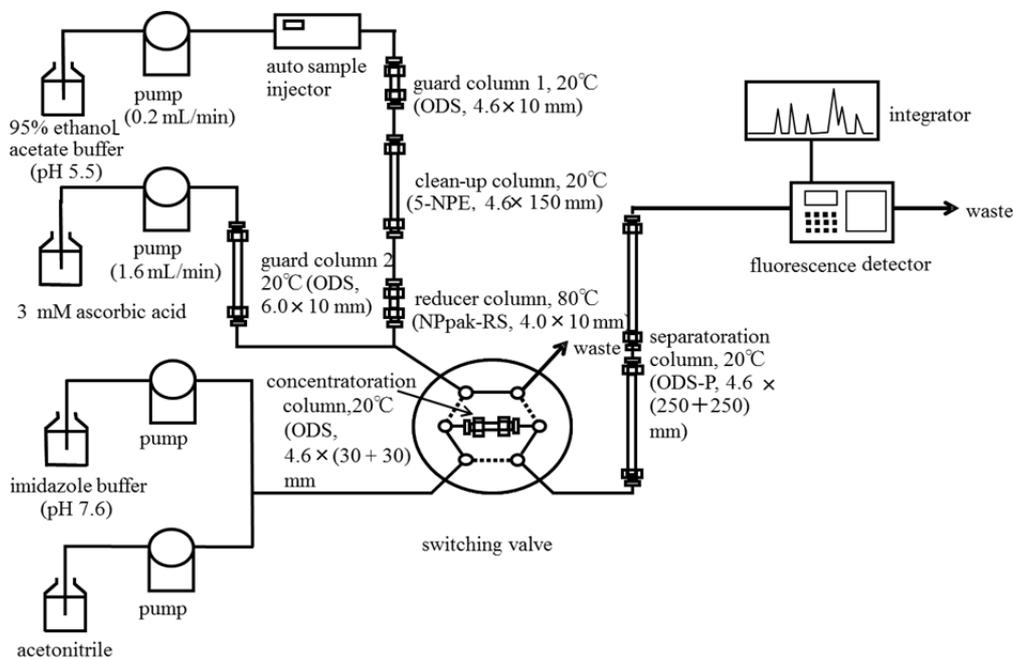
ナノ粒子個人サンプラーを用いて捕集された、 $<0.1 \mu\text{m}$, $0.1-0.45 \mu\text{m}$, $0.45-1.0 \mu\text{m}$, $1.0-2.5 \mu\text{m}$ の各PM試料、及びPM_{2.5}試料は、内部標準物質を加えてジクロロメタンで超音波抽出した後、減圧濃縮して分析試料とした。多環芳香族炭化水素類 (PAH) 及びPAHのニトロ体 (NPAH) について、同時分析可能なオンライン還元-蛍光検出HPLCによる分析を行った。HPLCシステムとして、還元カラムによりNPAHを還元して得られる蛍光物質のアミノ体をPAHと共に一斉に分離し、蛍光検出するカラムスイッチング法を開発して試料の分析に用いた。PAHについてはEPA 16種から10種を定量、NPAHについては8種を測定し、すべての試料から定量できたNPAH 6種を解析に用いた。解析対象としたPAHとNPAHの名称 (略称) と構造式を図(1)-16に示した。また、PAHとNPAHの同時定量用のHPLCシステムの概略図を図(1)-17に示した。

多環芳香族炭化水素キノン (PAHQ) について、1~5環の全37種類のPAHQ (図(1)-18) を測定対象とする分析法を開発し、6種類のPAHQの重水素化体を内部標準物質として用いた。アセトニトリルに溶解したPAHQ標準物質に亜鉛及びトリメチルシリル (TMS) 誘導体化試薬であるBSA+TMCS+TMSI (3:2:3)を加え、80°Cで30分間反応させた。ヘキサン/水による液-液分配でヘキサン相を抽出した後、減圧濃縮してTSQ QUANTUM GC (Thermo)により測定した。カラムはDB-5MS (30 m×0.25 mm i.d., 0.25 μm , J&W)を使用し、EIモードによる選択反応モニタリング (SRM)法で測定した。PAHQの分析法開発にあたり、標準大気環境試料として、都市大気標準粒子状物質のSRM1648a, 1649b, 2786 (NIST)、NIES No. 28、標準ディーゼル排ガス粉じん (SRM1650b) とディーゼル粒子抽出物 (SRM1975)、トンネル粉じん (NIES No.8) を用いた。試料はそれぞれジ

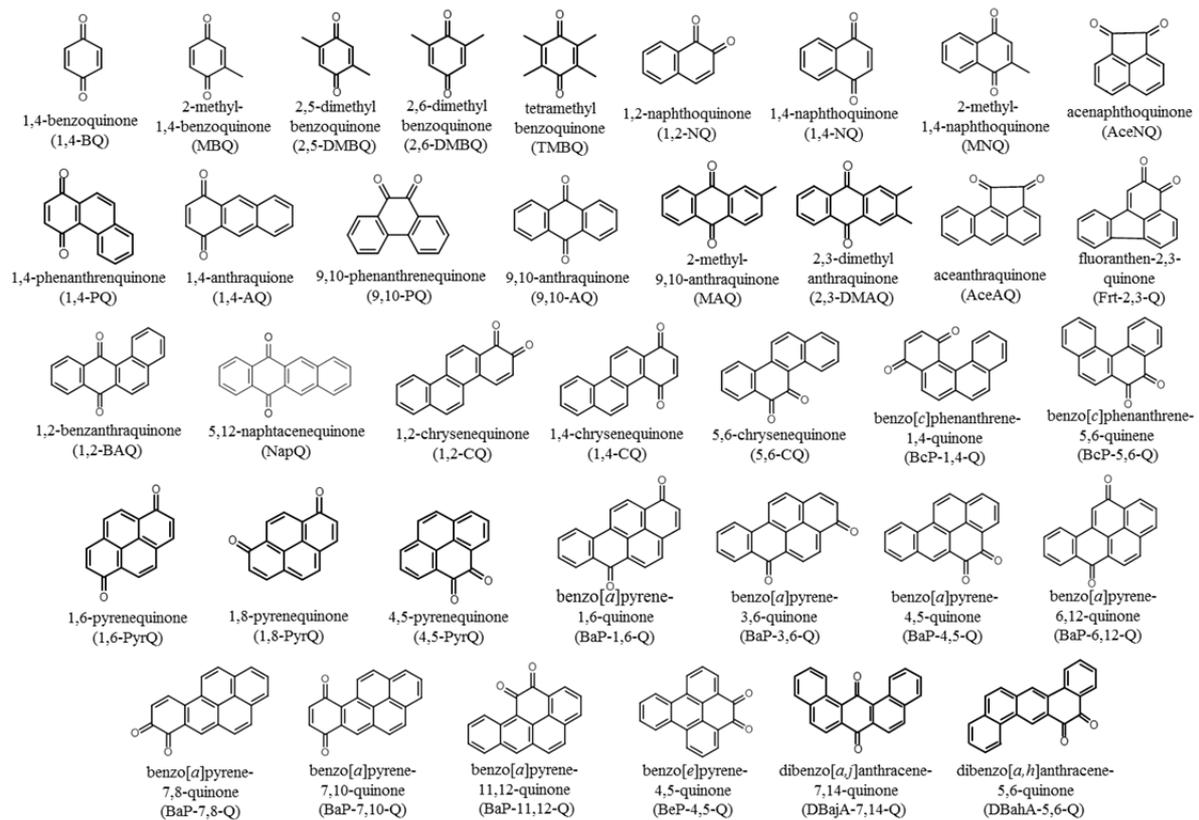
クロロメタンによる超音波抽出を行なった。抽出液にジメチルスルホキシド (DMSO) を添加した後で減圧濃縮して水とトルエンを加え攪拌し遠心分離した。トルエン相を分取し、濃縮した後にアセトニトリルに転溶し誘導体化して測定に供した。



図(1)-16 分析対象としたPAH及びNPAHの構造式



図(1)-17 PAH及びNPAHを同時分析できる蛍光検出HPLCシステムの概略図



図(1)-18 解析対象としたPAHQの構造式

2) 発がんリスクの算出

PAH 類の発がんリスク (Carcinogenic risk ; C. Risk) は、毒性等価係数を用いて次式により算出した²⁾。

$$\text{Carcinogenic risk} = [\Sigma[\text{PAH}]_i \cdot \text{TEFPAH}_i + \Sigma[\text{NPAH}]_i \cdot \text{TEFNPAH}_i] \times \text{URBaP}$$

式中の $[\text{PAH}]_i$ 及び $[\text{NPAH}]_i$ は、個々の PAH (8種) 及び NPAH (1-NPのみ) の濃度 (ng/m^3) を示し、 TEFPAH_i と TEFNPAH_i は個々の TEF 値を示す。TEF 値は BaP を 1 として各 PAH の相対値が定義されている。BaP の発がんユニットリスクとして $\text{URBaP} (1.1 \times 10^{-6} (\text{ng}/\text{m}^3)^{-1})$ を使用した。また、 $\text{PM}_{2.5}$ の発がんリスクに対する $\text{PM}_{0.1}$ の寄与は、 $\text{PM}_{2.5}$ 全体のリスクに占める粒径別に算出したときの $\text{PM}_{0.1}$ のリスクの割合として算出した。

(4) 9,10-フェナントレンキノン (PQ) のヒト尿中代謝物の分析

PAHQ の代表的な物質で、活性酸素を生成する 9,10-フェナントレンキノン (PQ) のヒト尿中代謝物として PQ のモノグルクロン酸抱合体 (PQHG) を測定するために、尿試料 50 mL を pH 2 に調整し、内部標準物質として重水素標識した 1-ヒドロキシピレンのグルクロン酸抱合体 (1-OHP-*d*₅-G) を添加した。次にコンディショニングした OASIS MAX cartridge (225 mg/1cc, 60 μm Waters) に試料をロードした後、4.8% アンモニア水溶液 10 mL、メタノール 10 mL、3.8% ギ酸含有メタノール/水 (60/40, v/v) 10 mL、3.8% ギ酸含有アセトニトリル/水 (20/80, v/v) 10 mL で洗浄後、3.8% ギ酸含有メタノール 10 mL で溶出した。溶出液を濃縮してろ過した後、最終的にメタノール 50 μL に溶解させて LC-MS/MS で測定した。イオン化には ESI (-) モードを用い、モニタリングイオンには m/z

385→209 を選択した。ヒト尿中 PQHG を同定するため、別途 1.8 L の尿試料について同様の前処理を行い、最終的に 360 μ L の測定用試料を得た。

一方、PQHG を加水分解して得られる PQ の測定について、ヒト尿試料 50 mL を pH 5 に調整した後、 β -glucuronidase / aryl sulfatase により 37 $^{\circ}$ C, 4 時間脱抱合化処理を行った。脱抱合化処理をした尿試料に内標準物質として PQ の重水素化体 (PQ- d_8) を添加し、逆相系固相抽出カートリッジ Oasis HLB Plus カートリッジ (225 mg, 60 μ m, Waters) およびジクロロメタンを溶出液としたシリカゲルカラムによる順相系 HPLC で分取精製を行った。分取した PQ 画分を 50 μ L まで減圧濃縮して試料とした。

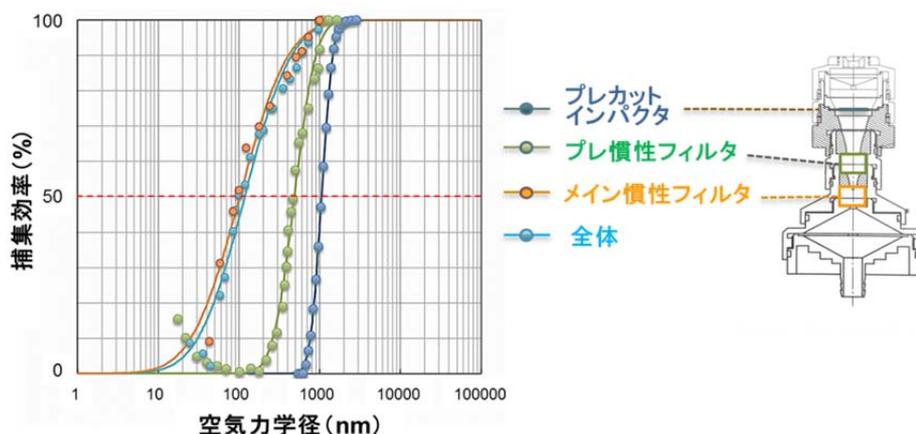
ヒト尿中 PQHG の定量を行うにあたり、金沢在住の健康で職業曝露のない日本人 16 人の尿を採取(年齢: 22~40 歳、男性: 13 名、女性: 3 名)し、分析するまで -20 $^{\circ}$ C で保存した。そのうち喫煙者は 3 名であった。また、燃焼発生源との関係を考察するために、2011 年にすでに採尿して保存してあるタイ住民の尿試料について PQHG の分析を行った。被験者は木材を日常的なエネルギー源として使用する群として山間部の農村部在住の村民 ($n = 131$)、木材を使用することはないが、自動車排ガスの曝露量が多いと考えられる群として都市部在住のタクシードライバー ($n = 128$) および都市部在住の職業曝露がないと考えられる群としてチェンマイ大学学生 ($n = 128$) の 3 群の尿試料を対象とした。PQHG 濃度はクレアチニン値により補正を行った。

4. 結果及び考察

(1) ナノ粒子個人 (携帯型) サンプラーの性能評価

1) サンプラーの開発と基礎性能評価

分担者のグループが開発したナノ粒子個人サンプラー³⁾を基礎としてその実用性をより高めるために、粗大粒子を除去するためのプレカットインパクトの接続、及び各慣性フィルタの改良を行った。プレカットインパクト、プレカット慣性フィルタ、メイン慣性フィルタを組み合わせた際の捕集効率曲線と分級性能を図(1)-19 及び表(1)-1 に示す。プレカットインパクトは、柴田製 ATPS-20H インパクトのノズル径を改良して用い、後述の慣性フィルタに最適な流量 5.0 L/min 下でカットオフ径が 1.0 μ m となるように調節した。100 nm より大きな粒子のメインフィルタへの侵入をより軽減するためのプレカット慣性フィルタのカットオフサイズは流量 5.0 L/min において 450 nm で、その際の圧力損失は \sim 0.6 kPa であった。小粒径側では拡散捕集が抑えられ、大粒径側では慣性捕集が支配的に働いていることが分かった。メイン慣性フィルタのカットオフサイズは、濾過速度、またはスパーサー開口径のサイズを変化させることによって約 100 nm に調整できる。カットオフ径 100 nm となるスパーサー開口径と流量との組み合わせとして、(2.0 mm, 5.5 L/min)、(1.5 mm, 4.0 L/min)、(1.9 mm, 5.0 L/min) を検討した。最も小粒径側の拡散捕集が抑えられているのは ϕ 2.0 mm であり、捕集できているのは ϕ 1.5 mm であった。一方で、最も大粒径側の慣性捕集が支配的に働いているのは ϕ 1.5 mm であり、慣性捕集が働かず跳ね返りの影響が顕著にできているのが ϕ 2.0 mm であった。そして、 ϕ 1.9 mm の捕集効率は双方において、 ϕ 2.0 mm と 1.5 mm の中間となった。ナノ粒子個人サンプラーに求められる分級性能は、カットオフ径が 100 nm であり、かつ小粒径側では拡散捕集が抑えられ、大粒径側では慣性捕集が支配的に働いていることである。 ϕ 1.5 mm は、小粒径側では他の 2 条件に比べ捕集できたものの、拡散捕集が抑えられており、かつ大粒径側では慣性捕集が最も支配的に働いているため、3 条件の中で最も優れた分級性能



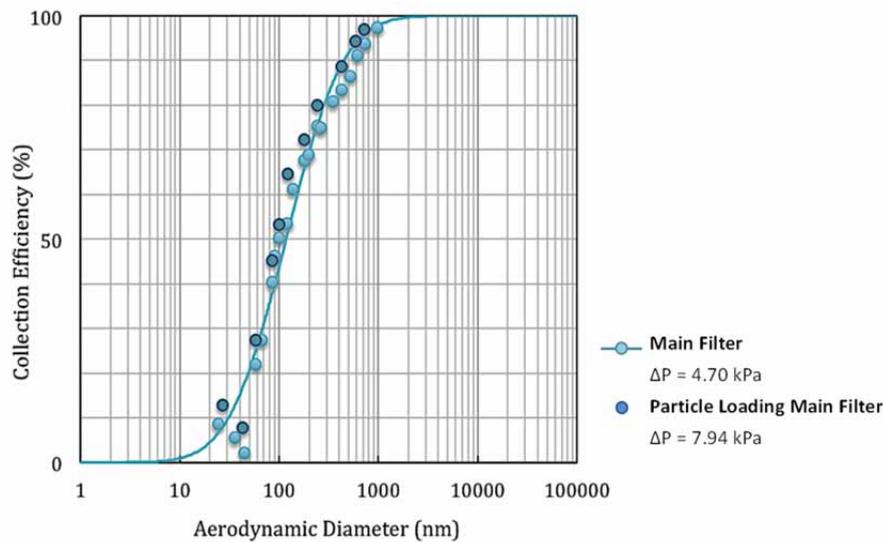
図(1)-19 開発したナノ粒子サンプラーのプレカットインパクト、プレカット慣性フィルタ、メイン慣性フィルタの捕集効率曲線

表(1)-1 開発したナノ粒子サンプラーの分級性能

	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 _r : 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

を有するといえる。しかしながら、φ 1.5 mm はろ過速度が最も高く目詰まりしやすいため、実用化する上では 1.9 mm が最も優れた条件と判断した。図(1)-19 及び表(1)-1 のメイン慣性フィルタの捕集効率曲線及び分級性能は、スペーサー開口径 1.9 mm、流量 5.0 L/min の結果である（100 nm での捕集効率は 49.0%）。メイン慣性フィルタの圧力損失は、4.7 kPa で、両慣性フィルタを合わせても 5.2 kPa であり、ポータブルポンプの最大許容圧力損失値（15 kPa）まで余裕があることから目詰まりを起こしにくく、観測現場での実用性も高いと考えられた。過剰な粉じん負荷があった場合に分級特性が変化しないか確認するため、試験用粉体を用いてメインフィルタに 0.1 mg の粉じん負荷をかけたときの分級特性を負荷のない状態と比べたところ、負荷があっても分級特性に影響を与えないことが判明した（図(1)-20）。従って、粉じん濃度が高い条件下でも十分に捕集可能であることを証明できた。

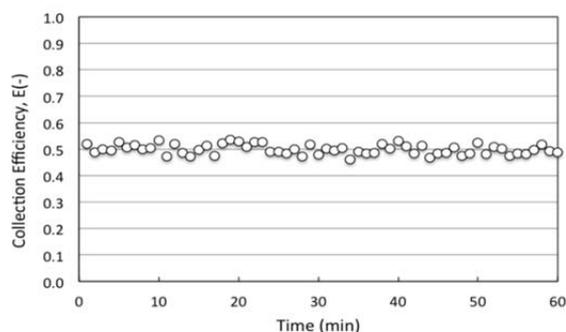
実環境中での捕集では、粗大粒子が目詰まりを起こすことによって 8 時間程度の捕集が困難な場合もあったが、プレカットインパクトの追加により、より粗大な粒子をあらかじめ捕集・除去することができるようになった。また、以前のメイン慣性フィルタのカットカットオフ径は 140 nm であったが、捕集部の改良により、確実に 100 nm カットを実現した。PNS 捕集部の重量は 112 g で、ポンプは 700 g であることから、装置の総重量は 1 kg 以下であり、十分に携帯しながら捕集できるより実用性の高いナノ粒子個人サンプラーを開発することに成功した。



