

課題名 B-0905 日本海域における有機汚染物質の潜在的脅威の把握に関する研究

課題代表者名 早川 和一（国立大学法人金沢大学医薬保健研究域薬学系衛生化学研究室）

研究実施期間 平成21～23年度

累計予算額 137,856千円（うち23年度 47,224千円）
予算額は、間接経費を含む。

研究体制

- (1) 日本海域のPAHsの分析と動態解析に関する研究（金沢大学）
- (2) 日本海域のPOPsの分析と起源推定・動態解析に関する研究（財団法人ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター）
- (3) 日本海域の有機汚染物質の発生・輸送と海洋への負荷に関する研究（財団法人日本環境衛生センターアジア大気汚染研究センター）
- (4) 環境中での有機汚染物質の毒性化反応に関する研究（金沢大学）

研究概要

1. はじめに（研究背景等）

日本海を囲む日本及び中国、韓国、ロシアは、世界で最も著しく変貌する地域である。その目覚ましい産業経済発展は、化石燃料の大量消費に支えられているが、有害化学物質が大量に発生し、深刻な大気汚染を招いているだけでなく、河川や大気を通じて海洋への移入量も増えている。また、燃料輸送量の増加に伴って、タンカー事故の危険性も増している。日本海は漁業資源が豊富であるが、閉鎖性が高く環境変化に敏感なため、その保全は重要である。この地域の大気汚染については、酸性雨モニタリングのように国際協力体制も進み始めているが、有機化学物質の動態研究は遅れており、海洋については未だ調査はほとんどなされていない。こうした中、研究代表者らは、上記4カ国研究者の共同体制を整え、この地域の大気・海洋汚染の調査研究に携わってきた。本研究では、発生量や毒性の点で注目すべき、多環芳香族炭化水素類（以下PAHs）、及び難分解性有機汚染物質類（以下POPs）を対象に、日本海域における起源・動態を明らかにした。作成された有機性有害化学物質の汚染マップは、潜在的な脅威がどこにあるかを明らかにし、汚染の現状把握と将来予測を可能にした。これにより、国内だけでなく、国際的な枠組みによる環境汚染防止並びに資源保護のための有効な施策が実施できる。

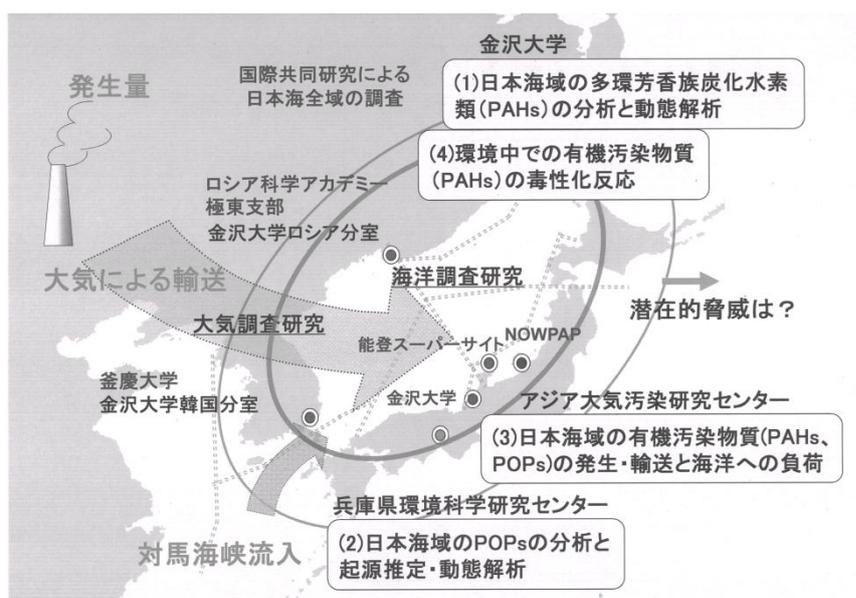


図1 研究の全体概要

2. 研究開発目的

日本海域のPAHs、及びPOPsを対象として、これらの分析と起源・動態解析を行い、発生・輸送と海洋への負荷、並びに環境中での毒性化反応を追及した。その結果に基づいて、有機汚染マップを作成し、潜在的な脅威がどこにあるかを明らかにすることを目的とした（図1）。次の4つのサブテーマで行った。

- (1) 日本海域のPAHs濃度の測定と過去の調査結果の整理を行い、PAHsの輸送過程を明らかにした。

- (2) 日本海域のPOPs濃度を測定して、異性体情報などから汚染源及び汚染経路を推定した。
- (3) 初めて東アジアにおける有機汚染物質(PAHs)の排出インベントリ及び大気化学輸送モデルを開発し、観測データとの統合的解析により、汚染状況を明らかにした。
- (4) 海洋・大気中及び海洋中微生物・動物によるPAHsの反応生成物の毒性を評価した。

3. 研究開発の方法

(1) 日本海域のPAHsの分析と動態解析に関する研究

金沢、札幌、東京、北九州、能登半島(以上日本)、北京、瀋陽、上海、福州、長島(以上中国)、釜山(以上韓国)、ウラジオストク(以上ロシア)で大気浮遊粉塵を連続捕集し、PAH、ニトロ多環芳香族炭化水素(NPAH)を抽出、精製した。一方、日本海沿岸、ロシアの韓国沿岸及び中央域、オホーツク海、東シナ海並びに中国揚子江、ロシア沿海州河川で海水(表層水と深層水)と河川水を採取した。これらについて、金沢大学で開発した高感度分析法を駆使してPAH、NPAHを分析し、濃度、組成、存在様態を明らかにし、さらに季節変動、発生源、長距離輸送を明らかにした。また、極低濃度PAHを分析できる自動濃縮-HPLC-蛍光検出システムを構築し、実試料分析に供した。尚、PAH、NPAH測定データをサブテーマ3の挙動シミュレーションモデル構築に提供した。

(2) 日本海域のPOPsの分析と起源推定・動態解析に関する研究

日本海、瀬戸内海、オホーツク海、太平洋並びに揚子江下流域の海水を採取し、石英繊維ろ紙、ポリウレタンフォーム及び活性炭フェルトの3種類の捕集材に通水した。大気もハイボリュームエアサンプラーを設置し、ガラス繊維ろ紙、ポリウレタンフォーム及び活性炭フェルトの3種類の捕集材に通気して採取した。捕集材は兵庫県環境研究センターに持ち帰り、有機溶媒により粗抽出し、LC-シリカカラムにより精製、100 μ Lに濃縮した後、HT-8PCBキャピラリーカラムを接続した高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HRGC/HRMS JMS-800D)によりHCHs、DDT類、Chlordane類、Drin類、HCB及びMirexを分析した。上記の調査で得られたサンプルを、BGB-172キャピラリーカラムを接続したHRGC/HRMSによりエナンチオマー分析を行い、エナンチオマー比(EF=(+)/((+)+(-))を算出した。

(3) 日本海域の有機汚染物質の発生・輸送と海洋への負荷に関する研究

- 1) アジア地域における大気汚染物質排出インベントリ(REAS)による排出セクター別燃料消費量データを基に、この地域を対象に含む緯度経度0.5度グリッド毎のPAHsの排出インベントリ(REAS-POP)を作成した。排出係数は欧米及びアジアにおける文献値を用いた。バイオマス燃焼由来のPAHsの排出量についてはブラックカーボンの排出インベントリから推定し、他の排出係数の文献値が皆無のものについては、排出量を0とみなした。活動量データは季節間の重み付けを行った。また、先進国の排出係数(日本、韓国、台湾)はその他の国の1/100に設定した。
- 2) 3次元オイラー型化学輸送モデル(RAQM)を基に、PAHsの大気化学輸送モデル(RAQM-POP)を開発した。エアロゾル核生成、凝集、雲物理プロセス等の過程を導入した乾性及び湿性沈着量が精密計算できるよう改良した。開発したREAS-POP及びRAQM-POPを用いて、モデルシミュレーションの妥当性を東アジアにおけるPAHsの観測値と比較することにより検証した。
- 3) REAS-POP及びRAQM-POPの妥当性を確認後、2005年の東アジア地域(北緯20~50度、東経100~150度)におけるPAHsの大気中濃度及び大気沈着量計算を行った。更に、発生源地域を、中国東北部、中国東中部、中国東南部、東ロシア、韓国、日本の6地域に分け、各地域からの発生源寄与を評価した。

(4) 環境中での有機汚染物質の毒性化反応に関する研究

多環芳香族炭化水素(PAH)類は大気及び海水中に存在し、あるいは海洋生物の体内で代謝されて様々なPAH誘導体を生成する。そこで本サブテーマでは、1) PAH類の測定方法の確立、2) 同定したPAH類の内分泌攪乱作用の解析、3) 魚類の再生ウロコを用いたアッセイ系の開発、4) 魚類のウロコを用いたアッセイ系によるPAH類及びPCBの毒性評価、5) 海産魚の胆汁中PAH類の測定を行った。

4. 結果及び考察

(1) 日本海域のPAHsの分析と動態解析に関する研究

- 1) 東アジア諸国主要都市の大気中 PAH、NPAH濃度: 上記4カ国のうち中国の都市のPAH、NPAH濃度は、従来と同様に他の国の都市より著しく高かった。次に、これらの[冬]/[夏]値は、日本より中国の方が大きく、主要発生源の違いが示唆された。
- 2) 東アジア諸国のPAHs、NPAHsの主要発生源: PAHに対するNPAHの濃度比([NPAH]/[PAH])の発生源は、

識別能が高い有効な指標である。この値から、わが国の主要都市の大気中PAH、NPAHの主要排出源は従来と同様に自動車であった。一方、中国東北地方の都市の主要発生源も従来と同様に石炭燃焼施設であった。最近の中国は自動車の増加が目覚ましい。また、工場の郊外移転、設備更新、古い煙突の撤去、自動車交通量制限などの対策を講じている。一方、わが国でも、首都圏でディーゼル車の乗り入れ規制で、粒子状物質の濃度低下が確認されている。自動車の性能も日進月歩で、排ガス規制の強化と相俟って、大気汚染を軽減していると推定される。こうした事実は、東アジアのPAH、NPAHの排出源と大気中濃度が急激に変化していることを示しており、今後も変化を追跡する必要がある。

- 3) PAHs、NPAHsの長距離輸送：能登半島の大気中PAH及びNPAH濃度は10月中旬に上昇し始め、その後増減はあるものの高い濃度レベルを維持し、4月中旬から減少して元に戻る季節変化を繰り返した。濃度が高い時期は、中国で石炭暖房を使用する期間（中国東北地方は10月中旬～4月中旬、その他多くの地域は11月中旬～3月中旬）と一致した。後方流跡線解析を行うと、能登半島で濃度が高い期間に捕集された空気塊の大部分は中国東北地方を通過していたが、非暖房期間の空気塊は大部分が中国国内を通らなかった。更に、PAH、NPAH組成分析を行うと、能登半島は100 kmしか離れていない金沢とは異なり1,000 km以上も離れている瀋陽に類似していた。後方流跡線も中国東北地方の経路を示していた。以上より、能登半島で濃度が上昇したPAH、NPAHの殆んどは、中国東北地方から飛来してきたことがわかった。
- 4) 日本海域の表層海水中PAHs濃度、組成：総PAH濃度は、ロシア沿岸域（7.7ng/L）より、日本沿岸域（9.6ng/L）の方が高い傾向があった。また、日本沿岸域では、PAH濃度が表層より中層の方が高い事がわかった。これまでの大気分析に、中国揚子江及びロシア沿岸河川のPAH調査も進んでおり、これらを併せて、日本海における海洋沈着量シミュレーションが可能になった。その結果、日本海へのPAHs負荷は海流（対馬海流）由来と大気由来が同レベルで著しく大きく河川は小さいこと、海流由来の主要発生源として揚子江が疑われることがわかった。

(2) 日本海域のPOPの分析と起源推定・動態解析に関する研究

- 1) 海水試料では、検出された全てのPOP（HCHs、HCB、DDT類、Drin類及びChlordane類）のほとんどは溶存態として存在していることが分かった。
- 2) 対馬海峡北部にある韓国の海洋投棄区域周辺海域から4.4及び7.7 pg/LのDDTs（2009年度調査）が検出され、環境汚染が懸念されている。
- 3) 本調査で最も高濃度で検出されたPOPはHCHsであった。なかでも揚子江下流域では2500pg/Lの濃度で検出され、全地点で最も高濃度であった。日本周辺海域では北部の濃度が高く、特に北海道北部周辺海域では430～880 pg/Lであり、他の海域より特に高い傾向にあることが明らかとなった。日本海では緯度が低くなるにつれて α/γ 比は減少する傾向がみられる。中国は γ 異性体の殺虫剤（Lindane）が南部の綿花栽培などで広く使用されてきた。そのため、中国で使用されたHCHsが揚子江を経て海洋に排出され、日本海にも影響を与えている可能性があることが分かった。大気を測定した結果、北海道北部海域ではHCHsが160 pg/m³で検出された。これは、日本の大気濃度レベルと比べてやや高い値であり、海水と同様に汚染源の影響を受けていると考えられた。HCHsのエナンチオマー比（EF=(+)/(+)(-))を算出した。日本海では、EFは緯度が高くなるにつれて減少する傾向がみられた。これらのことから、北海道北部周辺海域、揚子江下流域では、比較的新しいHCHsの汚染源の影響を受けていることが示唆された。
- 4) 国内では塩素系難燃剤であるデクロランプラスの環境中測定例はまだないが、今回初めて海洋における汚染状況を調査した。日本周辺海域で0.7～14pg/Lで検出され、平均2.7pg/Lであった。中国東北部を流れる松花江での検出例（200～2000pg/L）と比較すると低濃度であり、また、対馬海峡周辺においては、他の海域の濃度レベルより、やや高いレベルであった。

(3) 日本海域の有機汚染物質の発生・輸送と海洋への負荷に関する研究

- 1) 2000-2005年の各年についてPAHsの排出インベントリを作成した。このうちBenzo[a]pyrene(BaP)の2005年の年間排出量は中国東北部で高い排出量を示し、ロシア、日本及び韓国の大都市についても排出量が比較的大きい結果となった。季節値を見ると冬季に中国の中央地方～東北地方で増加していることから、冬季暖房の石炭使用量の増加に伴う季節変化が再現出来ていると考えられる。排出源・燃料セクターごとの排出量を見ると、一般家庭における石炭燃焼とコークス生成など石炭の転換過程が、それぞれ約40%と最も大きな寄与を示した。本研究により求められた2003年の中国における9種のPAHsの排出量は8.0 Gg yr⁻¹であったのに対し、中国の研究グループが求めた排出量は7.1 Gg yr⁻¹と概ね一致していたことから、本研究で作成したインベントリが妥当であることを確認した。
- 2) PAHsのモデルシミュレーションの妥当性を検証するために、サブテーマ1の大気濃度観測データとPAH観測地点を含むモデル計算グリッドデータとを比較した。日本・能登における冬高夏低の季節変動がモデルで再現

きており、9種のPAHsの観測値とモデル値は良い一致(相関係数=0.73~0.87)を示した。また、中国・北京でも観測値とモデル値も概ね合っており(相関係数=0.30~0.58)、モデルは中国の発生源地域と受容地である日本の遠隔地域との間の2桁の濃度差を良く再現できることが分かった。

3) 妥当性を確認したPAHsの排出インベントリ(REAS-POP)及び大気化学輸送モデル(RAQM-POP)を用いて、2005年の東アジアにおける大気BaP濃度および沈着量のシミュレーション計算を行った。図2に示すように冬季には中国北東部~中東部の広範囲にわたって、

高濃度のBaPが観測され、日本列島にも季節風によってBaPが輸送される状況が示された。BaPの乾性沈着量及び湿性沈着量についても、2005年の東アジアにおける沈着量分布を求めた。乾性沈着量(約350 ton/年)が湿性沈着の約3倍で、90%以上は陸地に沈着していた。乾性沈着については北京、瀋陽などの中国北部の大都市で高くなり、湿性沈着については華中、四川地域などの内陸部で高くなった。中国以外の地域では、東ロシア、朝鮮半島、西日本の冬季に乾性沈着量が大きくなり、日本海域、東シナ海域、日本列島の冬季に湿性沈着量が大きくなった。このことから、日本海域への有機汚染物質の大気負荷を評価する際に、湿性沈着が重要な役割を果たしていることが示された。日本海域へのBaPの大気沈着量は7.8 ton/年と算出され、対馬海峡付近で大気沈着したPAHsが海流によって日本海域に拡散されることを示唆する結果が得られた。

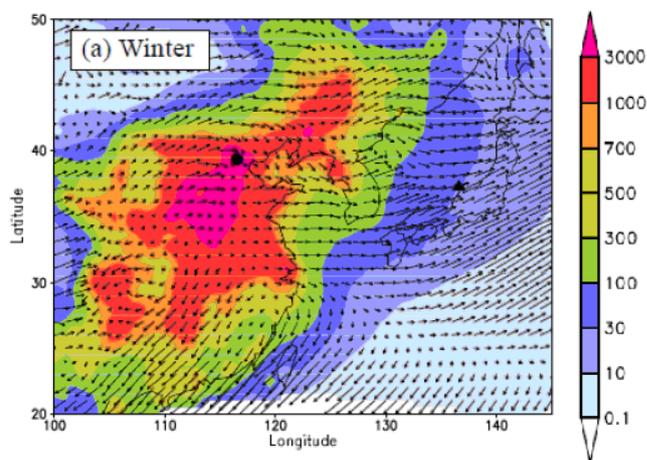


図2 2005年冬季の北東アジア域におけるBaP濃度の季節平均値(pg m^{-3})

4) 各発生源地域、発生源セクターからの能登の大気中BaP濃度に対する寄与を見ると、中国北部~中部で排出されたバイオ燃料燃焼、石炭燃焼、石炭の物質転換由来が冬季~春季に支配的になり、日本国内で排出された移動発生源由来が夏季に支配的になることが示された。東アジアの地域別、海域別に分けたBaPの乾性、湿性沈着量の発生源解析の結果から、中国、東シナ海では発生源近傍の寄与が年間を通して高く(29-97%)、韓国、日本、日本海、北大西洋では、冬季には中国からの長距離輸送の寄与(15-59%)が、夏季には東ロシア、韓国、日本の発生源近傍の寄与(10-87%)が高いことが示された。

(4) 環境中での有機汚染物質の毒性化反応に関する研究

- 1) 多環芳香族炭化水素(PAH)類の水酸化体(OHPAH)やキノン体(PAHQ)に焦点を絞り、質量分析を用いた分析法を構築し、酵母two-hybrid法によるPAH誘導体の内分泌攪乱作用を解析した。OHPAH及びPAHQについて、TMS誘導体を測定対象とする質量分析(GC-MS/MS)による分析法の開発を実施し、30種のOHPAH及び20種のPAHQを高感度・高選択的に分析することが可能となった。大気試料を測定したところ、環境中で初めて発見された化合物を含む16種のOHPAH及び15種のPAHQを同定することに成功した。
- 2) 酵母two-hybrid法を用いて同定したPAH類の内分泌攪乱作用を解析した結果、PAHは内分泌攪乱活性のいずれも示さないが、いくつかのOHPAH及びPAHQはエストロゲン様活性あるいは抗エストロゲン活性を示すこと、しかも一連のPAH同属体及び異性体は、その物理化学的特性の類似性から同一の作用発現機序による可能性が大きいことを見出した。
- 3) 再生ウロコは通常のウロコと比較して、骨芽細胞および破骨細胞の活性が高い。そこで再生ウロコを用いたアッセイ系を開発することで、通常のウロコと比較して感度が100倍以上向上した。
- 4) 再生ウロコのアッセイ系を用いて、エストロゲンの作用を比較すると、再生ウロコの骨芽細胞及び破骨細胞のほうが普通ウロコよりも応答性がよく、 10^{-10}M 以上の低濃度のエストロゲンやPAH誘導体(4-hydroxybenz[a]anthracene:4-OHBaA)を検出できた。さらに、PCB類にエストロゲン様作用があり、さらにPCBをキンギョに投与すると、血液中のカルシウム濃度が変化して、魚の骨代謝をかく乱している可能性が判明した。
- 5) 魚類の胆汁中のPAH代謝物の分析法を開発し、富山湾で採取した魚類の胆汁中のOHPAHを測定した結果、過去に報告のあるOHPAHについては他の海域の魚類よりも胆汁中濃度が低いことが分かった。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

- 1) 日本海域のPAHsの分析と動態解析に関する研究

- a 東アジア諸国のPAH、NPAHの大気汚染レベルと発生源の違いを明らかにできた。
 - b 中国からわが国へのPAH、NPAHの大気長距離輸送が証明できた。
 - c 日本海域の海水中PAH濃度を求める汚染分布を明らかにすることができた。
 - d PAH、NPAH濃度データを提供し、東アジアの大気・海洋中挙動シミュレーションを可能にした。
- 2) 日本海域のPOPsの分析と起源推定・動態解析に関する研究
- a ほとんど知られていなかった日本海域のPOPs汚染状況を把握した。HCHsやDDT類は高濃度汚染エリアが明らかとなった。HCHsについてはオホーツク海経由と推測される新しい汚染源の存在が示唆された。
 - b 揚子江に比較的新しいPOPsの高濃度汚染がみられ、日本海へ流入している可能性が示唆された。
- 3) 日本海域の有機汚染物質の発生・輸送と海洋への負荷に関する研究
- a 東アジアにおける有機汚染物質の排出インベントリ(REAS-POP)及び有機汚染物質を対象を含めた大気化学輸送モデル(RAQM-POP)を開発した。
 - b 他の中国におけるPAHsの排出インベントリ及びサブテーマ1で観測された観測値との一致により、REAS-POP及びRAQM-POPの妥当性を確認した。
 - c 日本海域のPAHsの大気中濃度及び大気沈着量は冬季～春季に高く、その起源は主に中国北部～中部で排出されたバイオ燃料燃焼、石炭燃焼、石炭の物質転換由来によるものであることが分かった。
 - d 日本海域へのBaPの大気沈着量が7.8 ton/年と算出され、日本海の流入口である対馬海峡付近で沈着した多くのPAHsが海流によって日本海域に拡散されることを示唆する結果が得られた。
- 4) 環境中での有機汚染物質の毒性化反応に関する研究
- a PAH誘導体の質量分析法による分析法を開発し、大気粉じん試料中のOHPAH及びPAHQを同定した。
 - b 酵母two-hybrid法によりPAH類のエストロゲン様作用及び抗エストロゲン様作用と構造活性相関を明らかにした。
 - c 魚類のウロコを用いたバイオアッセイシステムを構築した。PAH類はウロコの骨芽細胞と破骨細胞の両方の活性をエストロゲンと同様に上昇させ魚の骨代謝を攪乱しているため、魚の奇形を引き起こしている可能性が高いことがわかった。
 - d PCB-118には、PAH類と同様にして、内分泌かく乱作用があることが判明し、多くのPOPsが内分泌かく乱作用を有する可能性を示唆しており、日本海に生息する魚類に対する影響が危惧される。
 - e 魚類の胆汁中のPAH代謝物の分析法を開発し、富山湾で採取した魚類の胆汁中のOHPAHを測定することに成功した。

(2) 環境政策への貢献

- 1) 日本海域のPAH、NPAHの発生源が同定でき、国毎に異なる効果的な排出抑制施策の立案に有効な情報が提供できた。また、東アジアのPAH、NPAH汚染の将来予測を可能にした。
- 2) 日本海周辺海域のPOPs汚染マップを作成し、国や都市の汚染拡大の防止対策が有効に選択できると考えられる。本研究から得られた成果は、沿岸域・海域総合統合管理(ICARM)等の国際的な政策や環境基準作成に有用な情報である。今後の国際間のモニタリングや適切な対策に貢献するため、国内、国際学会などにおいて成果の広報・普及に努め、ダイオキシン国際学会でも高い関心を集めた。
- 3) 日本海域におけるPAHs、POPsの大気からの汚染負荷量に関する情報を提供できた。長距離越境大気汚染条約(CLRAP)の下に設立された、大気汚染物質の半球規模輸送に関するタスクフォース(TF-HTAP)が2015年に作成予定の評価報告書に、貢献し得ることが見込まれる。
- 4) 環境中での有機汚染物質の毒性化反応に関する研究では、OHPAH及びPAHQの高感度分析法を確立できた。また、PAH誘導体の内分泌攪乱作用や魚の骨代謝への影響を明らかにできた。
- 5) 今後、学会発表や国際学術誌を通じ、以上の成果の広報・普及に努める。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) N. TANG, Y. ARAKI, K. TARAMURA, L. DONG, X. ZHANG, O. LU, R. JI, T. KAMEDA, A. TORIBA and K. HAYAKAWA: Asian Journal of Atmospheric Environment, 3, 1, 52-58 (2009)
 “Distribution and source of atmospheric PAHs and NPAHs in Tieling city, Liaoning province, a typical local city in Northeast China”
- 2) X-Y. YANG, K. IGARASHI, N. TANG, J.-M. LIN, W. WANG, T. KAMEDA, A. TORIBAK and HAYAKAWA: Mutation Res., 695, 29-34 (2010)
 “Indirect- and direct-acting mutagenicity of diesel, coal and wood burning-derived particulates and

- contribution of PAHs and NPAHs”
- 3) J. P. MILLER-SCHLZE, A. TORIBA, N. TANG, K. HAYAKAWA, K. TAMURA, L. DONG, C. D. SIMPSON: *Environ Sci. Technol.*, 44, 216–221 (2010)
“Exposures to particulate air pollution and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons amongst taxi drivers in Shenyang, China”
 - 4) M. SUZUKI, M. TSURUKAWA, S. ABE, C. MATSUMURA, T. NAKANO and M. KUNUGI: *Organohalogen Compounds*, 72, 860–863 (2010)
“The sea water concentration and enantiometric fraction of HCHs in the seas around Japan”
 - 5) M. TSURUKAWA, M. SUZUKI, T. OKUNO, S. TAKEMINE, Y. OKUDA, C. MATSUMURA and T. NAKANO: *Organohalogen Compounds*, 72, 884–887 (2010)
“Calibration and field survey of passive airsamplers for persistent organic pollutants”
 - 6) 功刀正行、阿部幸子、鶴川正寛、松村千里、藤森一男、中野 武：分析化学, 59, 967–984(2010)
「篤志観測船を用いた残留性有機汚染物質による地球規模海洋汚染の観測－太平洋海域観測－」
 - 7) T. KAMEDA, A. AKIYAMA, A. TORIBA, N. TANG and K. HAYAKAWA: *Environ. Sci. Technol.*, 45, 8, 3325–3332 (2011)
“Atmospheric formation of hydroxynitropyrenes from a photochemical reaction of particle-associated 1-nitropyrene”
 - 8) N.TANG, T. TOKUDA, A. IZAKI, K. TAMURA, R. JI, X. ZHANG, L. DONG, T. KAMEDA, A. TORIBA and K., HAYAKAWA: *Environ. Forensics*, 12, 342–348 (2011)
“Recent change in atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) in Shenyang, China”
 - 9) C. H. KIM, L. S. CHANG, J. S. KIM, F. MENG, M. KAJINO, H. UEDA, Y. H. ZHANG, H. Y. SON, Y. J. HE, J. XU, K. SATO, C. K. SONG, S. J. BAN, T. SAKURAI, Z. W. HAN, L. DUAN, S. J. LEE, S. G. SHIM, S. W. YOUNG and T. Y. LEE: *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences*, 47, 4, 399–411 (2011)
“Long-term simulations of the sulfur concentrations over the China, Japan and Korea: A model comparison study”
 - 10) M. TSURUKAWA, M. SUZUKI, T. OKUNO, S. TAKEMINE, C. MATSUMURA and T. NAKANO: *Organohalogen Compounds*, 73, 1077–1080 (2011)
“Investigation of the behavior of persistent organic pollutants in Japan Sea”
 - 11) M. KAJINO and Y. KONDO: *J. Geophys. Res.*, 116, D02303, doi:10.1029/2010JD015030 (2011)
“EMTACS: Development and regional-scale simulation of a size, chemical, mixing type, and soot shape resolved atmospheric particle model”
 - 12) T. ENDO, H. YAGOH, K. SATO, K. MATSUDA, K. HAYASHI, I. NOGUCHI and K. SAWADA: *Atmos. Environ.*, 45, 6, 1259–1267 (2011)
“Regional characteristics of dry deposition of sulfur and nitrogen compounds at EANET sites in Japan from 2003 to 2008”
 - 13) M. KAJINO: *J. Aerosol Sci.*, 42, 4, 224–248 (2011)
“MADMS: Modal Aerosol Dynamics model for multiple Modes and fractal Shapes in the free-molecular and near-continuum regimes”
 - 14) M. KAJINO, H. UEDA, K. SATO and T. SAKURAI: *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 13, 6475–6491 (2011)
“Spatial distribution of the source-receptor relationship of sulfur in Northeast Asia”
 - 15) N. SUZUKI, J.A. DANKS, Y. MARUYAMA, Y. SASAYAMA, A. HATTORI, M. IKEGAME, M. NAKAMURA, M.J., TABATA, T. YAMAMOTO, R. FURUYA, K. SAIJOH, H. MISHIMA, A.K. SRIVASTAV, Y. FURUSAWA, T. KONDO, Y. TABUCHI, I. TAKASAKI, V.S. CHOWDHURY, K. HAYAKAWA and T.J. MARTIN: *Bone*, 48, 1186–1193 (2011)
“Parathyroid hormone 1 (1–34) acts on the scales and involves calcium metabolism in goldfish”
 - 16) 戸次加奈江、滝上英孝、鈴木 剛、唐 寧、鳥羽 陽、亀田貴之、早川和一：環境化学、21, 1, 27–33 (2011)
「中国・北京及び日本・金沢の大気を示すAhR活性化作用へのPAH類及びダイオキシン類の寄与」
 - 17) C. HOSUZUMI, A. TORIBA, T. KAMEDA, N. TANG and K. HAYAKAWA: *J. Chromatography B*, 893–894, 173–176 (2012)
“Analysis of 8-hydroxy-2’-deoxyguanosine in human urine using hydrophilic interaction chromatography with tandem mass spectrometry”

