

課題名 B-0904 アジアにおける多環芳香族炭化水素類(PAHs)の発生源特定とその広域輸送

課題代表者名 高田秀重 (国立大学法人東京農工大学農学研究院物質循環環境科学専攻教授)

研究実施期間 平成21～23年度

累計予算額 132,113千円(うち23年度 39,488千円)
予算額は、間接経費を含む。

研究体制

- (1) バイオマス燃焼PAHsと化石燃料燃焼PAHsの識別(独立行政法人国立環境研究所)
- (2) アジア主要都市の大気水圏中PAHsの分布把握と起源特定(東京農工大学)
- (3) アジア地域のエアロゾルの起源解析(慶應義塾大学)
- (4) リモートサイトPAHsの起源解析および越境輸送の評価(東京薬科大学)
- (5) アジアの大気・水環境中のPAHsのリスク評価(東京大学)

研究協力機関

ハノイ科学大学、精華大学、インド環境科学環境毒性学研究所、ジャダプ大学

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

多環芳香族炭化水素類(PAHs)は未規制の有害化学物質である。規制が行われない背景には、大気・水圏の汚染実態解明の不足と起源の多様性がある。PAHsは化石燃料やバイオマスなど有機物の燃焼に伴い生成する。また、PAHsは原油および石油製品中にも含まれる。大気・水圏へは燃焼起源・石油起源の多種の発生源からPAHsが供給されている。発生源が多様であることがPAHsの環境負荷低減策の提案を困難にしている。本研究では、アジア地域において徹底した調査を行い、アジア地域のPAHs汚染の実態を詳細に明らかにし、最新の化学的手法を総動員し、起源特定を行う。これらの知見はアジア地域の有害化学物質PAHsの負荷削減のための行政的対応への科学的根拠となる。また、燃焼起源のPAHsは大気へ放出されることから、大気を通じた長距離・越境輸送が観測されている。しかし、PAHsは多様なローカルな発生源も広く存在することから、越境輸送とローカルな発生源の寄与の定量的な識別は極めて不十分である。本研究では越境輸送起源のPAHsとローカルな発生源からのPAHsの区別をすることにより、PAHsの負荷削減に向けたアジア諸国の国際協調への客観的なバックグラウンドを与えることを目指した。

2. 研究開発目的

3年間での研究目的は、①アジア地域のPAHs汚染実態を明らかにすること、②それらの地域の大気・水圏中のPAHsの起源を定量的に明らかにすること、③越境輸送起源のPAHsとローカルな発生源からのPAHsを区別すること、を主要な目的としている。

3. 研究開発の方法

(1) バイオマス燃焼PAHsと化石燃料燃焼PAHsの識別

複雑なマトリックスの中に微量成分として存在するPAH各成分を精製・単離する技術を開発し、環境試料中のPAHsの放射性炭素の存在量(化合物レベル放射性炭素同位体測定(CCSRA))を指標とした発生源特定のための解析法を開発を行った。開発した手法をインドコルカタ運河堆積物へ適用し、PAH化合物レベル放射性炭

素同位体測定 (CCSRA) を行い、PAHの起源 (バイオマス燃焼・化石燃料燃焼) 解析を行った。

(2) アジア主要都市の大気水圏中PAHsの分布把握と起源特定

アジア主要都市 (東京、ハノイ、北京、コルカタ、クアラルンプール、ジャカルタ) で年間を通して採取したエアロゾル試料および熱帯アジア8カ国と東京の堆積物180試料中のPAHs36成分の分析を行い、アジア主要都市の大気水圏中PAHsの分布を詳細に把握した。起源物質として、石炭燃焼生成物、木材燃焼生成物、路上粉塵、アスファルト、自動車 (ガソリンエンジン車、ディーゼルエンジン車) 排気粒子、モーターバイク (2ストロークエンジン、4ストロークエンジン) 排気粒子、Rickshaw (三輪タクシー) 排気粒子、市販エンジンオイル、使用済みエンジンオイル、タイヤ摩耗粒子についてもPAHsの詳細な分析を行い、PAHsプロファイルの統計解析とマーカーの分析を組み合わせ、PAHsの起源推定を行った。

(3) アジア地域のエアロゾルの起源解析

北京、ハノイ、コルカタ、東京の各地点において石英繊維フィルター上に採取されたエアロゾル試料から、超純水により水溶性イオン成分を抽出し、抽出液中のイオン成分 (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) をイオンクロマトグラフィーにより分析した。また、三次元偏光光学系エネルギー分散型蛍光X線分析装置 (リガク社製 EDXL300) を用いて、FP (ファンダメンタルパラメーター) 法によりエアロゾル中元素の分析を行った。

(4) リモートサイトPAHsの起源解析および越境輸送の評価

都市域及びリモート地域 (コルカタ (インド) 市街地及び周辺地域、東京都心及び郊外、沖縄県辺戸岬) の大気試料中のPAHsの分析を行い、PAHsの汚染に及ぼす越境汚染の影響を評価した。また、リモート地域でのサンプリングに用いるパッシブエアサンプラー (PAS_{Air}) とパッシブバルクサンプラー ($PAS_{fallout}$) を同地点で同時に設置し、PAHsの分析結果を比較し、PAHs捕集特性・信頼性を評価した。

(5) アジアの大気・水環境中のPAHsのリスク評価

他のサブテーマで得られたPAHsの実測値から、ヒト健康リスクと水生生物への影響を評価した。人への影響としては、大気の吸引による発ガンリスクを想定し、文献値として得られる異なる2つのユニットリスクを用いて発ガンリスクを計算した。水生生物への影響としては奇形リスクを想定し、さらにそれ以外の影響も含めて過去の知見を精査し、検討した。過去の知見が不十分であることから、特にPAHsの生体移行性に着目し、イソゴカイを用いて汚染底質の室内曝露実験を行った。

4. 結果及び考察 ※4.のうち、結果についてはサブテーマごとに記載すること。

(1) バイオマス燃焼PAHsと化石燃料燃焼PAHsの識別

堆積物中のPAHsのCCSRAを行うための精製法を確立した。コルカタ運河堆積物 (KKNC、KKSC) から精製した $\Sigma 178$ 、 $\Sigma 202$ 、 $\Sigma HMW-PAH$ の放射性炭素同位体比 ($pMC \pm \sigma$) は、それぞれ 10.6 ± 0.1 、 5.9 ± 0.4 、 7.6 ± 0.5 (KKNC)、 8.4 ± 0.5 、 8.3 ± 0.4 、 8.5 ± 0.3 (KKSC) であり、 $\Sigma 178$ 、 $\Sigma 202$ 、 $\Sigma HMW-PAH$ へのバイオマス燃焼の寄与率はそれぞれ 9.8、5.5、7.0% (KKNC)、7.8、7.7、7.9% (KKSC) と計算された。化石燃料燃焼に由来する残りの 90~94% のPAHsを、石炭燃焼 (レンガ製造) とディーゼル排ガスの2種類の混合によるものと仮定し、MPy/Py比を用いて計算すると、石炭燃焼 (レンガ製造) とディーゼル排ガスの寄与率はそれぞれ 60~65%、29~33% と試算された。以上の解析の結果、メチル化PAHs/PAHs比およびC30-hopane/ $\Sigma PAHs$ 比を用いた分子組成解析とCCSRAを組み合わせることによって、コルカタ運河の堆積物で観測された高濃度PAHsの汚染源は主に石炭燃焼生成物であることが明らかとなった。

(2) アジア主要都市の大気水圏中PAHsの分布把握と起源特定

各都市の大気中平均PAHs濃度 (36種のPAHsの合計) は北京 ($229 ng/m^3$) > コルカタ ($91.8 ng/m^3$) ≫ ジャカルタ ($11.3 ng/m^3$) ≒ ハノイ ($11.6 ng/m^3$) ≒ 東京 (年平均: $5.3 ng/m^3$) ≒ クアラルンプール ($3.95 ng/m^3$) の順となり、北京、コルカタはアジアのその他の大都市よりも1桁~2桁PAHs濃度が高かった。いずれの都市においてもPAHs濃度は夏季 (6月~9月) に低濃度で冬季 (12月~2月) に高濃度であった。PAHs濃度が高くなる冬季の北京については暖房用石炭燃焼の寄与が大きいことを明らかにした。森林火災に伴う煙霧 (Haze) は大気中PAHs濃度を上昇させるが、激しい煙霧時でもPAHs濃度は北京やコルカタの冬季のPAHs濃度よりも一桁低く、人為活動起源PAHsの寄与の大きさが確認された。熱帯アジア8カ国と東京の水域堆積物180試料中のPAHs濃度を明らかにし、起源推定を行った。濃度はインドの各都市とインドネシアのジャカルタで $1000 ng/g$ を超え、先進工業化国の水域と比べて高度に汚染されており、それ以外の熱帯アジア各国は低~中程度の濃度レベルを示した。インドと

東京の堆積物は燃焼起源の特徴が強く、インドの堆積物については主に石炭燃焼起源であることが示唆された。それ以外の熱帯アジアの都市域では広く石油起源PAHsの負荷があることが明らかにされた。石油起源PAHsの発生源としては、普遍的にタイヤ摩耗物由来のPAHsの寄与があることが明らかになった。さらに、マレーシア、カンボジアでは廃エンジンオイルの寄与が大きく、インドネシアでは2ストロークエンジンのモーターバイクの寄与が大きいことが示された。

(3) アジア地域のエアロゾルの起源解析

主に土壌・地殻由来と考えられる元素(Ca, Ti, Mn, Fe)は北京、ハノイ、東京において、冬季(乾季)/夏季(雨季)の濃度比が2以下であり、これは季節間の気温の違いによる大気混合層高さの違いや、降雨による粒子の除去で説明できた。コルカタでは、これらの元素の乾季/雨季の濃度比が4.0-5.2となり、この季節変動は気象条件だけでは説明できず、何らかの人間活動に起因している可能性が示唆され、コルカタで冬季にPAHsの放出が増えると示唆されたことと、整合性があった。北京では、人為起源のCuの影響が大きいこと、ハノイにおいては年間を通じてタイヤ摩耗粉塵等の人為的なZnの発生源があることが、考えられた。コルカタにおいてはPb濃度が極めて高く、人為起源粒子に汚染された土壌の巻き上がりが現在のコルカタにおける大気中Pbの主要な発生源ではないかと考えられた。東京では冬季と比較して夏季にVが約4倍増加しており、他の都市と異なって極めて特徴的であった。東京におけるVの起源としては重油燃焼が挙げられ、首都圏における夏季の電力需要の増加に伴う火力発電所での重油消費量の増加が原因の一つである可能性がある。

(4) リモートサイトPAHsの起源解析および越境輸送の評価

沖縄辺戸岬のPAH濃度は同時に観測された福岡、福江よりも低く、長距離輸送されていることが示唆された。季節別にみるとPAHs濃度は秋に春より約1.5倍高くなった。後方流跡線解析により気塊の発生源を推定すると、秋は主に北京を中心とした中国北部から、春は韓国・日本と中国北部から約半数ずつ輸送されていた。同様の長距離輸送はインドコルカタ周辺でも観測され、PAHsの降下フラックスおよびPAHs組成変動の比較と流跡線解析から、市街地の外では外来性の汚染大気の影響が重要であることが示された。また、東京では、PAS_{Air}を用いた観測から、長距離輸送の影響が春先等に首都圏全体に及んでいること、夏季において広範囲にバイオマス燃焼の影響が強まること、石油燃料の揮発の影響が強まること等が組成解析から明らかになった。

(5) アジアの大気・水環境中のPAHsのリスク評価

大気の吸引による発ガンリスクは、東京では $6.4 \times 10^{-7} \sim 5.1 \times 10^{-5}$ 、コルカタ $1.3 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ 、北京 $2.3 \times 10^{-5} \sim 1.8 \times 10^{-3}$ 、ハノイ $1.2 \times 10^{-6} \sim 9.5 \times 10^{-5}$ となった。年間平均値において、北京やコルカタでは低い方のユニットリスクを仮定しても、リスクレベルが 10^{-5} を超えていた。水生生物への奇形リスクは、底層水での魚類奇形を引き起こす可能性のあるレベルを超える汚染地域が熱帯アジアおよび東京に広く存在していることが本研究課題の結果から示唆された。インド以外の熱帯アジアの都市水域の石油起源PAHsが生物へ移行しやすいことが、室内曝露実験の結果から示唆された。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

アジア各都市の大気・水圏のPAHs汚染レベルを詳細に明らかにした。同一測定法および同一採取法で広域にPAHs汚染レベルを明らかにした点で科学的意義がある。大気中PAHsのリスクは北京とコルカタではリスクレベルが年間平均でも 10^{-5} を超えていることを明らかにした。水棲生物への奇形リスクでは、底生魚類に奇形を引き起こす可能性のある汚染水域がアジア地域に広く存在していることが明らかになった。化合物レベルの放射性炭素測定、PAHs組成の詳細な解析、ホバンなどのマーカーの同時測定によるPAHsの起源特定手法を開発できた。その手法を用いてPAHsの起源を明らかにできた。PAHsの発生強度の強い地域(北京、コルカタ)からのPAHsの長距離輸送の程度を明らかにすることができた。

(2) 環境政策への貢献

大気および水圏でヒトや底生魚類への影響が懸念されるレベルであると示唆された地域においては、その起源を特定できたので、各国の共同研究者を通して、環境負荷の削減のための、施策に本研究結果が反映される見通しである。

6. 研究成果の主な発表状況(別添.作成要領参照)

(1) 主な誌上発表

＜査読付き論文＞

- 1) Okuda, T., Matsuura, S., Yamaguchi, D., Umemura, T., Hanada, E., Orihara, H., Tanaka, S., He, K., Ma, Y., Cheng, Y., Liang, L. *Atmospheric Environment*, 45, 16, 2789–2794 (2011)
“The impact of the pollution control measures for the 2008 Beijing Olympic Games on the chemical composition of aerosols”
- 2) 吉野彩子、中山寛康、小川佳美、佐藤圭、高見昭憲、畠山史郎：エアロゾル研究, 26 (4), 307–314 (2011).
「2010年沖縄県辺戸岬における東アジアに由来する多環芳香族炭化水素類の長距離輸送」
- 3) 小川佳美、兼保直樹、佐藤圭、高見昭憲、林政彦、原圭一郎、畠山史郎：大気環境学会誌, 47(1), 18–25 (2012).
「長距離輸送された多環芳香族炭化水素とn-アルカン—2009年春季および秋季の沖縄辺戸岬、福江島、福岡での測定から—」
- 4) M. Murakami, M. Abe, Y. Kakumoto, H. Kawano, H. Fukasawa, M. Saha, H. Takada : *Atmospheric Environment*, 46, 9–17 (2012)
“Evaluation of ginkgo as a biomonitor of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons”
- 5) Rinawati, T. Koike, H. Koike, R. Kurumisawa, M. Ito, S. Sakurai, A. Togo, M. Saha, Z. Arifin, H. Takada : *J. Hazardous Materials*, 217– 218, 208– 216 (2012)
“Distribution, source identification, and historical trends of organic micropollutants in coastal sediment in Jakarta Bay, Indonesia”

＜査読付論文に準ずる成果発表＞（「持続可能な社会・政策研究分野」の課題のみ記載可）

「特に記載すべき事項はない」

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) M. Saha, H. Takada, B. Bhattacharya, 18th symposium on Environmental Chemistry, Tsukuba, Japan, June 10, 2009.
“Distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tropical Asian countries”
- 2) K. Shimada, S. Hatakeyama, A. Takami, S. Kato, Y. Kajii, 4th Japan–China–Korea Joint Conference on Meteorology, Tsukuba, Japan, Nov. 8, 2009.
“Variation of Carbonaceous Aerosols in Polluted Air Mass Transported from East Asia”
- 3) S. Hatakeyama, The 1st International Symposium on Science and Impact of Atmospheric Brown Clouds (ABCs), (Incheon) (2009/11/23)
“Impacts of aerosols in East Asia on plants and human health – an introduction to a new project in Japan”
- 4) M. Saha, H. Takada, B. Bhattacharya, 2nd International conference on “Ecotoxicology & Environmental Sciences”, Jadavpur University, Kolkata, India, December 15, 2009.
“Distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Kolkata , India”
- 5) K. Shimada, A. Takami, S. Kato, Y. Kondo, and S. Hatakeyama, The International Workshop “Frontiers of Black Carbon Studies” (Tokyo) (2010/1/25)
“Difference in Carbonaceous Aerosols Simultaneously Measured at Beijing and Cape Hedo, Okinawa”
- 6) Rinawati, T. Koike, H. Koike, R. Kurumisawa, M. Ito, H. Takada, Conference on Natural Resources and Environmental Perspective to Solve Climate Change, Riau, Indonesia, 2010/5/15.
“Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Polychlorinated Biphenyls (PCBs), and Linear Alkybenzenes (LABs) in Coastal Sediment of Jakarta Bay, INDONESIA.”
- 7) Y. Ogawa, K. Sato, N. Kaneyasu, A. Takami, S. Hatakeyama: 8th International Aerosol Conference (Helsinki)(2010)
“PAHs and n-alkanes in the aerosol transported around the East China Sea”

7. 研究者略歴

課題代表者：高田秀重

1959年生まれ、東京都立大学理学部卒業、理学博士、現在東京農工大学大学院農学研究院教授、

主要参画研究者

(1):高田秀重 (同上)

(2)

1) 畠山史郎

1951生まれ、東京大学理学部卒業、理学博士、国立環境研究所アジア広域大気研究室長を経て、現在東京農工大学大学院農学研究院教授

2) 内田昌男

1967年生まれ、弘前大学卒業、博士(農学)、米国ウッズホール海洋研究所博士研究員を経て、現在(独)国立環境研究所の化学環境研究領域主任研究員。

3) 熊田英峰

1971年生まれ、東京農工大学農学部卒業、農学博士、現在東京薬科大学生命科学部助教

4) 奥田知明

1974年生まれ、東京都立大学理学部卒業、理学博士、現在慶應大学理工学部講師

5) 中島典之

1970年生まれ、東京大学工学部卒、博士(工学)、現在東京大学環境安全研究センター准教授

B-0904 アジアにおける多環芳香族炭化水素類（PAHs）の発生源特定とその広域輸送**(1) バイオマス燃焼PAHsと化石燃料燃焼PAHsの識別**

(独) 国立環境研究所

環境計測研究センター

同位体・無機計測研究室

内田昌男

平成21年度～23年度累計予算額：29,554千円

(うち、平成23年度予算額：10,224千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨] 多環芳香族炭化水素（PAHs）は、化石燃料やバイオマスなど有機物の燃焼に伴い生成し、また原油および石油製品中にも含まれ、多様な発生源を持つ汚染物質である。PAHsは発がん性、催奇形性、内分泌攪乱作用を有する有害化学物質である。しかし、汚染実態に関する情報の不足と発生源が特定されないため、PAHsに対する規制は行われていない。本研究では、PAHs汚染の実態を詳細に明らかにするため、大気および水域堆積物中のPAHsについて放射性炭素の存在量（化合物レベル放射性炭素同位体測定（CCSRA））を指標とした発生源特定のための解析法の開発を行った。開発した手法をインドコルカタ運河堆積物へ適用し、PAH化合物レベル放射性炭素同位体測定（CCSRA）を行い、PAHの起源（バイオマス燃焼・化石燃料燃焼）解析を行った。コルカタ運河堆積物から精製した $\Sigma 178$ 、 $\Sigma 202$ 、 $\Sigma \text{HMW-PAH}$ の放射性炭素同位体比（ $p\text{MC} \pm \square$ ）は、それぞれ 10.6 ± 0.1 、 5.9 ± 0.4 、 7.6 ± 0.5 （KKNC）、 8.4 ± 0.5 、 8.3 ± 0.4 、 8.5 ± 0.3 （KKSC）であり、大部分が化石燃料の燃焼由来であることが明らかとなった。大気中 CO_2 と化石炭素をエンドメンバーとした同位体マスバランス計算から、 $\Sigma 178$ 、 $\Sigma 202$ 、 $\Sigma \text{HMW-PAH}$ へのバイオマス燃焼の寄与率はそれぞれ9.8、5.5、7.0%（KKNC）、7.8、7.7、7.9%（KKSC）と試算された。化石燃料燃焼に由来する残りの90～94%のPAHsを、石炭燃焼（レンガ製造）とディーゼル排ガスの2種類の混合によるものと仮定し、MPy/Py比を用いて計算すると、石炭燃焼（レンガ製造）とディーゼル排ガスの寄与率はそれぞれ60～65%、29～33%と試算された。以上の解析の結果、メチル化PAHs/PAHs比およびC30-hopane/ ΣPAHs 比を用いた分子組成解析とCCSRAを組み合わせることによってコルカタ運河の堆積物で観測された高濃度PAHsの汚染源は主に石炭燃焼生成物であることが明らかとなった。化合物のコンポジットによるCCSRAを行う場合でも詳細な分子組成解析を併用することがPAHsの起源識別に有効であることが分かった。

[キーワード] PAHs、放射性炭素、化合物クラスレベル放射性炭素分析（CCSRA）、メチルピレン/ピレン比（MPy/Py比）

1. はじめに

近年、中国、インド、ベトナム等の東～東南アジア諸国では、著しい経済発展に伴い、有機物の不完全燃焼によって発生する多環芳香族炭化水素（PAHs）などの汚染物質の排出による環境汚

染が深刻化している。PAHsは、その強い発癌性と変異原性から、低濃度でも人体へ悪影響を及ぼすとされ、その挙動の把握や燃焼起源の識別が必要とされる。

2. 研究開発目的

東京湾堆積物、インドコルカタ大気エアロゾル試料中のPAHsの化合物レベル¹⁴C測定を行い、それぞれの環境に負荷されているPAHsの起源の識別を行う。本課題では、化合物レベル¹⁴C測定を行うため、試料前処理技術の検討を行った。

3. 研究開発方法

化合物レベル¹⁴C測定（CSIA）のための周辺技術

（1）大量抽出の検討

多摩川河口表層堆積物試料（2006年採取、凍結乾燥後-30℃で冷凍保存）を用いて抽出効率の検討を行った。試料をソックスレー抽出器に入れ、ジクロロメタンで24時間×2回の連続抽出を行い、抽出残渣を乾燥後、さらに高速溶媒抽出装置（ASE）を用いてジクロロメタンで加圧抽出した。

各抽出液は濃縮後、5%不活性化シリカゲルによる炭化水素類の粗精製を行い、活性銅を入れて一晩静置して元素状硫黄を除去した。銅粒子を除去後、2%不活性化シリカゲルで精製してPAHs画分を得た。これを*n*-ヘキサンで定容し、1 μLをGC/MS（スキャンモード（SCAN）および選択イオンモニタリングモード（SIM））に注入してPAHsの同定・定量と精製度の確認を行った。

（2）分取HPLCの最適化

HPLCによる分取条件の最適化：NH₂/CN混合修飾カラムに*n*-ヘキサンとイソプロパノールの2液グラジェントで(2)1)で得たPAHs画分を流して4分画した。それぞれをGC/MS(SCAN)で分析し、分取前後のトータルイオンクロマトグラム（TIC）の比較から精製効果を確認した。

（3）PCGCシステムの注入、分取条件の最適化

本事業では環境試料中のPAHsのピーク分取を行うためにガスクロマトグラフ（GC）を導入し、現有機器であったフラクションコレクタ（PFC）と組み合わせて分取キャピラリーGC（PCGC）として運用した。導入したGCは最新のマルチモードインレット（MMI）を備えている。MMIは従来のスプリット／スプリットレス注入口に温度プログラムによる冷却、昇温機能を付加したもので、コールドスプリットモードで注入をした溶媒を気化・排出してからホットスプリットレスモードに移行することで、大容量の試料を注入してもピーク形状を崩さずに高精度な分離分析が可能となる。また、このような溶媒ピーク排除の機能はベースラインの安定化に寄与し、PFCによる分取の重要な要件ともなる。

MMIでのPAHs試料の大容量注入時の最適条件が不明であったため、注入溶媒のベント（排出）時間とベント圧および注入溶媒体積がピーク面積値に及ぼす影響を調べ、最大となる条件を探した。また、PFCの分取条件も検討した。具体的にはPFCのトラップ温度とトラップの容積を変えて回収率を比較した。

（4）化合物レベル¹⁴C測定（CSIA）による環境試料中PAHsの起源識別

凍結乾燥試料から、ジクロロメタンで高速溶媒抽出装置により加圧抽出（150℃，2000 psi）した。抽出液を5%不活性化シリカゲルで炭化水素類を粗精製した後に、活性銅で元素状硫黄を除去し、活性シリカゲルカラムでアルカン画分、PAHs画分を得た。各画分をGC/MS（SIM）に注入し

てPAHs、ホパン類を同定・定量した。コルカタ市内の北部（KKNC）および南部（KKSC）の運河各1地点の堆積物のPAHs画分については、さらに*n*-ヘキサン/*N,N*-ジメチルホルムアミド分配

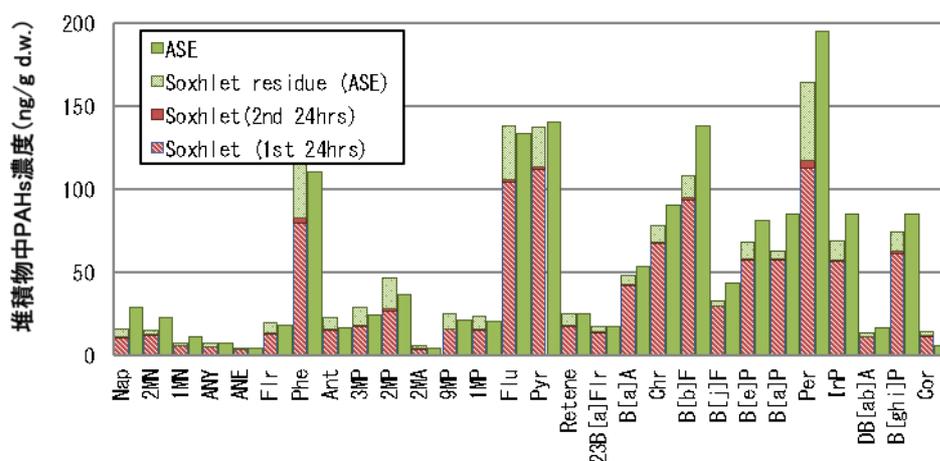
（Mandalakis et al., 2004のペンタン/DMF分配の変法）によって精製した。一部をGC/MS（SCANおよびSIM）で分析して試料の精製度合いと濃度を確認した。残りの試料をPCGCに繰り返し注入して分子量178（phenanthrene + anthracene : $\Sigma 178$ ）、202（fluoranthene + pyrene : $\Sigma 202$ ）、228以上（benz[a]anthracene + chrysene + benzo[b+j+k]fluoranthenes + benzo[e+a]pyrenes + indeno[123-cd]pyrene + benzo[ghi]perylene : ΣHMW ）を分取した。分取したPAHsをCuOとともに石英管に真空封入（ 10^{-6} Torr）し850°Cで5時間燃焼させてCO₂にした。CO₂を超低バックグラウンド真空ライン（Uchida et al., 2004¹⁾）で還元してグラファイトとし、これを圧縮してペレット状に固めたターゲットをAMS（NIES-TERRA）で測定し、放射性炭素当遺体比を求めた。測定結果はNIST標準物質（SRM4990B）の¹⁴C/¹²C比の0.749倍を基準として現代炭素パーセント（pMC）として表現した。

4. 結果及び考察

化合物レベル¹⁴C測定（CCSRA）のための周辺技術

（1）大量抽出の検討

図1-4-1に示す通り、最初の24時間でソックスレー抽出可能なPAHsの大部分が抽出されるが、その抽出量は、ASEで加圧抽出した場合の抽出可能量の70%程度だった。この抽出量は、抽出時間48時間まで長くしてもあまり変化しなかった。ソックスレー抽出残渣をASE抽出するとさらにPAHsが抽出された。その追加抽出量を当初のソックスレー抽出量と合わせるとASEで抽出した場合とほぼ同等の量であった。また、ソックスレー抽出24時間とASE抽出で得られたPAHsの異性体比を比較したところ、Ant/(Ant+Phe)で0.15、0.12、Flu/(Flu+Pyr)で0.48、0.49、BaA/(BaA+Chr)で0.38、0.36、InP/(InP+BgP)で0.48、0.49と得られる起源情報に差は認められなかった。以上より、ASE抽出可能量の約70%を抽出できること、ASEよりも一度に大量の試料を抽出できるなどを考慮に入れると、CSRAのための抽出法として十分に有用であると確認できた。

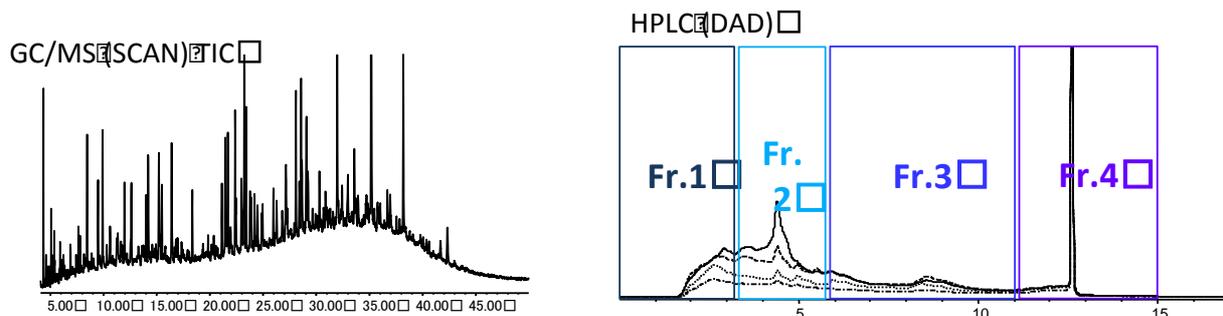


図(1)-1.抽出方法の違いによるPAHs濃度の比較

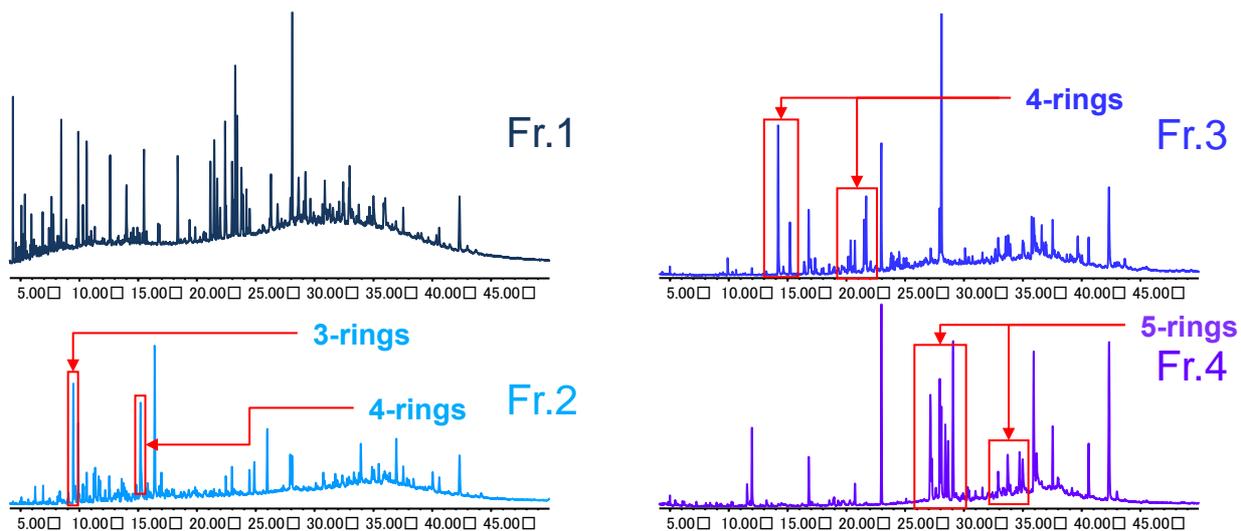
（2）分取HPLCの最適化

種々の検討の結果、NH₂/CN混合修飾カラムに*n*-ヘキサンとイソプロパノールの2液グラジエント

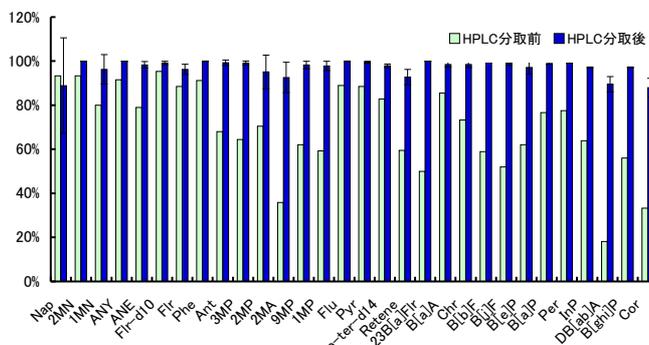
でPAHs画分を流して分取し、PAHsを環数によって分離する方法を確立した。環境試料から抽出精製して得たPAHs画分の精製効果の一例を図に示す。当初図(1)-2左のようなTICを示すPAHs画分をこの方法で分取したところ、分取前のPAHs画分に存在したUCMの大部分が、2環PAH画分に溶出した(図(1)-3)。3環以降の画分のGC/MSクロマトグラム上では、クロマトグラム上のハンプが減少し、3-6環いずれのPAHsにおいてもピーク純度を大幅に改善できた(図(1)-4)。



図(1)-2 堆積物試料から分画精製した PAHs 画分を HPLC 精製前に GC/MS(SCAN)分析した時の TIC (左) と同試料の HPLC クロマトグラムと分取時間の対比 (右)



図(1)-3 HPLC 分取による PAHs 画分精製効果の確認 (HPLC 分取で得た Fr.1~Fr.4 の GC/MS(SCAN)における TIC)



図(1)-4.HPLC 分取前後での PAHs ピーク純度の変化

(3) PCGC システムの注入、分取条件の最適化

環境試料から抽出・精製して得たPAHs画分に含まれるPAH化合物を単離するためのPCGCシステムにおける、試料の注入条件とフラクションコレクターの捕集条件を最適化した

1) MMI-ベント時間

ベント時間が短いと溶媒の排出が不十分で大きな溶媒ピークが出てしまう。ベント時間を長くすると、2環式の化合物ではピーク面積値が0.5分以内に50%未満まで低下したが、3環以上の化合物ではベント時間の影響はほとんどなかった。また、注入体積の増大とともに溶媒ピークの除去に必要な時間は長くなった。GCクロマトグラム上で観察される溶媒ピークの大きさから、10 μ L注入時に必要十分なベント時間は約0.34分であると判断した（データ非表示）。

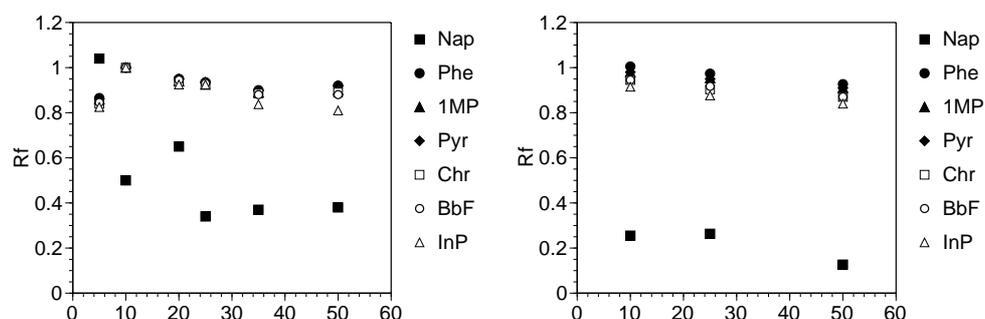
2) MMI-ベント圧

MMIのベント圧を高くすると、分析対象物質のピーク面積を増大させることができる。検討の結果、ベント圧が高くなりすぎると溶媒蒸気が圧によってカラムへ押し込まれるようになり、溶媒の排出が不完全となる一方、ベント圧の増大はPAHsのピーク面積値に影響を与えないことが分かった（データ非表示）。

3) MMI-注入体積

注入時の濃度一定で注入体積のみ変化させて、ピーク面積値の変化を調べた。注入体積を増やすと注入量1 μ Lあたりのピーク面積値(レスポンスファクター:Rf)が減少した。10 μ L注入時のArea/ μ Lを基準にすると、50 μ L注入時で10~20%程度減少が観測され、その傾向は高分子量化合物ほど顕著であった(図(1)-5左)。この傾向は、同一のPAHs化合物量が注入されるように注入時の溶液濃度と体積を変化させた場合でも同様であった(図(1)-5右)。

以上を踏まえ、決定したMMIの条件を表(1)-1に示した。



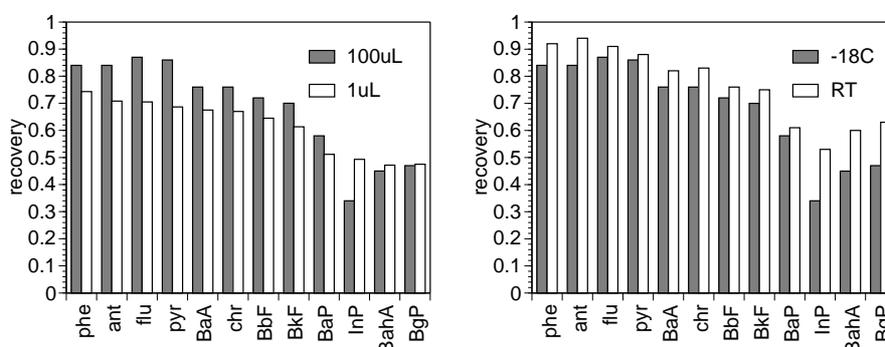
図(1)-5 注入濃度一定(左)または注入化合物質量一定(右)で注入体積を変化させた時のRfの変化

表(1)-1 10 μ L注入時のMMIの最適条件

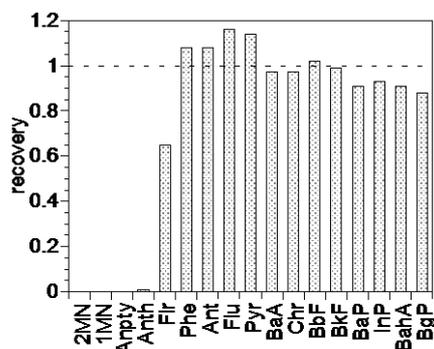
注入速度	25 μ L/分
注入モード	PTV solvent vent
注入温度	30 $^{\circ}$ C
注入口圧力	62.05kPa
セプタムバージ流量	3mL/分
注入口温度プログラム	30 $^{\circ}$ C 0.34分保持後、600 $^{\circ}$ C/分で280 $^{\circ}$ Cまで昇温
ベントプログラム	0.34分まで100mL/分、27.579kPaでベント、2.84分から60mL/分でベント

4) PFC

上記3)までで最適化した注入条件でPAHs標準溶液をPCGCに注入、トラップに捕集された化合物をGC/MSで測定して回収率を求めた。トラップ容積を変化させた場合、大容量（100 μ L）の方が小容量（1 μ L）のトラップに比べ、低分子化合物の回収率が高かった（図(1)-6左）。また、トラップ温度が低いと回収率が低下し、その傾向は高分子量の化合物で特に顕著であった（図(1)-6右）。これらを踏まえ、100 μ Lトラップを室温で分取した時の回収率は、GC保持時間がphenanthrene（MW=178）からbenzo[k]fluoranthene（MW=252）の範囲内の化合物で100%、benzopyrene（MW=252）以降の化合物で約90%だった。PhenanthreneよりもGC保持時間が短い（=高揮発性）化合物では回収率が低く、PFCでの分取は困難であることが分かった（図(1)-7）。



図(1)-4-6 PFCトラップ温度（左）またはPFCトラップ容積（右）とPFC回収率の関係



図(1)-7 最適注入条件および最適分取条件時のPAHs標準物質の回収率

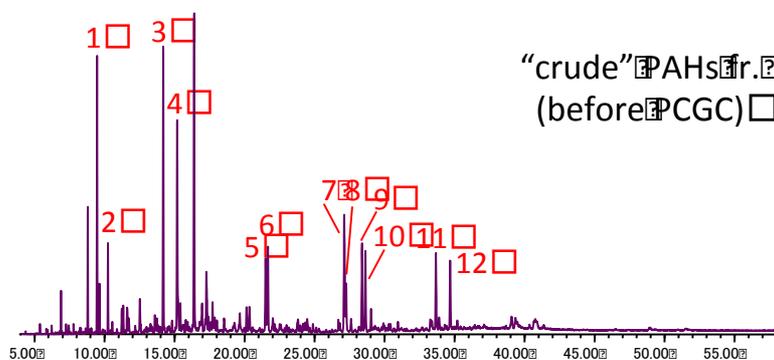
(4) 化合物群レベル¹⁴C測定（CCSRA）によるコルカタ運河堆積物中PAHsの起源識別

インド第3の都市コルカタ（人口約1500万人）では、自動車排ガスのほか家庭用調理ストーブでの薪や石炭燃焼、レンガ製造のための石炭燃焼によると見られる高濃度のPAHs汚染が問題となっており、その起源識別は急務の課題である。コルカタはモンスーン影響下にあり、雨季の洪水によって市内を流れる運河の堆積物の滞留時間が数年程度と見積もられている。したがってコルカタ運河の堆積物は過去数年間の大気降下物の積分として捉えることができ、大気汚染の解析に適した試料となる。本研究では、コルカタ市内の運河から高濃度のPAHsで汚染された堆積物を採取し、ホパンおよびPAHs分子組成解析およびPAHsのCSRAを併用した複合的なアプローチによって、PAHsの汚染源の解析を行った。

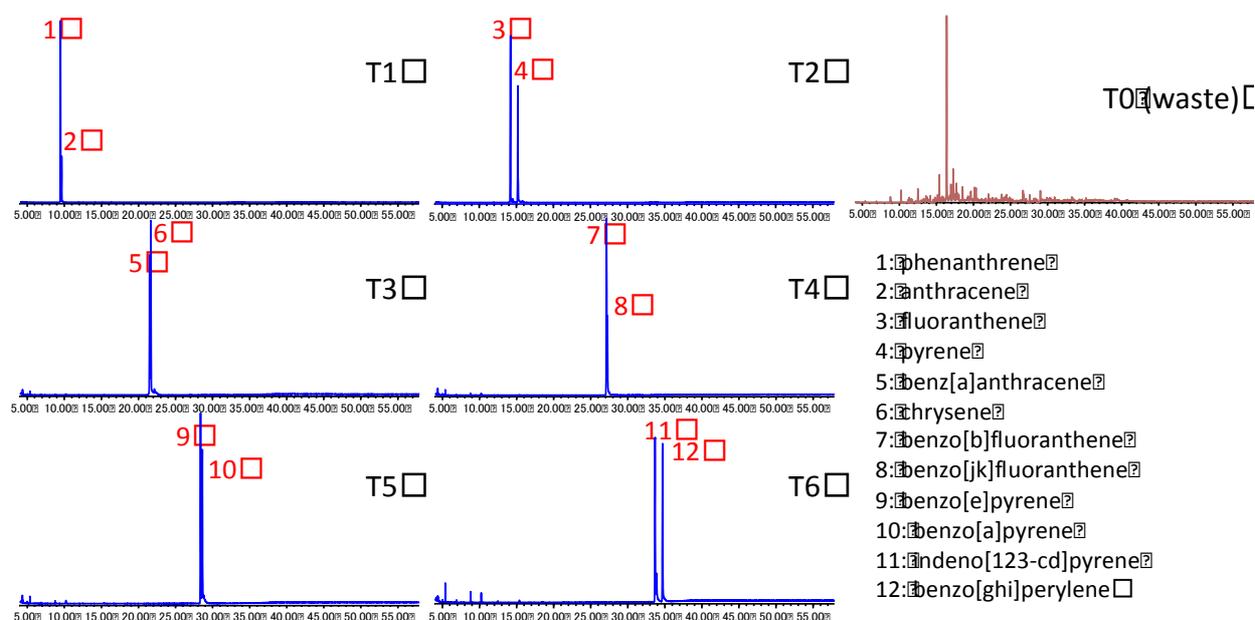
1) コルカタ運河堆積物からのPAHs単離精製

コルカタ周辺の沿岸2地点の堆積物に含まれるPAHsをPCGCシステムで単離した。堆積物試料中PAHs画分にはPAH以外の様々な成分が共存し、複雑な組成を持つが、PCGCシステムによってこれらの中から目的成分のみを単離することができた(図(1)-8および図(1)-9)。

GC/MS(SCAN)分析での全検出ピーク面積に対する目的成分のピーク面積比を用いた評価では、単離化合物(群)の純度は92%以上であった(表2)。これは既報において化合物(群)レベル ^{14}C 測定を環境試料中PAHsに対して実施した際の純度と同等以上である。回収化合物量は3環式(分子量178)および4環式(分子量202)PAHsでそれぞれ約20 μg 、それ以上の高分子量PAHsで約16 μg であり、放射性炭素同位体比測定に供するに十分量の化合物を得ることができた。PCGCでの単離の際に、GCカラム液相が混入する可能性があるため、これを除去するためにシリカゲルカラムでさらに精製を行い、放射性炭素同位体比測定のための試料とした。



図(1)-8 コルカタ運河堆積物中 PAHs 画分の PCGC 分取前の GC/MS(SCAN)TIC



図(1)-9 図(1)-8 の PAHs 画分から PCGC で分取した PAHs の GC/MS(SCAN)の TIC

表 (1)-2 コルカタ運河堆積物から単離したPAHsの炭素量および純度

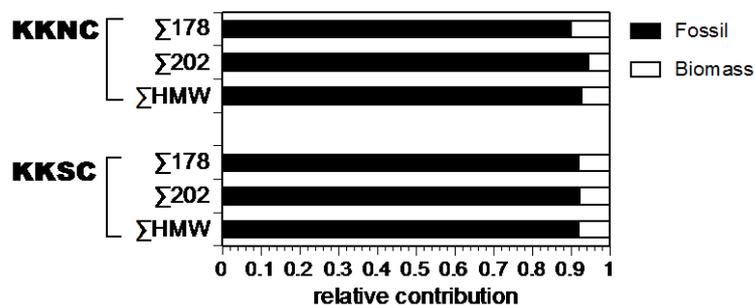
化合物名	分子式	KKNC			KKSC		
		化合物別 炭素量(μg-C)	Purity	サンプル別 炭素量(μg-C)	化合物別 炭素量(μg-C)	Purity	サンプル別 炭素量(μg-C)
Phe	C14H10	13.3	98%	15.3	14.9	98.5%	19.0
Ant	C14H10	2.1			4.1		
Flu	C16H10	9.0	94%	16.8	12.4	93.0%	23.0
Pyr	C16H10	7.8			10.7		
BaA	C18H12	2.2	98%	18.5	4.5	91.0%	25.3
Chr	C18H12	3.1			4.8		
BbF	C20H12	4.5	95%		5.9	96.0%	
BjkF	C20H12	1.8			2.1		
BeP	C20H12	2.0			2.3	95.1%	
BaP	C20H12	2.5			3.4		
InP	C22H12	1.0			2.3	91.7%	
BgP	C22H12	1.0			2.0		

Purity(ピーク純度): GC-FID クロマトグラム上で、溶媒ピークを除いたピーク面積の総和に対する当該化合物のピーク面積の割合

2) コルカタ運河堆積物中PAHsの起源識別

Sahaら(2009)は、これまでに熱帯アジア地域8カ国で沿岸表層堆積物174試料のPAHs汚染を調査してきた。その結果、全調査地域の中でコルカタの運河の $\Sigma 14$ -parental-PAHs濃度は $15.9 \pm 11.6 \mu\text{g/g}$ ($n=12$)と、他の都市域の濃度範囲($0.21 \pm 0.17 \mu\text{g/g}$ (マレーシア $n=17$) $\sim 1.76 \pm 1.53 \mu\text{g/g}$ (カンボジア $n=4$))と比べ、極端に高濃度であることが判明している。コルカタ運河堆積物のメチル化PAHs/PAHs比が 0.47 ± 0.24 と低いことから、燃焼由来のPAHsの影響が強いと考えられている。コルカタでの燃焼起源は、自動車排ガス、レンガ製造での石炭燃焼、家庭用調理ストーブでの薪、石炭燃焼があげられる。 C_{30} -hopane/ Σ PAHs比(0.09 ± 0.05)も含めた分子組成解析から、このうちガソリン車排ガスと家庭用調理ストーブでの石炭燃焼については、影響は限定的と判断できた。

コルカタ運河堆積物から精製した $\Sigma 178$ 、 $\Sigma 202$ 、 Σ HMW-PAHの放射性炭素同位体比($p\text{MC} \pm \sigma$)は、それぞれ 10.6 ± 0.1 , 5.9 ± 0.4 , 7.6 ± 0.5 (KKNC)、 8.4 ± 0.5 , 8.3 ± 0.4 , 8.5 ± 0.3 (KKSC)であり、大部分が化石燃料の燃焼由来であることが明らかとなった。2000年(試料採取から6年前)の大気中 CO_2 と化石炭素をエンドメンバーとした同位体マスバランス計算から、 $\Sigma 178$ 、 $\Sigma 202$ 、 Σ HMW-PAHへのバイオマス燃焼の寄与率はそれぞれ9.8, 5.5, 7.0% (KKNC)、7.8, 7.7, 7.9% (KKSC)と試算された(図(1)-10)。化石燃料燃焼に由来する残りの90~94%のPAHsを、石炭燃焼(レンガ製造)とディーゼル排ガスの2種類の混合によるものと仮定し、MPy/Py比を用いて計算すると、石炭燃焼(レンガ製造)とディーゼル排ガスの寄与率はそれぞれ60~65%、29~33%と試算された。



Fig(1)-10. コルカタ運河堆積物中PAHsへの化石燃料燃焼とバイオマス燃焼の寄与率
 $\Delta^{14}\text{C}$ のエンドメンバーをバイオマス燃焼=+87‰、化石燃料燃焼=-1000‰と仮定し、同位体マスバランス計算 (Kumata et al., 2006) によって算出

まとめ

メチル化PAHs/PAHs比および C_{30} -hopane/ Σ PAHs比を用いた分子組成解析とCCSRAを組み合わせることによってコルカタ運河の堆積物で観測された高濃度PAHsの汚染源は主に石炭燃焼生成物であることが明らかとなった。化合物のコンポジットによるCCSRAを行う場合でも詳細な分子組成解析を併用することがPAHsの起源識別に有効であることが分かった。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究では、各種環境試料から抽出、分離・精製されたPAHsの分子レベル放射性炭素分析からは、各試料中のPAH分子を構成する炭素に含まれる現代炭素 (modern-C) と化石炭素 (fossil-C) の寄与の割合を明らかにすることが可能である。都市域および遠隔地域の大気試料の測定結果からは、東～東南アジア諸国の都市域および遠隔地域における“バイオマス燃焼由来”PAHと“化石燃料燃焼由来”PAHの相対比率を求めることが可能であり、国際的にも先進的な研究課題であり、これまでに実施例はない。

(2) 環境政策への貢献

分子レベルAMS-14C測定により、東アジア都市域および遠隔地域におけるPAHの燃焼起源の識別を行い、バイオマス燃焼起源PAHsと化石燃料起源PAHsの識別には分子レベルAMS-14Cを行うことにより、PAHsによる汚染マップを作成し、燃料の種類別に削減目標を提示することを目指す。また、これらの情報は、近年の経済成長や使用燃料の種類、消費量の変化等がPAHの汚染源の変化に及ぼした影響等を明らかにすることが可能なことから政策への貢献は高いといえるだろう。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文 (査読あり)>

特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない

（２）口頭発表（学会等）

- 1) Kaneyasu N., Igarashi Y., Uchida M., Kondo M. (2010) Carbonaceous aerosols at the summit of Mt. Fuji, Japan. Symp. Atmos. Chem. Phys. Mt. Sites, Abstracts, 10-11.
- 2) 兼保直樹, 松本篤, 内田昌男, 近藤美由紀 (2010) わが国のリモート地域に置ける black carbon 濃度変動の比較. 第 51 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 25.
- 3) 伏見暁洋, 和穎朗太, 内田昌男, 加藤和浩, 近藤美由紀, 長谷川就一, 森野悠, 小林伸治, 柴田康行, 田邊潔 他 (2009) 2007 年夏季関東における微小粒子広域観測とモデリング(9) 全炭素中(14)C の経時変化と由来解析. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 459
- 4) 熊田英峰, 小池康代, 都築幹夫, 内田達也, 藤原祺多夫, 内田昌男, 柴田康行 (2009) バイオマス燃焼指標としてのレボグルコサンの有用性の評価: 放射性炭素による起源識別との相互比較. 第 18 回環境化学討論会, 同講演要旨集, 204-205.
- 5) Uchida M., Kondo M., Iida N., Shinozaki T., Matsuda A., Minoura Y., Shibata Y. (2011) Recent advances of radiocarbon measurements at NIES TERRA. Accelerator Mass Spectrometry Conference 2011, Abstracts of Accelerator Mass Spectrometry Conference 2011, 110-120.
- 6) Fushimi A., Uchida M., Hasegawa S., Takahashi K., Kondo M., Morino Y., Shibata Y., Ohara T., Kobayashi S., Tanabe K. et al. (2011) Radiocarbon Diurnal Variations in Fine Particles at Sites Downwind from Tokyo, Japan in Summer. The 4th East Asia AMS Symposium, Abstracts of The 4th East Asia AMS Symposium, 188-189
- 7) Kawamura K., Pavuluri C.M., Uchida M., Fu P. (2011) Enhanced biogenic organic aerosols in spring and summer over Northeast Asia: Evidence from radiocarbon and organic tracer analyses. The 4th East Asia AMS Symposium, Abstracts, 173-175
- 8) Kumata H., Uchida M., Saha M., Kondo M., Shibata Y., Takada H. (2011) Source diagnosis of PAHs from Kolkata canal sediments by using compound class specific radiocarbon analysis (CCSRA). The 4th East Asia AMS Symposium, Abstracts, 192-193
- 9) Saha M., Kumata H., Uchida M., Takada H. (2011) Compound Class Specific Radiocarbon Analysis (CCRSA) of PAHs from Highly Contaminated Kolkata Canal Sediments. Accelerator Mass Spectrometry 2011, Abstracts of Accelerator Mass Spectrometry 2011, 63.