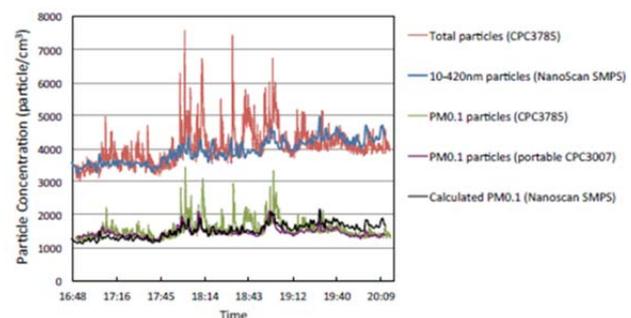
図(1)-20 粉じん負荷が分級特性に及ぼす影響

2) ナノ粒子個人（携帯型）サンプラーのオンラインモニタリングへの応用

開発した PNS 捕集部を使用して分級した $PM_{0.1}$ 粒子をリアルタイムモニタリングに応用できるか検証するため、まず標準粒子を用いて PNS の分級性能について確認した。100 nm の単分散 $ZnCl_2$ 粒子を用いた PNS の捕集効率の時間変化を図(1)-21 に示す。プレカットインパクト部、プレカット慣性フィルタ、メイン慣性フィルタから成る PNS は 100 nm 粒子の捕集効率が 50% となった。また、実大気環境中の粒子濃度について、SMPS によって測定された $PM_{0.1}$ の質量濃度(平均: $2.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、濃度範囲: $31.46\text{--}3.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$)は、PNS によって分級捕集された $PM_{0.1}$ の質量濃度 ($2.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$) に極めて近く、PNS の分級性能が確実であることが実験結果から確認できた。図(1)-22 では、実大気環境において PNS の上流側にある Nanoscan SMPS より得られた結果から推定された $PM_{0.1}$ 個数濃度と PNS の下流に設置された CPC 3785 と portable CPC 3007 によって測定された濃度結果とを比較した。両 $PM_{0.1}$ 濃度は類似した結果を示したことから、PNS で分級して得られる $PM_{0.1}$ を本来サブミクロン領域の粒子をすべてカウントする CPC で容易に $PM_{0.1}$ をオンラインリアルタイムモニタリングできることが明らかとなった。また、PNS の下流に設置した MAAP により $PM_{0.1}$ 中の



図(1)-21 PNSによる亜鉛粒子の捕集効率の時間変化

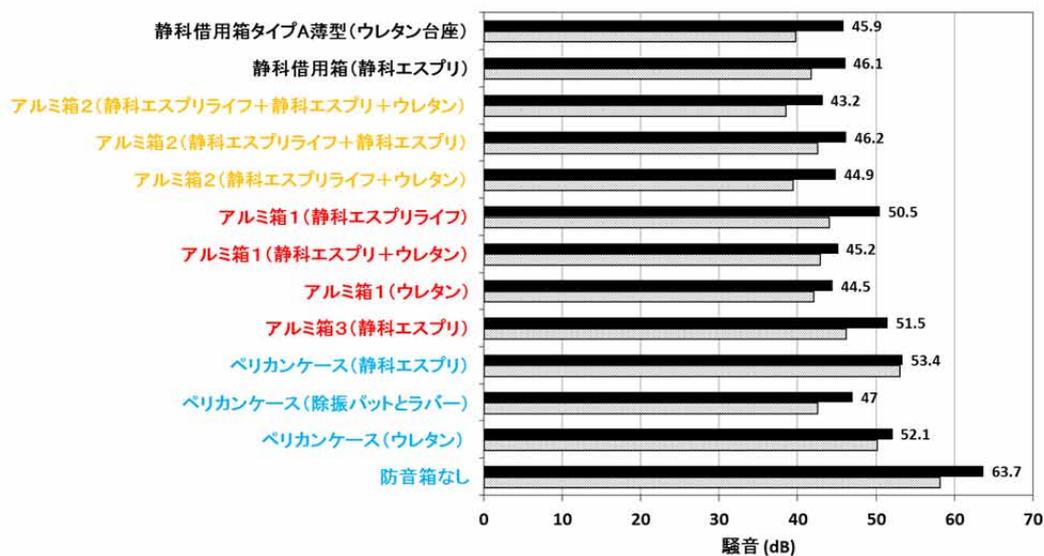


図(1)-22 実大気粉じんについてPNSで分級した後観測された $PM_{0.1}$ 個数濃度

ブラックカーボン濃度も測定可能であることを確認した。PNS は様々なオンラインモニタリング装置と組み合わせることで、PM_{0.1} 個数濃度や PM_{0.1} 中のブラックカーボン濃度のモニタリングを容易に行うことができ、フィルタ捕集以外の用途にも十分に適用可能であることが分かった。

3) 捕集装置の騒音対策

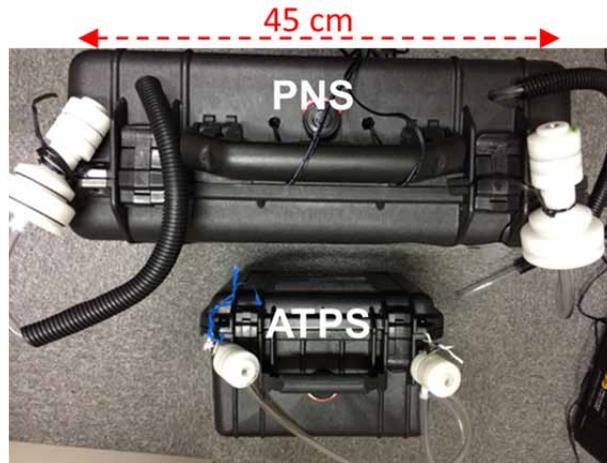
PNS をポンプに接続して各防音箱や吸音材を使用した際の騒音について図(1)-23 に示した。PNS による負荷をかけて防音しない場合、騒音レベルは約 64 dB となり、室内環境では非常に大きく聞こえ、声を大きくしなければ会話ができない程度であった。従って、室内で使用するためには騒音対策が不可欠であることが分かった。実際、屋外であっても交通量の多い沿道や交差点以外の住宅地などでもポンプの騒音により、その使用は困難であった。この原因は、2.5 μm 以上の粗大粒子をカットするために取り付けている従来型のインパクトによる圧損の増大で、捕集前で 9 kPa、ポンプの耐圧がスペック上 12 kPa にもかかわらず、捕集される粒子により 10 kPa を超えてしまい、ポンプの性能の限界に近い状況下で稼働させる必要があるためである。現行のポンプ以外に、耐圧性が高く携帯可能なポンプが存在しないため、防音による受動的な対策を行う以外に方法がないのが現状である。



図(1)-23 防音箱と吸音材によるポンプ騒音の低減効果

防音箱と吸音材を組み合わせることで騒音を計測した結果、45 dB 程度まで騒音を低減させることができた。このレベルは、室内で使用した場合、依然として大きな音で、通常の会話は可能であるが、寝室に設置するのは困難なレベルであった。持ち運びのしやすさにより、プラスチック製のペリカンケースを選択し、室内に設置する場合は防音箱を二重にして使用した。沿道ではわずかに聞き取れるものの、調査を実施する上で障害にならない程度まで騒音を低減させることができた。しかしながら、防音箱を使用すると、ポンプの発熱が認められ、冬季でも 60°C まで上昇することがあり、夏季には発熱により多くのポンプが故障したことから、保冷剤を防音箱内に入れて使用し、できるだけ温度の上昇を防止するようにした。外気温にもよるが、約 6 時間ごとに保冷剤を交換することでポンプの故障をある程度防止できた。最終的には、費用と加工のしやすさから、

防音を要求される個人曝露調査では図(1)-24 に示す 2 重のペリカンケースによる防音箱を使用し、他の調査では 1 重のペリカンケースを防音箱として使用した。また、従来の PM_{2.5} 用の ATPS-20H インパクタは、1 重のペリカンケースに入れて捕集を実施した。

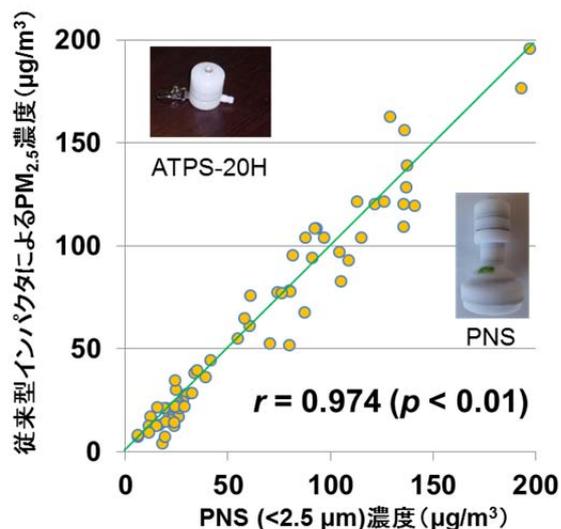


図(1)-24 個人曝露評価用の防音箱

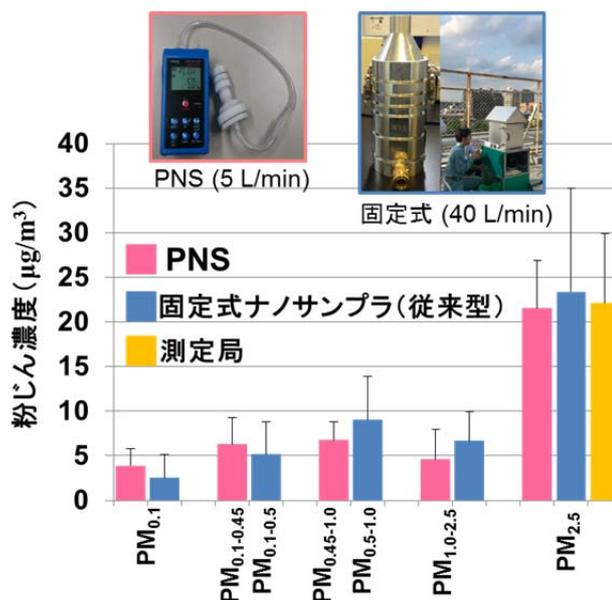
4) 実環境中での性能評価

開発したサンプラーで得られた粒径別 PM 濃度を合計して得られる PM_{2.5} 濃度と従来型サンプラー (ATPS-20H) による PM_{2.5} 濃度との相関性を図(1)-25 に示す。中国の瀋陽タクシーと北京の交差点等 (PM_{2.5} > 50 µg/m³)、国内の交差点等の屋外 (PM_{2.5} 15~50 µg/m³) や一般的な屋内 (PM_{2.5} 5~15 µg/m³) の幅広い濃度データを用いて評価したところ、PNS の各分級画分の総和として算出される PM_{2.5} 濃度は、従来の PM_{2.5} 捕集用個人サンプラーから得られた PM_{2.5} 濃度との相関係数が 0.974 であり、高い相関性を示したことから、PNS による実環境中での信頼性の高い捕集が実施できていることが証明された。

また、PNS と固定式ナノサンプラーを並行捕集した際の各粒径別 PM 濃度と各粒径濃度を合計して算出した PM_{2.5} 濃度を図(1)-26 に示す。合算して得られた PM_{2.5} 濃度は、両サンプラー間によく一致し、近傍の一般測定局の PM_{2.5} 濃度とも一致した。両サンプラーで捕集された PM_{0.1} 濃度について、PNS による濃度は固定式サンプラーの 1.5 倍となっており、PNS は PM_{0.1} 濃度をわずかに過大評価する可能性がある。これは、50%カットオフ径 100 nm の PNS のメイン慣性フィルタ分離性能が固定式ナノサンプラーの慣性フィルタの性能と比べてわずかに劣る、つまり分級曲線の立ち上がりが悪いため 100 nm より大きな粒子のすり抜けがあると考えられる。分級特性をより厳格にすると圧力損失が増大して現行のポンプの性能では捕集が困難になる。この問題を解決するためには、優れた耐圧性能を有する携帯型ポンプの開発が不可欠となる。その他の解決法として、慣性フィルタと従来のインパクタとの組み合わせを模索、あるいは捕集目的に応じてカットオフ径を PM_{0.15~0.3} 程度に変更してポンプへの負荷を減少させることが現実的な対応として考えられる。開発したサンプラーの現行の分級性能を総合的に判断すると、ナノ粒子 (PM_{0.1}) を捕集するための携帯型サンプラーとして十分な機能を有していると判断できた。



図(1)-25 PNSと従来型PM_{2.5}インパクトタとの濃度相関



図(1)-26 PNSと従来型ナノサンプラーとの濃度比較

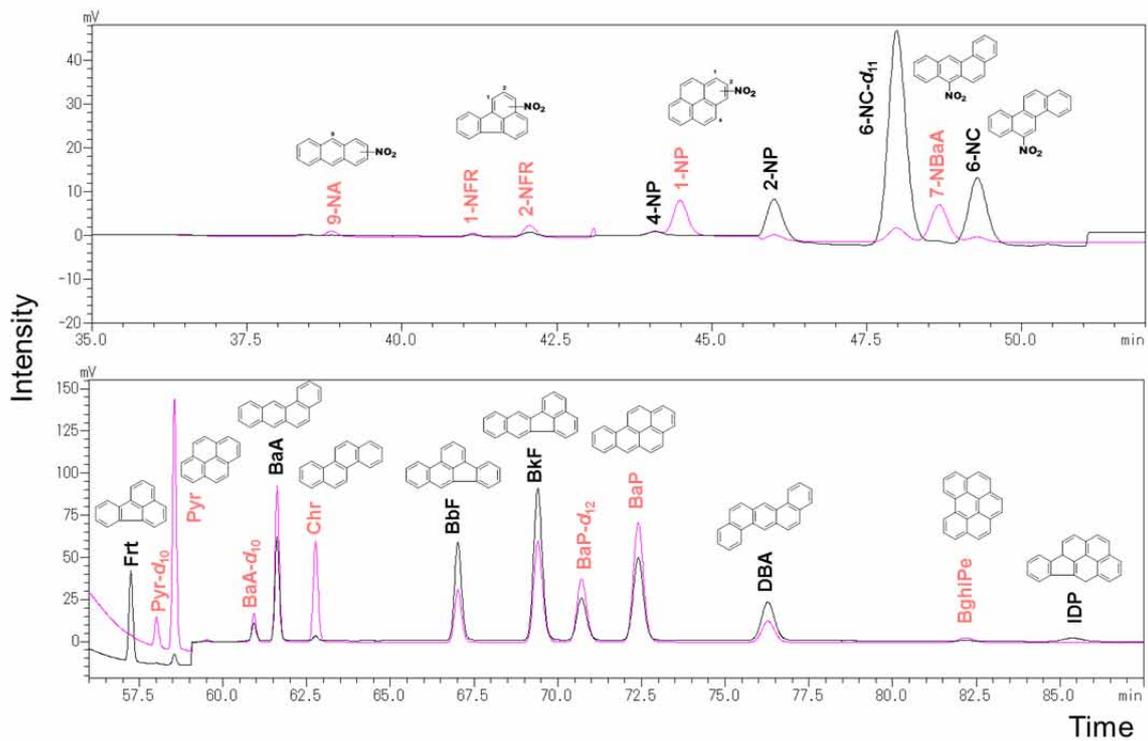
(2) PAH 及びその誘導体の分析法の高感度化

1) PAH 及び NPAH の高感度同時分析法の開発

個人サンプラーの吸引流量は低く、捕集できる粉じん量は少なく、さらにナノ粒子はその一部でしかなく、濃縮率の高い試料前処理と高感度な分析法が必要となる。まず変異原性の観点で重要視される PAH 及び NPAH の同時分析法として、カラムスイッチングによる蛍光検出 HPLC 法を開発した。従来の化学発光 HPLC 法⁴⁾を基礎として、PAH とオンラインで還元された NPAH は濃縮された後に分離カラムで分離され、蛍光検出するシステムとした。8 種の NPAH と 10 種の PAH の標準物質の代表的なクロマトグラムを図(1)-27 に示す。図は 2 段に分けて示してあるが、実際は連続したクロマトグラムである。また、HPLC に導入するための検液の量を 150 μL まで濃縮率を高めた後、100 μL 注入することで濃度感度を向上させた。

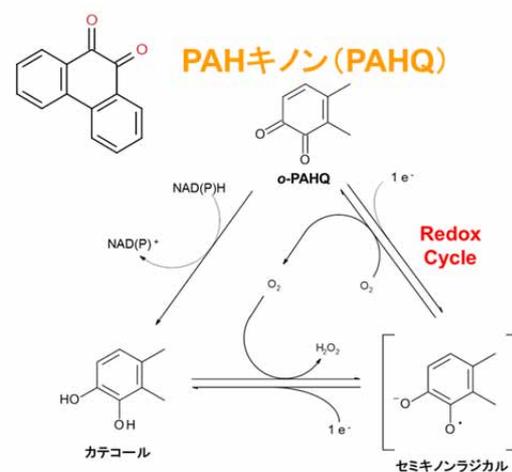
2) PAHQ の GC-MS/MS による高感度分析法の開発

PAH 誘導体の 1 つである PAH キノン類(PAHQ)は、活性酸素 (ROS) を生成することで酸化ストレスを引き起こすことが知られている⁵⁾。レドックスサイクルには 2 種類の還元反応があり、一電子還元反応では NADPH-シトクロム P450 還元酵素等により PAHQ から不安定なセミキノンラジカルが生成し、キノンに再酸化される際に分子状酸素存在下で O₂⁻を生成する。一方の二電子還元反応では、NAD(P)H quinone oxidoreductase (NQO1)や aldo-keto reductase (AKR)などの還元酵素により二電子還元を受け、ヒドロキノン体やカテコール体が生成し、O₂⁻と反応することでセミキノンラジカルと過酸化水素が生成する (図(1)-28)。また、カテコール体と PAHQ との不均化反応によってもセミキノンラジカルが生成し、セミキノンラジカルはキノンに再酸化されて O₂⁻を生成する。この反応過程において PAHQ は触媒的に作用し、ROS の過剰産生を引き起こす。



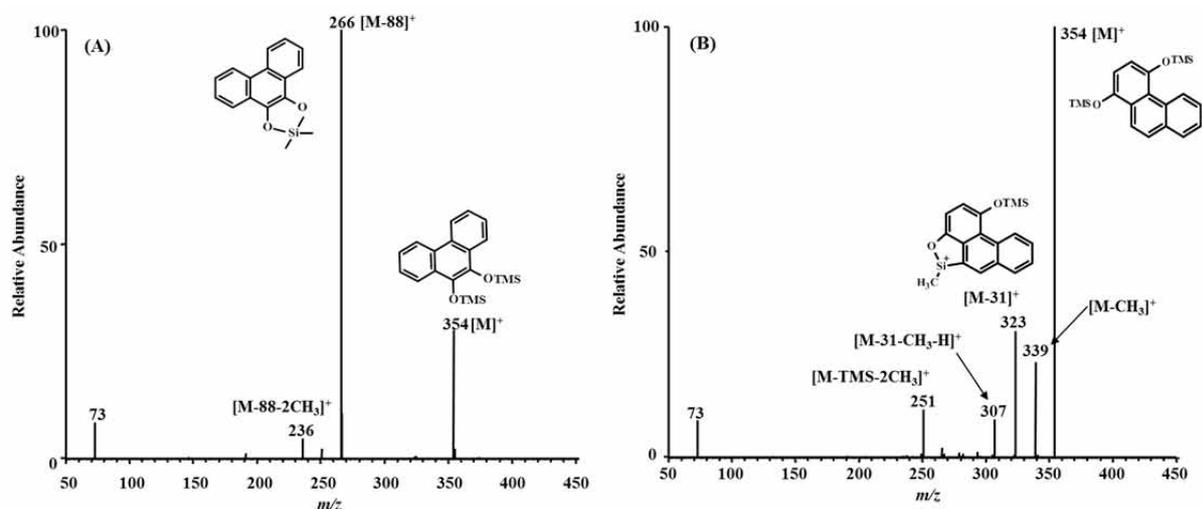
図(1)-27 開発した蛍光検出HPLCによるNPAH及びPAHのクロマトグラム

37種のPAHQについて高感度・高選択的な一斉分析法を開発し、標準大気粉じん試料の分析に適用した。1つの容器内で亜鉛粒子と dithiothreitol (DTT)とを併用してPAHQを還元すると同時に還元体をトリメチルシリル (TMS) 化する誘導体化法 (one-pot reductive trimethylsilyl derivatization) によりPAHQは誘導体化され、TMS基が2つ導入されることが明らかとなった。PAHQは、最も反応性の高いTMS化試薬の組合せの1つであるBSA+TMCS+TMSI (3:2:3)の混合試薬により誘導体化され、37種類のPAHQの標準物質をTMS誘導体として、マススペクトルにより同定することに成功した。MS/MSにより検出する際、プリカーサーイオンとしてPAHQにTMS基が2つ導入されたイオンが $[M]^+$ として観測され、フラグメントイオンとして、*o*-PAHQでは $[M-88]^+$ ($M-TMS-CH_3$)、*p*-PAHQでは $[M-31]^+$ ($M-2CH_3-H$)が主に観測された (図(1)-29)。このことはマスの開裂パターンをモニタリングするMS/MSの選択反応モニタリング (SRM) 法により、従来ではカラムにより分離するしかなかった質量数の同じPAHQの異性体をMS/MSにより分離検出できることを意味する。実際にSRM測定を行なったところ、TMS誘導体として同定した37種PAHQについて、異性体も含め完全に分離して30分以内に分離・検出することができた (図(1)-30)。特に