- 18) T.A. THAMAMONGOOD, R. FURUYA, S. FUKUBA, M. NAKAMURA, N. SUZUKI and A. HATTORI: Bone (2012)
 “Expression of osteoblast-specific genes during spontaneous goldfish scale regeneration and role of cell-to-cell contact in controlling the onset of resorption/regeneration process found in intra-scale pocket autotransplantation of modified scales” (in press)
- 19) K. OMORI, S. WADA, Y. MARUYAMA, A. HATTORI, K. KITAMURA, Y. SATO, M. NARA, H. FUNAHASHI, K. YACHIGUCHI, K. HAYAKAWA, M. ENDO, R. KUSAKARI, S. YANO, A.K. SRIVASTAV, T. KUSUI, S. EJIRI, W. CHEN, Y. TABUCHI, Y. FURUSAWA, T. KONDO, Y. SASAYAMA, T. NISHIUCHI, M. NAKANO, T. SAKAMOTO and N. SUZUKI: Zool. Sci. (2012)
 “Prostaglandin E2 increases both osteoblastic and osteoclastic activities in the scales of goldfish and participates in the calcium metabolism in goldfish” (in press)

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) N. Suzuki: Busan Symposium in Pukyong National University (JSPS’ s Asia and Africa Science Platform Program), Busan, Korea, 2009
 “Fish scale is a good model for the evaluation of the bone metabolism in fish: The effects of heavy metals and endocrine disruptors on osteoblasts and osteoclasts in the scales” (アブストラクト提出済み)
- 2) N. Suzuki: 2009 Korea-Japan Joint Research Project Symposium. “Aging, Radiation and Environment” Busan, Korea, 2009
 “Development and application of a fish scale in vitro assay system: Fish scale is a suitable model for analysis of bone metabolism” (アブストラクト提出済み)
- 3) 鈴木元治、鶴川正寛、松村千里、中野武、阿部幸子、功刀正行: 第19回環境化学討論会(2010)
 「日本周辺海域におけるPOPの海水中濃度及び大気中濃度の把握」
- 4) 鈴木元治: ひょうごエコ・サイエンスセミナー(2010)
 「日本海における残留性有機汚染物質(POP)の動き」
- 5) 功刀正行、中野武、松村千里、鶴川正寛、鈴木元治、阿部幸子: 日本分析化学会第59年会(2010)
 「商船を利用した広域海洋汚染観測(8)」
- 6) M. Suzuki, M. Tsurukawa, S. Abe, C. Matsumura, T. Nakano, M. Kunugi: 30th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollution, San Antonio, USA, 2010
 “The sea water concentration and enantiometric fraction of HCHs in the seas around Japan.” (アブストラクト提出済み)
- 7) M. Tsurukawa, M. Suzuki, T. Okuno, S. Takemine, Y. Okada, C. Matsumura, T. Nakano: 30th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollution, San Antonio, USA, 2010
 “Calibration and field survey of passive airsamplers for persistent organic pollutants.” (アブストラクト提出済み)
- 8) C. Matsumura, M. Suzuki, M. Tsurukawa, S. Abe, T. Nakano, M. Kunugi: Techno-Ocean2010, Kobe, Japan, 2010
 “Enantioselective Analysis of POPs in Seawater.” (アブストラクト提出済み)
- 9) 松村千里: 第10回 e-シンポジウム(2010)
 「Dioxin symposium 2010 光学異性体に関する研究発表」
- 10) 鈴木元治: 第10回 e-シンポジウム(2010)
 「Dioxin symposium 2010 アジア諸国におけるPOP汚染の近況に関する研究発表」
- 11) Y. Inomata, K. Sato, M. Kajino, H. Ueda, K. Hayakawa, N. Tang, J. Kurokawa, T. Ohara, H. Akimoto.: International Aerosol Conference 2010, Helsinki. Finland, 2010
 “Emission and transportation of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in East Asia: comparison with observation and simulation”
- 11) K. Kawabe, N. Suzuki, K. Hayakawa: 2010 Korea-Japan Joint Research Project Symposium. “Aging and Environment”, Pusan, Korea, 2010
 “Effect of polycyclic aromatic hydrocarbons on fish bone metabolism” (アブストラクト提出済み)
- 12) J. Nakano, N. Suzuki, K. Hayakawa: 2010 Korea-Japan Joint Research Project Symposium. “Aging and Environment”, Pusan, Korea, 2010
 “Development of the high sensitive bioassay system for analysis of bone metabolism using the regenerating scales” (アブストラクト提出済み)

- 13) 細住智恵美、鳥羽 陽、T. Chetiyakornkul、唐 寧、亀田貴之、早川和一：フォーラム2010：衛生薬学・環境トキシコロジー（2010）
「親水和相互作用クロマトグラフィー／タンデム質量分析法による尿中8-hydroxy-2'-deoxyguanosineの分析」
- 14) 松村千里：第2回サイエンスフェア（2011）
「旅客船や商船を利用した広域な海洋汚染調査（安全科学科）－日本海における残留性有機汚染物質（POPs）の動き－」
- 15) T. Nakano, C. Matsumura, M. Tsurukawa, M. Suzuki, S. Takemine, T. Okuno, S. Abe, M. Kunugi: UNU International Symposium on Existing and Emerging Chemicals in the Environment, Shanghai, China, 2011
“Congener-specific and enantioselective analysis of POPs”（アブストラクト提出済み）
- 16) M. Tsurukawa, M. Suzuki, T. Okuno, S. Takemine, C. Matsumura, T. Nakano: 31th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollution, Brussels, Kingdom of Belgium 2011
“Investigation of the behavior of persistent organic pollutants in Japan sea”（アブストラクト提出済み）
- 17) K. Sato, T. Endo, H. Yagoh, K. Hayashi, K. Matsuda: Acid Rain 2011, Beijing, China, 2011
“Seasonal and annual variations and regional characteristics of dry deposition amounts in Japan EANET sites”（アブストラクト提出済み）
- 18) Y. Inomata, M. Kajino, K. Sato, H. Ueda, N. Tang, K. Hayakawa, T. Ohara, J. Kurokawa, T. Ohizumi, H. Akimoto: Acid Rain 2011, Beijing, China, 2011
“Emission transport and deposition of simulated polycyclic aromatic hydrocarbons in East Asia”（アブストラクト提出済み）
- 19) M. Kajino, M. Deushi, Y. Inomata, K. Sato, H. Ueda, Z. Han, J. An, J. Kurokawa, T. Ohara: Acid Rain 2011, Beijing, China, 2011
“Modeling air, rain and snow precipitation quality over Northeast Asia using MRI-CCM2-WRF-RAQM2 model”（アブストラクト提出済み）
- 20) K. Sato, T. Ohizumi, T. Endo, H. Yagoh, K. Matsuda: 2011 AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, 2011,
“Seasonal and annual variations and regional characteristics of wet and dry deposition amounts in East Asian region”（アブストラクト提出済み）
- 21) Y. Inomata, M. Kajino, K. Sato, T. Ohara, J. Kurokawa, H. Ueda, N. Tang, K. Hayakawa, T. Ohizumi, H. Akimoto: 2011 AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, 2011
“Transport and deposition of PAHs in East Asia using Regional Emission Inventory in ASia and Regional Air Quality Model for POP version”（アブストラクト提出済み）
- 22) 川部季美、中野 淳、鈴木信雄、北村敬一郎、亀田貴之、鳥羽 陽、早川和一：第131回日本薬学会年大会（2011）
「多環芳香族炭化水素類がキングヨの再生ウロコに及ぼす影響の *in vivo* 解析」
- 23) K. Bekki, A. Toriba, H. Takigami, G. Suzuki, T. Ning, T. Kameda, K. Hayakawa: 23rd International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds (ISPAC 23), (2011). Munster, Germany, 2011
“Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Hydroxides in the Airborne Particles using Gas Chromatography/Tandem Mass Spectrometry”（アブストラクト提出済み）

7. 研究者略歴

課題代表者：早川 和一

1950年生まれ、東京大学大学院薬学系研究科修士課程修了、薬学博士、現在、金沢大学医薬保健研究域薬学系長（教授）

(1): 1) 早川 和一（同上）

2) 川西 琢也

1960年生まれ、東京大学工学系研究科博士課程修了、工学博士、現在、金沢大学理工研究域自然システム学系准教授

3) 洪 天祥

1967年生まれ、北海道大学工学研究科修士課程修了、博士（工学）、現在、金沢大学先端科学・イノベーション推進機構博士研究員

(2): 1) 松村 千里

1964年生まれ、鳥取大学大学院工学研究科修士課程修了、修士（工学）、現在、財団法人ひょうご環

境創造協会兵庫県環境研究センター主幹

2) 鶴川 正寛

1969年生まれ、大阪大学大学院工学研究科修士課程修了、修士(工学)、現在、財団法人ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター主任研究員

3) 羽賀雄紀

1981年生まれ、神戸大学大学院医学系研究科博士課程修了、博士(医学)、現在、財団法人ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター研究員

4) 中野 武

1949年生まれ、大阪大学大学院工学研究科修士課程修了、工学博士、現在、財団法人ひょうご環境創造協会参事、大阪大学大学院特任教授

(3):1) 佐藤 啓市

1971年生まれ、大阪府立大学大学院工学研究科博士後期課程修了、博士(工学)、中央大学理工学部助教、現在、財団法人日本環境衛生センターアジア大気汚染研究センター主任研究員

2) 大泉 毅

1957年生まれ、信州大学大学院工学研究科修士課程修了、博士(理学)、新潟県保健環境科学研究所大気科学科専門研究員、現在、財団法人日本環境衛生センターアジア大気汚染研究センター大気圏研究部長

(4):1) 鳥羽 陽

1973年生まれ、北里大学大学院薬学研究科修士課程修了、博士(薬学)、金沢大学薬学部助手、現在、金沢大学医薬保健研究域薬学系准教授

2) 鈴木 信雄

1964年生まれ、富山大学大学院修士課程修了、博士(理学)、金沢大学理学部附属臨海実験所助手、現在、金沢大学環日本海域環境研究センター臨海実験施設准教授

B-0905 日本海域における有機汚染物質の潜在的脅威の把握に関する研究**(1) 日本海域のPAHsの分析と動態解析に関する研究**

金沢大学

医薬保健研究域薬学系 衛生化学研究室

早川 和一・洪 天祥

理工研究域自然システム学系 物質循環制御研究室

川西 琢也

〈研究協力者〉

金沢大学 医薬保健研究域薬学系

亀田 貴之

東京理科大学 環境安全センター

功刀 正行

兵庫医科大学 公衆衛生学教室

唐 寧

中国復旦大学 公共衛生学院

周 志俊・呉 慶

平成21～23年度累計予算額：67,192千円（うち、平成23年度予算額：24,498千円）

予算額は、間接経費を含む。

【要旨】 日本海を囲む日本、中国、韓国、ロシアは、急速な産業経済発展を続ける世界で最も変貌している地域である。この4カ国の合計13都市で、2010年度の各季節に大気浮遊粉塵を継続捕集し、PAH、NPAHを分析した。これまでの調査結果と同様に、中国の都市大気中PAH、NPAH濃度が著しく高く、しかも季節変動（冬高夏低）も顕著であった。組成分析の結果、中国東北・華北地方の都市における主要発生源は石炭燃焼、特に冬季の石炭暖房施設の寄与が大きかったが、わが国の都市における主要発生源は自動車であった。次に、能登半島の先端で2006～2007年度に連続捕集した保存大気浮遊粉塵中のPAH、NPAHを分析した。既に明らかにしたPAHのみならずNPAH濃度も10月中旬に上昇し、4月中旬から減少して元のレベルに戻る季節変化を繰り返した。このNPAH濃度の増加期間も中国の石炭暖房期間と一致した。後方流跡線解析と組成分析の結果も合わせると、この大気中PAH、NPAH濃度の上昇は、冬季に中国東北地方で発生したPAH、NPAHが能登半島まで長距離輸送されたためであることが明らかになった。一方、日本海の中央域、日本沿岸域、並びにロシア沿岸域の表層～深層海水を採取した。さらに中国揚子江（長江）及びロシアアムール川下流域の河川水も採取し、PAHを分析した。日本海の海水中総PAH濃度はロシア沿岸域より中央域～日本沿岸域の方が高い傾向があった。一方、長江下流域の総PAH濃度は顕著に高かった。さらに過去の文献値も併せて日本海のPAHに関する物質収支を推算した。大気・海洋中PAH、NPAH濃度のデータは、サブテーマ3の解析に提供した。

【キーワード】 多環芳香族炭化水素、ニトロ多環芳香族炭化水素、東アジア、大気、海洋

1. はじめに

環日本海諸国（日本、中国、韓国、ロシア）は、急速な産業経済発展を続ける世界で最も変貌している地域である。主要エネルギーの種類は国により大きく異なり、中国は7割が石炭だが、日

本や韓国は1/2が石油、ロシアは1/2が天然ガス（沿海州地方は石炭）である¹⁾。化石燃料の燃焼により、種々の化学物質が発生しているが、内容はそれぞれの国のエネルギー事情や交通、産業の状況、科学技術レベルなどにより大きく異なっている。研究代表者らは10年余り前から4カ国の研究者と国際モニタリングネットワークを構築し、有害汚染物質の一つとして多環芳香族炭化水素類（polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs）²⁾ について変化を追跡してきた³⁾。

2. 研究開発目的

(1) 全体の研究目的

日本海域のPAHs及び難分解性有機汚染物質類（以下POPsと略す）を対象として、濃度測定と起源・動態解析を行い、発生・輸送と海洋への負荷、環境中での毒性化反応を追及する。その結果に基づいて、有機汚染マップを作成し、潜在的な脅威がどこにあるのかを明らかにする。

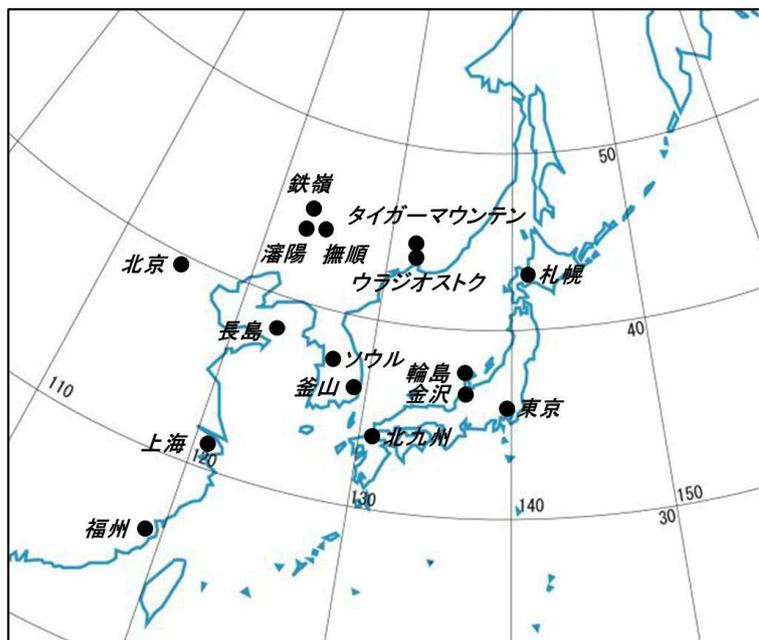
(2) サブテーマ1の研究目的

日本海域のPAHs濃度の測定と過去の結果の整理を行い、輸送過程を明らかにする。

3. 研究開発方法

(1) 大気試料の捕集地点と前処理

金沢、札幌、東京、北九州、北京、瀋陽、鉄嶺、撫順、上海、福州、釜山、ソウル、ウラジオストク⁴⁾。また、バックグラウンド地点は、輪島（日本）、黄海上の長島（中国）、ウラジオストク北西100 kmに位置するタイガーマウンテン（ロシア）とした。以上の地点を図(1)-1に示した。大気試料の捕集は、ハイボリュームエアサンプラー（石英繊維フィルター）で、原則毎季節2週間連続して行った。都市ではフィルターを毎日交換し、バックグラウンド地点では1週間毎に交換した。粉塵捕集フィルターは、細切後、ベンゼン-エタノールでPAH、NPAHを抽出し、アルカリ、酸、水で洗浄、濃縮後、少量のアセトニトリルに溶解してHPLC分析用試料とした⁵⁾。

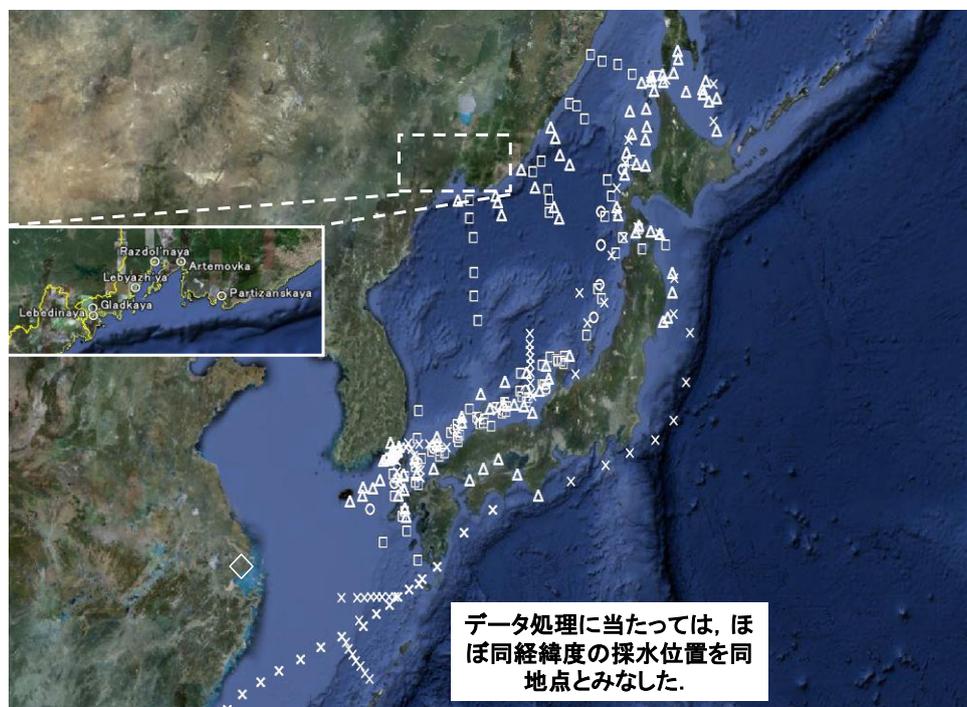


図(1)-1 大気試料の捕集都市（地点）

(2) 海水及び河川水試料の捕集地点と前処理

2008年8月～2012年2月に、飛鳥II（郵船クルーズ株式会社）、長崎丸（長崎大学）、加能丸（石川県）、おしよろ丸（北海道大学）、淡青丸（東京大学）、韓国調査船及びロシア科学アカデミー極東支部所属調査船を用いて、日本海中央域、日本沿岸域、韓国沿岸域、ロシア沿岸域、オホ

ーツク海並びに太平洋沿岸域で、表層～深層海水を採取した。以上の地点を図(1)-2に示した。また、2010年5月～2012年2月に、ロシアアムール川河口及び中国長江下流の表層河川水を採取した。これらはいずれも現地で水試料を処理したカートリッジ若しくはディスクを金沢大学に持ち帰り、HPLC分析に供した。



図(1)-2 海水のサンプリング（位置）

日本沿岸海域

協力機関：東京大学、北海道大学、長崎大学、能都北辰高校、ロシア科学アカデミー極東支部、釜慶大学、郵船クルーズ株式会社

2008年	8月	長崎丸 ○	2010年	9-10月	飛鳥II △
2009年	5月	長崎丸 □		9月	韓国調査船 △
	5月	加能丸 □	9-10月	飛鳥II △	
	9月	長崎丸 □	6-7月	おしよろ丸 ×	
	9-10月	飛鳥II □	9月	韓国調査船 ×	
2010年	11月	長崎丸 □	2011年	10月	飛鳥II ×
	5月	長崎丸 △	10-11月	淡青丸 ×	
	7-8月	飛鳥II △	2012年	1-2月	飛鳥II ×

ロシア沿岸海域

協力機関：ロシア科学アカデミー極東支部(FEBRAS)

2009年	7月	FEBRAS調査船 ◇
2010年	7-8月	FEBRAS調査船 ◇

河川

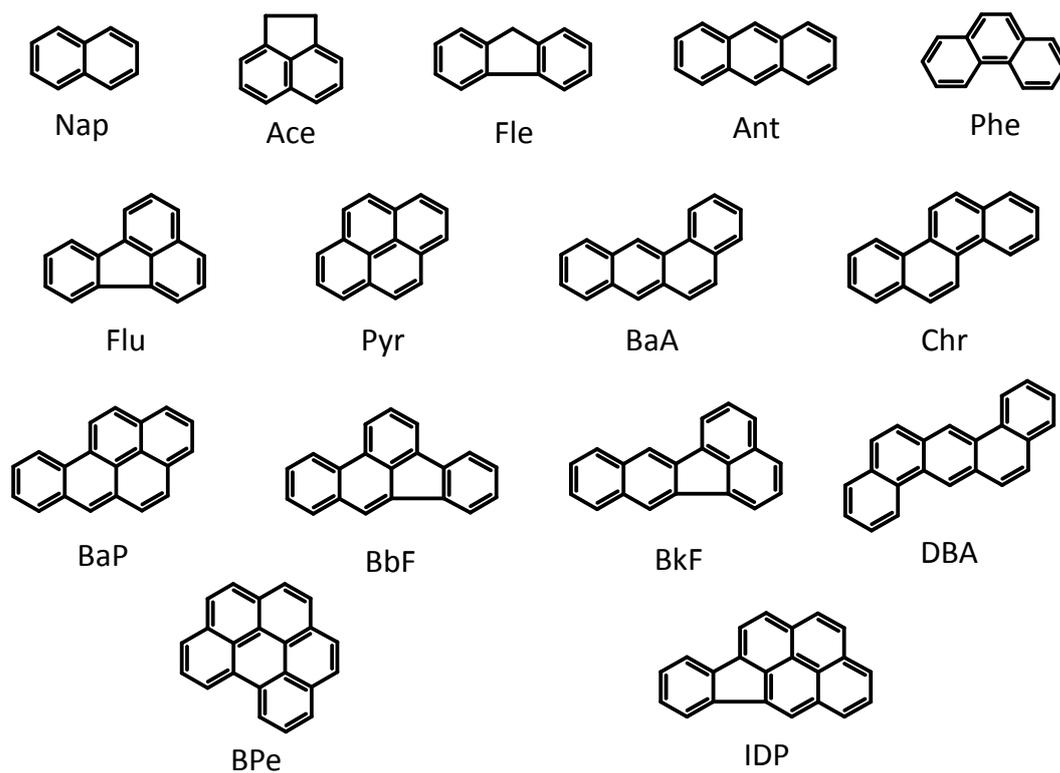
2010年	5-7月	ロシア河川
2010年	8月	長江（中国）
2011年	2月	長江（中国）
2012年	2月	長江（中国）

(3) 試料中のPAH、NPAH分析方法

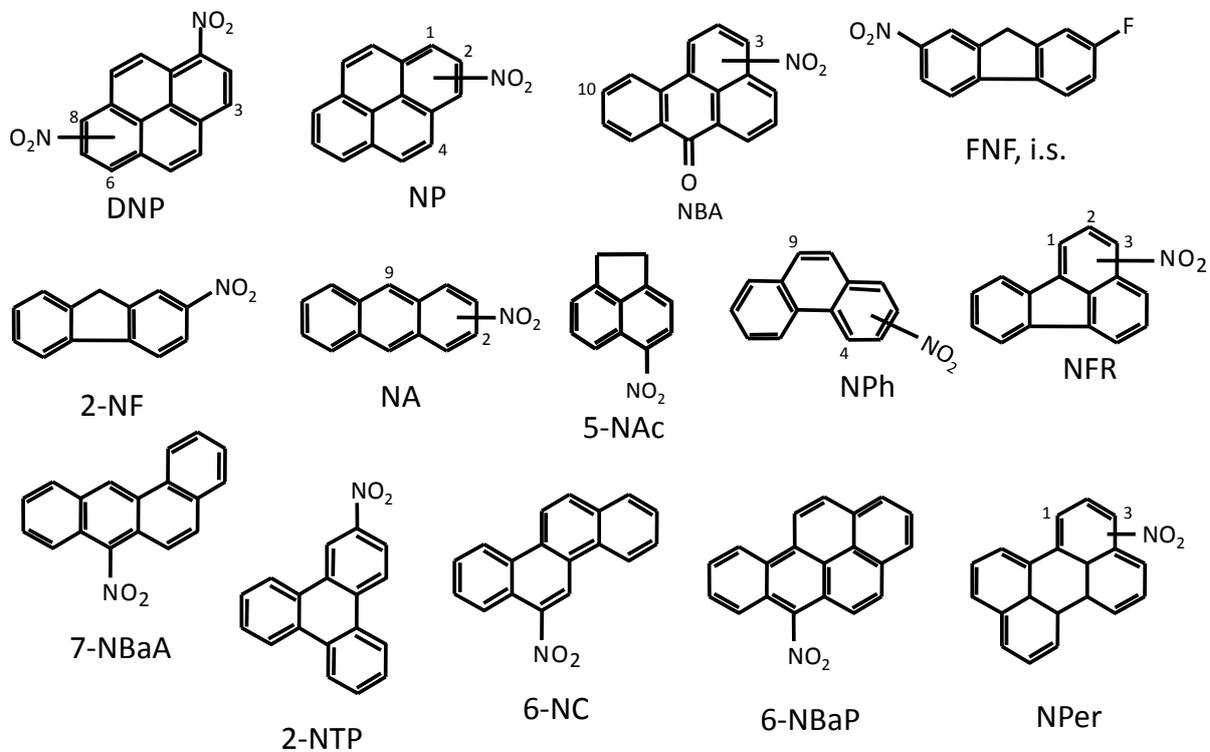
PAHは高速液体クロマトグラフィー-蛍光検出法（HPLC-FLD）、NPAHは代表者らが開発したHPLC-化学発光検出法（HPLC-CLD）により分析した⁵⁾。また、水試料の一部のPAH分析は代表者らがオンライン濃縮HPLC-FLD法を併用した²⁷⁾。なお、分析対象としたPAH、NPAHを表(1)-1及び図(1)-3,4（PAH、NPAHの構造式）に示した。

表(1)-1 分析対象PAH、NPAH

PAHs	環数	化合物名	NPAHs	環数	化合物名
Nap	2	Naphtharene	2-NF	3	2-Nitrofluorene
Ace	3	Acenaphthylene	4-Nph	3	4-Nitrophenanthrene
Fle	3	Fluorene	9-Nph	3	9-Nitrophenanthrene
Ant	3	Anthracene	5-NAc	3	5-Nitroacenaphthene
Phe	3	Phenanthrene	2-NA	3	2-Nitroanthracene
Flu	4	Fluoranthene	9-NA	3	9-Nitroanthracene
Pyr	4	Pyrene	1-NP	4	1-Nitropyrene
BaA	4	Benz[<i>a</i>]abthracene	2-NP	4	2-Nitropyrene
Chr	4	Chrysene	4-NP	4	4-Nitropyrene
B[a]P	5	Benzo[<i>a</i>]pyrene	3-NFR	4	3-Nitrofluoranthene
B[b]F	5	Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	2-NTP	4	2-Nitrotriphenylene
B[k]F	5	Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	7-NBaA	4	7-Nitrobenz[<i>a</i>]anthracene
DBA	5	Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	6-NC	4	6-Nitrochrysene
BPe	6	Benzo[<i>ghi</i>]perylene	3-NBA	4	3-Nitrobenzanthrone
IDP	6	Indeo[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	10-NBA	4	10-Nitrobenzanthrone
			1,3-DNP	4	1,3-Dinitropyrene
			1,6-DNP	4	1,6-Dinitropyrene
			1,8-DNP	4	1,8-Dinitropyrene
			6-NBaP	5	6-Nitrobenzo[<i>a</i>]pyrene
			1-NPer	5	1-Nitroperylene
			3-NPer	5	3-Nitroperylene



図(1)-3 分析対象PAHの構造式



図(1)-4 分析対象NPAHの構造式

4. 結果及び考察

(1) 環日本海域主要都市の大気中 PAH、NPAH 濃度

研究代表者らは国際モニタリングネットワークを構築し、1997年よりこの地域の大気環境の変化を追跡している。調査都市及び時期による対象 PAH、NPAH の種類が異なったが、2010年までに実施した4カ国（13都市）の大気中共通した PAH と NPAH の濃度（季節ごとの平均値）範囲、即ち、 Σ PAH（Pyr + BaA + Chr + BbF + BkF + BaP）と Σ NPAH（DNPs（1,3-DNP + 1,6-DNP + 1,8-DNP）+ 1-NP + 6-NC + 6-NBaP）、を表(1)-2 に示した。4カ国の大気中 PAH、NPAH の汚染順位は共に中国 > ロシア > 韓国、日本の順であった。特に、中国の華北・東北地方に位置する瀋陽、撫順、鉄嶺及び北京の大気中濃度が最も高く、日本の都市との間には30～300倍もの違いがあった。しかし、同じ中国でも華中（上海）と華南（福州）地方の大気中 PAH、NPAH 濃度は日本の都市より高いものの、大差がなかった。また、調査を冬季のみに実施したソウルを除いて、いずれの都市の大気中 PAH と NPAH 濃度も夏季に最低値、冬季に最高値の季節変動を示した。その原因として、研究代表者らが既に報告したように⁶⁾、冬季では、大気が比較的に安定のため、PAH と NPAH を含めて大気汚染物質が拡散しにくいことや石炭、石油などの化石燃料を使用する暖房設備が PAH と NPAH を多量に発生すること、夏季では蒸気圧の高い PAH、NPAH が気相により多く分配することや光化学反応によって PAH、NPAH の分解がより進むことなどが考察されている。

表(1)-2 環日本海域主要都市の大気中PAH、NPAH濃度

		PAH (pmol/m ³)		NPAH (fmol/m ³)	
		夏季	冬季	夏季	冬季
日本	金沢	1.5	— 12	34	— 530
	東京	0.7	— 22	12	— 88
	札幌	1.1	— 16	17	— 190
	北九州	1.0	— 13	9.0	— 120
中国	北京	14	— 560	180	— 3500
	瀋陽	26	— 700	190	— 1300
	撫順	587	— 1400	1000	— 12000
	鉄嶺	74	— 710	140	— 5100
	上海	4.2	— 39	84	— 380
	福州	2.3	— 8.2	47	— 340
韓国	ソウル*		10		900
	釜山	2.8	— 13	21	— 110
ロシア	ウラジオストク	3.9	— 200	45	— 640