（３）出願特許

特に記載すべき事項はない

（４）シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

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

特に記載すべき事項はない

(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

1) Uchida M., Y. Shibata, M. Yoneda, Toshiyuki Kobayashi and Masatoshi Morita (2004) Technical progress of microscale radiocarbon analysis, Nuclear Instruments and Material Methods in Physical Research-B 223-224, 313-317.

(2) アジア主要都市の大気水圏中PAHsの分布把握と起源特定

東京農工大学

農学研究院

環境資源科学科

高田秀重・畠山史郎

平成21～23年度累計予算額：51,685千円

(うち、平成23年度予算額：16,744千円)

予算額は、間接経費を含む。

【要旨】 アジア主要都市で通年を通して採取したエアロゾル試料中のPAHsの分析を行い、PAHs濃度の把握と起源推定を行った。各都市の平均PAHs濃度(36種のPAHsの合計)は北京(年平均:229ng/m³) > コルカタ(91.8ng/m³) ≫ ジャカルタ(11.3ng/m³) ≒ ハノイ(11.6ng/m³) ≒ 東京(5.3ng/m³) ≒ クララルンプル(3.95ng/m³)の順となり、北京、コルカタはアジアのその他の大都市よりも1桁～2桁PAHs濃度が高かった。いずれの都市においてもPAHs濃度は夏季(6月～9月)に低濃度で冬季(12月～2月)に高濃度であった。PAHs組成、炭化水素マーカーのホパン濃度・組成を詳細に解析し、PAHs濃度が高くなる冬季の北京については暖房用石炭燃焼の寄与が大きいことを明らかにした。森林火災に伴う煙霧(Haze)は大気中PAHs濃度を上昇させることを確認した。しかし、激しい煙霧時でもPAHs濃度は北京やコルカタの冬季のPAHs濃度よりも一桁低く、人為活動起源PAHsの寄与の大きさが確認された。熱帯アジア8カ国と東京の堆積物180試料中のPAHs濃度を明らかにし、起源推定を行った。濃度はインドの各都市とインドネシアのジャカルタで1000 ng/gを超え、先進工業化国の水域と比べて高度に汚染されており、それ以外の熱帯アジア各国は低～中程度の濃度レベルを示した。PAHsの組成の統計解析やマーカーの分析から、起源解析を行った。インドと東京の堆積物は燃焼起源の特徴が強く、インドの堆積物については主に石炭燃焼起源であることが示唆された。それ以外の熱帯アジアの都市域では広く石油起源PAHsの負荷があることが明らかにされた。石油起源PAHsの発生源としては、普遍的にタイヤ摩耗物由来のPAHsの寄与があることが明らかになった。さらに、マレーシア、カンボジアでは廃エンジンオイルの寄与が大きく、インドネシアでは2ストロークエンジンのモーターバイクの寄与が大きいことが示された。

【キーワード】 多環芳香族炭化水素類、ホパン、石炭燃焼、石油汚染、排気ガス

1. はじめに

多環芳香族炭化水素類(PAHs)は化石燃料やバイオマスなど有機物の燃焼に伴い生成する汚染物質である。PAHsは原油および石油製品中にも含まれる。PAHsにはベンゾピレン等の発ガン物質やガン促進物質が含まれる有害化学物質である。燃焼起源のPAHsは大気へ放出され、汚染大気を媒介としてヒトはPAHsに曝露されるため、PAHsはヒトの発がんリスク上昇の一要因となっている。大気からの沈着と降雨による洗い流し等さまざまな経路で、PAHsは水圏へもたらされる。生態系低次の生物は水圏に流入したPAHsに曝露され、低次の水棲生物の奇形等の異常のリスクを上昇さ

せる。アジア地域での経済成長に伴い化石燃料の使用量は増加し、アジアのヒトおよび水棲生物のPAHs曝露量および発がん・奇形リスクは上昇していると予想される。しかし、アジア地域におけるPAHsの正確なリスク評価のための大気・水圏のPAHsの汚染実態の解明は不十分である。そこで、本サブチームでは、アジア各国の大気および水域の堆積物中のPAHsの詳細な汚染実態を明らかにすることを目指した。

汚染実態・リスク評価の先の課題は、発生源対策である。しかし、PAHsの具体的な発生源特定は極めて限定的にしか行われておらず、発生源対策を困難にしている。燃焼によって生成されるPAHsの発生源は自動車排ガス、工場煤煙、火力発電所煤煙、森林火災、薪炭材の燃焼、廃棄物の焼却、等多岐に渡り、各発生源からの発生量も燃焼条件により大きく変動することが発生源特定を困難にしている。さらに、燃焼起源に加えて、自動車のオイルや石油流出等の石油起源PAHsの寄与もあり、水域のPAH汚染の発生源特定をさらに困難なものとしている。本サブチームではまず、燃焼起源PAHsと石油起源PAHsの寄与を識別することを行った。燃焼起源PAHsと石油起源PAHsの識別にはこれまでphenanthreneとそのメチル同族体の比、methylphenanthrene/phenanthrene ratio (MP/P)が用いられてきたが、このアプローチはphenanthreneのシリーズのみを対象としたものであり、同族体ごとに発生源の割合が異なる可能性もあり、他の同族体 (pyrene/fluorantheneシリーズとchrysene/benz[a]anthraceneシリーズ) も含めた包括的なアプローチが必要である。そこで、本研究ではMP/P ratioに加えて、(methylpyrene + methylfluoranthene)/(pyrene + fluoranthene) (MPy/Py ratio)と(methylchrysene + methylbenz[a]anthracene)/(chrysene + benz[a]anthracene) (MC/C)およびそれらを総合したmethyl PAHs/parent PAHs ratio (MPAHs/PAHs ratio)を導入し、石油起源及び燃焼起源物質の分析を行い、それぞれの比について閾値の設定を行った。

大気中のPAHs濃度は地域での人間活動の強度を反映して空間的な変動が大きいと予想される。本研究では、日本（東京）、中国（北京）、ベトナム（ハノイ）、マレーシア（クアラルンプール）、インドネシア（ジャカルタ、リアウ）、インド（コルカタ）において大気試料の採取を行い、大気中PAHs濃度の測定と大気中のPAHsの起源推定を行った。大気中の汚染物質濃度は空間変動と共に時間的にも大きな変動が予想される。特に、燃焼活動は季節的な変動が大きい。そこで、本研究の調査対象地点のうち、日本（東京）、中国（北京）、ベトナム（ハノイ）、マレーシア（クアラルンプール）、インド（コルカタ）については週1回24時間の採取を1年以上行い、季節変動を把握した。また、森林火災に伴い発生する煙霧(Haze)によりPAHs汚染が懸念されるが、その実態は十分に明らかにされていない。そこで煙霧が深刻なインドネシアのリアウにおいて大気試料を採取し、煙霧由来のPAHs汚染の実態を詳細に調べた。

大気に放出されたPAHsは陸上に沈着し、降雨により洗い流され水域へ流入する。水域へは石油由来のPAHsの直接の流入もある。PAHsは疎水性の大きな化合物であり、水域では粒子に吸着し挙動し、水底の堆積物中に蓄積されている。本研究ではアジア8カ国の堆積物中のPAHsと起源推定マーカーの分析を行い、水域のPAHs汚染の実態と汚染源の推定を行った。

2. 研究開発目的

(1) 様々な石油起源及び燃焼起源物質のPAHsとマーカー物質の分析を行い、methylphenanthrene/phenanthrene ratio (MP/P)、(methylpyrene + methylfluoranthene)/(pyrene

+ fluoranthene) (MPy/Py ratio)、(methylchrysene + methylbenz[a]anthracene)/(chrysene + benz[a]anthracene) (MC/C)およびそれらを総合したmethyl PAHs/parent PAHs ratio (MPAHs/PAHs ratio)について閾値の設定を行う。

(2) 日本(東京)、中国(北京)、ベトナム(ハノイ)、マレーシア(クアラルンプール)、インドネシア(ジャカルタ、リアウ)、インド(コルカタ)における大気中PAHs濃度とその時間変動を把握し、その起源を推定する。

(3) 日本(東京)、ベトナム、ラオス、カンボジア、マレーシア、インドネシア、フィリピン、インドの水域堆積物中のPAHs濃度を把握し、その起源を推定する。

3. 研究開発方法

(1) 試料

起源識別指標の閾値決定用の起源物質試料として、石炭燃焼生成物(調理用石炭燃焼生成物8試料、レンガ工場石炭燃焼生成物6試料)、木材燃焼生成物(調理用薪燃焼生成物4試料)、自動車排ガス(ガソリン自動車排気管内のスス2試料、ディーゼルエンジン自動車排気管内のスス6試料)、原油(5試料)の計31試料を用いた。

大気試料は東京、北京、ハノイ、コルカタ、クアラルンプール、ジャカルタ、リアウで採取された。サンプリングはハイボリュームエアサンプラーを用いた。東京、北京、ハノイ、コルカタについては、各都市週1回連続24時間、1年間通して行われた。クアラルンプールとリアウについては毎月1回のサンプリングが行われた。PAHsは粒子相と気相に存在する。粒子相に存在するPAHsは石英フィルターで、ガス相に存在するPAHsはポリウレタンフォームに吸着させて捕集した。石英フィルターは予め500度のオープンに4時間以上入れて、有機物を除去し、放冷後重量を測定した。ポリウレタンフォームは加圧流体抽出器を使って、ジクロロメタンとアセトンの混合液で洗浄し、50度の乾燥器で乾燥させた。これらのフィルターとポリウレタンフォームの準備は本学で行い、東京大学および各国の協力者に送付した。各都市で採取されたフィルターとポリウレタンフォームは数ヶ月分まとめて本学に送付されてきた。毒性の高いPAHsは高分子の成分で蒸気圧が低く粒子相に多く存在するため、フィルター上に捕集された粒子相の分析を行った。各地点で毎週採取されたフィルターを基本的に4週間分まとめて一月分のコンポジット試料にした。

水域堆積物として、タイ(都市の試料はバンコクで採取)、インド(都市の試料はコルカタ、チェンナイ、ムンバイで採取)、カンボジア(都市の試料はプノンペンで採取)、ラオス(都市の試料はヴィエンチャンで採取)、マレーシア(都市の試料はクアラルンプールで採取)、フィリピン(都市の試料はマニラで採取)、ベトナム(都市の試料はホーチミン、カントーで採取)、インドネシア(都市の試料はジャカルタで採取)の8ヶ国で採取したもの、計180試料を用いた。起源物質として路上粉塵、アスファルト、自動車(ガソリンエンジン車、ディーゼルエンジン車)排気粒子、モーターバイク(2ストロークエンジン、4ストロークエンジン)排気粒子、Rickshaw(三輪タクシー)排気粒子、市販エンジンオイル、使用済みエンジンオイル、タイヤ摩耗粒子も用いた。

(2) 分析法

起源物質および堆積物は凍結乾燥後、加圧流体抽出器(ダイオネックス社製ASE300)を使って、ジクロロメタンとアセトンの混合液で抽出した。大気フィルターも加圧流体抽出器(ダイオネックス社製ASE300)を使って、ジクロロメタンとアセトンの混合液で抽出した。抽出液へsurrogate

(Naphthalene-d₈, Anthracene-d₁₀, p-terphenyl-d₁₄, Benzo [a]anthracene-d₁₂) を添加後、ロータリーエバポレータで減圧濃縮し、5%水不活性化シリカゲルカラム(10mm I. D. ×90mm)に添加し、DCM/Hex(1:3, v/v) 20mLを流出させて炭化水素画分を得た。堆積物試料についてはこの炭化水素画分にジクロロメタンに懸濁させた活性銅を加え、一晩静置し、炭化水素画分中に含まれる元素状イオンを硫化銅に変換した。硫化銅と余剰の銅を石英ウールでろ過し、炭化水素画分を得た。炭化水素画分は濃縮し溶媒をジクロロメタン/ヘキサン(1:3, v/v)からヘキサンに置き換えた後、活性化シリカゲルカラム(4.5mm I. D. ×180mm)に添加し、第一画分としてヘキサン5mL、次に第二画分としてヘキサン55mL、最後にジクロロメタン/ヘキサン(1:3, v/v)11mLを流し第三画分として分画した。第一画分をHopanes画分、第三画分をPAHs画分とした。

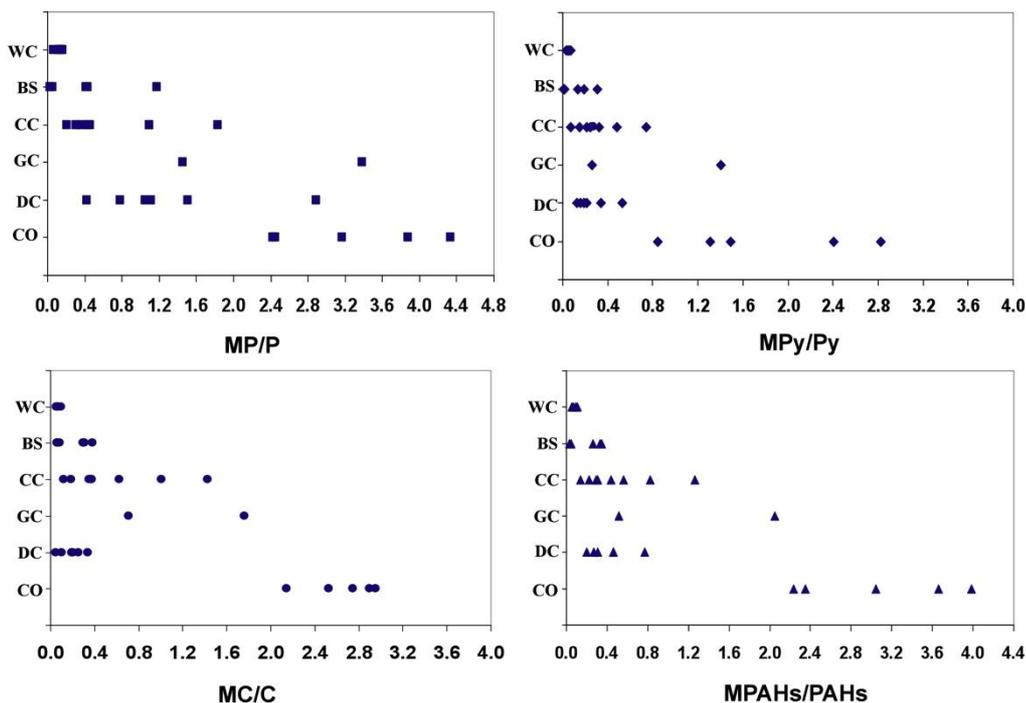
PAHs画分は濃縮後、少量のジクロロメタン/ヘキサン(1:3, v/v)用いて1mL容褐色バイアルに移した。バイアル内の溶媒を窒素吹き付けによって乾固直前まで揮発させた。PAHs画分へは、acenaphthene-d₈, chrysene-d₁₂のイソオクタン溶液をGC注入用内部標準物質(Injection Internal Standard; IIS)として加え、そこから1μLをガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)へ注入し、PAHs36種の同定、定量を行った。Hopanes画分は濃縮後、少量のヘキサンを用いて1mL容透明アンプルに移した。アンプル内の溶媒を窒素吹き付けによって乾固直前まで揮発させた。Hopanes画分へはIISとして17β(H), 21β(H)-hopaneのイソオクタン溶液を加え、そこから1μLをGC-MSへ注入し、Hopanes18種の同定・定量を行った。ピークの同定は標準物質との保持時間の比較により行った。定量はそれぞれの化合物に特異的なイオンで抽出したマスキングクロマトグラム上で対象化合物のピーク面積のIISのピーク面積に対する比率に基づきおこなった。ベンゾチアゾール類はASE抽出後に酸による液液抽出を行ってから精製・分画しGC-MSで分析した。

4. 結果及び考察

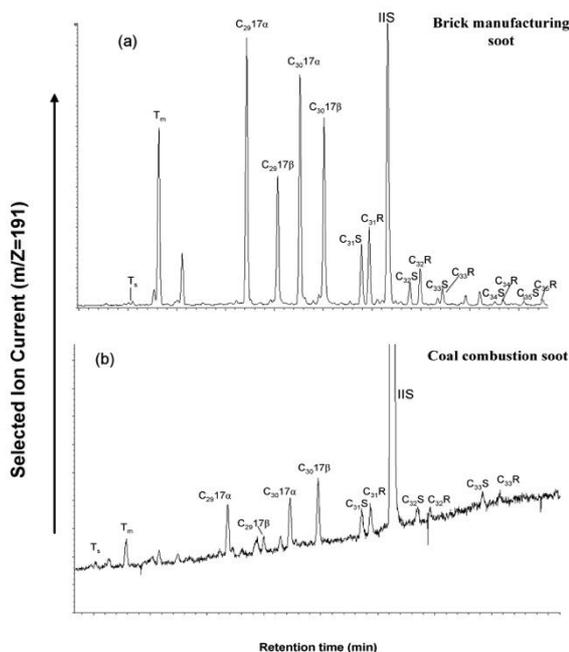
(1) 起源識別指標(MP/P, MPy/Py, MC/C, MPAH/PAH ratio)の閾値の設定

MP/P, MPy/Py, MC/C, MPAH/PAH ratioは燃焼起源物質と石油起源物質では各指標は大きく異なる値を示した(図(2)-1)。石油に豊富に含まれ、木材燃焼によっては生成しないhopane類とPAHsの比率も使って、起源識別指標の燃焼生成物由来の閾値を求めた。その結果、MP/P=0.5, MPy/Py=0.15, MC/C=0.2, MPAHs/PAHs=0.3が燃焼起源の閾値と決定された。各指標値がこの閾値以下の場合、100%燃焼起源PAHsであることを意味する。一方、石油起源の閾値は、MP/P=3.5, MPy/Py=1.5, MC/C=2.0, MPAHs/PAHs=2.2と決定された。各指標値がこの閾値以上の場合、100%石油起源PAHsであることを意味する。それぞれの指標が燃焼起源、石油起源の閾値の間の値をとる場合、すなわちMP/P=0.5~3.5, MPy/Py=0.15~1.5, MC/C=0.2~2.0, MPAHs/PAHs=0.3~2.2は、燃焼起源と石油起源の混合であると考えられる。

閾値設定のための起源物質の分析の過程で、石炭燃焼生成物の中に石油起源的特徴を示すものがあることが明らかになった。これは石炭の熟成が進み石油的な成分が石炭に含まれるようになったことによると解釈された。そのような試料ではアルキルPAHsの割合が高く、同時にホパン類も有意に検出された(図(2)-2)。一方、木材燃焼生成物ではそのような石油起源的特徴を示すものはほとんど含まれなかった。アルキルPAHs比を平均すると石炭燃焼生成物(n=14)ではMP/P=0.56 ± 0.53, MPy/Py=0.23 ± 0.20, MC/C=0.41 ± 0.39, MPAHs/PAHs=0.36 ± 0.34, hopane/PAHs ratio = 0.003



図(2)-1. 各種起源物質中のmethylphenanthrene/phenanthrene ratio (MP/P)、(methylpyrene + methylfluoranthene)/(pyrene + fluoranthene) (MPy/Py ratio)、(methylchrysene + methylbenz[a]anthracene)/(chrysene + benz[a]anthracene) (MC/C) およびそれらを総合したmethyl PAHs/parent PAHs ratio (MPAHs/PAHs ratio)。WC:木材燃焼生成物、BS:石炭燃焼生成物（レンガ工場）、CC:石炭燃焼生成物（調理）、GC:ガソリン自動車排気粒子、DC:ディーゼル自動車排気粒子、CO:原油

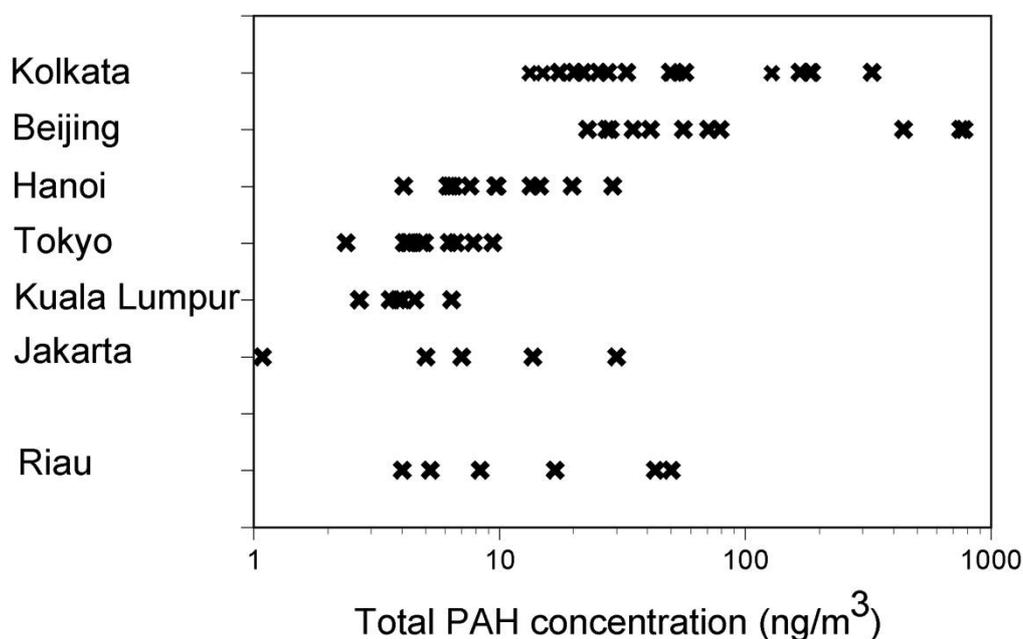


図(2)-2. 石炭燃焼生成物中のホパンのガスクロマトグラム

± 0.004であったのに対して、木材燃焼(n=4)起源ではMP/P=0.12 ± 0.03, MPy/Py=0.05 ± 0.02, MC/C=0.07 ± 0.02, MPAHs/PAHs=0.08 ± 0.02, hopane/PAHs raio = 0.00004 ± 0.00006であった。この違いを木材燃焼と石炭燃焼の識別に応用できる可能性が示唆された。ただし、石油起源の寄与は十分に考慮する必要がある。

(2) アジア各都市の大気中PAHsの汚染実態と起源

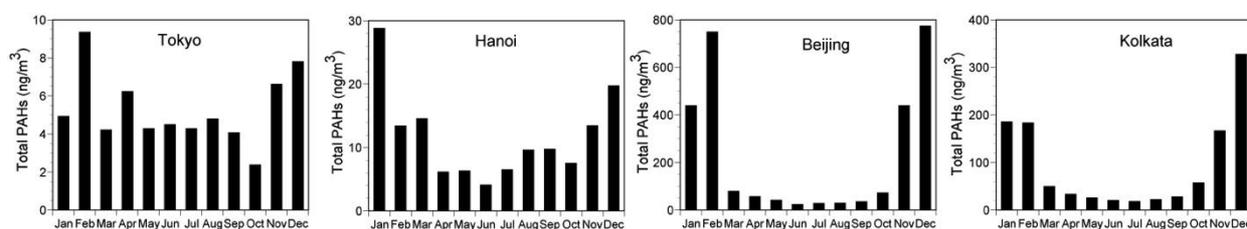
各都市のPAHs濃度を図(2)-3に示す。図には今回測定した36種のPAHsの合計濃度を示している。PAHs濃度は東京2.37~9.34ng/m³、ハノイ4.06~28.7ng/m³、北京22.7~774ng/m³、コルカタ17.5~327ng/m³、クアラルンプール2.67~6.36ng/m³、ジャカルタ1.08~29.83ng/m³となった。それぞれ平均濃度は5.28ng/m³、11.6ng/m³、229ng/m³、91.8ng/m³、3.95ng/m³、11.31ng/m³となり、大気中PAHs濃度は北京>コルカタ>ハノイ≒東京≒ジャカルタ≒クアラルンプールとなった。北京、コルカタはアジアのその他の大都市よりも1桁~2桁PAHs濃度が高かった。



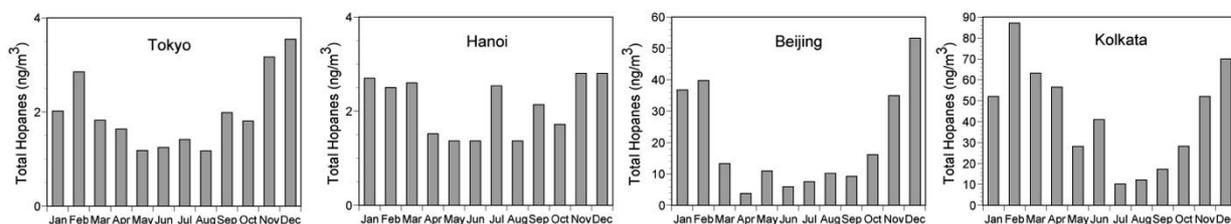
図(2)-3. アジアの都市大気エアロゾル中のPAHs濃度

各都市でPAHs濃度に季節変化が認められた(図(2)-4)。いずれの都市においても夏季(7月~9月)に低濃度で冬季(12月~2月)に高濃度であった。季節変化の大きさを、冬季の濃度の夏季の濃度に対する倍率で表すと、東京とハノイでは2倍程度の変化であったのに対して、コルカタでは10倍、北京では20倍程度であり、コルカタと北京での季節変動が大きかった。大気中のPAHsの季節変動には、大気へのPAHsの負荷量の季節変動のほかに、大気混合層の高さ、降雨、気温の季節変化も寄与すると考えられる。例えば、気温が低下する冬季には大気混合層の高さは低くなり、大気中の汚染物質濃度は高くなる。これらの効果を考慮するために、PAHsと類似した起源を持ち、エアロゾルに吸着され大気中に存在するホパンの季節変化を検討した(図(2)-5)。ホパンは主に自動車の潤滑油に含まれ排ガス粒子として大気へ放出される。各都市の大気中ホパン濃度は冬季に高く、夏季に低い傾向が認められた。4都市の大気中のホパン濃度も冬季に高く夏季に低い傾

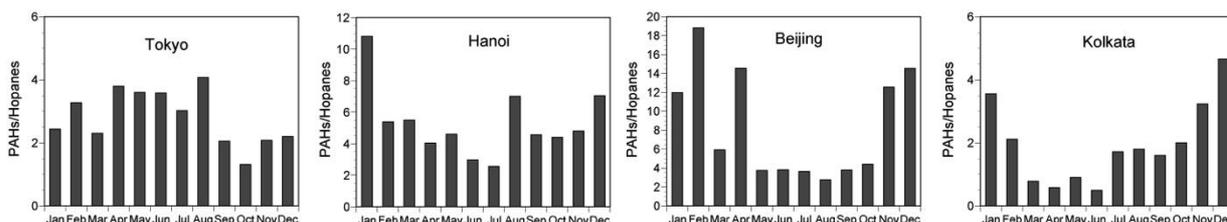
向が認められた。自動車の走行は年間ほぼ一定と考えられるので、大気中ホパン濃度の季節変化は大気混合層が冬に薄いことや冬季に雨が少なく、レインアウトの機会が少ないためと考えられた。4都市の大気混合層の厚さ等の気象的な影響を除いて考察するために、PAHs濃度をホパン濃度で割り算したPAHs/ホパン比を算出し、季節変動を検討した(図(2)-6)。PAHs/ホパン比は東京、ハノイでは季節変化はほとんど認められなかったが、PAHs/ホパン比は北京とコルカタでは冬に夏に比べて数倍高かった。このことは北京とコルカタでは夏季に比べて冬季にPAHsの大気への排出が増加することを示している。ただし、ホパンの季節変動の程度も東京、ハノイで小さく、北京、コルカタで高く、これら2都市に冬季にホパンの排出が増加する可能性も示唆された。ホパンが重油にも含まれ、また後述するように石炭燃焼や木材燃焼によってもホパンが生成するためと考えられた。しかし、いずれが寄与しても冬季のホパン濃度が増加するわけなので、冬季に北京とコルカタのPAHs/ホパン比が大きくなったことは、冬季にはホパンの濃度増加率を上回るPAHsの負荷の増加があったということの意味している。



図(2)-4. アジア4都市大気エアロゾル中PAHs濃度の季節変化



図(2)-5. アジア4都市大気エアロゾル中ホパン濃度の季節変化

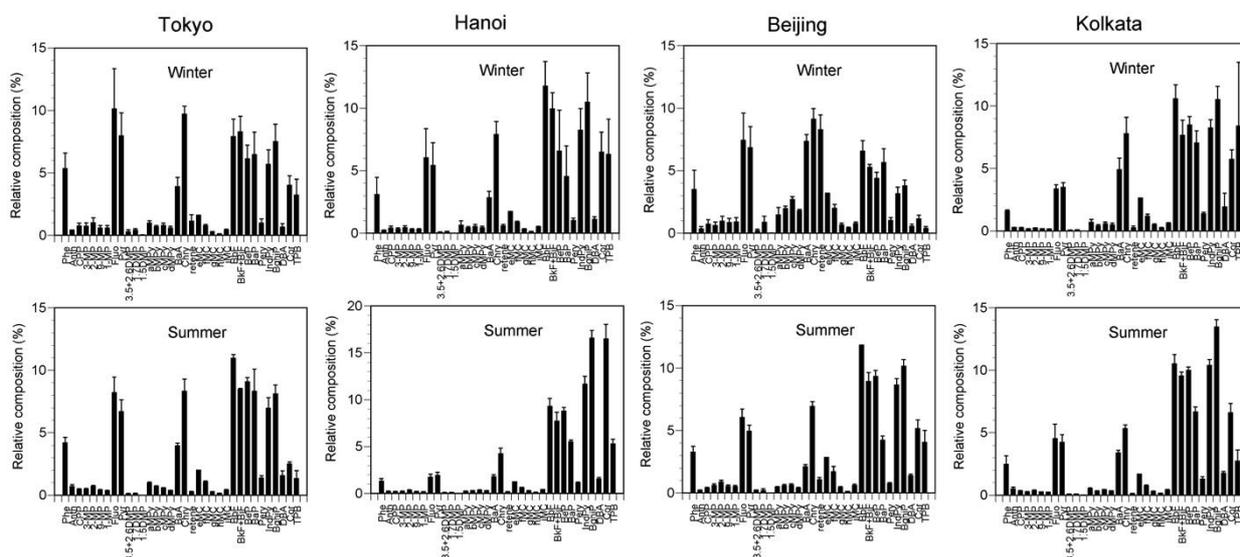


図(2)-6. アジア4都市大気エアロゾル中PAHs/ホパン比の季節変化

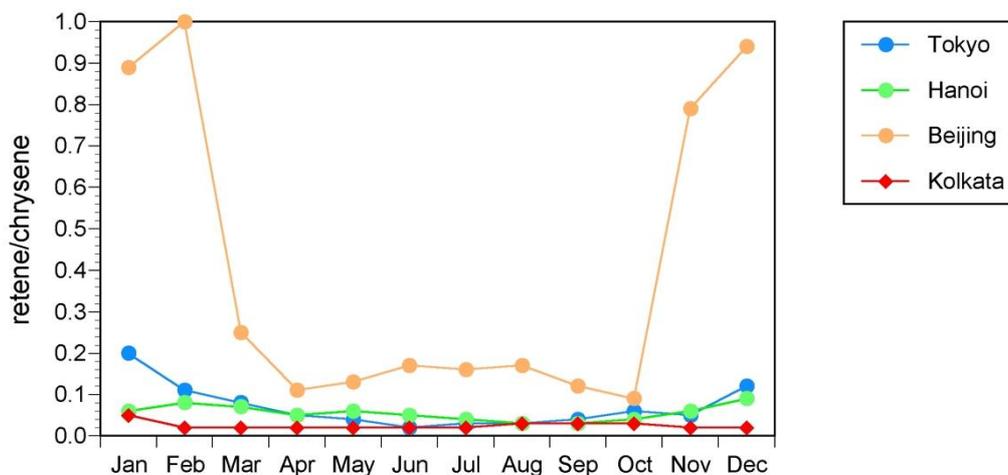
北京では11月15日～3月15日まで法的に暖房の使用が許可されており、PAHsの急激な濃度上昇と期間が一致することから暖房の燃料燃焼由来のPAHsが発生源と考えられた。中国のエネルギー源が石炭に大きく依存することから冬季の北京におけるPAHsの濃度増加には暖房用の石炭燃焼が寄与していると推察された。コルカタは年間を通して気温が高く、11月～2月の間も暖房がほとんど行われないため、PAHs発生源は暖房ではないと考えられた。コルカタでは10月～3月は乾季と

なりレンガ生産を始めとした工業が盛んになる時期であるため、工業活動による石炭燃焼の寄与が大きいものと考えられた。

これらのPAHsの起源の推定、特に北京とコルカタの冬季のPAHsが石炭燃焼起源であるという仮説について、PAHsとホパンの組成を詳細に検討することから考察する。各都市の夏と冬のエアロゾル中PAHs組成を図(2)-7に示す。全般にfluoranthene, pyrene, chrysene, benzo[fluoranthene], benzo[a]pyrene, benzo[e]pyrene, benzo[ghi]perylene, coronene等が豊富な組成を示し、冬季の方が夏季に比べて低分子PAHsの割合が相対的に高くなる傾向が認められた。冬季に低分子PAHsにシフトする傾向は、冬季に気温が低下し、粒子-ガスの分配が粒子側に偏るためと考えられた。北京の冬季のPAHsではreteneが相対的に高くなる傾向が認められた。Retene/Chrysene比は、3月～10月は0.3以下の値であったが、11月～2月の冬季に0.8～1.0程度と高い値を示した(図(2)-8)。Reteneは針葉樹の燃焼に伴い生成するので、冬季の北京では薪炭材の燃焼が活発化したと示唆されるが、針葉樹が起源となる石炭の燃焼に伴いreteneの生成の可能性も考慮する必要がある。

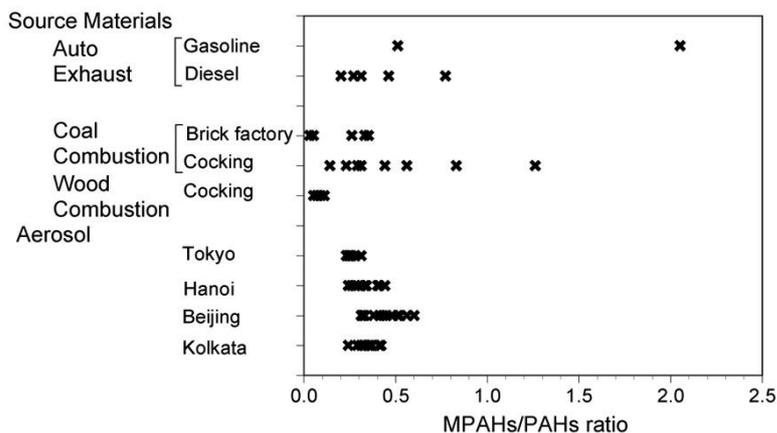


図(2)-7. アジア4都市大気エアロゾル中PAHsプロファイル(上:冬季、下:夏季)

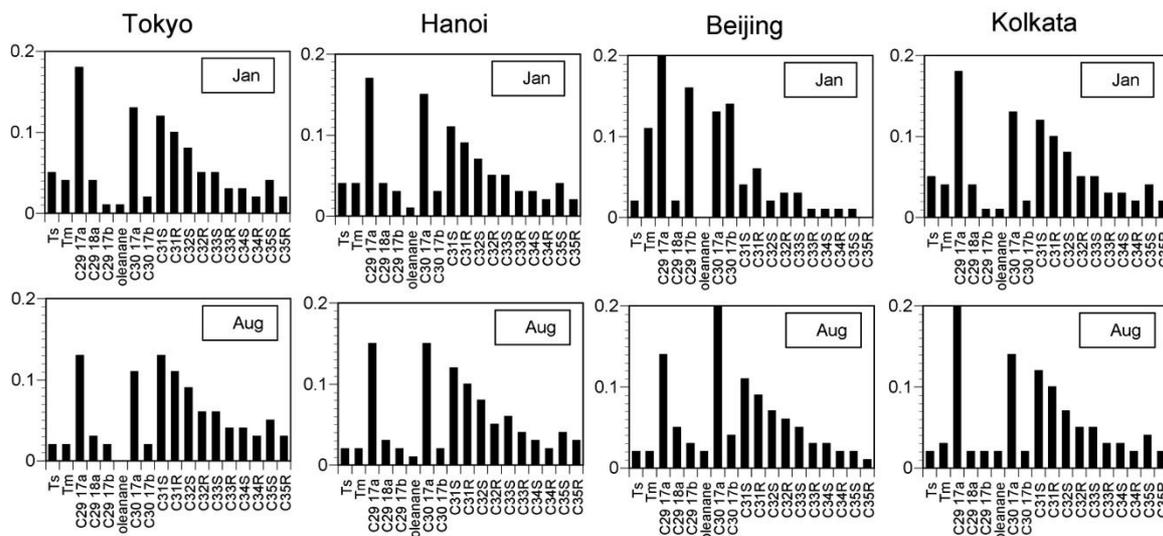


図(2)-8. アジア4都市大気エアロゾル中のretene/chrysene比の季節変化

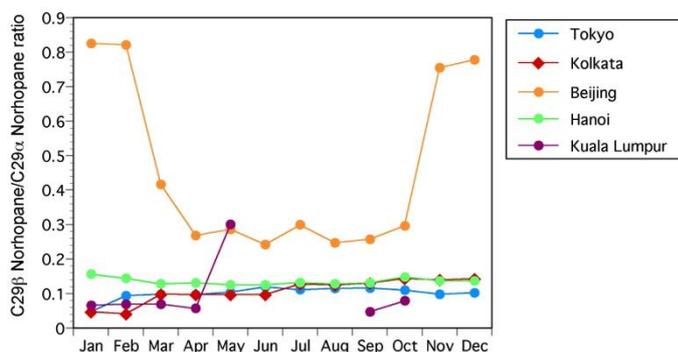
MPAHs/PAHsは北京のエアロゾル中は0.48~0.56の範囲であったが、木材燃焼生成物中で報告されているMPAHs/PAHsの0.05~0.11と範囲は一致せず、石炭燃焼生成物と範囲が一致した(図(2)-9)。さらに、クラスター分析を行ったところ大気サンプルと石炭煤のPAHs組成は近いクラスターを形成した。以上より、北京の冬季PAHs濃度の上昇は、暖房の燃料としての石炭燃焼が起源であると推定された。図(2)-10に各都市の夏季(8月)と冬季(1月)のホパン組成を示す。北京の冬季を除いて、いずれの都市でのC29 17αとC30 17 αが卓越する典型的な自動車潤滑油(排ガス)に由来するホパンの組成を示した。冬季の北京はC29 17βとC30 17 βが相対的に多くなる特徴的な組成を示した。C29 17α に対するC29 17βの比(C29 17β Norhopane/C29 17α Norhopane ratio)は3月~10月は0.4以下の値であったが、11月~2月の冬季に0.8程度の高い値を示した(図(2)-11)。起源物質のC29 17β Norhopane/C29 17α Norhopane ratioを図(2)-12に示す。C29 17β Norhopane/C29 17α Norhopane ratioは石油および石油燃焼生成物で0.2以下の低い値を示し、木材燃焼生成物と石炭燃焼生成物で最大0.6程度の高い値を示した。北京の冬季の高いC29 17β Norhopane/C29 17α Norhopane ratioは石炭燃焼生成物として説明可能な範囲であった。以上のPAHsとホパン組成を併せて考えると、冬季の北京のPAHsの濃度上昇は主に暖房に使われている石炭燃焼によるものと結論づけられた。



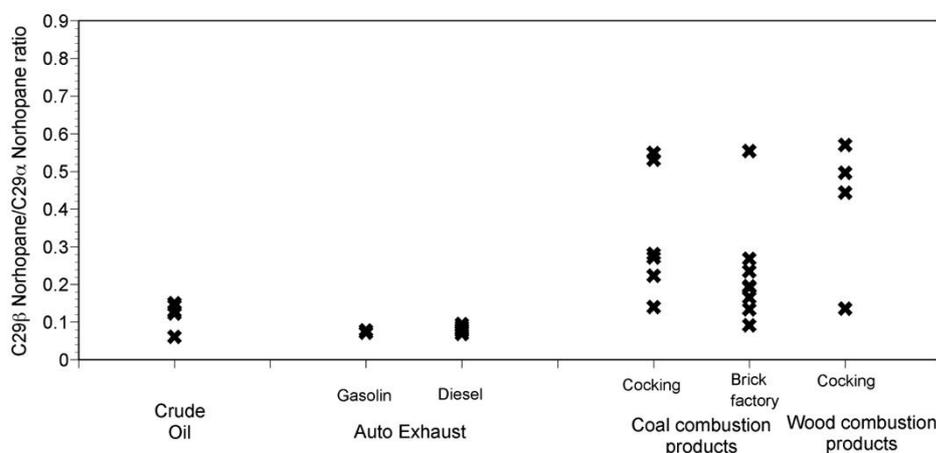
図(2)-9. アジア4都市大気エアロゾルおよび起源物質中のPAHsのMPAHs/PAHs比



図(2)-10. アジア4都市大気エアロゾル中ホパンプロファイル(上:冬季、下:夏季)



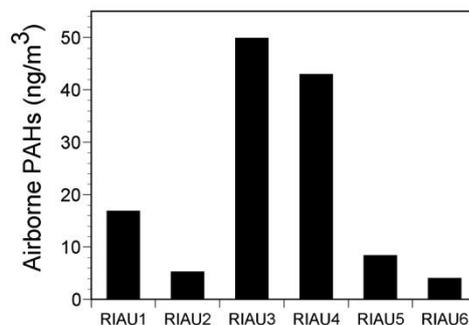
図(2)-11. アジア5都市大気エアロゾル中のC29 17β Norhopane/C29 17α Norhopane ratioの季節変化