図(1)-28 Redox CycleによるPAHQのROS産生機構

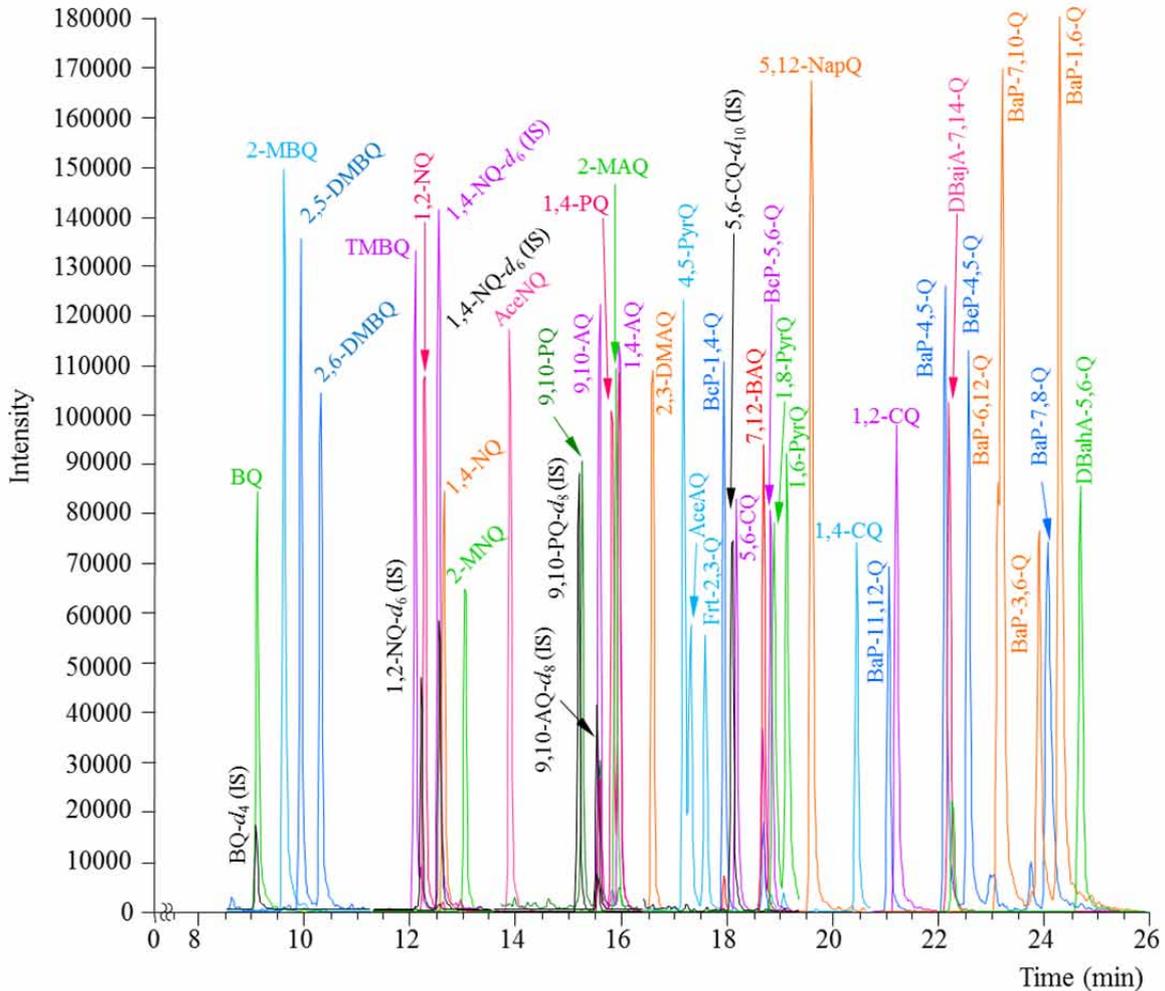
o-PAHQ は特異的なフラグメントパターンを示すため、異性体間でも同じ SRM チャンネル上で検出されることはなく、質量分析を行う上で分離検出された。各 PAHQ の検出限界(LOD) は 1.3-85 fg/injection、定量限界(LOQ)は 4.4 -282 fg/injection であった。定量には、6 種の重水素化 PAHQ を内部標準物質として用いることで高い分析精度を実現した。また、同一機種 GC-MS/MS において PAHQ を誘導体化せずに直接分析したときの LOD も算出した。すべての PAHQ のプロダクトイオンとして C=O が 1 つもしくは 2 つ脱離した [M-28]⁺、[M-56]⁺ が観測された。SRM 条件を設定し、諸条件を最適化した後 SRM 測定を行ったところ、検出限界は 0.6 pg - sub- μ g /injection であった。本法における PAHQ の LOD は、従来法の LOD と比較して 200~12 万倍程度高感度であり、また同一機種 GC-MS/MS による直接分析よりも高感度であることから、開発した分析法の優位性が高いことが分かった。



図(1)-29 誘導体化された9,10-PQ (A) 及び1,4-PQ (B)の[M]⁺に対するMS/MSスペクトル

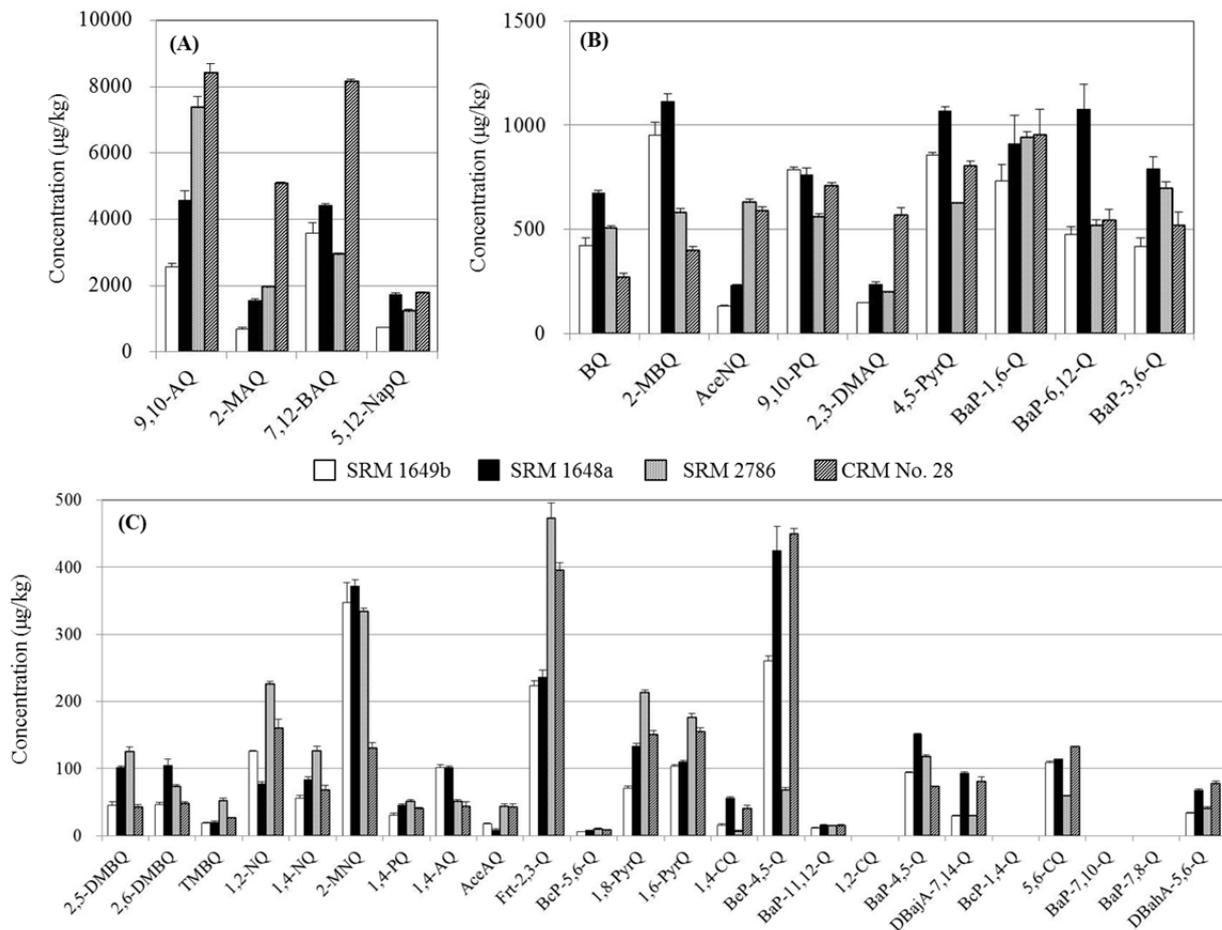
4 種の標準大気粉じん試料(3 種の NIST 試料と CRM No.28)に開発した分析法を適用した結果、37 種のうち、32 種の PAHQ を同定・定量し、そのうち 15 種は初めて検出された。また、5 種類 (TMBQ, BcP-1,4-Q, 1,2-CQ, BaP-7,8-Q, BaP-7,10-Q) については、本法の検出感度において大気中に存在し得ないことが初めて明らかとなった。新たに同定された PAHQ のうち 8 種類(Frt-2,3-Q, 5,6-CQ, BcP-5,6-Q, 4,5-PyrQ, DBahA-5,6-Q, BaP-4,5-Q, BaP-11,12-Q, BeP-4,5-Q)は *o*-PAHQ であり、ROS 産生能の高い PAHQ と予測できることから、PAHQ の毒性の点で新たな *o*-PAHQ を検出できたことは特筆すべきことである。各試料の PAHQ 濃度は、濃度の高低によって大まかに 3 群(>1500, 500-1500, <500 μ g/kg) に分けられた (図(1)-31)。図に示す 4 化合物 (9,10-AQ, 2-MAQ, 7,12-BAQ, 5,12-NapQ) が大気粉じん試料中の主要な PAHQ であった。PAHQ のような大気中の PAH 酸化体は、ディーゼル排ガスのような燃焼由来の一次生成と大気中での光化学反応により二次生成とが発生源として考えられている⁶⁾。一部の PAHQ が高濃度に存在する背景には、親化合物である PAH 自体の反応性が高いことが考えられ、PAHQ の生成機構を考察する際には、一次生成と二次生成、親 PAH の反応性について議論すべきである。一方、BcP-1,4-Q, 1,2-CQ, BaP-7,10-Q, BaP-7,8-Q は、いずれの試料についても検出できなかった。このことは、燃焼や大気内反応の過程において、

母核上の位置によって反応性に差があるものと推定された。BQ や MBQ といった単環のキノンや NQ のような 2 環の PAHQ も比較的高濃度で存在していたが、これらは蒸気圧が高く、実際の大气中では大部分が気相に分配していると推定される^{6,7)}。



図(1)-30 誘導体化PAHQのSRMクロマトグラム

SRM2786 と CRM No. 28 の PAHQ 濃度は、他の 2 種の SRM 試料より高かった。いずれの試料も都市部で捕集された試料であるが、都市の一次発生源による汚染度と、それに伴って増加する二次生成に依存し、北京ではより高濃度となったと考えられる。SRM2786 と CRM No. 28 は比較的最近捕集されたことも影響しているかもしれない。また、SRM2786 は、その粒径分布が $<4 \mu\text{m}$ であり、CRM No. 28 の個数粒径分布も $10 \mu\text{m}$ より小さい粒子が 99% を占めており、一方で SRM1648a と SRM1649b は $10 \mu\text{m}$ より大きい粒子の割合が多い。一般に PAH 類は、より微細な粒子 ($<2.5 \mu\text{m}$) に高い割合で分布しており、微小粒子から構成される試料ほど重量あたりの PAHQ 濃度は増大する。本法は、大気や燃焼排ガス中の PAHQ のモニタリングや毒性評価を行う上で、最も実用性が高く、標準的な分析法となり得ることが分かった。開発した PAHQ の分析法については、J. Chromatogr. A 誌に掲載されている。

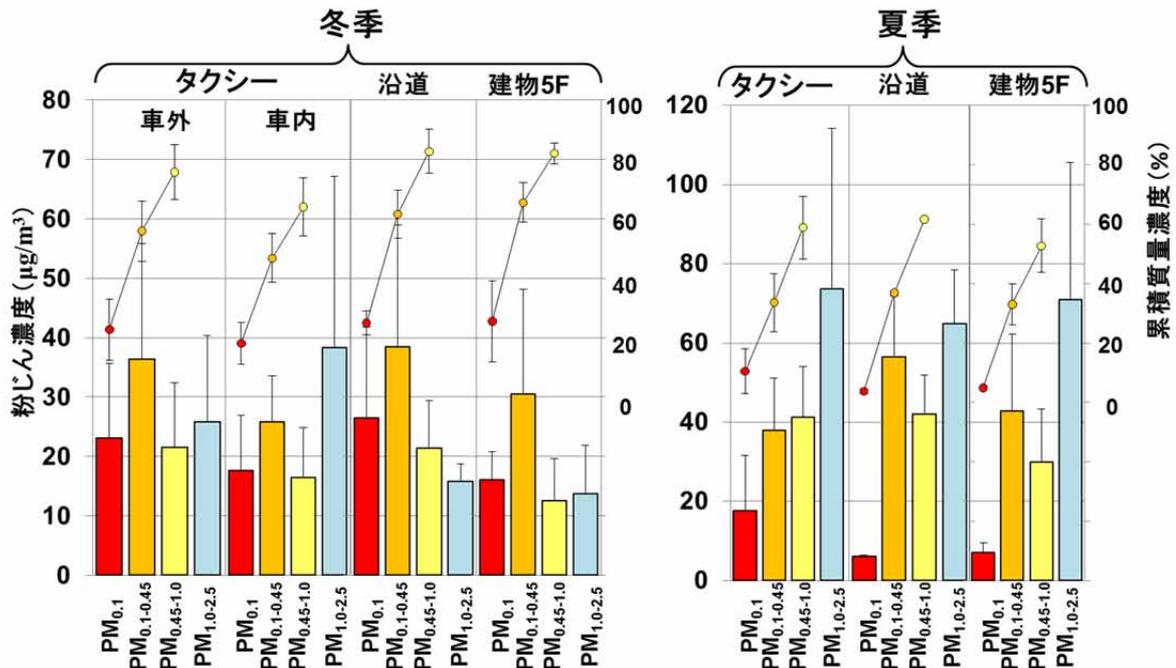


図(1)-31 標準大気粉じん試料 (SRM 1649b, SRM 1648a, SRM 2786, CRM No.28) 中PAHQ濃度

(3) 開発したサンプラーを用いた有機汚染物質の人体曝露評価のための環境調査

1) 高濃度の自動車排ガス曝露が推定されるタクシー車内の捕集調査

PM_{2.5}濃度は、50~270 µg/m³で、日本の環境基準である日平均35 µg/m³及び、中国の環境基準であるChinese National Ambient Quality Standard (NAAQS)の日平均75 µg/m³をほとんどのケースで超えていた。従って、PM_{2.5}濃度の点でタクシー車内の汚染度が高いことが分かった。ナノ粒子個人サンプラー (PNS) で捕集した粒径別PM濃度 (PM_{0.1}, PM_{0.1-0.45}, PM_{0.45-1.0}, PM_{1.0-2.5}) を図(1)-32に示す。冬季では、粒径による差が小さく、タクシーの窓を完全に閉め切った冬季の場合でも車内外で濃度変化は見られなかった。乗降時の外気の流入、あるいは外循環による外気取り込みにより、結果として車内のPM濃度が車外と同レベルとなったと考えられる。夏季では、粗大粒子ほど濃度が高い傾向にあり、特に8月22日はPM_{1.0-2.5}の濃度が高かった。ATPSインパクトで捕集されたPM_{2.5}以上の粒子も高濃度となっており、土壌に由来する巻き上げ粉じんの影響が大きかったものと推定された。また、PM_{2.5}に対するPM_{0.1}の割合が冬季では約20%であったのに対し、夏季はタクシーにおいて約10%、沿道では5%未満と低く、粗大粒子 (PM_{1.0-2.5}) の割合が大きかった。



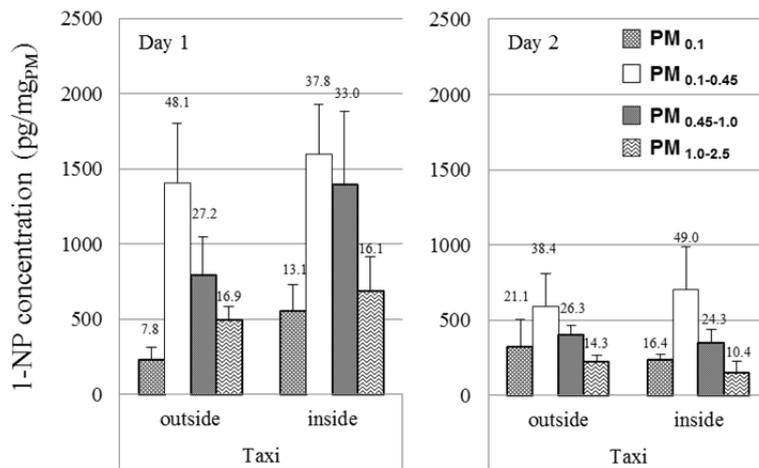
図(1)-32 タクシー車内外と沿道における粒径別PM濃度

NPAHの粒径分布について、主要な発生源がディーゼル排ガスである1-NPを含め、定量されたNPAHは $PM_{0.1-0.45}$ より微小側へ高い割合で分布しており、特に夏季において微小粒子側への分布のシフトが観察された。例として、タクシー車内で捕集された粒径別PM中の1-NP濃度を図(1)-33に示した。1-NPの粒径分布は、 $PM_{0.1}$ 、 $PM_{0.1-0.45}$ の微小粒子側の2画分（ $PM_{0.45}$ ）への分布が50%以上を占め、特に夏季では $PM_{0.45}$ に占める割合が80%以上であった。また、冬季における車内外の分布差はほとんどなかった。大気中の様々な粒径の粒子の中で、有害な有機汚染物質は粗大粒子よりも $PM_{2.5}$ 中に高濃度で存在することが知られている。自動車排ガス由来の1-NPのような有機物質は、 $PM_{2.5}$ の中でもより微小側の粒子と共に排出されて道路環境中に存在していることが分かった。ディーゼル排ガスには、異なったメカニズムにより生成する3つの粒子モード領域として、核モード（5 - 50 nm）、凝集モード（30 - 500 nm）、及び粗大モード（ $> 1 \mu m$ ）がある。燃焼起源粒子は、初期段階の粒子及び排気の冷却に伴う凝集により生成する粒子が各モードを形成し、さらに迅速に凝集や凝固といった物理的な変化により凝集モードの粒子を形成する。その結果、約200 nmをメジアン径として頻度が高いことが報告されている。このことは、エンジン内での燃焼により生成する1-NPが $PM_{0.1-0.45}$ の画分に分布しやすい1つの理由として考えられる（図(1)-34）⁸⁾。

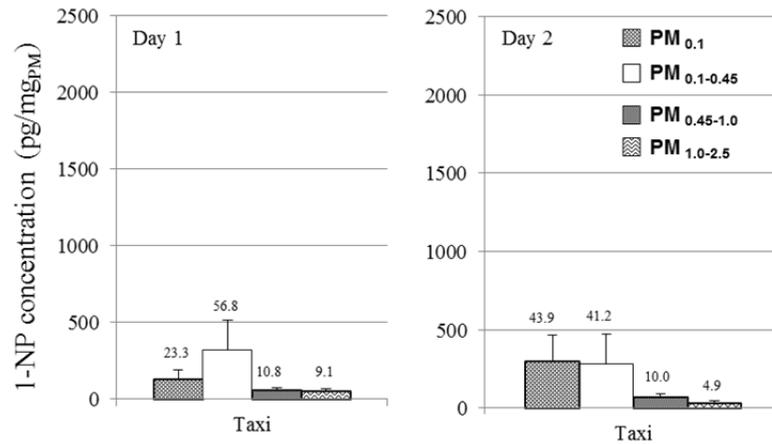
大気中での光化学反応によりPAHから二次生成することが知られている2-NFR及び2-NPの冬季調査における粒径分布は、 $PM_{0.45-1.0}$ 画分で濃度が最も高い傾向を示し、1-NPの粒径分布の傾向と類似していた。図(1)-35に例として2-NFRの粒径分布を示す。一方、夏季調査では微小粒子側になるほど高濃度に分布する傾向を示し、特に2-NFRは $PM_{0.1}$ 画分に最も高い割合（40～45%）で分布していた。2-NFRや2-NPは、大気内でガスとして存在する親PAH（FluとPyr）がニトロ化し、蒸気圧の低下に伴って凝集して粒子化、あるいは他の粒子表面に吸着する。冬季においては、原料となるPAHや窒素酸化物の濃度が夏季よりも高く、結果として二次生成量も多いため、様々な粒子径の粒子に分布したと考えられる。一方、夏季では、 $PM_{0.1}$ 画分に高濃度分布しており、化合物自