[PAH]: [Pyr]+[BaA]+[Chr]+[BbF]+[BkF]+[BaP]

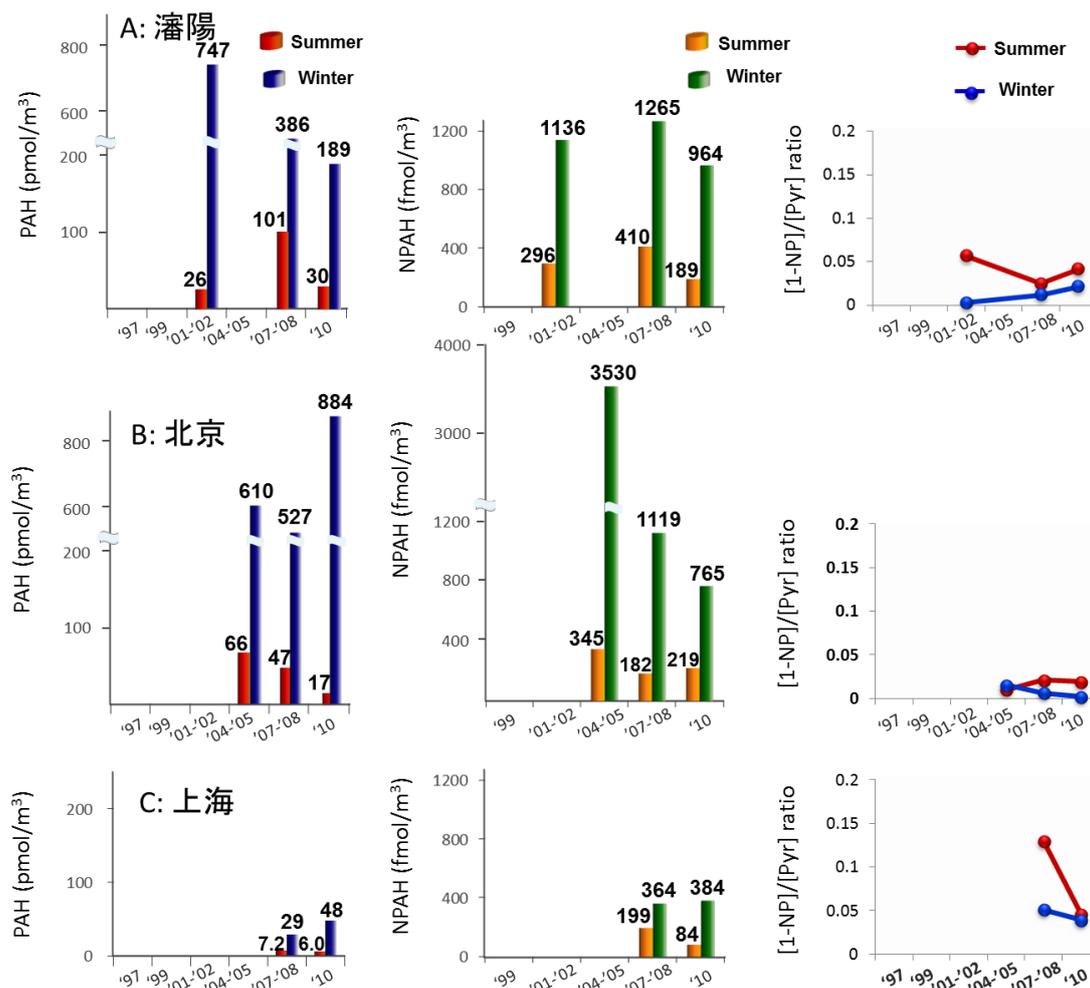
[NPAH]: [DNPs]+[1-NP]+[6-NC]+[6-NBaP]

*: 冬季のデータのみ。

(2) 環日本海域主要都市の大気中 PAH、NPAH 濃度推移と主要発生源の変化

近年、環日本海域に位置する国々では、世界に例を見ない凄まじい経済発展を遂げている。それとともに化石燃料の大量消費で発生する燃焼排ガス及び粉じんによる大気汚染が大きな社会問題となっているが、各国政府は積極的に環境保全施策を打ち出している。特に中国では北京オリンピックや上海万博を契機に、大気汚染の改善策として工場の郊外移転、設備更新、古い煙突の撤去、自動車交通量制限などを講じた。わが国でも首都圏でディーゼル車の規制が始まって、粒子状物質濃度が低下している。さらに自動車の性能向上も、排ガス規制の強化と相俟って、大気汚染を軽減していることが指摘されている。既に、PAH に対する NPAH の濃度比 ($[NPAH]/[PAH]$) は、ディーゼルエンジン (2700°C) > 石炭ストーブ (1100°C) > 薪ストーブ (500~600°C) 煙の順に小さく、従来使用されてきた PAH 同士の組成比より遥かに識別能が高い発生源の識別マーカーであることを報告した^{6, 7)}。そこでこの $[NPAH]/[PAH]$ 比を用いて、環日本海域主要都市、とりわけ中国とわが国の主要都市の大気汚染の推移及び主要因の解析を行った。

- 1) 瀋陽・中国 (図(1)-5-A) : 瀋陽 (中国遼寧省の省都) は東北地方の代表的都市であり、冬が極寒であるため石炭燃焼による集団暖房が行われてきた。研究代表者らは 2001 年度から大気中の PAH、NPAH 濃度の継続測定を行ってきた。当時の PAH 濃度は高く、とりわけ冬季に暖房用石炭ボイラーから無処理の煙が大量に排出されていることが大きな要因と考えられた。ところが、2010 年度の PAH 濃度は約 2/9 に激減していた。その理由として、2003 年からはじまった東北振興政策により、工場の郊外移転、燃焼効率の悪い石炭ボイラーの撤去などが行われ、さらに石炭消費を抑える地中熱利用ヒートポンプの利用普及が 2006 年から始まるなど特に冬期での石炭燃焼の寄与が下がり、さらに 2009 年度汚染物排出削減実施案では二酸化硫黄について排出量の 1 万トン削減という明確な数字目標を掲げて、石炭発電所や大型石炭ボイラーについて脱硫機能の強化や老朽化した装置の淘汰、小型セメント企業のような高汚染企業の閉鎖及び移転を進めた等が考えられた。一方、NPAH 濃度は PAH 濃度に比較すれば低いものの、殆ど横ばいで推移した。この間の $[1-NP]/[Pyr]$ 値は 0.0029 (2001 年) から 0.02 (2010 年) に約 7 倍増加した。最近の中国は自動車の増加が目覚しく、瀋陽市でも自動車登録台数は急増しており、これが NPAH 濃度の横ばい状態の主要因と考えられた。
- 2) 北京・中国 (図(1)-5-B) : 北京は河北省の中央部に位置する中国の首都であり、政治、文化の中心及び国際交流の中心である。夏季到北京の大気中 PAH、NPAH 濃度は、2004 年~2005 年にそれぞれ 66 pmol/m³ と 345 fmol/m³ であり、2010 年にそれぞれ 17 pmol/m³ と 219 fmol/m³ であり、いずれも減少した。一方、冬季到北京の大気中 NPAH 濃度は、夏季と同様に減少傾向が見られたが、大気中 PAH 濃度は、2004 年~2005 年から 2007 年~2008 年にかけて減少したものの、2010 年にその値が 884 pmol/m³ と逆に増加した。北京では 2008 年にオリンピックを開催しており、そのために市周辺の石炭燃焼施設の改善、新型バスの導入等の公共機関の改善、市内の緑化、工場の郊外移転等を大気汚染対策に挙げていた。また、2004 年に北京における自動車の排ガス規制は、欧州の排ガス規制 EURO2 に相当するものであったが、2005 年にはガソリン自動車、ディーゼル自動車に関する地方基準を制定、EURO3 に相当する新排ガス規制を導入している^{8, 9)}。これらは、北京の大気中 PAH、NPAH 濃度が 2010 年夏までに下がりつつあった要因と考えられた。2010 年の冬に観測された高濃度 PAH については、オリンピック開催後に、緩和された北京及びその周辺都市で使用される石炭暖房施設の復活が原因だと考え



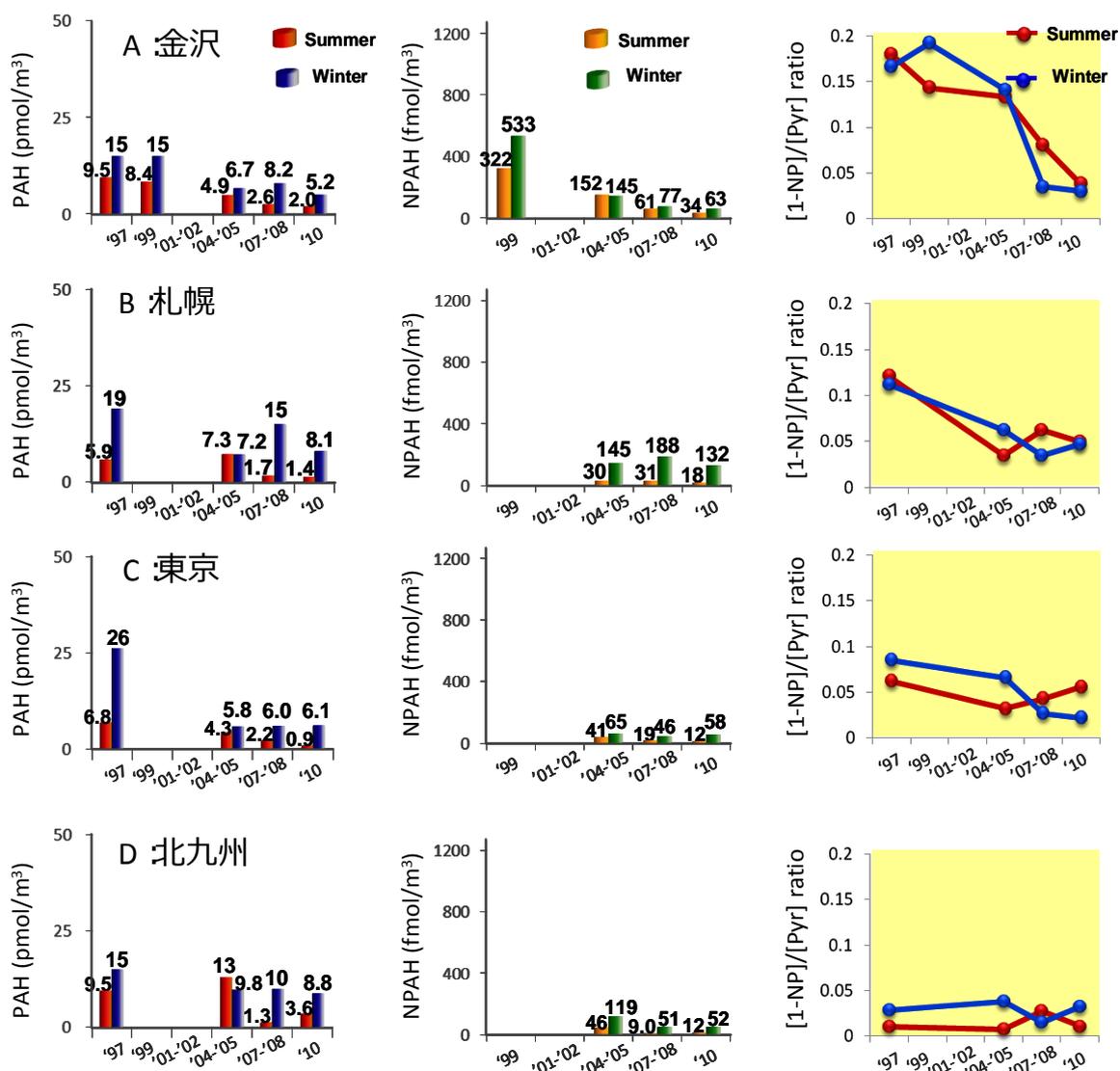
図(1)-5 中国都市の大気中PAH、NPAH濃度と主要発生源の推移

られる。2010年冬の大気中[1-NP]/[Pyr]比がより石炭燃焼に近い0.001であったこともそれを説明できる。

- 3) 上海・中国 (図(1)-5-C) : 上海は世界3番目に長い川である長江の河口に位置し、中国内陸部で最も大きな都市である。研究代表者らは2007年～2008年及び2010年に上海の大気中PAH、NPAHの汚染調査を実施した。図(1)-5-Cに示されたように、夏季ではPAHsもNPAHsも減少し、冬季では共に増加した。また、大気中[1-NP]/[Pyr]比も夏季と冬季ともに小さくなった。上海では2010年の5月1日から10月31日まで万国博覧会が開催され、これに間に合うように展示施設や地下鉄網等公共交通機関の整備も行われた。それゆえに、2010年の冬季に大気中PAH、NPAH濃度がともに増加したと考えられる。一方、2010年4月15日から11月15日まで上海ナンバー以外の自動車に対して通行許可証による交通規制が行われ¹⁰⁾、さらに、新たな交通網の整備が進んだ結果大気中PAHs、NPAHs濃度が夏季に減少したと推測される。
- 4) 金沢・日本 (図(1)-6-A) : 金沢の大気中PAH濃度は1997年～2010年までの13年間に夏は78% (9.5 pmol/m³から2.0 pmol/m³)、冬は64% (15 pmol/m³から5.2 pmol/m³)減少した。NPAH

濃度は同期間中に比較して夏は 89% (322 f mol/m^3 から 34 f mol/m^3)、冬は 88% (533 f mol/m^3 から 63 f mol/m^3) 減少した。両季節とも減少率は NPAH の方が PAH よりも大きかった。金沢の大気中 PAH、NPAH ともに 13 年間に大幅に減少し、大気汚染は改善傾向にあると考えられた。主要発生源の変遷について、1997 年は [1-NP]/[Pyr] 比がかなり大きかったが、年を経るごとに減少していた。その要因について、わが国における自動車の規制にあったと考えられるが、後にまとめて議論する。

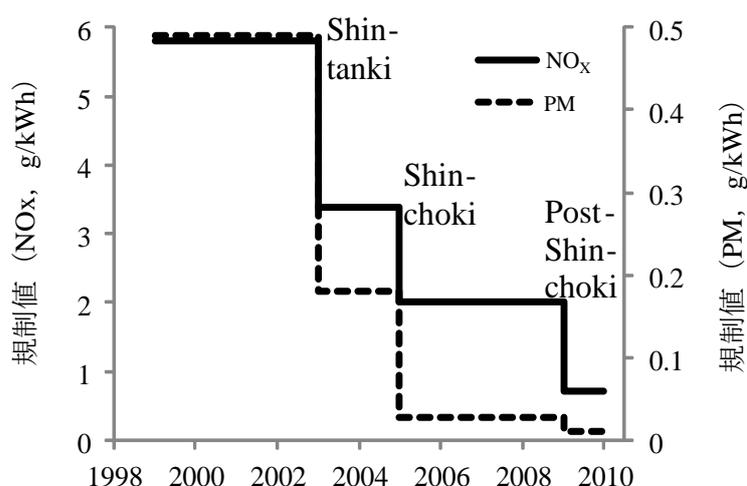
5) 札幌・日本 (図(1)-6-B) : 札幌の大気中 PAH 濃度は 1997 年～2010 年までの 13 年間に夏季は 76% (5.9 pmol/m^3 から 1.4 pmol/m^3)、冬季は 57% (19 pmol/m^3 から 8.1 pmol/m^3) 減少した。しかし、1997 年に測定された NPAH の種類はその後に測定した NPAH とは同じでない。比較できるその後についてみると、2004 年に比較して 2010 年の夏は 40% (30 f mol/m^3 から 18 f mol/m^3)、冬は 9% (145 f mol/m^3 から 132 f mol/m^3) 減少した。金沢と同様に大気汚染は改善傾向にあった。



図(1)-6 日本都市の大気中PAH、NPAH濃度と主要発生源の推移

- 6) 東京・日本 (図(1)-6-C) : 東京の大気中 PAH 濃度は 1997 年～2010 年までの 13 年間に夏は 86% (6.8 pmol/m³ から 0.9 pmol/m³)、冬は 76% (26 pmol/m³ から 6.1 pmol/m³) 減少した。東京でも、1997 年に測定された NPAH の種類はその後に測定した NPAH とは同じでない。比較できるその後についてみると、2004 年に比較して 2010 年の夏は 71% (41 fmol/m³ から 12 fmol/m³)、冬は 11% (65 fmol/m³ から 58 fmol/m³) 減少した。金沢、札幌と同様に大気汚染は改善傾向にあった。
- 7) 北九州・日本 (図(1)-6-D) : 北九州の PAH 濃度は 1997 年～2010 年までの 13 年間に夏は 62% (9.5 pmol/m³ から 3.6 pmol/m³)、冬は 41% (15 pmol/m³ から 8.8 pmol/m³) 減少した。大気中 NPAH 濃度は、2004 年に対して、夏は 74% (46 fmol/m³ から 12 fmol/m³)、冬は 56% (119 fmol/m³ から 52 fmol/m³) 減少した。上述の 3 都市と同様に大気汚染は改善傾向にあった。
- 8) 変化の要因の考察：研究代表者らは、1997 年～2010 年までの計 13 年間に上述のわが国の 4 都市の大気中 PAH、NPAH 汚染を計測してきた。PAH、NPAH 組成比を利用して主要発生源を推測したところ、金沢、札幌及び東京では自動車、特にディーゼル車であるのに対して、北九州では、製鉄工場などの石炭燃焼施設であることを明らかにした^{5, 11-18)}。金沢、札幌及び東京の大気中 PAH、NPAH 濃度の大幅減少の要因としてはまず自動車規制が考えられる。ディーゼル重量車に対する排ガス規制は 2003 年に新短期規制、2005 年に新長期規制、2009 年にポスト新長期規制が適用され、段階的に強化されてきた (図(1)-7)¹⁹⁻²²⁾。次に、エンジンの改良²³⁾ や燃料の改質も考えられる²⁴⁾。また、研究代表者らはすでに [1-NP]/[Pyr] 比が石炭燃焼施設で小さく、自動車で大きいことを報告した⁵⁾。しかし、金沢、札幌及び東京のいずれの大気中 [1-NP]/[Pyr] 比も 1997 年から 2010 年までに大幅に減少した (図(1)-6)。その理由として、1-NP が主にエンジン内で Pyr と NO_x との化学反応により生成されるが、厳しい自動車排ガス規制により NO_x 濃度が減少しつつある中、その相乗効果により 1-NP の減少率が概ね Pyr より大きくなったためと考えられた¹⁸⁾。

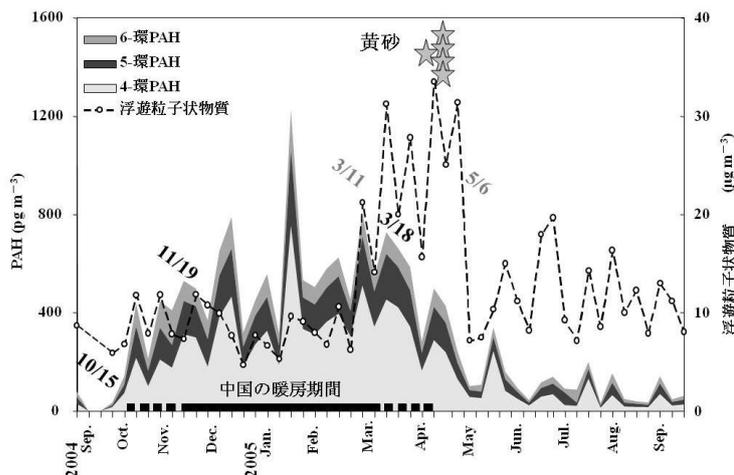
一方、北九州の大気中 [1-NP]/[Pyr] 比は大きな変化がなく、PAH、NPAH の主要発生源は依然としてコークス生成に伴う石炭燃焼と推定される。すなわち、他の都市のように排ガス規制、エンジンの改良、燃料の改質の効果が比較的小さかったと考えられる。近年、北九州市が含まれる福岡県では石炭の最終エネルギー消費量がゆるやかに減少しており、1997 年と 2009 年を比較すると、その消費量は 40% になっていた²⁵⁾。したがって、北九州の大気中 PAH、NPAH 濃度の減少は石炭消費量の減少にもよると考えられた。



図(1)-7 日本におけるディーゼル車に関する規制

(3) PAH、NPAHの長距離輸送

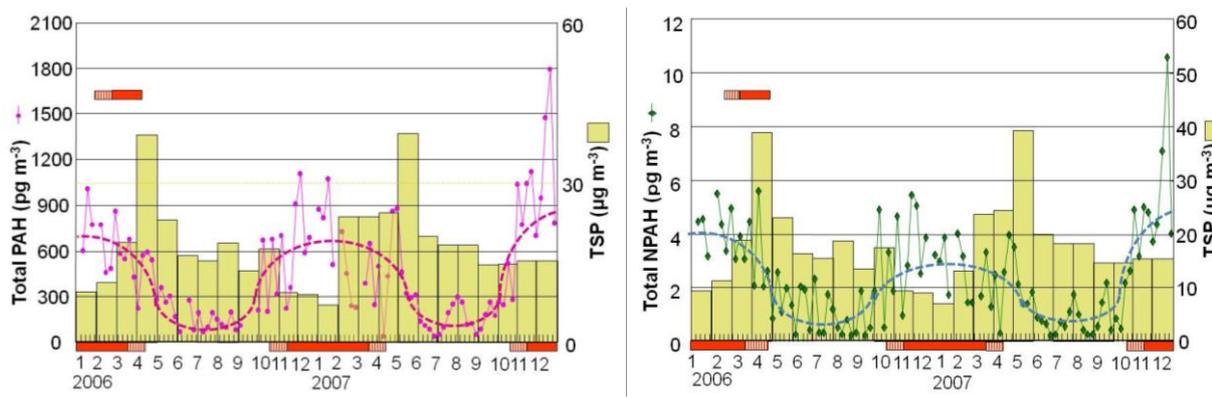
研究代表者らは、既に2004年9月～2005年9月に能登半島先端（金沢大学輪島観測ステーション）で連続捕集した大気粉塵のPAHを分析し、3～6環PAHの大気中濃度が①10月中旬～4月中旬に上昇すること、②上昇期間が中国の石炭暖房期（10月中旬～4月中旬）と一致すること、③高濃度期間中の空気塊は中国東北地方由来であること、④高濃度期間中の能登半島のPAH組成は金沢とは異なり1,000 km以上も離れる瀋陽市の組成に類似することから、能登半島で上昇したPAHの殆どは中国東北地方から飛来してきたことを明らかにした²⁶⁾。



図(1)-8 能登半島の大気中PAH及び浮遊粒子状物質濃度の経年変化

その後、2006～2007年度の2年間にわたって捕集した大気浮遊粉塵についてPAHとNPAH(1-、2-NP、2-NFR)の両方を分析した。その結果、大気中NPAH濃度もPAHと同様に、①10月中旬～4月中旬に上昇すること、②高濃度期間が中国の石炭暖房期（10月中旬～4月中旬）と一致すること（図(1)-9）、③高濃度期間の空気塊は中国東北地方由来であることがわかった。これより、PAHと同様にNPAHも、殆ど中国東北地方から飛来してきたことが初めて明らかになった。

(4) オンライン濃縮HPLC-FLD法の開発



(A) PAHと粒子状物質(TSP)

(B) NPAHと粒子状物質(TSP)

図(1)-9 能登半島におけるPAH、NPAH、TSP濃度

ごく微量しか存在しない海水中PAHについて、種々の検討を行った結果、わずか100 mLの水試料を用いても、PAHを定量できるオンライン濃縮HPLC-FLD法を開発した²⁷⁾。システム条件は以下に示す。

・システム構成（図(1)-10）

ポンプ	L-2130（日立製作所、東京、日本）
カラムオープン	L-2300（日立製作所、東京、日本）
蛍光検出器	L-2485（日立製作所、東京、日本）
分離カラム	Inertsil ODS-P, 4.6 × 250 mm i.d., 5 μm （GL-サイエンス株式会社、東京、日本）
ガードカラム	Inertsil ODS-P, 4.6 × 10 mm i.d., 5 μm （GL-サイエンス株式会社、東京、日本）
濃縮カラム	AsahiPak ODP-50G 4.6 × 30 mm i.d., 5 μm （昭和電工株式会社、東京、日本）

・分析条件

カラム温度	20°C
流速	1.0 mL/min
移動相	アセトニトリル／水

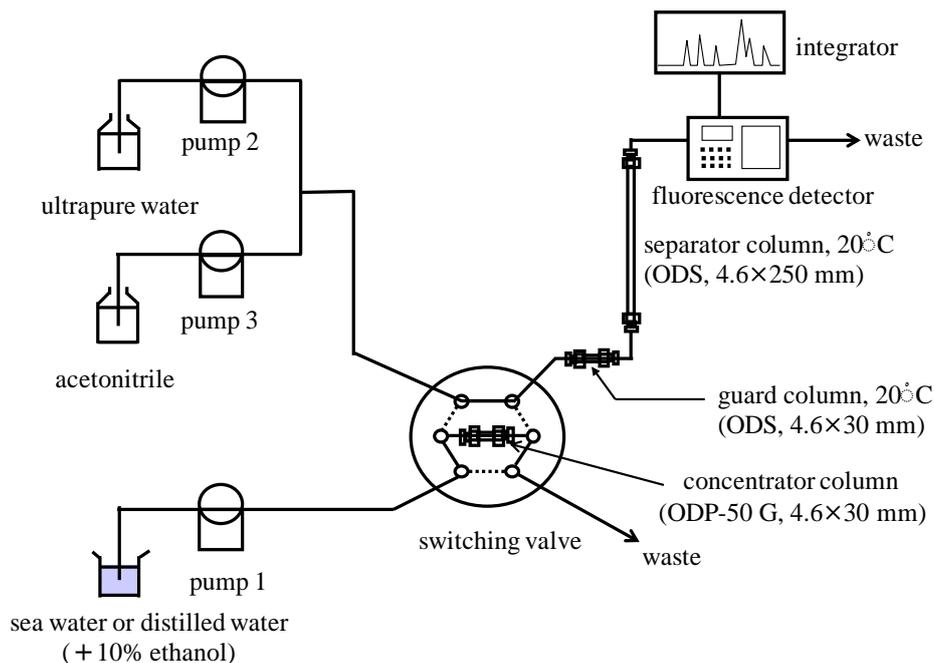
グラジエントプログラム

0～20 min	アセトニトリル55%
20～35 min	アセトニトリル70～80% (linear gradient)
35～45 min	アセトニトリル90%
45～60 min	アセトニトリル90～100% (linear gradient)
60～80 min	アセトニトリル100%

蛍光検出波長

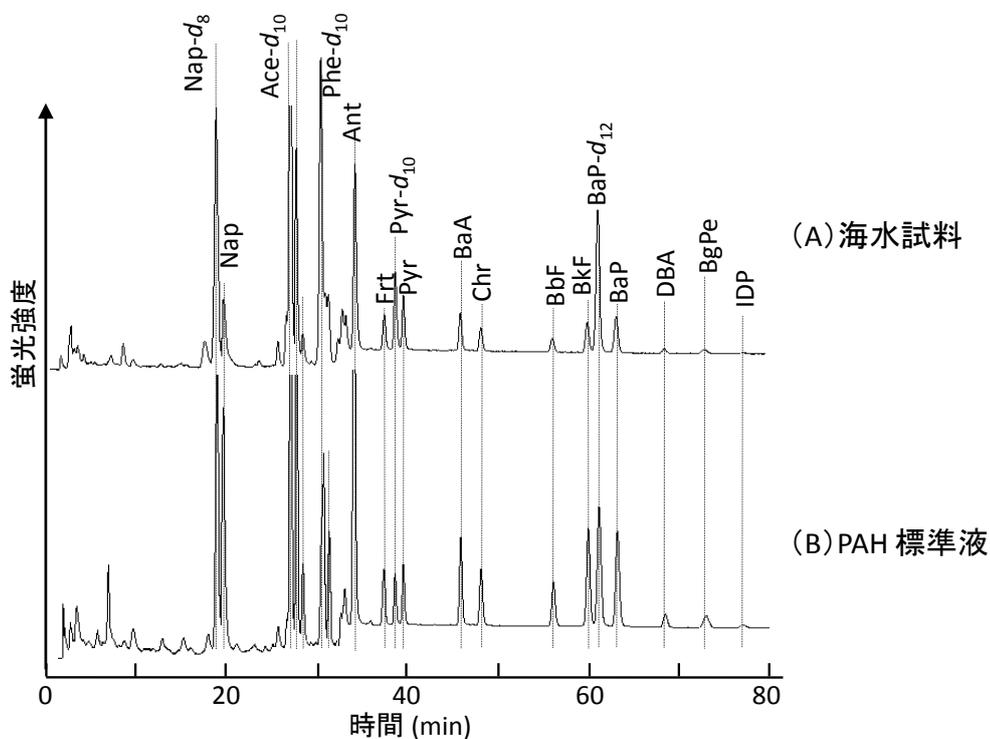
0～31.5 min	Ex/Em = 280/340 nm	Nap, Nap- <i>d</i> ₈ , Ace, Ace- <i>d</i> ₁₀ Fle, Phe, Phe- <i>d</i> ₁₀
31.5～34 min	Ex/Em=250/400 nm	Ant
34～36 min	Ex/Em = 286/433 nm	Frt
36～41 min	Ex/Em = 331/392 nm	Pyr, Pyr- <i>d</i> ₁₀
41～68.9 min	Ex/Em = 264/407 nm	BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, BaP- <i>d</i> ₁₂ , DBA, BgPe
68.9～80 min	Ex/Em = 294/482 nm	IDP

上記条件により良好な直線性及び再現性が得られ、海水試料に添加したPAH標準品の回収も良好であった。また、LOD、LOQも既存法に比べて低濃度であり、高感度な海水中PAH分析法として確立できた。