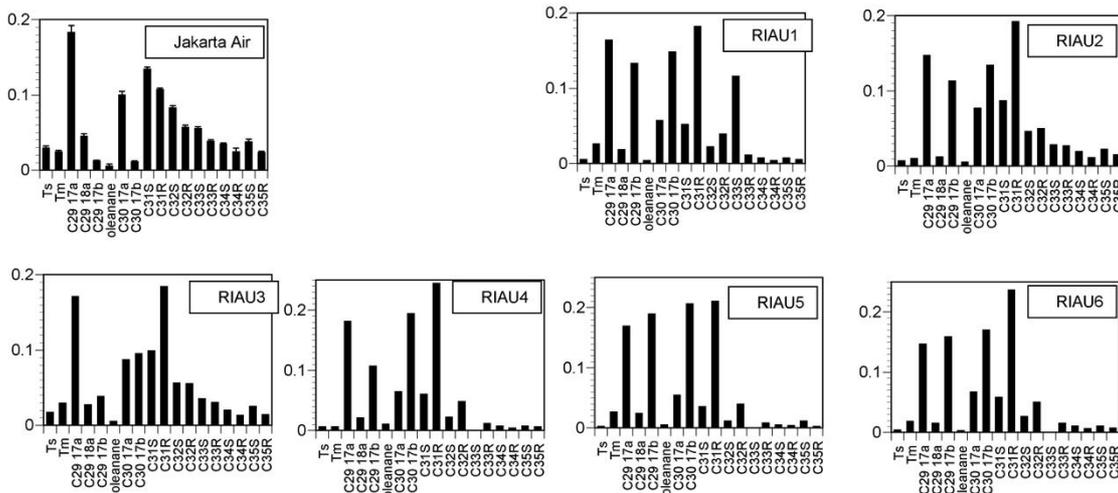
図(2)-12. 石油および燃焼生成物中のC29 17β Norhopane/C29 17α Norhopane ratio

一方、コルカタでもMPAHs/PAHsとクラスター解析からは木材燃焼よりも石炭燃焼の寄与が大きと示唆されたが、冬季にC29 17β Norhopane/C29 17α Norhopane ratioの増加が認められなかったことから、冬季のコルカタのPAHs濃度の増加が石炭燃焼の活発化によるものとは結論づけられなかった。

インドネシアのジャカルタとスマトラ島のリアウのエアロゾル組成を比べることから、熱帯地域の木材燃焼の熱帯アジアの大気エアロゾル中PAHsへの寄与と熱帯植物の燃焼に特異的なマーカーの検索を行った。



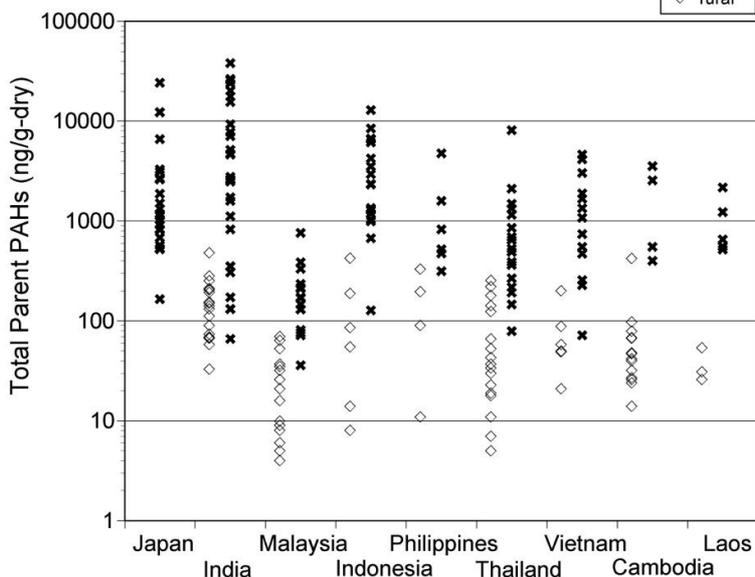
図(2)-13. インドネシアリアウにおける森林火災由来煙霧 (Haze) が激しい時期(RIA U3, RIA U4)と軽微な時期の(RIA U1, RIA U2, RIA U5, RIA U6)の大気エアロゾル中PAHs濃度



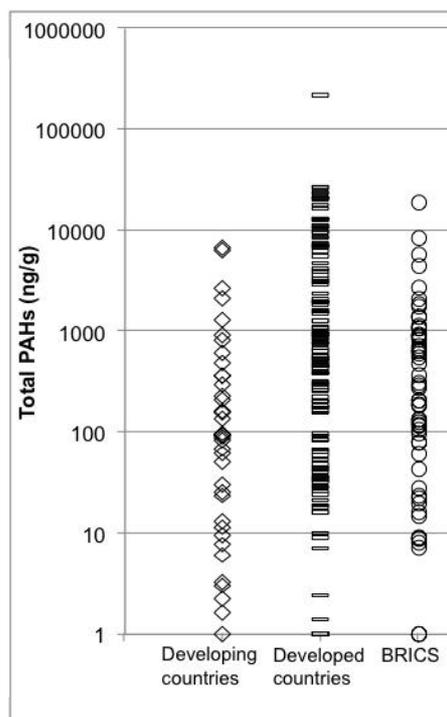
図(2)-15. インドネシアジャカルタおよびリアウにおける森林火災由来煙霧 (Haze) が激しい時期 (RIAU 3, RIAU4) と軽微な時期の (RIAU1, RIAU2, RIAU5, RIAU6) の大気エアロゾル中ホパンプロファイル

(3) アジア水域の堆積物中のPAHsの分布と起源推定

熱帯アジア各国および東京の堆積物中PAHs濃度は6 ~ 38,000ng/g (n=180) の濃度範囲であった (図(2)-16)。インドの都市水域の堆積物中のPAHs濃度 (total parent PAHs の平均値 9,382 ng/g, n=25) は世界の報告値 (図(2)-17、表(2)-1) ¹⁾⁻⁶⁸⁾ と比べ、高度に汚染されていることが明らかになった。またインドネシアのジャカルタの堆積物中PAHs濃度 (total parent PAHs の平均値 3,545 ng/g, n=18) も先進工業化国の水域と比べて高度に汚染されている分類に入った。それ以外の熱帯アジア各国は低~中程度の濃度レベルを示した。



図(2)-16. アジア各国の水域堆積物中のPAHs濃度



図(2)-17. 世界各国の水域堆積物中で報告されているPAHs濃度

表(2)-1. 世界の河口沿岸域堆積物中のPAHs濃度の報告値

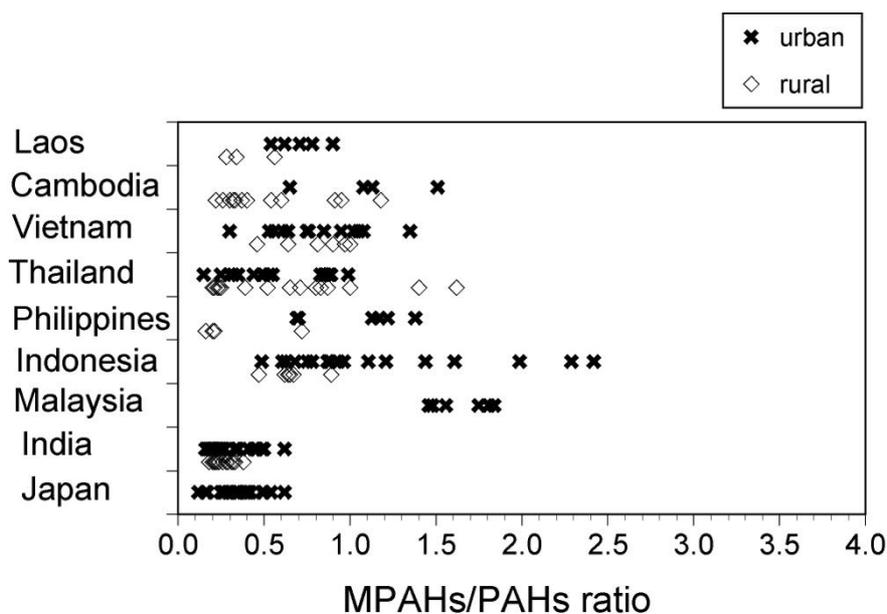
Country	Location	Total PAHs				n	Major Source	Ref.
		min (ng/g)	max (ng/g)	average (ng/g)	specific (ng/g)			
Developing country								
Argentina	Rio de la Plata Estuary	3	2100	357		13	petroleum+combustion	1
Bahrain	Persian Gulf	13	6600	1277		4	petroleum	2
Egypt	Abu Qir Bay		2660	478		20	combustion	3
Egypt	Mediterranean Sea	88	6338	154		16	petroleum+combustion	4
Jamaica	Montego Bay	1	358				not specified	5
Kuwait	Kuwait Coast	4	209	61		19	petroleum	6
Malaysia	West Coast of Peninsular Malaysia	4	431			17	petroleum+combustion	7
Mexico	Todos Santo Bay	8	813	96		32	combustion	8
Namibia	Walvis Bay				68	1	combustion	9
Oman	Persian Gulf	2	30	11		6	petroleum	2
Qatar	Persian Gulf	1	92	25		5	petroleum	2
Thailand	Thailand Coast	6	228	50		14	petroleum+combustion	10
UAE	Persian Gulf	0	9	3		6	petroleum	2
Yemen	Hadhramout coast	2	604	82		17	petroleum	11
Developed country								
Australia	Sydney Coast	19	174	97		2	petroleum	12
France	Arcachon Bay	32	4120	1918		7	not specified	13
France	Corsica	1	20446	2065		10	petroleum+combustion	14
France	French Riviera	45	13010	3130		10	combustion + petroleum	14
France	Gulf of Lions	182	763	456		4	combustion + petroleum	15
France	Gulf of Lions	461	947			6	petroleum+combustion	16
France	Gulf of Lions	36	6940	1259		6	not specified	13
France	Marseille Bay	34	1984			16	combustion	17,
France	Sadina	1	919	311		3	petroleum+combustion	14
Ireland	Larne Lough	83	22960	3296		14	combustion	18
Ireland	Strangford Lough	261	1263	734		16	combustion	18
Italy	Gela coast	2	434	68		24	combustion	19
Italy	Gulf of Naples	92	12561	3115		15	not specified	20
Italy	Ligurian Sea	<1	26247			25	combustion	21
Italy	Mar Piccolo, Ionian Sea	380	12750				pyrogenic	22
Portugal	Douro River estuary,	59	156				not specified	23
Slovenia	Northern Adriatic Sea	35	682	316		17	combustion	24
Spain	Catalan Coast	378	529			2	petroleum+combustion	16
Spain	Spanish northern coast	1	8420	1836		6	not specified	13
U.K.	Brighton Marina	24.0	4710	631		16	combustion	25
UK	Inner Clyde Estuary	630	23711			11	fossil fuel combustion	26
U.K.	U.K. Coastal locations	10	3054	787		31	combustion	27
	Alaska- Prince William Sound				113			9
U.S.A.	Bay of Isles, Alaska	9	828	393		40	combustion	28
U.S.A.	Buzzard Bay				800	1	petroleum	29
U.S.A.	Buzzard Bay			12500		6	combustion	30
U.S.A.	Cape Ann			5500		6	not specified	30
U.S.A.	Casco Bay	16	20748	2854		65	not specified	36
U.S.A.	Casco Bay	21	10663	1064		76	combustion	31
U.S.A.	Chesapeake Bay			6200		6	not specified	30
U.S.A.	Choctawatchee Bay			9600		6	not specified	30
U.S.A.	Dabob Bay				270	1	combustion	32
U.S.A.	Drier Bay	43	1497	398		42	petroleum	33
U.S.A.	Elliot Bay			10900		6	not specified	30
U.S.A.	Georges Bank	1	298			48	combustion	28
U.S.A.	Gulf of Maine	200	870	530		4	combustion	34
							pyrogenic and petrogenic mixed	35
U.S.A.	Jobos Bay and La Parguera	40	1912				not specified	30
U.S.A.	Mississippi Sound			7000		6	not specified	36
U.S.A.	Mississippi-Alabama Shelf	18	567	162		10	petroleum	

U.S.A.	Narragansett Bay			7300		6	not specified	30
U.S.A.	Narragansett Bay	569	216000	21100		41	combustion	37
U.S.A.	Narragansett Bay-Conimicut Point				2500	1	combustion	38
U.S.A.	Narragansett Bay-Rhode Island Sound				125	1	combustion	38
U.S.A.	New York Bight			8700		6	not specified	30
U.S.A.	San Diego	7	257	85		5	combustion	39
U.S.A.	Orange County Sanitation District	64	1569	223		9	combustion	40
U.S.A.	Palos Verdes Shelf				7037	1	petroleum	41
U.S.A.	Penobscott Bay			6700		6	not specified	30
U.S.A.	Point Loma			26		6	not specified	30
U.S.A.	Prince William Sound, Alaska	175	16475	3916		7	combustion	42
U.S.A.	Prince William Sound, Alaska			1096		18	petroleum	43
U.S.A.	Puget Sound	28	2358	500		23	combustion	44
U.S.A.	Raritan Bay			7400		6	not specified	30
U.S.A.	San Antonio Bay			48		6	not specified	30
U.S.A.	San Diego Bay			9500		6	not specified	30
U.S.A.	San Francisco Bay-Richardson Bay				3884	1	combustion	45
U.S.A.	San Francisco Bay- San Pablo Bay				955	1	combustion	45
U.S.A.	San Pedro Shelf and slope	53	1590	515		27	combustion+petroleum	46
U.S.A.	San Diego Bay	898	983	941		2	combustion	47
U.S.A.	Santa Monica Bay, California	200	11000			43	not specified	48
U.S.A.	St. Andrew Bay			17800		6	not specified	30
U.S.A.	Sarasota Bay	16	26771	1615		62	combustion+petroleum	49
U.S.A.	U.S Naval Station, San Diego	280	20190	3574		25	combustion	42
U.S.A.	Washington Coast	29	460	200		13	combustion	50
BRICS*								
Brazil	Santos Bay	80	42390			5	petroleum+combustion	51
Brazil	Santos Bay	8	4163	714		28	petroleum+combustion	52
China	Bohai Bay and Yellow Sea	20	5734	877		20	not specified	53
China	Daya Bay	115	1134	481		14	pyrogenic+petrogenic	54
China	East China Sea	22	182	105		11	combustion + petroleum	55
China	Bohai Sea	28	1082	1384		66	petroleum+combustion	56
China	Laizhou Bay	23	293	134		17	petroleum	57
China	Macao coast	80	8415	911		45	petroleum+combustion	58
China	Pearl River Estuary	189	637	362		10	petroleum+combustion	59
Taiwan	Hshin-ta coast	98	2048			30	petroleum	60
Taiwan	Kaohsiung Harbour	9	1750	590			pyrogenic+petrogenic	61
India	Northeastern coast of Bay of Bengal	132	2938	634			combustion	62
India	Northeastern coast of India	3	1081	271		10	combustion	63
Russia	White Sea	16	208	61		11	combustion	64
South Korea	Korean coast	9	18500	820		117	combustion	65
South Korea	Kyeonggi Bay	9	1400	120		24	combustion	66
South Korea	Masan Bay	207	2670	680		16	combustion	67
South Korea	Yeongil Bay	<10	1870	309		26	not specified	68

*BRICS : Brazil, Russia, India, China and South Korea

この地域特有の頻繁な豪雨により供給される大量の土砂により希釈されていることや生物分解が
 おこりやすい環境であることを考えると、この熱帯アジア水域へのPAHsの負荷は先進工業化国と
 比べても大きなものであると考えられる。

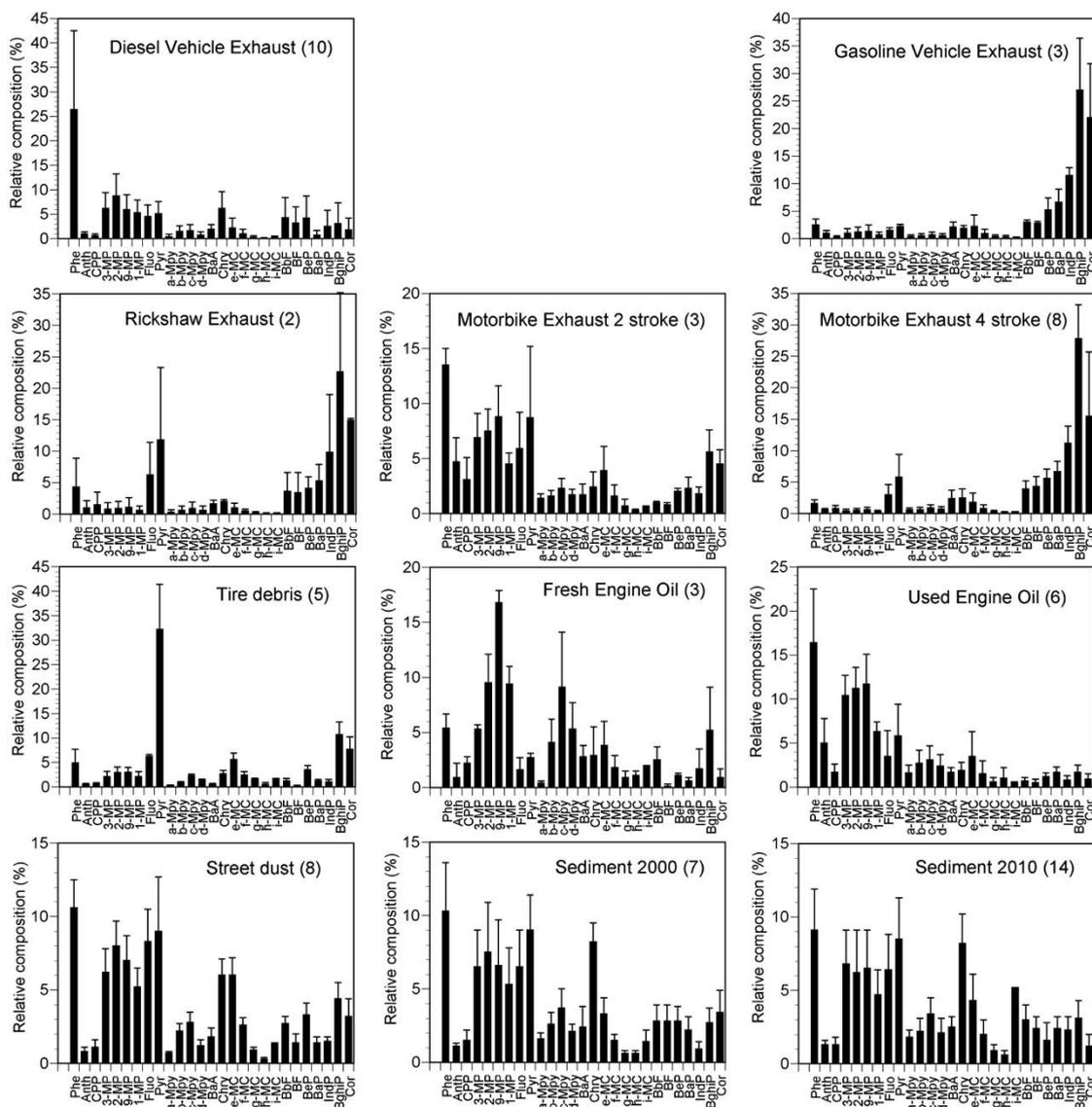
熱帯アジア全域と東京湾堆積物中のPAHsのMPAHs/PAHsを図(2)-18に示す。インド以外の熱帯
 アジアの堆積物試料の多くはMPAHs/PAHs比が0.3以上の大きな値を示し、石油起源PAHsの流入が
 明らかとなった。都市部では高MPAHs/PAHs比、遠隔地で低MPAHs/PAHs比の傾向となった。特に、
 インドネシア（ジャカルタ）、マレーシアではMPAHs/PAHs比は石油起源閾値(2.2)に近いあるいは
 閾値を超えている地点が存在し、石油起源PAHsの寄与を強く受けていることが明らかとなった。
 逆に、インドでは、MPAHs/PAHs比が0.15~0.7と著しく低く、強い燃焼起源であることが示された。
 PAHs濃度が都市域で高く、遠隔地で低いことも併せて考えると以下のようなPAHs汚染のメカニズ
 ムが考えられた。すなわち、主に都市から放出される燃焼起源PAHsは大気輸送により広域に運ば
 れ、アジア地域のPAHsのバックグランド汚染を形成し、この燃焼起源PAHsのバックグランドの上
 に、都市（インド以外）では石油起源のPAHsの大きな負荷があり、都市水域堆積物中PAHsが強い
 石油起源の特徴を示す、すなわち都市部に石油起源PAH汚染源が存在することが示唆された。以
 下のセクションでは、より詳細な起源推定について記載する。



図(2)-18. アジア各国の水域堆積物中のPAHsのMPAHs/PAHs比

ジャカルタの堆積物中のPAHsの負荷源と起源を推定するために、起源物質の分析を行った。道
 路粉塵中のPAHsの組成は堆積物中のPAHsの組成と極めて類似していることが明らかになり（図
 (2)-19）、交通系のPAHsが道路粉塵とその表面流出を通して負荷されるものが、ジャカルタ堆積物
 中のPAHsの主な起源と考えられた。交通系のPAHs起源として、想定される負荷源として道路粉塵
 が起源物質として自動車（ガソリンエンジン車、ディーゼルエンジン車）排気粒子、モーターバ
 イク（2ストロークエンジン、4ストロークエンジン）排気粒子、Rickshaw（三輪タクシー）排
 気粒子、市販エンジンオイル、使用済みエンジンオイル、タイヤ摩耗粒子をジャカルタ市内で採
 取し、PAHsの分析を行った。それらの起源物質のPAHs組成を図(2)-19に示す。なお、ジャカルタ

の道路は主にコンクリート舗装されており、アスファルトは想定される起源物質から除外した。ディーゼル排ガスは低分子にシフトし、ガソリン排ガス粒子は高分子にシフトしていた。タイヤ摩耗粒子は極端にpyreneが卓越した組成を示した。これらの組成はバンコクの起源物質で観測されたもの(ref#)と類似していた。本研究では、モーターバイク（4ストロークエンジン）、Rickshaw（三輪タクシー）排気粒子が高分子にシフトしていることはじめて明らかにした。これらの起源物質の中ではモーターバイク（2ストロークエンジン）と使用済みエンジンオイルのPAHs組成が、堆積物と道路粉塵のPAHs組成と類似度が高かった。

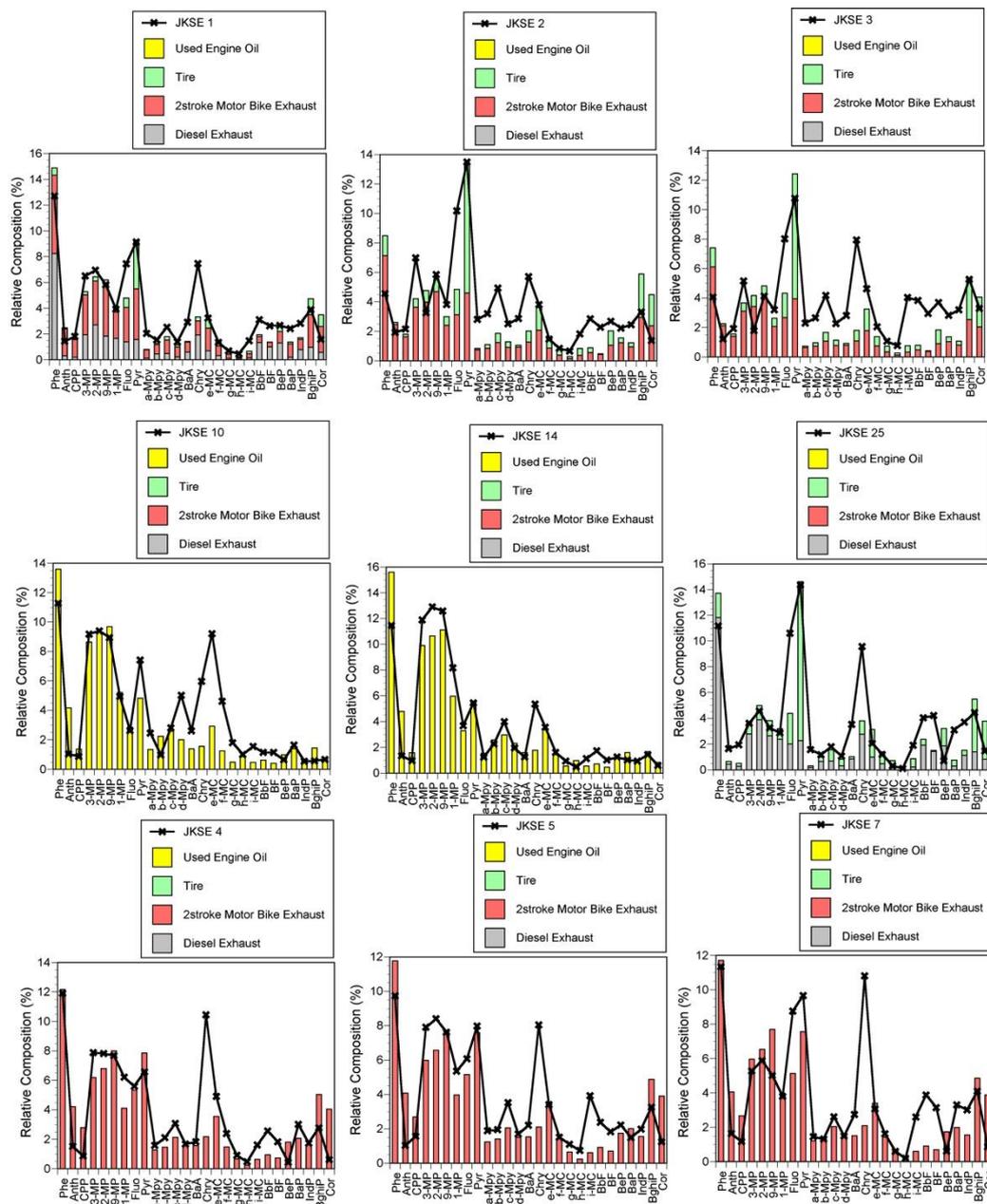


図(2)-19. ジャカルタ堆積物、道路粉塵、および各種起源物質中のPAHsプロファイル

複数の起源物質の混合が想定されるので、PAHs組成の重回帰分析を行った。その結果を、表(2)-2に示す。ジャカルタ市内堆積物の13地点中10地点で、モーターバイク（2ストロークエンジン）排気粒子の寄与が一番大きくなった。

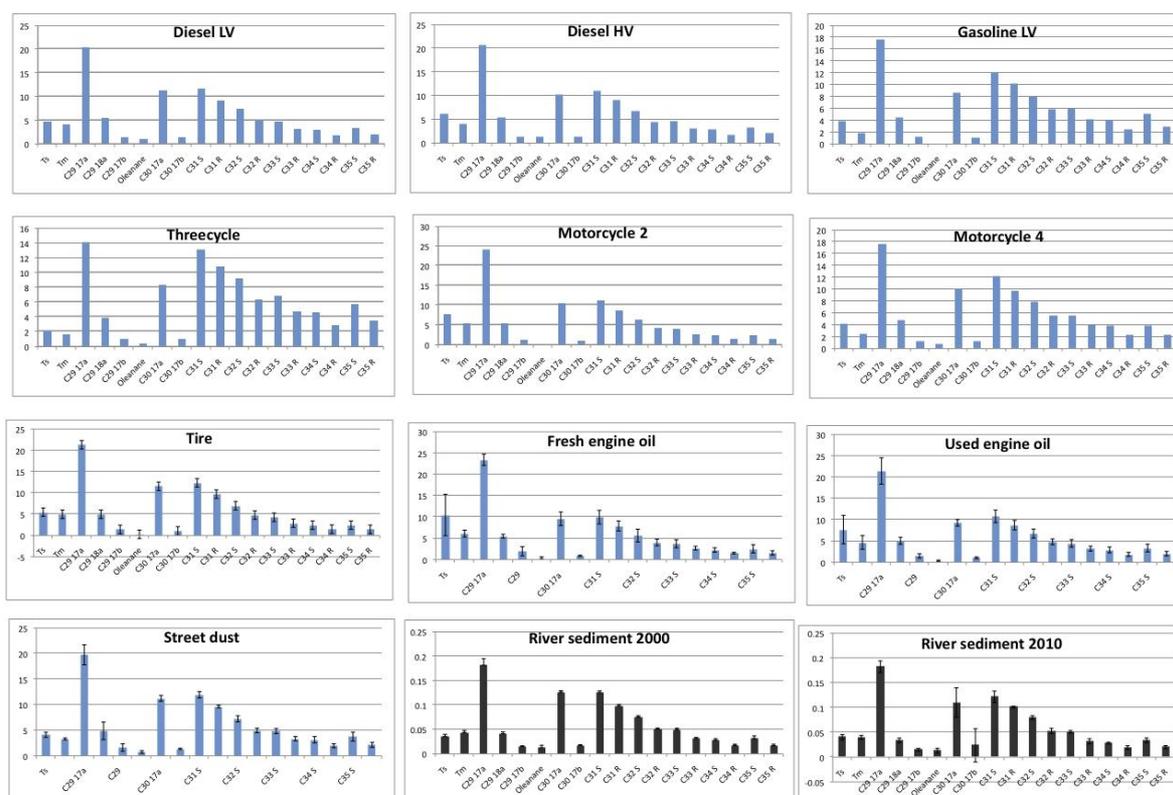
表(2)-2. ジャカルタ堆積物のPAHsプロファイルと起源物質のPAHsプロファイルの重回帰分析結果（相関係数）

堆積物採取地点名	ディーゼル自動車 排気粒子	ガソリン自動車 排気粒子	4ストロークモーター バイク排気粒子	2ストロークモーター バイク排気粒子	三輪タクシー排 気粒子	タイヤ摩耗粒子	廃エンジンオイル	合計したもの の相関係数
JKSE1	0.31			0.45		0.12		0.92
JKSE2				0.53		0.27		0.79
JKSE3				0.45		0.26		0.74
JKSE4				0.90				0.81
JKSE5				0.87				0.85
JKSE7				0.87				0.77
JKSE8				0.83				0.75
JKSE9				0.77				0.70
JKSE10							0.83	0.83
JKSE13				0.88				0.83
JKSE14							0.95	0.92
JKSE16				0.76				0.73
JKSE25	0.45					0.38		0.82
平均				0.85				0.84

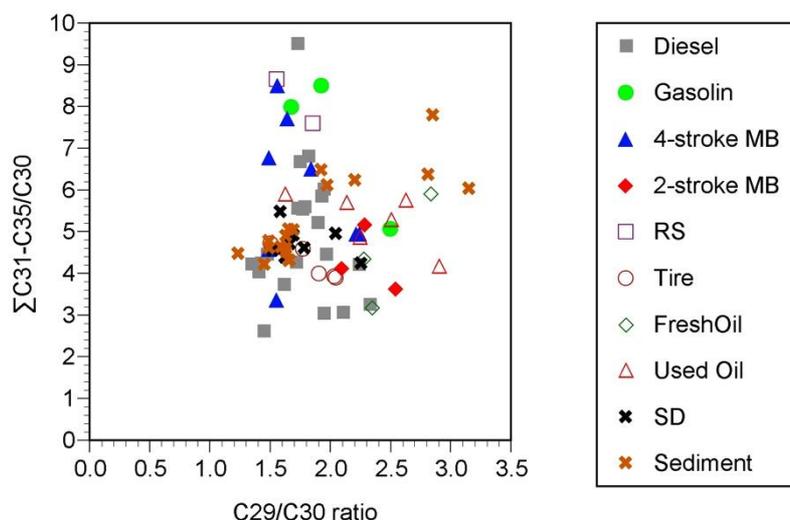


図(2)-20. 重回帰分析の結果により推定されたPAHs組成（積み上げグラフ）と実測PAHs組成（折れ線）

モーターバイク（２ストロークエンジン）排気粒子の寄与が一番大きくなった地点ではそれに加えて、タイヤ摩耗粒子、ディーゼル排ガス粒子の寄与がある地点があった。また、モーターバイク（２ストロークエンジン）排気粒子の寄与が推定されなかった３地点のうち２地点の堆積物中PAHsでは使用済みエンジンオイルが主要な負荷源と推定された。このうち、JKSE14は使用済みエンジンオイルの一時貯留所に近接しており、そこからの漏出が示唆された。モーターバイク（２ストロークエンジン）排気粒子の寄与が推定されなかったその他の１地点ではタイヤ摩耗粒子とディーゼル排ガス粒子の寄与が推定された。重回帰分析の結果から推定された各負荷源からの寄与率を各負荷源のPAHs組成を掛け算し、各負荷源からの各PAHs成分の寄与を推定し、それを積み上げた推定PAHs組成を図(2)-20に示す。図(2)-20では、推定PAHs組成と共に実測PAHs組成も示す。ジャカルタ市内のPAHsへは複数の起源が寄与しており、その寄与度は地点により変動するが、全般にモーターバイク（２ストロークエンジン）排出粒子が大きく寄与していると推定された。ホパンの組成についても検討を行ったが、ホパン全体のプロファイルは堆積物、道路粉塵、各種起源の間で類似しており（図(2)-21）、特定の起源からの寄与を特定できなかった。同様にホパンの微細な組成（C29/C30比と Σ C31-C35/C30比のダイアグラム；図(2)-22）も類似しており、特定の起源の寄与を特定できなかった。ジャカルタ市内ではモーターバイク（２ストロークエンジン）の走行台数も多く、かつモーターバイク（２ストロークエンジン）排気粒子は走行距離当たりのPAHsの排出量もモーターバイク（４ストロークエンジン）に比べて高いことが報告されており、ジャカルタ水域へのPAHsの主要な負荷源であると結論づけられた。



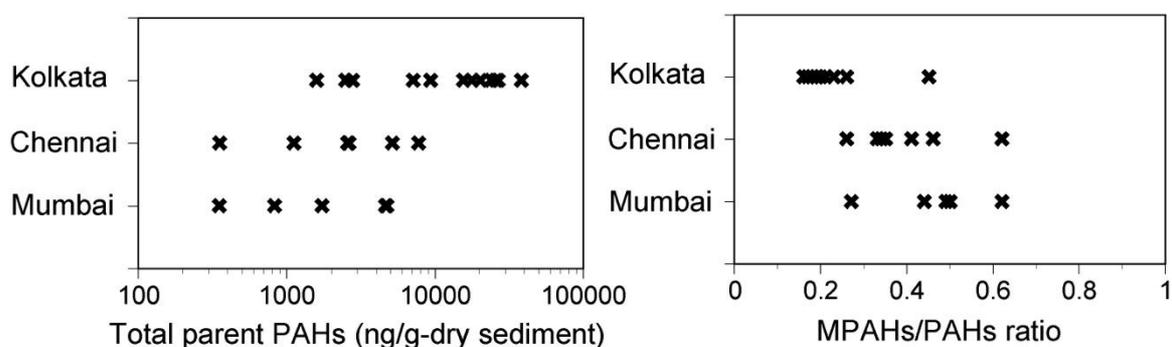
図(2)-21. ジャカルタ堆積物および起源物質中のホパンのプロファイル



図(2)-22. ジャカルタ堆積物および起源物質のホバダイアグラム

石油起源PAHsの寄与が大きいと推定されたその他の熱帯アジアの都市についても、同様の手法で発生源推定を行った。マレーシアとカンボジアでは、使用済みエンジンオイルが、主要なPAHsの発生源であると推定された。タイではタイヤ摩耗粒子が主要で使用済みエンジンオイルも一部寄与しており、ベトナムでもタイヤ摩耗粒子が主要であり使用済みエンジンオイルが寄与しているが、それに加えてディーゼル排ガス粒子も寄与していると推定された。ラオスでもタイヤ摩耗粒子が主要であったが、アスファルトの寄与も推定された。熱帯アジア全体としては使用済みエンジンオイルとタイヤ摩耗粒子の寄与が広く存在していると推定された。

一方、インドの堆積物は他の熱帯アジア諸国と対照的に、アルキルPAHの割合が低く、燃焼起源PAHsの寄与が大きいと示された。インドではコルカタ、ムンバイ、チェンナイの3都市の堆積物について測定を行ったが、中でもコルカタでアルキルPAHsの比率が低かった（図(2)-23）。コルカタのMPAHs/PAHsの範囲は石炭燃焼生成物の範囲と類似しており、コルカタでは石炭燃焼生成物の寄与が大きいことが示唆された。コルカタのMPAHs/PAHsの値は木材燃焼生成物に石油起源PAHsが少量混入することによっても説明が可能であるが、課題1で用いた14Cの測定結果からは木材燃焼の寄与は小さいと考えられたので、木材燃焼生成物への石油起源PAHsの少量混入の可能性は低いと考えられる。コルカタでは石炭燃焼生成物の寄与が大きいことが示唆された。



図(2)-23. インド3都市の堆積物中PAHs濃度およびMPAHs/PAHs比

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

PAHs組成と関連マーカーの同時測定による大気および水域のPAHsの起源解析手法を作成した。アジア諸都市の大気および水域のPAHs汚染の実態を明らかにし、起源の推定を行った。

(2) 環境政策への貢献

北京において大気中PAHs濃度が冬季の石炭燃焼により高濃度になることとその程度を明らかにした。冬季偏西風により日本列島に運ばれる中国からの大気汚染物質の影響評価のための基礎的な知見を提供した。熱帯アジア水域のPAHsについては、各国の発生源の推定を行った。環境対策の中で活用されるように、各国の共同研究者を通して働きかけていくように努める。

6. 国際共同研究等の状況

本課題に関係する国際共同研究としてInternational Pellet Watchを行っている。International Pellet Watchは海岸漂着プラスチック小粒を使った全球規模での環境汚染モニタリングプログラムである。モニタリング項目の一つに本課題の対象物質のPAHsも含まれており、本課題に関連する国際共同研究であり、熱帯アジア水域への石油起源PAHsの広がりにはInternational Pellet Watchからも確認されている。本課題の代表者の高田がInternational Pellet Watchの代表も務めている。現在世界40カ国50名程度の研究者・NGOが参加している。International Pellet Watchは国連環境計画(UNEP)等の国際機関からも注目され、UNEP Year Book 2011の中でも紹介されている。

本サブテーマの成果に鑑み、中国の研究者との協力が重要なことから、科学技術振興機構が募集した戦略的国際科学技術協力推進事業に応募したところ、採択となり平成24年4月より共同研究を開始することができた。

科学技術振興機構、戦略的国際科学技術協力推進事業 研究題目：「吸収性エアロゾル(EC)と散乱性エアロゾル(OC、金属成分、イオン成分)の分布と化学成分の変化による影響の解明」

カウンターパート：孟凡・中国環境科学研究院・中国

参加・連携：日本側・畠山史郎、中国側・孟凡をそれぞれの代表として連携して研究を進める。

国際的な位置づけ：日中間の公式のプロジェクトである。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

※雑誌名は正確に、欧文誌の場合は雑誌の正式な略称で記載すること(IF等の検索の際、支障をきたすため)。

<論文(査読あり)>

- 1) 吉野彩子、中山寛康、小川佳美、佐藤圭、高見昭憲、畠山史郎：エアロゾル研究, 26(4), 307-314 (2011).

「2010年沖縄県辺戸岬における東アジアに由来する多環芳香族炭化水素類の長距離輸送」

- 2) 小川佳美、兼保直樹、佐藤圭、高見昭憲、林政彦、原圭一郎、畠山史郎：大気環境学会誌, 47(1),

18-25 (2012).

「長距離輸送された多環芳香族炭化水素とn-アルカン—2009年春季および秋季の沖縄辺戸岬、福江島、福岡での測定から—」

- 3) M. Murakami, M. Abe, Y. Kakumoto, H. Kawano, H. Fukasawa, M. Sah, H. Takada : Atmospheric Environment, 54, 9-17 (2012)

“Evaluation of ginkgo as a biomonitor of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons”

- 4) Rinawati, T. Koike, H. Koike, R. Kurumisawa, M. Ito, S. Sakurai, A. Togo, M. Saha, Z. Arifin, H. Takada : J. Hazardous Materials, 217- 218, 208- 216 (2012)

“Distribution, source identification, and historical trends of organic micropollutants in coastal sediment in Jakarta Bay, Indonesia”

<査読付論文に準ずる成果発表> (「持続可能な社会・政策研究分野」の課題のみ記載可。)

「特に記載すべき事項はない」

<その他誌上発表(査読なし)>

「特に記載すべき事項はない」

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) M. Saha, H. Takada, B. Bhattacharya, 18th symposium on Environmental Chemistry, Tsukuba, Japan, June 10, 2009.

“Distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tropical Asian countries”

- 2) K. Shimada, S. Hatakeyama, A. Takami, S. Kato, Y. Kajii, 4th Japan-China-Korea Joint Conference on Meteorology, Tsukuba, Japan, Nov. 8, 2009.

“Variation of Carbonaceous Aerosols in Polluted Air Mass Transported from East Asia”

- 3) S. Hatakeyama, The 1st International Symposium on Science and Impact of Atmospheric Brown Clouds (ABCs), (Incheon) (2009/11/23)

“Impacts of aerosols in East Asia on plants and human health – an introduction to a new project in Japan”

- 4) M. Saha, H. Takada, B. Bhattacharya, 2nd International conference on “Ecotoxicology & Environmental Sciences”, Jadavpur University, Kolkata, India, December 15, 2009.

“Distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Kolkata , India”

- 5) K. Shimada, A. Takami, S. Kato, Y. Kondo, and S. Hatakeyama, The International Workshop "Frontiers of Black Carbon Studies" (Tokyo) (2010/1/25)

“Difference in Carbonaceous Aerosols Simultaneously Measured at Beijing and Cape Hedo, Okinawa”

- 6) Rinawati, T. Koike, H. Koike, R. Kurumisawa, M. Ito, H. Takada, Conference on Natural Resources and Environmental Perspective to Solve Climate Change, Riau, Indonesia, 2010/5/15.

“Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Polychlorinated Biphenyls

(PCBs), and Linear Alkybenzenes (LABs) in Coastal Sediment of Jakarta Bay, INDONESIA.”

- 7) 小川佳美・畠山史郎・兼保直樹・佐藤圭・高見昭憲：第27回エアロゾル科学・技術研究討論会（2010）
「2009年春季および秋季に辺戸岬、福江島、福岡で測定したPAHsとn-アルカン類」
- 8) Y. Ogawa, K. Sato, N. Kaneyasu, A. Takami, S. Hatakeyama: 8th International Aerosol Conference (Helsinki) (2010)
“PAHs and n-alkanes in the aerosol transported around the East China Sea”
- 10) 小川佳美、兼保直樹、佐藤圭、高見昭憲、畠山史郎：第51回大気環境学会年会（2010）
「2009年-2010年に辺戸岬、福江島、福岡で測定したPAHsとn-アルカン」
- 11) 山田尚人、小川佳美、兼安直樹、佐藤圭、高見昭憲、畠山史郎：第16回大気化学討論会（2010）
「東シナ海周辺に輸送されるキノン類と多環芳香族化合物」
- 12) 吉野彩子、中山寛康、小川佳美、高見昭憲、佐藤圭、畠山史郎：第28回エアロゾル科学・技術研究討論会（2011）
「沖縄県辺戸岬における東アジアに由来する多環芳香族炭化水素類の長距離輸送」
- 13) 石田貴嗣、吉野彩子、佐藤圭、高見昭憲、畠山史郎：東アジアにおけるエアロゾルの植物・人間系へのインパクトシンポジウム（2012）
「福江・辺戸岬への置換PAH、キノン類の輸送」
- 14) 前田 恵、吉野彩子、小川佳美、佐藤圭、畠山史郎：東アジアにおけるエアロゾルの植物・人間系へのインパクトシンポジウム（2012/1/25）
「辺戸岬における有機エアロゾルの季節変化」

（3）出願特許

「特に記載すべき事項はない」

（4）シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

「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

「特に記載すべき事項はない」

（6）その他

「特に記載すべき事項はない」

8. 引用文献

- 1) J.C. COLOMBO, N. CAPPELLETTI, J. LASCI, M.C. MIGOYA, E. SPERANZA, C.N. SKORUPKA :
Argentina, Environ. Sci. Technol. 40, 734–740 (2005).
“Sources, vertical fluxes, and equivalent toxicity of aromatic hydrocarbons in coastal sediments of the Rio de la Plata Estuary”
- 2) I. TOLOSA, S.J. DE MORA, S.W. FOWLER, J.-P. VILLENEUVE, J. BARTOCCI, C. CATTINI :

- Mar. Pollut. Bull. 50, 1619–1633 (2005).
- “Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from the Gulf and the Gulf of Oman”
- 3) M.A. KHAIRY, M. KOLB, A.R. MOSTAFA, A. EL-FIKY, M. BAHADIR : J. Hazard. Mater. 170, 389–397 (2009).
- “Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a Mediterranean semi-enclosed basin affected by human activities (Abu Qir Bay, Egypt)”
- 4) A. NEMR, T. SAID, A. KHALED, A. EL-SIKAILY, A. ABD-ALLAH : Monit. Assess. 124, 343–359 (2007).
- “The Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments along the Egyptian Mediterranean Coast, Environ.”
- 5) R. JAFFE, P.R. GARDINALI, Y. CAI, A. SUDBURY, A. FERNANDEZ, B.J. HAY : Environ. Pollut. 123, 291–299 (2003).
- “Organic compounds and trace metals of anthropogenic origin in sediments from Montego Bay, Jamaica: Assessment of sources and distribution pathways”
- 6) T. SAEED, A.N. ALGHADBAN, H. ALSHEMMARI, M. ALMUTAIRI, H. ALHASHASH : Water Sci. & Technol. 40, 89–98 (1999).
- “Preliminary assessment of the impact of draining of Iraqi Marshes on Kuwait’s Northern Marine environment. Part II. Sediment associated pollutants”
- 7) M.P. ZAKARIA, H. TAKADA, S. TSUTSUMI, K. OHNO, J. YAMADA, E. KOUNO, H. KUMATA : Environ. Sci. Technol. 36, 1907–1918 (2002).
- “Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: A widespread input of petrogenic PAHs”
- 8) J.V. MACÍAS-ZAMORA, E. MENDOZA-VEGA, J.A. VILLAESCUSA-CELAYA : Chemosphere 46, 459–468 (2002).
- “PAHs composition of surface marine sediments: A comparison to potential local sources in Todos Santos Bay, B.C., Mexico”
- 9) R.E. R.E. LAFLAMME, R.A. HITES : Geochim. et Cosmochim. Acta 42, 289–303 (1978).
- “The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments”
- 10) R. BOONYATUMANOND, G. WATTAYAKORN, A. TOGO, H. TAKADA : Mar. Pollut. Bull. 52, 942–956 (2006).
- “Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand”
- 11) A.R. MOSTAFA, T.L. WADE, S.T. SWEET, A.K.A. AL-ALIMI, A.O. BARAKAT : J. Mar. Syst. 78, 1–8 (2009).
- “Distribution and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Hadhramout coastal area, Gulf of Aden, Yemen”
- 12) P.D. NICHOLS, Q.I. ESPEY : AUSTRALIAN J. Mar. Freshw. Res. 42, 327–348 (1991).
- “Characterization of organic-matter at the air sea interface, in subsurface water, and in bottom sediments

near The Malabar Sewage Outfall in Sydney Coastal region”

- 13) P. BAUMARD, H. BUDZINSKI, P. GARRIGUES, T. BURGEOT, X. MICHEL, J. BELLOCQ : *Mar. Environ. Res.* 47, 415–439 (1999).
 “Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus Sp.*) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability”
- 14) P. BAUMARD, H. BUDZINSKI, P. GARRIGUES : *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 765–776 (1998).
 “Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the Western Mediterranean Sea”
- 15) E. LIPIATOU, A. SALIOT : *Mar. Chem.* 32, 51–71 (1991).
 “Fluxes and transport of anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the Western Mediterranean Sea”
- 16) I. TOLOSA, J.M. BAYONA, J. ALBAIGES : *Environ. Sci. Technol.* 30, 2495–2503 (1996).
 “Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in Northwestern Mediterranean Sediments: Spatial and temporal variability, fluxes, and budgets”
- 17) L. ASIA, S. MAZOUZ, M. GUILIANO, P. DOUMENQ, G. MILLE : *Mar. Pollut. Bull.* 58, 443–451 (2009).
 “Occurrence and distribution of hydrocarbons in surface sediments from Marseille Bay (France)”
- 18) J. GUINAN, M. CHARLESWORTH, M. SERVICE, T. OLIVER : *Mar. Pollut. Bull.* 42, 1073–1081 (2001).
 “Sources and geochemical constraints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of two Northern Irish Sea-loughs”
- 19) S. ORECCHIO, S. CANNATA, L. CULOTTA : *J. Hazard. Mater.* 181, 647–658 (2010).
 “How building an underwater pipeline connecting Libya to Sicilian coast is affecting environment: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments; monitoring the evolution of the shore approach area of the Gulf of Gela (Italy)”
- 20) E. ROMANO, A. AUSILI, N. ZHAROVA, M. CELIA MAGNO, B. PAVONI, M. GABELLINI : *Mar. Pollut. Bull.* 49, 487–495 (2004).
 “Marine sediment contamination of an industrial site at Port of Bagnoli, Gulf of Naples, Southern Italy”
- 21) R.M. BERTOLOTTI, F. GHIONI, M. FRIGNANI, D. ALVARADO-AGUILAR, L.G. BELLUCCI, C. CUNEO, M.R. PICCA, E. GOLLO : *Mar. Pollut. Bull.* 46, 907–913. (2003)
 “Polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial coastal sediments of the Ligurian Sea”
- 22) N. CARDELLICCHIO, A. BUCCOLIERI, S. GIANDOMENICO, L. LOPEZ, F. PIZZULLI, L. SPADA : *Mar. Pollut. Bull.* 55, 451–458 (2007).
 “Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy)”
- 23) M.J. ROCHA, P.A.R. P.C. FERREIRA, C. CRUZAIRO, E. ROCHA : *J. of Chromatogr. Sci.* 49, 695–701 (2011).
 “Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal sediments from the Porto Region (Portugal) by Microwave-Assisted Extraction, followed by SPME and GC-MS”
- 24) M. NOTAR, H. LESKOVSEK, J. FAGANELI : *Mar. Pollut. Bull.* 42, 36–44 (2001).

“Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea”

25) A.J. KING, J.W. READMAN, J.L. ZHOU : *Mar. Pollut. Bull.* 48, 229–239 (2004).

“Dynamic behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons in Brighton marina, UK”

26) C.H. VANE, I. HARRISON, A.W. KIM : *Mar. Pollut. Bull.* 54, 1301–1306 (2007).

“Assessment of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface sediments of the Inner Clyde Estuary, UK”

27) R.J. WOODHEAD, R.J. LAW, P. MATTHIESSEN : *Mar. Pollut. Bull.* 38, 773–790 (1999).

“Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments around England And Wales, and their possible biological significance”

28) P.D. BOEHM, D.S. PAGE, E.S. GILFILLAN, A.E. BENICE, W.A. BURNS, P.J. MANKIEWICZ : *Environ. Sci. Technol.* 32, 567–576 (1998).

“Study of the fates and effects of The Exxon Valdez oil spill on benthic sediments in two bays In Prince William Sound, Alaska. 1. Study Design, chemistry, and source fingerprinting”

29) R.A. HITES, R.E. LAFLAMME, J.W. FARRINGTON : *Science* 198, 829–831 (1977).

“Sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons: The Historical Record”

30) T.P. O’CONNOR : *Environ. Health Perspec.* 90, 69–73 (1991).

“Concentration of organic contaminants in mollusks and sediments at NOAA National status and trend sites in the coastal and estuarine United States”

31) T.L. WADE, S.T. SWEET, A.G. KLEIN : *Environ. Pollut.* 152, 505–521 (2008).

“Assessment of sediment contamination in Casco Bay, Maine, USA”

32) G. PRAHL, R. CARPENTER : *Geochim. et Cosmochim. Acta* 43, 1959–1972 (1979).

“The role of zooplankton fecal pellets in the sedimentation of polycyclic aromatic hydrocarbons in Dabob Bay, Washington”

33) P.D. BOEHM, J.W. FARRINGTON : *Environ. Sci. & technol.* 18, 840–845 (1984).

“Aspects of the polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of recent sediments in the Georges Bank region”

34) G. WINDSOR, JR., R.A. HITES : *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 27–33 (1979).

“Polycyclic aromatic hydrocarbons in gulf of marine sediments and Nova Scotia soils”

35) J.X. ALDARONDO-TORRES, F. SAMARA, I. MANSILLA-RIVERA, D.S. AGA, C.J. RODRÍGUEZ-SIERRA : *Mar. Pollut. Bull.* 60, 1350–1358 (2010).

“Trace metals, PAHs, and PCBs in sediments from the Jobos Bay area in Puerto Rico”

36) M.C. KENNICUTT, W.W. SCHROEDER, J.M. BROOKS : *Cont. Shelf Res.* 15, 1–18 (1995).

“Temporal and spatial variations in sediment characteristics on The Mississippi-alabama Continental-shelf”

37) P.C. HARTMANN, J.G. QUINN, R.W. CAIRNS, J.W. KING : *Mar. Pollut. Bull.* 48, 351–358 (2004).

“The distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Narragansett Bay surface sediments”

- 38) R.J. PRUELL, J.G. QUINN : *Estuarine, Coast. and Shelf Sci.* 21, 295–312 (1985).
“Geochemistry of organic contaminants in Narragansett Bay sediment”
- 39) E.Y. ZENG, C.L. VISTA : *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 179–188 (1997).
“Organic pollutants in the coastal environment of San Diego, California. 1. Source identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons”
- 40) C.L. MAXON, A.M. BARNETT, D.R. DIENER : *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 775–784 (1997).
“Sediment contaminants and biological effects in Southern California: Use of A Multivariate Statistical Approach to assess biological impact”
- 41) R.P. EGANHOUSE, R.W. GOSSETT : *Organic substances and sediments in water, Processes and Analytical*, Lewis Publishers, California, pp 191–220 (1991).
“Historical deposition and biogeochemical fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments near a major submarine wastewater outfall in Southern California”
- 42) D.S. PAGE, P.D. BOEHM, G.S. DOUGLAS, A.E. BENICE, W.A. BURNS, P.J. MANKIEWICZ :
Mar. Pollut. Bull. 38, 247–260 (1999).
“Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: A case study in Prince William Sound, Alaska”
- 43) A.E. BENICE, K.A. KVENVOLDEN, M.C. KENNICUTT II : *Org. Geochem.* 24, 7–42 (1996).
“Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill - a review”
- 44) R.C. BARRICK, F.G. PRAHL : *Estuarine, Coast. and Shelf Sci.* 25, 175–191 (1987).
“Hydrocarbon geochemistry of the Puget Sound Region - III. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments”
- 45) W.E. PEREIRA, F.D. HOSTETTLER, S.N. LUOMA, A. VAN GEEN, C.C. FULLER, R.J. ANIMA :
Mar. Chem. 64, 99–113 (1999).
“Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California”
- 46) C.R. PHILLIPS, M.I. VENKATESAN, R. BOWEN : *Molecular markers in environmental geochemistry American Chemical Society, Washington D.C.*, , pp 242–260 (1997).
“Interpretations of contaminant sources to San Pedro Shelf sediments using molecular markers and Principal Component Analysis”
- 47) E.Y. ZENG, A.R. KHAN, K. TRAN : *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 196–201 (1997).
“Organic pollutant in the Coastal Environment off San Diego, California. 3. Using Alkylbenzenes to Trace Sewage-Derived Organic Materials”
- 48) M.I. VENKATESAN, O. MERINO, J. BAEK, T. NORTHRUP, Y. SHENG, J. SHISKO : *Mar. Environ. Res.* 69, 350–362 (2010).
“Trace organic contaminants and their sources in surface sediments of Santa Monica Bay, California, USA”
- 49) P. SHERBLOM, D. KELLY, R. PIERCE : *Mar. Pollut. Bull.* 30, 568–573 (1995).
Base line survey of pesticide and PAH concentration from Sarasota Bay, Florida, USA”

- “50) F.G. PRAHL, R. CARPENTER : *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1013–1023 (1983).
Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-phase associations in Washington coastal sediment”
- 51) F. NISHIGIMA, R. WEBER, M. BICEGO : *Mar. Pollut. Bull.* 42, 1064–1072 (2001).
“Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananea, SP, Brazil”
- 52) N. VENTURINI, L.R. TOMMASI : *Mar. Pollut. Bull.* 48, 97–107 (2004).
Polycyclic aromatic hydrocarbons and changes in the trophic structure of polychaete assemblages in sediments of Todos os Santos Bay, Northeastern, Brazil”
- 53) M. MA, Z. FENG, C. GUAN, Y. MA, H. XU, H. LI : *Mar. Pollut. Bull.* 42, 132–136 (2001).
“DDT, PAH and PCB in sediments from the Intertidal Zone of the Bohai Sea and the Yellow Sea”
- 54) J.L. ZHOU, K. MASKAOUI : *Environ. Pollut.* 121, 269–281 (2003).
“Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China”
- 55) I. BOULOUBASSI, J. FILLAUX, A. SALIOT : *Mar. Pollut. Bull.* 42, 1335–1346 (2001).
“Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea”
- 56) W.X. LIU, J.L. CHEN, X.M. LIN, S. TAO : *Mar. Pollut. Bull.* 54, 113–116 (2007).
“Spatial distribution and species composition of PAHs in surface sediments from the Bohai Sea”
- 57) A. LIU, Y. LANG, L. XUE, J. LIU : *Environ. Monit. Assess.* 159, 429–436 (2009).
“Ecological risk analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Laizhou Bay”
- 58) B. MAI, S. QI, E.Y. ZENG, Q. YANG, G. ZHANG, J. FU, G. SHENG, P. PENG, Z. WANG :
Environ. Sci. Technol. 37, 4855–4863 (2003).
“Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Coastal Region off Macao, China: Assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis”
- 59) X.-J. LUO, S.-J. CHEN, B.-X. MAI, Q.-S. YANG, G.-Y. SHENG, J.-M. FU : *Environ. Pollut.* 139, 9–20 (2006).
“Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China”
- 60) M.-D. FANG, C.-L. LEE, C.-S. YU : *Mar. Pollut. Bull.* 46, 941–953 (2003).
“Distribution and source recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Hsin-ta Harbour and adjacent coastal areas, Taiwan”
- 61) C.-L. LEE, M.-T. HSIEH, M.-D. FANG : *Environ. Monit. Assess.* 100, 217–234 (2005).
“Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Kaohsiung Harbour and adjacent coast, Taiwan”
- 62) C. DOMÍNGUEZ, S. SARKAR, A. BHATTACHARYA, M. CHATTERJEE, B. BHATTACHARYA, E. JOVER, J. ALBAIGÉS, J. BAYONA, M. ALAM, K. SATPATHY : *Arch. of Environ. Contam. and Toxicol.* 59, 49–61 (2010).
“Quantification and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in core sediments from Sundarban Mangrove Wetland, India”
- 63) L. GUZZELLA, C. ROSCIOLI, L. VIGANÒ, M. SAHA, S.K. SARKAR, A. BHATTACHARYA :

Environ. Int. 31, 523–534 (2005).

“Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB, PCB and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli estuary, West Bengal, Northeast India”

64) V.M. SAVINOV, T.N. SAVINOVA, J. CARROLL, G.G. MATISHOV, S. DAHLE, K. NAES : Mar. Pollut. Bull. 40, 807–818 (2000).

“Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in sediments of The White Sea, Russia”

65) U.H. YIM, S.H. HONG, W.J. SHIM : Chemosphere 68, 85–92 (2007).

“Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the marine environment of Korea”

66) G.B. KIM, K.A. MARUYA, R.F. LEE, J.H. LEE, C.H. KOH, S. TANABE : Mar. Pollut. Bull. 38, 7–15 (1999).

“Distribution and sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea”

67) U.H. YIM, S.H. HONG, W.J. SHIM, J.R. OH, M. CHANG : Mar. Pollut. Bull. 50, 319–326 (2005).

“Spatio-temporal distribution and characteristics of PAHs in sediments from Masan Bay, Korea”

68) C.H. KOH, J.S. KHIM, D.L. VILLENEUVE, K. KANNAN, J.P. GIESY : Environ. Pollut. 142, 39–47 (2006).

“Characterization of trace organic contaminants in marine sediment from Yeongil Bay, Korea: 1. Instrumental analyses”

(3) アジア地域のエアロゾルの起源解析

慶應義塾大学理工学部

奥田知明

平成21～23年度累計予算額：16,719千円（うち、平成23年度予算額 2,522千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

北京、ハノイ、コルカタ、東京の都市大気エアロゾル中の主要・微量無機元素の測定からエアロゾルの起源を推定することを目的とした。北京、ハノイ、東京において、Ca, Ti, Mn, Feといった主に土壌・地殻由来と考えられる元素は冬季（乾季）/夏季（雨季）の濃度比が2以下であり、これは季節間の気温の違いによる大気混合層高さの違いや、降雨による粒子の除去で説明できる。一方コルカタではこれらの元素の乾季/雨季の濃度比が4.0-5.2となり、この季節変動は気象条件だけでは説明できず、何らかの人間活動に起因している可能性が示唆された。各都市において、特徴的なエアロゾル中化学成分についてさらに解析を行った。北京では、他の都市と比較してCu濃度が27-68倍も高かった。元素濃縮度(EF)は132を示し、人為起源のCuの影響が大きいことがわかった。ハノイにおいては相対的にZn濃度が高く、EFは170を示した。Znの乾季/雨季の濃度比は1.4であり、他の土壌由来元素と同様だったことから、ハノイでは年間を通じてタイヤ摩耗粉塵等の人為的なZnの発生源があると考えられる。コルカタにおいてはPb濃度が極めて高く、EFは289を示し、これは北京と比較してもさらに高い値であった。人為起源粒子に汚染された土壌の巻き上がりは現在のコルカタにおける大気中Pbの主要な発生源ではないかと考えられた。東京では冬季と比較して夏季にVが約4倍増加しており、他の都市と異なって極めて特徴的であった。東京におけるVの起源としては重油燃焼が挙げられ、首都圏における夏季の電力需要の増加に伴う火力発電所での重油消費量の増加が原因の一つである可能性がある。測定結果を用いてアジア4都市のエアロゾル中化学成分によるヒトへの発がんリスクを計算した。測定された全Crを六価クロムと仮定した場合の相対リスクは、北京、ハノイ、コルカタ、東京の順に108, 33, 124, 38となった。このことは、例えば東京においても、測定されたCrのうちのわずか3%が六価クロムであった場合でも相対リスクは1を超えてしまうこととなり、Crによる深刻な健康影響が懸念される結果となった。

[キーワード] 季節変動、水溶性イオン成分、金属成分、起源推定、クロム

1. はじめに

近年、著しい経済発展を遂げつつある東アジア地域では、その工業化に伴いエアロゾルによる環境問題が深刻化している。エアロゾルへの対策を取るためには、エアロゾル中の主要な成分であり質量比にして約3～5割を占めるイオン成分濃度と、質量比にして約1～2割を占める金属成分を測定することは重要である。しかしながら、東アジア地域において長期連続的にエアロゾルを採取し、その無機成分を含む多種の化学組成を調査してその発生源を解析した例は少ない。また同時に、エアロゾル中に含まれる化学成分による生体へのリスク評価を行うことも極めて重要である。

2. 研究目的

北京、コルカタ、ハノイ、東京の都市大気エアロゾル中の主要・微量無機元素の測定からエアロゾルの起源を推定することを第1の目的とした。また測定結果を用いて、各都市における有害金属によるリスクの定量的比較を行うことを第2の目的とした。

3. 研究方法

北京、ハノイ、コルカタ、東京の各地点において石英繊維フィルター上に採取されたエアロゾル試料から、超純水により水溶性イオン成分を抽出し、抽出液中のイオン成分(F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})をイオンクロマトグラフィーにより分析した。また、三次元偏光光学系エネルギー分散型蛍光X線分析装置(リガク社製EDXL300、以下EDXRFと称す)を用いて、FP(ファンダメンタルパラメーター)法によりエアロゾル中元素の分析を行った。EDXRFによる分析結果を、同一試料を酸分解/ICP-MS法により分析した結果と比較し、必要に応じて測定値の補正を行った。

以下に試料採取地点の詳細な説明を記す。北京：清華大学環境科学系工学部校舎2F。清華大学は北京中心部から北西に約15kmに位置し、都市域ではあるものの広大な大学キャンパス敷地内であるため主要幹線道路からは1km以上離れている。ハノイ：ハノイ市住宅地の4階建て民家4階バルコニー。市の中心部から南西約4kmに位置する。周辺に高速道路は無いが、市の中心部から郊外へ伸びる放射状幹線道路までは約240mの距離である。コルカタ：コルカタ市中心部の民家3階のバルコニー。2車線(片側1車線)の道路から10~20mの距離にバルコニーが位置する。東京：東京大学本郷キャンパス工学部14号館屋上。都市域であり、本郷通りに面しており、高速道路からは800mほど離れた場所である。

4. 結果・考察

(1) 東アジア4都市におけるエアロゾルの起源解析

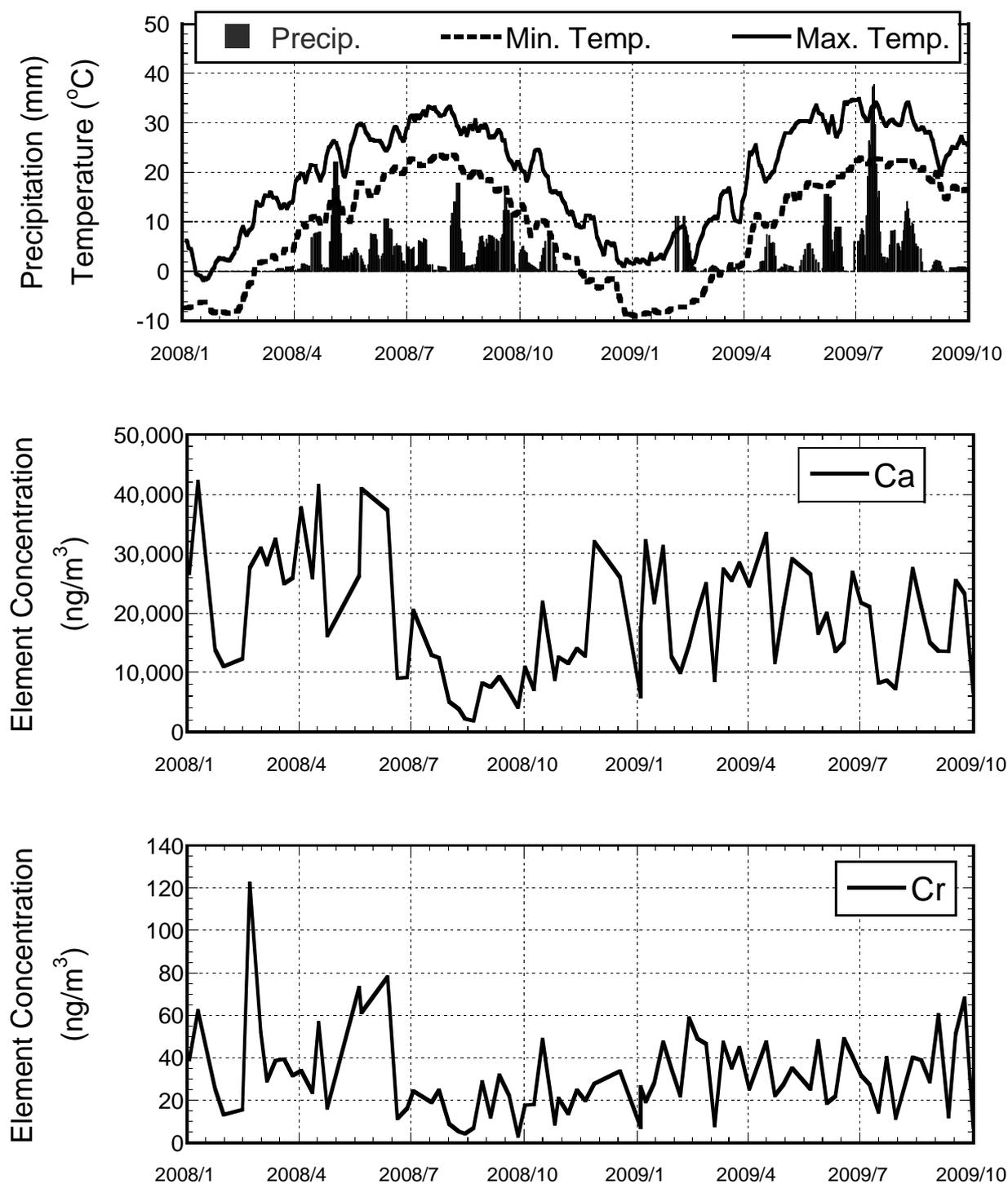
1) エアロゾル中主要・微量無機化学成分の分析結果

北京、ハノイ、コルカタ、東京の各地点の試料についてエアロゾル中の主要・微量無機元素の分析を行った。北京において、2008~2009年の期間($n=80$)の水溶性イオン成分濃度の総和の平均値は $97 \pm 82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。主な成分は硫酸イオン($33 \pm 34 \mu\text{g}/\text{m}^3$)と硝酸イオン($27 \pm 28 \mu\text{g}/\text{m}^3$)であり、次いでアンモニウムイオン($13 \pm 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$)とカルシウムイオン($12 \pm 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)であった。カルシウム塩の形態を50%ずつの硫酸カルシウムと炭酸カルシウムと仮定すると、両者を合わせて $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となることが判った。エアロゾル中元素濃度を見ると、Al, Ti, Mn, Fe等の土壌由来元素は相互に強い相関があった。一方でZnとPb濃度間の相関係数も極めて高かった。ここで元素濃縮度はAl~Feで0.9~1.8であったのに対しCu, Zn, Pbではそれぞれ132, 50, 102であり、このことからCu, Zn, Pbは人為起源であることが示された。ハノイにおいて、2009~2010年の期間($n=42$)の水溶性イオン成分濃度の総和の平均値は $31 \pm 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、北京と比較して約1/3の濃度であった。主な成分は硫酸イオン($12 \pm 8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)とカルシウムイオン($8 \pm 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$)であり、次いで硝酸イオン($5 \pm 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$)とアンモニウムイオン($4 \pm 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$)であった。ハノイでは全体的にはイオン成分濃度は低かったものの比較的カルシウムが多いという結果となった。エアロゾル中元素濃度は、イオン成分同様ハノイでは北京と比較してほとんどの元素で約1/3の濃度となった。土壌由来元素同士、人為起源同士の相関が高かったことは北京と類似していた。しかしハノイではZnの濃度が特徴的に高かった。

前述の元素濃縮度を使って表すと、ハノイのエアロゾル中Znの元素濃縮度は170であり、北京の3.4倍も高い値を示した。コルカタにおいて、2010年1年間(n=48)の水溶性イオン成分濃度の総和の平均値は $30.5 \pm 26.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。主な成分は硫酸イオン($10.4 \pm 7.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)と硝酸イオン($6.7 \pm 6.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)であり、次いでアンモニウムイオン($3.1 \pm 4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$)とカルシウムイオン($3.5 \pm 2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)であった。エアロゾル中元素濃度は、多くの元素で北京よりも低い一方でハノイよりもやや高い値を示した。元素濃度間の相関を見ると、Ti, Mn, Feをはじめ、多くの元素間に強い相関があった。またZnとPb濃度間の相関係数も極めて高かった。ここで元素濃縮度(地殻中に含まれる各元素濃度¹⁾のFe濃度に対する割合に対する実環境試料中の同割合、以下EF)はTi, Mnで1.2, 1.7であったのに対しZn, Pbではそれぞれ65, 289であり、このことからZnやPbは人為起源であることが示された。次に東京の結果を示す。2009~2010年の期間(n=47)の水溶性イオン成分濃度の総和の平均値は $15.7 \pm 9.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。主な成分は硫酸イオン($4.4 \pm 2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)と硝酸イオン($4.0 \pm 2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)であり、次いでアンモニウムイオン($2.9 \pm 1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)とカルシウムイオン($1.4 \pm 0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$)であった。エアロゾル中イオン成分濃度、元素濃度ともに、観測対象とした4都市の中で最も低い値を示した。EFはTi, Mnで0.8, 3.8であったのに対しCu, Zn, Pbではそれぞれ19, 65, 76であり、このことからCu, Zn, Pbは人為起源であることが示された。

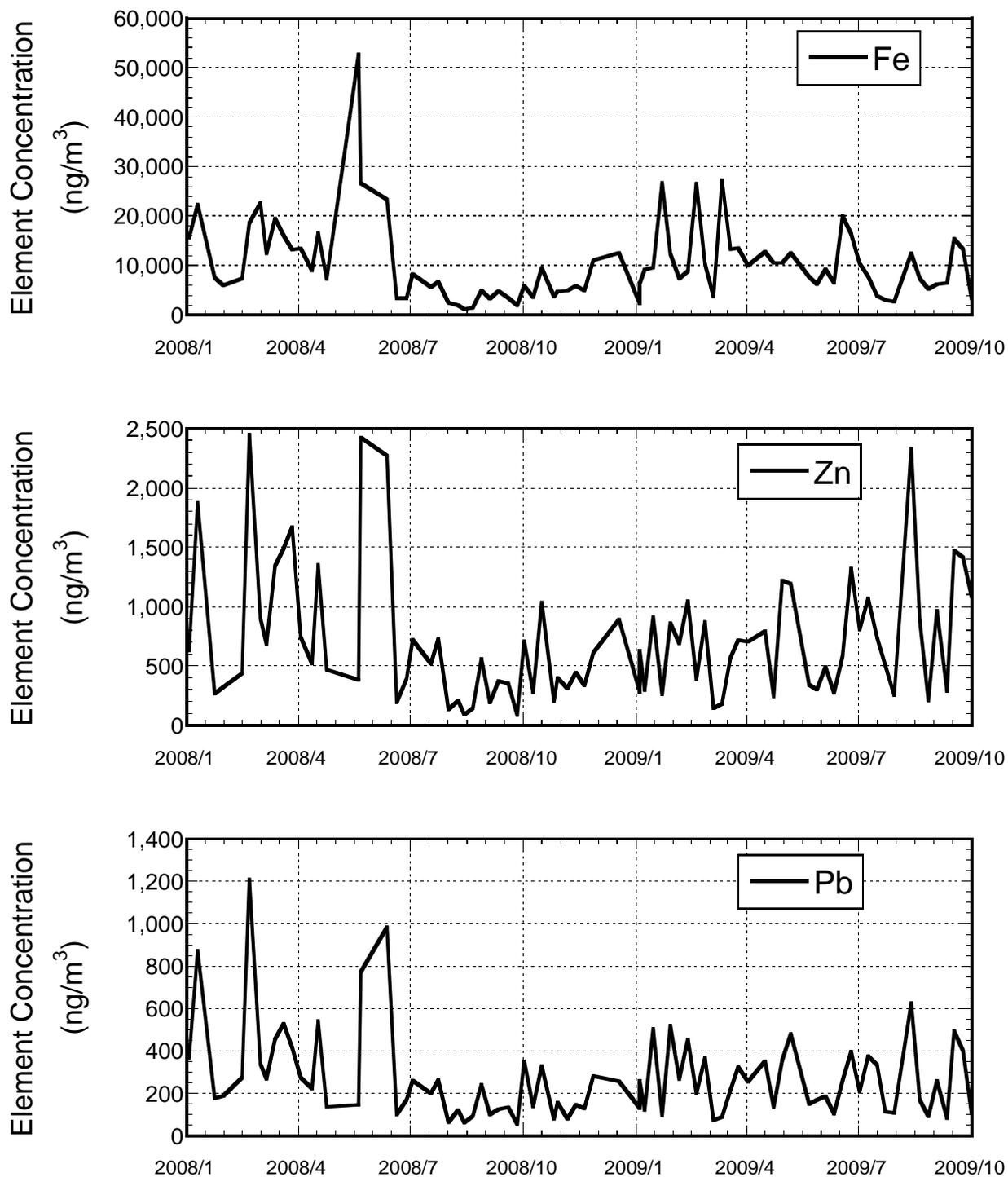
2) エアロゾル中主要・微量無機化学成分濃度の季節変動

東アジア4都市における降水量・気温およびエアロゾル中元素濃度の経時変化を図(3)-1~8に示した。エアロゾル中化学成分濃度の季節変動について各都市において解析を行った。ここで北京市では例年11月15日から翌年3月15日の期間中のみ暖房用の熱源として石炭を使用することが許可されているため、本研究においては11/15-3/15の期間を冬季、比較対照とする期間を5/15-9/15としこれを夏季とした。東京においても同様の定義を用いることとした。またハノイとコルカタでは年間を通じて温暖であり最低気温が 10°C を下回することはほとんどないが、分析対象期間における降水量を見ると11/15-3/15においてハノイでは192mm、コルカタで28mmであったのに対し、5/15-9/15においてはハノイで1032mm、コルカタで641mmであったため²⁾、本研究においては11/15-3/15の期間を乾季、比較対照とする期間を5/15-9/15としこれを雨季とした。北京、ハノイ、東京において、Ca, Ti, Mn, Feといった主に土壌・地殻由来と考えられる元素は冬季(乾季)/夏季(雨季)の濃度比が2以下であり、これは冬季/夏季間の気温の違いによる大気混合層高さの違いや、降雨による粒子の除去で説明できる。一方コルカタではこれらの元素の乾季/雨季の濃度比が4.0-5.2となり、この季節変動は気象条件だけでは説明できず、何らかの人間活動に起因している可能性が示唆された。一つの可能性として、道路工事などのインフラ整備が乾季に集中して行われることにより、土壌の巻き上がりや建築工事に伴う粉塵の飛散が起これ、これに伴って元素濃度が上昇することが考えられた。

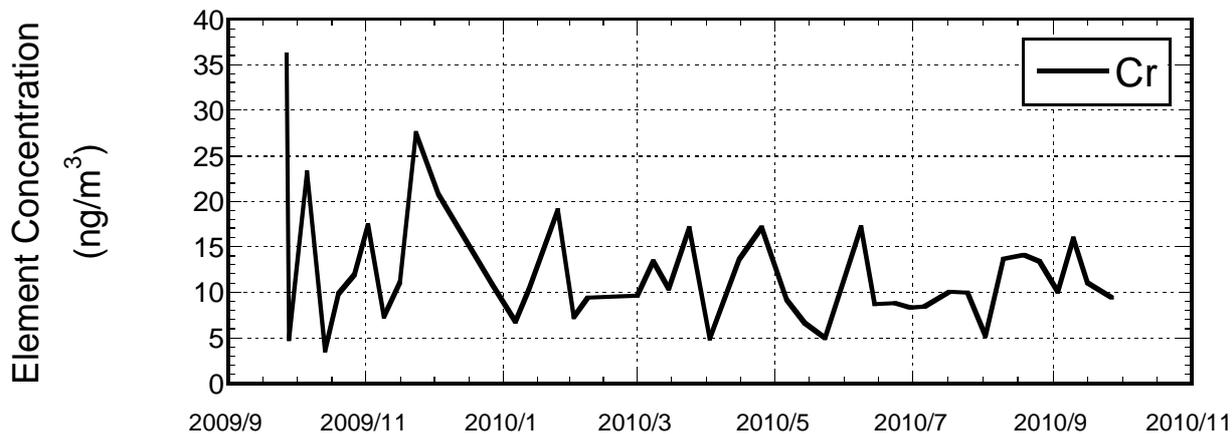
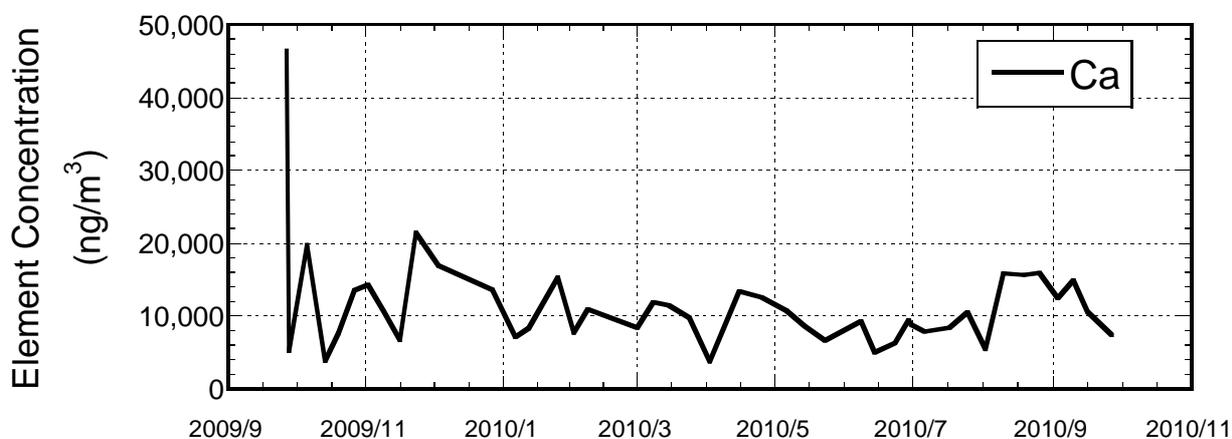
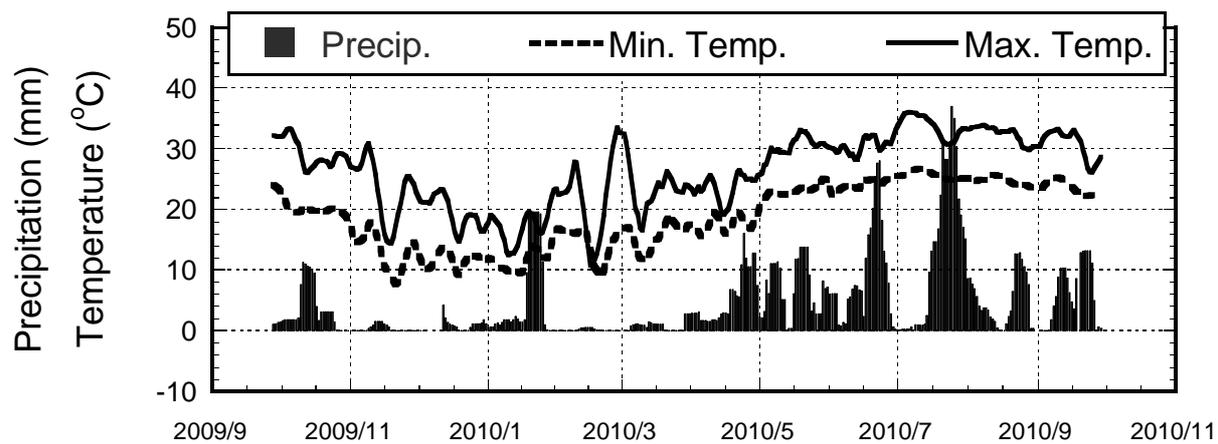


図(3)-1 中国北京市における降水量・気温およびエアロゾル中元素濃度の経時変化。

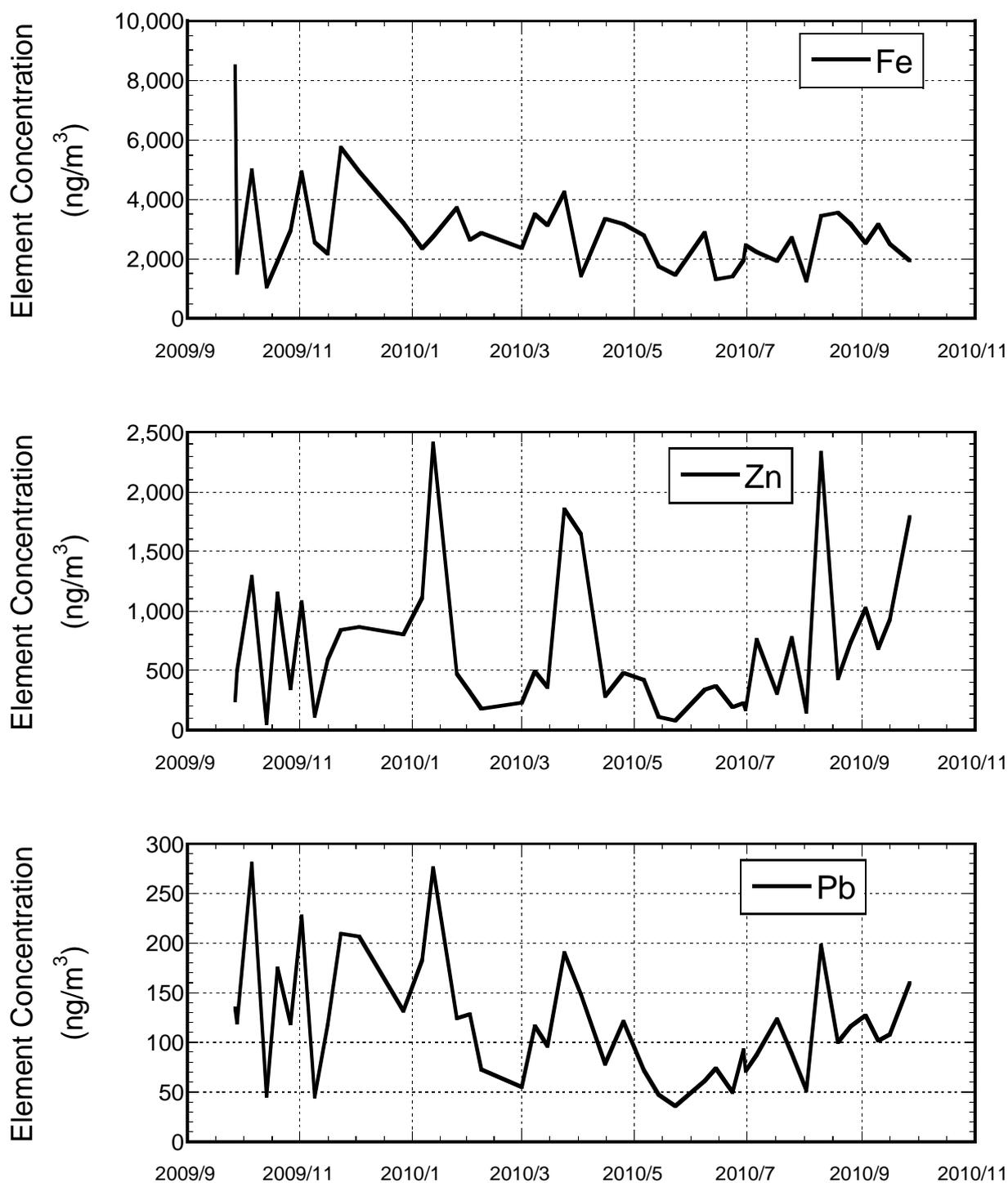
上：降水量および気温、中：カルシウム、下：クロム。



図(3)-2 中国北京市におけるエアロゾル中元素濃度の経時変化。上：鉄、中：亜鉛、下：鉛。

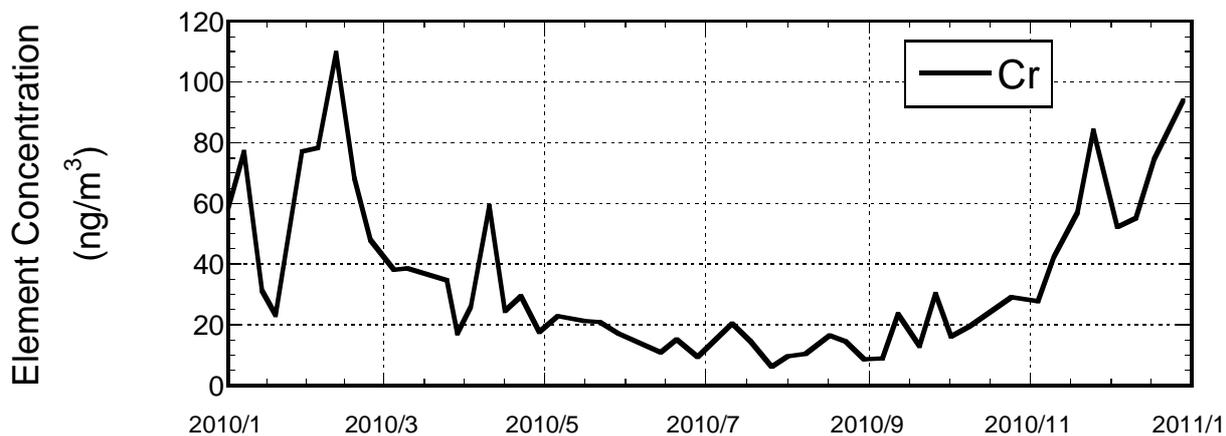
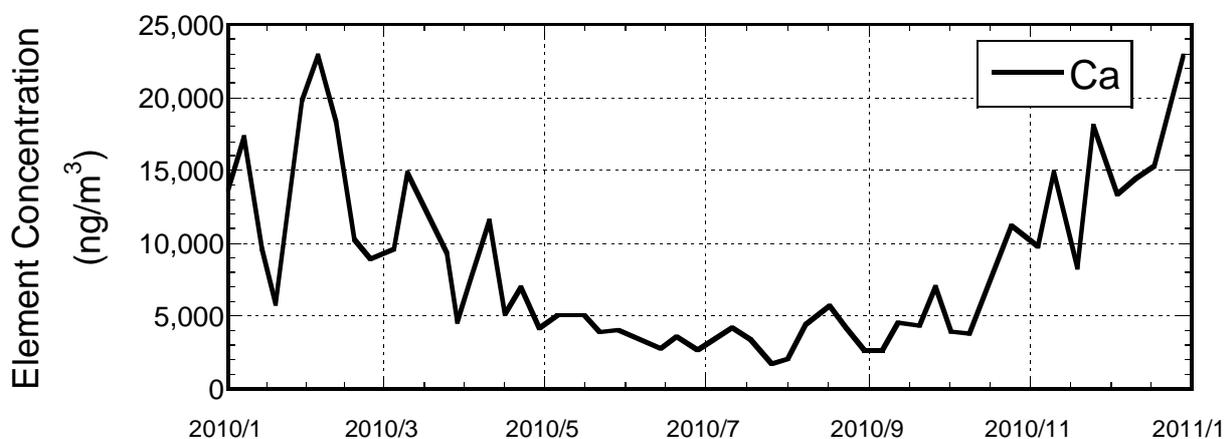
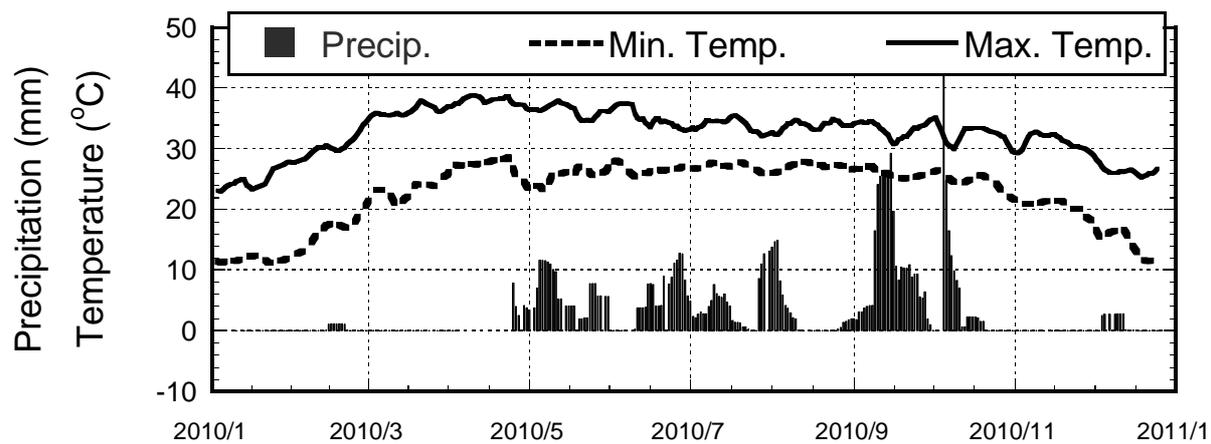