身が凝縮して生成する粒子の寄与が大きい可能性が考えられた。

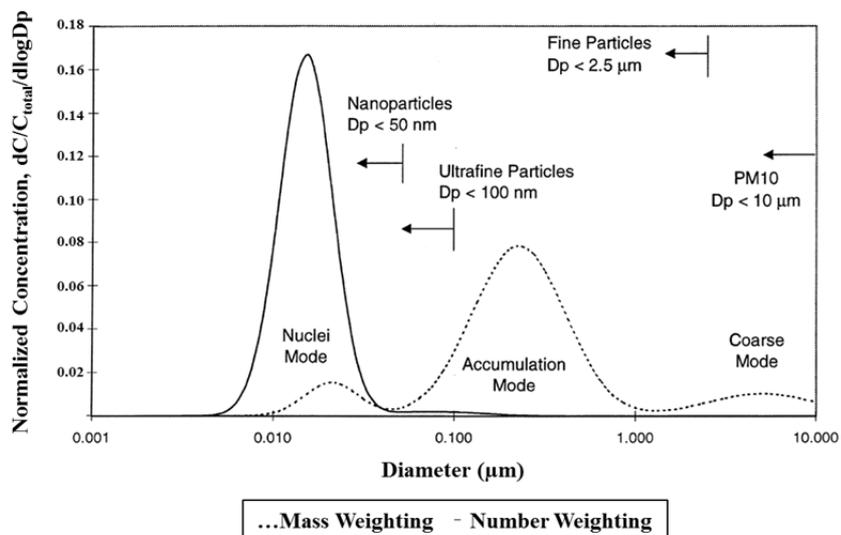
(i) Winter study



(ii) Summer study

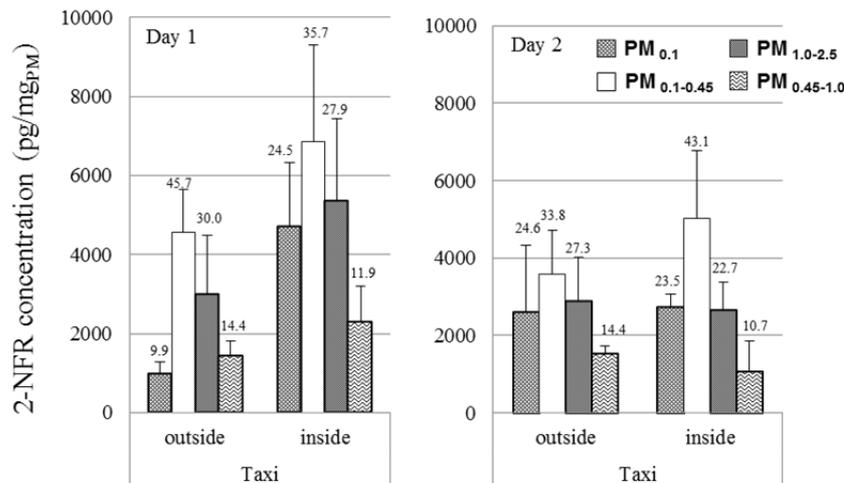


図(1)-33 タクシー車内で捕集された粒径別PM中1-NP濃度

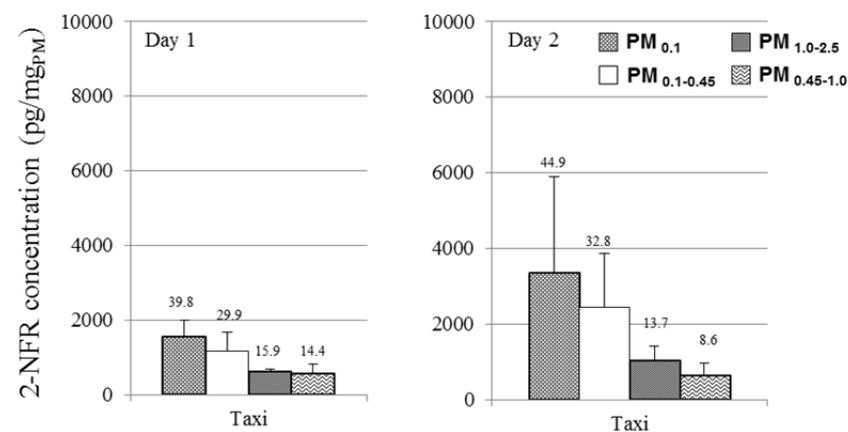


図(1)-34 ディーゼル排ガス粒子の数密度及び質量分布⁸⁾

(i) Winter study



(ii) Summer study



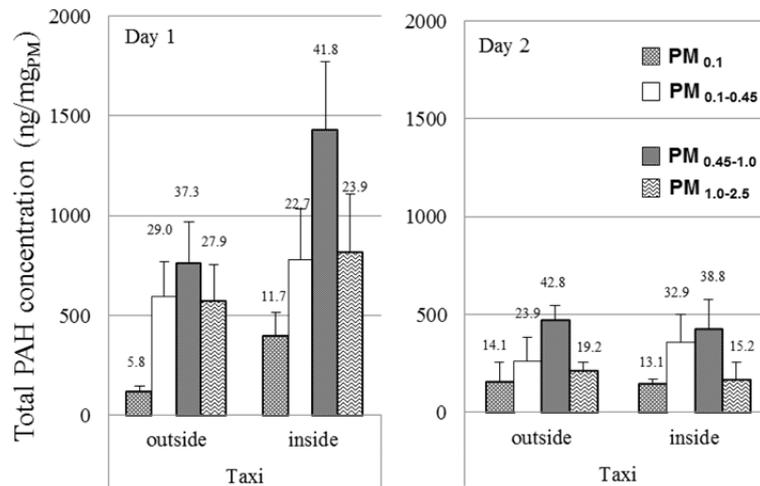
図(1)-35 タクシー車内で捕集された粒径別PM中2-NFR濃度

一方、PAHは冬季においてPM_{0.45-1.0}よりも粗大側の画分で高濃度に分布する傾向があり、また夏季では各画分の分布に大きな差は観察できなかった(図(1)-36)。瀋陽における冬季のPAH発生源として石炭燃焼が指摘されており、PAHを多量に含む石炭燃焼由来の粒子は、自動車排ガスより大きめの粒子が主体となっている可能性がある。

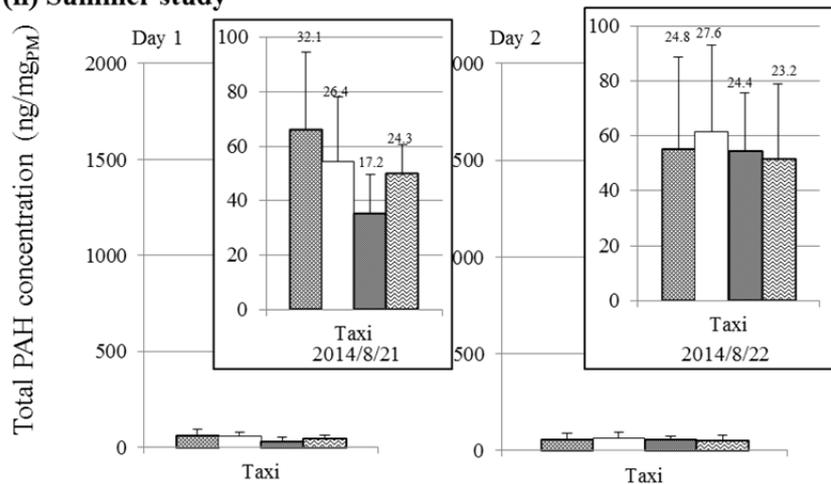
次に、各粒径の画分ごとの主要発生源、特に自動車排ガスの寄与を考察するため、PAH同士の比及びNPAH/PAH濃度比を用いて解析を行った。BghiPは自動車に特異的なマーカーとして知られ、[BaP]/[BghiP]比は自動車で低値(0.3~0.78)、石炭燃焼で高値(0.9~6.6)を示すことが報告されている⁹⁾。NPAH/PAH濃度比について、ディーゼル排ガスに特異的な1-NPを選択し、比較的化学的に安定で、燃焼排出源に由来し気相への分配がほとんどないBkFとの比、すなわち[1-NP]/[BkF]比を算出した。横軸に[BaP]/[BghiP]比、縦軸に[1-NP]/[BkF]比をプロットした結果を図(1)-37に示す。粒径別に算出した[BaP]/[BghiP]比は、PM_{0.1}画分において自動車の寄与が大きいとされる0.3~0.78の範囲内となり、粒径の大きい画分ではいずれも0.78以上の比を示した。すなわち、PM_{0.1}画分が捕集粒径の中で最も自動車の寄与が高く、特に冬季では粒径が大きくなるに従ってその寄与度が低下することが分かった。また、PM_{0.1}以外の粗大粒子側の[BaP]/[BghiP]比は、

夏季に比べて冬季が高く (>1) になっており、冬季における石炭燃焼の寄与度が $0.45 \mu\text{m}$ より大きな粒子に対して増大したと考えられる。

(i) Winter study



(ii) Summer study

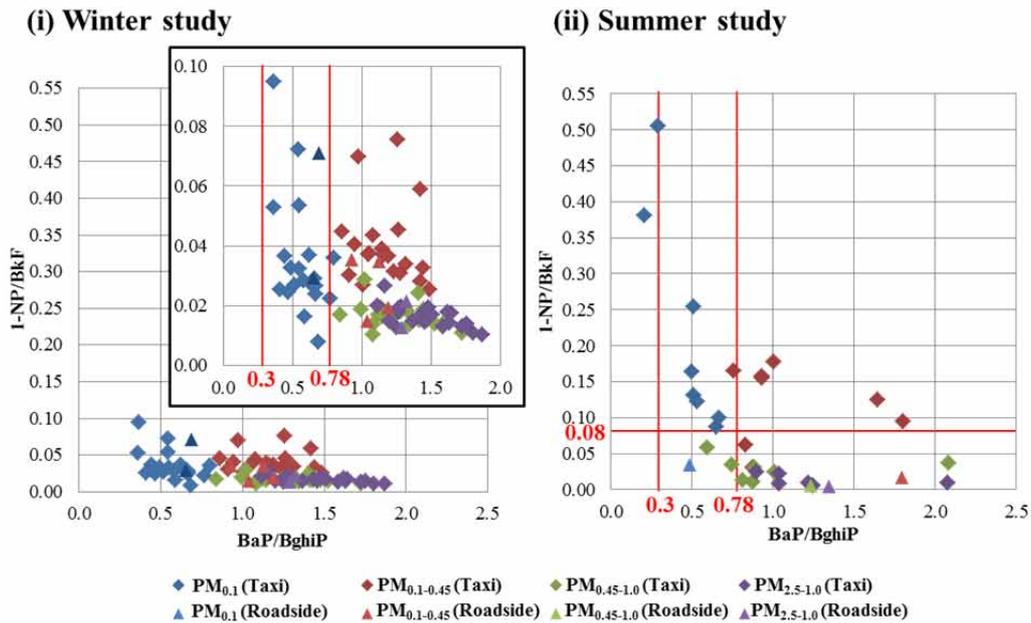


図(1)-36 タクシー車内で捕集された粒径別PM中PAH濃度

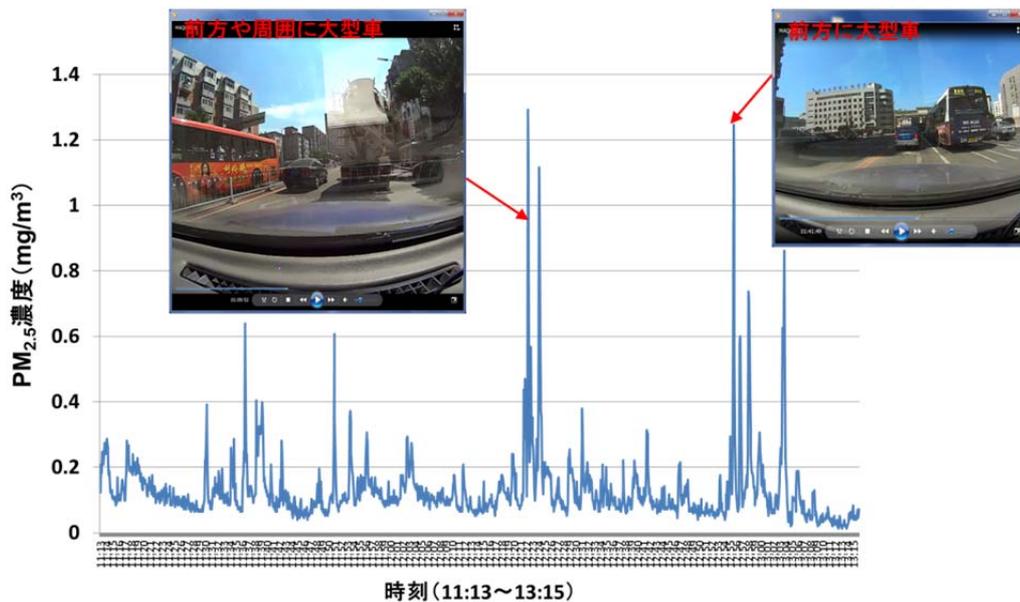
[1-NP]/[BkF]比は、自動車排ガスの寄与が高いほど高値になる。粗大側 (PM_{0.45-1.0}, PM_{1.0-2.5}) の粒子では両季節とも低値 (<0.03) となり、石炭燃焼煙の比 (0.01) に近いことから、自動車排ガスの寄与が低いと考えられ、[BaP]/[BghiP]比の結果と一致した。また、夏季のタクシーのPM_{0.1}画分で特に高値 (>0.08, 冬季の1.78~4.88倍) を示し、自動車排ガスの寄与が特に大きいことを示した。一方、冬季夏季と同様であっても、石炭のような他の発生源に由来する粒子の割合が増加することで、[1-NP]/[BkF]比が低下すると考えられる。PM_{0.1}画分の[BaP]/[BghiP]比による評価では、両季節共に自動車排ガスの寄与が推定されたが、[1-NP]/[BkF]比の使用によって、冬季に比べて夏季の自動車の影響がより大きいと判断できた。

タクシー車内に設置したビデオカメラの映像とリアルタイムPM_{2.5}濃度の測定結果から、PM_{2.5}濃度が高くなるタクシー周辺環境を調べたところ、タクシー前方や近傍にバスやトラックといった大型車が存在している際にPM_{2.5}濃度が高くなっており、排気ガスが車内に直接流入しているこ

とが原因と考えられた（図(1)-38）。



図(1)-37 [1-NP]/[BkF]及び[BaP]/[BghiP]比の粒径別比較



図(1)-38 タクシー車内のPM_{2.5}重量濃度変動とイベント

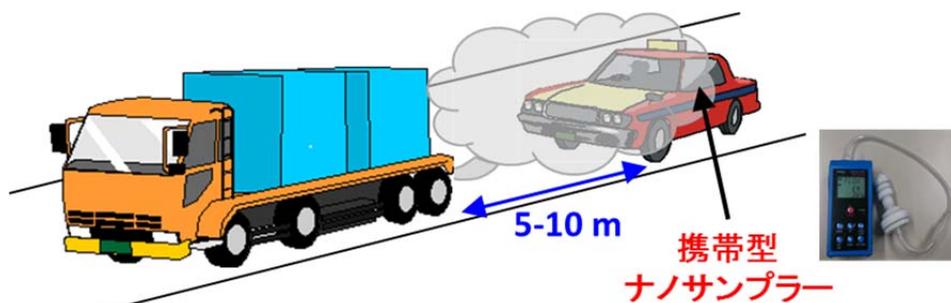
さらに映像から算出した大型車の接近頻度：Approach Frequency (AF)を用いて各粒子画分の粒子濃度やPAH及びNPAH濃度との相関性を観察したところ、表(1)-2のような相関性が得られた。どの粒子画分についてもPM質量濃度との相関性は観察されなかったが、PAH及びNPAH濃度については、ほぼPM_{0.1}画分のみ大型車の接近頻度との間に相関性が観察された。特に、自動車排ガスの指標として知られる1-NPやBghiPとの相関性が高く、それらの変異原性物質に対して大型車

から排出されたナノ粒子の車内流入の寄与が大きいことが判明した。このことは、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を意味しており、携帯型ナノ粒子個人サンプラーにより初めて明らかにできた現象と言える。これまで自動車排ガス由来のナノ粒子は、排出源から数十メートル離れると凝集してしまい、道路近傍であってもナノ粒子としてヒトが曝露する可能性は低いと考えられてきたが、図(1)-39に示されるように、前方の大型車の排ガスが10 m程度離れた車内に流入する場合、その乗員がナノ粒子と共に有機汚染物質に曝露する可能性が高いことが分かった。

表(1)-2 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重量濃度	0.01	0.01	-0.12	0.16	0.10
1-ニトロピレン (1-NP)	0.79**	0.08	0.07	0.16	0.20
2-ニトロフルオランテン (2-NFR)	0.69**	0.19	0.32	0.39	0.49*
ベンゾ[ghi]ペリレン (BghiP)	0.79**	0.18	0.29	0.23	0.32
ベンゾ[a]ピレン (BaP)	0.60**	0.13	0.20	0.15	0.21
PAH合計	0.62**	0.14	0.20	0.17	0.25

Pearson's correlation (r) ** 有意水準：1%未満(P<0.01), * 5%未満(P<0.05)

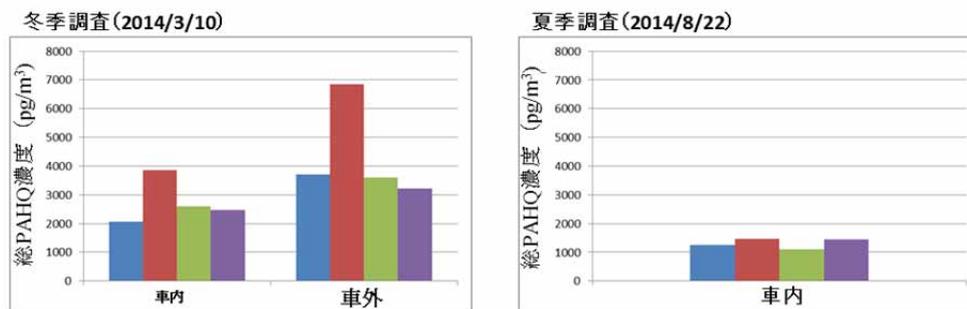


図(1)-39 大型車から排出されたナノ粒子のタクシー車内への流入

タクシーで捕集されたPM_{2.5}のナノ粒子を含む各画分試料について、開発したGC-MS/MSによる分析法を用いてPAHQの定量を実施した。図(1)-40に各画分の総PAHQ濃度を示した。PAHQの粒径分布は、冬季調査ではNPAH等と同様にPM_{0.1-0.45}画分に高濃度分布していたが、夏季調査では粒径による濃度差は観察されなかった。また、PAHQ濃度のPM_{2.5}に対するナノ粒子の寄与は、21.4～23.8%であり、PAHの5.9～9.2%と比べて著しく高いことから、石炭燃焼や他の発生源の寄与が高いPAHよりも自動車由来のナノ粒子の影響が大きいと予想された。次に、各PM画分のPAHQ濃度と1-NPとの相関性を観察すると、表(1)-3に示されるPAHQは1-NPとの相関性が高く、PM_{0.1}画分における相関性が特に高かった。従って、この表に示されるPAHQは、自動車排ガスを主な発生源とする一次生成PAHQであることが推定された。一方、9,10-AQやBaP-6,12-Qは、まったく相関性を示さないことから、大気中の二次生成による生成が優位なPAHQであると考えられた。PAHQ

に関する環境動態はほとんどわかっておらず、PM_{2.5}の詳細な粒径分布に関する報告も本研究が初めてである。PAHQは活性酸素を生成することで酸化ストレスを引き起こすことから、ナノ粒子を介したPAHQ曝露は今後の粒子状物質の健康影響評価に大きな影響を及ぼすと考えられる。

以上より、道路環境における粉じん曝露や健康影響を考察・議論する上で、PM_{2.5}の中で特にナノ粒子画分（PM_{0.1}）及び微小側のPM_{0.5}に着目して議論する必要性がより明確になった。特に、走行する自動車内のようにナノ粒子排出源の近傍のような微小環境では、有機汚染物質を含むナノ粒子に曝露されるケースが十分に想定でき、また粒子サイズと肺胞への蓄積との関係では、0.1 μm 以下になると急激に蓄積効率が上昇する¹⁰⁾ことから、ナノ粒子（PM_{0.1}）への曝露が想定される微小環境におけるPM_{0.1}モニタリングが重要であることが明らかになった。



図(1)-40 タクシー車内外で捕集された粒径別PM中PAHQ濃度

表(1)-3 各画分のPAHQと1-NPとの相関 (n=12)