図(1)-10 開発したオンライン濃縮HPLC-FLDシステム概要図

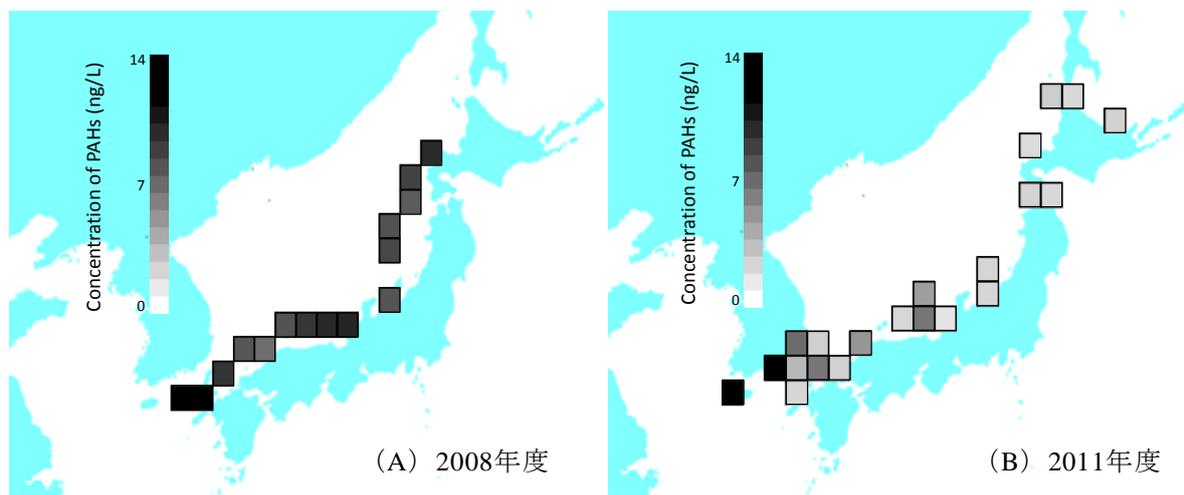
本法を海水試料に適用し、検出されたPAHのクロマトグラムを一例を図(1)-11に示した。ほぼ前処理を行わず蒸留水洗浄のみで、ベースラインの安定したクロマトグラムを得ることが出来た。しかし、Pheは夾雑ピークとの重なり、若しくは試料中濃度が低いため検出できなかった。そのため、本法より定量したPAHのうちPheを除く14種を解析対象とした。



図(1)-11 PAHのクロマトグラム

(4) 日本海のPAH濃度

日本海の各地点で採取した表層海水について、PAH濃度を比較するとNapが最も高かった（10～25 ng/L）。また、3環PAHは主に溶存態だが、環数が増すにつれて粒子態の割合が増加し、6環PAHは主に粒子態であった。PAH濃度はロシア沿岸域（9.63 ng/L）より、日本沿岸域（7.67 ng/L）の方が高い傾向があった。



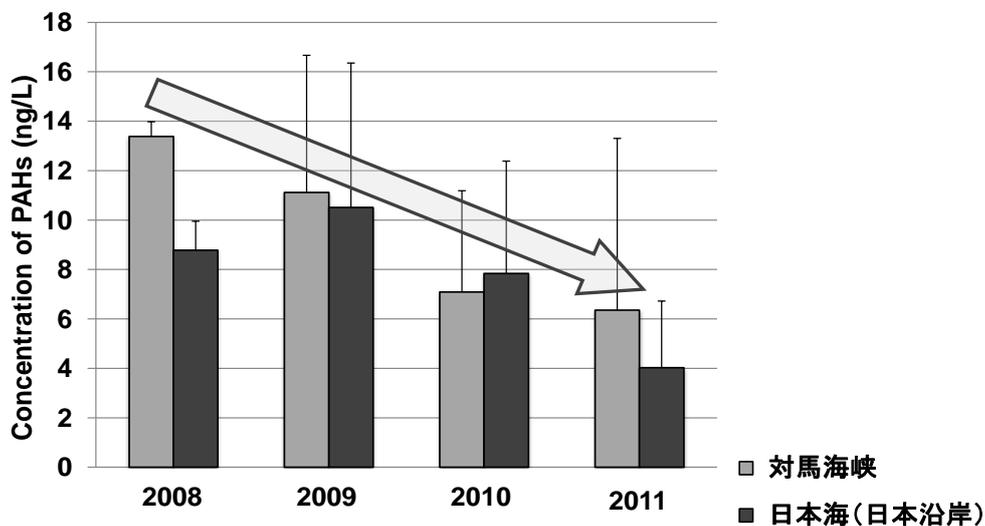
図(1)-12 日本海（日本沿岸）域のPAH濃度

2008～2011年度までの日本海沿岸域の表層水のPAH濃度を測定し、図(1)-12(A),(B)にはこのうちの2008年度及び2011年度のPAH濃度分布を示した。これより、2008年度の方が2011年度より全般に濃度が高く、しかも、いずれの年度でも対馬海海峡付近のPAH濃度が高いことがわかる。

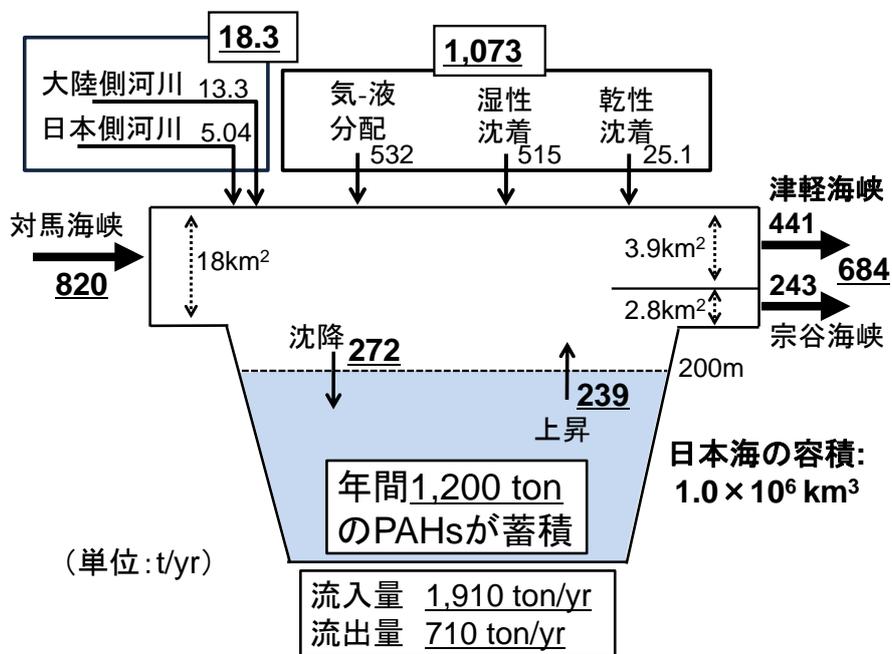
そこで2008年度から2011年度までの日本海沿岸及び対馬海海峡域のPAH濃度の変化を図(1)-13に示した。これより、日本海沿岸域のPAH濃度は2009年に一時増加した以外は低下傾向を示したことが分かる。この対馬海峡域のPAH濃度は2010年に反転はあるが、概ね日本沿岸域のPAH濃度より僅かに高いレベルを維持しながら減少傾向を示している。一方、河川水中のPAH濃度は海水より高く、特に長江下流域のPAH濃度（185 ng/L）は著しく高かった。対馬海峡には東シナ海からの暖流が流れ込み、その主要な源流の一つは長江と言われている。しかも昨年度までの本研究で、日本海に負荷されるPAHは大気からと海流（対馬海流）とが同程度であることを推算した図(1)-14。従って、日本沿岸域のPAH濃度が対馬海域のPAH濃度の推移とほぼ一致している結果は、東シナ海から対馬海峡に流入するPAH量が減少、さらに長江から排出されるPAH量が減少している可能性を示唆している。図(1)-14では、年間1,200 tonのPAHsが日本海に蓄積される試算結果となっているが、この中にはPAHsの分解や沈着が含まれていない。この点も今後明らかにされる必要が有る。

以上の本研究から、日本海表層水の最近のPAH濃度変化が明らかになった。今後、その要因の一つとして推定される長江の詳細な調査が必要である。

1) 日本海のPAH汚染は軽減傾向？
 2) 対馬海流の濃度変化の主原因は長江の変化？



図(1)-13 日本海のPAH濃度変化



図(1)-14 日本海のPAH收支試算

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

東アジアの PAH、NPAH の発生と大気・海洋中挙動に関する最近（大気は 2010 年、海洋は 2011 年まで）のデータが得られ、著しく変化している状況が初めて明らかに出来た。この結果は、今後も推定される急激な変化を確認・予測するには、例えばインベントリーなど、最新のデータが必要であることを示しており、本研究の果たす役割は大きい。

(2) 環境政策への貢献

東アジア諸国の PAH、NPAH の発生源の違いとその推移が明らかに出来た。その結果、我が国では自動車排ガス規制の強化が最近の都市大気の PAH、NPAH 汚染の改善に大きな効果を発揮したことがデータ上で裏付けられた。一方、中国では石炭燃焼施設対策が重要な事を示している。さらに日本海及び周辺海域の PAH 汚染に関する国際調査を初めて実施した。その結果、最近の日本海は PAH 汚染の改善傾向が見られ、その原因の一つとして、長江の排出 PAH 量の減少が考えられた。さらなる調査により、国や都市毎のまた、国際的な最も有効な汚染防止対策が有効に選択できると考えられた。今後、その成果の広報・普及に努めたい。

6. 国際共同研究等の状況

本研究では、①2001～2005年、②2007年度、③2010年度に日本、中国、韓国、ロシアの研究者の協力を得て、大気粉塵を捕集している。現在実施中の2010年度の協力者は下記のとおり。

(Sapporo) Mr. Shigekatsu Sakai, Division of Atmospheric Environment, Department of Environmental Protection, Hokkaido Institute of Environmental Sciences

(Kanagawa) Prof. Sumio Goto, College of Environmental Health, Azabu University

(Kitakyushu) Prof. T. Arashidani, University of Occupational and Environmental Health

(Vladivostok) Dr. Vasiliy F. Mishukov, V.I.II'ichev Pacific Oceanological Institute Laboratory of Pollution Researches of Atmosphere and Ocean

(Pusan) Prof. Hae Young Chung, College of Pharmacy, Pusan National University

(Beijing) Dr. Yang Xiaoyang, Chinese Research Academy of Environmental Sciences

Modulating Person: Mr. Akihiko Izaki (Hayakawa Lab.), Hygienic Chemistry Lab., Faculty of Pharmaceutical Science, Kanazawa University

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) N. TANG, Y. ARAKI, K. TARAMURA, L. DONG, X. ZHANG, O. LU, R. JI, T. KAMEDA, A. TORIBA and K. HAYAKAWA: Asian Journal of Atmospheric Environment, 3, 1, 52-58 (2009)
“Distribution and source of atmospheric PAHs and NPAHs in Tieling city, Liaoning province, a typical local city in Northeast China”
- 2) Y. ARAKI, N. TANG, M. OHNO, T. KAMEDA, A. TORIBA and K. HAYAKAWA: J. Health Sci., 55, 1, 77-85 (2009)

- “Analysis of atmospheric PAHs and NPAHs in gas/particulate phases separately collected by a high-volume air sampler equipped with a column packed with XAD-4 resin”
- 3) 早川和一：薬学雑誌, 129, 1, 35-43 (2009)
「総説：環境汚染物質の分解・除去について」
- 4) K. HAYAKAWA: J. Health Sci., 55, 6, 870-878 (2009)
“Current topics: Atmospheric pollution and its countermeasure in East Asia from the viewpoint of polycyclic aromatic hydrocarbons”
- 5) T. OHNO, A. TORIBA, T. KAMEDA, N. TANG and K. HAYAKAWA: J. Chromatogr. A, 1216, 21, 4625-4628 (2009)
“Determination of 1-nitropyrene in low volume ambient air samples by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection”
- 6) Y. MOTOYAMA, K. BEKKI, S.-W. CHUNG, N. TANG, T. KAMEDA, A. TORIBA, K. TAGUCHI and K. HAYAKAWA: J. Health Sci., 55, 5, 845-850 (2009)
“Oxidative stress more strongly induced by ortho- than para-quinoid PAHs in A549 cells”
- 7) T. KAMEDA., Y. NAKAYAMA, T. GOTO, T. KOYANAGI, H. BANDOW, K. FUJIMORI, A. TORIBA, N. TANG and K. HAYAKAWA: Airborne Particulates (Ming Cheng and Wen Liu, eds.) , Nova Science Publishers, NY, 291-307 (2009)
“Photochemical degradation of selected nitro- and oxy-PAHs on airborne particles under simulated solar UV-irradiation,
- 8) K. BEKKI, H. TAKIGAMI, G. SUZUKI, N. TANG and K. HAYAKAWA: J. Health Sci., 55, 4, 601-610 (2009)
“Evaluation of toxic activities of PAH derivatives using in vitro bioassays”
- 9) T. KAMEDA., T. GOTO, A. TORIBA, N. TANG and K. HAYAKAWA: J. Chromatogr. A, 1216 (39), 6758-6761 (2009)
“Determination of airborne particle-associated benz[*a*]anthracene-7, 12-quinone using high-performance liquid chromatography with in-line reduction and fluorescence detection”
- 10) X.-Y. YANG, K. IGARASHI, N. TANG, J.-M. LIN, W. WANG, T. KAMEDA, A. TORIBAK and HAYAKAWA: Mutation Res., 695, 29-34 (2010)
“Indirect- and direct-acting mutagenicity of diesel, coal and wood burning-derived particulates and contribution of PAHs and NPAHs”
- 11) J. P. MILLER-SCHLZE, A. TORIBA, N. TANG, K. HAYAKAWA, K. TAMURA, L. DONG and C. D. SIMPSON: Environ Sci. Technol., 44, 1, 216-221 (2010)
“Exposures to particulate air pollution and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons amongst taxi drivers in Shenyang, China”
- 12) M. KISHIDA, K. IMANAGA, T. KAMEDA, K. HAYAKAWA and J. BANDOW: J. Environ. Chem., 20, 2, 173-181 (2010)
“Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere using gas chromatograph-mass spectrometer”
- 13) C-S. HONG, K. HAYAKAWA, Y. IWASAKA, Y-J. KIM, K-H. LEE, C-H. KANG and D-I. LEE:

- Earth Environ. Res., 4, 2, 27-39 (2010)
 “Layered structure of aerosol distributions caused by continental and marine air masses : observation at Gosan, Jeju island, Korea in spring 2001”
- 14) T. KAMEDA., A. AKIYAMA, A. TORIBA, N. TANG and K. HAYAKAWA: Inter. J. Environ. Anal. Chem., 90, 13, 976-987 (2010)
 “Determination of particle-associated hydroxynitropyrenes with correction for chemical degradation on a quartz fibre filter during high volume air sampling”
- 15) S. OKAMOTO, M. ADACHI, S. CHUJO, K. YAMADA, K. AKITA, S. ITOH, T. TAKII, K. HAYAKAWA and K. ONOZAKI: Biochem. Biophys. Res. Commun., 404, 4, 1088-1092 (2011)
 “Etiological role of cigarette smoking in rheumatoid arthritis: Nasal exposure to cigarette smoke condensate extracts augments the development of collagen-induced arthritis in mice”
- 16) 片山裕規、後藤知子、亀田貴之、唐 寧、松木 篤、鳥羽 陽、早川和一：大気環境学会誌、46, 1, 20-29 (2011)
 「日本および中国における大気粒子中多環芳香族炭化水素キノンの観測－濃度レベルの把握と発生要因の検討－」
- 17) T. KAMEDA, A. AKIYAMA, A. TORIBA, N. TANG and K. HAYAKAWA: Environ. Sci. Technol., 45, 8, 3325-3332 (2011)
 “Atmospheric formation of hydroxynitropyrenes from a photochemical reaction of particle-associated 1-nitropyrene”
- 18) 早川和一、鳥羽 陽、亀田貴之、鈴木信雄：安全工学、50 (2), 85-92 (2011)
 「多環芳香族炭化水素から見た海洋油汚染」
- 19) T. KAMEDA, A. AKIYAMA, M. YOSHITA, C. TACHIKAWA, A. Toriba, N. TANG, K. HAYAKAWA: J. Health Sci., 54 (4), 372-377 (2011)
 “Mutagenicities and endocrine-disrupting activities of 1-hydroxy-2-nitropyrene and 1-hydroxy-5-nitropyrene”
- 20) K. HAYAKAWA, N. TANG, K. SATO, A. IZAKI, M. TATEMATSU, H. HAMA, Y. LI, T. KAMEDA and A. TORIBA: Asian J. Atmos. Environ., 5, 3, 146-151 (2011)
 “Development of HPLC determination method for trace levels of 1-, 2-Nitropyrenes and 2-Nitrofluoranthene in airborne particulates and its application to samples collected at Noto peninsula”
- 21) N.TANG, T. TOKUDA, A. IZAKI, K. TAMURA, R. JI, X. ZHANG, L. DONG, T. KAMEDA, A. TORIBA and K., HAYAKAWA: Environ. Forensics, 12, 342-348 (2011)
 “Recent change in atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) in Shenyang, China”
- 22) H. F. NASSAR, N. TANG, T. KAMEDA, A. TORIBA, M. I. KHODER and K. HAYAKAWA: Atmos. Environ., 45, 7352-7359 (2011)
 “Atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons and selected nitrated derivatives in Greater Cairo, Egypt”
- 23) R. LI, T. KAMEDA, Y. LI, A. TORIBA, N. TANG, K. HAYAKAWA, J.-M. KIN: Talanta, 85 (5),

2711-2714 (2011)

“Hydrogen peroxide-sodium hydrosulfite chemiluminescence system combined with high-performance liquid chromatography for determination of 1-hydroxypyrene in airborne particulates”

- 22) 濱 寛貴、徳田貴裕、伊崎陽彦、大野友子、渡辺有梨、神田哲雄、唐 寧、亀田貴之、鳥羽陽、早川和一：大気環境学会誌、47, 1, 1-8 (2012)

「金沢市内における大気粉塵中多環芳香族炭化水素類およびニトロ多環芳香族炭化水素類の最近12年間の変遷」

- 24) Y. LI, S. YOSHIDA, Y. CHONDO, H.M. NASSAR, N. TANG, Y. ARAKI, A. TORIBA, T. KAMEDA and K. HAYAKAWA: Chem. Pharm. Bull., 60 (4), 531-535 (2012)

“On-line Concentration and Fluorescence Determination HPLC for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seawater Samples and Its Application to Japan Sea”

- 25) P. C. THUY, T. KAMEDA, A. TORIBA, N. TANG and K. HAYAKAWA: Polycycl. Aromatic Comp., 32 (2), 296-312 (2012)

“Characteristics of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Hanoi –Vietnam, as a typical motorbike city”

- 26) J. P. MILLER-SCHULZE, M. PAULSEN, T. KAMEDA, A. TORIBA, N. TANG, K. TAMURA, L. DONG, X. ZHANG, K. HAYAKAWA, M. YOST and C. D. SIMPSON: J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol. (2012)

“Evaluation of urinary metabolites of 1-nitropyrene as biomarkers for exposure to diesel exhaust in taxi drivers in Shenyang, China” (in press)

- 27) N. TANG, H. HAMA, T. KAMEDA, A. TORIBA and K., HAYAKAWA: Environ. Forensics (2012)
“Change of atmospheric concentrations of benzo[a]pyrene and 6-nitrobenzo[a]pyrene in Kanazawa, a typical local city in Japan, during 1999-2010” (in press)

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 早川和一：ファルマシア, 45, 8, 797-801 (2009)

「(話題) 国際モニタリングネットワークから見えてきた東アジアの大気汚染」

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) N. Tang, T. Tokuda, K. Tamura, G. Sun, L. Dong, X. Zhang, Q. Liu, R. Ji, A. Izaki, T. Kameda, A. Toriba, K. Hayakawa : International Network of Environmental Forensics Conference 2009 in Calgary, Calgary, Canada, 2009

“Recent change in contributors to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Shenyang, China” (アブストラクト提出済み)

- 2) 唐 寧、徳田貴裕、亀田貴之、鳥羽 陽、早川和一：第50回大気環境学会年会（2009）

「金沢市の大気中多環芳香族炭化水素及びニトロ多環芳香族炭化水素の長期変動（1997年—2008年）」

- 3) 唐 寧、佐藤紘介、亀田貴之、鳥羽 陽、早川和一：第50回大気環境学会年会（2009）

- 「能登半島における大気中多環芳香族炭化水素及びニトロ多環芳香族炭化水素の季節変動とその要因」2009. 9. 16-18, 横浜
- 4) H. Nakase, C. Kinoshita, N. Taniguchi, T. Kawanishi, K. Hayakawa : 16th Asian Symposium on Ecotechnology(ASET16), Dailen, China, 2009
“Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their behavior in japan Sea” (アブストラクト提出済み)
 - 5) 早川和一 : 第40回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2009)
「多環芳香族炭化水素類の分析法開発と東アジアにおける環境動態解析」
 - 6) K. Hayakawa : BCEIA 2009, Beijing, China, 2009
“PAHs and metabolites: determination methods, atmospheric behavior and human exposure in east asia.” (アブストラクト提出済み)
 - 7) 唐 寧 : 第1回能登総合シンポジウム—アジアと能登をつなぐ環 : 能登半島の未来可能性—
「能登スーパーサイトプロジェクト」第1回学術シンポジウム (2009)
「東アジアにおける多環芳香族炭化水素類の発生と長距離輸送」
 - 8) 荒木裕樹、唐 寧、鳥羽 陽、亀田貴之、早川和一 : 日本薬学会北陸支部第121回例会 (2009)
「海水中の多環芳香族炭化水素のオンライン濃縮・分析法の開発」
 - 9) 早川和一、荒木裕樹、李 英、唐 寧、鳥羽 陽、亀田貴之 : 日本薬学会第130年会 (2010)
「水環境試料中の多環芳香族炭化水素の高感度分析法の開発」
 - 10) 亀田貴之、後藤知子、鳥羽 陽、唐 寧、早川和一 : 日本薬学会第130年会 (2010)
「大気粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素キノンの測定」
 - 11) M. Yamada, Y. Iwasaka, D. Zhang, A. Matsuki, B. Chen, D. Trochkin, M. Nagatani, T. Nagatani, K. Hayakawa, G. Shi : International Symposium on Aerosol and Radiation Studies, Zibo, China, 2010
“Submicron aerosols over KOSA source areas in Northwest China.” (アブストラクト提出済み)
 - 12) K. Hayakawa, N. Suzuki, K. Kitamura, K. Bekki, J. Nakano, M. Toshita, A. Toriba, T. Kameda, N. Tang : Water Pollution 2010, Bukarest, Rumania, 2010
“Toxi effect of polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites on fish bone metabolism.” (アブストラクト提出済み)
 - 13) 亀田貴之、後藤知子、鳥羽 陽、唐 寧、早川和一 : 第19回環境化学討論会 (2010)
「日本および中国における大気粒子中多環芳香族炭化水素キノンの観測:濃度レベルの把握と発生要因の検討」
 - 14) K. Hayakawa : The 17th Asian Symposium on Ecotechnology, Kurobe, Toyama, 2010
“Contribution of International Monitoring Network to Environmental Preservation in East Asia” (アブストラクト提出済み)
 - 15) 早川和一 : 第43回安全工学研究発表会オーガナイズドセッション (2010)
「化学物質による海洋汚染の現状と課題」
 - 16) 伊崎陽彦、唐 寧、亀田貴之、鳥羽 陽、早川和一 : 日本薬学会北陸支部第122回例会 (2010)
「中国の都市大気中多環芳香族炭化水素類汚染の最近の実態」
 - 17) 戸次加奈江、滝上英孝、鈴木 剛、唐 寧、鳥羽 陽、亀田貴之、早川和一 : 日本薬学会北陸支部第122回例会 (2010)

- 「中国・北京及び日本・金沢の大気が示すAhR結合活性作用へのPAH類及びダイオキシン類の寄与」
- 18) K. Hayakawa : The 4th International Symposium on Environment of Rim of the Japan/East Sea, Jeju, Korea, 2010
 “Behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons in East Asia” (アブストラクト提出済み)
- 19) C-S. Hong, K-J. Seo, S-H. Park, W-S. Jung, D-I. Lee, Y. Iwasaka, K. Hayakawa : The 2nd Korea-Japan Symposium on Environmental Chemistry, Seoul, Korea, 2010
 “Characteristics of Atmospheric Aerosol at Ullengdo, Korea in 2009.” (アブストラクト提出済み)
- 20) N. Tang, T. Kameda, A. Toriba, K. Hayakawa : 日本環境変異原学会 第39回大会国際シンポジウム (2010)
 “Comparison of atmospheric polycyclic aromatic compounds in China and Japan” (アブストラクト提出済み)
- 21) K. Hayakawa, N. Tang, A. Izaki, T. Kameda, A. Toriba : 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), Hawaii, USA, 2010
 “Atmospheric pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in East Asia” (アブストラクト提出済み)
- 22) 早川和一、中瀬久淑、洪天祥、鳥羽 陽、亀田貴之、川西琢也 : 第45回日本水環境学会年会 (2011)
 「日本海が多環芳香族炭化水素類の濃度分布調査」
- 23) K. Hayakawa, K. Bekki, T. Kameda, N. Tang, A. Toriba : The 52nd Meeting of Korean Society for Atmospheric Environment (2011), Incheon, Korea, 2011
 “Endocrine disruption and active oxygen species overproduction by oxidative metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons” (アブストラクト提出済み)
- 24) K. Hayakawa, H. Hama, N. Tang, T. Kameda, A. Toriba : International Network of Environmental Forensics (INEF) Conference, Cambridge, United Kingdom, 2011
 “Change of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in last 12 years of Kanazawa” (アブストラクト提出済み)
- 25) H. F. Nassar, N. Tang, T. Kameda, A. Toriba, K. Hayakawa : International Network of Environmental Forensics (INEF) Conference, Cambridge, United Kingdom, 2011
 “Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons and selected nitrated derivatives concentrations in greater Cairo, Egypt” (アブストラクト提出済み)
- 26) K. Bekki, H. Takigami, G. Suzuki, K. Hayakawa : 23rd International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds (ISPAC 23), Munster, Germany, 2011
 “Effects of PAH Derivatives on Drug-Metabolizing Enzymes” (アブストラクト提出済み)
- 27) 早川和一 : 第52回大気環境学会年会 (2011)
 「多環芳香族炭化水素類の挙動と毒性に関する研究—東アジアを中心に—」
- 28) 李 瑞波、亀田貴之、鳥羽 陽、李 英、早川和一、林 金明 : 日本分析化学会第60年会 (2011)
 「H₂O₂-NaHSO₃ chemiluminescence system combined with HPLC for determination of oxygenated PAHsin airborne particulates」

- 29) K. Hayakawa : The 14th Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis (BCEIA2011), Beijing, China, 2011
 “Change of air pollution in Japan during last 14 years from view point of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons” (アブストラクト提出済み)
- 30) H. F. Nassar, N. Tang, T. Kameda, A. Toriba, K. Hayakawa : The 14th Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis (BCEIA2011), Beijing, China, 2011
 “Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Selected Nitrated Derivatives Concentration Levels in Fresh Water Stream in Egypt” (アブストラクト提出済み)
- 31) K. Hayakawa, A. Toriba, T. Kameda, N. Tang : The 4th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition, Tokyo, Japan, 2011
 “Polycyclic aromatic hydrocarbons in Japan sea” (アブストラクト提出済み)
- 32) S. Nagao, K. Hamataka, M. Iwata, K. Tanaka, K. Hayakawa, S. Yoshida, M. Inoue, S. Hamajima, M. Yamamoto : 2012 Ocean Sciences Meeting, Salt Lake City, USA, 2012
 “Spatial disyribution of radioactivity of CS-134 and CS-137 in seawaters from coastal area off the fukushima in Japan to northwestern paci”

(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)

- 1) JENESYS-POMRAC-Kanazawa University Joint Symposium 2009; JSPS Exchange Program for East Asian Young Researchers -The Hottest Environmental Issues in East Asia- (2009年9月10日、金沢大学、観客60名)

(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) BP Statistical Report (2004).
- 2) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 92 (2005): <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>
- 3) K. Hayakawa (Editorial Supervisor): Past, Present and Future Environments of Pan-Japan Sea Region, Maruzen, Tokyo, 2006.
- 4) K. Hayakawa T. Murahashi, M. Butoh, M. Miyazaki: Determination of 1,3-, 1,6-, and 1,8-Dinitropyrenes and 1-Nitropyrene in Urban Air by High-Performance Liquid Chromatography

- Using Chemiluminescence Detection. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 928 (1995).
- 5) N. Tang, R. Taga, T. Hattori, A. Toriba, R. Kizu, K. Hayakawa: Simultaneous determination of twenty-one mutagenic NPAHs by high-performance liquid chromatography with chemiluminescence detection, *Bioluminescence and Chemiluminescence Progress and Perspective*, ed. by A. Tsuji et al., World Science, London, pp. 441.
 - 6) N. Tang, T. Hattori, R. Taga, K. Igarashi, X.-Y. Yang, K. Tamura, H. Kakimoto, V. Mishukov, A. Toriba, R. Kizu, K. Hayakawa: PAHs and NPAHs in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries. *Atmos. Environ.*, 39, 5817 (2005).
 - 7) X.-Y. Yang, K. Igarashi, N. Tang, J.-M. Lin, W. Wang, T. Kameda, A. Toriba, K. Hayakawa: Indirect- and direct-acting mutagenicity of diesel, coal and wood burning-derived particulates and contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons. *Mutat. Res.*, 695, 29 (2010).
 - 8) 沈中元、中国の自動車分野における省エネルギーの可能性, IEEJ:2006年7月掲載.
 - 9) 孫林、中国における自動車交通の諸問題と自動車技術政策, 同志社大学 技術・企業・国際競争力研究センター, ワーキングペーパー07-23.
 - 10) 上海万博関連情報 (交通規制の実施), 在上海日本総領事館 (2010).
 - 11) K. Hayakawa, T. Murahashi, M. Butoh, M. Miyazaki: Determination of 1,3-, 1,6- and 1,8-dinitropyrene and 1-nitropyrene in urban air by high-performance liquid chromatography using chemiluminescence detection. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 928 (1995).
 - 12) K. Hayakawa, T. Murahashi, K. Akutsu, T. Kanda, N. Tang, H. Kakimoto, A. Toriba. and Kizu, R: Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne and automobile exhaust particulates. *Polycycl. Aromat. Comp.*, 20, 179 (2000).
 - 13) H. Kakimoto, M. Kitamura, Y. Matsumoto, S. Sakai, F. Kanoh, T. Murahashi, K. Akutsu, R. Kizu, K. Hayakawa: Comparison of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Kanazawa, Sapporo and Tokyo. *J. Health Sci.*, 46, 5 (2000).
 - 14) H. Kakimoto, H. Yokoe, Y. Matsumoto, S. Sakai, F. Kanoh, T. Murahashi, K. Akutsu, A. Toriba, R. Kizu, K. Hayakawa: Considerations of atmospheric behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons, nitropolycyclic aromatic hydrocarbons and inorganic pollutants based on their interrelationships. *J. Health Sci.*, 47, 385 (2001).
 - 15) H. Kakimoto, Y. Matsumoto, S. Sakai, F. Kanoh, K. Arashidani, N. Tang, K. Akutsu, A. Nakajima, Y. Awata, A. Toriba, R. Kizu, K. Hayakawa: Comparison of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in an industrialized city (Kitakyushu) and two commercial cities (Sapporo and Tokyo). *J. Health Sci.*, 48, 370 (2002).
 - 16) N. Tang, M. Oguri, Y. Watanabe, M. Tabata, V.F. Mishukov, V. Sergienko, A. Toriba, R. Kizu, K. Hayakawa: Comparison of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Vladivostok, Toyama and Kanazawa. *Bulletin of the Japan Sea Research Institute, Kanazawa University*, 33, 77 (2002).
 - 17) N. Tang, M. Tabata, V.F. Mishukov, V. Sergienko, A. Toriba, R. Kizu, K. Hayakawa: Comparison of atmospheric nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Vladivostok, Kanazawa and Toyama, *J. Health Sci.*, 48, 30 (2002).