図(3)-3 ベトナム ハノイ市における降水量・気温およびエアロゾル中元素濃度の経時変化。
上：降水量および気温、中：カルシウム、下：クロム。

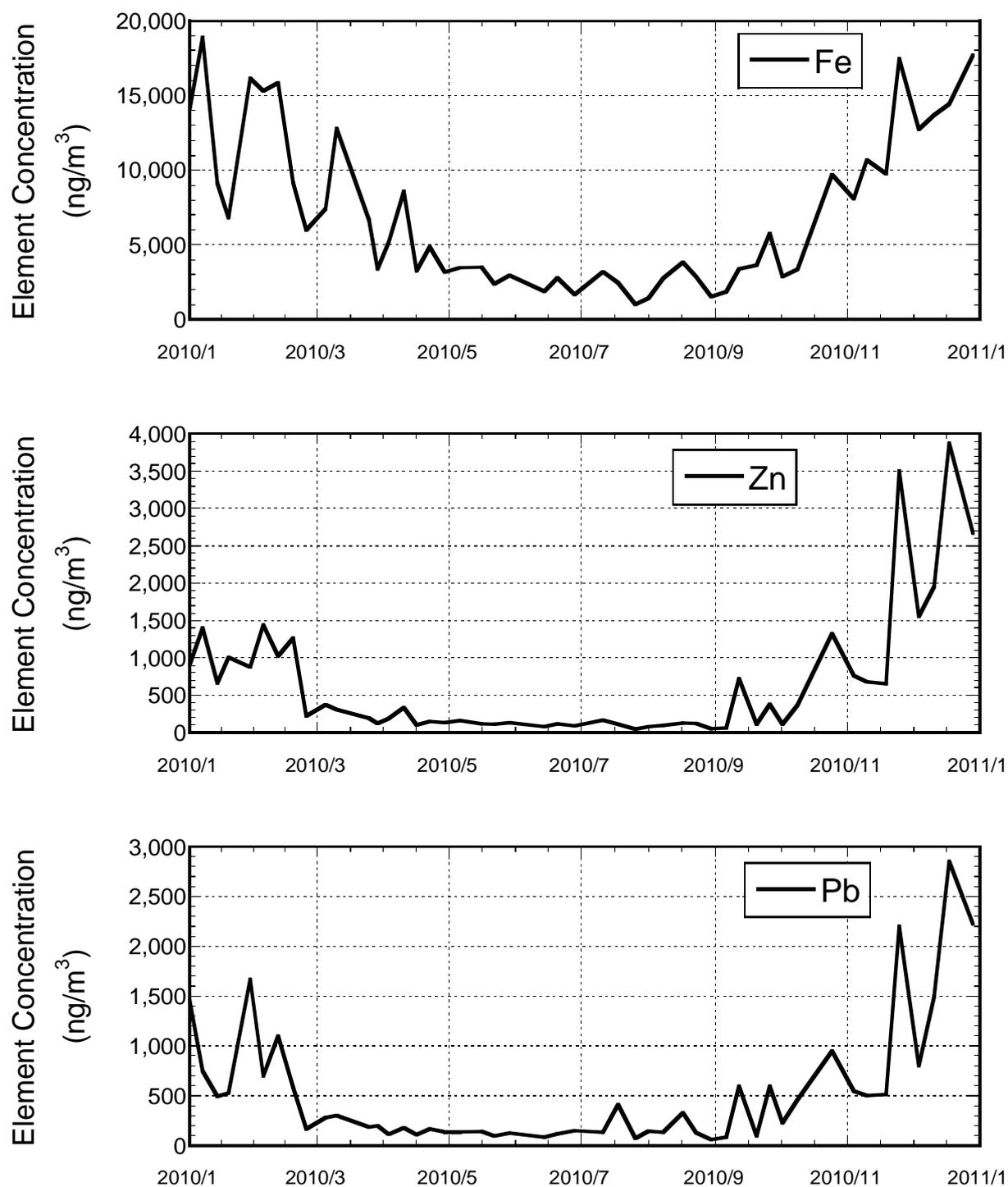


図(3)-4 ベトナム ハノイ市におけるエアロゾル中元素濃度の経時変化。

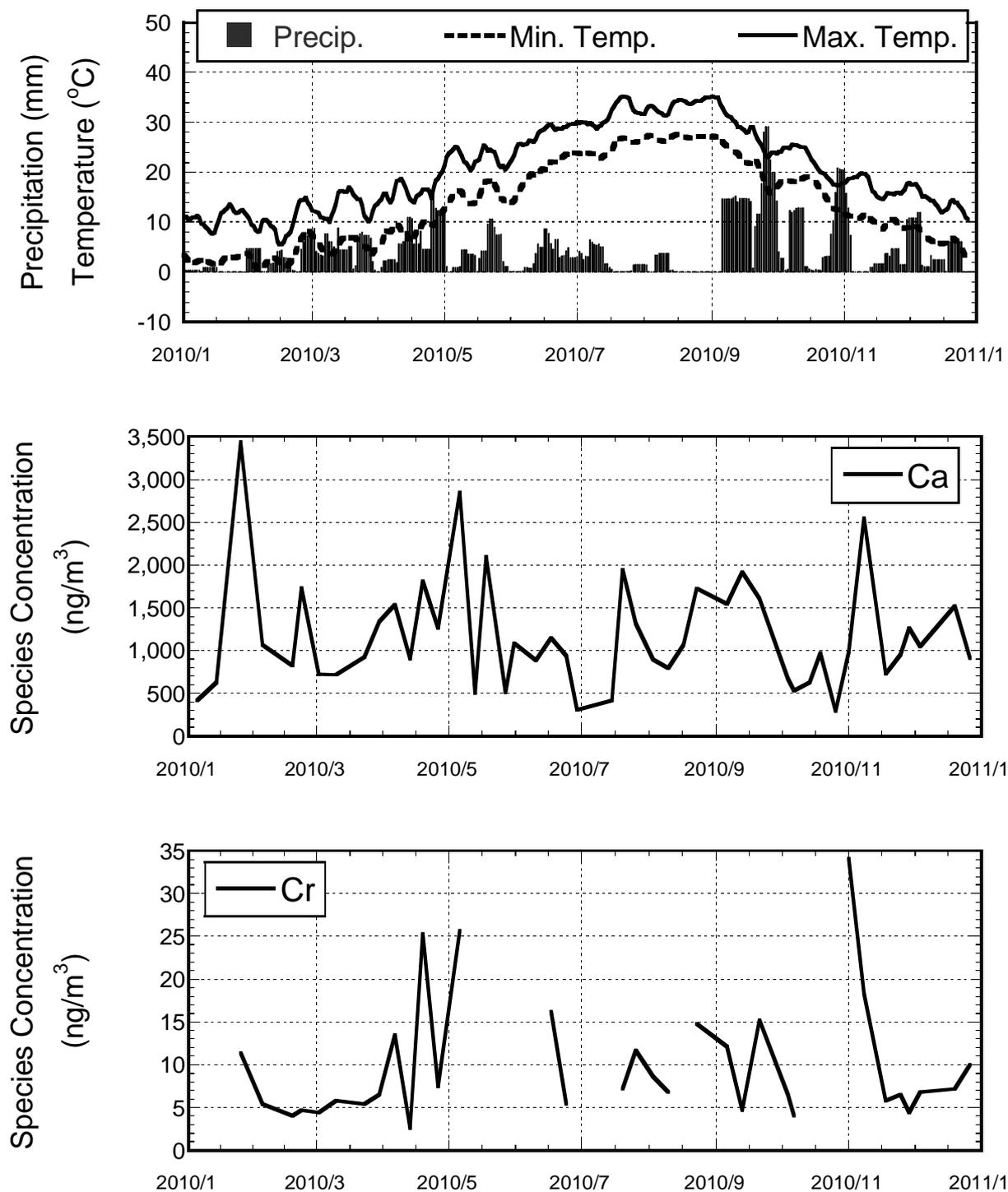
上：鉄、中：亜鉛、下：鉛。



図(3)-5 インド コルカタ市における降水量・気温およびエアロゾル中元素濃度の経時変化。
上：降水量および気温、中：カルシウム、下：クロム。

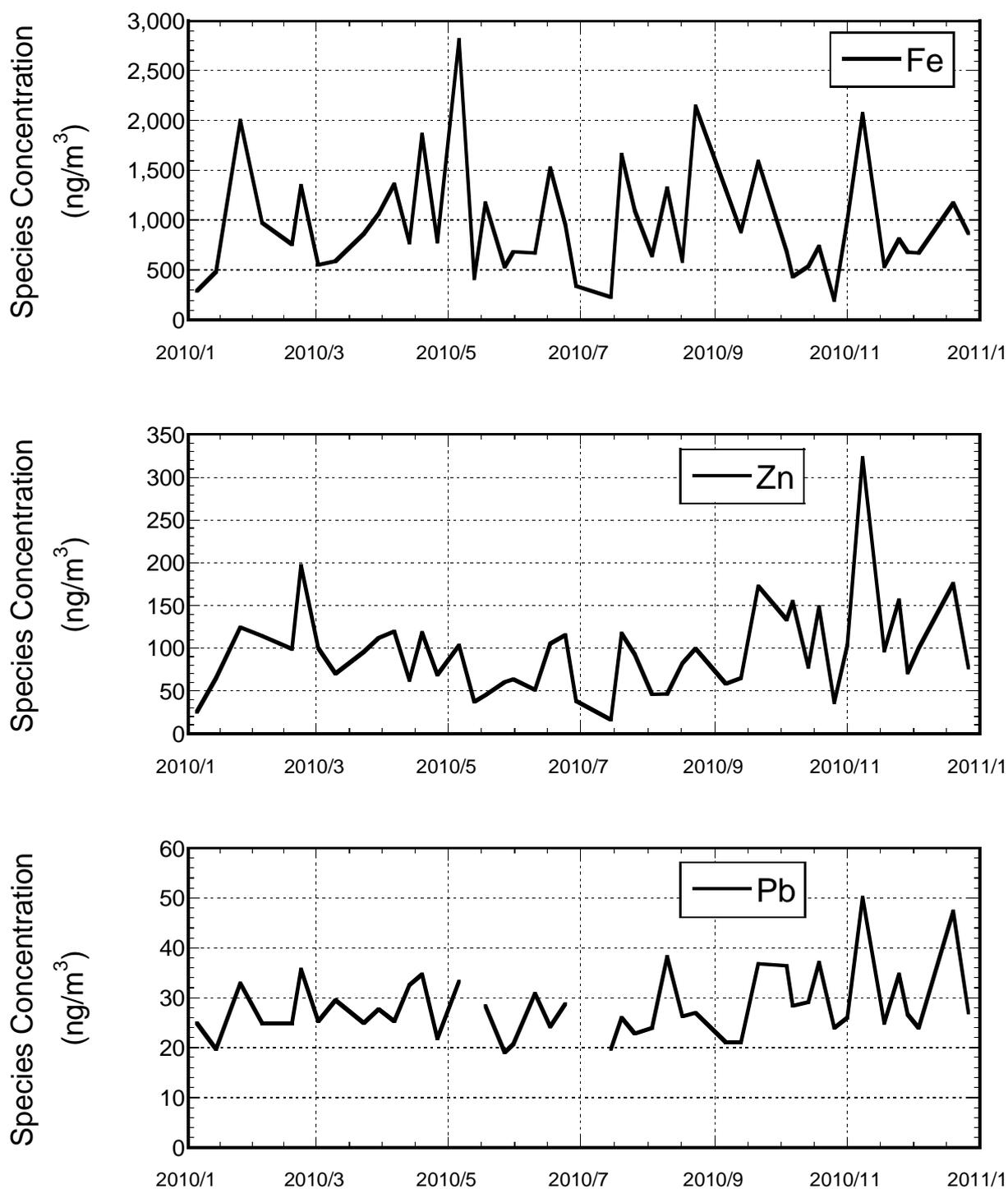


図(3)-6 インド コルカタ市におけるエアロゾル中元素濃度の経時変化。
上：鉄、中：亜鉛、下：鉛。



図(3)-7 東京における降水量・気温およびエアロゾル中元素濃度の経時変化。

上：降水量および気温、中：カルシウム、下：クロム。



図(3)-8 東京におけるエアロゾル中元素濃度の経時変化。上：鉄、中：亜鉛、下：鉛。

3) 東アジア各都市におけるエアロゾル中化学成分の特徴

各都市において、特徴的なエアロゾル中化学成分についてさらに解析を行った。北京では、他の都市と比較してCu濃度が27-68倍も高かった。EFは132を示し、人為起源のCuの影響が大きいことがわかった。しかし、他の研究例では北京におけるCu濃度は数十～数百ng/m³のオーダーであることが多く³⁾⁴⁾、また本研究によるCu濃度は他の元素と全く相関がなかったことから、試料採取地点近傍で極めてローカルなCuの発生源が存在することが示唆された。ハノイにおいては相対的にZn濃度が高く、EFは170を示した。Znの乾季/雨季の濃度比は1.4であり、他の土壌由来元素と同様だったことから、ハノイでは年間を通じて人為的なZnの発生源があると考えられる。元素同士の相関を見たところ、ZnはPbとの間のみ高い相関を示した。Znの発生源の一つとしてブレーキパッド摩耗粉塵が考えられるが、この場合はZnよりも一桁高い濃度でCuが含まれているという報告があり⁵⁾⁶⁾、今回のハノイのケースには当てはまらない。一方、タイヤゴム中には重量比で約1%のZnが含まれており⁶⁾⁷⁾、これが発生源となっている可能性がある。ハノイにおける大気粉塵中のCaとZnとの組成はタイヤ摩耗粉塵のもの⁸⁾と類似しており、またハノイにおけるCaのEFも5.2と他の都市と比較して高かったことから、ハノイにおけるZnの主要な起源の一つはタイヤ摩耗粉塵である可能性は高いと考えられた。またハノイにおけるZnの起源として2サイクルエンジン潤滑油⁹⁾や無煙炭燃焼¹⁰⁾なども考えられているため、さらに本プロジェクトによるPAHsの測定結果と照合しながら議論を進める必要がある。コルカタにおいてはPb濃度が極めて高く、EFは289を示し、これは北京と比較してもさらに高い値であった。インドでは2000年までに全国で有鉛ガソリンを禁止しており¹¹⁾、ガソリン自動車からのPbの直接の排出は考えにくい。Pbと他の元素との相関を調べたところ、Pb-Zn間で最も高い相関係数を示し($r=0.927$)、また土壌・地殻由来元素とも概ね高い相関($r>0.7$)を見せたことから、人為起源粒子に汚染された土壌の巻き上がりが現在のコルカタにおける大気中Pbの主要な発生源ではないかと考えられた。東京における各元素の濃度レベルは過去の報告例¹²⁾¹³⁾と同様であったが、ここではVの季節変動に着目した。北京、ハノイ、コルカタにおけるVの冬季(乾季)/夏季(雨季)比はそれぞれ1.7, 1.2, 4.7だったのに対し、東京では0.26と夏季にVが約4倍増加しており、他の都市と異なって極めて特徴的であった。東京におけるVの起源としては重油燃焼が挙げられ¹⁴⁾、首都圏における夏季の電力需要の増加に伴う火力発電所での重油消費量の増加が原因の一つである可能性がある¹³⁾。

(2) 中国北京市をモデル都市とした急激な発展に伴う大気環境変化の解析

1) 北京五輪開催に伴う排出規制について¹⁵⁻¹⁷⁾

北京市政府は、五輪開催時期における大気環境の改善をはかるために、五輪開催約一ヶ月前の7月1日から閉会後の9月20日にかけて様々な活動に対して一時的な規制措置を講じてきた。この規制は自動車に関するものと、工場その他排出源に関するものに大別できる。

自動車の規制に関しては、交通量の規制を行い、市内を走る自動車の台数を制限するだけでなく、大気汚染物質の排出量の多い自動車に対する交通規制にも重点が置かれた。まず国家排出基準I(排出ガス基準Euro 1に相当)を満たしていないガソリン車、また国家排出基準III(Euro 3に相当)を満たしていないディーゼル車は“vehicles with yellow environmental labels”として他の自動車と分けられ通行禁止となった。また、一部(生鮮農産品や必要な生産・生活物資)を除いてトラックや貨物自動車、バイクなどの通行も市内全域または中心部で禁止された。さら

に、市内および市外から北京市に乗り入れる車両をナンバープレートの偶奇で分け通行規制を行った。このことによって、北京市内を走る自動車は単純に通常の半分以下になると考えられ、規制による大気汚染ガスの排出の減少が期待できると考えた。

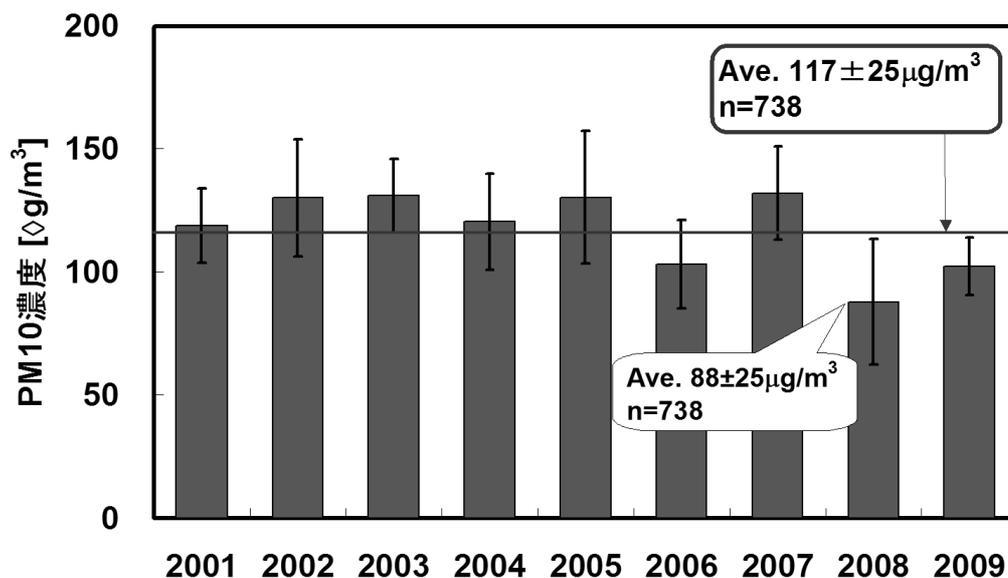
自動車以外の規制には、火力発電所、鉄鋼精錬所のような大規模施設の規制から工事現場やガソリンスタンドのような小規模ながら数の多い施設まで多岐にわたっている。まず、大気汚染物質の大規模な固定発生源に関しては石炭燃焼を行うものとそれ以外に分けられる。石炭燃焼を行うすべての発生源は厳しい規制を敷かれ、火力発電所は汚染物質の30%の排出削減、そのほかのボイラー施設でも「ボイラー大気汚染物質排出基準（DB11/139-2007）」という基準が課された。石炭燃焼を行わない排出源に関しては、鉄鋼、石油化学、セメント生産、採石、精錬、建材など多くの分野の工場が汚染物質の30%の排出削減や生産停止などの措置をとられた。

また大規模ではないものの施設数が多く総排出量の多い排出源も規制の対象となっている。このようなものには工事現場、市内の道路、ガソリンスタンド、自動車修理、塗装現場などが挙げられる。五輪期間中はすべての土木工事が中断され、道路も毎日の吸引清掃と水洗作業が義務付けられた。また、VOC排出の原因となるため、屋外での吹きつけ塗装や家具生産、自動車修理に関しては排出基準を満たさないところは生産停止の措置がとられた。火力発電・石炭ボイラー・鉄鋼・石油化学・セメント・鉄精錬などの排出源は、工場由来のSO₂の総排出量に対して大きい割合を占めておりこれらに汚染物質30%の排出削減もしくは生産停止という措置がとられた。これらの措置が適切に行われていれば、期間中に排出される大気汚染物質の量は大きく減少すると考えられる。

本調査においては、五輪期間におけるイオン成分濃度の変化を調べるために、規制の行われている期間と通常の間である比較対照期間を設けた。本調査では一試料の捕集期間が一週間であるため、規制の行われた期間と実際に試料が捕集された期間ずれが生じている。この点を考慮して、本研究で扱う五輪の規制期間を2008年6月27日～9月19日とした。また、比較対象である、濃度変化の起こる前の通常の間としては季節変動を考慮し、2008年以前の各年7月1日～9月20日に該当する期間を設定した。この期間を他年規制期間という名前で用いることとする。したがって、他年規制期間は2005年7月1日～2005年9月23日、2006年6月30日～2006年8月4日、2007年6月29日～2007年9月21日とした。表(3)-1に試料の捕集全期間と並べたまとめを示す。

表(3)-1 本調査における規制期間の定義まとめ

	期間	試料数
規制期間	2008年6月27日～ 2008年9月19日	9
他年規制期間	2005年7月1日～ 2005年9月23日 2006年6月30日～ 2006年8月4日 2007年6月29日～ 2007年9月21日	26
全期間	2004年10月1日～ 2008年11月14日	178



図(3)-9 北京市における7-9月のPM10月平均濃度の比較*

*北京市環境保護局 HP <http://www.bjepb.gov.cn/bjhb/publish/portal0/default.htm>

表(3)-2 規制期間と前年規制期間のPM2.5濃度

[µg/m ³]	Ave.	±	S.D.	n
規制期間	58.5	±	35.9	82
前年規制期間	59.8	±	28.6	75

規制期間 : 2008年7月1日～9月20日

前年規制期間 : 2007年7月1日～9月20日

2) エアロゾル濃度の測定結果

ここでは北京五輪期間においてエアロゾル濃度に変化があったかどうかについて検討する。図(3)-9に示すのは2001年から2009年にかけての北京市における7-9月のPM10月平均濃度の比較である。図中の線は2001年から2009年における7-9月のPM10の濃度すべての平均値であり、 $117 \pm 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=279$)であった。ここから各年7-9月におけるPM10の濃度の平均値を比較してみると、2002年より2007年まではPM10濃度は平均値に近い値で推移していることがわかる。しかし2008年になると濃度が大きく減少し、平均値は $88 \pm 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=31$)となった。減少率は25%であった。そこで2008年の濃度と2008年以外の7-9月の濃度をt検定によって比較すると1%で有意差があらわれた。従って、2008年の7-9月は他年の同時期に比べて濃度が大きく減少しているということが判った。

規制期間および他年規制期間のPM2.5濃度の測定結果を表(3)-2に示す。規制期間と前年度規制期間でPM2.5濃度の平均値を比較した所、規制期間では $58.5 \pm 35.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=82$)、前年度規制期

間では $59.8 \pm 38.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=75) となり、規制期間の方が2%低かったが、統計的に有意な差はなかった。北京市政府は北京五輪期間中および周辺時期に様々な規制を行ったがPM2.5質量濃度に関しては前年度と比較して有意に減少したとは言えない。

3) 北京五輪期間におけるエアロゾル中イオン成分濃度の測定結果

次に、本調査で分析を行っている、中国科学院で捕集されたTSP中のイオン成分濃度についての検討を行った。濃度の変化を見る期間は規制の行われていた期間2008年6月27日から9月19日で9試料を対象とした。2008年の規制期間と他年規制期間での濃度の平均値を比較すると、他年規制期間 $55.37 \pm 21.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に対して規制期間 $35.41 \pm 15.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と濃度が37%減少していた。二つの濃度の間には統計的に有意な差があり(有意差5%)、2008年の五輪の規制期間中にTSP中のイオン成分濃度が減少しているということがわかった。そこで次に各イオン成分、特にTSP中の主要なイオン成分である Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- に注目して個別に検討を行った。

表(3)-3に規制期間における総イオン成分濃度と、他年規制期間における Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 成分の濃度の比較を示す。 Ca^{2+} 濃度に関しては、規制期間の平均濃度 $3.48 \pm 1.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=9) に対して他年規制期間の平均濃度 $9.54 \pm 3.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=26) と規制期間中に大きく濃度が減少していることがわかった。規制期間の濃度と他年規制期間の濃度の違いはt検定を行うと統計的に有意差があらわれたので、 Ca^{2+} の濃度が五輪期間中に大きく減少しているということが言える。大気中の Ca^{2+} の発生源としては主に土壌、セメント工場および建設現場、自動車走行時に削られる道路のコンクリート・アスファルトなどが挙げられる¹⁸⁾。五輪期間には大規模に工場の稼働規制が行われるとともに市内の交通量に制限がかけられており、これらの規制により Ca^{2+} の大気への飛散量が抑えられたため、 Ca^{2+} 濃度が下がったと考えられる。

SO_4^{2-} 濃度に関して規制期間と他年の規制期間を比較すると、他年の規制期間の濃度 $31.86 \pm 15.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=26) に対して規制期間の濃度が $17.68 \pm 8.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=9) と46%低いことがわかり、統計的にも有意な差があることがわかった。このことから、 SO_4^{2-} 濃度の変動に季節性を考慮すると、五輪期間における濃度の大きな減少を認めることができる。

表(3)-3 TSP中イオン成分濃度の比較

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	規制期間 ^{a)}			他年規制期間 ^{b)}			規制期間/ 他年規制期間
	n=9			n=26			
	Ave.	±	S.D.	Ave.	±	S.D.	
NH_4^+	7.59	±	3.73	3.76	±	2.33	2.02
Ca^{2+}	3.48	±	1.24	9.54	±	3.30	0.36
NO_3^-	5.48	±	2.07	6.93	±	3.64	0.79
SO_4^{2-}	17.68	±	8.62	31.86	±	15.88	0.55
Total	35.41	±	15.24	55.37	±	21.26	0.64

a) 2008年6月27日～2009年9月19日

b) 2005年7月1日～2005年9月23日
2006年6月30日～2006年8月4日
2007年6月29日～2007年9月21日

規制期間にCa²⁺およびSO₄²⁻濃度が大きく減少していることがわかった。そこでこれらのイオン成分が実際に何の物質によってもたらされたのかに関して検討を行う。Wangら¹⁹⁾の論文からCa²⁺の主なカウンターイオンとしてSO₄²⁻、NO₃⁻、CO₃²⁻がありCaSO₄が最も大きく55%の割合を占めているということがわかった。また、SO₄²⁻の主なカウンターイオンとしてはCa²⁺、NH₄⁺があり、CaSO₄の形が76%と最も大きい割合を示していることがわかった。そこでエアロゾル中のCa²⁺およびSO₄²⁻に関しては主にCaSO₄という形で存在していると考え、本調査の分析結果でもこのことがいえるかどうか検討した。

まず、(a)本調査で捕集されたSO₄²⁻のカウンターイオンがCa²⁺、NH₄⁺のみである、(b)SO₄²⁻とNH₄⁺の塩のすべてがNH₄HSO₄という形で存在するという二つの仮定をおいた上で次の式を立てた。

$$\text{SO}_4^{2-}\text{濃度計算値} = (a \times \text{Ca}^{2+}\text{濃度}) + (b \times \text{NH}_4^+\text{濃度}) \cdots (1)$$

(1)式はCa²⁺のうちaの割合が、NH₄⁺のうちbの割合がSO₄²⁻との結合に寄与していると考え、その和をSO₄²⁻濃度の計算値としておいている。各試料においてこの計算値とSO₄²⁻濃度の実測値をグラフにプロットし、1:1となる直線つまり、SO₄²⁻濃度計算値=SO₄²⁻濃度実測値となる直線に近くなるように最小二乗法を用いてSO₄²⁻濃度計算値を決定した。その結果a、bの割合が求まりSO₄²⁻のカウンターイオンの寄与の割合を推定することができた。他年規制期間に関してSO₄²⁻の寄与の割合を見てみるとCaSO₄が0.23 μmol/m³で73%、(NH₄)HSO₄が0.10 μmol/m³で27%という配分になっていることがわかった。この結果はWangらの結果とよく一致していることがわかる。CaSO₄に関して他年規制期間から規制期間の濃度の変化を見てみると、濃度が0.23 □ μmol/m³から0.09 □ μmol/m³と約65%と大きな減少を示したが(NH₄)HSO₄は減少していなかった。したがって五輪規制期間においては例年と比較してCaSO₄濃度が大きく減少しているということが言える。

SO₄²⁻とNH₄⁺のつくる塩に関しては、(NH₄)₂SO₄が形成されるには、前段階としてNH₄⁺と塩を作るすべてのSO₄²⁻が(NH₄)HSO₄の形をとる必要があるため、SO₄²⁻とNH₄⁺のつくる塩の形態としては(NH₄)₂SO₄より(NH₄)HSO₄の方が多く割合を占めると考えられる。Shenら²⁰⁾によると北京市のTSP中では(NH₄)HSO₄の形態が多く割合を示しているという結果を示しており、この仮定が妥当であることを支持している。また、(NH₄)HSO₄ではなく(NH₄)₂SO₄が主なNH₄⁺-SO₄²⁻の塩の形であるという仮定のもとで同様の検討を行ったところ、前者の結果とほぼ同様にCaSO₄濃度が大きく減少するという結果を示したためCaSO₄の減少は同様に説明できる。

(3) 東アジア各都市における大気中化学成分によるリスク評価

最後に、本研究による観測結果を用いて、北京、ハノイ、コルカタ、東京におけるエアロゾル中化学成分によるヒトへの発がんリスクを計算した。国際がん研究機関(IARC)²¹⁾により発がん性グループ1(ヒトへの発がん性あり)と区分されているNiとCr(六価クロム)についての評価を行った。世界保健機関(WHO)によると、NiとCr(六価クロムとして)の10⁻⁵ユニットリスクに相当する大気中濃度はそれぞれ25ng/m³、0.25ng/m³である²²⁾²³⁾。本研究で対象とした東アジア4都市におけるエアロゾル中Ni濃度は、北京:25±13ng/m³(n=80)、ハノイ:11±5ng/m³(n=43)、コルカタ:16±10ng/m³(n=48)であり、東京:4.9±4.1ng/m³(n=43)を採用した。これより、各都市におけるNiの相対リスクは、北京、ハノイ、コルカタ、東京の順に1.0、0.4、0.6、0.2となり北京でやや高いものの、その他の都市では相対リスクが1を下回った。同様にCrについて考えると、エアロゾル中Cr濃度は、北京:27±16ng/m³(n=80)、ハノイ:8.3±3.8ng/m³(n=39)、コルカタ:31±20ng/m³

(n=48)、東京： $9.5 \pm 7.0 \text{ ng/m}^3$ (n=36)であり、測定された全Crを六価クロムと仮定した場合の相対リスクは、北京、ハノイ、コルカタ、東京の順に108, 33, 124, 38となった。このことは、例えば東京においても、測定されたCrのうちのわずか3%が六価クロムであった場合でも相対リスクは1を超えてしまうこととなり、Crによる深刻な健康影響が懸念される結果となった。またエアロゾル中におけるCrの価数別分析を早急に行う必要性が示された。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

エアロゾル中の主要・微量無機元素は、北京とコルカタでは水溶性イオン成分および金属成分ともに濃度が非常に高く汚染が深刻であり、次いでハノイ、東京の順に濃度が低くなった。ハノイではエアロゾル中のZn濃度が特徴的に高く、主要な起源としてタイヤ摩耗粉塵が考えられた。コルカタにおいてはPb濃度が特徴的に高く、人為起源粒子に汚染された土壌の巻き上がりによるものと推察された。東京では冬季と比較して夏季にVが約4倍増加しており、他の都市と異なって極めて特徴的であった。東京におけるVの起源としては重油燃焼が挙げられ、首都圏における夏季の電力需要の増加に伴う火力発電所での重油消費量の増加が原因の一つである可能性が示唆された。中国北京市において、2008年夏季五輪開催に伴い極めて厳しい環境対策が施された結果、粗大粒子を減少させる効果はあったものの微小粒子はほとんど減少しなかったことが判った。測定結果を用いてアジア4都市のエアロゾル中化学成分によるヒトへの発がんリスクを計算したところ、特にCrによるリスクが懸念される結果となった。

(2) 環境政策への貢献

アジア各都市においてその汚染状況と原因が異なっており、環境政策を立案する上で詳細な現地調査がまず必要不可欠であることが明らかとなった。中国北京市をモデル都市とした急激な発展に伴う大気環境変化の解析を行った結果、エアロゾル中の成分によって環境対策が有効であったかそうでなかったかを判別することができた。またリスク計算により、東アジア地域においてCrによるリスクが懸念される結果となったことから、今後エアロゾル中Crの長期的かつ広域的な動態の把握や、Crの価数別分析を早急に行う必要性が示された。またこれら重金属によるリスクを、多環芳香族炭化水素類(PAHs)に代表される有機汚染物質によるリスクと定量的に比較していく必要があることを明らかにした。これらの知見は、将来東アジア各都市において大気汚染防止対策の最適化を図る上で極めて重要な知見である。

6. 国際共同研究等の状況

本調査は、中国北京市清華大学環境学院の賀克斌教授および馬永亮教授を海外共同研究者として遂行したものである。現地調査にあたっては、清華大学博士課程学生程圓氏および梁林林氏の協力を得た。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) Okuda, T., Matsuura, S., Yamaguchi, D., Umemura, T., Hanada, E., Orihara, H., Tanaka, S., He, K., Ma, Y., Cheng, Y., Liang, L. (2011) The impact of the pollution control measures for the 2008 Beijing Olympic Games on the chemical composition of aerosols, *Atmospheric Environment*, 45 (16), 2789-2794.

〈査読付論文に準ずる成果発表〉

特に記載すべき事項はない。

〈その他誌上発表（査読なし）〉

特に記載すべき事項はない。

（２）口頭発表（学会等）

- 1) 奥田知明、田中茂、賀克斌、馬永亮、趙晴 (2009) オリンピック開催に伴う中国北京市大気粉塵濃度の変化、第50回大気環境学会年会、慶應義塾大学（横浜市）、2009年9月。
- 2) Okuda T., Matsuura S., Yamaguchi D., Tanaka S., He K., Ma Y., Jia Y., Zhao Q. (2010) Long-term observation of aerosols in Beijing, China, from 2001 to 2009: The impact of the Olympic Games 2008 on the air quality of Beijing city. *Joint International Symposium on Atmospheric Chemistry: Challenging the Future (12th CACGP & 11th IGAC)*, Halifax, Canada, July 2010.
- 3) 奥田知明、松浦慎一郎、山口大介、田中茂、賀克斌、馬永亮、趙晴、梁林林 (2010)、オリンピック開催に伴う中国北京市大気粉塵中化学成分組成の変化、第51回大気環境学会年会、大阪大学、2010年9月。
- 4) 折原寛樹、奥田知明、矢口好恵、田中茂、Sri Juari Santosa (2010)、インドネシアにおける大気粉塵中多環芳香族炭化水素類(PAHs)の測定、第51回大気環境学会年会、大阪大学、2010年9月。
- 5) 奥田知明、松浦慎一郎、山口大介、梅村友章、花田絵里子、田中茂、賀克斌、馬永亮、梁林林 (2010)、オリンピック開催が中国北京市エアロゾル化学組成に与えた影響、第16回大気化学討論会、首都大学東京、2010年11月。
- 6) 折原寛樹、奥田知明、Roni Maryana、矢口好恵、田中茂、Sri Juari Santosa (2010)、インドネシアにおける大気粉塵中多環芳香族炭化水素類(PAHs)の発生源の推定、第16回大気化学討論会、首都大学東京、2010年11月。
- 7) Okuda, T., Matsuura, S., Yamaguchi, D., Umemura, T., Hanada, E., Orihara, H., Tanaka, S., He, K., Ma, Y., Cheng, Y., Liang, L. (2011) The impact of the pollution control measures for the 2008 Beijing Olympic Games on the chemical composition of aerosols. *7th Asian Aerosol Conference*, Xi'an, China, August 2011.
- 8) Roni MARYANA、奥田知明、Sri Juari SANTOSA、田中茂 (2011) インドネシア・ジョグジャカルタ市におけるエアロゾル中水溶性イオン成分の測定、第28回エアロゾル科学・技術研究討論会、大阪府立大学、2011年8月。
- 9) 奥田知明、Roni MARYANA、山口大介、高田秀重、熊田英峰、畠山史郎、中島典之、内田昌男、Sri Juari SANTOSA、田中茂、賀克斌、馬永亮、梁林林 (2011) 東アジア都市域エアロゾル中無機化学成分の特徴、第28回エアロゾル科学・技術研究討論会、大阪府立大学、2011年8月。
- 10) 奥田知明、大山愛美里、梅村友章、松浦慎一郎、山口大介、田中茂、賀克斌、馬永亮、梁林林

(2011)、環境規制に伴う中国北京市大気粉塵中化学成分組成の変化、第52回大気環境学会年会、長崎大学、2011年9月。

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

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

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) Mason B. and Moore C.B., 1982, Principles of Geochemistry, 4th ed., Wiley, New York, pp. 46-47 and 176-177.
- 2) National Climatic Data Center, National Environmental Satellite, Data, and Information Service, National Oceanic and Atmospheric Administration (NCDC/NESDIS/NOAA), 2011. Climate Data Online. <http://www.ncdc.noaa.gov/cdo-web/search>, Accessed on 8th December, 2011.
- 3) Schleicher, N., Norra S., Chai, F., Chen, Y., Wang, S., Stuben, D., 2010, Anthropogenic versus geogenic contribution to total suspended atmospheric particulate matter and its variations during a two-year sampling period in Beijing, China, J. Environ. Monit., 12, 434-441.
- 4) Lu, S., Shao, L., Wu, M., Jiao, Z., Chen, X., 2007, Chemical elements and their source apportionment of PM10 in Beijing urban atmosphere, Environ. Monit. Assess., 133, 79-85.
- 5) Iijima A., Sato K., Yano K., Kato M., Kozawa K., Furuta N., 2008, Emission factor for antimony in brake abrasion dusts as one of the major atmospheric antimony sources. Environ. Sci. Technol., 42, 2937-2942.
- 6) Cuncell, T.B., Duckenfield, K.U., Landa, E.R., Callender, E., 2004, Tire-wear particles as a source of zinc to the environment. Environ. Sci. Technol., 38, 4206-4214.
- 7) 中西準子, 内藤航, 加茂将史, 2008, 詳細リスク評価書シリーズ20 亜鉛, 丸善.
- 8) Adachi, K., Tainosho, Y., 2004, Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust, Environ. Int., 30, 1009-1017.
- 9) Hopke, P.K. et al., 2008, Urban air quality in the Asian region, Sci. Total Environ., 404, 103-112.
- 10) Gatari, M., Wagner, A., Boman, J., 2005, Elemental composition of tropospheric aerosols in Hanoi, Vietnam and Nairobi, Kenya, Sci. Total Environ., 341, 241-249.
- 11) Singh, A.K., Singh, M., 2006, Lead decline in the Indian environment resulting from the petrol-lead phase-out programme, Sci. Total Environ., 368, 686-694.

- 12) 溝畑朗, 伊藤憲男, 楠谷義和, 2000, 道路沿道における大気浮遊粒子状物質の 物理的・化学的特性, 大気環境学会誌, 35, 77-102.
- 13) 奥田知明, 勝野正之, 田中茂, 近藤豊, 竹川暢之, 駒崎雄一, 2007, マルチノズルカスケードインパクトを用いて捕集された都市域PM2.5及びPM1中微量金属濃度の測定と発生源の推定, エアロゾル研究, 22, 126-134.
- 14) Okuda, T., Nakao, S., Katsuno, M. Tanaka, S., 2007, Source identification of nickel in TSP and PM2.5 in Tokyo, Japan, Atmos. Environ., 41, 7642-7648.
- 15) Public Notice of Beijing Municipal People's Government (2008.6.19).
- 16) J. Hao et al., 2006, Transportation Research Part A 40, 639-651.
- 17) Public Notice of Beijing Municipal People's Government (2008.4.4).
- 18) P.P. Parekh et al. 1988, Atmos. Environ. 22, 707-713.
- 19) Y. Wang, G. Zhuang, Y. Sun, Z. An, 2005, Atmos. Environ. 39, 7020-7029.
- 20) Z.X. Shen et al., 2008, J. Air Waste Manage. Assoc. 58, 1560-1570.
- 21) International Agency for Research Cancer (IARC), 2011. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1-102, updated on 17 June 2011, <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>
- 22) 中西準子, 恒見清孝, 2008, 詳細リスク評価書シリーズ19 ニッケル, 丸善.
- 23) 中西準子, 小野恭子, 2008, 詳細リスク評価書シリーズ21 六価クロム, 丸善.

(4) リモートサイトPAHsの起源解析および越境輸送の評価

東京薬科大学
生命科学部

熊田英峰

平成21～23年度累計予算額：24,661千円
(うち、平成22年度予算額：6,136千円)

予算額は、間接経費を含む。

〈研究協力者〉

東京薬科大学大学院 生命科学研究所
東京薬科大学大学院 生命科学研究所

伊藤麻南美
斉藤祥一

[要旨] (1)都市域及びリモート地域（コルカタ（インド）市街地及び周辺地域、東京都心及び郊外、沖縄県辺戸岬）の大気試料についてPAHsの汚染に及ぼす越境汚染の影響を評価することを目的として研究を行ったほか、(2)リモート地域でのサンプリングに用いるパッシブエアサンプラー（PAS_{Air}）とパッシブバルクサンプラー（PAS_{fallout}）の特性・信頼性を評価し、定量的なモニタリング技術としての利用法を確立した。PAS_{fallout}を用いた観測から、コルカタ市内と周辺地域での降下フラックスは欧米の観測結果よりも1桁大きく、汚染対策が喫緊の課題であることが明らかとなった。また、同地域での降下フラックスおよびPAHs組成変動の比較と流跡線解析から、市街地の外では外来性の汚染大気の影響が重要であることが示された。東京では、PAS_{Air}を用いた観測から、長距離輸送の影響が春先等に首都圏全体に及んでいること、夏季において広範囲にバイオマス燃焼の影響が強まること、石油燃料の揮発の影響が強まること等が組成解析から明らかになった。辺戸岬ではH21～23の各年度2～3回の集中観測で大気エアロゾルを捕集し、PAH類を分析した。PAH濃度は同時に観測された福岡、福江よりも低く、近隣のローカル発生源がほとんどないこと、長距離輸送されていることを示唆した。季節別にみるとPAHs濃度は秋に春より約1.5倍高くなった。後方流跡線解析により気塊の発生源を推定すると、秋は主に北京を中心とした中国北部から、春は韓国・日本と中国北部から約半数ずつ輸送されていた。また、PAHの異性体同士の比をとることで、気塊に含まれる汚染物質の排出源を推定した。春には石油燃焼由来が多く、韓国・日本からの自動車排ガスなどが影響している。一方、秋は石炭やバイオマス燃焼が主要な排出源であり、主なPAHの排出源がバイオマス、家庭での石炭使用である中国北部の影響を捉えたものと考えられる。

[キーワード] PAHs、越境汚染、異性体比、パッシブエアサンプラー、沖縄辺戸岬

1. はじめに

経済発展の著しい中国、インド、ベトナム等の東～東南アジア諸国では、経済活動が拡大し、それに伴って大気中に排出される汚染物質の濃度も増加している。排出された汚染物質は、風とともに長距離輸送され、風下に位置する日本に到達する。黄砂によるアレルギーなどの健康影響は近年日本でも非常に注目されているが¹⁾、黄砂だけでなく石炭などの燃焼によって排出される粒子やそれに付着する有害汚染物質も日本に飛来していると考えられる。

有機物の燃焼によって発生する代表的な汚染物質の一つである多環芳香族炭化水素類（PAHs）は、発癌性をはじめとするさまざまな毒性を持ち、低濃度でも人体へ悪影響を及ぼすことから、排出抑制をはじめとする汚染対策が求められている。そのためには、PAHsの発生源地域と燃焼起源を明らかにする必要がある。発生源地域とは、ある地域のPAHs汚染がどこで発生したのか、あるいは外来性なのか内在性なのかといった情報で、多点観測による汚染トレンドの比較やホットスポットの検出等によって明らかにすることができる。

PAHsの中国からの排出量は2004年において年間約11万4千トンと世界全体の排出量の約22%を占めており、そのうち年間約131トンが日本に到達しているの見積もられている²⁾。これら有害大気汚染物質の排出を抑制するためには自国で対策を行うだけでなく、さらに広範囲な地域レベルでの対策が有効であると考えられる。従って、長距離越境汚染過程の解明は重要な研究課題である。

燃焼起源は、大気中PAHsがどのような種類の燃料燃焼あるいは人間活動から発生したのかといった情報で、異性体組成や同族体組成などいわゆるmolecular fingerprintingの手法によって明らかにすることができる。またPAHsは大気輸送の過程でオキシダントとの反応を含む光化学反応によって分解を受けるが、その分解速度は化合物によって異なる。従って、PAHsの組成を詳細に解析することは、エージングの影響に関する情報を取得し、長距離輸送によってもたらされる外来性PAHsの寄与を評価することにも繋がる。

大気気相中の汚染物質を受動捕集媒体（PSM）に捕集するパッシブエアサンプラー（PAS_{Air}）は電源を使わず、小型・低コストなため、住宅地やリモート地域でのモニタリングに適している。PAS_{Air}で捕集された化合物の測定結果から、molecular fingerprintingによる起源解析やエージング解析を行うためには、PAS_{Air}の受動捕集の原理に基づいて、捕集量を大気中の濃度に換算する必要がある。また、都市域ではサンプリング地点の高さや気流を遮るような障害物の条件を一定にすることは難しく、このような条件がPASサンプリングに与える影響についても明らかにする必要がある。こうした観点から、本研究ではPAS_{Air}の特性評価とサンプリング条件がモニタリングに及ぼす影響の評価を行うことも目的とした。

最近ではCO₂排出量の抑制という観点から、化石燃料とバイオマス炭素源の燃焼によって発生する有機エアロゾルや燃焼生成物質の相対的な寄与を識別することが重要視されている。近年、加速器質量分析計による極微量スケール¹⁴C測定技術が進歩し、環境中に存在する特定の有機化合物について¹⁴C年代を測定（CSRA）することが可能となった。最近、都市大気中PAHsの現代炭素割合（pMC）が、燃焼インベントリから推測されるよりも高くバイオマス燃焼の影響が強いことが報告されている³⁾。このことから、リモート地域など広域大気についても今後、化石燃料／バイオマ

ス燃料による大気汚染の影響を明らかにする必要がある。多地点に設置したPASで捕集したPAHsをコンポジットしてCSRA用の試料とすることができれば、広域大気のパHsのpMCを調査することが可能になるなど、汚染解析の可能性が広がることが期待される。そこで本研究では、PAS_{Air}で採取した試料からPAHsを単離してCSRAに供することを視野に入れ、低バックグラウンドのPAHs画分を得るための精製方法についても検討した。

PAS_{Air}について：PAS_{Air}で利用されるPSMの一種であるポリウレタンフォーム(PUF)への大気相中有機物質の吸着量は、時間に依存して増加するリニア期と平衡期に分けられ、リニア期において定量的なサンプリングが可能である⁴⁾。PUFと大気間での有機物質のPSM-大気間総括物質移動係数(k)は大気およびPSM中の物質移動速度(k_A, k_{PUF})とPSM-大気間の分配係数(K_{PUF-A})を用いて(1)式で表される⁵⁾。PSMであるPUFディスクの表面積(A_{PUF})が Q に対して十分小さいとき、右辺第3項は無視できる。また非極性半揮発性有機化合物では $k_{PUF}, K_{PUF-A} \gg 1$ のため $k \approx k_A$ と近似される。PUFへの有機化合物の蓄積量の時間変化は大気中およびPUF中の当該化合物の濃度(C_A および C_{PUF} [ng/m³])を用いて(2)式で表される。右辺の第1項は大気からPUFへの捕集を、第2項はPUFから大気への脱離を示す。吸着の初期段階では、 $C_{PUF} \ll K_{PUF-A}$ であり脱離が無視されるので、(3)式を得る。即ち、吸着量(M [ng])は C_A の1次関数(4)式として表される。 k は対象とする物質やPAS_{Air}チャンバーのデザイン、捕集剤の特性によって異なるので、本事業で用いるPAS_{Air}について新たに求める必要がある。また、(4)式より、PAS_{Air}とアクティブサンプラーとの同時サンプリングによって M と C_A を実測することで、 k を算出できる⁶⁾。

$$1/k = (1/k_A) + (1/k_{PUF}K_{PUF-A}) + (A_{PUF}/Q) \quad (1)$$

$$V_{PUF}(dC_{PUF}/dt) = kA_{PUF}(C_A - C_{PUF}/K_{PUF-A}) \quad (2)$$

$$V_{PUF}C_{PUF}/\Delta t = kA_{PUF}C_A \quad (3)$$

$$M = kA_{PUF}C_A\Delta t \quad (4)$$

Q : チャンバー内の流速 [cm³/s], A_{PUF} : PUFの露出表面積 [cm²]

Δt : 捕集期間 [日]

2. 研究目的

本研究の目的は、特定の発生源や発生地域に固有な化合物(マーカー)の分析から、リモートサイトのPAHsについて長距離輸送されたものとローカルな発生源のものを区別することである。また、PAHsの中には長距離越境輸送の過程で変質する成分が存在するので、変質した成分の測定も組み合わせ、PAHsの長距離輸送の評価も行う。また、これらの目的を達成するために、本研究では上述したPAS_{Air}とパッシブバルクサンプラー(PAS_{fallout})、2種類のパッシブサンプラーを用いるので、これらを用いたサンプリング手法の特性評価も合わせて実施し、定量的なモニタリン

グを実施するための条件を確立することも目指した。また、本サブテーマでは特に、大陸から日本列島へ輸送されてくる汚染の詳細な調査を行った。我が国には東アジアから大気汚染物質・エアロゾルが長距離輸送されており、その影響は大きいものと考えられている。特に、東シナ海周辺は東アジア地域の風下に位置し、長距離越境汚染を受けやすい地域である。沖縄島の最北端に位置する辺戸岬はローカルな汚染源が少なく、長距離越境汚染の影響を評価するのに適した地域である。これまでの辺戸岬における観測において、大陸から汚染気塊が輸送される際に高濃度のPAHsが検出されたが、それらのPAHs組成分布による排出源の種類の詳細な検討は行われていない⁷⁾。本研究では辺戸岬における大気エアロゾル中に含まれるPAHsの濃度や化学組成を測定することで、長期間にわたるデータを蓄積すると共に、季節変動および気塊の起源に因る濃度変化を明らかにする。さらに、PAHs異性体比および統計的な解析により排出源の推定を行うこと、PAHsの大気反応性の差異によるエアロゾル成分の化学変化について議論することも本サブテーマの目的とした。

3. 研究方法

(1) パッシブエアサンプラー (PAS_{Air}) を用いた環境モニタリングの特性評価と東京都心・郊外での大気質モニタリング

1) PAS_{Air} サンプルのPAHs分析方法

a. PAS_{Air}用吸着捕集材 (ポリウレタンフォーム : PUF) の準備

柴田科学製PUFプラグ (ダイオキシン用、φ9cm×5cm) を用いて種々の洗浄方法を検討した。予備洗浄の方法 (手もみ洗いあるいは超音波洗浄)、本洗浄の方法 (ソックスレー抽出あるいは加圧抽出)、洗浄液の種類を変えてPUFを洗浄した。洗浄後のPUFを有機溶媒で加圧抽出した抽出液をGC/MSで分析し、洗浄効果を比較した。最終的に、分析時のバックグラウンドを最も低く保ち、且つ省力・省コストな方法として、純水で超音波洗浄した後にアセトン置換、さらに高速溶媒抽出装置 (Dionex製ASE200) で抽出条件を表(4)-1のmethod 1, 2, 3の順に替えながら、アセトン、アセトン/*n*-ヘキサン (35:65 v/v)、ジクロロメタンによる逐次加圧抽出を行う方法を採用した。実際のサンプリングでは、富士ゴム産業製PUFディスク (U0020 13×140mmφ 中10mmφ抜き) を上記の方法で洗浄したあと、減圧乾燥したものを用いた。