	PM _{0.1}	PM _{0.45-0.1}	PM _{1.0-0.45}	PM _{2.5-1.0}	PM _{2.5 total}
9,10-PQ	0.81	0.86	0.88	0.94	0.87
4,5-PyrQ	0.72	0.73	0.85	0.87	0.75
Frnt-2,3-Q	0.82	0.49	0.57	0.54	0.50
1,8-PyrQ	0.86	0.65	0.54	0.65	0.67
1,6-PyrQ	0.83	0.71	0.61	0.50	0.75
BaP-4,5-Q	0.90	0.64	0.39	0.13	0.71
BeP-4,5-Q	0.90	0.45	-0.22	-0.44	-0.01

2) 高濃度の自動車排ガス曝露が推定される大規模交差点及びトンネル内の捕集調査

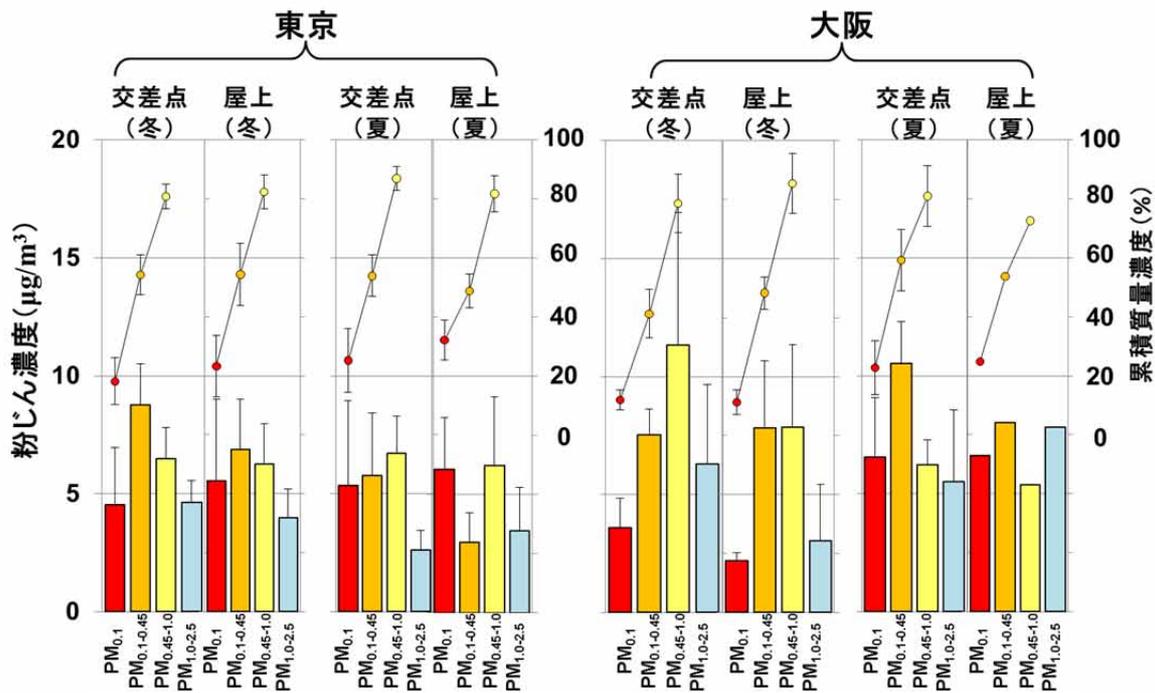
交通量の多い交差点での曝露量を推定することを目的とし、開発したPNSの携帯性を活かして歩行者を想定した調査を実施した。大阪と東京で交通量の多い交差点を選び、夏と冬それぞれ参照地点と共に同時捕集した。大阪の調査地点は、阪神高速の西船場ジャンクションの高架下の交差点で、阪神高速13号東大阪線の平成22年度の交通量は、97,401台/12 hであり大阪府内で最も交通量の多い地点である。一方、東京の調査地点は、首都高速4号新宿線の高架下の交差点で、平成22年度の交通量は66,266台/12 hであり都内で21位である。図(1)-41に大阪及び東京の交差点と参照地点とした建物屋上の粒径別PM濃度を示す。各調査地点におけるPM_{2.5}濃度は、大阪の夏季において交差点：28.8 ± 2.5 μg/m³、ビル屋上：27.8 ± 2.8 μg/m³、冬季において交差点：29.2 ± 7.9 μg/m³、ビル屋上：20.9 ± 6.2 μg/m³であり、また東京の夏季において交差点：20.5 ± 5.0 μg/m³、ビル屋上：18.7 ± 5.8 μg/m³、冬季において交差点：24.4 ± 2.6 μg/m³、ビル屋上：22.7 ± 3.6 μg/m³となっており、交差点での濃度が高い傾向にあった。PM_{0.1}濃度は、5 μg/m³前後で、PM_{2.5}に対してPM_{0.1}が占める割合は夏季において23～32%、冬季において11～23%であり、夏季の方がナノ粒子の割合が高くなった。

夏季において、大気内での二次生成粒子の生成が増大した可能性がある。

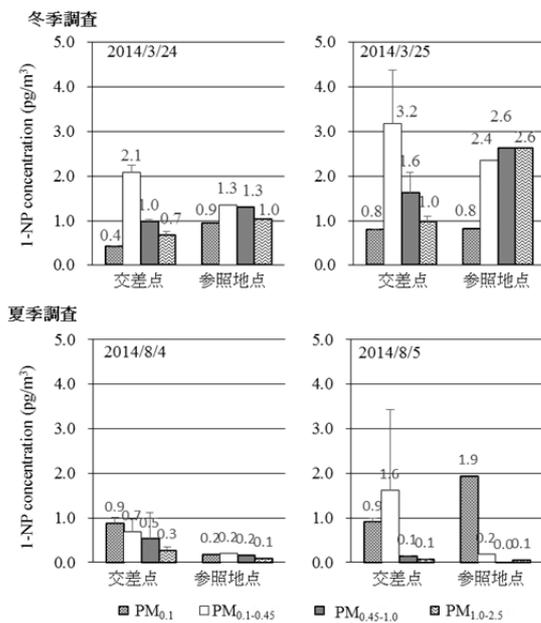
次に、東京及び大阪の大規模交差点と参照地点で PNS により捕集した各 PM 画分の PAH 及び NPAH を測定して粒径分布について評価した。NPAH の代表的な物質である 1-NP は石油、ガス、灯油などの燃焼により生成し、主要な発生源はディーゼル排ガスであることが知られている。大規模交差点、参照地点での冬季、夏季それぞれの 1-NP 濃度について、東京調査の結果を図(1)-42 に、大阪調査の結果を図(1)-43 に示した。東京の冬季の PM_{2.5} 中の 1-NP の PM_{0.1}、PM_{0.1-0.45} の微小粒子側の 2 画分 (PM_{0.45}) への分布は大規模交差点、参照地点でそれぞれ、60~61%、38~50% を占め、大規模交差点では、特に PM_{0.1-0.45} の画分にピークをもつ粒径分布が見られ、参照地点では粗大側にピークが観察された。夏季においても 1-NP の微小粒子側の 2 画分 (PM_{0.45}) への分布は、大規模交差点、参照地点ともに 57% を超えていた。大阪冬期における 1-NP の微小粒子側 (PM_{0.45}) への分布は大規模交差点、参照地点でそれぞれ、78~80%、42~50% を占め、大規模交差点では特に PM_{0.1} の画分に分布しており、参照地点では粗大側にピークが観察された。夏季の PM_{0.45} への分布は、大規模交差点、参照地点ではそれぞれ 71~87%、60~61% であった。季節を問わず、交差点周辺では、1-NP の微小画分への高濃度分布が観察された。前述のタクシー調査と同様に、燃焼起源粒子は、初期段階の粒子及び排気の冷却に伴う凝集により生成する粒子が核モードを形成し、さらに迅速に凝集や凝固といった物理的な変化により凝集モードの粒子を形成し、PM_{0.1} あるいは PM_{0.45} に燃焼（一次生成）由来の NPAH が高濃度分布したと考えられる（図(1)-34）。

冬季の大規模交差点周辺では、気温が低いこともあり、排気の冷却に伴う凝集モードの粒子が夏季よりも増加し、それに対応する PM_{0.1-0.45} の画分に 1-NP が高濃度で分布したと考えられる。一方、参照地点では、交通量の多い道路等から 1-NP を含有する微小粒子が後背地への輸送中に凝集し、粗大粒子へと成長する傾向となり、基本的に粗大側に分布する傾向にあった。一方で、大阪の調査では、PM_{0.1} 画分への高濃度分布が観察された。この理由として、自動車交通量が大阪（自動車走行数 290,000 台/日）の方が東京自動車走行数（150,000 台/日）の 2 倍ほど大きく、凝集する粒子以上に、排気ガスから直接排出される核モードの粒子が高濃度で存在しているためと推察される。国内の他の沿道調査（自動車走行数 19,000 台/日）においても 1-NP、6-NBaP が PM_{0.1-1.0} 画分に高濃度で分布すると報告している¹¹⁾。従って、自動車排ガスから排出される一次生成 NPAH の粒径分布は自動車走行数に依存し変化すると考えられる。また、サンプリング地点の違いとして、東京の交差点は比較的開いた立地であり大気の挙動の制限が小さい一方で、大阪の交差点は大型ビルに囲まれ、大気の挙動が制限され、自動車排ガスから排出された微小粒子が拡散せずに、その地点で滞留したためと考えられる。

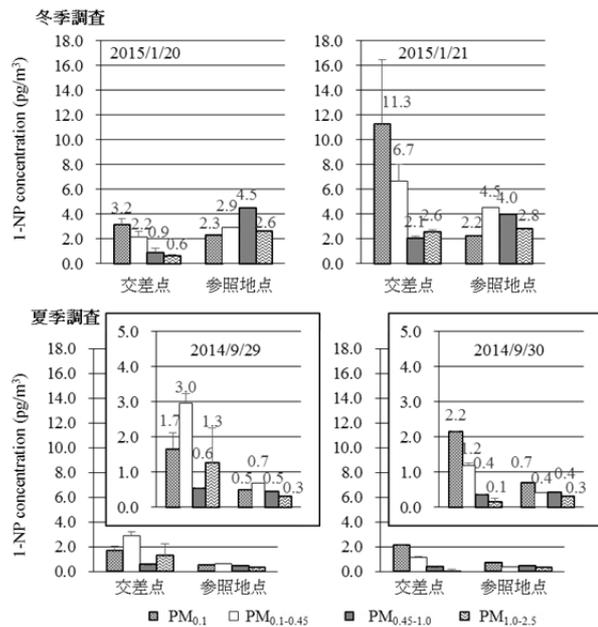
大気中での光化学反応により PAH から二次生成することが知られている 2-NFR の両都市の冬季における粒径分布は、日間差が大きいものの、交差点、参照地点ともに PM_{0.1-0.45}、PM_{0.45-1.0} 画分が高い分布傾向を示し、参照地点の方が高濃度であった（図(1)-44, 45）。2-NFR は、大気内でガスとして存在する親 PAH（Flu）がニトロ化し、蒸気圧の低下に伴って凝集して粒子化、あるいは他の粒子表面に吸着する。冬季においては、原料となる PAH や窒素酸化物の濃度が夏季よりも高く、結果として二次生成量も多いため、様々な粒子径の粒子に分布したと考えられる。一方、夏季調査では、交差点、参照地点ともに微小粒子側になるほど高濃度に分布する傾向を示し、2-NFR は特に PM_{0.1} 画分に最も高い割合で分布していた（図(1)-44, 45）。これは、化合物自身が凝縮して生成する粒子の寄与が大きい可能性が考えられた。



図(1)-41 沿道（交差点）近傍及び参照地点で捕集された粒径別粉じん濃度

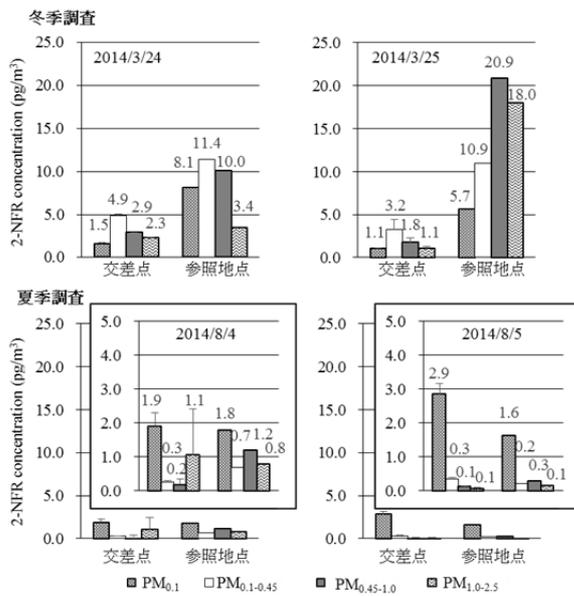


図(1)-42 東京の交差点及び参照地点における1-NPの粒径分布

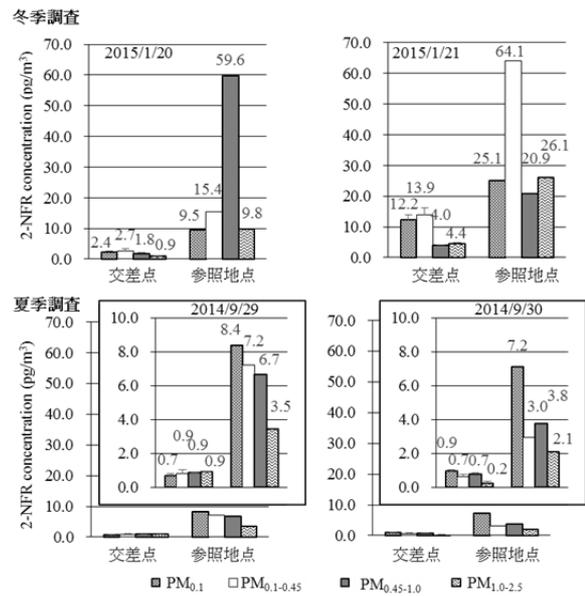


図(1)-43 大阪の交差点及び参照地点における1-NPの粒径分布

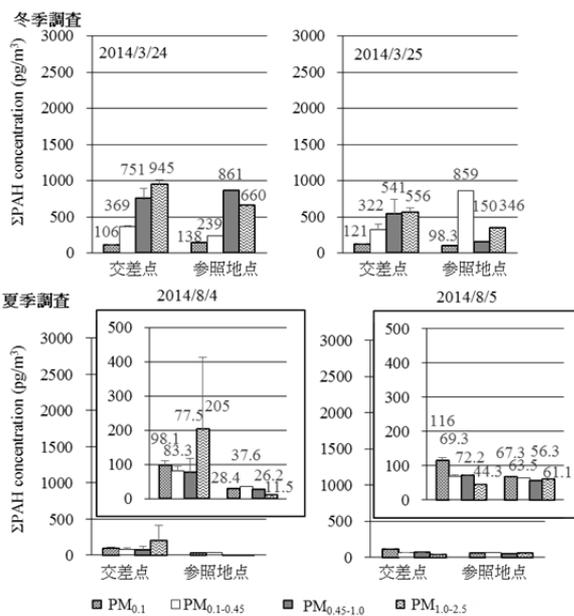
粒径別の総 PAH 濃度について図(1)-46, 47 に示した。東京の冬季における粒径分布は、大規模交差点で粗大側に高濃度で分布する傾向が見られたが、参照地点では日間差が大きく、明確な傾向は見られなかった。また夏季では、両地点ともに各画分の分布に大きな差は観察できなかった。大阪の両季節においても大規模交差点では各画分の分布に大きな差は観察できなかったが、参照



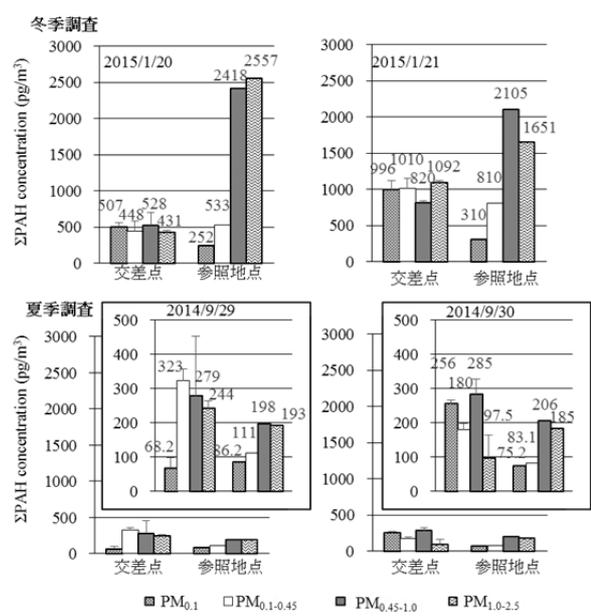
図(1)-44 東京の交差点及び参照地点における2-NFRの粒径分布



図(1)-45 大阪の交差点及び参照地点における2-NFRの粒径分布



図(1)-46 東京の交差点及び参照地点におけるPAHの粒径分布

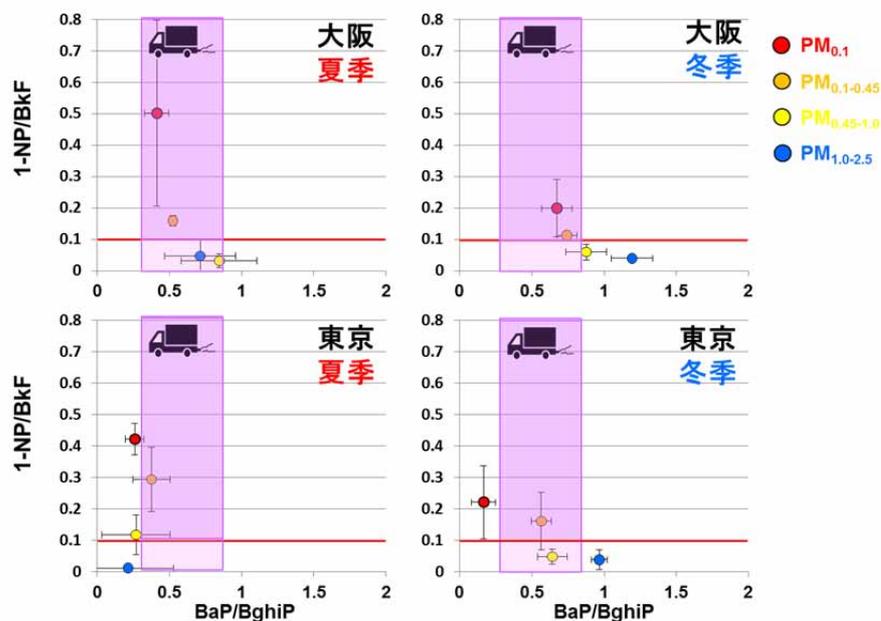


図(1)-47 大阪の交差点及び参照地点におけるPAHの粒径分布

地点では粗大側に高濃度で分布する傾向が観察された。1-NPとは異なりPAH発生源は自動車排ガスに限らず、石炭、石油、ガス、バイオマスの燃焼にも由来するため、粗大側で高濃度に分布している可能性がある。

次に、各粒径の画分ごとの主要発生源、特に自動車排ガスの寄与を考察するため、PAH同士の比及びNPAH/PAH濃度比を用いて解析を行った。BghiPは自動車に特異的なマーカーとして知られ、[BaP]/[BghiP]比は自動車で低値(0.3~0.78)、石炭燃焼で高値(0.9~6.6)を示すことが報告されて