- 18) 濱 寛貴、徳田貴裕、伊崎陽彦、大野友子、渡辺有梨、神田哲雄、唐 寧、亀田貴之、鳥羽 陽、早川和一：金沢市内における大気粉塵中多環芳香族炭化水素類およびニトロ多環芳香族炭化水素類の最近 12 年間の変遷, *大気環境学会誌*, 47, 471 (2012).
- 19) 環境省、自動車 NO_x・PM 法の改正について：
〈http://www.env.go.jp/air/car/pamph_kaiseihou/index.html〉 (2007)
- 20) 環境省、中央環境審議会大気環境部会「今後の有害大気汚染物質対策のあり方について（第九次答申）」について（お知らせ）：
〈http://www.env.go.jp/press/file_view.php?serial=16391&hou_id=13040〉 (2010)
- 21) 環境省、大気汚染に係る基準：〈<http://www.env.go.jp/kijun/taiki.html>〉 (2011)
- 22) 環境省・国土交通省、自動車 NO_x・PM 法の車種規制について、pp. 1-9 (2005)
- 23) 日本自動車工業会 “日本の自動車技術”：
〈http://www.jama.or.jp/safe/safe_eco_digest/pdf/vehicle_technology.pdf〉 (2011)
- 24) 経済産業省、今後の自動車用燃料品質のあり方について（第二次報告案）(2003)
- 25) 資源エネルギー庁、都道府県別エネルギー消費統計：
〈<http://www.enecho.meti.go.jp/info/statistics/regional-energy/result-2.htm>〉 (2011).
- 26) X. Yang, Y. Okada, N. Tang, S. Matsunaga, K. Tamura, K., J.-M. Lin, T., Kameda, A. Toriba, K. Hayakawa: Long-range transportation of polycyclic aromatic hydrocarbons from China to Japan. *Atmos. Environ.*, 41, 2710 (2007)
- 27) Y. Li, S. Yoshida, Y. Chondo, H. Nassar, N. Tang, Y. Araki, A. Toriba, T. Kameda, K. Hayakawa: On-line concentration and fluorescence determination HPLC for polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater samples and its application to Japan sea. *Chem. Pharm. Bull.*, 60 (4), 531-535 (2012).

(2) 日本海域のPOPsの分析と起源推定・動態解析に関する研究

財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター

松村 千里・鶴川 正寛・羽賀 雄紀

〈研究協力者〉

東京理科大学 環境安全センター

功刀 正行

財団法人ひょうご環境創造協会 参事

中野 武

平成21～23年度累計予算額：22,708千円（うち、平成23年度予算額 7,299千円）

上記の予算額は、間接経費を含む。

【要旨】 中国、韓国などの近隣アジア諸国では、これまでに多くの残留性有機汚染物質（POPs）が使用されてきた。しかしながら、これらの国々に囲まれ閉鎖性が高い日本海のPOPsの汚染状況はほとんど知られていない。本研究では、篤志旅客船を用いたサンプリングで日本海周辺海域におけるPOPs汚染状況を把握し、異性体及びエナンチオマー（光学異性体）の情報から汚染源や汚染経路を推定することを目的とする。過去3カ年の調査で、日本海南部の海水からヘキサクロロシクロヘキサン（HCHs）、DDTs及びDDDsが比較的高い濃度で検出された。これらの地点は、POPsや重金属などの海洋汚染が問題となっている韓国の海洋投棄区域近傍であった。また、北海道周辺海域においてHCHsが他の海域よりも高い濃度で検出され、極域からの汚染の影響を受けている可能性が示唆された。低緯度の日本海域ではHCHsのうち、中国において使用されていた農薬リンデンの主成分である γ 体の汚染が高い傾向にあった。また対馬海峡、北海道北部の海域及び長江下流域では、 α -HCHのエナンチオマー比（EF）がラセミ体（EF=0.5）に近かったことから、比較的新しい汚染源の影響を受けていることが推測された。長江下流域では、測定した全てのPOPsが日本周辺海域よりも高濃度であり、日本の河川濃度と比較しても数倍程度高かった。また、長江下流域ではクロルデン類の代謝物の割合が低かったことから、クロルデン類についても新しい汚染源をもつ可能性が示唆された。平成23年度にはこれまで環境中の測定例がなかった塩素系難燃剤のデクロランプラスについても測定を実施し、汚染分布を把握した。その結果、中国東北部を流れる河川の100～1000分の1程度の濃度で検出され、他のPOPs同様に対馬海峡周辺では他の海域の濃度レベルよりやや高かった。以上の濃度分布、異性体及びエナンチオマー解析から、日本海域へのPOPsの輸送経路として、東アジア地域と極域からの影響が示唆された。

【キーワード】 残留性有機汚染物質、篤志旅客船、HCHs、日本海、エナンチオマー

1. はじめに

(1) POPs

POPsとはPersistent Organic Pollutantsの略であり、「残留性有機汚染物質」と訳される。POPsはその物性から全球的な汚染が指摘され、その汚染防止には世界的な取り組みが求められる。このことから、国際的に協調してPOPsの廃絶、削減等を行うため、POPsに関する国際条約案がヨハネスブルグで開催された第5回政府間交渉会議INC5（Intergovernmental Negotiating Committee）にお

いて合意された。そして、翌年2001年5月に「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」(POPs条約)が採択された。その後、2004年2月17日にPOPs条約の批准国数が条約発効要件の50カ国に達したことから、90日後の2004年5月17日に条約が発効された。日本は2002年8月30日に、中国は2004年6月25日に条約を批准した。批准国にはPOPsの適正な管理および処理、モニタリング、情報提供、教育、発展途上国に対する技術援助などを行うことが求められる。¹⁾ また、2009年5月にジュネーブで開催されたストックホルム条約(POPs条約)の第4回締約国会議(COP4)において、リンデン、 α -HCH、 β -HCH、臭素系難燃剤、PFOSなど9物質が新たに同条約の附属書に追加されることが決定され、翌2010年8月26日に発効された。

POPsの定義は

1) 難分解性

化学的に安定であるため、環境中に放出されても分解されにくく、長く環境中に残留する。

2) 高蓄積性

脂肪に溶けやすいため、生物の脂肪組織に濃縮されやすい性質を持つ。

3) 長距離移動性

POPsの多くは半揮発性有機塩素化合物であるため、空気中に蒸発・拡散後、大気循環で極地方に移動し、冷たい空気によって冷やされて凝縮、地上に降下する。また、農産物や魚介類などの輸出入によっても各国に拡散する危険性がある。図(2)-1にPOPsの移動特性を示す。

大気移動での挙動	発生源近くに沈降・滞留	中緯度域に沈降	極地域に沈降	沈降なし
オクタノール大気分配係数の対数(logK _{OA})	10	8	6	
蒸気圧[Pa]の対数(Log _{PL})	-4	-2	0	
凝縮温度(Tc)	30°C	-10°C	-50°C	
代表的なPOPs	PCDD,PCDF(4~8塩化物) PCB(8~9塩化物)	DDT クロルデン PCB(4~8塩化物)	HCH ディルドリン PCB(1~4塩化物)	クロロベンゼン PCB(1塩化物)

図(2)-1 POPsの移動特性

4) 有害性

人の健康や生態系に対して有害性がある。発ガン性や神経障害、免疫毒性、ホルモン異常などを引き起こし、特に内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)として疑われている物質が多い。

図(2)-2に示すように現在、POP s 条約で扱われている21種の化学物質はDDT等の「農業」、PCBs等の「工業原料」、ごみ焼却過程等において発生するPCDD等の「非意図的生成物」に分類されている。

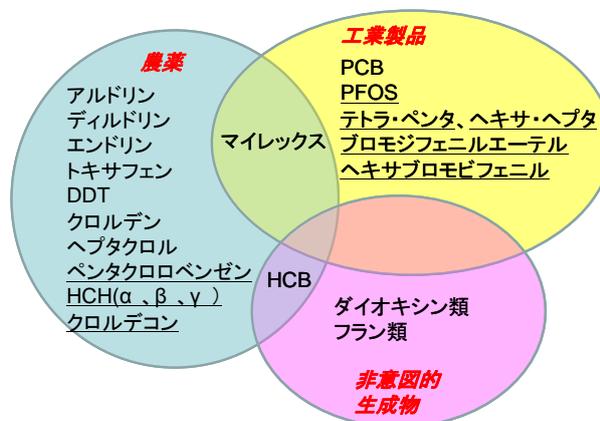


図2-(2) POPs条約の対象物質

(2) 主なPOPsの日本および中国における使用状況

1) クロルデンおよびノナクロル

日本では、農業用殺虫剤およびシロアリ駆除剤、木材処理剤として使用された。

農薬としては1950年に登録され1968年に登録が失効した。1986年に化学物質審査規制法の第一種特定化学物質に指定されるまで、農薬以外の用途で引き続き使用された。国内での製造はなく、原体は米国産品を輸入していた。1958年から1970年までの輸入量の累計は約240 tであるが、1980年代にはシロアリ駆除剤として毎年1,000~2,000tが輸入され、1973年から1986年までの累積輸入量は約16,000tにのぼる。なお、ノナクロルは工業用クロルデンの作成過程で不純物として生じる。一方、中国においてはシロアリ駆除剤および抑制のために広く用いられ、1995年から2003年までに約5,000tのクロルデンが製造されている。

2) マイレックス

米国では難燃剤および殺虫剤として使用され、難燃剤としてはプラスチック、ゴム、塗料、紙、電気製品の表面コーティングに用いられた。

日本においては、農薬として登録がなされておらず、それ以外の用途も含め製造・使用はされていない。一方、中国においてはシロアリ予防および抑制のために広く用いられてきており、1995年から2003年までに約140tのマイレックスが製造されている。

3) DDT

日本においては1948年に農薬として実用化され、衛生害虫駆除や防疫用殺虫剤として大量に用いられた。製造は1970年まで続き、累計製造量は約45,000tに達し、輸入量は約8,000tである。1971年に農薬登録が失効し、1981年に化学物質審査規制法第一種特定化学物質に指定された。一方、中国においては1850年代に生産が開始された後、主に農薬として用いられ、累計生産量が400,000tで全世界の生産量の20%を占めている。1983年に農薬としての使用が停止された後は、(1)農薬Dicofolとしての在庫、(2)感染媒体の抑制、(3)輸出、(4)蚊取線香および特殊な塗料の生産のために少量使用している。

4) HCB

多数の環境への放出経路を持ち、大きくは(1)製品としてのHCBに代表されるHCB含有製品に由来する放出、(2)一般廃棄物、有害廃棄物、医療廃棄物又は下水汚泥の燃焼炉に代表される有機物および塩素を使用する熱工程からの非意図的放出、(3)廃棄物焼却炉以外での焼却に代表されるその他の工程からの非意図的排出である。日本では農薬として登録されたことはない。一方、中国においては農薬として使用されたことはなく、ペンタクロロフェノールおよびペンタクロロフェノールナトリウムの中間体および溶媒として使われ、300,000tが生産されている。

5) HCH

日本においては、1948年に農薬登録され、1971年に失効された。日本の原体メーカーは殺虫力のある γ 体の精製はコスト高となるため混合物のまま出荷し、この粗原体は1948年から1971年までに389,000t生産された。中国においては、主として農薬として使用され、1952年の生産開始から1983年に正式に生産及び使用が禁止されるまでに4,900,000t生産され、これは全世界の生産量の33%に相当し、日本の約10倍に当たる。

2. 研究開発目的

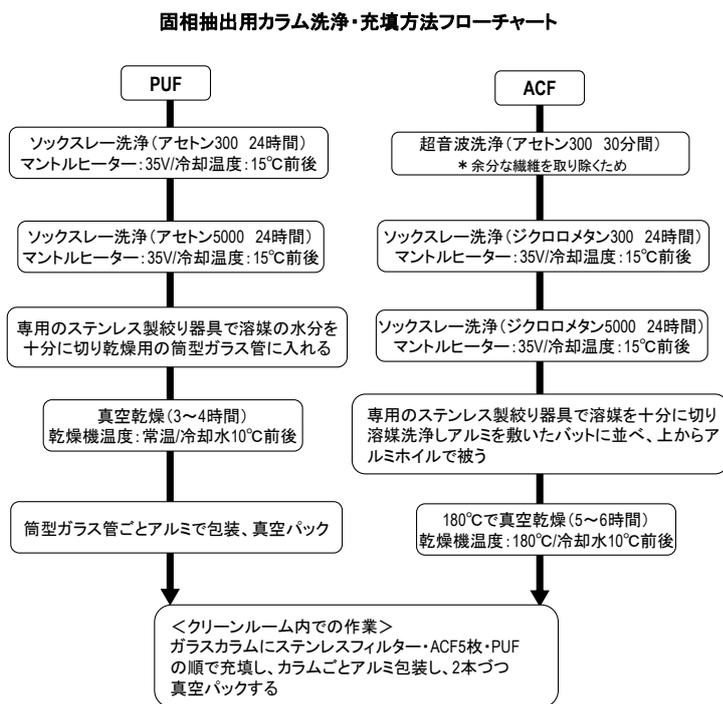
POPsは地球上を長距離移動し、海洋はその輸送経路のひとつであるが、広大な海洋の汚染状況や汚染の移行現象を調査することは容易ではなく、日本海域のPOPsの汚染状況はほとんど知られていない。

そこで、本研究では、我々のグループが開発した濃縮サンプリング装置を用いて日本海のPOPs汚染状況を把握し、異性体や光学異性体（エナンチオマー）の情報などからその汚染源と経路を明らかにすることを目的とした。また、日本海への流入量が多く、POPsの使用量が多いと考えられる長江のPOPs汚染状況を調査することで、その影響を評価する。

3. 研究開発方法

(1) 試料の採取方法

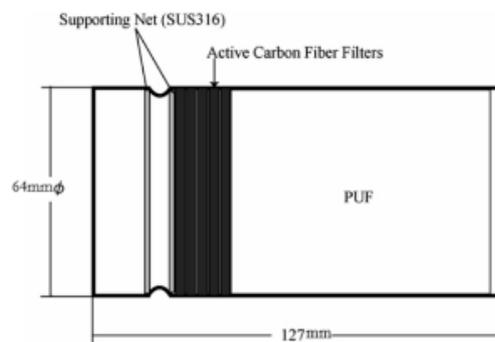
飛鳥IIによる調査では、大容量採水装置を船内に搭載し、石英繊維ろ紙（ADVANTEC;GC-50H(φ142mm)）、ポリウレタンフォーム（PUF）及び活性炭フェルト（ACF）の3種類の捕集材に海水約50Lを通水させた。大気は、客室デッキ前方にハイボリュームエアサンプラーを設置し、ガラス繊維ろ紙(ADVANTEC;GB-100R(φ90mm));、ポリウレタンフォーム及び活性炭フェルトの3種類の捕集材に約108m³を通気させた。功刀らの方法²⁾に従い、吸着剤はあらかじめ図(2)-3のフローにより予備洗浄を行った。固相カラムは図(2)-4のとおり、通水側（通気側）からPUF,ACF 3枚をセットした。



補足

- ・洗浄開始前はアセトン300で24時間程度ソックスレー抽出装置の予備洗浄を行う。
- ・ソックスレー抽出管1本あたり40~50枚程度のACFを洗浄することが可能。(6本で250枚程度)
- ・使用するガラス・ステンレス・アルミ製品は全て溶媒で洗浄し、洗浄中・後は必ず手袋を用いて作業をする。
- ・ACFを洗浄するとソックスレーに繊維カスがつくので、次回使用の際は必ず水洗い及び溶媒洗浄を行う。

図(2)-3 PUFとACFの予備洗浄フロー



図(2)-4 固相カラム

採取前には固相カラムの直前に配置した標準試料打ち込み用配管に設けたセプタムからマイクロシリンジでサロゲート物質（表(2)-1）を添加し、後に述べる方法で濃度補正を行った。

表(2)-1 サロゲートの組成

Isomer	単位: pg/ μ L	
	濃度(pg/ μ L)	添加量(50 μ l)
13C-alpha-HCH	50	2500
13C-beta-HCH	50	2500
13C-gamma-HCH	50	2500
13C-HCB	50	2500
13C-heptachlor	50	2500
13C-aldrin	50	2500
13C-heptachlor_epoxide	50	2500
13Cring-p,p'-DDE	50	2500
8Dring-p,p'-DDD	50	2500
13Cring-p,p'-DDT	50	2500
13C-dieldrin	50	2500
13C-endrin	50	2500
13C-trans-chlordane	50	2500
13C-trans-nonachlor	50	2500
13C-cis-nonachlor	50	2500
13C10-ChlordEne	100	5000
13C10-Oxy-chlordane	100	5000
13C-Mirex	50	2500

(2) 前処理方法

試料は高速溶媒抽出装置（DIONEX社製 ASE300）を用いて、表(2)-2の抽出条件によりアセトン、ジクロロメタンの順で抽出を行った。抽出液は濃縮装置（Zymark社製TurbovapLV）を用いて、窒素ガス吹きつけにより乾固直前まで濃縮を行い、ヘキサン10mlを加えて再度濃縮を行った。（ヘキサン転溶）

その後、目盛り付き試験管10mlにヘキサン5mlで洗い込みを行った。あらかじめ無水硫酸ナトリウムを積層したシリカゲルカラム（SUPELCO製 500mg SupelcleanLC-Si 6mlGlass SPE Tube）をヘキサン50mlでコンディショニングしたものに上述の試料を添加し、ヘキサン50mlで溶出した。

溶出液は窒素ガス吹きつけにより、100 μ lに濃縮して、シリンジスパイクMBP-101（Wellington Laboratories,Canada製 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB#101）を添加した。

表(2)-2 ASE抽出条件

Pressure	1500psi
STATIC	10min
Heat	5min
Temperature	100 $^{\circ}$ C
FLUSH%	60vol
PURGE	60sec
CYCLES	3

(3) HRGC/HRMSの測定条件

HRGC：6890N（Agilent,USA）、HRMS:JMS-800D（JEOL,JAPAN）を用いて測定を行った。測定条件は以下のとおりとした。

（GC条件）

1) POPs用

キャピラリーカラム : 関東化学 HT8-PCB(長さ60m、内径0.25mm、膜厚0.25 μ m)
(8%polycarborane-siloxane)

注入口温度 : 260 $^{\circ}$ C 試料導入法 : Splitless

Carrier Gas He 1.0ml/min, 27cm/sec, Constant flow mode

昇温条件 120 $^{\circ}$ C(0min)-20 $^{\circ}$ C/min-180 $^{\circ}$ C-2 $^{\circ}$ C/min-210 $^{\circ}$ C-5 $^{\circ}$ C/min-300(5min)

注入量 1 μ L

2) 光学異性体

キャピラリーカラム : BGB Analytik BGB-172 (長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25 μ m)

(20%-*tert*-butyldimethylsilylated- *beta*-cyclodextrin in 15%-phenyl-85%-methyl-polysiloxane)

注入口温度 : 230 $^{\circ}$ C 試料導入法 : Splitless

Carrier gas He 1.0ml/min, 27cm/sec, Constant flow mode

昇温条件 120 $^{\circ}$ C(0min)-4 $^{\circ}$ C/min-200 $^{\circ}$ C(0min)-1 $^{\circ}$ C/min-230 $^{\circ}$ C(25min)

注入量 1 μ L

(MS条件)

インターフェース温度 : 260 $^{\circ}$ C

イオン源温度 : 280 $^{\circ}$ C

分解能 : 10000以上

イオン源温度 : 280 $^{\circ}$ C

イオン化電流 : 600 μ A

イオン化電圧 : 38eV

加速電圧 : 10kV

検出方法 ロックマス方式 (PFK使用) によるSIM法

HRGC/HRMS-SIMによる測定イオンを表(2)-3に示す。

表(2)-3 測定イオン

物質	測定イオン		サロゲート
	定量イオン	確認イオン	定量イオン
α 、 β 、 γ 、 δ -HCH	218.9116	216.9145	224.9317 ($^{13}\text{C}_6$)
<i>o,p'</i> 、 <i>p,p'</i> DDT	235.0081	237.0058	247.0484 ($^{13}\text{C}_{12}$)
<i>o,p'</i> 、 <i>p,p'</i> DDD	235.0081	237.0058	
<i>o,p'</i> 、 <i>p,p'</i> DDE	246.0003	247.9974	258.0406 ($^{13}\text{C}_{12}$)
ヘプタクロル	271.8102	273.8072	276.8269 ($^{13}\text{C}_{10}$)
ヘプタクロルエポキサイド*	352.8442	354.8413	362.8778 ($^{13}\text{C}_{10}$)
<i>trans</i> 、 <i>cis</i> クロルデン	372.8260	374.8230	382.8595 ($^{13}\text{C}_{10}$)
<i>trans</i> 、 <i>cis</i> ノナクロル	406.7870	408.7840	416.8205 ($^{13}\text{C}_{10}$)
デイルドリン	262.8570	264.8540	269.8804 ($^{13}\text{C}_{12}$)
エンドリン	262.8570	264.8540	269.8804 ($^{13}\text{C}_{12}$)
オキシクロルデン	386.8052	388.8023	396.8388 ($^{13}\text{C}_{10}$)
HCB	283.8102	285.8072	289.8303 ($^{13}\text{C}_6$)
アルドリン	262.8570	264.8540	269.8804 ($^{13}\text{C}_{12}$)
マイレックス	271.8102	273.8072	276.8269 ($^{13}\text{C}_{10}$)

(4) POPsの定量

POPsの濃度は内標準法を用いて計算した。

標準試料を用いて検量線を作成し、標準試料中の対象物質とクリーンアップスパイクの感度係数(RF)を式(4-1)から求めた。

次に未知試料中の各対象物質とクリーンアップスパイクのピーク面積値の比から検量線により式(4-2)で検出量を求め、その後、未知試料量で割ることで対象物質の濃度を計算した。

$$RF = \frac{As}{Acs} * \frac{Ccs}{Cs} \quad (4-1)$$

$$\text{検出量(pg)} = \frac{A}{Acs} * \frac{Ccsi}{RF} \quad (4-2)$$

As : 標準試料中の対象物質のピーク面積

Acs : クリーンアップスパイクのピーク面積

Cs : 標準試料中の対象物質質量(pg)

Ccs : クリーンアップスパイク添加量 (pg)

A : 未知試料中の対象物質のピーク面積

RF : 感度係数

Ccsi : 未知試料へのクリーンアップスパイクの添加量(pg)

(5) エナンチオマー解析

α -HCHには図(2)-5に示すような鏡像異性体毎が存在し、それぞれの代謝速度が異なるため、それらの組成を調べることでラセミ体から代謝された時間の長短を知ることができる。

クロマトグラフ上で先に検出されるピークを(-)、後から検出されるピークを(+)とし、エナンチオマー比のEF値を次式で定義する。

$$EF = E(+)/E(+)+E(-)$$

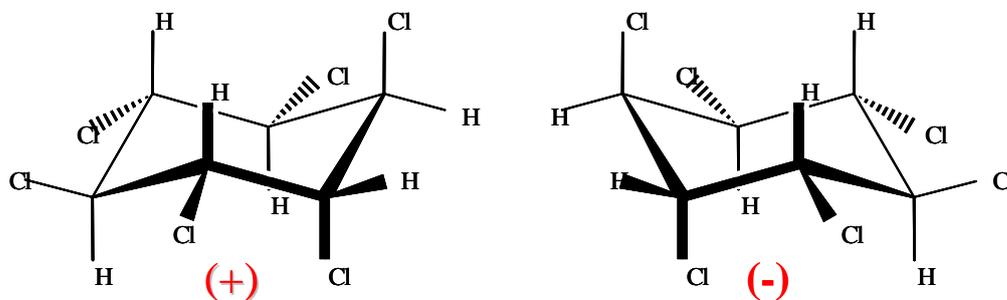
ここで、

E(+): (+)のエナンチオマーのピーク面積

E(-): (-)のエナンチオマーのピーク面積

工業原体のようなラセミ体の場合、EF=0.5となる。

表(2)-4に示すように、 α -HCHの場合 (+) がより速く代謝されるので、代謝が進むとEF<0.5となる。Harnerらによると代謝による半減期は (+) - α -HCHで5.4年、(-) - α -HCHで16.9年としている。³⁾



図(2)-5 α -HCHの (+) と (-) の化学構造

分析方法としては、GC/MS分析用キャピラリーカラムとして液相に β -シクロデキストリンを用いたカラム（BGB-172、20% tert-butyldimethylsilylated beta-cyclodextrin in methylphenylcyanopropylpolysiloxane）を使用することにより、光学異性体分析を行った。

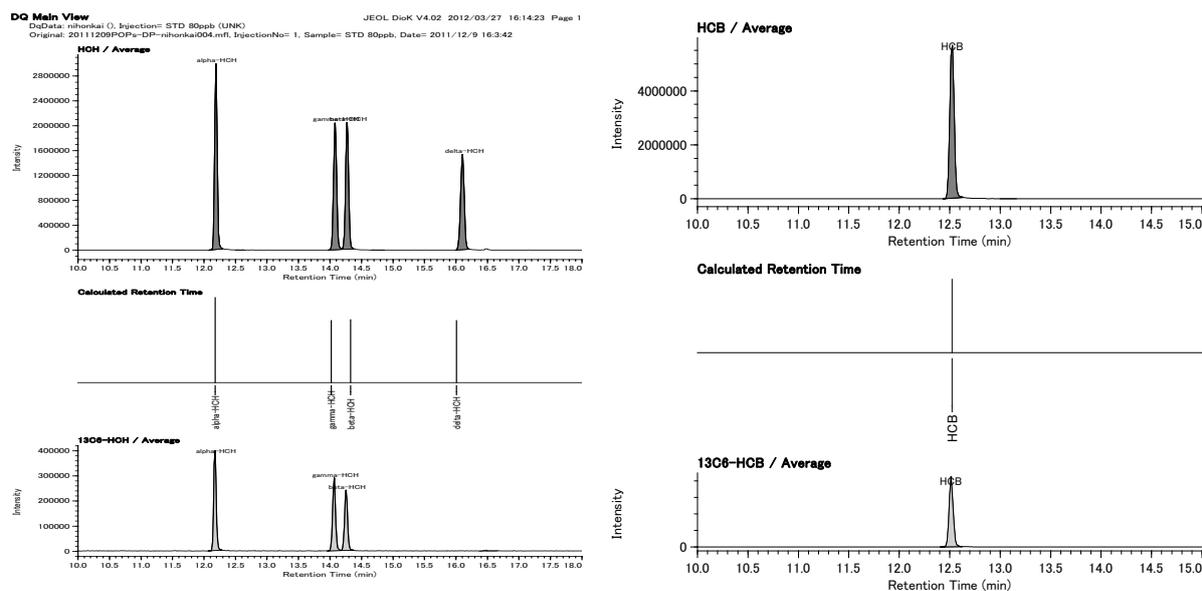
表(2)-4 半減期（年）

Estimated half-lives for various removal processes, years			
	hydrolysis	microbial degradation	hydrolysis + microbial degradation
(+)- α -HCH	64	5.9	5.4
(-)- α -HCH	64	22.8	16.9
γ -HCH	110	18.8	16.1

4. 結果及び考察

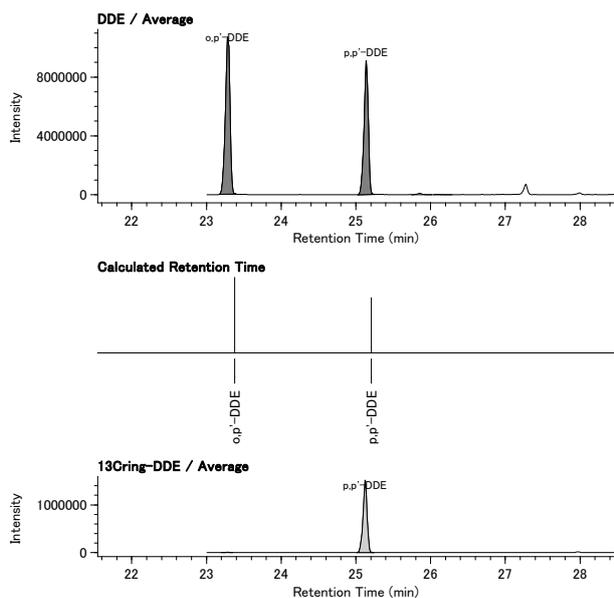
(1) POPsのクロマトグラム

標準物質のクロマトグラムを図(2)-6に示す。（上段：native、下段：surrogate）同定は理論塩素同位対比に一致しているかどうかとリテンションタイムから判断した。