表(4)-1 PUF洗浄およびサンプル抽出時のASE装置条件

Method no.	1	2	3	4	5	
Preheat (min)	1	1	1	1	1	
Heat (min)	5	5	5	5	5	
Static (min)	20	20	20	20	5	
Flush (Vol%)	60	60	60	60	50	
Purge (sec)	60	60	60	60	60	
Cycle	1	1	1	2	3	
Pressure (psi)	1500	1500	1500	1500	1500	
Temperature (° C)	100	100	100	100	100	
Solvent (vol%)	Acetone	100	35	0	35	0
	DCM	0	0	0	0	100
	<i>n</i> -hexane	0	65	100	65	0

b. 抽出

PAS_{Air}から回収したPUFをASE用セルに詰め、アセトン/*n*-ヘキサン (35:65 v/v) で加圧抽出した。ASEの抽出条件は表(4)-1のmethod. 4に示す通りである。未使用のPUFに標準物質を添加し、method. 4の条件で2回連続抽出を行った抽出液を個別にGC/MSで測定して抽出効率を確認したところ、分子量164~202で平均94%、分子量219~306で99~107%であり、ほぼ100%の回収率を得た(データ非表示)。また、2回目/1回目の比はほぼすべての化合物で0%であり、method. 4による抽出を1回行えばPUFに捕集されたPAHsをほぼ全て回収できることを確認した。

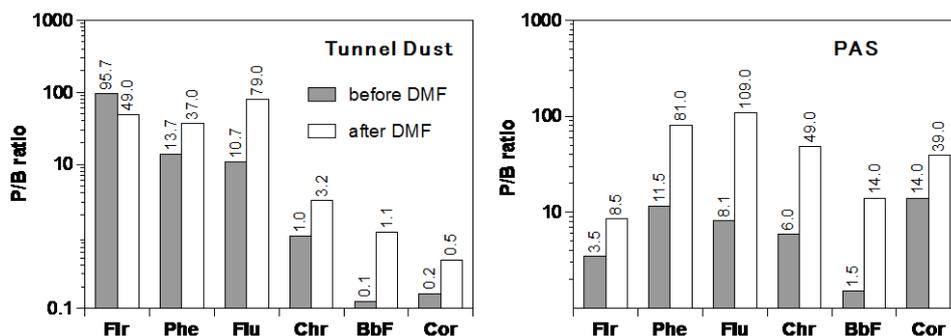
c. 分画精製

PAS_{Air}抽出液からのPAHs分画精製は次に示す分析方法-1、2のいずれか一方を用いて行った。
分析方法-1：抽出液を濃縮、*n*-ヘキサンに溶媒置換した後に*n*-ヘキサン/5%不活性化*N,N*-ジメチルホルムアミド分配 (DMF分配：次項参照) に供し、脂肪族/芳香族画分を分離した。芳香族画分を2%不活性化シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、精製PAHs画分を得た。これを*n*-ヘキサンで定容して1 μLをGC/MS (SIMおよびSCAN) に注入し、PAHsを測定した。
分析方法-2：抽出液をアルカリ鹼化後、液-液分配により中性有機画分を得て、2%不活性化シリカゲルで分画してGC/MSでPAHsを同定・定量した。エアロゾル試料を用いて繰り返し分析における再現性を確認した結果、比標準偏差 (n=4) が3環以下の低分子量のもので<21%、高分子量のもので<7.9%であった。また、サンプルへの標準物質の添加回収実験を行った結果、回収率は低分子量のもので40~92%、高分子量のもので87~91%であった。この方法は(4)-1-1-(1)アーカイブ試料の分析に用いた。

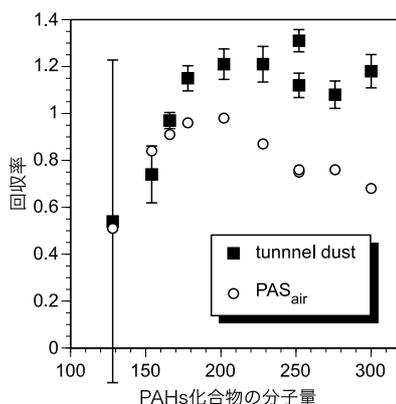
d. *n*-ヘキサン/5%不活性化*N,N*-ジメチルホルムアミド分配 (DMF分配) の検討

環境試料 (東京都八王子市で採取したトンネル粉塵、PAS_{Air}試料) から(4)-1-0-(2)の方法で抽出した。抽出液を5%不活性化シリカゲルカラムと2%不活性化シリカゲルカラムで精製したPAH画分を得た。これをGC/MSで分析した後に、*n*-ヘキサン/5%不活性化*N,N*-ジメチルホルムアミド分配 (Mandalakisら⁸⁾による*n*-ペンタンを用いたDMF分配の変法) に供し、GC/MSで測定し、精製効果と分析精度への影響を検討した。

トンネル粉塵、PAS試料ともにDMF分配前のTICで存在したベースラインのHumpがDMF分配後には著しく低下した。PAHsのピーク高さとのHump高さの比 (P/B) はDMF分配によって2.5~13倍高い値となった(図(4)-1左右)。DMF分配によって効率的にPAHs画分のバックグラウンドレベルを下げる事ができることが分かった。DMF分配における回収率は、2環のnaphthaleneシリーズ(分子量=128~156)を除けば概ね100%前後だった(図(4)-2)。PAS_{Air}試料では高分子量化合物の回収率が70~80%とやや低かったが、これらはPAS_{Air}試料においては僅かしか存在しないため、CSRAに供する試料量への影響はないと言える。これらの結果から、PCGCで分取されたPAHs化合物の純度を高め、CSRAを高精度で実施するためにDMF分配が有効であることが分かった。



図(4)-1 DMF 分配におけるピーク高さ対バックグラウンド比 (P/B 比) の変化



図(4)-2 DMF 分配における PAHs 化合物の回収率

2) PAS_{Air}の特性評価

a. リニア期の決定と物質移動係数の算出

2008年5月～2009年2月の期間を春・梅雨季 (P1)、夏季(P2)、秋季 (P3)、冬季 (P4) と季節ごとに4期に分け、それぞれの期間でローボリウムエアサンプラー (LVS) 1台とPAS 6個を用いた連続同時サンプリングを行った (表(4)-2)。PASのPUFは1、2、3、4、6、8週目で回収し蓄積量の変化を調べた。LVSにはガラス繊維フィルターとPUFを装着して毎分4Lの速度で大気を吸引し、それぞれ全粒径 (TSP) エアロゾルと気相中化合物を採取し個別に分析した。LVS中のPUFはPAS_{Air}のPUFと同じタイミングで回収・交換を行い、大気中PAH濃度を算出した。

表(4)-2 PAS_{Air}特性評価のためのサンプリング期間と気象パラメーター

期間	日数	降水量		気温 [°C]		風速 平均 [m/s]	日照 平均 [h]	気圧		湿度 [%]	
		合計 [mm]	平均	回帰直線	r ²			最高	平均	最小	
P1 春・梅雨季	2008.5.21~7.16	56	386.5	21.3	y=0.14x+17.2	0.48	3.0	4.0	1005.9	70.7	54.6
P2 夏季	2008.8.8~9.3										
P3 秋季	2008.10.10~12.6	57	100.5	12.3	y=-0.21x+19.2	0.79	2.3	5.1	1014.0	58.8	41.5
P4 冬季	2008.12.11~2009.2.5	57	171.0	5.5	y=0.0061x ² -0.39x+1.0	0.38	2.5	6.0	1012.8	49.5	35.7

b. PAS_{Air}の再現性評価

東京都心 ((4)-1-3-(3)参照) にPAS 3個を設置して、約3ヶ月間のサンプリングを冬季(2009.12.25～2010.3.30, 95日間, 平均気温8.2°C) と初夏季 (2010.3.30～2010.7.10, 102日間, 平均気温

19.4℃) に実施した。それぞれのPUFを個別に分析し、各PAH化合物の捕集量の平均と標準偏差から変動係数を求め再現性を評価した。東京郊外((4)-1-2参照)でも、同一地点にPAS2個を設置して、1ヶ月間のサンプリングを行った(期間:2010年6~7月の1ヶ月間)。このうち一つは通常通りPUFディスクを1枚、もう一つにはPUFディスクを2枚設置した。それぞれのチャンバーから回収したPUFについて、捕集された化合物量を比較し再現性を評価した。

c. サンプリング地点の高さの影響評価

PAS_{Air}を多地点に設置してモニタリングを行う際、サンプリング地点の高度や周囲の障害物の有無などの条件を一定にすることが難しい。同じ建物で階(高度)を変えてPAS_{Air}による同時サンプリングを実施した。サンプリング地点は、障害物などの条件が同一であると見なせるよう、同じ型式のベランダが各階に設置された建物(本学研究3号棟、地上11階建て、北側)を選び、2~5F、7~9F、12F(地上1~4F, 6~8F, 11Fに相当)にPAS_{Air}を設置しサンプリングを行った(2010年6~7月)。それぞれのチャンバーから回収したPUFについて、捕集された化合物量を比較し設置高さの影響を評価した。直射日光の当たりにくい北側ベランダ

3) PAS_{Air}を用いた東京都心・郊外での大気質モニタリング

東京都心地点:東京大学工学部14号館10階テラス(東京都文京区)にて、2009年12月25日~2011年8月25日の期間においてPASを3個設置した。2009年12月25日~2010年7月10日の期間は3ヶ月ごとに交換を2回、その後は3個のPASそれぞれのPUFを約1ヶ月(28~37日および59日*)・約2ヶ月(59~66日)・約3ヶ月(87~102日)間隔で交換した。このうち、1ヶ月ごとに交換した2010年7月~2011年8月までの12個のサンプルを比較して季節変動を評価した。(*東日本大震災の影響でPUF交換が出来ず、2011年2月~3月の間のみ2ヶ月間隔)

東京郊外地点:東京薬科大学新部室棟屋上(東京都八王子市、地上4階)にPASサンプラーを設置し、2009年10月30日から2011年1月15日の間に約1ヶ月(25~44日間)ごとにPUFを交換した。これらのPUFの分析結果から、 k を用いて大気中濃度を計算し、組成の特徴などから季節変動や起源を推定した。

これらのサンプルを(4)-0-1記載の方法(分析方法-1)でPUFに捕集されたPAHsを同定・定量した。定量した35化合物のうち、物質移動係数(k)が算出されている分子量152~228の12化合物について大気中濃度を計算した。

(2) パッシブバルクサンプラー(PAS_{fallout})の再現性評価と東京、ハノイ、コルカタでのPAHs降下量モニタリング

1) PAS_{fallout} サンプルのPAHs分析方法

a. PAS_{fallout}の準備

PAS_{fallout}はKGW Isotherm社(ドイツ)から購入したUMEGサンプラーを用いた。このサンプラーは内径25cmのガラスローと吸着捕集剤を充てんしたガラスカラム(捕集管)からなり、両者はボールジョイントで接続される。吸着捕集材は既報^{9,10)}を参考に、イオン交換樹脂アンバーライトIRA-743を用いた。樹脂は希塩酸で水和させた後、純水、アセトンの順に置換してからアセトンで48時間ソックスレー抽出を行って洗浄し、減圧乾燥したものを再び希塩酸で水和、さらに純水置

換してからカラムに充てんして、サンプリングに用いた。

b. 抽出および分画精製

捕集管にアセトン200mLを流しカラム内の水分と共に化合物の一部を溶出させてから、捕集管の樹脂を円筒ろ紙に入れてアセトンで24時間ソックスレー抽出した。この抽出液と捕集管からの溶出液を合わせたものを試料溶液とした。試料溶液に内部標準物質 (*p*-terphenyl- d_{14}) を添加後、50 mL以下まで減圧濃縮した。これにヘキサン50 mLと水950 mLを添加して液々分配を行って有機相を回収した。これを、5%不活性化シリカゲルカラムおよび2%不活性化シリカゲルカラムで分画精製して精製PAHs画分を得た。これを n -ヘキサンで定容して1 μ LをGC/MS (SIMおよびSCAN) に注入し、PAHsを測定した。(4)-2-2のモニタリング調査で採取した試料の分析を通じて、内部標準物質の回収率は $92.3 \pm 7.4\%$ であった。

2) PAS_{fallout}の再現性評価

研究期間を通じて、東京都心地点 ((4)-2-2-(1)参照) にPAS_{fallout}を2台設置して同時サンプリングを行った。採取した2連の試料を個別に分析し、PAHs降下量の平均値と偏差を求め、バルクサンプラーの再現性を評価した。

3) PAS_{fallout}を用いた東京、ハノイ、コルカタでのPAHs降下量モニタリング

a. 調査地概要

東京1地点、コルカタ4地点、ハノイ1地点でパッシブバルクサンプラーによってイオン交換樹脂 (IRA-743) に捕集されたPAHsを分析した。

東京では、東京大学工学部14号館10階テラス (東京都文京区) にPAS_{fallout}を2基設置して、2009年12月25日～2011年8月25日の期間に大気降下物試料を採取した。試料採取を行った建物は片側1車線の道路から約20～30 m、最も近い幹線道路からは約640 mの距離にある。近傍の道路は近いが、地上高が高いことから、周辺の固定発生源や自動車排ガスの直接的な影響のない、東京都心のバックグラウンド大気を採取したと考えられる。吸着捕集材を詰めたカラム (吸着管) は、約3ヶ月毎に交換した。

ハノイでは、市縁辺部の新興住宅地域内にある4階建て民家4階バルコニーで、2009年9月28日～2010年9月30日の期間にサンプリングを行った。この民家は市の中心部から南西約4 kmに位置する。周辺に高速道路は無いが、市の中心部から郊外へ伸びる放射状幹線道路までは約240 mの距離である。この場所は、周辺の固定発生源や自動車排ガスの直接的な影響のない場所であることから、ハノイ市のバックグラウンド大気を採取したと考えられる。PAS_{fallout}の捕集管は、2010年2月初旬、3月初旬で交換した後は、約3ヶ月毎に交換した。

コルカタでは市街地1地点 (Beleghata) と周辺農村地域3地点 (Baligari, Pandua, Surajpur) でサンプリングを行った。市街地では市中心部の住宅地にある3階建て民家3階のバルコニーにPAS_{fallout}で、2010年1月初旬～2010年末の期間にサンプリングを行った。このバルコニーから付近を通る2車線 (片側1車線) 道路までの距離は約10-20 mである。Baligariは市街地 (Beleghata) から東 (85°) へ9.6 km、Panduaは北北西 (344°) へ58.1 km、Surajpurは南南東 (168°) へ31 kmの地点に位置し、いずれも農村地帯の集落の地表にサンプラーを設置した。PAS_{fallout}の捕集管は、

サンプリング開始後約6ヶ月経過後に交換した後は、約3ヶ月毎に交換した。

(3) 沖縄辺戸岬におけるPAHsの越境輸送の評価

中国を中心とした東アジア地域の急速な経済発展による大気汚染物質の排出量の増加に着目し、東アジアの風下地域に位置して大きな影響を受ける日本の状況を解明するため、汚染物質中の有機エアロゾルに注目し、清浄地域である沖縄県辺戸岬において大気中のPAHsおよびAlkanesの濃度を分析した。沖縄県辺戸岬において、2009年、3-4月（春）と10月（秋）、2010年1月（冬）、3-4月（春）、7月（夏）、10月（秋）、12月（冬）、2011年10月（秋）の春2回、夏1回、秋3回、冬2回の集中観測を行った。詳細は以下の通りである。

a. 観測地点

観測は、沖縄県辺戸岬（北緯26.87、東経128.25）において行った。比較のため、長崎県福江島（北緯32.75度、東経128.68度）、福岡県福岡市（北緯33.55度、東経130.36度）で行った測定についても同時に解析した。辺戸岬はサイト周辺に工場や民家が無く、交通量も少ないためローカルな人為起源のエアロゾルの排出が少ないとされるルーラル地域である。福江島は人口約4万人の島で、サイト周辺は畑が広がっており辺戸岬と同様なルーラル地域である。辺戸岬は北京から約1800 km、福江島は約1400 km離れており、福江の方が大陸に近い。福岡市は人口約145万人の大都市である。また東シナ海周辺のこの地域は、冬季や春季になると北西の季節風により大陸の風下に位置し、大陸で発生したエアロゾルが頻りに運ばれてくるとされ、東アジア地域から輸送される気塊を捉えるのに適したサイトであるといえる。

b. エアロゾル捕集

エアロゾルの捕集にはハイボリュームエアサンプラー（HV-1000F、柴田科学株式会社）を使用した。流量は1000 L min⁻¹に設定し、捕集開始時および終了時に気温、気圧、積算流量を記録した。捕集はおよそ24~72時間行った。

c. GC-MSによる分析

分析にはガスクロマトグラフ - 質量分析計（Hewlett Packard 5890 Series II+5972A）を用いた。PAH分析は、分析試料1 μL を、注入口温度300 °C、スプリットレスモードで試料注入後、1分後にページさせた。カラムの昇温条件は、初期温度70度(2分間保持)から150 °Cまで30 °C min⁻¹で昇温、310 °Cまで4 °C min⁻¹で昇温後、10分間保持した。イオンを高感度で検出するために、SIM法を用いた。

4. 結果及び考察

(1) パッシブエアサンプラー（PAS_{Air}）を用いた環境モニタリングの特性評価と実環境でのモニタリング実施について

1) PAS_{Air}を用いた環境モニタリングの特性評価

a. リニア期間の決定と物質移動係数（k）の算出

表4-2に示した4期間のうちP1, P3, P4について分析を行い、PUFへのPAHs蓄積質量（M）、大気中濃度（C_A）と式（4）より、各PAHsの物質移動係数（k）[cm/day]を算出した。

まず、サンプリングレート（V_{eq}）を(5)式により計算し、サンプリング期間の妥当性を検討した。

$$V_{eq} = M/C_A \quad (5)$$

V_{eq} は期間中PUFが捕集した大気量を表し、 V_{eq} がサンプリング時間に比例する期間(リニア期間)において、 PAS_{Air} は定量的なサンプリングを実施できていると考えることができる。

図(4)-3に主要化合物の V_{eq} と時間の関係を示した。この図から3環(分子量178)以上の分子量の化合物であればどの季節でも V_{eq} とサンプリング時間間に直線的な関係が成り立ち、リニア期間を決定できることが分かる。分子サイズが3環未満になるとこの関係は成立し難くなる。例えばFlr(分子量166)では、冬季(P4)においてリニア期を認めることができるが、春・梅雨季(P1)や秋季(P3)においては直線性を判別し難くなっている。2環のNap(分子量128)のP1, P3においては、正の相関関係も認められなかった。

観測された V_{eq} は、ANTy~Fluの低分子量化合物において値の範囲が文献値と概ね一致したが、 $MW \geq 228$ の化合物では文献値を大幅に上回った。これはPUFディスクが、気相分子を吸着捕集するだけでなく、チャンバー内に侵入したエアロゾル粒子も補足したこと、及び(5)式に代入したアクティブサンプラーによる大気中PAH濃度(C_A)が粒子相のPAHs濃度を反映していないため、 V_{eq} が過大評価されたと考えられる。図(4)-3では、P1におけるChr, BbFの V_{eq} がP3, P4に比べて著しく大きな値となっている。この結果は、P1においては上で述べたような粒子の影響が特に顕著であった可能性がある。PUFに捕集された化合物量を検討してみると、図(4)-3でP1の V_{eq} が他の期間の値から大きく乖離し始めた28日目以降では、 $MW \geq 228$ の化合物の低分子量($MW 178 \sim 202$)の化合物に対する存在比が、P1(8.7±1.7%)ではP3, P4(6.6±1.9%, 6.4±0.3%)に比べて高くなっており、上の推論を支持した。

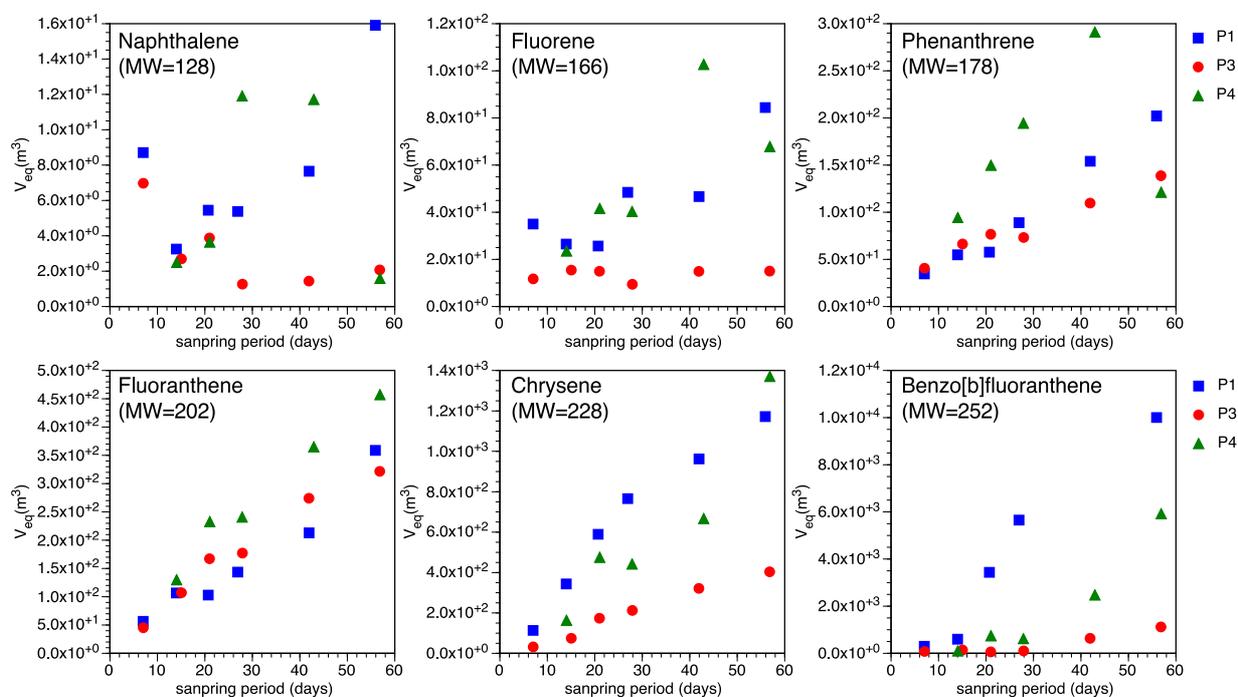
各化合物の V_{eq} とサンプリング時間の回帰直線およびその決定係数(r^2)をサンプリング期間毎に検討し、リニア期を決定した(表(4)-3)。P1, P3, P4ともに、化合物の分子量が大きいほどリニア期間は長かった。また、分子量202以上の化合物では気温が低下するほどリニア期が長い傾向にあった。これに対し、FlrやPheなどの低分子化合物のリニア期はP1>P3であり、平均気温との関係が逆転していた。これについては本セクションの後半で考察する。

PUFディスクを捕集材として用いる PAS_{Air} について、PAHsのリニア期間が過去にも報告されている(表(4)-3)。それらと比較すると、本研究で決定したリニア期間はかなり短く、定量的なサンプリング期間が限定されていることが明らかになった。ただし、一部の化合物では今回の観測期間だけではリニア期からの乖離を確認できなかったため(P1: Flu, Pyr, P3: Ant, BaA, Chr, P4: ANTy, ANTh, Ant~Per)、リニア期間を観測期間の日数以上(>56日または>57日)とした。これらの化合物については、より長期間の観測を行えば、さらに長いリニア期間を決定できる可能性がある。また、別な化合物では観測期間の最後(56~57日目)のプロットでリニア期からの乖離が認められた(P1のPhe, P1, P3のChrやP4のFlr, BaP)。これらの化合物の V_{eq} の直線性(r^2)に対して最後のデータポイントの有無が及ぼす影響は極僅かであった。これらの化合物では確実にリニア期が継続している期間として42~43日間を採用した。

以上で決定したリニア期を用いて当該化合物の k を算出した(表(4)-3)。 k はNap(分子量128)で $10^{2.8} \sim 10^{3.0}$ 、Chr(分子量228)で $10^{4.3} \sim 10^{4.9}$ と高分子の化合物ほど高い傾向が認められた。各期間の $\log k$ とオクタノール-空気分配係数($\log K_{oa}$)の間には強い相関($r=0.93-0.98$)が認めら

れ、(1)～(4)式で示した原理に基づいた化合物捕集が行われていたことが示された。

ただし、P1, P3におけるMW<166の化合物、Ant, MW>252の化合物、P4の1 MNでは、リニア期間を決定できなかった。これらの化合物については要因を下記のように考察し、期間中の k の平均値を用いることとした。



図(4)-3 代表的な PAHs 化合物の V_{eq} -サンプリング時間相関の季節間比較

表(4)-3 各観測期間の物質移動係数 (k) およびリニア期間

MW	P1			P3			P4			リニア期間 文献値 (日) ¹	$\log K_{O4}$ ²	
	$\log k$	day	r^2	$\log k$	day	r^2	$\log k$	day	r^2			
Nap	128	3.0	-	-	2.8	-	-	2.8	-	-	5.2	
1MN	142	3.3	-	-	2.7	-	-	2.9	-	-		
ANTy	152	3.4	-	-	3.1	-	-	3.0	>57	0.73	<50	6.3
ANTh	154	3.4	-	-	3.0	-	-	3.3	>57	0.88	<50	6.5
Flr	166	3.8	27	0.74	3.3	-	-	3.6(3.5)	43(57)	0.95(0.91)	~100	6.9
Phe	178	4.0(3.9)	42(56)	0.95(0.95)	4.0(3.9)	21(28)	1.00(0.95)	4.2	43	0.99	~100	7.7
Ant	178	4.0	-	-	3.8	-	-	4.0	>57	0.99	>125	7.7
Flu	202	4.2	>56	0.98	4.3	28	1.00	4.3	>57	1.00	>125	8.8
Pyr	202	4.1	>56	0.98	4.2	21	0.93	4.3	>57	0.96	-	
BaA	228	5.2	42	0.93	4.5	>57	0.95	4.7	>57	0.98	-	10.3
Chr	228	4.9(4.8)	42(56)	0.96(0.95)	4.3(4.4)	42(57)	1.00(0.98)	4.7	>57	0.99	>125	10.3
BaP	252	5.9	42	0.90	4.7	-	-	4.7	>57	0.97	>125	11.6
Per	252	5.4	-	-	3.1	-	-	4.7	>57	0.98	-	
$\log K_{O4}$ との相関係数 (r)		0.983			0.957			0.934				

¹Melymukら⁶⁾より引用, ²Odabashiら¹¹⁾より引用

- i. グラフが直線または曲線を描かない、または傾きが小さい： MW<166 の低分子量化合物は揮発性が高く、PUFからの脱離や分析での回収率が低下しやすいので、サンプリング過程や分析過程での損失を見積もることが難しい。特に高温期には PUFからの脱離が容易に起り、リニア期を決定するのは困難と考えられる。
- ii. 気相中の濃度が低く、定量出来ない： BaP以降の高分子側の化合物については P4を除き大気中濃度が低く、アクティブサンプラーでの短期間の気相中濃度も定量が難しいため、リニア期間の判定は難しいと考えられた。

期間ごとに比較すると、MW≤202までの低分子量化合物ではP4>P1>P3の順にkが高い値となった。平均気温が最も低いP4で最大となったのは気温の低下によって吸脱着平衡が固相側へ移動したことによると考えられる。しかし、P3とP1で気温とkの関係が逆転するなど、必ずしも平均気温だけでkの変化を説明できるわけではなかった。気温とkの関係の異常はMW≥228のBaA, Chr, BaP, Perにおいて顕著であり、これらの化合物のkは最も平均気温が高いP1において最高値となった。これは、上で述べたように、P1において粒子の影響が顕著であったことによるもので、P1におけるkは実際には表に示した値よりも低かった可能性がある。

b. PAS_{Air}の再現性評価

表(4)-4に東京都心と郊外地点で複数のPAS_{Air}を用いて同時サンプリングを行って評価したPAS_{Air}の化合物捕集量の平均値と再現性を示す。冬季(2009年12月～2010年3月)に東京都心地点で実施した3ヶ月間の同時サンプリングでは、PAHs捕集量の平均からの非標準偏差(RSD)が0～22%(n=3)で、良好な再現性を確認できた。これが初夏(2010年4～7月)になると、捕集量のRSDが15～67%(n=3)と低温期よりもバラツキが大きくなった。これは、気温の上昇によって大気中PAHsのPUFへの吸着が平衡に近づいた(リニア期から外れた)ために定量性が低下したと考えられる。

東京郊外で初夏(2010年6～7月)に実施した1ヶ月間の同時サンプリングでは、PUFディスクを1枚入れたPAS_{Air}と2枚入れたPAS_{Air}を比較した。それぞれのPUFディスクを、個別に分析したところ、PAHsの捕集量・組成共に有為な差は認められなかった(データ非表示)。PAS_{Air}チャンバー内のPUFディスク枚数に係らず、PUF一枚あたりの捕集能は等しいことが確認できたので、1枚設置の結果と2枚設置の結果の平均値をPAS_{Air}2個のデータと見なし、上記の3ヶ月の同時サンプリングとの比較を行った。東京郊外での1ヶ月間の同時サンプリングで1枚設置の結果と2枚設置の結果の平均値をPAS_{Air}2個のデータと見なしたとき、その偏差は0～17%であった(表(4)-4)。これは、都心地点での冬季の同時サンプリングにおける再現性(RSD)よりも良好な結果である。

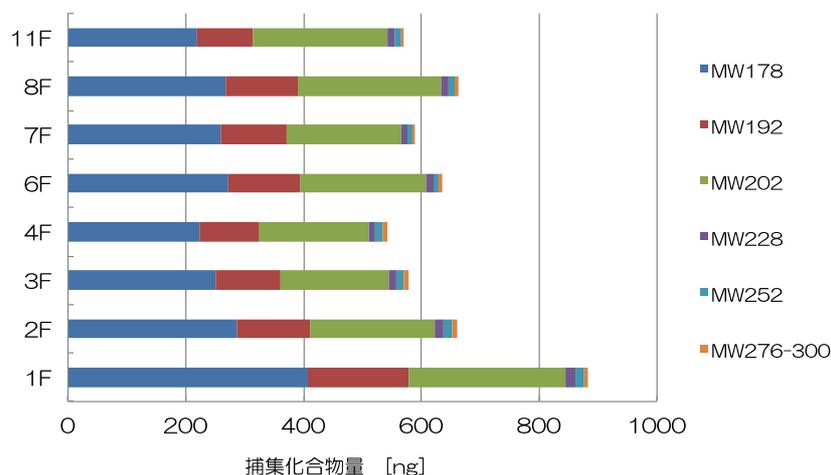
表(4)-4 3ヶ月間および1ヶ月間同時サンプリングでの再現性

MW	3ヶ月(東京都心)				1ヶ月(東京郊外)		
	冬季		初夏		初夏		
	平均[ng]	RSD (n=3)	平均[ng]	RSD (n=3)	平均[ng]	偏差 (n=2)	
Nap	128	283	3%	158	28%	297	2%
1MN	142	89.6	3%	41.8	28%	128	17%
ANTy	152	32.8	12%	31.2	21%	5.3	5%
ANTh	154	21.0	2%	17.3	44%	35.5	4%
Flr	166	273	0%	115	24%	171	5%

Phe	178	1185	2%	1068	15%	517	8%
Ant	178	36.9	22%	25.5	19%	516	8%
Flu	202	653	4%	931	19%	260	3%
Pyr	202	353	6%	505	23%	155	1%
BaA	228	19.5	3%	72.3	47%	6.3	4%
Chr	228	40.6	0%	117	42%	50.0	16%
BaP	252	5.8	8%	34.4	57%	4.5	11%
Per	252	1.1	15%	4.9	56%	1.0	0%
Cor	300	4.0	7%	11.6	67%	4.5	11%

c. サンプル地点の高さの影響評価

本学研究棟（地上11階建て）1～11階のベランダにPASを1ヶ月間設置し、PAHsの捕集量、組成を比較した。PAHsの捕集量は2階以上では明確な差が認められなかった（図(4)-4）。1Fは道路に近く、道路からの汚染大気が拡散しにくい場所であったことが影響した可能性がある。PAHs組成はいずれの階でも違いが認められなかった。PASの設置は、地上2階以上であれば高さの影響を受けないことが確認された。



図(4)-4 同一地点での高さ方向のPAHs捕集量分布

d. PAS_{Air}の特性評価についてのまとめ

梅雨期・秋季・冬季におけるリニア期間を明らかにし、適切なPAS_{Air}サンプリング期間を設定した。また、個々のPAHs化合物について季節毎のリニア期間を反映した k を算出し、PUFに捕集された化合物量から大気中濃度に換算することを可能にした。

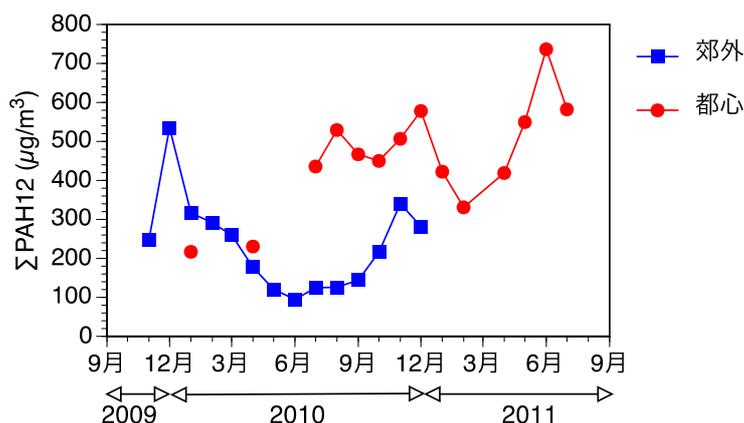
ただし未解決の課題も残されている。今回は V_{eq} や k の算出において、LVSの気相試料のみを用いており、粒子相中の化合物は考慮しなかった。この結果、高分子量PAHsについてPAS_{Air}の測定結果から算出した大気中濃度と実際の大気中濃度とのずれをもたらしている可能性があるため、測定結果の解析には注意が必要である。

サンプリング時間と季節を変えた複数チャンバーによる同時サンプリングを実施してPAS_{Air}の再現性を評価した結果、サンプリングが長期間になると、気候条件によっては再現性が低下することが明らかとなった。再現性を確保しつつ、年間を通じて共通したサンプリング期間としては、1ヶ月程度が適切であると考えられる。

2) PAS_{Air}を用いた東京都心・郊外での大気質モニタリング

a. 東京都心・郊外定点での大気中PAHs濃度変動

東京郊外の12化合物の濃度の合計 (Σ PAH12、図(4)-5) は、95~535 ng/m³の範囲で変動し、冬に高く夏に低いという過去の報告¹²⁻¹⁴⁾と一致した季節変動が認められた。都心の Σ_{12} PAHsは、321~736 ng/m³の範囲で変動し、郊外(八王子)の3.5~7.8倍の濃度であった。郊外と異なり、冬(12月)だけでなく夏(2010年8月、2011年6月)にも濃度の極大が観測された。ただし盛夏(8~9月)の k は算出されていないため、この時期の大気中濃度の計算にはP1期(梅雨・初夏)の値を用いた。このため、図中の盛夏の大気中濃度は過大評価されており、実際にはもっと低濃度であった可能性がある。これを踏まえると、都心の季節変動において2011年初夏の極大は際立っており、多くの都市域で繰り返し報告されてきた冬季に高く、夏季に低くなるという季節トレンド^{12, 15)}とは異なると言える。この季節トレンドにおける異常は、東日本大震災後の化石燃料消費の増大を反映している可能性があるが、その検証のためにさらに長期間の観測を実施すべきで、今後の課題と言える。



図(4)-5 PAS_{Air}で観測した東京の大気中PAHs濃度変動

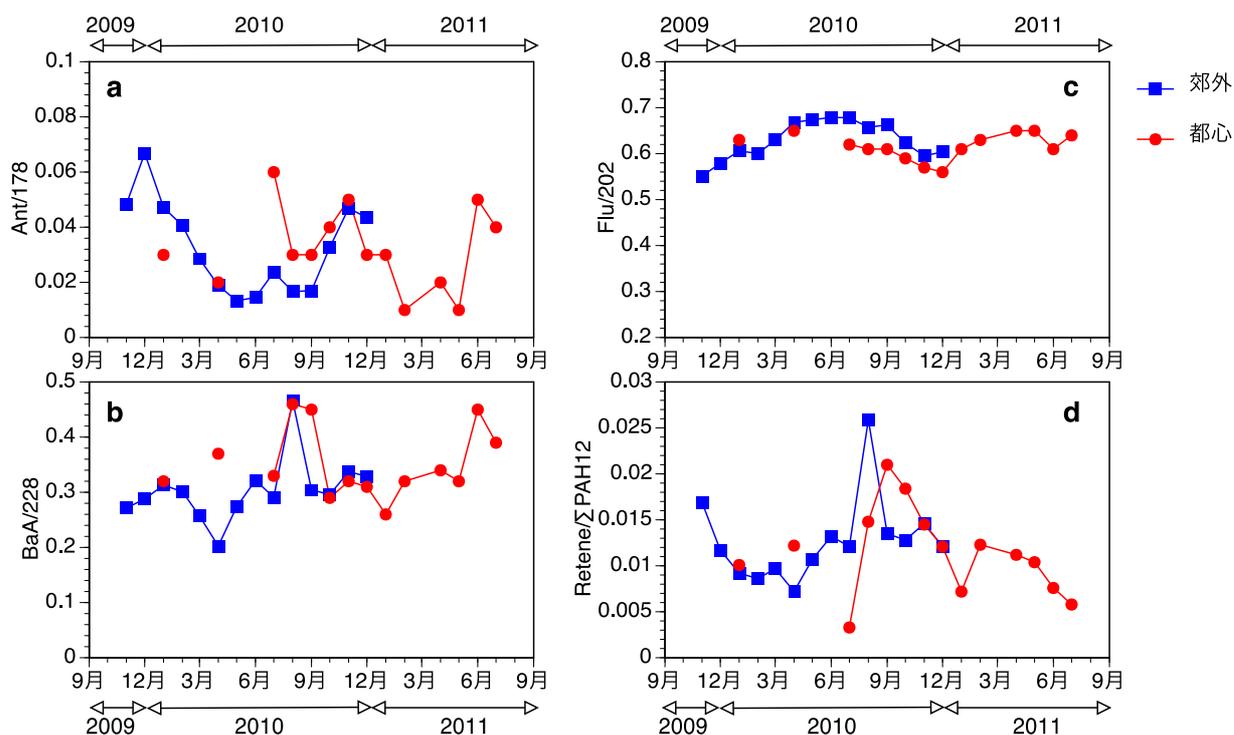
b. 東京都心・郊外定点での大気中PAHsの組成変化

Yunkerら¹⁶⁾は、PAHsの異性体同士のモル生成熱の違いに着目し、実際の環境試料や起源物質のPAHs組成の文献値からPAHs起源を識別するための各異性体比の境界値を以下のように提唱した。これらの境界値を基準とした起源推定は、多くの研究で用いられている。本研究でもPAS_{Air}の測定結果をこれらの異性体比によって解析した。

- Ant/178: <0.1 石油由来、>0.1 燃焼生成由来
- Flu/202: <0.4 石油由来、0.4-0.5 石油燃焼由来、>0.5 草木および石炭燃焼由来
- BaA/228: <0.2 石油由来、0.2-0.35 石油由来と燃焼由来の混合、>0.35 燃焼由来
- InP/276: <0.2 石油由来、0.2-0.5 石油燃焼由来、>0.5 草木および石炭燃焼由来

Ant/178 (図(4)-6a) は郊外(0.01~0.07)、都心(0.01~0.06)とも、全期間にわたり石油由来の影響を示したが、冬(2009年9月、2010年12月)と夏(2010年7月)に極大となり、燃焼起源の汚染が強まったことを示した。夏(2010年5~7月、8~9月、2011年2~5月)の極小はこの時期

に石油由来の割合が増加したことを示している。冬季には暖房などによる燃料燃焼が増加する一方、夏季には気温の上昇によって燃料油の揮発が促進されるので、石油起源のPAHsの寄与が増大するのだと考えられる。同様に石油起源と燃焼起源の優劣を示す指標であるBaA/228は概ね石油・燃焼由来の混合の範囲内であった（図(4)-6b）。比の値が冬から春にかけて低下するトレンドや夏（2010年8、9月、2011年6月）にも強い燃焼の影響を示すなど、Ant/178と調和的な変動を示した。



図(4)-6 PAS_{Air}で観測した東京の大気中のPAHs組成変動

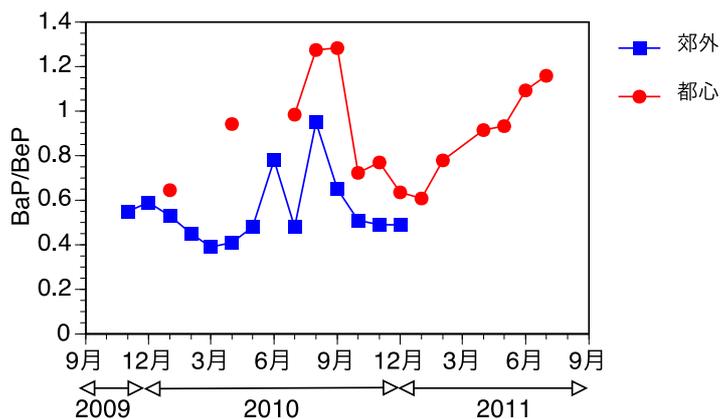
Flu/202（図(4)-6c）は郊外（0.55～0.68）と都心（0.56～0.65）ではほぼ同じ範囲で変動し、草木および石炭燃焼の広域にわたって常に影響していることを示した。比の値の季節変化は、石油燃焼の寄与の割合が冬に高く夏に低くなることを示している。濃度変動と合わせると、夏の濃度低下は石油燃料の消費の減少によるもので草木および石炭燃焼の減少幅は相対的に小さいと推察される。

Retene/ΣPAH12（図(4)-6d）は、郊外、都心それぞれ0.72～2.6%、0.58～2.1%で、Reteneが常に検出された。このことは、寄与率は高くないがマツ科樹脂を含む燃料の燃焼が定常的にあることを示している。2010年8～10月にバイオマス燃焼によるPAHs発生イベントが特に強まったことが示された。

c. エージング指標を用いた長距離輸送の評価

大気中の光化学反応性の違いに基づいたエージング指標であるBaP/BePの変動を図(4)-7に示す。BaP/BePが極小（郊外：0.39（2010年3月）、都心：0.61（2011年1月））となる冬～春の変わり目は、黄砂に代表されるように大陸からの風送ダストイベントによって輸送されてきたガス

状物質やエアロゾル粒子が日本国内の大気質にも影響を及ぼすことが知られている。また、 Σ PAH12のトレンドから見て取れるように、PAHs濃度は12月頃をピークとして2～3月以降には低下している。ここへ大陸由来の気塊（Airmass）が輸送されてくることで、相対的に外来性PAHsの影響が強まっていると推察された。一方、6月、8月にBaP/BePが著しく上昇していることから、この時期はエージングを経ない汚染大気の影響が強いことが見て取れる。夏季に長距離輸送されてくるAirmassは主に太平洋を通過してくる汚染レベルの極めて低いものであるため、夏季のBaP/BePの上昇は、近傍から汚染大気のスIGNALを反映した結果だと推察される。



図(4)-7 PAS_{Air}で観測した東京都心および郊外大気中のBaP/BeP変動

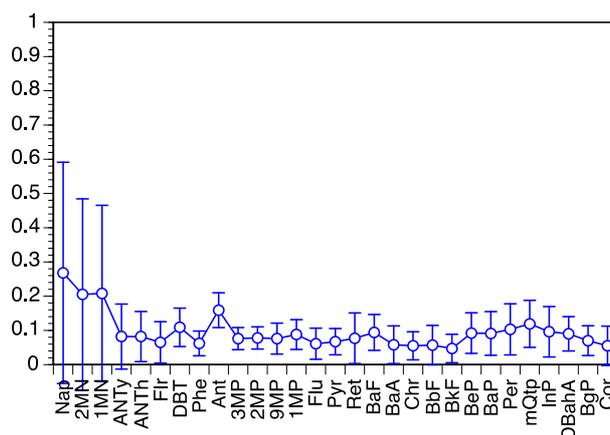
d. まとめ

パッシブエアサンプラーを用いた気相中PAHsの観測から、東京都心と郊外が同じトレンドで推移しており、長距離輸送の影響は春先等に首都圏全体に及んでいることが示唆された。また、夏季において広範囲にバイオマス燃焼の影響が強まること、石油燃料の揮発の影響が強まること組成の解析から明らかになったほか、都心においては夏季に気相中PAHs濃度が上昇することが明らかとなった。

(2) パッシブバルクサンプラー (PAS_{fallout}) を用いた環境モニタリングの信頼性評価と実環境でのモニタリング実施について

1) PAS_{fallout}の再現性評価

東京都心（東京大学構内）ではPAS_{fallout}を2台設置して2連のサンプリングを行ってきた。採取した7組の試料のうち5組について個別に分析し、PAHs降下量の平均値と偏差を求め、バルクサンプラーの再現性を評価した。5組のサンプルの相対偏差の平均は分子量152以上の主要PAH化合物では4.7～9.6%であった（図(4)-8）。これは分析操作の再現性を含む数値としては良好な結果であり、PAS_{fallout}によって異なる地点で採取した試料についてPAHs降下フラックスを比較することが十分に可能であることを示している。



図(4)-8 2連で採取した $PAS_{fallout}$ サンプルの測定結果の偏差の平均値 (n=5)

2) $PAS_{fallout}$ を用いた東京、ハノイ、コルカタでのPAHs降下量モニタリング

a. アジア諸都市でのPAHs降下フラックス

東京、ハノイおよびコルカタ市内とコルカタ周辺の2地点、合計5地点について $PAS_{fallout}$ を分析し、PAHsの降下フラックスを求めた(表(4)-5、(4)-6)。コルカタ市内では観測地点中最大のPAHs降下フラックスが観測された。一方、コルカタ市郊外、田園地域では降下フラックスは市内の半分以下に低下していることから、PAHsの主要な発生源は市街地に集中していると考えられる。ハノイの数値が低いのは、サンプラーの設置場所が民家のバルコニーであり、家屋の構造物が近接していたために捕集効率が低

表4-5 東京、ハノイ、コルカタおよびコルカタ周辺地域のPAHs降下フラックス測定結果概要 ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{年}$)

	Σ PAH12	BaP
東京	426	26.9
ハノイ	160	10.1
コルカタ		
Belehata (市内)	2909	197
Baligari (市郊外)	1049	76.0
Pandua (田園地域)	897	43.1
Σ PAH12 : EPA指定16化合物のうち、分子量178以上の12化合物の合計, BaP : Benzo[a]pyrene		

下したためと考えられる。また、同様の手法によって観測された Σ PAH12、BaPの降下フラックスは米国で27~184、1~6 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{年}$ 、欧州で108~286、5~11 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{年}$ という値が報告されている(表(4)-7)。ハノイ以外の地点の降下フラックスは、これらの既報値に比べ同等以上であり、PAHsによる大気汚染がより深刻であると言える。

図(4)-9に、3都市で採取された全降下物試料中PAHs組成を示した。マツ科 (*Pinaceae*) 樹脂燃焼のマーカ物質である retene、プラスチック燃焼のマーカ物質である *m*-quaterphenyl が全地点から検出された。いずれの地点でもこれらの排出源の影響を受けていることが示された。ハノイでは *m*-quaterphenyl が pyrene などの主要PAHと同等レベルで検出されるなど他の地点よりも相対的に高濃度であった。このことから、ハノイではゴミ燃焼によるPAHsの排出が相対的に重要であると考えられた。

起源識別のための分子量202と276の異性体比を比較したところ、コルカタおよびその周辺地域は他の2都市(東京・ハノイ)とクラスターが分かれた(図(4)-10)。これは、コルカタ周辺と他の2都市とではPAHsの排出に係る燃料の種類が異なることを示している。