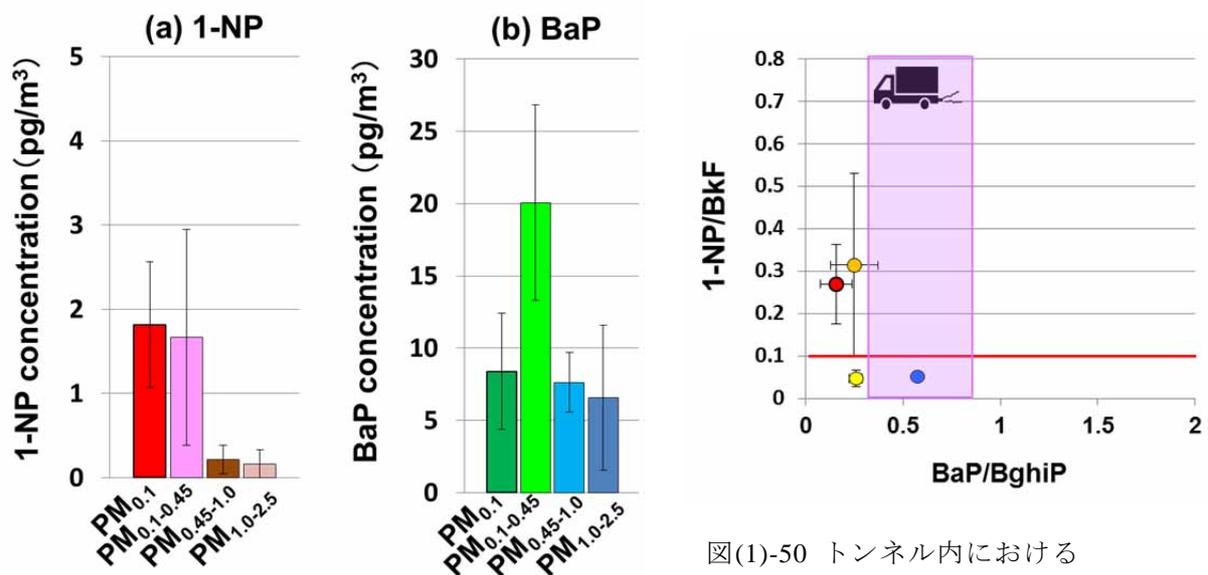
いる。NPAH/PAH濃度比について、ディーゼル排ガスに特異的な1-NPを選択し、比較的化学的に安定で、燃焼排出源に由来し気相への分配がほとんどないBkFとの比、すなわち[1-NP]/[BkF]比を算出した。横軸に[BaP]/[BghiP]比、縦軸に[1-NP]/[BkF]比をプロットした結果について図(1)-48に示す。大規模交差点において、[BaP]/[BghiP]比がどの画分においても自動車の寄与が大きいとされる0.3~0.78の範囲内、もしくは0.3より小さい値となり、自動車排ガスの寄与が推定された。自動車排ガスの寄与が相対的に著しく高い場合には、[BaP]/[BghiP]比が0.3以下になると推定された。また、[1-NP]/[BkF]比は、自動車排ガスの寄与が高いほど高値になると予想される。微小側（PM_{0.1}、PM_{0.1-0.45}）の粒子では東京、大阪で両季節とも高値を示し、0.1以上の高値を示した。さらに粒径が小さくなるに従って[1-NP]/[BkF]比が増大する傾向にあった。このことは、PM_{0.1}画分が捕集粒径の中で最も自動車の寄与が高く、粒径が大きくなるに従ってその寄与度が低下することを意味する。中国のタクシーの結果と比較すると、PM_{0.1}及びPM_{0.1-0.45}画分において、より自動車排ガスの影響が顕著に出現していたが、逆の見方をすれば、他の発生源の寄与が相対的に低いことが考えられた。



図(1)-48 交差点における[1-NP]/[BkF]及び[BaP]/[BghiP]比の粒径別比較

金沢市内のトンネル内での調査について、粉じん濃度が低いことから、従来のPM_{2.5}の捕集では12時間（0:00~12:00及び12:00~24:00）ごとにフィルタを交換し、ナノ粒子サンプラーについては24時間連続捕集した。その結果、トンネル内のPM_{0.1}濃度は14.9 ± 4.0 µg/m³であり、瀋陽のタクシー車内の濃度より低く、東京と大阪の大規模交差点より高かった。従来のPM_{2.5}サンプラーの結果から、粗大粒子（PM_{2.5-10}）に対してPM_{2.5}粒子の濃度はほとんど変わっておらず、トンネル内での粗大な巻き上げ粉じんの量が多いことが予想された。一方で、ほとんどのPAH及びNPAHは高いときで90%以上PM_{2.5}粒子に分布しており、自動車由来のPM_{2.5}の重要性を再確認した。また、粉じん濃度、粉じん中PAH及びNPAH濃度は交通量の多い昼間の濃度が高く、全自動車数よりも大型車の交通量との間に相関性が認められ、粉じんの多くは大型車に由来することが分かった。ナノ粒子サンプラーで24時間捕集した環境ナノ粒子や他のPM画分について、1-NP及びBaPの

定量値を図(1)-49 に示す。PAH 及び NPAH のほとんどはタクシーの調査と同様に、1-NP は $PM_{0.1}$ 及び $PM_{0.1-0.45}$ 画分に高濃度で分布し、粗大粒子側濃度との差は明確であった。BaP についても $PM_{0.1-0.45}$ 画分が最も高濃度であった。また、大規模交差点と比較して NPAH や PAH 濃度が高いことが明らかとなった。このことから、トンネル内で捕集されたナノ粒子を含む $PM_{0.5}$ 粒子は自動車由来の割合が高く、特に直接排出に由来する 1-NP については、凝集する粒子以上に、核モードの粒子として高濃度で存在していると考えられる。[BaP]/[BghiP]比と[1-NP]/[BkF]比のプロットした結果を図(1)-50 に示す。大規模交差点と同様に、[BaP]/[BghiP]比は小さい粒径ほど自動車の寄与が大きいとされる 0.3~0.78 の範囲より小さい値となり、また[1-NP]/[BkF]比が増大する傾向にあったことから、 $PM_{0.1}$ と $PM_{0.1-0.45}$ 画分に対する自動車排ガスの強い寄与が推定された。従って、タクシー調査と同様に、大規模交差点での貯砂結果からも道路環境における粉じん曝露や健康影響を考察・議論する上で、ナノ粒子画分 ($PM_{0.1}$) 及び微小側の $PM_{0.5}$ に着目して議論する必要性がより明確になった。



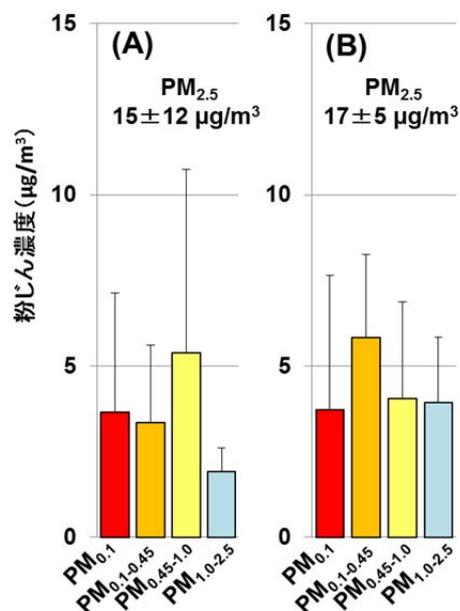
図(1)-49 トンネル内で捕集された各PM画分の
(a)1-NP及び(b)BaP濃度

図(1)-50 トンネル内における
[1-NP]/[BkF]及び[BaP]/[BghiP]比の粒径
径別比較

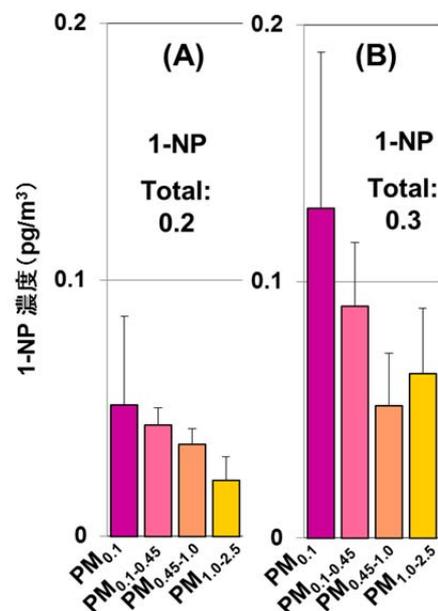
3) 個人曝露調査の検討

個人曝露評価において PNS を 24 時間携帯して得られた各分画の PM 試料では、PAH 類の定量が確実でなかったため、捕集時間を 48 時間とした。各 PM 濃度と PNS の各分級画分の総和として算出される $PM_{2.5}$ 濃度を図(1)-51 に示す。 $PM_{2.5}$ 平均濃度は、 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度で、日本の環境基準である日平均 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を大きく下回った。全被験者がほぼ屋内で生活していたが、屋外濃度と大きな差はなかった。また、従来の $PM_{2.5}$ 捕集用個人サンプラー (ATPS) から得られた $PM_{2.5}$ 濃度との相関係数は 0.827 ($p < 0.01$) であり、高い相関性を示したことから、他の調査と同様に PNS による信頼性の高い捕集が実施できた。各粒径別の PM 濃度について、いずれの画分でも屋内外で有意差は観察されず、また各画分 PM 濃度の屋内外の相関性は、 $PM_{0.1}$ 画分にも観察された。

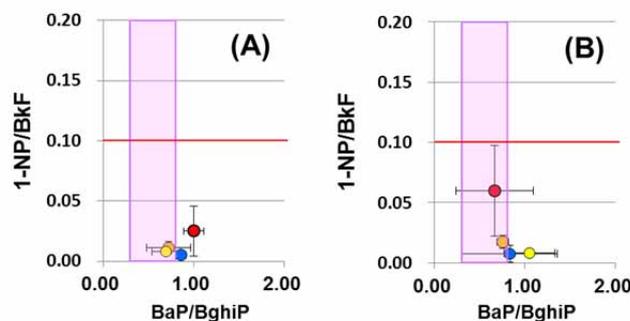
各個人曝露試料について、PAH及びNPAHを測定した。例として1-NPの粒径分布を図(1)-52に示す。PAHやNPAH濃度は個人曝露（屋内）で屋外よりも低い傾向にあり、1-NPはより微小な画分に分布していた。また、PAHとNPAHの比率を用いた発生源解析では、屋外では自動車排ガスの寄与が見られたが、屋内ではほとんど観察されなかった（図(1)-53）。PNSのように低流量のサンプリングでも十分に有機汚染物質を測定できることが分かった。しかしながら、二重の防音箱にポンプを入れて48時間継続して捕集すると、ポンプの過熱（表面温度80℃まで上昇）により多くのモーターが破損して実質的に捕集困難であった。PNS捕集部は、インパクトよりも圧力損失が大きいため、ミニポンプで連続捕集するには専用のポンプを開発することが望まれる。



図(1)-51 個人曝露評価時の粒径別PM濃度
(A) 個人曝露（屋内），(B) 屋外



図(1)-52 個人曝露評価時の粒径別1-NP濃度
(A) 個人曝露（屋内），(B) 屋外

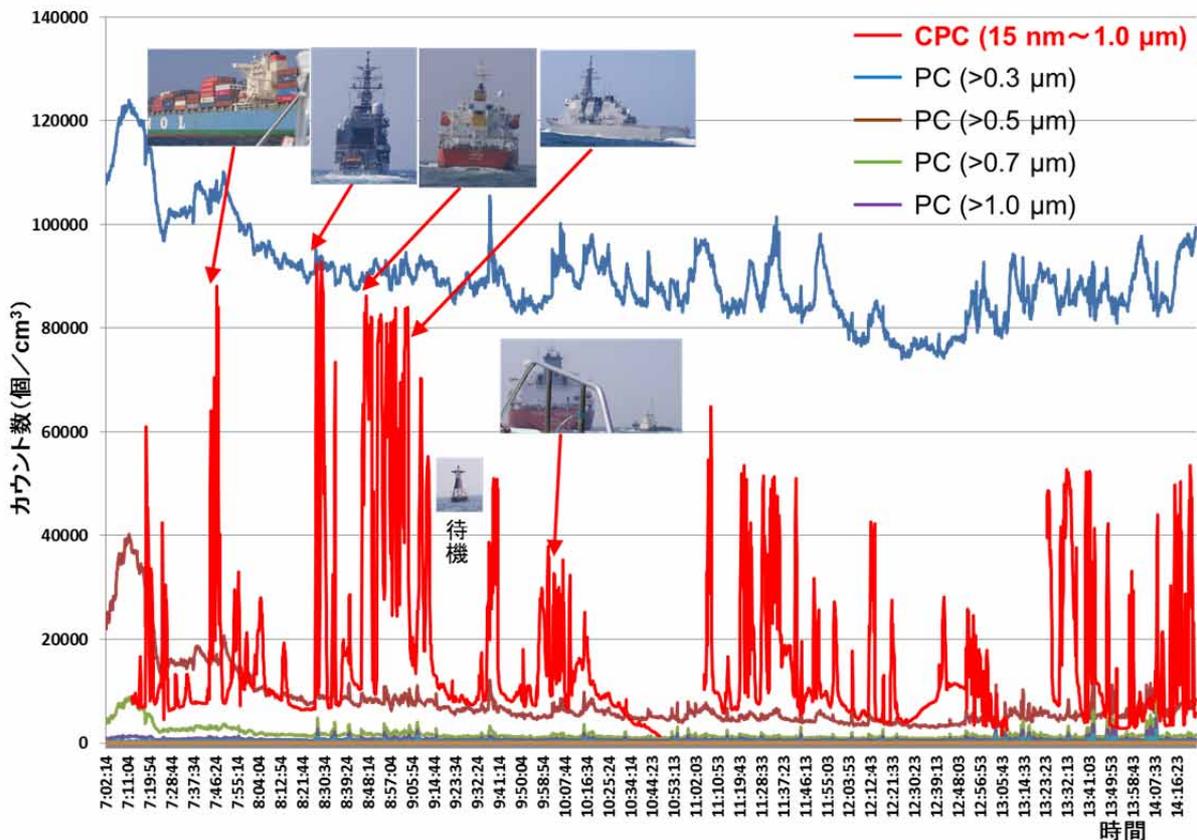


図(1)-53 個人曝露評価における[1-NP]/[BkF]及び[BaP]/[BghiP]比の粒径別比較
(A) 個人曝露（屋内），(B) 屋外

4) 高密度船舶航行海域における海上船舶排気調査

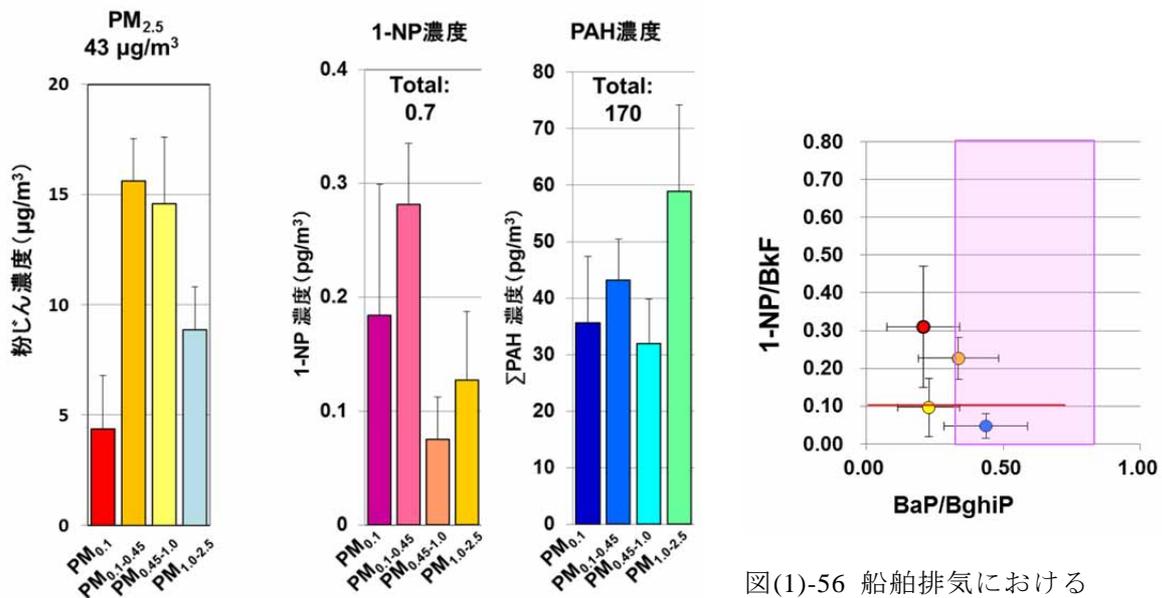
東京湾の浦賀水道航路における海上交通ルールでは、50 m以上の船舶は航路内を航行し、速力12ノット以下で航行しなければならないため、大型船は狭い航路上を密集して航行している。また、海上では船舶以外の燃焼発生源が存在しないことから、航路近傍の大気は大型船からの排ガスの影響を強く受けていると考えられる。さらに、夏季には南西風が多く、浦賀水道の出口にあたる久里浜港と浜金谷港を結ぶライン上の海上では、ほとんど陸地からの汚染の影響を受けないため、大型船の船舶排ガスを捕集するのに適していると言える。港湾地域等で船舶排気の影響を調査した報告はあるものの、コンビナートや自動車といった発生源と区別することは難しく、純粋に船舶排気の検証を行うことは困難であり、海上で捕集する意義がある。また、電源を必要とする捕集装置は、発電機を調査船に搭載する必要があり、発電機の排気の影響を受ける恐れがある。電源不要の携帯型サンプラーの容易に搭載できる利点を活かして、大型船舶の排気ガスに含まれるナノ粒子を捕集して、有機汚染物質の特性を明らかにした。

リアルタイム粒子カウンターにより、調査船周辺のPMレベルが高くなる調査船の状態（時間帯）を検証したところ、大型船の船尾を追尾している際にハンドヘルドCPCの粒子個数濃度が著しく増加し、粗大粒子のカウントはほとんど応答しなかった（図(1)-54）。CPCは、15 nm～1.0 μmの粒子をカウントしていることから、ナノ粒子～PM_{0.5}程度の微細な粒子が大型船舶から船尾方向に排出されていることが明らかとなった。商船の多くはディーゼルエンジンでC重油を燃料とし、自衛隊の艦船の場合はガスタービンエンジンで軽油を燃料としていると考えられ、どちらのタイプの排ガスからもナノ粒子の排出が確認できた。



図(1)-54 大気粒子個数濃度の変動と調査船のイベントとの関係

インパクタで捕集された海上のPM_{2.5}濃度は43 µg/m³で、同時時間帯に久里浜港に設置したサンプラーで得られたPM_{2.5}濃度(40 µg/m³)より高く、一方で1-NP及びPAH濃度は、都市部の参照地点よりも低い傾向が見られた(図(1)-55)。海上のPM濃度が陸上や国内の交差点で観察された濃度より高かったにも関わらずPAH類の濃度が低かったのは、海塩の影響を受けたためと考えられる。1-NPは、PM_{0.1}もしくは<0.45 µm以下の微小粒子側に分布する傾向にあったが、PAHについては特徴的な粒径分布は観察されなかった。PAHとNPAHの比率を用いた発生源解析では、BghiPの濃度が著しく高かったため、BaP/BghiP比が0.3より小さく、ディーゼル排ガスの強い寄与があったと考えられた(図(1)-56)。また、調査船上でパッシブサンプラーを用いて測定したNO濃度は、1日目: 91.7±7.9、2日目: 81.2±14.5 ppbv、NO₂濃度は1日目: 14.9±2.4、2日目: 6.1±2.0 ppbvで、NO濃度が著しく高かったことも燃焼排気の強い寄与を示唆する。開発した携帯型ナノ粒子サンプラーを用いることで、大型船舶から排出されたナノ粒子を直接捕集し、有機汚染物質を測定できたことは、特筆すべきことであり、船舶の排気による大気汚染に関する研究について新たな知見をもたらすことができる。



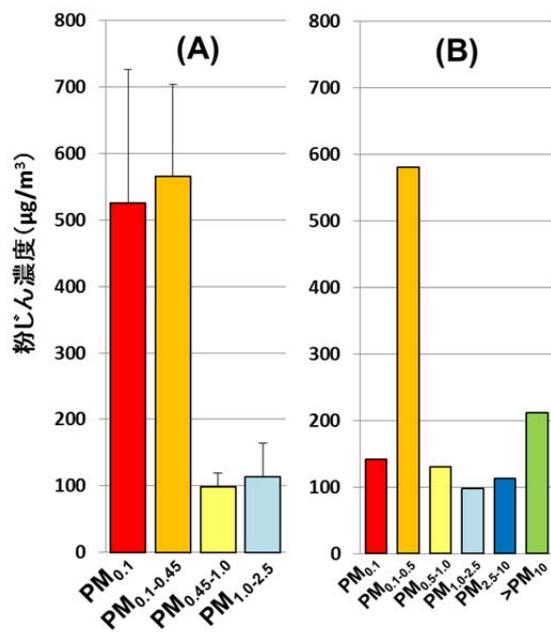
図(1)-55 東京湾海上で捕集された大型船に由来する粒径別PM, 1-NP, PAH濃度