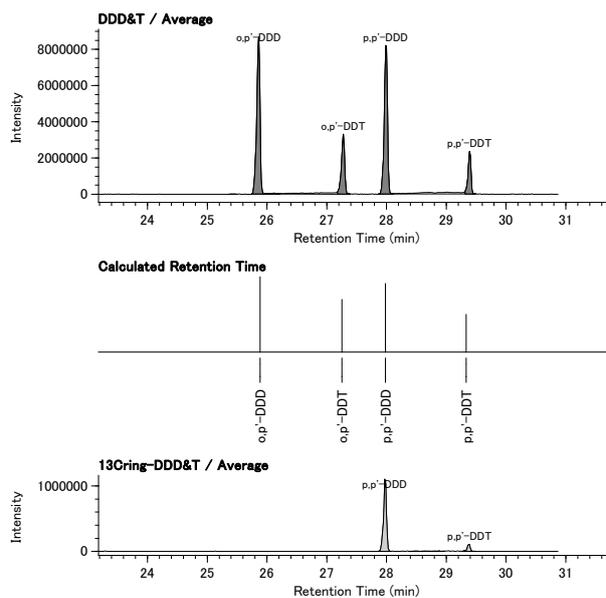


HCH（左から α 、 γ 、 β 、 δ -HCH）

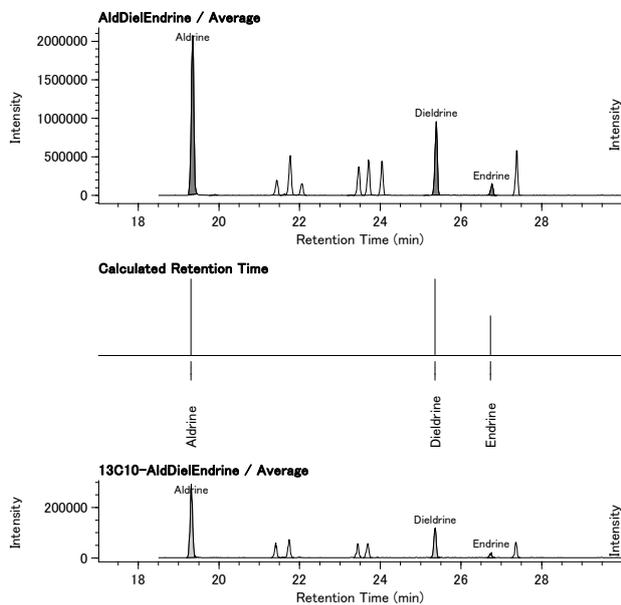
HCB



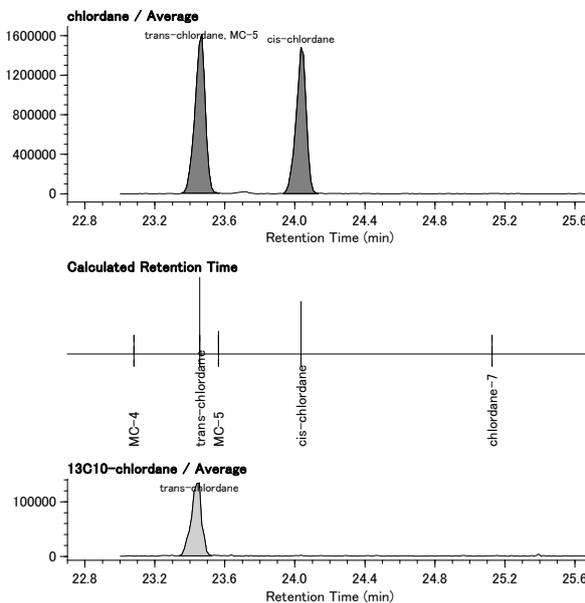
DDE (左から o,p'-, p,p'-DDE)



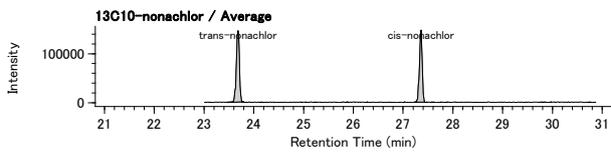
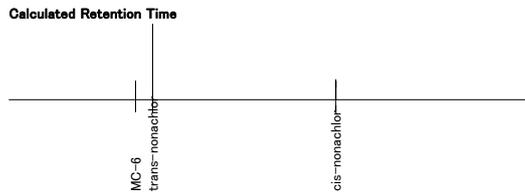
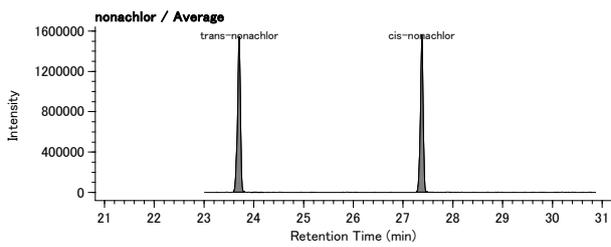
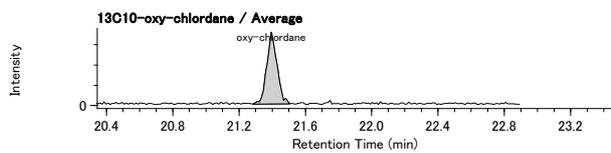
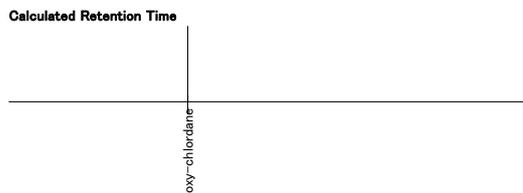
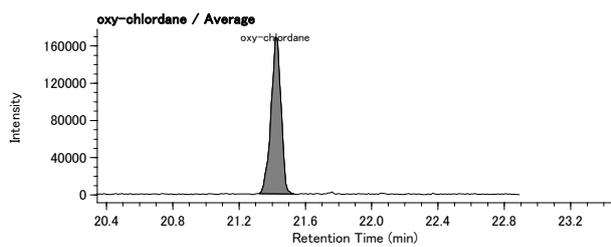
DDD, DDT
(左から o,p'-DDD, p,p'-DDD,
o,p'-DDT, p,p'-DDT)



Drin類

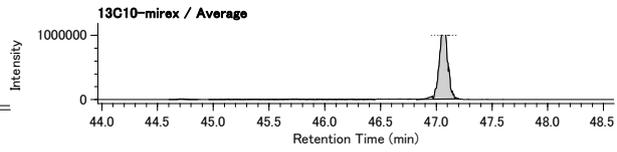
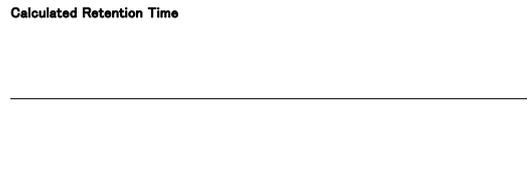
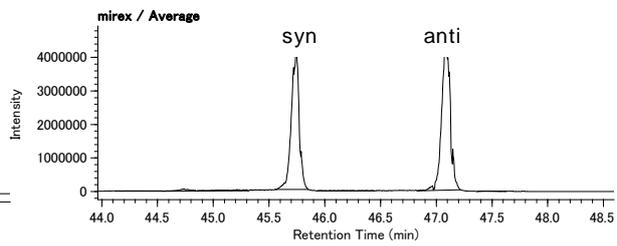
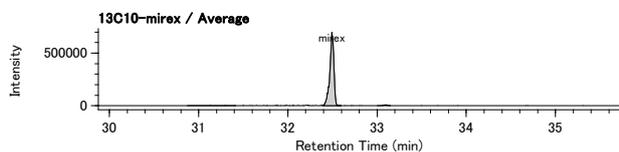
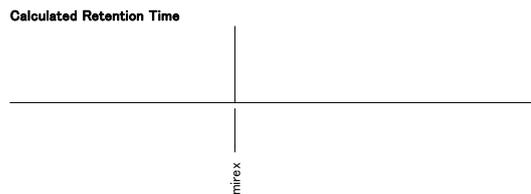
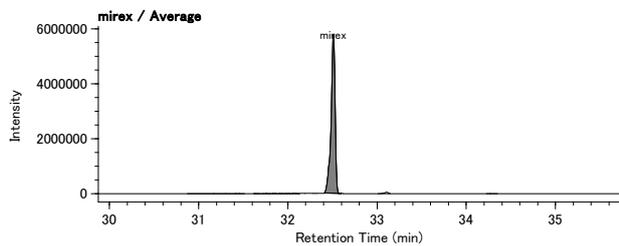


chlordanes



oxy-chlordane

nonachlor



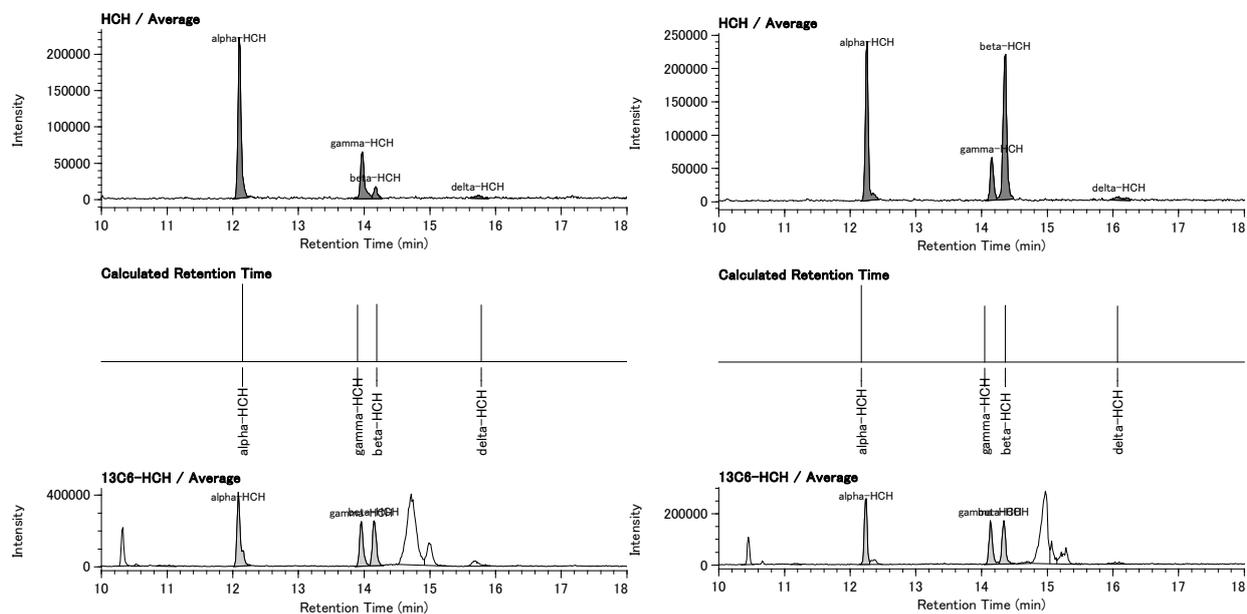
Mirex

Dechlorane Plus

図(2)-6 標準物質のクロマトグラム

次に実サンプルのHCHのクロマトグラムの例を図(2)-7に示す。

(左図が大気試料、右図が海水試料)



大気試料の例

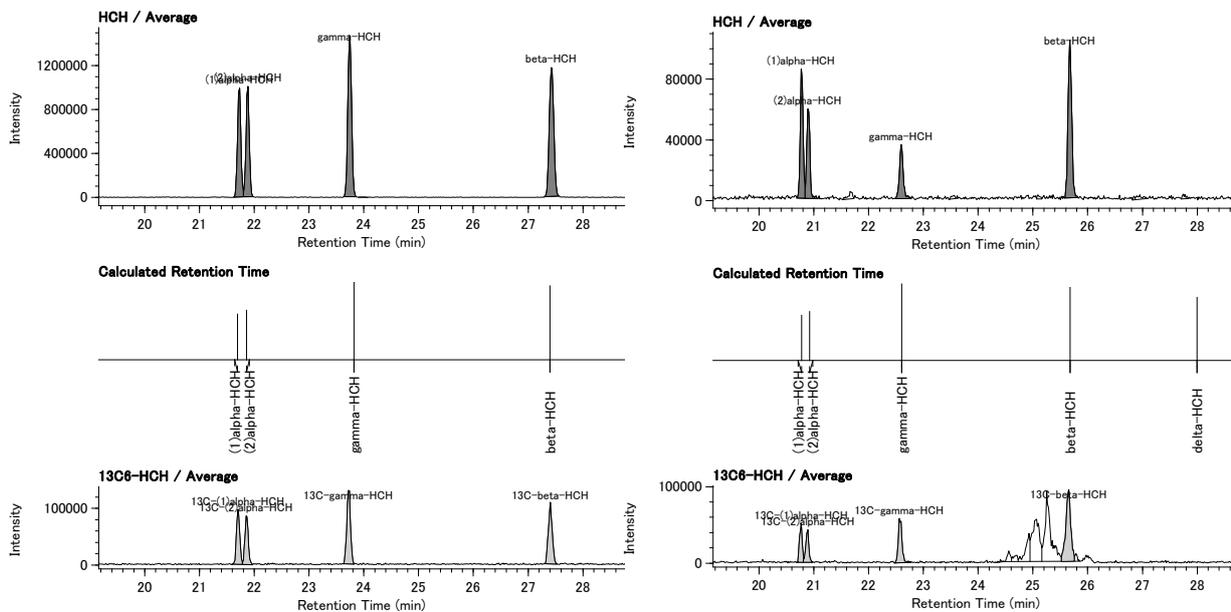
海水試料の例

図(2)-7 実試料のクロマトグラム

一般的に大気試料では $\alpha > \gamma > \beta$ 、海水試料では $\beta > \alpha > \gamma$ の順で検出量が多い。

次にエナンチオマー分析の α -HCHクロマトグラム例を図2-(8)に示す。

(左図が標準試料、右図が海水試料)



図(2)-8 α -HCHのエナンチオマーのクロマトグラム例

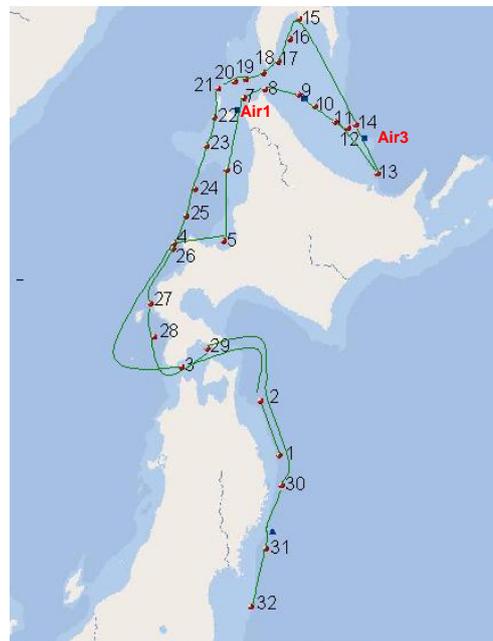
海水試料では (+) α -HCHの代謝がより速く進み、 $EF < 0.5$ となっている

(2) 測定結果

1) サンプルングポイントを図(2)-9に示す。



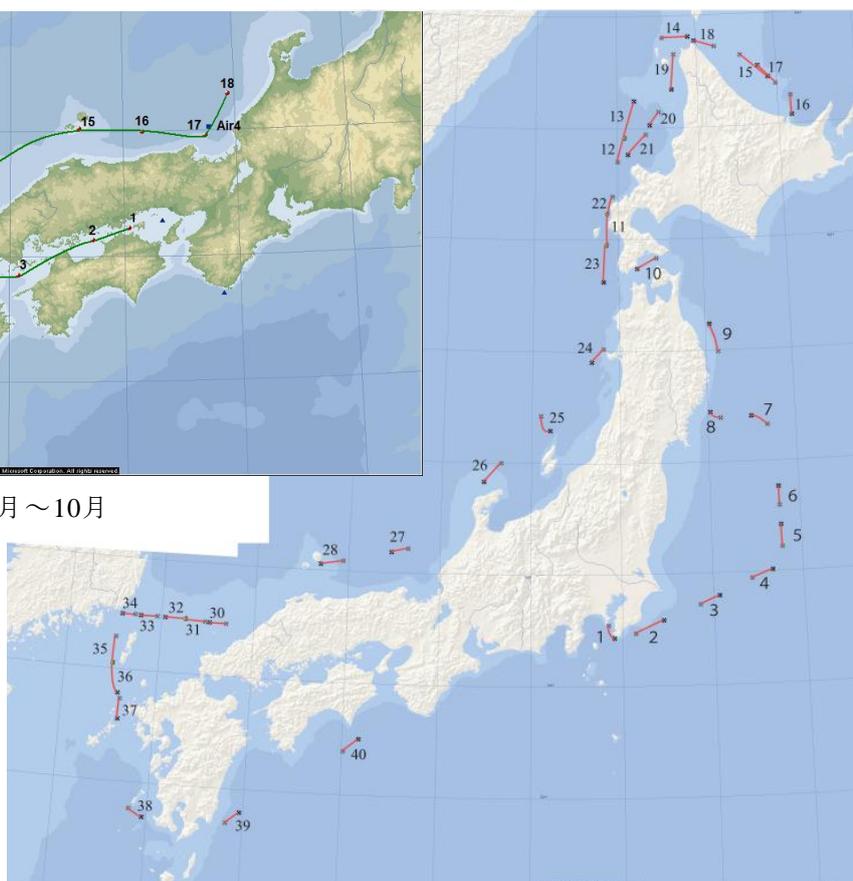
2010年7月～8月



2010年7月～8月



2010年9月～10月

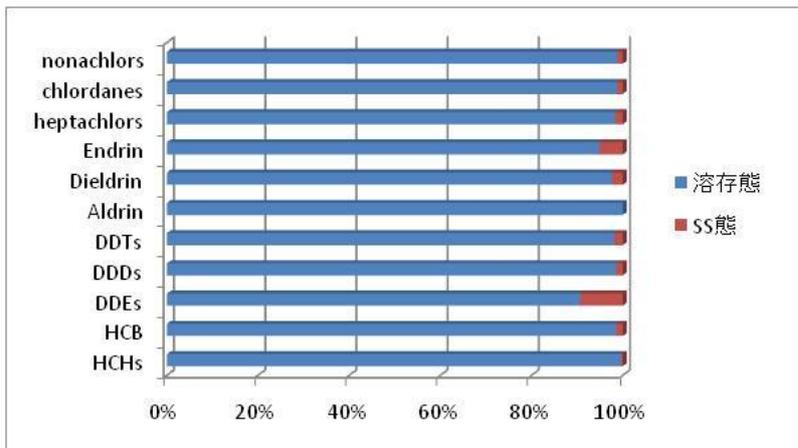


2011年10月

図(2)-9 サンプルングポイント

2009年度は海水試料のサンプリングに粒子態はポリプロピレンカートリッジ（PP）、溶存態はポリウレタンフォーム（PUF）と活性炭フェルトに吸着させていたが、PPは予備洗浄が行えず、コンタミがブランクレベルと同等かそれ以上に検出され、また溶媒抽出が困難であった。

そこで、2010年度からはPPの代わりに石英繊維ろ紙（GC-50H）を用いることとした。図(2)-10に粒子態と溶存態の存在割合を示す。その結果、95%以上が溶存態として存在していた。



図(2)-10 POPsの粒子態と溶存態の存在割

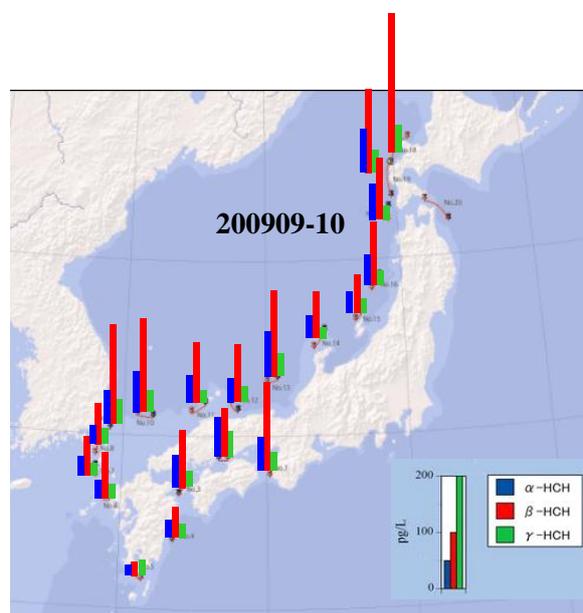
2) 海洋の濃度分布

以下に年度毎の調査結果概要を示す。

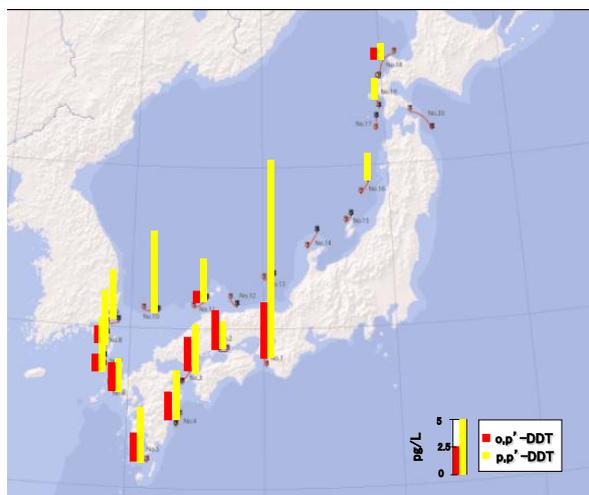
a) 2009年度

HCHの濃度分布を図(2)-11に示した。HCHsは、71~438pg/Lの範囲で検出され、朝鮮半島付近および北海道南西域において相対的に濃度が高かった。

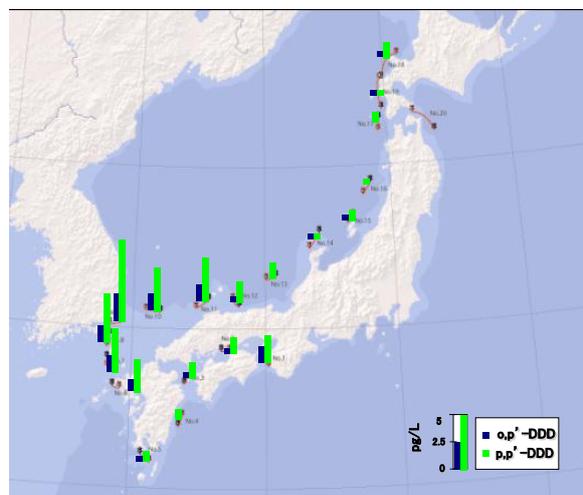
DDTs及びDDDsの濃度分布を図(2)-12、13に示す。それぞれ$1.0 \sim 46\text{pg/L}$及び$1.0 \sim 20\text{pg/L}$の範囲で検出され、北部に比べて南部が高い傾向にあった。朝鮮半島沖でHCHs、DDTsおよびDDDsの濃度が高い地点は、韓国の廃棄物海洋投棄区域周辺であった。



図(2)-11 HCHの濃度分布



図(2)-12 DDTの濃度分布



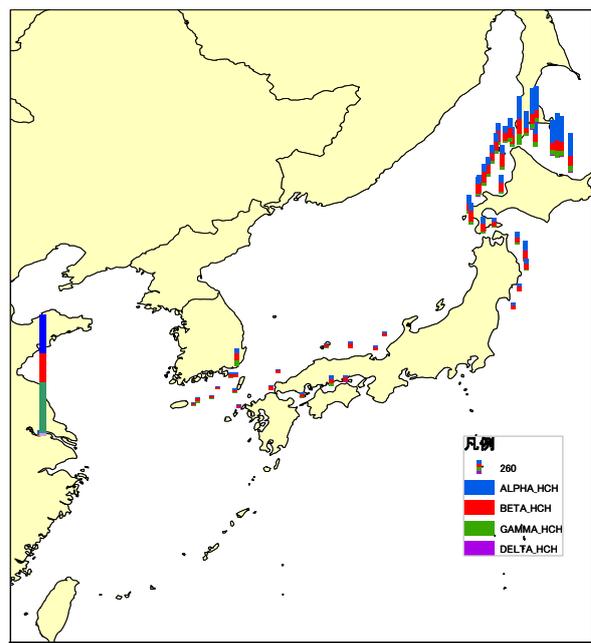
図(2)-13 DDDの濃度分布

b) 2010年度

本調査で最も高濃度で検出されたHCHsの海水中濃度分布を図(2)-14に示す。

なかでも長江下流域では 2300 ± 220 pg/Lの濃度で検出され、全地点で最も高濃度であった。日本周辺海域では北部の濃度が高く、特に北海道北部の海域では $700 \sim 880$ pg/Lであり、対馬海峡から日本海南部 ($55 \sim 140$ pg/L)、瀬戸内海 ($100 \sim 200$ pg/L) に比べて高濃度であった。ほとんどの地点で <100 pg/Lである日本海に比べて北海道北部が高い傾向にあることが明らかとなった。

DDTsは対馬海峡周辺海域から 4.5 ± 2.2 pg/Lで検出された。一方、北海道・サハリン周辺海域では 2.2 ± 0.9 pg/Lであり、対馬海峡の海域がやや高濃度であった。長江下流域では、これらの海域よりも高い 460 ± 92 pg/Lで検出された。この傾向はp,p'-DDDについても同様であった。



図(2)-14 HCHの濃度分布

2009年度の調査では、対馬海峡北部にある韓国の海洋投棄区域周辺海域から 4.4 及び 7.7 pg/LのDDTsが検出されている。黄海にある別の投棄区域の底質からは、DDTs、PCBs及びPBDEなどが周辺より高濃度で検出されおり⁴⁾、POPsの環境汚染が懸念されている。

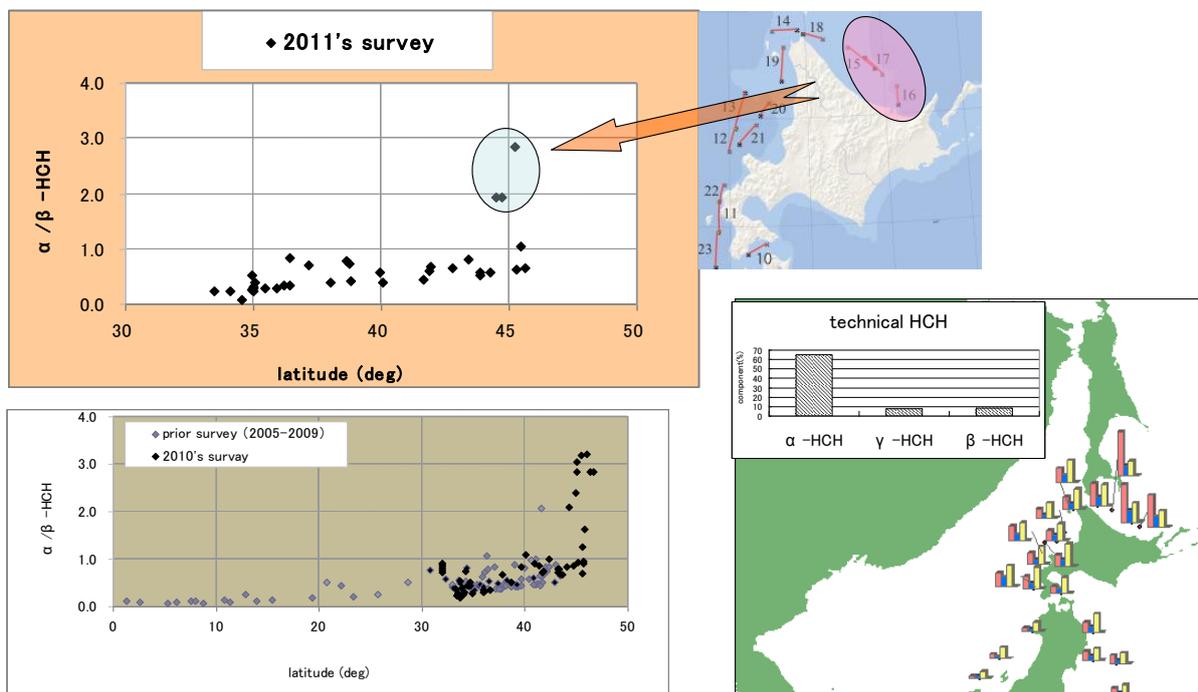
2010年度の調査では2009年度ほど海洋投棄区域に近い地点はなかったが、対馬海峡ではDDTs及びp,p'-DDDが高い傾向にあることが分かった。また、対馬海峡の特に濃度の高かった1地点についてはDieldrinの濃度の上昇もみられた。

長江下流域では、全てのPOPsが日本周辺海域よりも高濃度で検出され、中でもHCHs及びDDTsは日本の河川⁵⁾ と比べても数倍高い濃度であった。中国では、POPsの中でもHCHs及びDDTsの生産量が特に多く、それぞれ世界の33%及び20%を占める。また、中国で使用されたHCHsには特徴があり、 γ 異性体の殺虫剤 (Lindane) が南部の綿花栽培などで広く使用されてきた。そのため、中国南部のHCHsによる環境汚染は γ 体の割合が多いことが報告されている⁶⁾。

c) 2011年度

HCH、DDTsの濃度分布について、前年度調査と類似の傾向であった。HCHは $40 \sim 430$ pg/Lの範囲で検出され、最高濃度は北海道東部の周辺海域であった(図(2)-16)。 α/β 比を図(2)-15に示す。HCH工業原体の組成を図(2)-16の左上に示した。原体では α 体が大部分を占めているが、通常、海水中では物性の違いから β 体が優位的となる。 β 体は他の異性体より蒸気圧が低く沸点が高いため、海水(水経由)で輸送される割合が多い。一方、 α 体は揮発性が高く大気経由で長距離輸送されてきたものが、緯度の高い地域で冷却され海水に落ちてくるため、緯度が高くなるほど、 α/β 比は大きくなると考えられる。北海道東部のNo.15,16,17の地点では α/β 比が他の地点より特徴的に高くなっているのは、これらの要因に加え、オホーツク海での海洋循環によりアムール川からの影響を受けている可能性もある。大島ら⁷⁾によれば、東樺太海流にのって3ヶ月足らずで北海道沿岸にまで達すると予測している。すなわち、工業原体の α 体が優位な異性体組成が北部から輸送されてきた