表(4)-6 東京、ハノイ、コルカタ、コルカタ周辺地域のPAHs降下フラックス測定結果詳細

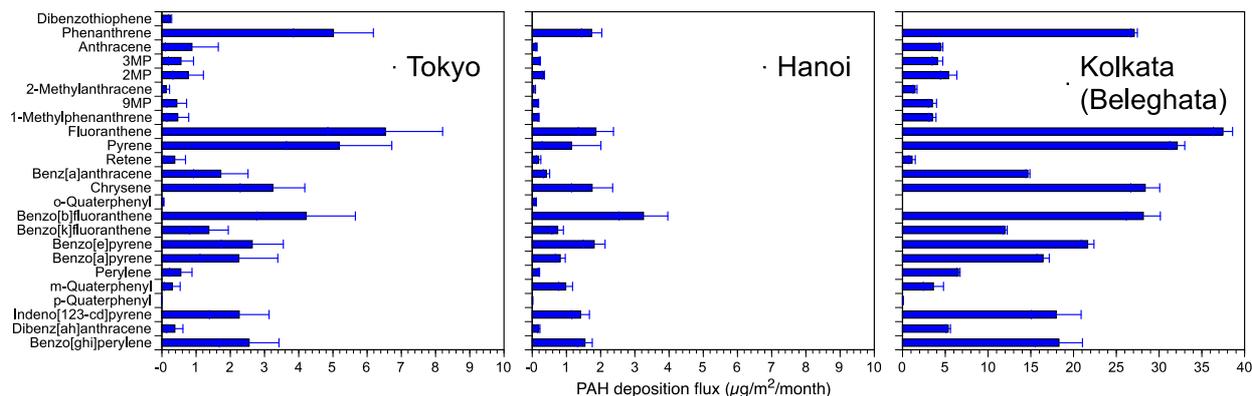
	Tokyo		Hanoi		Kolkata							
	mean	sd	annual	mean	sd	annual	Beleghata (urban)		Baligari (suburban)		Pandua (rural)	
							mean	sd	annual*	mean	sd	annual*
DBT	0.24 ± 0.04	1.21	0.00 ± 0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Phe	5.01 ± 1.17	60.18	1.74 ± 0.29	21.37	27.09 ± 0.37	325.1	7.64 ± 1.94	91.6	12.10 ± 2.16	145.2		
Ant	0.88 ± 0.77	10.55	0.12 ± 0.02	1.51	4.51 ± 0.21	54.1	0.87 ± 0.27	10.4	0.89 ± 0.19	10.7		
3MP	0.56 ± 0.37	6.75	0.22 ± 0.02	2.68	4.09 ± 0.62	49.1	0.84 ± 0.21	10.1	0.92 ± 0.10	11.0		
2MP	0.77 ± 0.45	9.28	0.33 ± 0.03	3.94	5.40 ± 0.96	64.8	1.10 ± 0.21	13.2	1.33 ± 0.20	15.9		
2MA	0.12 ± 0.10	1.46	0.06 ± 0.04	0.70	1.47 ± 0.23	17.6	0.22 ± 0.07	2.7	0.13 ± 0.04	1.5		
9MP	0.44 ± 0.29	5.25	0.18 ± 0.01	2.17	3.50 ± 0.48	42.0	0.84 ± 0.21	10.1	0.82 ± 0.16	9.9		
1MP	0.46 ± 0.32	5.62	0.18 ± 0.02	2.23	3.51 ± 0.41	42.1	0.81 ± 0.25	9.8	0.86 ± 0.16	10.3		
Flu	6.53 ± 1.68	78.14	1.86 ± 0.51	11.21	37.47 ± 1.13	449.7	11.08 ± 4.00	133.0	15.07 ± 1.51	180.9		
Pyr	5.18 ± 1.54	62.01	1.15 ± 0.86	4.46	32.13 ± 0.87	385.5	8.99 ± 4.41	107.9	10.71 ± 1.61	128.5		
Ret	0.38 ± 0.31	4.56	0.19 ± 0.07	2.29	1.11 ± 0.37	13.4	0.18 ± 0.07	2.2	0.09 ± 0.02	1.1		
BaA	1.72 ± 0.80	20.60	0.42 ± 0.09	5.13	14.66 ± 0.24	175.9	4.99 ± 2.93	59.9	2.76 ± 0.38	33.2		
Chr	3.23 ± 0.94	38.77	1.75 ± 0.60	10.00	28.38 ± 1.69	340.6	10.06 ± 4.94	120.7	7.93 ± 0.46	95.2		
o-Qtp	0.05 ± 0.01	0.38	0.10 ± 0.02	1.21	NA	NA	NA	NA	NA	NA		
BbF	4.21 ± 1.44	50.35	3.25 ± 0.71	40.01	28.16 ± 1.99	337.9	13.19 ± 8.09	158.2	9.37 ± 1.08	112.5		
BkF	1.37 ± 0.57	16.41	0.74 ± 0.17	9.17	12.00 ± 0.24	144.0	4.78 ± 3.33	57.3	2.43 ± 0.24	29.2		
BeP	2.64 ± 0.91	31.60	1.81 ± 0.32	22.26	21.65 ± 0.73	259.8	8.34 ± 5.11	100.0	5.09 ± 0.64	61.1		
BaP	2.25 ± 1.14	26.86	0.82 ± 0.14	10.08	16.44 ± 0.72	197.2	6.33 ± 3.33	76.0	3.59 ± 0.83	43.1		
Per	0.55 ± 0.33	6.60	0.20 ± 0.02	2.37	6.54 ± 0.18	78.5	1.45 ± 0.76	17.4	0.57 ± 0.09	6.9		
m-Qtp	0.30 ± 0.23	3.57	0.98 ± 0.20	11.93	3.62 ± 1.18	43.4	0.68 ± 0.15	8.1	0.39 ± 0.04	4.6		
q-Qtp	0.00 ± 0.00	0.01	0.01 ± 0.00	0.15	0.06 ± 0.05	0.7	0.04 ± 0.04	0.5	0.01 ± 0.00	0.1		
InP	2.26 ± 0.87	27.04	1.42 ± 0.26	17.40	17.98 ± 2.91	215.8	9.46 ± 6.59	113.6	4.76 ± 0.80	57.1		
DBahA	0.38 ± 0.24	4.56	0.19 ± 0.03	2.37	5.35 ± 0.26	64.2	1.84 ± 1.56	22.0	0.48 ± 0.05	5.7		
BgP	2.55 ± 0.87	30.55	1.54 ± 0.21	18.85	18.29 ± 2.76	219.5	8.17 ± 5.46	98.1	4.64 ± 0.70	55.7		
PAH12	36	426	3	32	242	2909	103	1049	75	897		
BaP	2.25	26.9	0.43	5.05	16.4	197	7.44	76.0	3.59	43.1		

Σ PAH12 : EPA指定16化合物のうち、分子量178以上の12化合物の合計, BaP : Benzo[a]pyrene, mean : 月平均値 (µg/m²/月), annual : 年平均値 (µg/m²/年)

表(4)-7 PAHs降下フラックスの既報値

Sampling method	Study area	PAH12	BaP	Reference
Bergerhoff	Germany		2.2-11.2	17
	Germany	142	7.4	18
Funnel-bottle	Germany		14.7-27.0	19
	France	52-68	1.5	20
	France	46	1.5	21
Funnel-adsorber-cartridge	Germany	108-201	4.9-10.5	10
	High mountain areas, Europe	12.6-16	0.4-0.7	22
	Sweden	286	11	23
	Sweden	186	9.5	24
Funnel-bottle, wet-only	Hungary	393	13	25
Funnel-adsorber-cartridge, wet-only	USA (Ches. Bay)	26.8-72.0	1.0-2.0	26
	USA (Ches. Bay)	72	2	27
Funnel-adsorber-cartridge, wet only+calc. dry	USA (Ches. Bay)	135-184	6	26
	USA (Ches. Bay)	184	6	27
wet-only	USA (Gr. Lakes)		0.7-4.2	28
	Canada	6.0-9.6	0.3-0.4	29
Air concentrations, calc. dry+calc. wet	USA, east coast	186	6.4	30

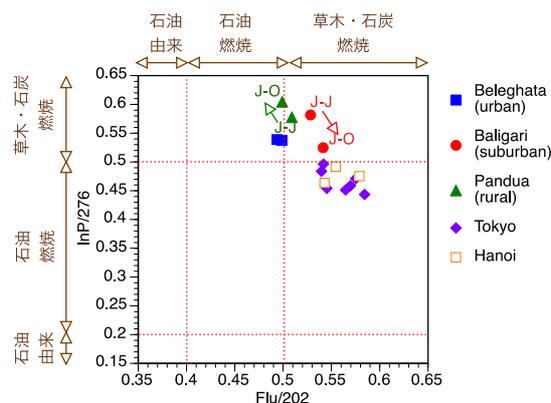
Σ PAH12 : EPA指定16化合物のうち、分子量178以上の12化合物の合計, BaP : Benzo[a]pyrene



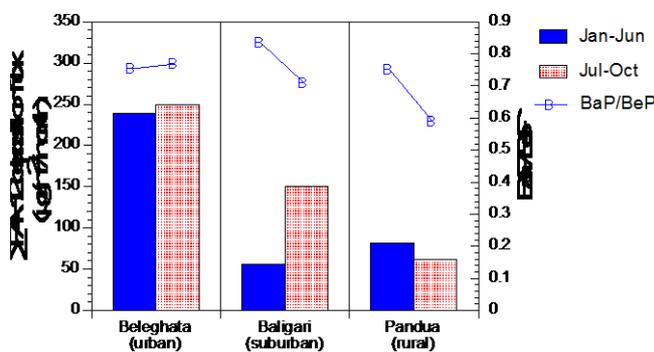
図(4)-9 東京、ハノイ、コルカタ市内の全降下物試料中 PAHs の組成比較

b. コルカタ市内および周辺地域

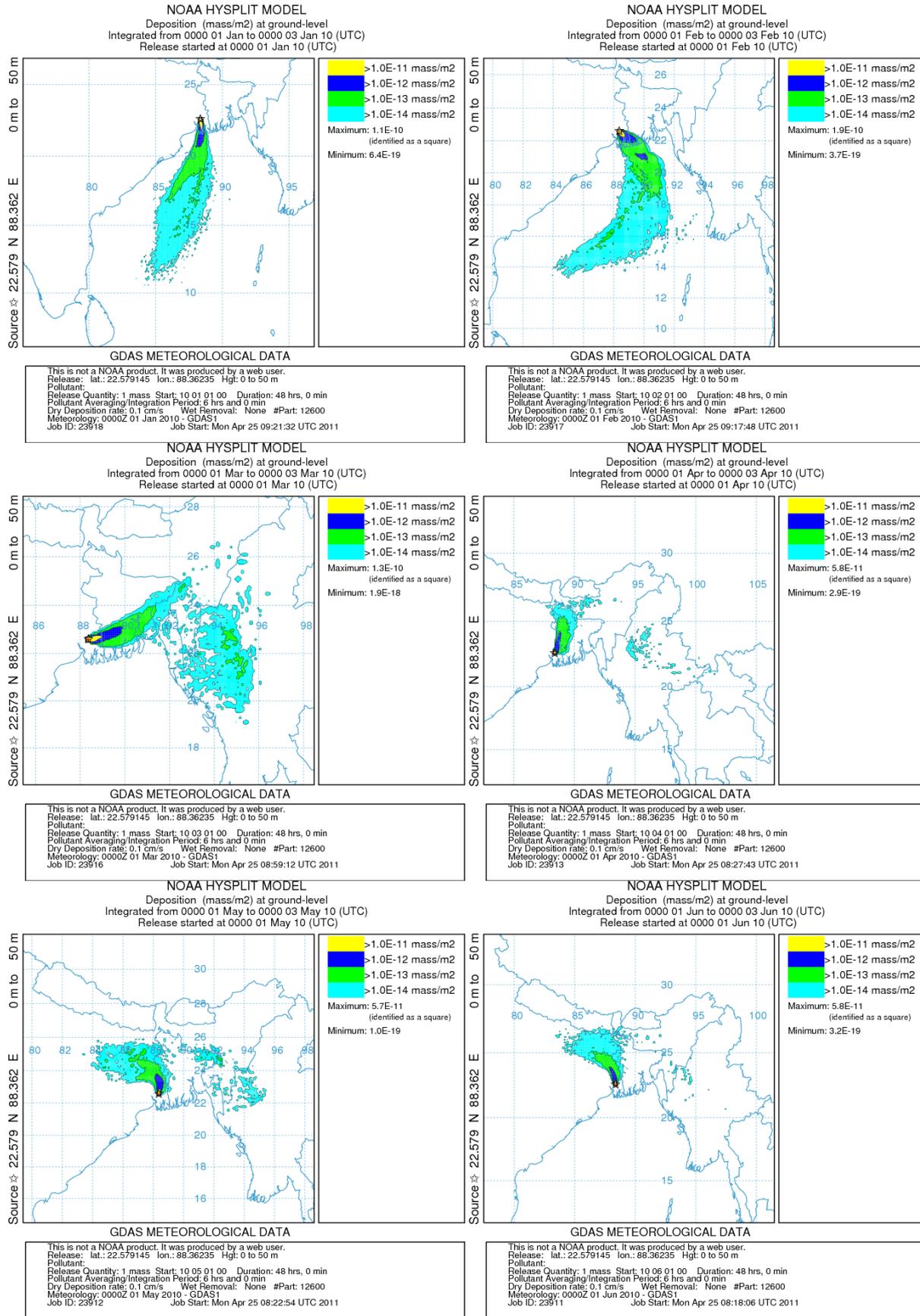
コルカタ市内 (Beleghata) の月平均降下フラックスは季節 (風向) に係り無くほぼ一定であるのに対し、郊外 (Baligari) では南西風が卓越する7~10月に2.7倍に増大、田園地域 (Pandua) では約3/4に減少した (図(4)-11)。このとき、大気中での光化学反応性の違いに基づいたエージング指標であるBaP/BePは郊外、田園地域ともに低下している。これらの結果から、(1) コルカタ郊外、田園地域のPAHsによる大気汚染のレベルは外来性の気塊 (Airmass) の汚染レベルに依存する、(2) 郊外、田園地域の大気質に影響を及ぼすAirmassは1~6月よりも7~10月の方が遠方から輸送されてきていることなどが示された。即ち、図(4)-11に示したような降下フラックス変化は風向の変化によってPAHsの発生源地域が変化したために起ったと考えられる。図(4)-11において、郊外と田園地域のプロットが1~6月から7~10月かけて逆方向に変化していることも、この仮説と調和的である。一方、コルカタ市内では降下フラックス、異性体比 (図(4)-10)、BaP/BePのいずれも季節による変化が認められなかった。コルカタ市街地の大気中PAHsは、その大部分が市内の燃焼起源に由来するもので、遠隔地からの汚染大気の影響は相対的に重要でないと言える。



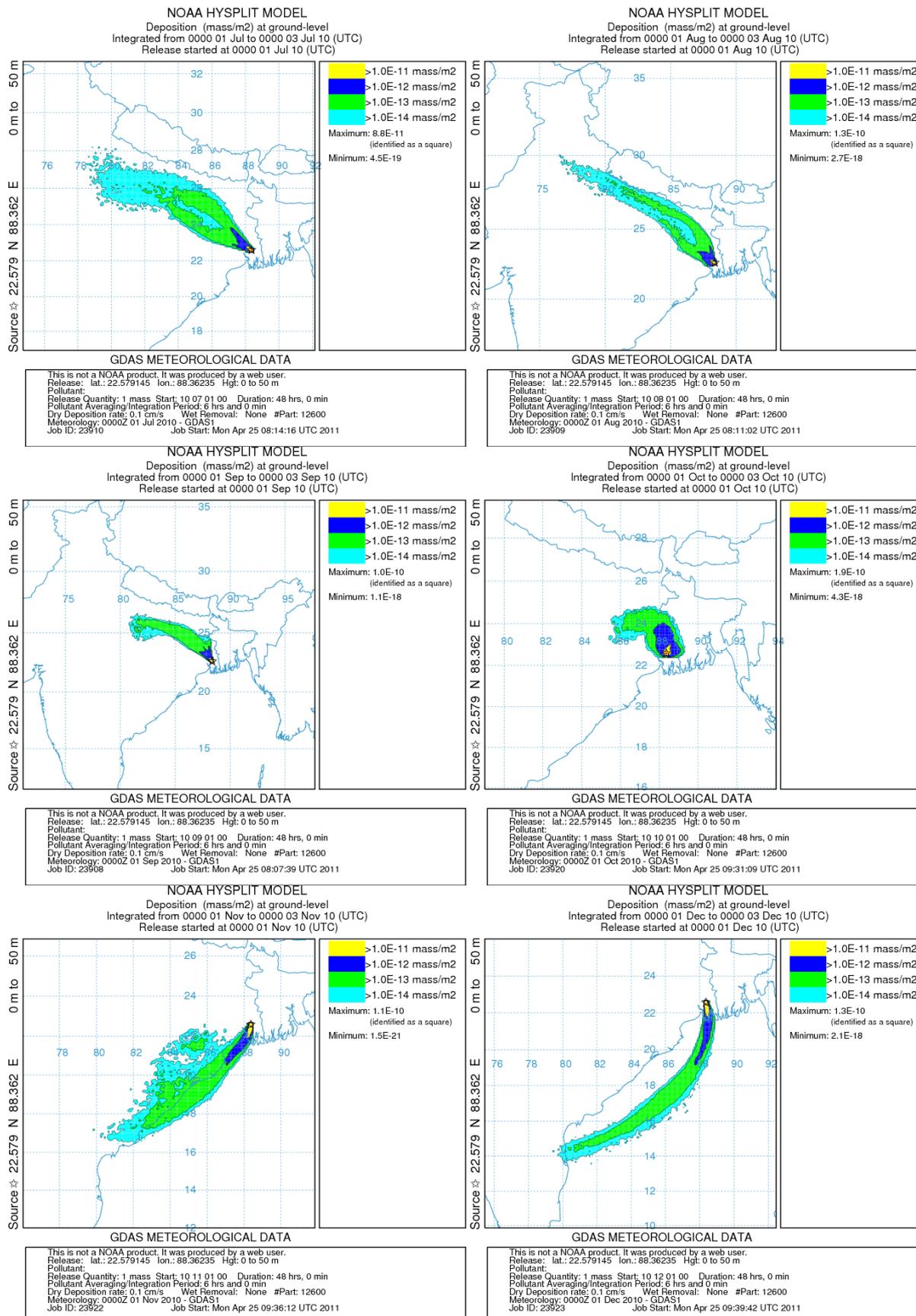
図(4)-10 起源識別異性体比 (Flu/202、InP/276) の都市間比較



図(4)-11 コルカタ周辺のΣPAH12 降下フラックスおよび BaP/BeP の変動



図(4)-12 NOAA HYSPLIT MODELによるコルカタ市街地から発生した粒子状物質の拡散予測



図(4)-12 NOAA HYSPLIT MODEL によるコルカタ市街地から発生した粒子状物質の拡散予測 (続)

c. 東京、ハノイ、コルカタでのPAHs降下量についてのまとめ

パッシブバルクサンプラーを用いた全降下物試料の観測から、コルカタと東京のPAHsの降下フラックスが、欧米で観測されている値よりも高いことが明らかとなった。特にコルカタ市内と周辺地域での降下フラックスは欧米の観測結果よりも1桁大きい値であり、汚染対策が喫緊の課題であることが浮き彫りとなった。コルカタ市内と周辺地域の降下フラックスおよびPAHs組成変動の比較から、市街地の外では外来性の汚染大気の影響が重要であり、広域モニタリングによる発生源地域やホットスポットの特定をする必要性が示された。

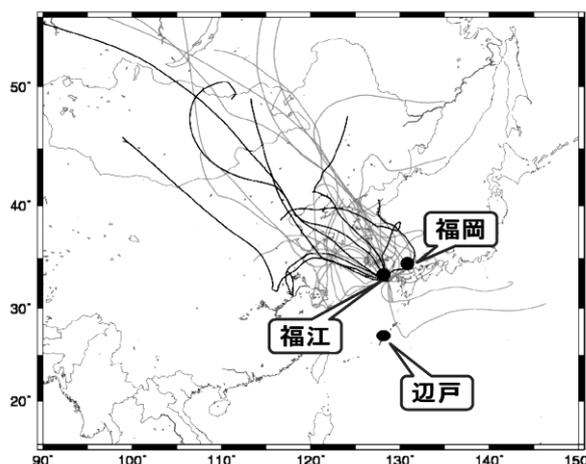
(3) 沖縄辺戸岬におけるPAHsの越境輸送の評価

1) 沖縄辺戸岬と東シナ海上（長崎県福江）および九州北部（福岡市）の比較

2009年に標記地点での比較を行った。集中観測は、秋季に辺戸、福江いずれも10月12日～10月20日の期間で行った。なお参考データとする、辺戸、福江および福岡で行った春季の観測の期間は、辺戸が3月25日～4月27日、福江が3月26日～4月17日、福岡が4月1日～4月17日である。全浮遊粒子（TSP）濃度およびPAH濃度はいずれも福岡>福江>辺戸となった（表(4)-8）。福岡は都市域であるため高濃度となった。福江・辺戸はルーラル地域であり、福江のほうが大陸に近いために濃度が高かったと考えられる。季節別にみるとTSPは春と秋でほとんど差がなかったが、PAHs濃度は秋に約1.5倍高くなった。後方流跡線解析により観測期間中の気塊の発生源を推定すると、福江では秋は主に北京を中心とした中国北部から、春は韓国・日本と中国北部から約半数ずつ飛来していた（図(4)-13）。気塊を中国起源、韓国・日本起源、太平洋起源に分類し、発生源による違いを比較すると、TSP濃度、PAH濃度はいずれも中国>韓国・日本>太平洋の順に高くなった。秋は北京を中心とした中国起源の気塊を多く捉えているためにPAH濃度は高濃度になったと考えられる。辺戸でも同様の傾向であった。

表(4)-8 TSPおよびPAHsの重量濃度

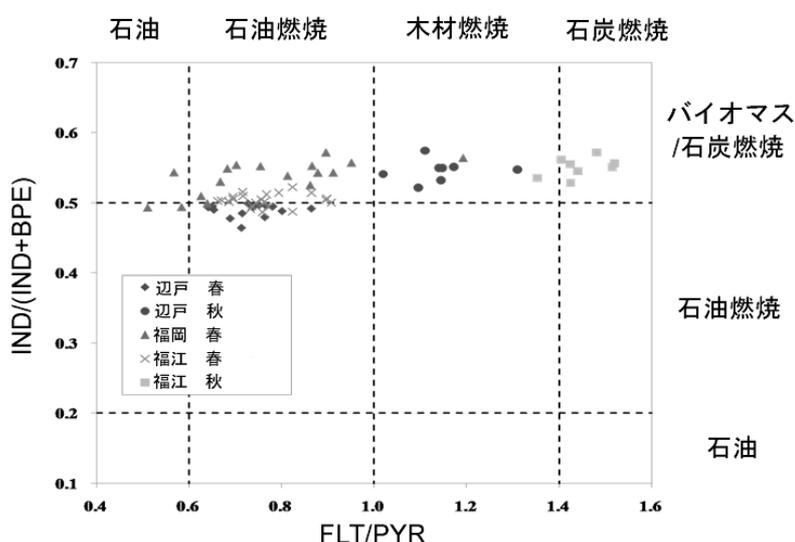
	TSP ($\mu\text{g m}^{-3}$)	PAHs (pg m^{-3})
辺戸	春 42.5 ± 17.9	0.49 ± 0.46
	秋 47.7 ± 20.9	0.73 ± 0.61
福江	春 57.7 ± 28.7	1.71 ± 1.08
	秋 55.7 ± 23.7	2.17 ± 0.59
福岡	春 62.9 ± 24.2	5.31 ± 3.09



図(4)-13：観測点と福江からの流跡線（灰：春、黒：秋）

2) 異性体の比を用いた排出起源の推定

PAHにはフルオランテンとピレンやインデノピレンとベンゾペリレンなどのように炭素数、水素数の一致する異性体が含まれる。このようなPAHの異性体同士(フルオランテン (FLT)/ピレン (PYR) やインデノピレン (IND) / (IND + ベンゾペリレン (BPE))) の比をとることで、気塊に含まれる汚染物質の排出源を推定した(図(4)-14)。春はどの地点でも石油燃焼由来が多くなっていた。韓国・日本からの自動車の排ガスなどが影響しているものと考えられる。一方、秋は石炭やバイオマス燃焼が主要な排出源となっている。中国北部では主なPAHの排出源がバイオマス、家庭での燃料としての石炭使用である³¹⁾ので、その影響を捉えたものと考えられる。



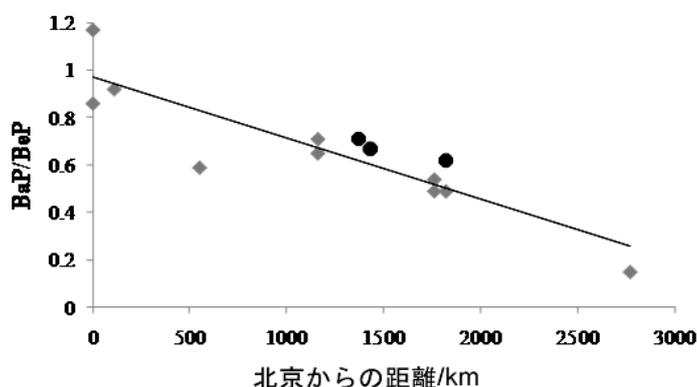
図(4)-14 : 各観測における FLT/PYR 比および IND/(IND+BPE) 比と発生源

3) エイジングの評価

辺戸に到達した気塊の長距離輸送過程を評価するために、やはり異性体同士であるベンゾ[a]ピレンとベンゾ[e]ピレンの濃度比 (BaP/BeP) を用いて解析した。この値は発生源近傍ではほぼ1であるが、BaPおよびBePの大気中での寿命に差があるため、長距離輸送されると寿命の短いBaPの減少が速いため、値が小さくなる。2009年に観測されたBaP/BeP比は、2009年の観測では辺戸で0.63 (春0.62、秋0.65)、福江で0.73 (春0.71、秋0.78)、福岡で0.67となった。各サイトの気塊はいずれもエイジングを受けていると考えられる。さらに2010年1/10- 1/14(冬)、3/25-4/16(春)、7/17-7/22 (夏)、10/23-10/27 (秋) の4期間の平均では0.56であり、2009年の結果も含めて、辺戸では福江・福岡よりも値が1~2割程度小さいので、よりエイジングを受けているといえる。また、冬から春に東シナ海周辺で観測された他の文献値と比較したところ、福江・福岡は韓国済州島における値と近い値となっており、辺戸は奄美や宮古での値と近い値となっている。また、福江・福岡・済州島は北京から約1100~1400 km、辺戸・奄美・宮古は約1800 km、最も小さな値 (0.15) が報告されている父島は約2800 km離れており、汚染物質の大発源地域である北京からの距離が遠ざかるほど値が小さくなっている。そこで観測で得られた値および文献値を北京からの距離に対してプ

ロットし、相関を調べた（図(4)-15）。ただし、値は観測された時期が異なるため、同じ気塊を捉えているわけではなく、注意が必要である。BaP/BeP比と北京からの距離は相関がよく、切片もほぼ1となった。北京を発生源（つまりBaP/BeP比=1）と仮定しているため、この値はおおよそ妥当であるといえる。このことは冬～春に東シナ海周辺で観測された気塊が、中国北部を中心とした東アジア地域から輸送された汚染物質を含んでいることを支持している。

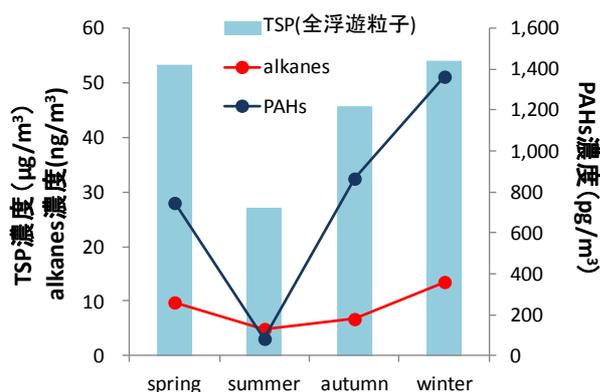
また、PAH類に含まれるメチルフェナントレン（1-、2-、3-、9-置換体の4種類）の無置換フェナントレンに対する比を辺戸岬の秋季のサンプルについて調べたところ、観測期間中の平均値は1.8と、やや大きめの値であった。この結果は、この時期に捕集されたPAH類が燃焼起源のものだけではないことを示唆している。



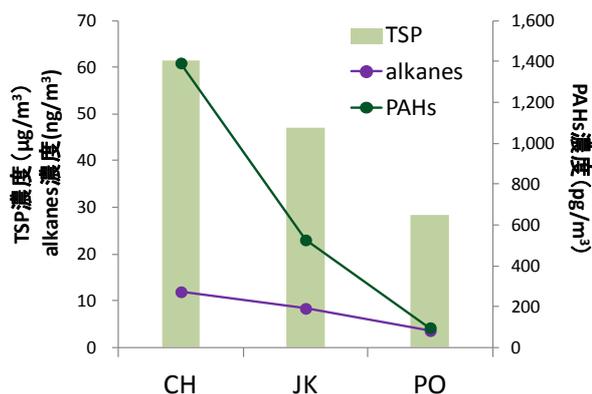
図(4)-15：北京からの距離による BaP/BeP 比の変化

4) 季節変化の解析

辺戸岬におけるエアロゾルの季節変化の解析のため、これまで同地で観測を行った 2008/3/25-4/4・6/9-20・10/22-31、2009/3/25-4/27・10/12-20、2010/1/10-14・3/25-4/16・7/17-22・10/23-27、2010/12/6-17・2011/10/14-20の全データを用いた。サンプル数は、春：46、夏：13、秋：25、冬：15である。季節別のTSP（全浮遊粒子）平均濃度は春、夏、秋、冬それぞれ $53.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $27.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $45.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $53.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、総Alkanes濃度はそれぞれ $9.79 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、 $4.93 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、 $6.74 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、 $13.53 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、総PAHs平均濃度はそれぞれ $746.9 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、 $83.5 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、 $865.8 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、 $1363.3 \text{ pg}/\text{m}^3$ である。したがって、TSPおよび総Alkanes濃度は冬>春>秋>夏の順に高く（図(4)-16）、総PAHs濃度は冬>秋>春>夏の順に高いことが分かる。これは、季節による気塊の起源の違いが関係していると考えられる。NOAA HYSPLIT4を用いて後方流跡線解析を行った結果、冬は中国（CH）を通る気塊が多く、夏は太平洋（PO）を通る気塊が多く辺戸岬に到達している。そこで、全季節における気塊別のTSP、総alkanesおよび総PAHs濃度をみたとところ、それぞれ中国（CH）>日本・韓国（JK）>太平洋（PO）を通る気塊の順に濃度が高いことが分かり（図(4)-17）、有機エアロゾルの季節変化に影響を与えているといえる。この結果を踏まえ、PAHsおよびAlkanesの組成や異性体比、統計解析（PMF解析）により発生の起源を推定し、春はバイオマス燃焼の影響が、夏はローカルな交通の影響が、秋および冬は石炭燃焼の影響が強いことが分かった。



図(4)-16：季節別のTSP, Alkanes, PAHs濃度



図(4)-17：気塊の起源別のTSP, Alkanes, PAHs濃度

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

パッシブエアサンプラー (PAS_{Air}) の特性評価を実施した。先ず、梅雨期・秋季・冬季におけるリニア期間を明らかとし、適切なPAS_{Air} サンプリング期間を設定した。また、個々のPAHs化合物について季節毎のリニア期間を反映した物質移動係数 (k) を算出し、PUFに捕集された化合物量から大気中濃度に換算することを可能にした。PAS_{Air} の特性評価は、これまで北米やヨーロッパなど日本よりも寒冷・低湿度な気象条件下でしかなされてこなかった。本研究でPAS_{Air} におけるPAHsの k を算出したことによって、日本の温暖湿潤気候下でもPAS_{Air} を用いたモニタリングによって大気中PAHsの汚染レベルを推定することが可能となった。この成果は、広域の大気汚染モニタリングを実施して行く上で極めて有用な知見である。

PAS_{Air} を用いたモニタリングから、東京都心と郊外が同じトレンドで推移しており、長距離輸送の影響は春先等に首都圏全体に及んでいることが示唆された。また、夏季において広範囲にバイオマス燃焼の影響が強まること、石油燃料の揮発の影響が強まること組成の解析から明らかになったほか、都心においては夏季に気相中PAHs濃度が上昇することが明らかとなった。

PAS_{fallout} を用いた全降下物試料の観測から、コルカタと東京のPAHsの降下フラックスが、欧米で観測されている値よりも高いことが明らかとなった。特にコルカタ市内と周辺地域での降下フラックスは欧米の観測結果よりも1桁大きい値であり、汚染対策が喫緊の課題であることが浮き彫りとなった。コルカタ市内と周辺地域の降下フラックスおよびPAHs組成変動の比較から、市街地の外では外来性の汚染大気の影響が重要であり、広域モニタリングによる発生源地域やホットスポットの特定をする必要性が示された。

東アジアから輸送されるエアロゾルは様々な発生源に由来している。エアロゾルの発生源地域の特定は重要な問題であるが、それと同時にどのような起源から発生したものが輸送されてくるのかを明らかにすることも、その影響を把握し、対策を立てる上で重要な情報となる。本サブテーマにおける研究ではPAHなどの有機汚染物質やそれらを高濃度で含むエアロゾルの起源の推定を行った。これにより、ターゲットを絞ることが可能となり、対策に結びつけることができると期待される。

(2) 環境政策への貢献

インドの西ベンガル州における大気汚染を抑制するうえで発生源地域やホットスポットを検出するための広域モニタリングが重要であることを示した。東京においては夏季の汚染抑制には都心～郊外広域のバイオマス燃焼起源の制御と、燃料油の揮発対策の強化が重要であることを示した。UNEP(国連環境計画)では南アジア・東南アジアの上空にかかる密度の高いエアロゾル層(ABC)が地球規模の気候変動にも影響を与えうることから、世界的な体制でこれを監視・研究することとし、体制を整えている。我が国でもこのプロジェクトに応分の寄与が期待されており、これに対応する体制を構築し、中島映至東京大学教授がアジア地域のリーダーとして活動している。また、辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーションはこのUNEP/ABCのメジャーサイトに認定されている。本研究は我が国におけるABC研究の一つに位置づけられるものであり、東アジア地域におけるエアロゾルの輸送・変質・沈着のプロセスを解明することに貢献する。

6. 国際共同研究等の状況

ベトナム、ハノイ市での調査は、ハノイ科学大学のResearch Centre for Environmental Technology and Sustainable Development (CETASD)のPham Viet Hung教授を海外共同研究者として遂行したものである。現地調査にあたっては、同研究センターのDuong Anh Hong博士の協力を得た。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 熊田英峰, 小池康代, 都筑幹夫, 内田達也, 藤原祺多夫, 内田昌男, 柴田康行, バイオマス燃焼指標としてのレボグルコサンの有用性の評価: 放射性炭素による起源識別との相互比較, つくば国際会議場, 第18回環境化学討論会, 2009/6/9-11
- 2) 伊藤麻南美, 熊田英峰, 青木元秀, 藤原祺多夫 (2010) : パッシブエアサンプラー (PAS)

を用いた大気中PAH汚染起源解明のための分析方法の最適化、第19回日本環境化学討論会、2010/6/21-23

- 3) Mahua Saha, Hidetoshi Kumata, Masao Uchida, Hideshige Takada, Compound Class Specific Radiocarbon Analysis (CCSRA) of PAHs from Highly Contaminated Kolkata Canal Sediments, 12th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry, Wellington, New Zealand, 2011/03/20-25. (震災のためポスター掲示のみ)
- 4) 浜出早紀, 伊藤麻南実, 熊田英峰, 青木元秀, 藤原祺多夫, Windowウォッチによる大気中PAHsの分布調査: 東京都多摩地区の小学校でのケーススタディ, 熊本県立大学, 第20回日本環境化学討論会, 2011/07/16-18
- 5) 伊藤麻南実, 熊田英峰, 青木元秀, 藤原祺多夫, パッシブエアサンプラー (PAS) を用いた東京都心・郊外における大気中PAHの季節変動評価, 熊本県立大学, 第20回日本環境化学討論会, 2011/07/16-18
- 6) Mahua SAHA, 熊田英峰, 内田昌男, 柴田康行, 高田秀重, 分子組成解析および化合物群レベル放射性炭素同位体分析 (CCSRA) によるインドコルカタ運河堆積物中PAHsの起源推定, 熊本県立大学, 第20回日本環境化学討論会, 2011/07/16-18
- 7) 熊田英峰, Mahua Saha, 高田秀重, コルカタおよび周辺田園地域でのPAHs降下量の季節変動, 熊本県立大学, 第20回日本環境化学討論会, 2011/07/16-18
- 8) 斎藤祥一, 熊田英峰, 青木元秀, 藤原祺多夫, 堆積物中PAHsのPCGC単離のための前処理法: UCM除去, 熊本県立大学, 第20回日本環境化学討論会, 2011/07/16-18
- 9) Hidetoshi Kumata, Masao Uchida, Mahua Saha, Miyuki Kondo, Yasuyuki Shibata, Hideshige Takada, Source diagnosis of PAHs from Kolkata canal sediments by using compound class specific radiocarbon analysis (CCSRA), The 4th East Asia AMS Symposium, The University of Tokyo, 2011/12/16-18
- 10) 伊藤麻南実, 熊田英峰, 中島典之, 高田秀重, 青木元秀, 藤原祺多夫, パッシブエアサンプラー (PAS) を用いた東京都心および郊外大気中PAHsの季節変動観測、愛媛, 第21回日本環境化学討論会, 2012/07/11-13 (予定)
- 11) 斎藤祥一、熊田英峰、青木元秀, 藤原祺多夫, 多様な環境マトリックスからのPAH単離方法の検討, 愛媛, 第21回日本環境化学討論会, 2012/07/11-13 (予定)

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

(4) シンポジウム、セミナーの開催 (主催のもの)

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

特に記載すべき事項はない

(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

- 1) Ichinose, T., et al.: Arch. Environ. Contam. Toxicol., 55, 348-357 (2008).
“The effects of microbial materials adhered to asian sand dust on allergic lung inflammation.”
- 2) Lang, C., et al.: *Environmental Science and Technology*, 42, 5196-5201 (2008).
“Atmospheric transport and outflow of polycyclic aromatic hydrocarbons from China.”
- 3) Kumata H., et al.: *Environmental Science and Technology*, 40, 3474-80 (2006).
“Compound class specific ¹⁴C analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM₁₀ and PM_{1.1} aerosols from residential area of suburban Tokyo”
- 4) Whitman, W.G.: *Metal Engineering*, 29, 146-150 (1923).
“Preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas absorption”
- 5) Shoeib, M., Horner, T.: *Environmental Science and Technology*, 36, 4142-4151 (2002).
“Characterization and Comparison of Three Passive Air Samplers for Persistent Organic Pollutants”
- 6) Melymuk, L., et al. *Atmospheric Environment*, 45, 1867-1875 (2011).
“Evaluation of passive air sampler calibrations: Selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air”
- 7) Sato, K., et al.: *Chikyukagaku (Geochemistry)*, 41, 145-153 (in Japanese) (2007).
“Distributions and seasonal changes of organic aerosols at Cape Hedo, Okinawa: polycyclic aromatic hydrocarbons observed during 2005-2006.”
- 8) Mandalakis, M., et al.: *Journal of Chromatography*, A1041, 111-117 (2004).
“Efficient isolation of polyaromatic fraction from aliphatic compounds in complex extracts using dimethylformamide-pentane partitionings”
- 9) Gocht, T., et al.: *Journal of Environmental Monitoring*, 9, 1176-1182 (2007a).
“Validation of an passive atmospheric deposition sampler for polybrominated diphenyl ethers”
- 10) Gocht, T., et al.: *Atmospheric Environment*, 41 (6), 1315-1327 (2007b).
“Long-term atmospheric bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rural areas of Southern Germany”
- 11) Odabasi, M., et al.: *Atmospheric Environment*, 40, 6615-6625 (2006).
“Determination of octanol-air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: Application to gas-particle partitioning in an urban atmosphere”
- 12) Fernández, P., et al.: *Environmental Science and Technology*, 36, 1162-1168 (2002).
“Atmospheric Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in High Mountain Regions of Europe”
- 13) Harrad, S., Laurie, L.: *Journal of Environmental Monitoring*, 7, 722-727 (2005).
“Concentrations, sources and temporal trends in atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a major conurbation”
- 14) Kishida, M., et al.: *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1340-1349 (2011).

- “Gas-particle concentrations of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at an urban and a residential site in Osaka, Japan– Effect of the formation of atmospherically stable layer on their temporal change”
- 15) Tang, N., et al.: *Atmospheric Environment*, **39**, 5817–5826 (2005).
“Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries”
- 16) Yunker, M.B., et al.: *Organic Geochemistry*, **33**, 489–515 (2002).
“PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition”
- 17) Matzner E.: *Water, Air and Soil Pollution*, **21**, 425-434 (1984).
“Annual rates of deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in different forest ecosystems”
- 18) Horstmann, M., McLachlan, M.S.: *Atmospheric Environment*, **32**, 1799-1809 (1998).
“Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forest canopies”
- 19) Schrimppff, E.: *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, **319**, 147-151 (1984).
“Organic micropollutants’ balances in watersheds of Northeastern Bavaria”
- 20) Garban, B., et al.: *Atmospheric Environment*, **36**, 5395-5403 (2002).
“Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites”
- 21) Motelay-Massei, A., et al.: *Atmospheric Environment*, **37**, 3135-3146 (2003).
“Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters”
- 22) Fernandez, P., et al.: *Environmental Science and Technology*, **37**, 3261-3267 (2003).
“Factors governing the atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to remote areas”
- 23) Brorström-Lundén, E., et al.: *Atmospheric Environment*, **22**, 3605-3615 (1994).
“Concentrations and fluxes of organic compounds in the atmosphere of the Swedish west coast”
- 24) Brorström-Lundén, E., Löfgren, C.: *Environmental Pollution*, **102**, 139-149 (1998).
“Atmospheric fluxes of persistent semivolatile organic pollutants to a forest ecological system at the Swedish west coast and accumulation in spruce needles”
- 25) Kiss, G., et al.: *Environmental Pollution*, **114**, 55-61 (2001).
“The seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation and aerosol near Lake Balaton, Hungary”
- 26) Dickhut, R., Gustafson, K.: *Marine Pollution Bulletin*, **30**, 385-396 (1995).
“Atmospheric inputs of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to southern Chesapeake Bay”
- 27) Leister, D.L., Baker, J.E.: *Atmospheric Environment*, **28**, 1499-1520 (1994).
“Atmospheric deposition of organic contaminants to the Chesapeake Bay”
- 28) Buehler, S., et al., 1998. Atmospheric deposition of toxic substances to the Great Lakes. IADN results through 1998. Published by: environment Canada and the United States Environmental Protection Agency, ISBN: 0-662-31219-8, US EPA Report Number: 905-R-01-007.

- 29) Brun, G.L., et al.: *Environmental Science and Technology*, **38**, 1941-1948 (2004).
“Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to atlantic Canada: geographic and temporal distributions and trends 1980-2001”
- 30) Gigliotti, C.L., et al.: *Environmental Science and Technology*, **39**, 5550-5559 (2005).
“Atmospheric concentration and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to the Mid-Atlantic East Coast region”
- 31) S. Xu, W. Liu, S. Tao: *Environmental Science and Technology*, **40**, 702-708 (2006).
“Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in China.”