図(1)-56 船舶排気における [1-NP]/[BkF]及び[BaP]/[BghiP]比の粒径別比較

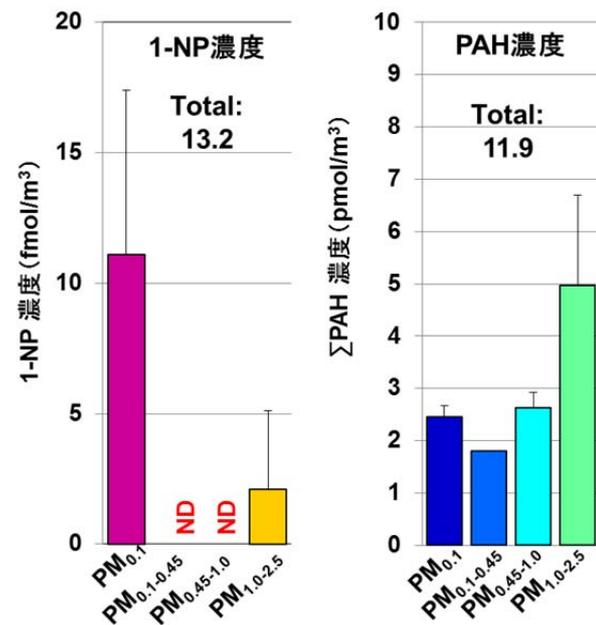
5) 調理ヒューム中のナノ粒子曝露に関する調査

焼肉店における調理ヒュームをグリル近傍でPNSにより捕集して得られたPMの粒径分布を図(1)-57に示す。グリル近傍のPM_{2.5}濃度は1,300 ± 220 µg/m³で、PM_{0.1}及びPM_{0.1-0.45}濃度が特に高かった。すなわち、飲食者の呼吸域には、高濃度のナノ粒子が存在していることが明らかとなった。また、グリルから離れた店内に設置した定点用のナノサンプラーによる捕集で得られたPM_{2.5}濃度は950 µg/m³で、PM_{0.1-0.45}濃度が特に高かったこと(図(1)-57)から、調理時に生成したナノ粒子は、生成してすぐに凝集してしまい、テーブルから離れた店内では、PM_{0.1-0.45}程度の粒子濃度が増大したと考えられた。

フライパンで豚肉を油なしで調理した際に排出される調理ヒューム中の粒径別 1-NP 及び PAH 濃度を図(1)-58 に示す。NPAH については、調理温度が 164°C と低く、1-NP 以外の NPAH は検出されなかった。NPAH は、ディーゼルエンジンのような高温燃焼で生成しやすく、温度の低下と共に生成しにくくなることが知られている。PAH については、粗大粒子側 (PM_{1.0-2.5}) で濃度が高い傾向を示し、オイルミスト由来の PM_{0.1} 画分では 4 環の PAH が大部分を占めることが判明した。この結果から、調理過程において発生するヒュームがナノ粒子とそれを介した有機汚染物質の曝露源であることが明確になった。



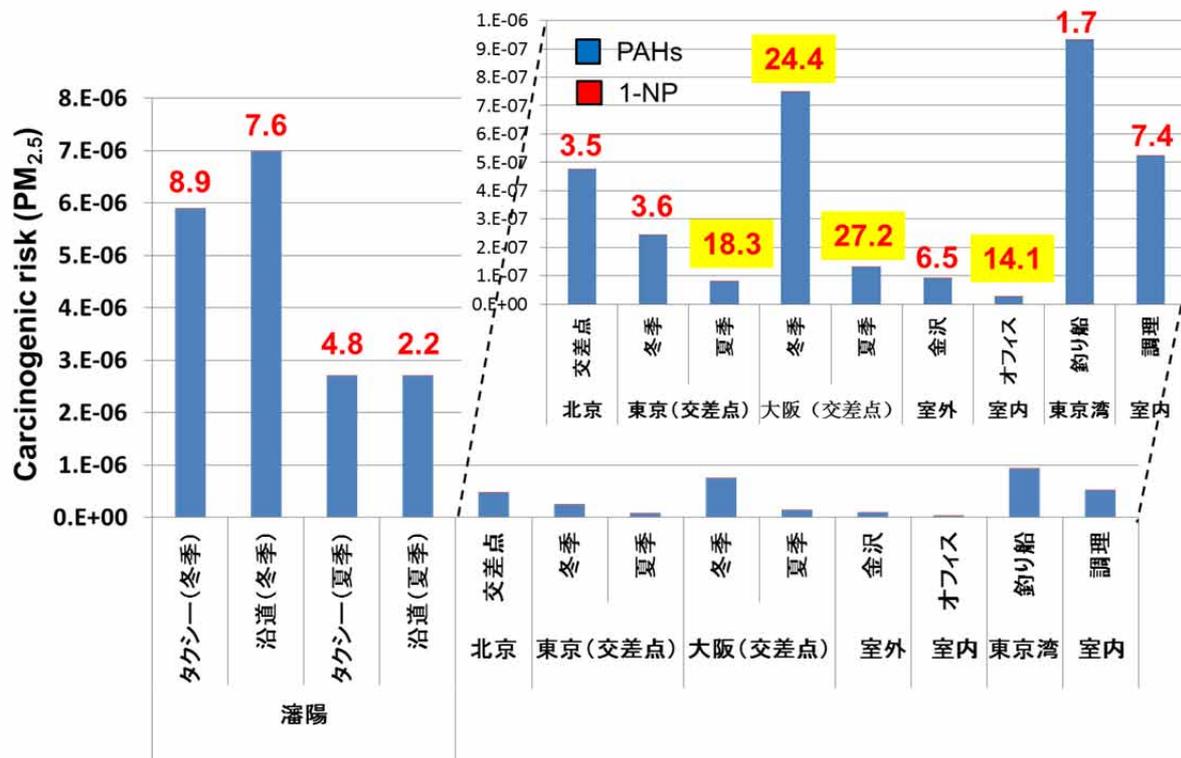
図(1)-57 焼肉店で調理時に発生する粒径別PM濃度
(A) グリル (飲食者) 近傍, (B) 店内



図(1)-58 フライパン調理時に発生する粒径別1-NP及びPAH濃度

(4) 様々な生活環境で捕集したPM_{2.5}中のPAH類に基づく発がんリスクに対するPM_{0.1}の寄与

各生活環境 (微小環境) でPNSを用いて捕集された各PM画分のPAH及び1-NP濃度から発がんリスクを算出し図(1)-59に示した。PM_{2.5}全体のリスクを棒グラフで表し、PM_{2.5}のリスクに対するPM_{0.1}の寄与 (%) は、棒グラフ上の数値で示した。中国・瀋陽の冬季のタクシーや沿道で北京や国内の環境に比べて高い発がんリスクが観察された。これは、中国の冬季の石炭燃焼により大量に生成するPAHの影響が大きく、リスク全体としては、自動車排ガスの影響は表れてこないと考えられた。国内の環境では、全体的にリスク自体は低かったが、交差点など、ナノ粒子 (PM_{0.1}) の寄与の高い微小環境 (ホットスポット) が存在することが分かった。生活環境の中には、ナノ粒子を介した曝露と毒性の評価を特に重要視しなければならない環境があると考えられ、本研究で開発したサンプラーがそのような環境の評価に今後重要な役割を果たすと期待される。



図(1)-59 PM_{2.5}中のPAH類に基づく発がんリスクとPM_{0.1}の寄与

(4) PAH関連物質の新規バイオマーカーの開発

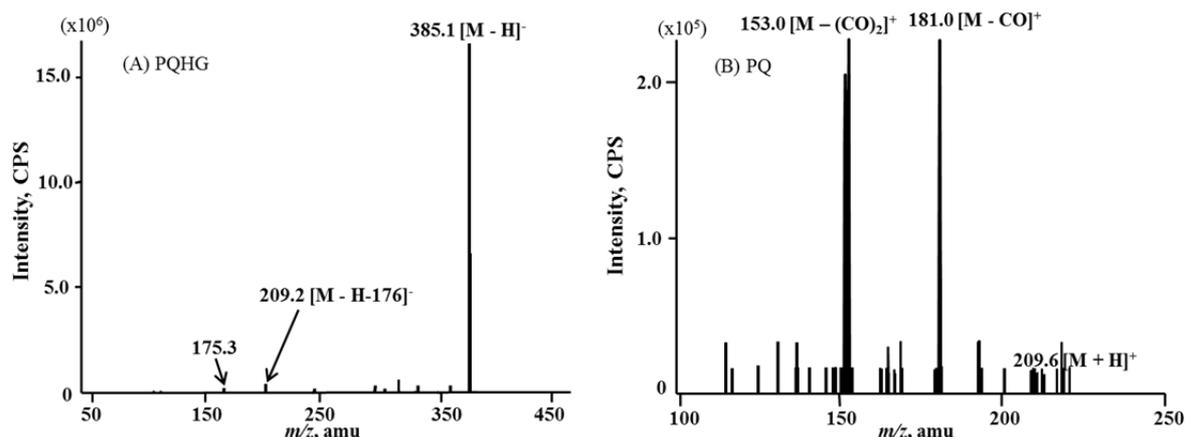
1) PAHQ曝露評価のための尿中バイオマーカー候補の同定

バイオマーカーは、血液や尿等の生体試料中の曝露指標となるような代謝物を測定することを指し、個人サンプラーのような機器を必要としないことから疫学研究のような多検体解析に適している。代表者は、これまでにLC-MS/MS及び蛍光検出HPLCによりPAH曝露指標となるヒト尿中PAH代謝物、自動車排ガスの曝露指標となる1-ニトロピレン代謝物、DNA酸化損傷の指標である8-ヒドロキシデオキングアノシン等の分析法を開発してきた。本研究では、多環芳香族炭化水素類のキノン誘導体(PAHQ)の一つで、ディーゼル排出粒子や大気粉じん中に主要な成分として存在することが報告され、その代謝の過程において大量の活性酸素種(ROS)を生成して酸化ストレスを引き起こす可能性がある9,10-フェンナントレンキノン(PQ)に着目し、PQのヒト尿中代謝物の同定と定量を実施した。

細胞内に取り込まれたPQはNAD(P)H依存キノンレダクターゼやアルドーケト還元酵素などによる二電子還元反応を受け、カテコール体(PQH₂)となる。このPQH₂は非常に不安定な化合物で、分子状の酸素と反応して、セミキノンラジカル(PQ^{•-})を經由してPQへ再酸化される。この一連の酸化・還元サイクルはレドックスサイクルと呼ばれ、多量のROSを生成する(図(1)-28)。その一方でPQH₂は、主にグルクロン酸抱合体(PQHG)として細胞外に排泄されることが*in vitro*実験で明らかになっている。そこで代表者は、PQHGがPQ代謝物として尿中に排泄されていると仮定し、PQHGのLC-MS/MSを用いた新規分析法を開発し、PQ投与ラット及びヒト尿試料中のPQHGの同定と定量を実施した。また、PQHGを脱抱合処理して得られるPQとしての定量も行い、PQHG濃

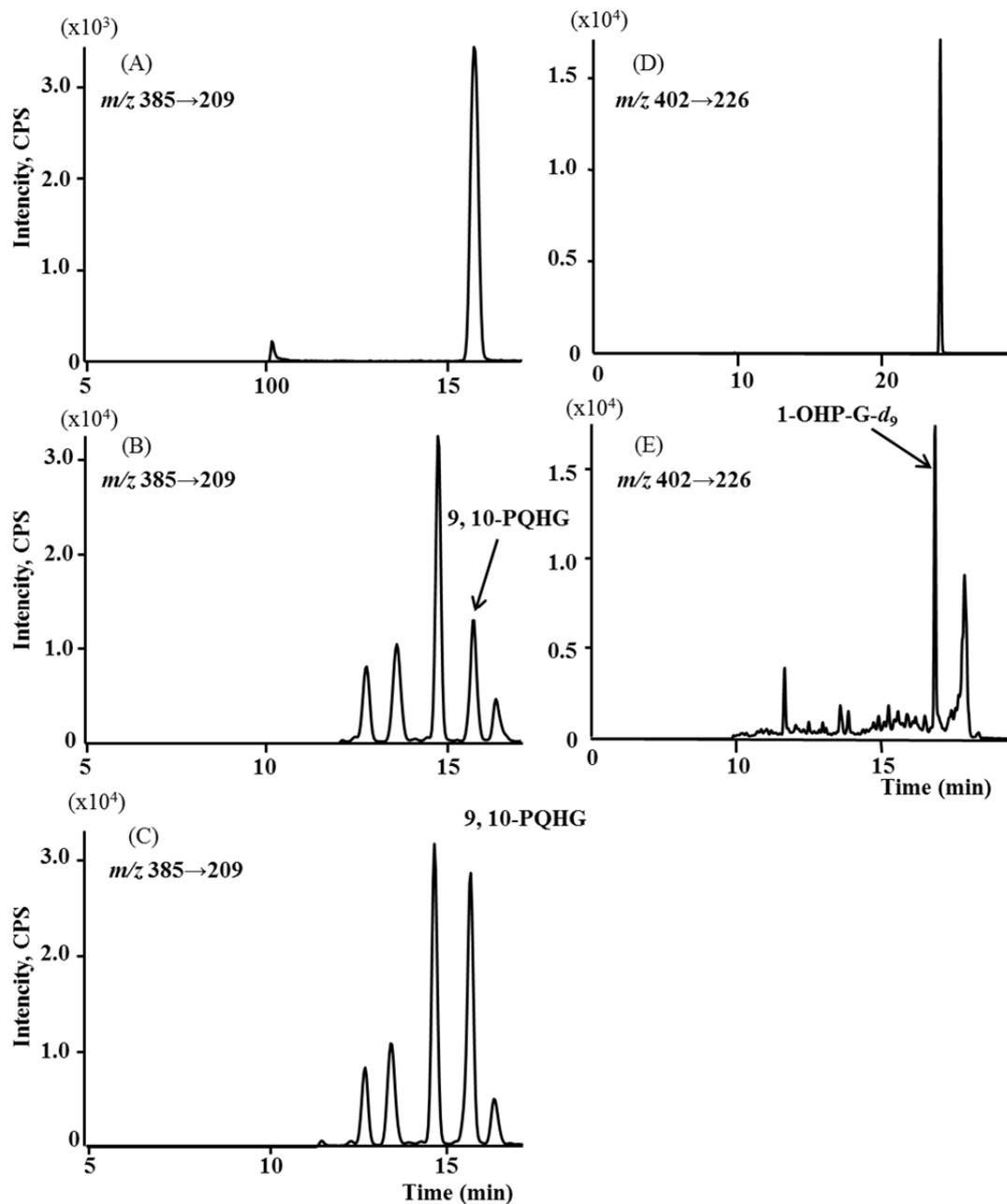
度との比較を行った。

PQを腹腔内投与したラット尿中からPQH₂を容易に同定・定量できたことから、次にヒト尿試料 1.8 Lを濃縮して得られた試料中のPQH₂を同定した。標準物質及びヒト尿試料から得られたMS/MSのスペクトルを図(1)-60に示す。PQH₂の保持時間で得られたMS/MSスペクトル(A)では、プリカーサーイオン m/z 385.1[M-H]⁻及びフラグメントイオンの209.1[M-H-176]⁻は標準物質から得られたイオンと一致した。さらに、濃縮後のPQH₂を脱抱合処理し、PQの保持時間で得られたピークのMS/MSのスペクトル(B)では、PQにプロトンが付加した分子イオンのフラグメントイオン m/z 181.1[M-CO]⁺および153.0[M-(CO)₂]⁺イオンが観察され標準物質のMS/MSスペクトルと一致した。よって、脱抱合処理して発生したPQH₂は自動酸化され、PQが生成したと考えられた。PQの脱抱合処理をしなかった試料ではPQは検出されなかった。以上の結果より、PQH₂をヒト尿中から同定することに成功し、PQが代謝されてPQH₂が生成することが世界で初めて明らかとなった。PQH₂の定量には尿試料 50 mLを使用し、1-OHP-*d*₉-Gを内部標準物質としてLC-MS/MSのSRM法により定量した。代表的なSRMクロマトグラムを図(1)-61に示す。尿 50 mLに一定のPQH₂を添加して定量すると添加した分のPQH₂のピークの増大が観察された(図(1)-61(C))。



図(1)-60 ヒト尿試料から得られた(A)PQH₂及び(B)加水分解尿中PQのMS/MSスペクトル

金沢(日本)在住の健常成人の尿試料中のPQH₂濃度を測定したところ、PQH₂はすべての被験者で検出され、その濃度レベルは2.04 - 19.08のnmol/molクレアチニンであった。被験者の数は少数であったが、喫煙者尿試料中のPQH₂濃度は非喫煙尿試料よりも高かった。タバコ煙中のPQ濃度についての報告はないが、喫煙によりPQへの曝露量が増大している可能性がある。また、タバコ煙中にはフェナントレン(Phe)が多量(29.3 ng/cigarette程度)含まれていることが知られており、Pheが生体内で代謝されることによりPQが生成する可能性がある。しかしながら、過去の知見からPheからPQへの酵素的な代謝反応が進みにくいことは明らかであり、尿中PQH₂はすべてPQ曝露の結果として排泄されていると結論できた。従って、尿中PQH₂は、PQもしくはPAHQの曝露を反映する有力なバイオマーカー候補と考えられる。本成果は、Chem. Res. Toxicol.誌上に発表された。



図(1)-61 ヒト尿試料及びPQHG標準物質の代表的なSRMクロマトグラム
 (A) 9, 10-PQHG標品, (B) ヒト尿試料, (C) 4 pmolのPQHGを添加した尿試料, (D)
 1-OHP- d_9 -G (内部標準物質), (E) 尿試料に添加した1-OHP- d_9 -G

2) PAHQ曝露評価のための尿中バイオマーカーの検証

タイ都市部在住大学生及びタクシー運転手の尿中PQHG濃度の中央値は、それぞれ12.2 nmol/mol creatinine ($n = 128$)及び16.7 nmol/mol creatinine ($n = 128$)であり、両者の濃度に有意差は認められなかったが、山間部村民では81.8 nmol/mol creatinine ($n = 131$)であり、都市部住民と比較して有意に高かった (図(1)-62)。大学生とタクシー運転手との間に差がなかったことから、自動車排ガスへの職業的な曝露が尿中PQHG濃度の上昇に寄与しないことが示唆された。タイの山間部では、換気

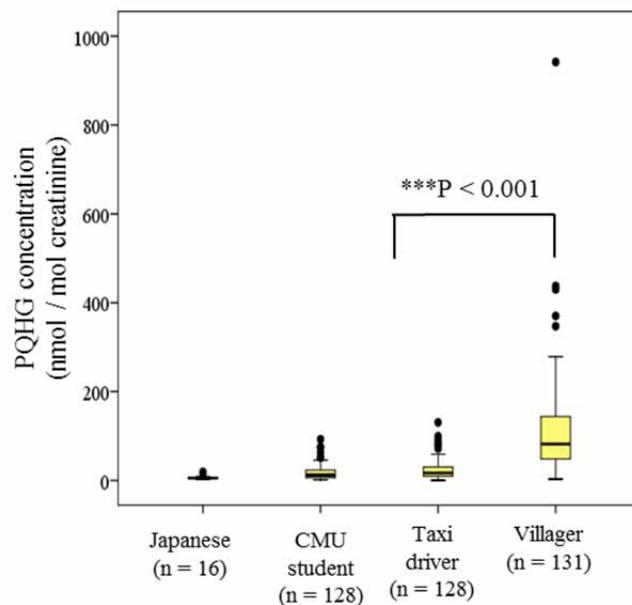
設備のない室内で薪などを燃焼させて調理する際に発生する木材燃焼煙への高濃度曝露が木材燃焼煙に含まれるPQへの直接的曝露を引き起こしていると考えられた。過去の報告では、尿中フェナントレン（Phe）代謝物濃度も山間部村民の方が著しく高いという報告があり、Pheへの高濃度曝露も尿中PQHG濃度に影響すると考えられるが、生体内へ取り込まれたPheが代謝されてPQを生成しないことをすでに明らかにしており、PQへの間接的曝露は尿中PQHG濃度に影響しないと推定した。参考として日本人のデータと比較すると、都市部在住のタイ住民でもPQHG濃度が高い傾向にあり、またPQはディーゼル排ガス中に存在することから、タイの

都市部における自動車排ガスによる申告な大気汚染の影響と考えられる。以上の結果より、PQへの曝露量に応じて尿中濃度が增大していると考えられることから、尿中PQHGはPAHQの曝露量を評価する有力なバイオマーカーの候補物質であると結論付けられた。当初の計画では、バイオマーカーを用いた調査をナノ粒子曝露調査と並行して実施する計画であったが、社会的関心の高い携帯型ナノ粒子サンプラーの評価を優先させ、過去に採取済みの尿試料について評価した。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