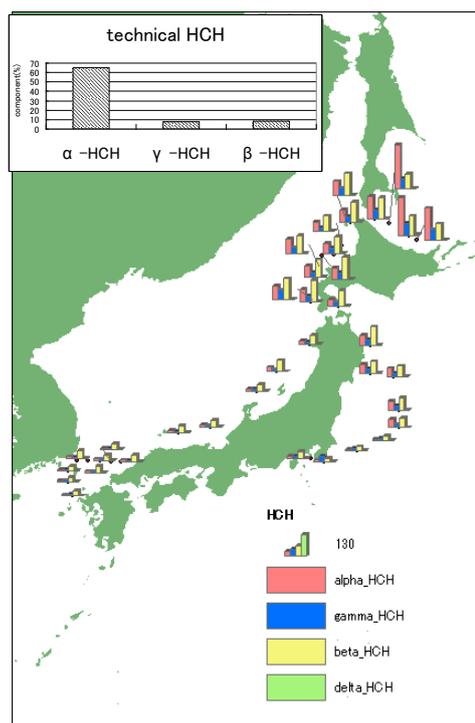
とも考えられる。これらの現象を明らかにするには、冬季における海洋と大気の同時サンプリング、アムール川の河川データが必要であろう。



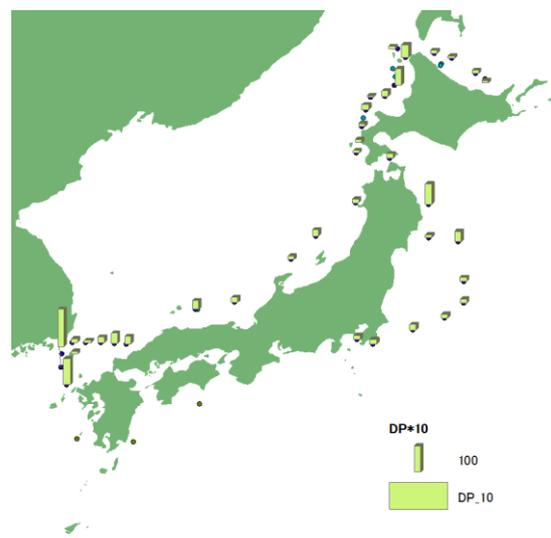
図(2)-15 α/β 比と緯度の関係

図(2)-17にデクロランプラスの濃度分布を示す。デクロランプラスはOxyChem社(アメリカ)によって、約40年前から製造され、EPAにおいて、年間454 t以上製造される高生産量化合物に指定されている。Anpon社(中国)では2003年以降、年間300~1000t、現在までに2100~7000t製造されている。用途としては、難燃剤として工業用ポリマーに添加され、電気ケーブルやワイヤー、コンピューターのコネクター、プラスチック屋根材等に使用されてきた。これまで国内では環境中濃度の報告がなく、今回初めて海洋における調査を行った。その結果、0.7~14pg/Lの範囲で検出され、平均2.7pg/Lであった。中国東北部を流れる松花江での検出例(200~2000pg/L)と比較すると低濃度であり、また、対馬海峡周辺においては、他の海域の濃度レベルより、やや高いレベルであった。

なお、長江におけるデクロランプラス濃度は5~16 pg/Lであり、上記海洋調査の濃度範囲に比べてやや高いものの、特に汚染が見られるというレベルではないものと考えられた。

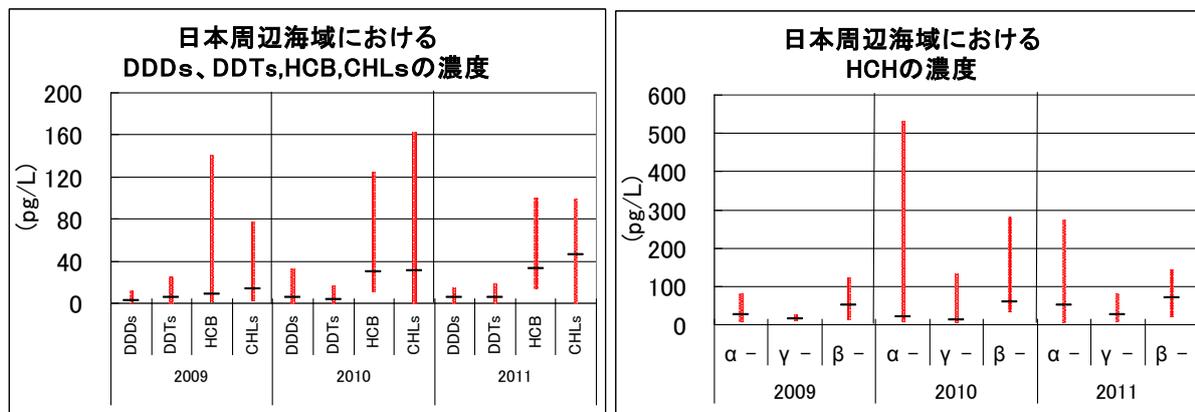


図(2)-16 HCH濃度分布

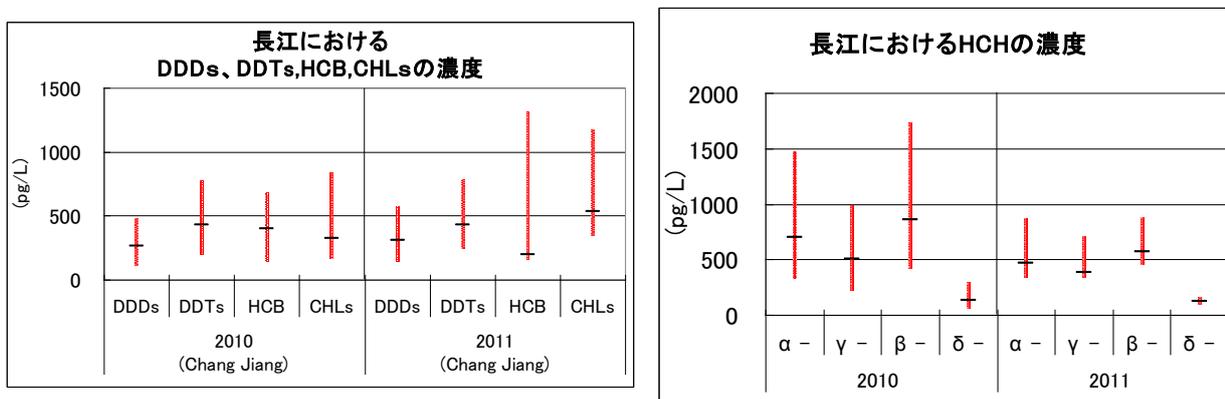


図(2)-17 デクロランプラス濃度分布

次に、過去3カ年の日本周辺海域及び長江における調査から、DDD_s, DDT_s, HCB, CHL_s及びHCHの経年別濃度範囲を図(2)-18、19に示す。縦棒は濃度範囲、横棒は中央値を表している。



図(2)-18 日本周辺海域におけるPOPsの経年別濃度範囲



図(2)-19 長江におけるPOPsの経年別濃度範囲

今回の調査では、各物質ともに濃度範囲がきわめて広い結果であったが、中央値で比較すると、概ね日本周辺海域における濃度は、HCH>クロルデン類>HCB>DDD_s, DDT_sの傾向にあった。また、長江においてはHCH>DDT_s>クロルデン類>DDD_s>HCBの傾向が見られた。そして長江における濃度範囲は海水中濃度より1桁程度高いものとなっている。

表(2)-5に示すように原体のクロルデン類では、8塩素のchlordaneが9塩素のnonachlorの約2倍の割合を占めている。この組成を反映して、海水中の濃度もchlordaneがnonachlorの約2倍の濃度を示していた。

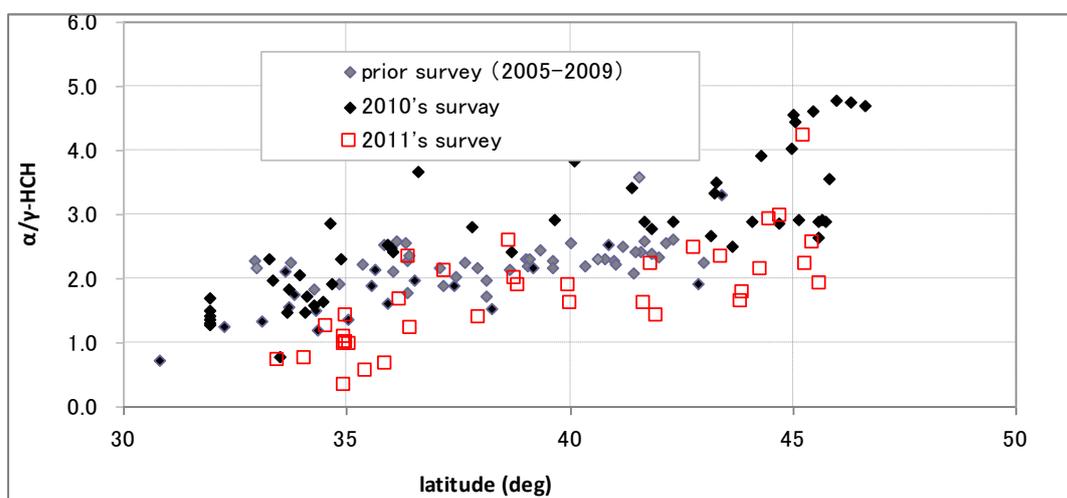
表(2)-5 クロルデン原体中の組成

chlorine	component	ratio (%)
Cl ₆	α - chlordene	0.7
	γ - chlordene	3
	β - chlordene	3.6
Cl ₇	heptachlor	4.8
Cl ₈	MC-4	0.3
	trans- chlordane	18
	MC-5	5.8
Cl ₉	cis-chlordane	16
	MC-6	1.5
	trans-nonachlor	14
	cis-nonachlor	4.5

3) 異性体比による起源推定

本調査により検出された HCHs の α 体/ γ 体の比を緯度ごとにプロットした。(図(2)-20)

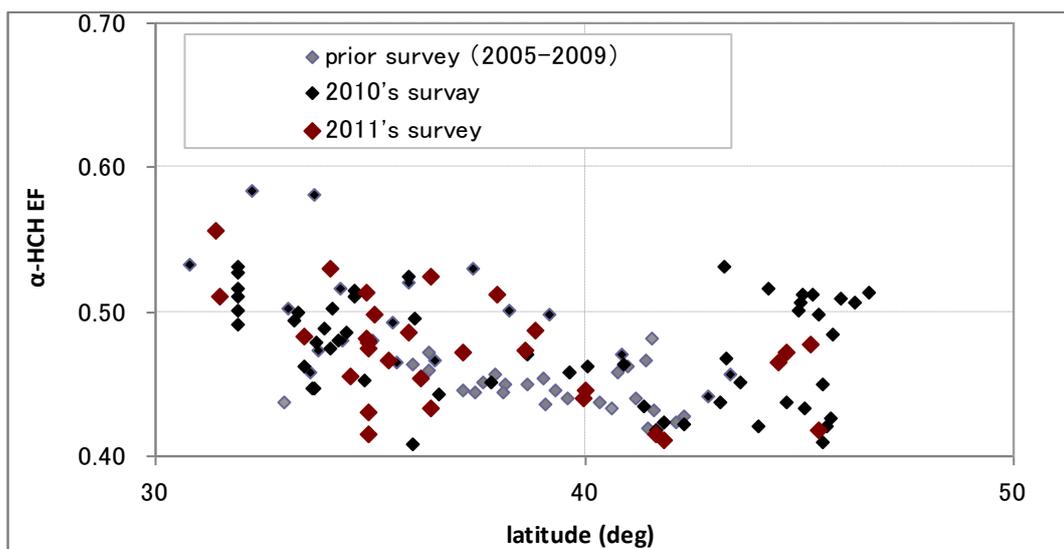
長江下流域の α/γ -HCH は 1.3 ± 0.2 であり、HCHs が高濃度で検出された北海道北部 (4.2 ± 0.6) 及び韓国周辺海域 (1.9 ± 0.6) と比べると、長江下流域では γ 体の割合が多いことが分かった。これまでの調査結果と合わせて評価すると、日本海では緯度が低くなるにつれて α/γ 比は減少する傾向がみられている。これらのことから、中国で使用された HCHs が長江を経て海洋に排出され、日本海にも影響を与えている可能性があることが分かった。また、長江下流域から検出された Chlordane 類 (Chlordene、Heptachlor、Chlordane 及び Nonachlor) は、測定した代謝物 (Oxy-chlordene、Heptachlor-epoxide 及び Oxy-chlordane) の割合が 1.4% であり、対馬海峡周辺海域の $2.3 \pm 0.6\%$ 及び北海道・サハリン周辺海域の $6.7 \pm 2.3\%$ に比べて低かった。このことから、長江では代謝が進行していない比較的新しい Chlordane 類の汚染源が存在する可能性が考えられた。



図(2)-20 α/γ -HCHと緯度の関係

4) エナンチオマー解析

POPs 汚染の新旧を知るための指標として、近年注目されているエナンチオマー (光学異性体) 分析を行った。対象は、今回の調査で最も濃度の高かった HCHs とし、エナンチオマー比 (EF=(+)/(++)(-)) を算出した。HCHs の工業原体は EF=0.5 (ラセミ体) であるが、環境中に排出されると (+) 体は (-) 体よりも代謝による半減期が 4 倍ほど早いいため、使用された年代が古いほど EF 値は減少する。このことから EF 値は汚染の新旧を把握するための指標となると考えられている³⁾。2005 年から行った調査の各調査地点における α -HCH の EF を図(2)-21 に示す。EF がラセミ体に近かったエリアは北海道東部 (0.50 ± 0.02) 及び長江下流域 (0.51 ± 0.02) であり、次に対馬海峡周辺海域 (0.49 ± 0.02) であった。日本海では、EF は緯度が高くなるにつれて減少する傾向がみられ、兵庫県北部から石川県沖あたりの日本海中部での EF は 0.46 ± 0.05 であり、日本海北部の北海道周辺海域では 0.44 ± 0.03 であった。また、東北の太平洋沖の EF は 0.46 ± 0.01 であった。これらのことから、北海道北部、長江下流域及び対馬海峡周辺海域では、比較的新しい HCHs の汚染源の影響を受けていることが示唆された。



図(2)-21 緯度とEF値 (α -HCH) の関係

5) 大気試料

表(2)-6にサハリン航路、表(2)-7に韓国航路における大気濃度を示した。大気試料から検出されたHCHsの異性体パターンは、海水試料とは異なり、 $\alpha > \gamma > \beta$ 体の順であった。濃度レベル及び異性体パターンは近隣都市と似た傾向を示した。

大気を測定した結果、北海道北部ではHCHsが 160 pg/m^3 で検出された。これは、日本の大気濃度レベルと比べてやや高い値であり、海水と同様に汚染源の影響を受けていると考えられた。海水ほど他地点との濃度差が顕著でなかったのは、気温が5度以下と低かったことから、大気への移行が多くなかったことが原因と考えられる。対馬海峡周辺海域のHCHsの大気中濃度は $32 \pm 9 \text{ pg/m}^3$ であり、能登半島沖と同程度であった。これらの海洋上のPOPs大気濃度については、ほとんど前例がないため、今後シミュレーションなどによる動態解析を行う際の基礎データとして活用が期待される。なお、大気サンプリングについては、船舶の後方デッキに設置していたが、海水をかぶったり、雨天時には測定ができないなど試料採取条件が厳しく、十分にサンプリングができなかった。大気、海洋の物質移動の解明には大気と海水の同時サンプリングは不可欠であり、今後、試料採取装置、設置場所の改良が必要と考える。

表(2)-6 サハリン航路(2010年7月～8月)

サハリン-大気(ガス態)	Sampling point		
	1	2	3
			(pg/m ³)
alpha-HCH		104	144
gamma-HCH		35	26
beta-HCH		3.7	6.6
delta-HCH		N.D.	1
HCB		558	1091
o,p'-DDE		0.5	1.2
p,p'-DDE		7.4	6.7
o,p'-DDD		1.6	1.5
p,p'-DDD		0.7	0.6
o,p'-DDT		3.0	3.2
p,p'-DDT		3.0	2.8
Aldrin		N.D.	N.D.
Dieldrin		34	32
Endrin		N.D.	1.0
heptachlor		25	9.3
trans-chlordane		25	20
cis-chlordane		15	12
oxy-chlordane		5.8	4.6
trans-nonachlor		11	12
cis-nonachlor		2.1	2.8
mirex		0.2	0.4

表(2)-7 韓国航路 (2010年9月～10月)

韓国クルーズ-大気(ガス態)	Sampling point			
	1	2	3	4
				(pg/m ³)
alpha-HCH	25	20	16	18
gamma-HCH	13	11	6	9
beta-HCH	1.3	1.2	0.7	1.4
delta-HCH	0.2	N.D.	N.D.	0.4
HCB	474	384	325	237
o,p'-DDE	0.6	0.4	0.2	0.3
p,p'-DDE	2.8	1.5	0.9	2.4
o,p'-DDD	3.4	6.7	0.3	0.3
p,p'-DDD	1.1	0.9	1.2	0.6
o,p'-DDT	1.5	0.7	0.6	0.7
p,p'-DDT	1.9	1.1	1.0	1.0
Aldrin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dieldrin	13	14	8.8	8.7
Endrin		0.4	1.1	0.3
heptachlor	11	7.6	3.3	9.5
trans-chlordane	8.5	5.2	3.2	17.0
cis-chlordane	5.7	4.1	2.4	15.4
oxy-chlordane	2.9	0.8	0.7	1.9
trans-nonachlor	4.6	2.8	1.7	15.0
cis-nonachlor	0.8	0.8	0.5	2.9
mirex	0.2	0.1	0.1	0.1

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

これまでほとんど情報がなかった日本海域において、沿岸沖の表層水のPOPs汚染状況を把握した。特に、POPsの中で最も検出率の高かったHCHsについては高濃度汚染エリアが明らかとなった。

また、長江に比較的新しいPOPsの高濃度汚染がみられ、それらが日本海へ流入している可能性が示唆された。HCHsについては北海道周辺海域にもオホーツク海経由と推測される新しい汚染源の存在が示唆された。

(2) 環境政策への貢献

日本海周辺海域のPOPs汚染マップを作成し、高濃度及び新規汚染のあるエリアを明らかにしたことから、国や都市の汚染拡大の防止対策が有効に選択できると考えられる。本研究から得られた成果は、沿岸域・海域総合統合管理（ICARM）等の国際的な政策や環境基準作成に有用な情報である。今後の国際間のモニタリングや適切な対策に貢献するため、国内、国際学会などにおいて成果の広報・普及に努めており、ダイオキシン国際学会でも高い関心を集めた。

6. 国際共同研究等の状況

(1) パッシブサンプラーによる地球規模の POPs 大気モニタリングを行っている Environmental Canada の Tom Harner 博士、トロント大学の Frank Wania 博士らと情報交換を行い、またトロント大学の Xianming Zhang 氏とは POPs の大気サンプリングの共同研究を行なった。

これらの成果は今後、広域モニタリングを行う際の重要な知見となった。

(2) POPs のエナンチオマーについて、先進的な研究を行なっている Environmental Canada の Terry Bidleman 博士と本研究成果について Dioxin2011 国際シンポジウム等で意見交換を行い、研究を進めた。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

< 論文（査読あり） >

- 1) M. SUZUKI, S. TAKAMINE, M. TSURUKAWA, C. MATSUMURA, T. NAKANO and H. IMAISHI: Organohalogen Compounds, 71, 1881-1885 (2009)

“Investigation of hydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs) in the air and the sediments around the paper recycling plant.”

- 2) M. TSURUKAWA, M. SUZUKI, S. TAKAMINE, C. MATSUMURA, T. NAKANO, D. MATSUMOTO, A. KONDO and A. KAGA: Organohalogen Compounds, 71, 2031-2036 (2009)

“The levels of Dioxins and PCBs in ambient air and the attempt of predicting the concentration by numerical simulation technique.”

- 3) C. MATSUMURA, S. TAKAMINE, M. YOSHIDA, M. SUZUKI, A. YAMAMOTO, M. TSURUKAWA and T. NAKANO: Organohalogen Compounds, 71, 2315-2319 (2009).

“Contamination of perfluorinated compounds in the river water of Hyogo Pref., Japan.”

- 4) T. EZAKI, N. SAITO, T. YONEKUBO and T. NAKANO: *Organohalogen Compounds*, 71, 2687-2692 (2009).
 “Development of PFCs high sensitivity analysis method applied retention gap technique with UPLC/MS/MS.”
- 5) H. KAWASAKI, N. TAKAHASHI, H. FUJIMORI, K. OKUMURA, T. WATANABE, C. MATSUMURA, S. TAKEMINE, T. NAKANO and R. ARAKAWA: *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 23, 3323-3332 (2009).
 “Functionalized pyrolytic highly oriented graphite polymer film for surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry in environmental analysis.”
- 6) M. SUZUKI, M. TSURUKAWA, S. ABE, C. MATSUMURA, T. NAKANO and M. KUNUGI: *Organohalogen Compounds*, 72, 860-863 (2010)
 “The sea water concentration and enantiometric fraction of HCHs in the seas around Japan”
- 7) M. Tsurukawa, M. Suzuki, T. Okuno, S. Takemine, Y. Okada, C. Matsumura, T. Nakano: *Organohalogen Compounds*, 72, 884-887 (2010)
 “Calibration and field survey of passive airsamplers for persistent organic pollutants”
- 8) 功刀正行、阿部幸子、鶴川正寛、松村千里、藤森一男、中野武：分析化学, 59, 967-984 (2010)
 「篤志観測船を用いた残留性有機汚染物質による地球規模海洋汚染の観測－太平洋海域観測－」
- 9) M. TSURUKAWA, M. SUZUKI, T. OKUNO, S. TAKEMINE, C. MATSUMURA and T. NAKANO: *Organohalogen Compounds*, 73, 1077-1080 (2011)
 “Investigation of the behavior of persistent organic pollutants in Japan Sea”

<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) 鈴木元治、松村千里、中野武：第18回環境化学討論会（2009）
 「水酸化PCBの大気中濃度の測定」
- 2) 中瀬龍太郎、竹峰秀祐、鈴木元治、松村千里、熊谷哲、中野武：第18回環境化学討論会（2009）
 「PFOA,PFOSとその類縁物質の分析」
- 3) 佐藤信武、加藤紀子、小西泰二、江崎達哉、中野武：第18回環境化学討論会（2009）
 「UPLC/MS/MSにおけるリテンションギャップ法を用いたPFCs分析」
- 4) 松村千里、竹峰秀祐、吉田光方子、鈴木元治、山本敦史、中野武：第18回環境化学討論会（2009）
 「兵庫県水環境中の有機フッ素化合物の汚染状況」
- 5) Tsurukawa, M., Suzuki, M., Takemine, S., Matsumura, C., Nakano, T., Matsumoto, D., Kondo, A. and Kaga, A.: 29th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollution (2009)

- “The levels of Dioxins and PCBs in ambient air and the attempt of predicting the concentration by numerical simulation technique”
- 6) 鈴木元治、鶴川正寛、松村千里、中野武、阿部幸子、功刀正行：第19回環境化学討論会（2010）
「日本周辺海域におけるPOPsの海水中濃度及び大気中濃度の把握」
 - 7) 鈴木元治：ひょうごエコ・サイエンスセミナー（2010）
「日本海における残留性有機汚染物質（POPs）の動き」
 - 8) 功刀正行、中野武、松村千里、鶴川正寛、鈴木元治、阿部幸子：日本分析化学会第59年会（2010）
「商船を利用した広域海洋汚染観測(8)」
 - 9) M. Suzuki, M. Tsurukawa, S. Abe, C. Matsumura, T. Nakano, M. Kunugi: 30th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollution, San Antonio, USA, 2010
“The sea water concentration and enantiometric fraction of HCHs in the seas around Japan.”（アブストラクト提出済み）
 - 10) M. Tsurukawa, M. Suzuki, T. Okuno, S. Takemine, Y. Okada, C. Matsumura, T. Nakano: 30th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollution, San Antonio, USA, 2010
“Calibration and field survey of passive airsamplers for persistent organic pollutants.”（アブストラクト提出済み）
 - 11) C. Matsumura, M. Suzuki, M. Tsurukawa, S. Abe, T. Nakano, M. Kunugi: Techno-Ocean2010, Kobe, Japan, 2010
“Enantioselective Analysis of POPs in Seawater.”（アブストラクト提出済み）
 - 12) 松村千里：第10回 e-シンポジウム（2010）
「Dioxin symposium 2010 光学異性体に関する研究発表」
 - 13) 鈴木元治：第10回 e-シンポジウム（2010）
「Dioxin symposium 2010 アジア諸国におけるPOPs汚染の近況に関する研究発表」
 - 14) 松村千里：第2回サイエンスフェア（2011）
「旅客船や商船を利用した広域な海洋汚染調査（安全科学科）－日本海における残留性有機汚染物質（POPs）の動き－」
 - 15) T. Nakano, C. Matsumura, M. Tsurukawa, M. Suzuki, S. Takemine, T. Okuno, S. Abe, M. Kunugi: UNU International Symposium on Existing and Emerging Chemicals in the Environment, Shanghai, China, 2011
“Congener-specific and enantioselective analysis of POPs”（アブストラクト提出済み）
 - 16) M. Tsurukawa, M. Suzuki, T. Okuno, S. Takemine, C. Matsumura, T. Nakano: 31th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollution, Brussels, Kingdom of Belgium 2011
“Investigation of the behavior of persistent organic pollutants in Japan sea”（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) Stockholm Convention of Persistent Organic Pollutants: <http://chm.pops.int/default.aspx>
- 2) 功刀正行、阿部幸子、鶴川正寛、松村千里、藤森一男、中野 武：篤志観測船を用いた残留性有機汚染物質による地球規模海洋汚染の観測－太平洋海域観測－、分析化学、59, 967-984 (2010)
- 3) Harner, T., Kylin, H., Bidleman, T. F., Strachan, W. M, J.: Removal of *r*- and *d*-Hexachlorocyclohexane and Enantiomers of *r*-Hexachlorocyclohexane in the Eastern Arctic Ocean. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1157-1164 (1999)
- 4) Hong, H. S., Shim, J. W., Yim, H. U., Kannan, N., Youngnu, J., Won, H. J. and Han, M. G. Enrichment of persistent anthropogenic pollutants in the ocean dumping zone of Korea. *BFR 2010*, 13-16 (2010)
- 5) 環境省：化学物質環境実態調査－平成21年度版 化学物質と環境 (2010)
- 6) Liua, M., Chenga, S., Oua, D., Yangb, Y., Liua, H., Houc, L., Gaoa, L. and Xua, S.: Organochlorine pesticides in surface sediments and suspended particulate matters from the Yangtze estuary, China. *Environ. Pollut.* **156**, 168-173 (2008)
- 7) Ohshima and Simizu (2008, *J. Oceanogr.*), Uchimoto *et al.* (2007, *J. Oceanogr.*)

(3) 日本海域の有機汚染物質の発生・輸送と海洋への負荷に関する研究

財団法人日本環境衛生センター

アジア大気汚染研究センター 大気圏研究部

佐藤 啓市・大泉 毅

〈研究協力者〉

財団法人日本環境衛生センター アジア大気汚染研究センター

大気圏研究部

猪股 弥生・黒川 純一

気象庁気象研究所 環境・応用気象研究部

梶野 瑞王

独立行政法人国立環境研究所 地域環境研究センター

大原 利眞

平成21～23年度累計予算額：32,124千円（うち、平成23年度予算額：10,338千円）
予算額は、間接経費を含む。

【要旨】日本海域におけるPAHs、POPsの汚染状況を把握するために、東アジアにおける有機汚染物質の排出インベントリ(REAS-POP)及び有機汚染物質を対象に含めた大気化学輸送モデル(RAQM2-POP)を開発した。中国における他のPAHsの排出インベントリと東アジアにおけるPAHsの観測値の一致性により、モデル計算の妥当性を確認した。日本・能登におけるBenzo[a]pyrene(BaP)濃度は、中国北部～中部で排出されたバイオ燃料燃焼、石炭燃焼、石炭の物質転換由来のBaPの寄与が支配的になる冬季～春季に上昇し、日本国内で排出された移動発生源由来が支配的になる夏季に低下することが示された。

また、2005年の東アジアにおけるBaPの乾性沈着量及び湿性沈着量を求めた。東アジア全域のBaP乾性沈着量は湿性沈着量の約3倍で、90%以上は陸地に沈着していることが分かった。乾性沈着量/湿性沈着量の比は、陸地においては乾性が湿性の約3.5倍であったが、海洋では乾性と湿性がほぼ同量であり、海域への有機汚染物質の大気負荷を評価する際に、湿性沈着が重要な役割を果たしていることが示された。韓国、日本においては総沈着量（湿性＋乾性）が排出量を上回っており、長距離輸送されるPAHsが大気負荷量に大きな割合を占めていることが分かった。日本海域へのBaPの大気沈着量は7.8 ton/年と算出され、海水の流入口である対馬海峡やウラジオストク近傍で高い沈着量を示しており、大気沈着したPAHsが海流によって日本海域に拡散されることを示唆する結果が得られた。

東アジアの地域別、海域別に分けたBaPの乾性、湿性沈着量の発生源解析の結果から、中国、東シナ海では発生源近傍の寄与が年間を通して高く、韓国、日本、日本海、北西太平洋では、冬季には中国からの寄与が、夏季には東ロシア、韓国、日本からの寄与が高いことが示された。

【キーワード】大気化学輸送モデル、インベントリ、排出係数、大気沈着、有機汚染物質

1. はじめに

東アジア諸国では近年の著しい経済発展によってエネルギー消費量が増大し¹⁾、それに伴い石炭燃焼が主要な起源とされるPAHsや農業・産業活動で使用されるPOPsの大気、土壌、河川等を通じ

た放出量も増加していると推定される。これまで、東アジアの大都市を中心にPAHs、POPsの大気観測及び都市スケールの発生源解析研究は数多く行われてきた。一方、PAHs、POPsの輸送・蓄積を評価した大気モデル研究は、長距離移動大気汚染物質モニタリング・欧州共同プログラム(EMEP)で開発しているモデル(MSCE-POP)により、PAHsやダイオキシン類の大気沈着量に対する長距離輸送寄与の重要性が示されている²⁾。東アジア地域においては、これまでGISで用いられる地理データに基づき大気、河川等での媒体間の輸送を考慮した多媒体ボックスモデルが開発され、日本におけるPOPsの大気暴露濃度が評価されている³⁾が、大気素過程を考慮した領域モデルの開発は十分に行われていない。また、本研究の主題となっている、日本海域におけるPAHs、POPsの汚染状況を明らかにするためには、観測データのみでは調査地点近傍の汚染状況しか把握できないため、観測データとモデル解析との総合的解析によって、北東アジアを包括する面的な汚染状況を明らかにする必要がある。