(5) アジアの大気・水環境中のPAHsのリスク評価

東京大学環境安全研究センター

中島典之

平成21～23年度累計予算額：9,494千円（うち23年度予算額：3,250千円）

予算額は、間接経費を含む。

【要旨】 本研究課題の目的は、他のサブテーマで得られたPAHsの実測値から、ヒト健康リスクと水生生物への影響を評価することである。人への影響としては、大気の吸引による発ガンリスクを想定した。文献値として得られる異なる2つのユニットリスクを用いて発ガンリスクを計算すると、case Aでは東京 5.1×10^{-5} 、コルカタ 1.0×10^{-3} 、北京 1.8×10^{-3} 、ハノイ 9.5×10^{-5} 、case Bでは東京 6.4×10^{-7} 、コルカタ 1.3×10^{-5} 、北京 2.3×10^{-5} 、ハノイ 1.2×10^{-6} となった。各都市において試料は1地点でのみ採取しており、これを代表値とみなして都市全体の評価をすることはできないが、年間平均値において、北京やコルカタではリスクレベルが 10^{-5} を超えており、東京やハノイでも用いるユニットリスク値により超えることが分かった。また、東京では季節によらず、benzo(a)pyrene毒性等価換算濃度は一定であり、本研究で評価対象となっているPAHsのうちbenzo(a)pyreneのリスクへの寄与が年平均で65%（月別で63～67%）であった。水生生物への影響としては奇形リスクを想定し、さらにそれ以外の影響も含めて過去の知見を精査し、検討した。過去の知見が限られており、相当の仮定を置いた上での評価であることに留意する必要があるが、底層水での魚類奇形を引き起こす可能性のあるレベルを超える汚染地域が広く存在していることが本研究課題の結果から示唆された。過去の知見が不十分であることから、特にPAHsの生体移行性に着目し、イソゴカイを用いて汚染底質の室内曝露実験を行った。汚染底質から生物中へのPAHsの移行が示され、底質中とゴカイ中のPAHs成分組成は大きく異なることが明らかとなった。また、fluoranthene/(fluoranthene+pyrene)比を用いて起源を推定すると、ゴカイ中に油起源PAHsが移行しやすいことが示唆された。

【キーワード】 多環芳香族炭化水素類、リスク、底泥、イソゴカイ、生物移行性

1. はじめに

多環芳香族炭化水素(Polycyclic aromatic hydrocarbons, 以下PAHs)は、発がん性や突然変異誘発性、内分泌かく乱性を持つ成分を含む2以上のベンゼン環を持つ有機物質の総称である¹⁾。PAHsは、大気中にガス態および粒子付着態として存在することで、ヒトへの健康影響が危惧されるだけでなく、汚濁物質の堆積しやすい海岸、感潮域、河口域の底質に蓄積していることから、水域生態系への影響も懸念されている。日本においてPAHsに関する大気環境基準や水域の基準（水質および底質）は設定されていない。

PAHsの都市大気中の存在状況については、これまでも数多くの研究事例があるが、アジアの複数の都市で同時期に詳細な調査をした事例は稀であり、本研究課題の他サブテーマでの知見をヒト健康影響リスクという観点で整理することは、今後の規制や対策のあり方を考える上で重要

なことである。健康影響評価についての手法はある程度確立されてきているが、そこに用いる毒性に関する諸パラメータ値についてはコンセンサスが得られていないものや、不確実性を含んでいるものなどがある。それらを考慮し、一面的にならないような検討が求められるであろう。

水環境中の実態調査についても報告事例は少なくないが、その影響評価という観点での解釈は未だ手法としても確立されているとは言い難い。毒性評価の研究事例も様々な手法を用いて行われてきているが、体系的整理は不十分な状況と言える。本研究では、過去の知見の整理を、特に催奇形性とOMIC技術を用いた応答評価の2点から行い、前者のデータをもとにした影響評価を行う。

さらに、水環境中における実際の有害性や蓄積性を評価するには、環境中の存在量のうち生物へと移行する量が重要であると考えられることから、実験的検討も必要である。底質から生物への汚染物質の移行性は様々な要素が関連している。それぞれの生物が有する底質粒子の摂取（粒子サイズや底泥中の存在深度等）・消化（消化液の組成や消化管内滞留時間等）機構の差異だけではなく、底質粒子自体が有する汚染物質吸着特性と、それと密接に関連する汚染物質自体の発生源が重要な要素と考えられる。特に生物に移行しやすいPAHs起源があるのであれば、その発生抑制を図ることが効果的であると考えられる。本研究ではそのような視点に立ち、底質中PAHsの底生生物への移行性を実験的に評価する。

2. 研究開発目的

本研究課題の目的は、他のサブテーマで得られたPAHsの実測値から、ヒト健康リスクと水生生物への影響を評価することである。人への影響としては、大気の吸引による発ガンリスクを想定した。水生生物への影響としては奇形リスクを想定し、さらにそれ以外の影響も含めて過去の知見を精査し、検討した。水生生物への影響に関しては、過去の知見が不十分であることから、特にPAHsの生体移行性に着目した実験研究もおこなった。具体的には、試験生物としてイソゴカイ (*Perinereis nuntia*) を用いて汚染底質の室内曝露実験を行い、生物中のPAHs濃度変化を測定した。さらに、底質中の総濃度と模擬消化管液抽出画分濃度の分析と、PAHs組成の底質・生物間の比較から、PAHs起源と生物移行性の関連性について考察を行った。さらに仮想的な環境変化としてエンジンオイルの水環境中への流入を想定し、その生物移行性変化への影響も検討した。

3. 研究開発方法

(1) アジア4都市の大気環境中のPAHsのヒト健康リスク

本研究課題の他サブテーマから得られたアジアの大気環境中のPAHsのヒトへの健康リスク評価（吸入曝露による発ガン）を行うにあたり、過去の研究例や諸外国での事例等を参考にして、ユニットリスクや毒性等価係数を精査した。

リスク評価にあたり用いるユニットリスクとしては、2オーダー異なる2種類の値が利用可能であるが両者に不確実性があることから、本研究においては2つの計算結果を併記することとした。具体的には、benzo(a)pyreneに対する米国コークス炉労働者の疫学調査から推定された $8.7 \times 10^{-2} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ (case A)と、ハムスターの実験からヒトへの影響を推定した $1.1 \times 10^{-3} (\mu$

g/m^3)⁻¹(case B)である。case Aは環境省の初期リスク評価において、ヒトの結果を重視する観点から採用されている値²⁾であり、コールタールピッチ揮発物の累積曝露量と肺がん過剰死亡率から計算されているが、曝露物質中のbenzo(a)pyreneの存在量を全く別の事例を引用して0.71%と仮定するとともに、他の成分との加算性を仮定して計算されている点に不確実性が残ると考えられる。一方、case Bの値は、カリフォルニア州EPA (OEHHA; Office of Environmental Health Hazard Assessment)等で採用されている³⁾のものであり、体表面積当り曝露量 ($\text{mg/m}^2/\text{day}$)による種間調整を行って導出しているが、ハムスターの結果をヒトに換算している点に大きな不確実性が残ると考えられる。

benzo(a)pyrene以外のPAHsに対する評価に関しては、データが限られており、ユニットリスクとして利用可能なものは、dibenzo(a, h)anthraceneのみである (1.2×10^{-3} ($\mu\text{g/m}^3$)⁻¹; ただしマウスの飲料水曝露の結果をヒトの吸入曝露に換算)³⁾。本研究では、この値をそのまま使わずに、同じリスク評価体系において用いられているbenzo(a)pyreneとの相対比として1.1 ($\div 1.2 \times 10^{-3} \div 1.1 \times 10^{-3}$)を用いた。それ以外のPAHsについては、カリフォルニア州EPA (OEHHA (May 2009))が示している毒性等価係数Potency Equivalency Factor (PEF) 値³⁾ (benzo(a)pyreneとの相対比)を用いた。これにより、評価対象PAHsはbenzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, dibenzo(a, h)anthraceneとなる。

(2) 底質中PAHsの水生生物への影響評価

1) 過去の知見の整理

本課題の研究から得られたアジアの水環境(底質)中のPAHsの水生生物へのリスク評価を行うにあたっては、そもそもリスク評価に用いる手法や値についてもコンセンサスが得られているとは言いがたいため、最近の論文や各種報告を精査し、検討に有用な情報を抽出し、その結果自体を本研究の成果と捉え、結果及び考察として記載した。

2) 底質中PAHsの底生生物への移行性

PAHs濃度の異なる4箇所の底泥中にて試験生物を10日間飼育し、一定期間後の体内PAHs濃度を測定し、PAHsの移行性を評価した。また、自動車用エンジンオイルが泥に接触することによってPAHsの移行性にどのような変化が生じるかを、エンジンオイルを異なる濃度で添加して調べた。なお、オイルには、PAHsの付加と底質マトリックスの改質の二つの影響があると想定した。

底泥は、2009年8月、12月に、東京都内の河川・運河(St. 1~4)において底質採泥器DIK-190A-A1(大起理化工業)を用いて表層5cm程度を採取した。採取した底泥は、保冷剤で低温に保ったまま実験室に持ち帰り、目開き2mmのステンレス製ふるいで夾雑物を取り除いてから試験に用いた。底質および疎水性汚染物質の付着状態の変化を最小限にするために、試験に供する前の保存時間はできるだけ短くし、保存の際は冷凍や乾燥はせず、暗所冷蔵保存とした。

試験生物は、釣り餌として養殖されているイソゴカイ(*Perinereis nuntia*)を購入した。同時期に孵化し、自然の海水を用いて半年~1年程度養殖後に出荷されたものを用いた。なお、個体乾燥重量は各試験系での曝露3日目の平均値で0.08~0.09gであった。

曝露試験は、次のような手順で行った。1Lトールビーカーに底泥400mLを入れ、その上部に400mL

の人工海水(塩分濃度30%)⁴⁾を載せ2日間曝気した後、上澄水を交換し、20匹のイソゴカイを投入した。エンジンオイルの影響を調べる実験系では、まず、湿底泥400mLに対し5 mg/Lあるいは50 mg/Lのエンジンオイル(鉱物油ベース(Oil R)と合成油ベース(Oil V)の二種類)を添加した400mLの人工海水を混合し、23°Cの室内で3日間振とうして、底泥とエンジンオイルとを十分に接触させた。その後、遠心分離により上澄みを取り除き、オイルを含まない清澄な人工海水に置き換えて、生物試験に供した。別途オイルを添加せずに同様の操作を行った対照系も用意した。

試験室温は約25°Cで制御し、pH、DO、塩分濃度、水温のモニタリングを行い、異常でないことを確認した。塩分濃度のみ超純水を用いて適宜調整した。30分~10日間の曝露期間を設定し、それぞれの曝露期間ごとに3つのツールビーカーを準備した(イソゴカイの個体数として60匹)。曝露後にイソゴカイを取り出し、3日間人工海水中で体内に残留する泥を吐きださせた後、PAHsの抽出・分析を行った。

底質中PAHsの抽出には、ジクロロメタン(以下DCM)を溶媒とし超音波を照射することで全量を評価するDCM抽出と、sodium dodecyl sulfate (SDS) 溶液を抽出液とし底生生物の消化管内で脱着する(=bioaccessibleな)量を模擬的に示すSDS抽出⁵⁾との2種類の方法を適用した。生物試料中PAHsの抽出は、Ozretich and Schroeder⁶⁾の手法に準じた。凍結乾燥・粉碎し内標準液を添加した生物試料からアセトニトリル中で超音波抽出し、液相を回収・濃縮後、固相抽出カラム(Bond Elut C18およびBond Elut Aminopropyl (NH2))によりクリーンアップし、さらに超純水と10%イソオクタン含有ヘキサンを添加、振とうしたのち、溶媒相を回収し、Sep-pak Silicaカートリッジによるクリーンアップの後、濃縮して分析に供した。PAHsの検出・定量にはGC/MSを用い、重水素置換されたPAHs(SUPELCO 社: Semivolatile Internal Standard Mix)による回収率補正を行った。以下の12種類のPAHsを対象とした。

phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(ghi)perylene

4. 結果及び考察

(1) アジア 4 都市の大気環境中のPAHsのヒト健康リスク

本課題の研究から得られたアジア 4 都市の大気環境中のPAHs濃度をPEFを用いて benzo(a)pyrene 毒性等価換算濃度とすると、年間の平均値は東京0.58 ng/m³、コルカタ11.6 ng/m³、北京20.5 ng/m³、ハノイ1.1 ng/m³となる(表(5)-1)。これをcase A, case Bの2つのユニットリスクを用いて発ガンリスクを計算すると、case Aでは東京 5.1×10^{-5} 、コルカタ 1.0×10^{-3} 、北京 1.8×10^{-3} 、ハノイ 9.5×10^{-5} 、case Bでは東京 6.4×10^{-7} 、コルカタ 1.3×10^{-5} 、北京 2.3×10^{-5} 、ハノイ 1.2×10^{-6} となる(表(5)-1)。年間平均値において、北京やコルカタではリスクレベルが 10^{-5} を超えており、東京やハノイでも用いるユニットリスク値により超えることが分かる。ただし、各都市において試料は1地点でのみ採取しており、これを代表値とみなして都市全体の評価をすることはできない。

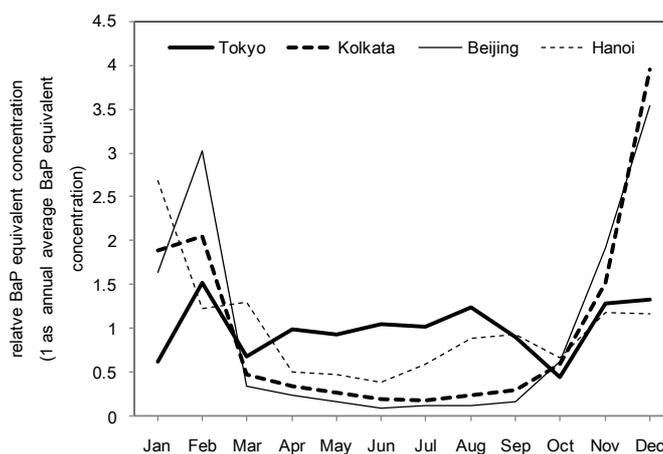
表(5)-1 各都市の大気中PAHs（年平均値）の吸引による生涯発ガンリスク

都市名	benzo(a)pyrene 毒性等価換算濃度	生涯発ガンリスク	
	ng/m ³	Case A	Case B
東京	0.58	5.1×10^{-5}	6.4×10^{-7}
コルカタ	11.6	1.0×10^{-3}	1.3×10^{-5}
北京	20.5	1.8×10^{-3}	2.3×10^{-5}
ハノイ	1.1	9.5×10^{-5}	1.2×10^{-6}

* benzo(a)pyreneユニットリスク[($\mu\text{g}/\text{m}^3$)⁻¹]: Case A= 8.7×10^{-2} 、Case B= 1.1×10^{-3}

図(5)-1には、各都市の月ごとのbenzo(a)pyrene毒性等価換算濃度の相対値（年平均を1とした）を示す。東京では季節によらず、benzo(a)pyrene毒性等価換算濃度は一定であり、本研究で評価対象となっているPAHsのうちbenzo(a)pyreneのリスクへの寄与が年平均で65%（月別で63~67%）であった。一方、コルカタや北京では11~2月の濃度上昇が明確であり、4~9月の濃度との比

（benzo(a)pyrene毒性等価換算濃度として；つまりリスク値の比を意味する）を計算すると東京1.2、コルカタ9.4、北京16.8、ハノイ2.5となった。コルカタや北京では、冬季の発生源対策によりリスクを10分の1程度に下げられることが示唆される。本課題で行った起源解析によると石炭の使用が主要な起源とされており、それらの暖房や工業的使用に関する対策が効果的であると推定される。また、東京以外でもbenzo(a)pyreneのリスクへの寄与が高く、年平均でコルカタ57%（月別で49~62%）、北京58%（月別で43~84%）、ハノイ54%（月別で49~61%；ただし12月の試料は14%と特異的であり平均値の計算から除外した）であった。



図(5)-1 各都市の月ごとのbenzo(a)pyrene毒性等価換算濃度の相対値
（各都市の年平均値を1として標準化した）

(2) 底質中PAHsの水生生物への影響評価

1) 過去の知見の整理

PAHsの水環境中での水生生物への影響を評価するにあたり、まず過去の知見の整理を行った。現状では、PAHsに関する水生生物へのリスク評価の一般的なスキームは存在せず、ハザードの設定が最初の重要な検討課題となる。過去に提案されている底質ガイドライン値は、現場の底生生物数に基づくものや、端脚類（ヨコエビ）に対する致死毒性に基づくものなどさまざまなものがある⁷⁾。また、主として死亡、成長、繁殖といったエンドポイントに基づく個別化学物質のリスク評価としては、環境省の環境リスク初期評価において8つのPAHsについて情報がまとめられている。本研究では、水生生物の奇形の発生と、近年研究の進展が著しいOMIC技術による応答評価の二点に着目し、過去の知見の整理を行った。

まず、PAHsが与える水生生物の奇形に関する知見を表(5)-2にまとめた。最も低い濃度での影響を報告しているCarls et al. (1999)の事例⁸⁾では、初期総PAHs濃度0.7 $\mu\text{g/L}$ で稚魚の奇形を確認している。この事例では、純品のPAHsではなく環境汚染を模擬して原油を用いて試験を行っており、どの成分が催奇形成に寄与しているかは明らかでないが、用いた原油中のPAHsの主要成分としてphenanthreneおよびその同族体があげられている。このデータを用いた奇形発生リスクについては後述する。

表(5)-2 PAHsによる水生生物の奇形に関する知見

試験生物種	PAH	曝露期間	投与量	影響	reference
ニシン卵 (<i>Clupea pallasii</i>)	混合物（原油付着砂利によって海水を間接的に汚染）	16日	初期総PAHs濃度 0.14~ 85.9 $\mu\text{g/L}$	初期総 PAHs濃度0.7 $\mu\text{g/L}$ で稚魚の奇形や遊泳能力の低下 ※より風化した汚染砂利の毒性の方が高い	8) Carls et al. 1999
カラフトマス卵 (<i>Oncorhynchus gorbuscha</i>)	混合物（原油付着砂利によって海水を間接的に汚染）	孵化まで	初期総PAHs濃度 0.8~48.0 $\mu\text{g/L}$	初期総 PAHs濃度1.3 $\mu\text{g/L}$ 以上で脊髄奇形(spinal deformities)が有意に増加	9) Heintz et al. 1999
ゼブラフィッシュ卵 (<i>Danio rerio</i>)	混合物（中国・青島市周辺沿岸底泥のジクロロメタン抽出物；PAHs含有量は407.75~4032.62 ng/g dry wt）	72時間	抽出物を元の底質重量換算で0~800 mg/mL	被包(epiboly)の遅延、卵黄囊浮腫(yolk sac edema)の形成、頭部形成や体節分化異常、色素異常、尾部奇形等が観察された。最も汚染された底質の抽出物5mg/mL (20 $\mu\text{gPAH/L}$ に相当)の曝露48時間で、45%に奇形、25%に致死影響が認められた。	10) Yang et al. 2010
ゼブラフィッシュ卵 (<i>Danio rerio</i>)	fluoranthene benzo(a)pyrene	72時間	100, 500 $\mu\text{g/L}$ 10 $\mu\text{g/L}$	benzo(a)pyrene10 $\mu\text{g/L}$ のみあるいはfluorantheneのみでは心外膜液浸出(pericardial effusion)は認められなかったが、benzo(a)pyrene10 $\mu\text{g/L}$ とfluoranthene 500 $\mu\text{g/L}$ を共存させることで、また低酸素	11) Matson et al. 2008

				条件下でfluoranthene 100µg/Lに曝露させることで有意な浸出が認められた。また、低酸素条件下でのfluoranthene曝露によって脊柱湾曲(lordosis)が認められた。	
マミチヨグ (<i>Fundulus heteroclitus</i>)	Benzo(k) fluoranthene	120時間	300 µg/L	心臓奇形が観察された	12) Clark et al. 2010
ゼブラフィッシュ卵 (<i>Danio rerio</i>)	naphthalene, fluorene, dibenzothiophene, phenanthrene, anthracene pyrene chrysene	96時間	10 mg/L 1 mg/L 2 mg/L	10mg/L のfluorene、dibenzothiophene、phenanthrene はそれぞれ体幹や尾部の背側への湾曲や、頭部発達の低下が認められ、心臓の浮腫も確認された。pyrene 1mg/Lでは若干の浮腫と湾曲が認められた。10mg/L のnaphthalene、anthracene、およびchrysene 2mg/Lでは異常は認められなかった。	13) Incardon a et al. 2004
カミツキガメ卵(<i>Chelydra serpentina</i>)	原油 benzo(a)pyreneおよび7,12-dimethyl benz(a)anthracene	胚発生の第9段階に卵殻表面に投与	1~10 µL投与または砂に0.12%混合して投与 0.02%~1.0% (植物油に溶解し10µL投与)	奇形発生は卵の採取地によって異なった。原油およびPAHsへの最低濃度での曝露系でも奇形が観察された試料があった。	14) Van Meter et al. 2006

次に、近年研究が進んでいるがガイドライン等に反映するに至っていないOMIC技術（ゲノミクス、プロテオミクス、メタボロミクス）を用いたPAHsによる水生生物の応答評価に関する研究について特に調査を行った。合計で21の事例^{15~30)}が得られたが、その多くは魚類に対する試験であり、それ以外の生物群に対する情報は極めて限定されていた（6例・3文献^{23,24,30)}）。それぞれ生物種は芝海老、蚊（幼虫）、オオミジンコ）。また、多くの事例が比較的短期間の曝露によってCYPといった従来から認識されている解毒系の応答を検出していた中で、長期間（7週）の曝露により遺伝子の変異や組織レベルの形態変化、免疫系や呼吸器系、繁殖といった幅広い生物活動に関する遺伝子発現の変化が認められた事例²⁰⁾もあった。PAHsの曝露による影響は多岐に渡ることが示され、その中でどれがもっとも感度が高く、かつ個体群に与える影響が大きいかは、さらなる知見が必要である。また、現時点で得られているものはすべて液相系の曝露であり、また底生魚以外の底生生物を用いた事例はなく、底質汚染と結びつけるためには、未だ十分な知見が蓄積されているとは言い難いことも確認された。

2) 底質中PAHsの底生生物への移行性

本サブテーマの主目的はリスク評価であるが、水生生物への影響に関する知見が不足していることから、実験的に影響評価に資する知見を得るべく、底質中PAHsの底生生物への移行性に関する室内実験も行った。

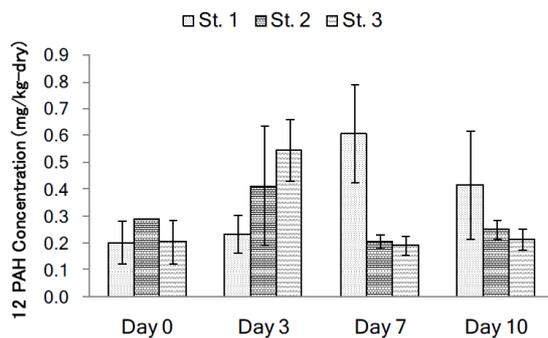
底泥中の12種類のPAHsの合計濃度を表(5)-3に示す。用いた堆積物中のPAHsは1.41～26.9mg/kg-dryであり、その模擬消化管液抽出画分の濃度は0.23～2.55mg/kg-dryであった。Sahaら⁵⁾がまとめている各国の底質中14PAH合計濃度と比較しても、今回の試験底泥はやや汚染度の高いものと考えられる。一方、bioaccessibility (=SDS抽出量/DCM抽出量)では、St. 1, 3, 4は16～18%と採取地点付近の底泥としては平均的⁵⁾な値であったのに対し、St. 2は6%とやや低い結果となった。

生物試料中の12 PAHs濃度の経日変化 (St. 1～3) を図(5)-2に示す。曝露前のゴカイ中のPAHs濃度は0.053mg/kg-dryであったのに対し、曝露期間中にほぼ10倍まで上昇したことから、汚染底質から生物中への移行が示された。なお図中のDay0は30分間曝露 (+3日間の泥抜き) 後の生物試料であり、この時点でも濃度の上昇が見られることから、底泥の摂食による吸収だけではなく、接触による生物表面への吸着もある程度あることが示唆される。また、生物試料中のPAHs濃度は曝露数日後に最大値を示し、その後低下した。今回の生物試料回収の頻度 (曝露期間設定) は粗すぎるため、真のピーク値は捉えられていないと考えられるが、観測範囲内でのピーク時の12PAHs濃度 (mg/kg-dry) はSt. 1～4でそれぞれ、0.608、0.413、0.546、0.803となり、底泥中PAHs濃度ほどの差異は認められなかった。10日目にはDay0と同等までPAHs濃度が低下している場合もあり (St. 2および3)、排泄や代謝による消失も大きいことが示唆された。

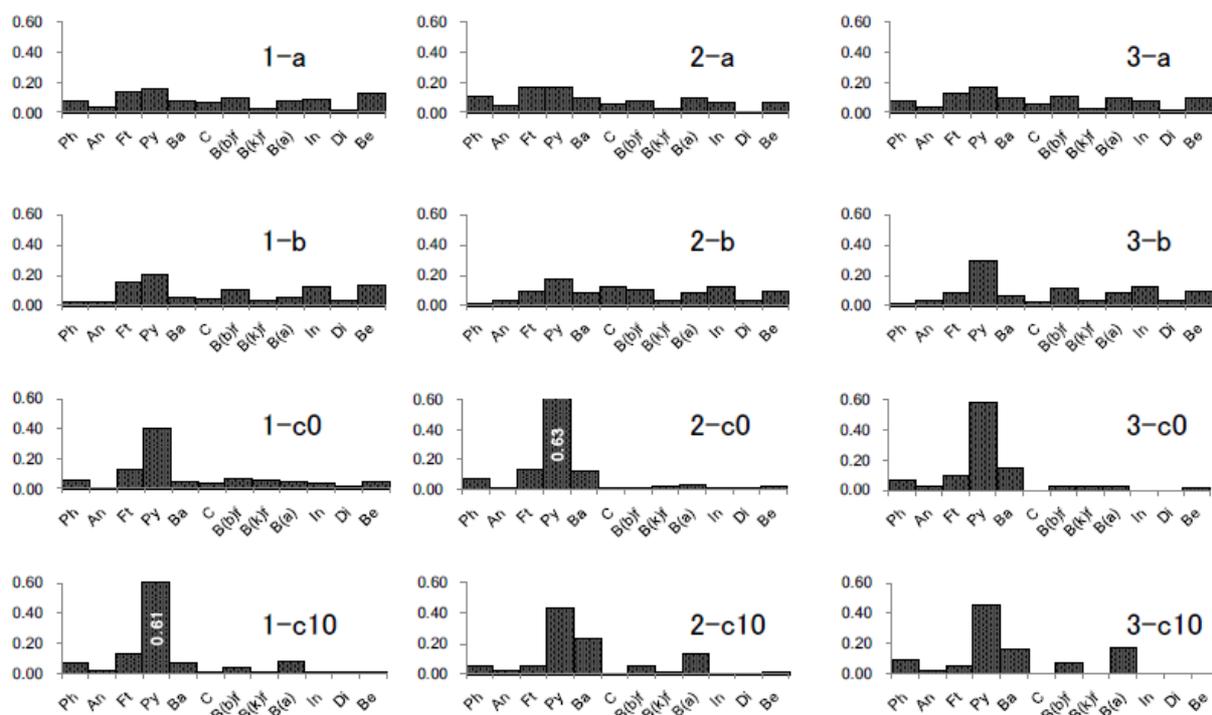
各試料のPAHsの組成を図(5)-3 (St. 1～3) に示す。底泥DCM抽出物に関しては、全体の20%を超える成分が存在しなかった (St. 4も同様)。底泥のSDS抽出画分については、DCM抽出画分との組成の類似性は見られるものの、St. 3および4においてpyreneの組成比が29%、34%と顕著に増加している。一方、生物試料では、4地点に共通してpyreneの寄与が全体の約半分を占める結果となった (St. 1～4の曝露10日後の試料でそれぞれ61、43、44、47%)。Pyrene とphenanthrene, fluoranthene, benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(a)pyrene により約90%が構成されており、イソゴカイ体内ではこれら6成分が選択的に残存していることが示された。0日目と10日目では特にbenzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(a)pyrene の組成比に差異が認められ、周辺の底泥による影響が認められた。

表(5)-3 試験底泥および生物試料 (10日曝露後) 中のPAHs濃度 (n=3)

	St. 1	St. 2	St. 3	St. 4
強熱減量 (%)	12.2	11.5	11.7	10.0
底泥中12PAHs (DCM抽出) (mg/kg-dry)	1.41	26.9	6.09	15.3
底泥中bioaccessible 12PAHs (1% SDS抽出) (mg/kg-dry)	0.230	1.49	1.10	2.55
Bioaccessibility (SDS/DCM)	0.16	0.06	0.18	0.17
イソゴカイ中12PAHs (10日曝露後) (mg/kg-dry)	0.418	0.252	0.214	0.363



図(5)-2 生物試料中PAHs濃度の経日変化



図(5)-3 各試料中のPAHs組成 (St. 1~3)

各グラフ右肩の記号は試料名を示す。最初の数字が底泥採取地点 (St番号)、次のアルファベットは試料種類 (a: 底泥DCM抽出、b: 底泥SDS抽出、c0: イソゴカイ30分曝露後、c10: イソゴカイ10日曝露後)。横軸の略号は以下の通り。Ph: phenanthrene, An: anthracene, Ft: fluoranthene, Py: pyrene, Ba: benzo(a)anthracene, C: chrysene, B(b)f: benzo(b)fluoranthene, B(k)f: benzo(k)fluoranthene, B(a): benzo(a)pyrene, In: indeno(1,2,3-cd)pyrene, Di: dibenz(a,h)anthracene, Be: benzo(ghi)perylene

表(5)-4 試験底泥および生物試料 (10日曝露後) 中のfluoranthene/(fluoranthene+pyrene)比

	St. 1	St. 2	St. 3	St. 4
底泥 (DCM抽出)	0.48	0.50	0.43	0.41
底泥 1%SDS抽出画分	0.44	0.33	0.22	0.35
イソゴカイ (10日曝露後)	0.18	0.10	0.10	0.21

上述のように、pyreneの存在比の変化が大きく、かつ存在量が多かったことから分子量202のPAHであるfluorantheneとの比（＝fluoranthene/(fluoranthene+pyrene)）を計算した。この比は、PAHsの起源を示すマーカーとして過去の研究でもしばしば用いられており、例えばYunkerら³¹⁾はその目安として0.5以上をバイオマスおよび石炭燃焼、0.4～0.5を石油燃焼、0.4以下を油起源、としている。本研究での試料についての計算結果を表(5)-4に示す。試験に用いた底泥は0.41～0.50と燃焼起源が卓越することを示唆する値であったものが、SDS抽出画分では0.22～0.44と低い値を示し、さらにイソゴカイ中では0.21以下となった。この結果の一つの可能な解釈として、イソゴカイによる選択的な摂取（起源による移行性の差異）がある。つまり、底質に含まれるPAHsのうち油起源のものが生物への移行性が高く、それらが生体内で底泥粒子から脱着し生体内に吸収・蓄積されたとする解釈である。この解釈を支持する知見として、MP/P比（methylphenanthrene/phenanthrene比）から油起源PAHsを多く含むと示唆される底泥で、SDS抽出画分（bioaccessibleな画分）の比率が高いという結果が示されている⁵⁾。別の解釈としては、吸収後に、成分ごとに異なる代謝・排泄特性があり、その結果としてこのような生物試料中組成が得られた、とする考え方である。後者の解釈について検討すべく、過去の研究例を精査したが、当該生物種に関してはPAHs代謝に関連する既報が存在せず、同属他種である*Perinereis rullieri*についてPAHs分解に寄与する解毒酵素系を有している³²⁾という情報があるのみであり、fluorantheneとpyreneの分解の程度に差があるかどうかまでは報告がなかった。他の属まで含めた多毛類全般についてもCYPを中心とした分解系についての報告はあるが、種によって多様であり、代謝の結果としてfluoranthene/(fluoranthene+pyrene)比が向上することを文献調査から否定あるいは肯定するには至らなかった。

なお、今回の結果ではSDS抽出画分のfluoranthene/(fluoranthene+pyrene)比は底泥全体よりは低いものの、生物試料よりは明らかに高い値となっている。本研究で用いた1%SDS溶液は、底質中のbioaccessibleな画分を捉えるという目的で、模擬消化管液としては界面活性をやや高めに設定しており、現実の底生生物は1%SDS溶液よりも界面活性の低い消化管液を持つものが多いと考えられる。なお、本分担研究者の過去の調査データ（未発表）において、同じ底泥に対して1%と0.1%のSDSを用いて抽出量を比較したものがある。その結果では、5試料中4試料においてfluoranthene/(fluoranthene+pyrene)比は0.1%SDS抽出画分で顕著に低い値となっている。油起源のPAHsの生物移行性が高いことはこの未発表データからも支持され、同時に界面活性を適切に変更することで様々な底生生物にとってのPAHs移行性を再現することが可能となると思われる。

さらに上記の底泥のうち1つ（St.4）を選び、仮想的な環境変化として油分による水域～底質の汚染を想定し、PAHsの移行性の変化への影響を検討した。用いた堆積物中のPAHs（12種の合計）の各系列の初期値は14.6～16.7 mg/kg-dryであり、その模擬消化管液抽出画分の濃度は3.8～4.3 mg/kg-dryであった。オイルを50mg/L添加した系のみ、3日間のオイル接触期間後にPAHs濃度の上昇が認められた（14.6→16.2 mg/kg-dry）。一方で10日間の生物曝露期間中にはすべての系で総PAHs濃度の低減が認められた。対照系では計13日間で2.2 mg/kg-dryの低減が認められた。オイルの添加により、模擬消化管液抽出画分が増加することが期待されたが、オイル添加の有無によらず低減した。3日間の振とう中に底質から液相に移行したと考えられるが、同時に模擬消化管液の界面活性がPAHsではなく油分そのものの抽出に寄与してしまい、抽出効率が下がった可能性もある。生物試料中のPAHs濃度は曝露開始時、3日後、10日後に測定したが、3日後に最大値を示した。オイルを添加した系の中では高濃度のオイルに接触した系が最も生物試料中濃度が高かった。しかし、

対照系との有意な差はなかった。この実験でも、オイル非添加系の結果（表(5)-4）と同様に生物試料中のfluoranthene/(fluoranthene + pyrene)比が底質よりも低い結果が得られた。曝露後の生物中fluoranthene/(fluoranthene + pyrene)比はオイルを高濃度に添加した系で0.204と最も低く、また、この系におけるオイル接触期間中のPAHs増分のfluoranthene/(fluoranthene + pyrene)比は0.14と油由来を示唆していた。この比の違いの解釈については前述したとおり、現段階では確実なことを言えるだけの知見が不足しており、今後の代謝に関する基礎的検討が必要である。

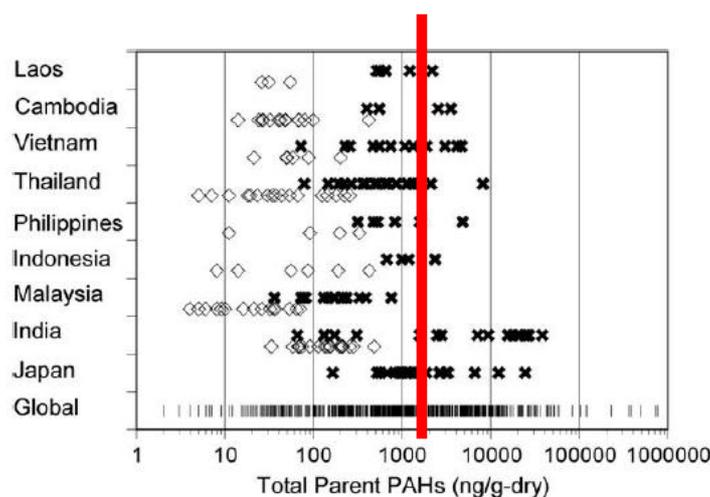
3) 底質中PAHsの水生生物への影響評価

本研究では、PAHsの水生生物への影響評価を実施するにあたり、過去の知見を整理し、またPAHsの移行性に関する実験的検討も行った。しかしながら、以下のような観点で未だ十分な知見があるとは言い難い。

- ・ 個体の致死・成長阻害だけではなく、奇形も含め種の継続性に関する影響の評価
- ・ 魚類以外の生物に対する影響
- ・ PAHsの、底質から生物への移行性、および食物連鎖による生物間の移行性

今回は、後述のとおり大胆な過程のもとに計算を行ったが、今後さらなる検討、知見の蓄積が必要であろう。

表(5)-1にまとめたように、最も低い濃度での影響を報告している事例⁸⁾を援用し、仮に全PAHsの分配係数 $\log K_{oc}$ をphenanthreneの値4.31に等しいとし、有機炭素含量10%の底質との分配平衡を仮定すると、液相PAHs濃度0.7 $\mu\text{g/L}$ に対する底質PAHs濃度は1.4mg/kgとなる。これを奇形発生濃度下限値と仮定して、本研究課題の成果として報告した各地の底質の汚染レベル³³⁾と比較した場合、この濃度レベルを超える汚染地域は広く存在している。実際には、産卵域での汚染状況と、水への溶解性や希釈、存在するPAHsの組成等を考える必要があり、この仮想的な計算は毒性を過大に評価している可能性が高いが、今後の検討が必要と考えられる。



図(5)-4 アジアを中心とした各国の底質中PAHs濃度 (Saha et al., 2009) と奇形発生濃度下限値 (図中赤線: 本文参照) との比較

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究において、生物を用いた試験によりPAHs汚染底泥からのPAHsの底生生物への移行性を確認するとともに、PAHs組成という観点からその起源との関連付けを行った。燃焼生成起源のPAHsよりも油汚染由来のPAHsの方が生物への移行性が高いことが示唆された。今後の代謝に関する知見の集積が求められる。

(2) 環境政策への貢献

本研究課題で得られたPAHsに関するデータから人および水生生物への影響を評価した。どちらも毒性影響に用いることが可能な知見が不足していることが指摘され、今後の毒性評価に関する研究の必要性を示した。信頼性に限界がある状況での検討結果からは、PAHsの汚染状況は無影響と結論できる状況ではないことが示された。また、底質の状態および発生源の評価・管理において、『環境中に存在するがほぼ影響のない状態で存在するもの』のリスクを過大に評価することがないように、生物への移行性という視点を加えることでより合理的かつ効率的な対策が可能になると考えられる。また、近年研究が進んでいるOMIC技術による生物応答の知見も整理することで、リスク評価における視点を広げることに寄与すると考えられる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない

(2) 口頭発表(学会等)

1) 野口愛、中島典之、山本和夫：第19回環境化学討論会(2010)

「イソゴカイ(*Perinereis nuntia*)を用いた江東内部河川底泥中多環芳香族炭化水素の移行性評価」

2) C. Chu, F. Nakajima, K. Yamamoto, H. Takada, H. Kumata : Water and Environment Technology Conference 2012 (WET2012), Tokyo, Japan, 2012

“Effect of oil addition on mobility of PAHs in sediments and Road dust.” (アブストラクト提出済み)

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

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

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) Clemons J.H., Allan L.M., Marvin C.H., Wu Z., McCarry B.E., Bryant D.W., Zacharewski T.R. (1998) Evidence of estrogen- and TCDD-like activities in crude and fractionated extracts of PM₁₀ air particulate material using in vitro gene expression assays. *Environmental Science and Technology*, 32(12), 1853-1860
- 2) 環境省 (2006) 環境リスク初期評価第5巻, 平成18年12月.
- 3) California Environmental Protection Agency, Technical Support Document for Cancer Potency Factors: Methodologies for derivation, listing of available values, and adjustments to allow for early life stage exposures. May 2009.
- 4) U. S. Environmental Protection Agency, EPA 160014-911003, Section 7 Dilution Water, pp. 27-31, 1994.
- 5) 斉藤夏恵, 中島典之, 古米弘明, 高田秀重, 東後綾子 (2006) 底泥中PAHsのbioaccessibilityと石油起源指標MP/P比の関係について. 第15回環境化学討論会講演要旨集, 222-223
- 6) Ozretich R.J., Schroeder W.P. (1986) Determination of selected neutral priority organic pollutants in marine sediment, tissue, and reference materials utilizing bonded-phase sorbents. *Analytical Chemistry*, 58(9), 2041-2048
- 7) Swartz, R.C. (1999) Consensus sediment quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(4), 780-787
- 8) Carls MG, Rice SD, Hose JE (1999) Sensitivity of fish embryos to weathered crude oil: Part I. Low-level exposure during incubation causes malformations, genetic damage, and mortality in larval Pacific herring (*Clupea pallasii*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 18, 481-493

- 9) Heintz RA, Short JW, Rice SD (1999) Sensitivity of fish embryos to weathered crude oil: Part II. Increased mortality of pink salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*) embryos incubating downstream from weathered Exxon Valdez crude oil. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18, 494-503
- 10) Yang F, Zhang QQ, Guo HR, Zhang SC (2010) Evaluation of cytotoxicity, genotoxicity and teratogenicity of marine sediments from Qingdao coastal areas using in vitro fish cell assay, comet assay and zebrafish embryo test. *Toxicology in Vitro* 24, 2003-2011
- 11) Matson CW, Timme-Laragy AR, Di Giulio RT (2008): Fluoranthene, but not benzo a pyrene, interacts with hypoxia resulting in pericardial effusion and lordosis in developing zebrafish. *Chemosphere* 74, 149-154
- 12) Clark BW, Matson CW, Jung D, Di Giulio RT (2010) AHR2 mediates cardiac teratogenesis of polycyclic aromatic hydrocarbons and PCB-126 in Atlantic killifish (*Fundulus heteroclitus*). *Aquatic Toxicology (Amsterdam)* 99, 232-240
- 13) Incardona JP, Collier TK, Scholz NL (2004) Defects in cardiac function precede morphological abnormalities in fish embryos exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Toxicology and Applied Pharmacology* 196, 191-205
- 14) Van Meter RJ, Spotila JR, Avery HW (2006) Polycyclic aromatic hydrocarbons affect survival and development of common snapping turtle (*Chelydra serpentina*) embryos and hatchlings. *Environmental Pollution* 142, 466-475
- 15) Koskinen H, Pehkonen P, Vehniainen E, Krasnov A, Rexroad C, Afanasyev S, Molsa H, Oikari A (2004) Response of rainbow trout transcriptome to model chemical contaminants. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 320, 745-753
- 16) Krasnov A, Koskinen H, Rexroad C, Afanasyev S, Molsa H, Oikari A (2005) Transcriptome responses to carbon tetrachloride and pyrene in the kidney and liver of juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology* 74, 70-81
- 17) Hook SE, Skillman AD, Small JA, Schultz IR (2006) Gene expression patterns in rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*, exposed to a suite of model toxicants. *Aquatic Toxicology* 77, 372-385
- 18) Krasnov A, Afanasyev S, Oikari A (2007) Hepatic responses of gene expression in juvenile brown trout (*Salmo trutta lacustris*) exposed to three model contaminants applied singly and in combination. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26, 100-109
- 19) Geoghegan F, Katsiadaki I, Williams TD, Chipman JK (2008) A cDNA microarray for the three-spined stickleback, *Gasterosteus aculeatus* L., and analysis of the interactive effects of oestradiol and dibenzanthracene exposures. *Journal of Fish Biology* 72, 2133-2153
- 20) Holth TF, Nourizadeh-Lillabadi R, Blaesbjerg M, Grung M, Holbech H, Petersen GI, Alestrom P, Hylland K (2008) Differential gene expression and biomarkers in zebrafish (*Danio rerio*) following exposure to produced water components. *Aquatic Toxicology* 90, 277-291
- 21) Yu RMK, Ng PKS, Tan TF, Chu DLH, Wu RSS, Kong RYC (2008) Enhancement of hypoxia-induced gene expression in fish liver by the aryl hydrocarbon receptor (AhR) ligand, benzo a pyrene (BaP). *Aquatic Toxicology* 90, 235-242
- 22) Bugiak B, Weber LP (2009) Hepatic and vascular mRNA expression in adult zebrafish (*Danio rerio*)

- following exposure to benzo-a-pyrene and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Aquatic Toxicology (Amsterdam)* 95, 299-306
- 23) Li TD, Brouwer M (2009) Bioinformatic analysis of expressed sequence tags from grass shrimp *Palaemonetes pugio* exposed to environmental stressors. *Comparative Biochemistry and Physiology D-Genomics & Proteomics* 4, 187-195
- 24) Riaz MA, Poupardin R, Reynaud S, Strode C, Ranson H, David JP (2009) Impact of glyphosate and benzo a pyrene on the tolerance of mosquito larvae to chemical insecticides. Role of detoxification genes in response to xenobiotics. *Aquatic Toxicology* 93, 61-69
- 25) Wang K-J, Bo J, Yang M, Hong H-S, Wang X-H, Chen F-Y, Yuan J-J (2009) Hepcidin gene expression induced in the developmental stages of fish upon exposure to Benzo a pyrene (BaP). *Marine Environmental Research* 67, 159-165
- 26) Williams TD, Wu HF, Santos EM, Ball J, Katsiadaki I, Brown MM, Baker P, Ortega F, Falciani F, Craft JA, Tyler CR, Chipman JK, Viant MR (2009) Hepatic Transcriptomic and Metabolomic Responses in the Stickleback (*Gasterosteus aculeatus*) Exposed to Environmentally Relevant Concentrations of Dibenzanthracene. *Environmental Science & Technology* 43, 6341-6348
- 27) Fang XF, Dong W, Thornton C, Scheffler B, Willett KL (2010) Benzo(a)pyrene induced glycine N-methyltransferase messenger RNA expression in *Fundulus heteroclitus* embryos. *Marine Environmental Research* 69, S74-S76
- 28) Leaver MJ, Diab A, Boukouvala E, Williams TD, Chipman JK, Moffat CF, Robinson CD, George SG (2010) Hepatic gene expression in flounder chronically exposed to multiply polluted estuarine sediment: Absence of classical exposure 'biomarker' signals and induction of inflammatory, innate immune and apoptotic pathways. *Aquatic Toxicology (Amsterdam)* 96, 234-245
- 29) Oh JH, Moon HB, Choe ES (2010) Alterations in Differentially Expressed Genes in the Head of *Oryzias latipes* Following Benzo a pyrene Exposure. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 84, 682-686
- 30) Vandembrouck T, Jones OAH, Dom N, Griffin JL, De Coen W (2010) Mixtures of similarly acting compounds in *Daphnia magna*: From gene to metabolite and beyond. *Environment International* 36, 254-268
- 31) Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S. (2002) PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, Vol. 33, pp. 489-515, 2002.
- 32) Nesto N., Cassin D., Da Ros L. (2010) Is the polychaete, *Perinereis rullieri* (Pilato 1974), a reliable indicator of PCB and PAH contaminants in coastal sediments? *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73, 143-151
- 33) Saha M., Togo A., Mizukawa K., Murakami M., Takada H., Zakaria M.P., Chiem N.H., Tuyen B.C., Prudente M., Boonyatumanond R., Sarkar S.K., Bhattacharya B., Mishra P., Tana T.S. (2009) Sources of sedimentary PAHs in tropical Asian waters: Differentiation between pyrogenic and petrogenic sources by alkyl homolog abundance. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 58, No. 2, pp. 189-200.

Source-identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Asian Environments and the evaluation of the long-range transport of PAHs.

Principal Investigator: Hideshige TAKADA

Institution: Tokyo University of Agriculture and Technology

Fuchu, Tokyo 183-8509, Japan

Tel: +81-423-67-5825

Fax: +81-423-60-8264

e-mail: shige@cc.tuat.ac.jp

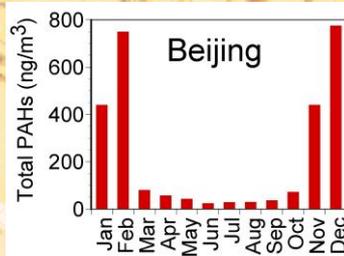
Cooperated by: National Institute for Environmental Studies, Keio University, Tokyo University of Pharmacy, University of Tokyo.

[Abstract]

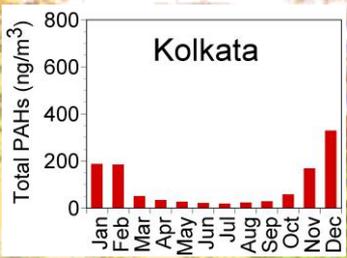
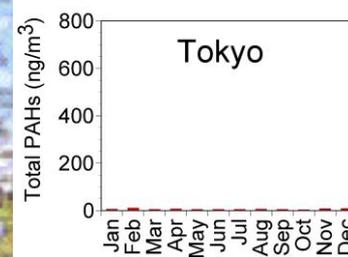
Key Words: Polycyclic aromatic hydrocarbons, Tropical Asia, Sediment, Coal-combustion, Biomass burning.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), one of the unregulated hazardous chemicals, are contained in petroleum products and also derived from various combustion processes. Source-identification facilitates effective regulation on the emission of PAHs to the environments. The present study aims to make quantitative source-identification of PAHs in Asian atmospheric and aquatic environments. This study also reveals the range and magnitude of atmospheric transport of PAHs to Asian environments. This gives scientific basis for international reduction of the emission of PAHs in this region. Aerosol samples weekly collected from Kolkata, Beijing, Hanoi, Tokyo, and Kuala Lumpur throughout a year were analyzed for PAHs. PAH concentrations were one to two orders of magnitude higher in Beijing ($230 \pm 291 \text{ ng/m}^3$) and Kolkata ($93 \pm 99 \text{ ng/m}^3$) than Hanoi ($12 \pm 7 \text{ ng/m}^3$), Tokyo ($5 \pm 2 \text{ ng/m}^3$), and Kuala Lumpur ($4 \pm 2 \text{ ng/m}^3$). Atmospheric PAH concentrations in all cities except for Kuala Lumpur showed seasonal variation with higher in winter than summer. Based on the seasonal patterns, measurement of molecular markers of petroleum combustion (hopanes), abundance of methylated PAHs, major source of PAHs in winter in Beijing and Kolkata is most probably derived from coal-combustion for residential heating and industrial activities during dry season, respectively. Signals of long-range transport of PAHs were detected in remote area in western India and Okinawa Island in Japan. Surface sediment samples from 180 locations in Asian waters were analyzed for PAHs. PAH concentrations in sediments from urban areas of India, Indonesia, and Japan were categorized into highly polluted areas on global standard. Sources-identification was conducted for sedimentary PAHs in

Kolkata and Jakarta based on the abundance of methylated PAHs, PAH profiles and their statistical (multi regression) analysis combined with compound-specific radio carbon analysis (CCSRA) of PAHs. Exhausts from motorbike with 2-stroke engines were identified as dominant source of sedimentary PAHs in Jakarta. CCSRA and PAH profiles concluded that sedimentary PAHs in Kolkata are mainly derived from coal-combustion.

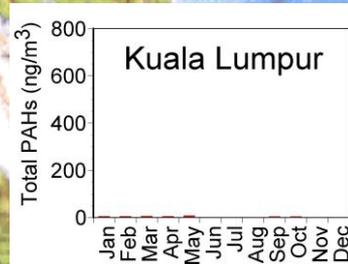
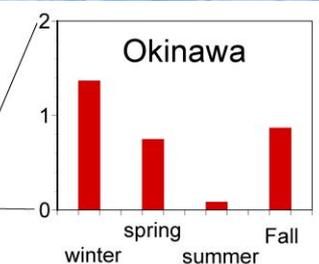
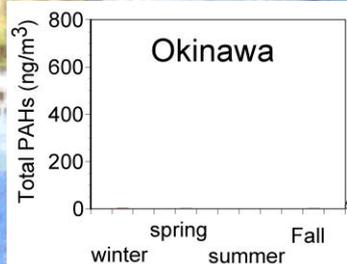
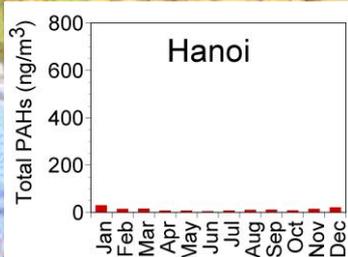


冬季の暖房用石炭燃烧



乾季の工業用石炭燃烧

インド: 堆積物中PAHsも石炭燃烧起源



熱帯アジア: 堆積物中PAHsは石油起源(インド以外)