- 1) 環境中のナノ粒子を捕集できる小型、軽量の携帯型個人サンプラー（PNS）は存在しなかったが、本研究の成果により、世界初の実用的な携帯型ナノ粒子個人サンプラーの開発に成功した。
- 2) 個人サンプラーで捕集できる粉じんはごく微量であることから、従来の分析法では PAH、NPAH 及び PAHQ の分析が困難であったが、新たな分析法の開発により、環境中で捕集されるナノ粒子中の PAH 関連物質の測定が可能となった。
- 3) タクシー車内や大規模交差点近傍のような自動車排ガスの発生源直近の微小環境では、発生したナノ粒子が凝集した粒子だけでなく、ナノ粒子自体を介して有機汚染物質に曝露する可能性が極めて高いことが本研究で開発したサンプラーにより初めて明らかになった。
- 4) タクシー車内で捕集した PM 試料について 40 種類の PAHQ を定量し、自動車排ガス由来の PAHQ と大気内二次生成が優位な PAHQ が存在することが初めて明らかとなり、本研究で開発した PAHQ の高感度分析法の有用性が明確になった。
- 5) PNS により、捕集時間を 48 時間とすることで日常生活において特別な曝露がない状況でも、ナノ粒子の個人曝露評価を行うことができ、また有機汚染物質を確実に測定できることが分かった。



図(1)-62 各被験者群の尿中PQHG濃度の比較

- 6) PNSの携帯性を活かして、大型船舶から排出されたナノ粒子を海上で捕集し、有機汚染物質を測定した結果、大型船の排気ガスにナノ粒子が含まれ、海上でディーゼル排ガスの特徴を示す有機汚染物質組成が観察された。
- 7) 調理過程において発生するヒュームがナノ粒子とそれを介した有機汚染物質の曝露源であることが明確になった。
- 8) PAH類の粒径別濃度や組成比を用いた発生源解析や大型車の接近頻度との相関により、タクシー車内や交差点、大型船舶の船尾後方のような発生源近傍での環境ナノ粒子に対するエンジン排ガス由来の有機汚染物質の寄与度が捕集粒径の中で最も高いことが判明した。
- 9) 生活環境の中には、ナノ粒子を介した有機汚染物質曝露と毒性の観点で重要と考えられるナノ粒子(PM_{0.1})の寄与の高い微小環境(ホットスポット)が存在し、本研究で開発したサンプラーがそのような環境の評価に有用であることが判明した。
- 10) 活性酸素を生成する代表的なPAHQで、かつ環境中濃度の高いPQに着目し、そのヒト尿中代謝物(PQHG)を世界で初めて同定・定量し、PQHGは、PQ及びPAHQの曝露量を評価するバイオマーカー候補として期待できる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

厚生労働省が中央労働災害防止協会に委託している事業(化学物質に関する安全衛生対策事業)の中に「ナノマテリアル測定手法等検討分科会」があり、個人曝露測定法の検討の一環としてナノマテリアル製造現場(平成25、26年度)及び粉体塗装工場(平成27年度)においてPNSを使用した個人曝露測定を実施した(金沢大学理工研究域環境デザイン学系 古内 正美 教授により実施、平成26年度業績評価報告書に記載)。

<行政が活用することが見込まれる成果>

ナノ粒子を捕集できる携帯型個人サンプラーを初めて開発したことは、これまで比較的大型の装置を用いて定点観測しかできなかったナノ粒子の捕集が場所を選ばずに、一般的な生活環境である交差点近傍や家庭内、ナノ粒子を取り扱う工場内等の様々な微小環境においてナノ粒子捕集を行えることを意味する。また、個人曝露評価用のサンプラーとして使用できるため、今後疫学的な研究への利用が期待できる。ナノ粒子の曝露量評価は、リスク評価を行う上で最も重要であり、本研究で開発したナノ粒子サンプラーの活用により様々な環境下でのナノ粒子曝露の実態が今後明らかになると考えられる。本研究により、発生源直近の微小環境において、ナノ粒子(PM_{0.1})を介して有機汚染物質への曝露が起こり得ることが明らかとなっており、そのことはPM_{2.5}に含まれるナノ粒子について健康影響等の議論の対象にする必要があることを示唆している。

6. 国際共同研究等の状況

(1) 国際共同研究計画名：中国の道路沿道におけるナノ粒子曝露調査
協力案件：

中国にてタクシー運転手や交差点でのナノ粒子曝露量を把握するための環境調査を実施する。
カウンターパート：

符 文華・主任医師、齊 宏業・主任医師（中国瀋陽市疾病預防控制中心・中国）

趙 利霞・准教授（中国科学院生態環境研究中心・中国）

連携状況及び国際的な位置づけ：

中国瀋陽市疾病預防控制中心及び中国科学院生態環境研究中心との共同研究により、瀋陽と北京における大気汚染調査を継続的に実施できる体制を10年以上維持している。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) A. TORIBA, C. HOMMA, M. KITA, W. UOZAKI, Y. BOONGLA, W. ORAKIJ, N. TANG, T. KAMEDA and K. HAYAKAWA: J. Chromatogr. A, in press (2016), Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbon quinones by gas chromatography- tandem mass spectrometry, following a one-pot reductive trimethylsilyl derivatization.
- 2) 柿本健作、東條俊樹、先山孝則、永吉晴奈、小西良昌、梶村計志、中野 武、畑 光彦、古内正美、唐 寧、早川和一、鳥羽 陽：環境化学, 26(2), 89-93 (2016), 塩素系難燃剤デクロラン類の大気粉塵粒形分布の解明
- 3) 鳥羽陽、本間千春、宇於崎和香、T.CHUESAARD、唐寧、早川和一：分析化学, 63(1), 23-29 (2014), 蛍光検出HPLCを用いるタバコ煙粒子中多環芳香族炭化水素の定量
- 4) M. ASAHI, M. KAWAI, T. TOYAMA, Y. KUMAGAI, T. CHUESAARD, N. TANG, T. KAMEDA, K. HAYAKAWA and A. TORIBA: Chem. Res. Toxicol., 27, 76-85 (2014), Identification and Quantification of in Vivo Metabolites of 9,10-Phenanthrenequinone in Human Urine Associated with Producing Reactive Oxygen Species.
- 5) T. CHUESAARD, T. CHETIYANUKORNKUL, T. KAMEDA, K. HAYAKAWA, A. TORIBA: Aerosol Air Qual. Res., 14, 4, 1247-1257 (2014), Influence of Biomass Burning on the Levels of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Nitro Derivatives in Chiang Mai, Thailand.
- 6) T. THONGYEN, M. HATA, A. TORIBA, T. IKEDA, H. KOYAMA, Y. OTANI, M. FURUUCHI: Aerosol Air Qual. Res., 15, 1, 180-187 (2015), Development of PM_{0.1} Personal Sampler for Evaluation of Personal Exposure to Aerosol Nanoparticles.
- 7) K. KAKIMOTO, H. NAGAYOSHI, K. AKUTSU, Y. KONISHI, K. KAJIMURA, K. HAYAKAWA, A. TORIBA: Environ. Sci. Pollut. Res., 22 (19), 14600-14605 (2015), Dechlorane Plus and Decabromodiphenyl Ether in Atmospheric Particles of Northeast Asian cities.
- 8) K. KAKIMOTO, H. NAGAYOSHI, N. INAZUMI, A. TANI, Y. KONISHI, K. KAJIMURA, T. OHURA, T. NAKANO, N. TANG, K. HAYAKAWA, A. TORIBA: Chem. Res. Toxicol., 28 (9), 1728-1736 (2015), Identification and Characterization of Oxidative Metabolites of 1-Chloropyrene.

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 熊谷嘉人、姫野誠一郎、渡辺知保 編：毒性の科学、東京大学出版会、140-143 (2014)
「4.8.大気中の粒子状物質（執筆担当：鳥羽陽）」

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 笠原千栄子、鳥羽陽、唐寧、早川和一：日本分析化学会第62年会（2013）
「GC-MSによる大気中水酸化多環芳香族炭化水素類の分析法開発」
- 2) 菅安幸次、鳥羽陽、長谷井友尋、渡辺徹志、秋山雅行、嵐谷奎一、池盛文数、稲葉洋平、片岡洋行、岸川直哉、世良暢之、出口雄也、戸野倉賢一、船坂邦弘、洞崎和徳、山口孝子、唐寧、早川和一：日本薬学会北陸支部第125回例会（2013）
「全国14 地点で捕集した大気粉塵中多環芳香族炭化水素類の解析」
- 3) T. THONGYEN, M. HATA, A. TORIBA, L. BAO, T. IKEDA, H. KOYAMA, Y. OTANI, M. FURUUCHI: 8th Asian Aerosol Conference, Sydney, Australia, 2013
“PM_{0.1} Personal Sampler for Evaluation of Personal Exposure to Aerosol Nanoparticles.”
- 4) T. THONGYEN, M. HATA, A. TORIBA, L. BAO, T. IKEDA, H. KOYAMA, Y. OTANI, M. FURUUCHI: 8th Asian Aerosol Conference, Sydney, Australia, 2013
“Development of a High Volume Air Sampler for Ambient Nanoparticles.”
- 5) 鳥羽陽：金沢大学サテライト・プラザミニ講演（2014）
「東アジアにおける大気汚染モニタリング」
- 6) 宇於崎和香、鳥羽陽、北将大、本間千春、唐寧、早川和一：日本薬学会第134年会（2014）
「たばこ煙中多環芳香族炭化水素キノン類の喫煙法の違いによる濃度比較」
- 7) ソンゲン・タニアパット、鳥羽陽、畑光彦、池田卓司、小山博巳、鮑林発、大谷吉生、古内正美：日本エアロゾル学会第30回エアロゾル科学・技術研究討論会（2013）
「ナノ粒子個人曝露評価用サンプラーの開発」
- 8) T. ZHANG, T. THONGYEN, A. TORIBA, M. HATA, L. BAO, Y. OTANI, M. FURUUCHI, T. IKEDA, H. KOYAMA: International Conference of PM_{2.5} & Energy Security 2014, Kyoto, Japan, 2014
“Development of a High Volume Air Sampler for Nanoparticle Classification.”
- 9) T. THONGYEN, M. HATA, A. TORIBA, L. BAO, Y. OTANI, M. FURUUCHI, T. IKEDA, H. KOYAMA: International Conference of PM_{2.5} & Energy Security 2014, Kyoto, Japan, 2014
“PM_{0.1} Personal Sampler for Evaluation of Nanoparticle Exposure.”
- 10) 鳥羽陽：第23回環境化学討論会 自由集会3（2014）
「ナノ粒子個人サンプラーを用いて捕集した環境ナノ粒子中多環芳香族炭化水素類の分析」
- 11) T. THONGYEN, M. HATA, A. TORIBA, L. BAO, T. IKEDA, H. KOYAMA, Y. OTANI, M. FURUUCHI : 7th World Congress on Particle Technology (WCPT7), Beijing, China, 2014
“Development and Application of a Personal Sampler for Evaluation of Personal Exposure to PM_{0.1}.”
- 12) T. THONGYEN, M. HATA, Y. OTANI, M. FURUUCHI, T. IKEDA, H. KOYAMA : 5th International Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications (ICNFA 2014), Prague, Czech Republic, 2014

- “Online Marketing of Concentrations of Aerosol Nanoparticles and Associated Black Carbon Using CPC and Black Carbon Monitor with PM_{0.1} Inertial Filter.”
- 13) M. FURUUCHI, T. THONGYEN, M. HATA, L. BAO, A. TORIBA, T. IKEDA, H. KOYAMA, and Y. OTANI : Aerosol Technology 2014, Karlsruhe, Germany, 2014
 “PM_{0.1} Personal Sampler for Evaluation of Personal Exposure to Aerosol Nanoparticles.”
- 14) 鳥羽陽、加賀野井祐一、唐寧、符文華、齊宏業、畑光彦、古内正美：第55回大気環境学会年会（2014）
 「中国・瀋陽市のタクシー車内で捕集した環境ナノ粒子中の多環芳香族炭化水素類の測定」
- 15) 比嘉志歩、加賀野井祐一、唐寧、符文華、齊宏業、畑光彦、古内正美、早川和一、鳥羽陽：日本薬学会北陸支部第126回例会（2014）
 「中国瀋陽市のタクシー車内における携帯型ナノ粒子サンプラーを用いた大気中のナノ粒子捕集と多環芳香族炭化水素類の分析」
- 16) 宇於崎和香、鳥羽陽、本間千春、唐寧、早川和一：日本薬学会北陸支部第126回例会（2014）
 「たばこ煙中多環芳香族炭化水素キノン類の測定」
- 17) A. TORIBA, Y. KAGANOI, N. TANG, W. FU, H. QI, M. HATA, M. FURUUCHI, K. HAYAKAWA : International Conference of Asian Environmental Chemistry, Bangkok, Thailand, 2014
 “Exposure Assessment of Taxi Drivers to Environmental Nanoparticles in Shenyang, China.”
- 18) 加賀野井祐一、比嘉志歩、唐寧、符文華、齊宏業、畑光彦、古内正美、早川和一、鳥羽陽：日本薬学会第135年会（2015）
 「中国瀋陽市において走行するタクシー車両内で捕集した大気中ナノ粒子に含まれる多環芳香族炭化水素類の分析」
- 19) 本間千春、宇於崎和香、北将大、唐寧、早川和一、鳥羽陽：日本薬学会第135年会（2015）
 「GC-MS/MS による大気粉塵中多環芳香族炭化水素キノン類の定量と大気内挙動評価」
- 20) T. THONGYEN, M. HATA, T. IKEDA, H. KOYAMA, Y. OTANI, M. FURUUCHI, 9th Asian Aerosol Conference, Ishikawa, Japan, 2015
 “Online Monitoring of Black Carbon in PM_{0.1} using MAAP with PM_{0.1} Inertial Filter Unit.”
- 21) A. TORIBA, S. HIGA, Y. KAGANOI, N. TANG, W. FU, H. QI, M. HATA, M. FURUUCHI, K. HAYAKAWA : 9th Asian Aerosol Conference, Ishikawa, Japan, 2015
 “Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Nanoparticles Collected inside Taxis in Shenyang, China.”
- 22) 永吉晴奈、柿本健作、稲角直也、谷篤史、小西良昌、梶村計志、大浦健、中野武、早川和一、鳥羽陽：第24回環境化学討論会（2015）
 「ヒトチトクロームP450によるクロロピレンのin vitro代謝解析」
- 23) 柿本健作、永吉晴奈、小西良昌、梶村計志、大浦健、畑光彦、古内正美、唐寧、早川和一、鳥羽陽：第24回環境化学討論会（2015）
 「塩素化多環芳香族炭化水素類のナノ粒子中における粒径分布の解明」
- 24) 山本祐介、畑光彦、張瞳、鳥羽陽、ソンゲンタニアパット、池田卓司、小山博巳、井上隆弘、大谷吉生、古内正美：第56回大気環境学会年会（2015）

「慣性フィルタとインパクタを組み合わせたナノ粒子分級性能向上の検討」

- 25) 加賀野井祐一、柿本健作、畑光彦、古内正美、早川和一、鳥羽陽：第56回大気環境学会年会 (2015)

「都市部の大規模交差点において捕集した大気中ナノ粒子に含まれる多環芳香族炭化水素類の解析」

- 26) 鳥羽陽、加賀野井祐一、長岡祐樹、比嘉志歩、柿本健作、唐寧、符文華、齊宏業、畑光彦、古内正美、早川和一：フォーラム2015 衛生薬学・環境トキシコロジー (2015)

「生活環境において捕集したPM_{2.5}に含まれる多環芳香族炭化水素類の粒径分布解析」

- 27) 本間千春、宇於崎和香、北将大、唐寧、早川和一、鳥羽陽：日本薬学会第136年会 (2016)

「GC-MS/MS による大気粉塵中多環芳香族炭化水素キノン類の発生源評価」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 北國新聞 (2013年7月19日、地方版、35頁、「ナノ粒子採集人体影響調査」)

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) Y. OTANI, K. ERYU, M. FURUUCHI, N. TAJIMA, P. TEKASAKUL: Aerosol Air Qual. Res. 7, 343-352 (2007), Inertial classification of nanoparticles with fibrous filters.
- 2) A. ALBINET, E. LEOZ-GARZIANDIA, H. BUDZINSKI, E. VILLENAVE, J.-L. JAFFREZO: Atmos. Environ. 42, 43-54 (2008), Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning.
- 3) M. FURUUCHI, T. CHOOSONG, M. HATA, Y. OTANI, P. TEKASAKUL, M. TAKIZAWA, M. NAGURA: Aerosol Air Qual., Res., 10, 30-37, (2010), Development of a personal sampler for evaluating exposure to ultrafine particles.
- 4) N. TANG, T. HATTORI, R. TAGA, K. IGARASHI, X. YANG, K. TAMURA, H. KAKIMOTO, V.F. MISHUKOV, A. TORIBA, R. KIZU, K. HAYAKAWA: Atmos. Environ., 39, 5817-5826, (2015), Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan sea countries.
- 5) J.L. BOLTON, M.A. TRUSH, T.M. PENNING, G. DRYHURST, T.J. MONKS: Chem. Res. Toxicol., 13, 135-160, (2000), Role of quinones in toxicology.

- 6) A. EIGUREN-FERNANDEZ, A.H. MIGUEL, R. LU, K. PURVIS, B. GRANT, P. MAYO, E.D. STEFANO, A.K. CHO, J. FROINES: *Atmos. Environ.*, 42, 2312–2319, (2008), Atmospheric formation of 9,10-phenanthraquinone in the Los Angeles air basin.
- 7) A. EIGUREN-FERNANDEZ, A.H. MIGUEL, E.D. STEFANO, D.A. SCHMITZ, A.K. CHO, S. THURAIRATNAM, E. AVOL, J.R. FROINES: *Aerosol Sci. Technol.*, 42, 854–861, (2008), Atmospheric distribution of gas- and particle-phase quinones in southern California.
- 8) D.B. KITTELSON: *J. Aerosol Sci.*, 29, 575-588, (1998), Engine and nanoparticles: A review.
- 9) M.F. SIMCIK, S.J. EISENREICH, P.J. LIOY: *Atmos. Environ.*, 33, 5071-5079, (1999), Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan.
- 10) G. OBERDORSTER, E. OBERDORSTER, J. OBERDORSTER: *Environ Health Perspect.*, 113, 823-839, (2005), Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles.
- 11) Y. KAWANAKA, E. MATSUMOTO, W. NING, Y. SUN-JA, K. SAKAMOTO: *Atmos. Environ.*, 42, 7423–7428, (2008), Contribution of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons to the mutagenicity of ultrafine particles in the roadside atmosphere.

Study on Human Exposure to Organic Pollutants through Environmental Nanoparticles

Principal Investigator: Akira TORIBA

Institution: Institute of Medical, Pharmaceutical and Health Sciences,
Kanazawa University
Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, JAPAN
Tel: +81-76-234-4457 / Fax: +81-76-234-4456
E-mail: toirba@p.kanazawa-u.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Environmental nanoparticle, PM_{0.1}, Portable personal sampler, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Biomarker

Airborne particulate matter (PM) released from combustion sources is an important pollutant in urban atmospheres. PM has been suspected to be a causative factor in respiratory diseases. The sources and health effects of PM have been evaluated by the size of PM such as PM_{2.5}. Although environmental nanoparticles with diameters of less than 0.1 μm (PM_{0.1}) occupy only a small proportion of PM per weight in the air, the nanoparticles can bring substantially greater health effects than larger particles because they can deposit in the lung alveoli, enter the blood circulation and may increase toxicities of hazardous chemicals on the particle surface. However, the environmental behaviors and human exposure of environmental nanoparticles are still unclear. In this study, we developed a portable nanoparticle sampler using inertial filter technology which can separate PM_{2.5} into 4 particle size fractions and evaluated the usefulness of the sampler in the actual environment. Using the developed sampler, atmospheric concentrations, compositions of organic pollutants and the contribution to PM_{2.5} regarding PM_{0.1} were evaluated in several life environments (microenvironments). The developed sampler achieved high applicability to real environments by removing coarse particles by the pre-cut impactor and a cutoff size of 100 nm with a small pressure drop of ~5 kPa. The PM_{0.1} personal sampler is compact and lightweight (under 1 kg including a portable battery pump), which is important for the practical application to personal monitoring. A performance evaluation in real environments showed good correlation with the data from a conventional personal PM_{2.5} sampler. Then, we carried out investigations under present environments having characteristics of various combustion sources such as taxies, large-scale crossing, ships, cooking places and restaurants. The organic pollutants from engine exhaust were extremely distributed in nanoparticles at the places located near combustion sources and higher exposure to the pollutants through nanoparticles was

expected. It has been expected that nanoparticles aggregated as soon as they departed from their source and the possibility of human exposure to nanoparticles was low. However, exposure to organic pollutants through nanoparticles near the sources was demonstrated for the first time. To analyze the chemicals in the trace samples, we developed sensitive methods for measuring organic pollutants. A metabolite of an organic compound causing oxidative stress as a candidate of biomarker for exposure evaluation was successfully identified and quantified in human urine. The developed sampler should assume a crucial role in the evaluation of exposure to nanoparticles in various microenvironments.