2. 研究開発目的

本サブテーマでは、アジア大気汚染研究センターが開発してきたRAQMモデルをベースに、有機汚染物質を対象を含め拡張した大気化学輸送モデル(RAQM2-POP)を開発し、東アジア地域における大気中PAHsの排出・輸送・沈着過程及び日本海域における海洋へのPAHs負荷量のモデル解析を行うことを目的とする。

具体的には、サブテーマ1「日本海域のPAHsの分析と動態解析に関する研究」及び国立環境研究所のグループと連携して、モデル計算に必要な東アジア地域から放出される有機汚染物質の排出源セクター別排出インベントリ(REAS-POP)の作成を行い、これまでデータが不十分な東アジア地域におけるPAHsの発生源情報を取得した。また、モデル計算に用いるRAQM2-POPモデルを構築し、東アジア地域におけるPAHsの大気中濃度及び海洋・陸域への沈着量を試行計算した。この計算結果とサブテーマ1により北東アジアの数都市で観測された大気中PAHs濃度との比較を行い、モデル計算結果の妥当性を検証した。

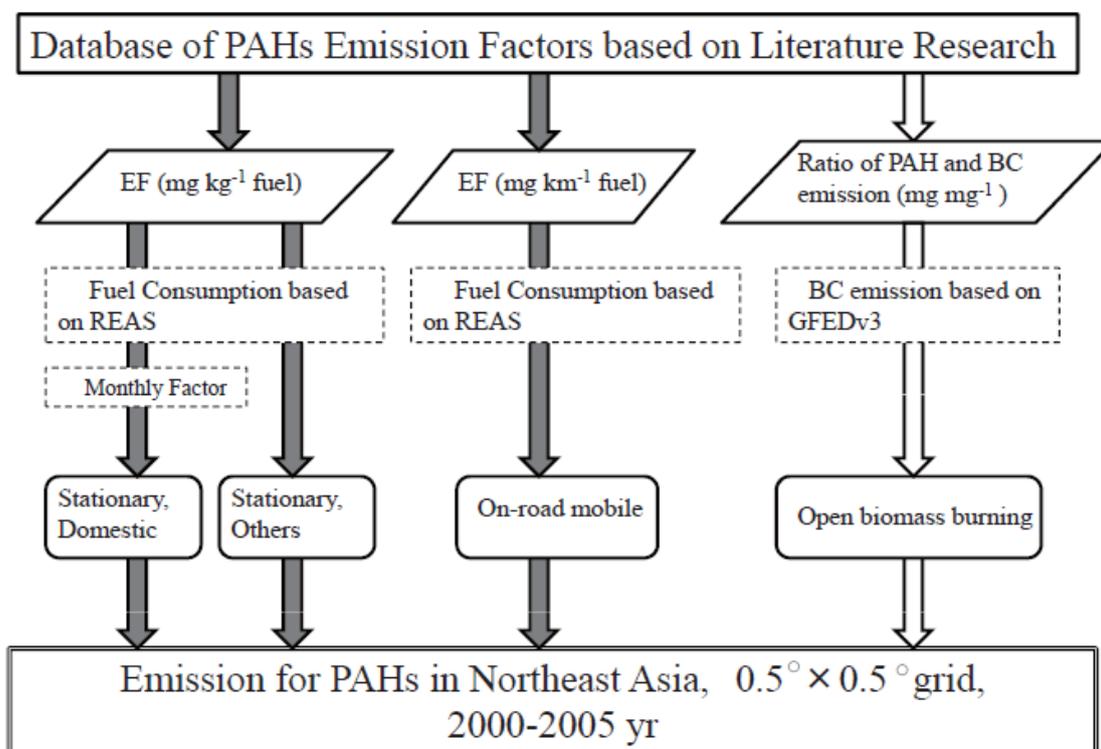
更に、観測値との比較により精緻化を行ったREAS-POPインベントリ及びRAQM2-POPモデルを用いて、東アジア地域における大気中PAHsの時空間濃度分布を求め、海洋及び陸地面への沈着量マップを作成した。この結果に基づき、日本海域における大気から沈着するPAHsの寄与を評価し、大気中PAHs濃度・沈着量に対する、中国、ロシア、韓国、日本からの発生源寄与解析を行った。

3. 研究開発方法

(1) 有機汚染物質の排出インベントリ(REAS-POP)の作成方法

東アジアでは、中国を中心とする国別のPAHsの排出インベントリがいくつか報告されているが⁴⁾、地域全体を包括する有機汚染物質の排出インベントリは作成されておらず、モデル解析を行うためには独自で排出インベントリを作成しなければならない。PAHs、POPsの主要な発生源として石炭や石油などの化石燃料燃焼、家庭における薪の燃焼、自動車などの輸送手段からの放出、農業活動等が考えられており、それぞれの排出セクターからの大気排出量は異なると考えられる。そこで、本研究では、国立環境研究所・大原らの研究グループによって開発されたアジア地域における大気汚染物質排出インベントリ(Regional Emission Inventory in Asia, REAS)¹⁾による排出セクター燃料消費量データを基に、東アジア地域を対象を含む緯度経度0.5度グリッド毎のPAHsの排出

インベントリ(REAS-POP)を作成した。図(3)-1にPAHsの排出インベントリの作成手順を模式的に示す。



図(3)-1 PAHsの排出インベントリの作成手順

REASでは燃料消費量を5種の固定発生源セクター（家庭、工業、その他の物質変換、発電所、その他の輸送手段）、7種の移動発生源セクター（低負荷ガソリン車、高負荷ガソリン車、低負荷ディーゼル車、高負荷ディーゼル車、ガソリンバス、ディーゼルバス、二輪車）及び7種の燃料セクター（石炭、ガス、軽油、ディーゼル燃料、重油、植物燃料、その他燃料）毎に分類している。本研究では、16種類のPAHs及び21種類のNPAHsを対象物質（B-0905-4、表(1)-1参照）とし、排出量を算定した。

各PAHの排出量は排出源・燃料セクターごとに、次式で算定した。

$$\text{PAH排出量} = \text{排出係数 (単位燃料消費量または単位走行距離当たりの排出量、文献値を利用)} \\ \times \text{活動量 (燃料使用量、自動車の走行距離、製品の製造量、REASデータを利用)}$$

排出係数は欧米及びアジアにおける文献値（例えば文献4）を用いた。排出係数は地域や燃焼条件により大きく異なり、いくつかの排出源では文献が非常に限られているものもあった。文献値が複数あるものについて、最大値、最小値、中央値を用いてPAHsの大気中濃度を試行計算した所、中央値が観測値と良く一致していたので、本研究では北東アジアの中央値を用い、北東アジアのデータが無い排出係数については、他の地域の値を用いた。バイオマス燃焼由来のPAHsの排出量については、排出係数のデータがないことからブラックカーボンの排出インベントリから推定し、他の排出係数の文献値が皆無のものについては、排出量を0とみなした。活動量データは年平均値で与えられているので、季節変動を再現するために、外気温と住宅環境におけるエネルギー消費

量の関係から得られる係数⁵⁾を月毎に求めて、月毎のPAH排出量に掛け合わせ、季節間の重み付けを行った。

東アジア諸国における経済状況、大気浄化技術の違いにより、排出係数が国毎で大きく異なる可能性が考えられる。初めに、各国で同じ排出係数を与えてモデル計算を行った所、PAHs大気濃度の季節変動が再現できなかった。中国と日本における移動発生源セクターからの排出係数を比較すると、中国は日本よりも100-1000倍大きかった^{6, 7)}。従って、日本と台湾における移動発生源セクターからの排出係数は文献値を用い、他のセクターからの排出係数は、発展途上国（中国、東ロシア、モンゴル、北朝鮮）と先進国（日本、韓国、台湾）に分け、先進国の排出係数は発展途上国の1/100に設定した。

なお、NPAHsについては、排出源・燃焼セクターごとに燃焼時に大気中に排出されるエアロゾル重量あたりの排出量を使用した⁸⁾。

(2) 有機汚染物質の大気化学輸送モデル(RAQM2-POP)の開発方法

RAQM2-POPモデルは3次元オイラー型化学輸送モデルであるRegional Air Quality Model (RAQM)⁹⁾にPOPの大気プロセスを導入したものである。RAQMは一次大気汚染物質であるSO₂、NO_x、CO、VOCs、NH₃等の排出、輸送、反応、沈着過程を計算しており、大気中の化学反応過程には、気相光化学反応過程、ガス-エアロゾル熱力学平衡過程、液相化学反応過程が組み込まれている。

RAQM2-POPモデルは、RAQMモデルから新たに有機汚染物質の発生、輸送、反応、気固平衡及び沈着過程を考慮している。対象とする物質は、7種のpolychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs)、10種のpolychlorinated dibenzofurans (PCDFs)、5種のpolychlorinated biphenyls (PCBs)、 γ -hexachlorocyclohexane (γ -HCH)、hexachlorobenzene (HCB)、16種のPAHs及び21種のNPAHs (B-0905-4、表(1)-1参照)である。本研究ではモデル結果の検証に用いる連続観測データが存在する9種のPAHs (Flu, Pyr, BaA, Chr, BaP, BbF, BkF, BghiP, IcdP)のみを解析対象としており、PAHs、NPAHsの発生、輸送、OHラジカルによる消失過程、気固吸着平衡の理論による大気エアロゾルへのPAHの吸着、乾性および湿性沈着過程が考慮されている。なお、現段階では大気中で生成するNPAHsについては考慮していない。

また、モデル開発の過程で、RAQMモデルからエアロゾルの粒径、化学組成、混合状態、煤形状を考慮したエアロゾルモデル(EMTACS)の構築、EMTACSのエアロゾルモジュールのRAQM2-POPへの組み込み、大気エアロゾルへのPAHの吸着過程、乾性及び湿性沈着過程の再考を行い、乾性及び湿性沈着量が精密に計算できるように改良を行った。

RAQM2-POPモデルは化学輸送モデルであるため、気流場は他の気象モデルから与える必要がある。気流計算にはWeather Research and Forecast Model(WRFモデル)のVer3.0を使用した。初期・境界条件には、National Center for Environmental Prediction (NCEP)の緯度経度1度間隔の全球解析値(NCEP FNL ds083.2)を使用した。3次元風向、風速、気温、湿度、雲水混合比、降水速度、短波放射量などの1時間値を使用して、化学輸送計算を行った。モデル領域は北東アジアをカバーしており、水平格子間隔は60 kmで90×60グリッド、鉛直方向にはWRFは地表面から100 hPa表面までの27層、RAQMは10 kmまでの12層取っている。WRFとRAQMの水平グリッドは共通だが、鉛直グリッドが異なるため、WRFモデル結果をRAQM-POPに適応する場合には鉛直内挿する必要があるが、

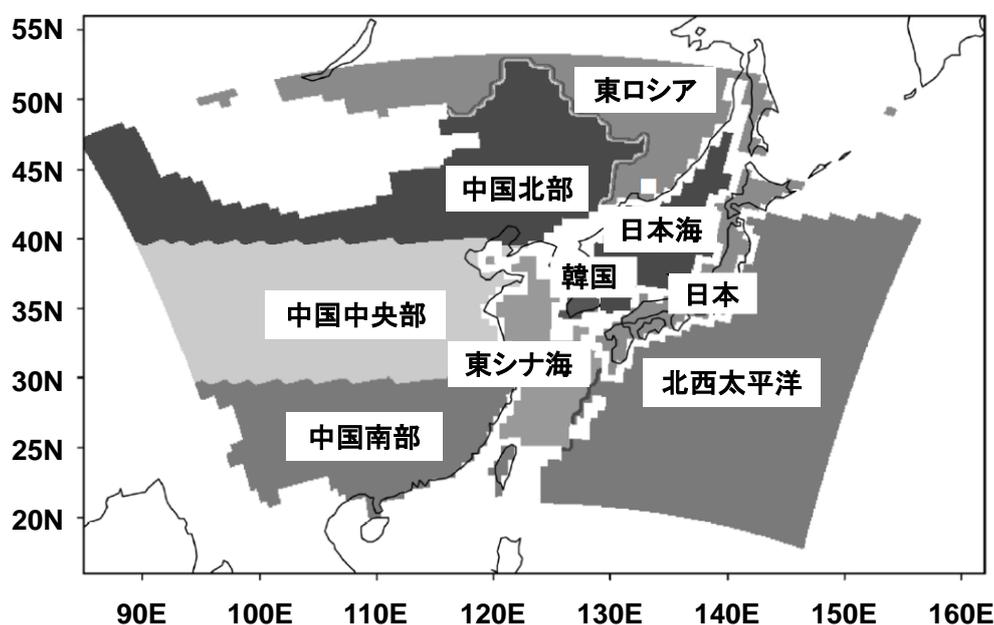
その際に生じる質量不釣り合いはMass Consistentモデルを用いて解消した。

(3) モデル計算値と大気観測データとの比較方法

サブテーマ1で金沢大学グループが取得した中国・北京、ロシア・ウラジオストク、韓国・釜山、日本・能登におけるPAHsの大気濃度観測データとPAH観測地点に最も近いモデル計算グリッドデータとの比較を行い、モデルシミュレーションの妥当性を検証した。なお、60kmの水平解像度では代表できないような急峻な山岳の観測地点は存在しないことから、鉛直方向にはモデル最下層のグリッドの値を比較に用いた。比較対象の期間は、観測データが揃っている2005年に着目した。

(4) PAHの大気中濃度及び大気沈着量計算と発生源寄与解析方法

REAS-POP及びRAQM2-POPの妥当性を確認後、2005年の東アジア地域（北緯20–50度、東経100–150度、図(3)-2参照）におけるPAHの大気中濃度及び大気沈着量計算を行った。空間、時間解像度はそれぞれ0.5度グリッド、1時間である。季節ごと（冬：12–2月、春：3–5月、夏：6–8月、秋：9–11月）に濃度及び沈着量の平均値を求め、季節変動を考察した。これらの結果に基づき、大気中濃度及び大気沈着量の地域平均に対する発生源寄与解析も行った。発生源及び受容地区分を図(3)-2に示す。中国北部、中国中央部、中国南部、東ロシア、韓国、日本の6地域に分け、それぞれの地域からの排出量を20%削減した時としない時の大気中濃度及び大気沈着量の差量の5倍値で各地域からの発生源寄与を評価した。



図(3)-2 RAQM2-POPによる解析領域と発生源／受容地区分

4. 結果及び考察

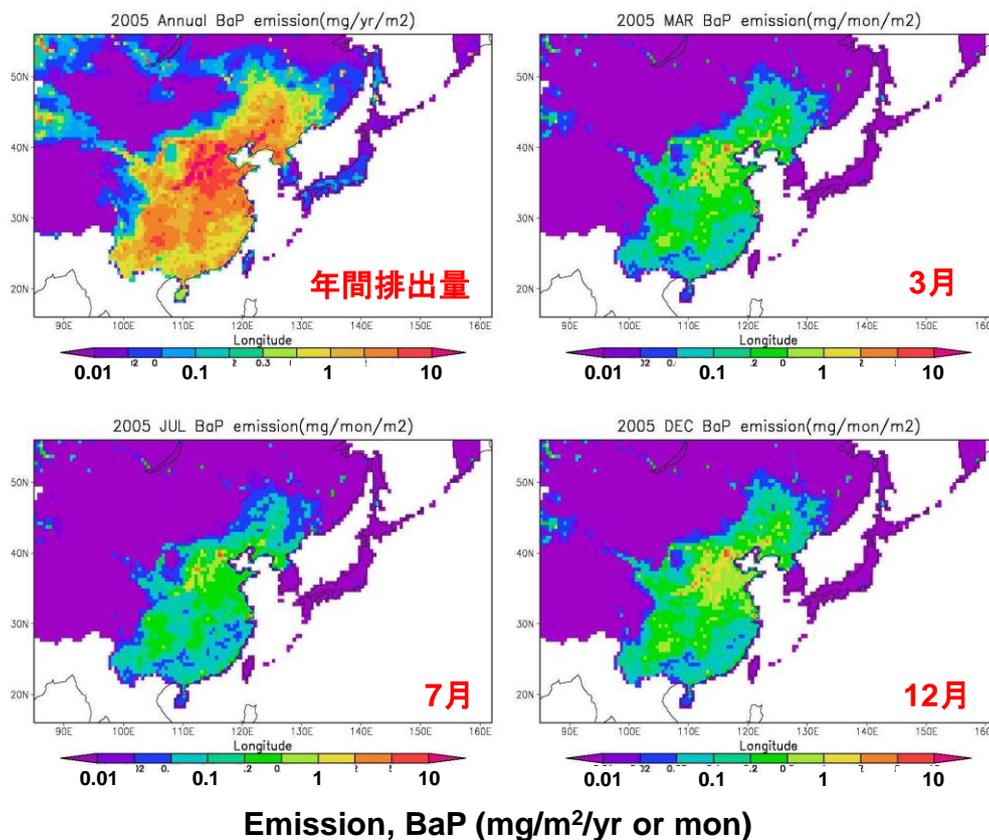
(1) 北東アジアにおけるPAHsの排出インベントリ

2000–2005年の各年についてPAHsの排出インベントリを作成した。本項では、モデル解析の対象とする9種のPAHs(3.(2)項参照)に絞って考察する。図(3)-3に代表的なPAHである

Benzo[a]pyrene(BaP)の2005年の年間・季節排出量分布を示す。年間を通じて華北平原、中国東北部で高い排出量を示し、他にも中国東海岸、貴州省、四川盆地やロシア、韓国及び日本の大都市についても排出量が比較的大きい結果となった。また、東アジアにおける9種のPAHsの年間排出量は 10.5 Gg yr^{-1} と算出され、この内の中国からの排出量は 9.3 Gg yr^{-1} と90%以上を占めていた。

季節値を見ると冬季に中国の華北地方～東北地方で増加していることから、冬季の暖房用石炭使用量増加に伴う季節変化が再現できていると考えられる。排出源・燃料セクターごとの排出量を見ると、一般家庭における石炭燃焼とコークス生成など石炭の物質転換過程が、それぞれ約40%と最も大きな寄与を示し、その他工業活動や家庭におけるバイオ燃料の燃焼の寄与もそれぞれ10%程度あった。他のPAHsについても同様に、一般家庭における石炭、バイオ燃料の燃焼、石炭の物質転換過程が主要な排出源であった。

2000-2005年のPAHs排出量の経年変化については、BbFの場合では2000年に比べて2005年は約15%排出量が増加していた。また、9種のPAHsについては、2003年の中国における9種のPAHsの排出量は 8.0 Gg yr^{-1} と算出され、2003年と比べて2005年は約16%増加していた。中国の研究グループが求めた2003年の9種のPAHsの国内排出量は 7.1 Gg yr^{-1} ⁴⁾であり、本結果と概ね一致していたことから、本研究で作成したインベントリは妥当であることを確認した。2006年以降については、活動量データが無いためインベントリが作成できなかったが、近年は中国における著しい排出抑制政策、技術革新、都市構造の変化により汚染物質排出量が減少しているとも言われており、過去に比べてPAHsの排出量も小さくなっている可能性も考えられる。



図(3)-3 北東アジア域のBaP排出量分布の年間値(2005年)及び季節値(春季:2005年3月、夏季:7月、冬季12月)

表(3)-1に9種のPAHsの国別年間排出量及び東アジア全域における化学種別PAH年間排出量を示す。国別では中国が東アジアの大部分(92%)を占め、北朝鮮(2.7%)、東ロシア(1.8%)が続く、他の国の排出量は0.5%未満であった。化学種別ではFlu(21%)、Pyr(18%)、BaP(13%)、BbF(13%)が多くを占めた。また、主要排出源は国毎で大きく異なり、中国、東ロシア、北朝鮮、モンゴルでは一般家庭における石炭燃焼(11-61%)、バイオ燃料燃焼(4-43%)とコークス生成など石炭の物質転換過程(3-37%)が主要な起源となり、東ロシアとモンゴルではバイオマス燃焼の寄与が約30%と大きな割合を占めた。一方、韓国、日本、台湾では自動車起源(35-68%)が大きな割合を占め、韓国ではこれに加えて工業活動(32%)、石炭の物質転換過程(15%)、一般家庭における石炭燃焼(11%)も寄与が大きかった。

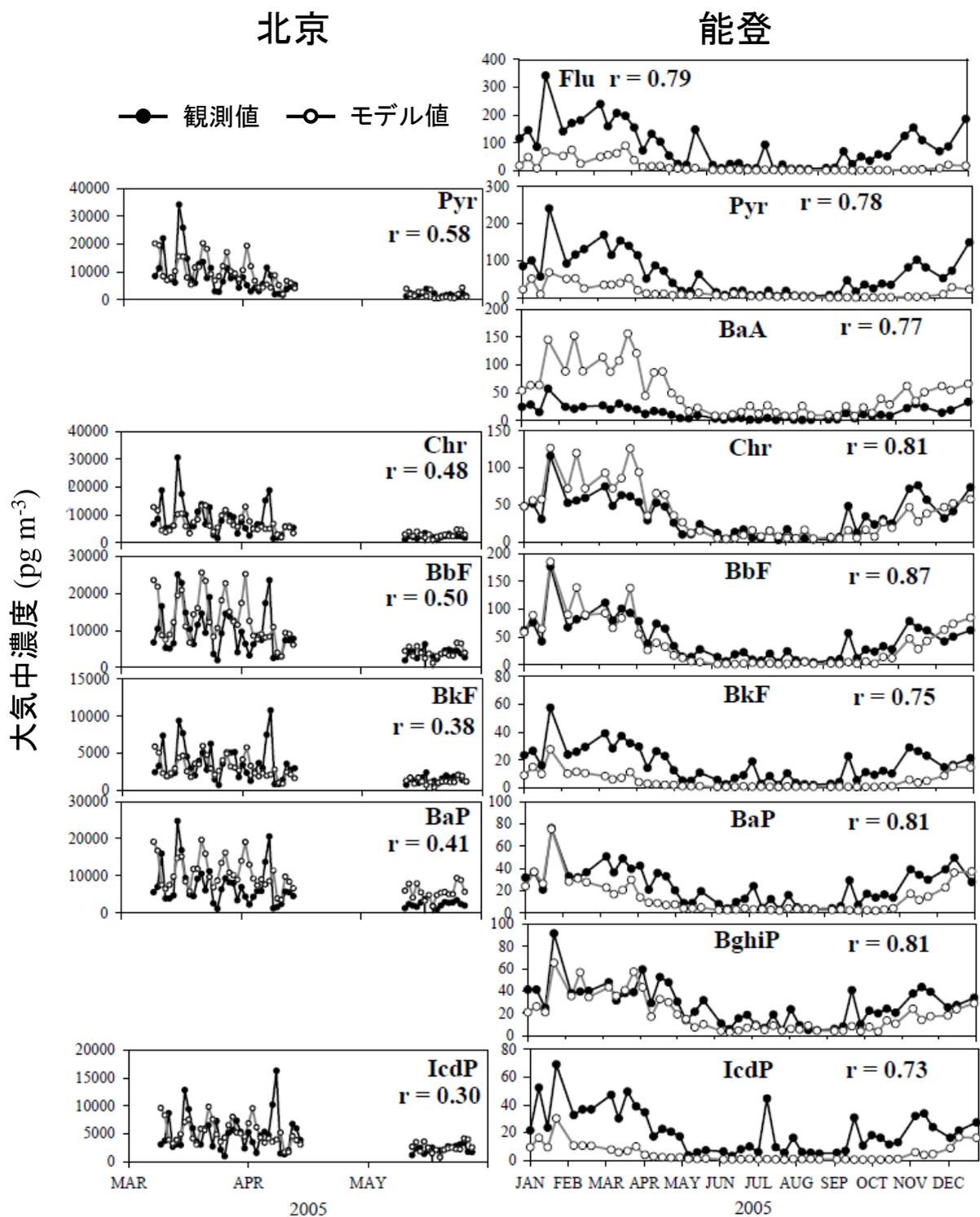
表(3)-1 9種のPAHsの国別年間排出量及び東アジア全域における
化学種別PAH年間排出量(2005年、Gg yr⁻¹)

国名	9PAHs 年間排出量	化学種	年間排出量
中国	9.6	Flu	2.2
東ロシア	0.19	Pyr	1.9
北朝鮮	0.29	BaA	0.9
モンゴル	0.021	Chr	0.93
日本	0.02	BaP	1.4
韓国	0.02	BbF	1.4
台湾	0.0028	BkF	0.52
		BghiP	0.59
		IcdP	0.75

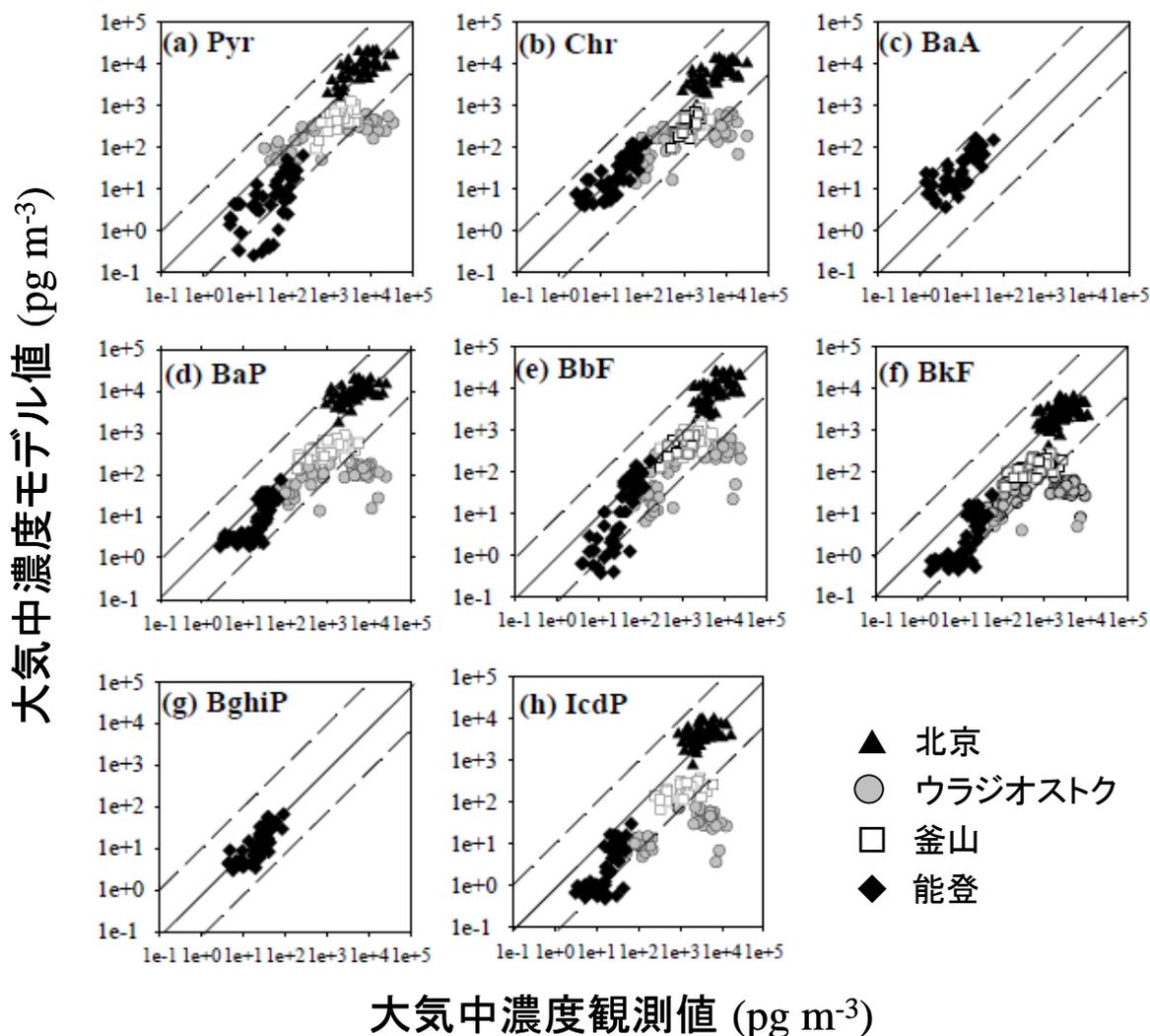
(2) モデル計算値と大気観測データとの比較及び妥当性検証

図(3)-4に2005年の北京及び能登におけるPAHs濃度の時系列変化を示す。両地点で観測されたPAHsのうち、4環であるFlu、Pyrの濃度が最も高かった。両地点におけるモデル値は観測値と概ね一致しており、モデルは中国の発生源地域と受容地である日本の遠隔地域での間の2桁の濃度差を良く再現できることが分かった。北京では3月から5月にかけてPAH濃度が減少しており、寒冷期における石炭の使用量の増加による時間変動を再現できていた。なお、3月15日-16日と4月6日で観測値の方が大きくなったが、この時期には風速が弱く粒子状PAHが拡散しなかったためであると考えられる。このように、北京では一部のデータでは局所的な気象条件や排出源の影響を受けるため、相関係数が能登と比べて低くなっているが($r=0.30-0.58$)、モデル値と観測値の時間変動は概ね合っていると評価できた。

能登においては、モデル値、観測値ともに冬高、夏低の季節変動を示しており、モデルは冬季の中国における高い排出量と季節風による日本への輸送を良く再現できていることが分かった。北京と比べて能登の相関係数は高かったが($r=0.73-0.87$)、能登は遠隔地に位置するために観測地点周辺の影響が小さく、60 km四方の平均値で計算されるモデル値と観測値が良く合ったと考えられる。Flu、Pyr、BkF、IcdPについては他のPAHsに比べて相関係数が低かったが、OHラジカルやNO₃ラジカルとの大気反応による分解過程、長距離輸送中の湿性沈着や乾性沈着による大気除去過程、ガス-粒子の分配係数などを再考すれば、より精緻化できる余地があると考えられる。



図(3)-4 2005年の中国・北京及び日本・能登におけるPAHs濃度の時間変動（北京は日平均値、能登は週平均値を示す。rは観測値とモデル値の相関係数を示す。）

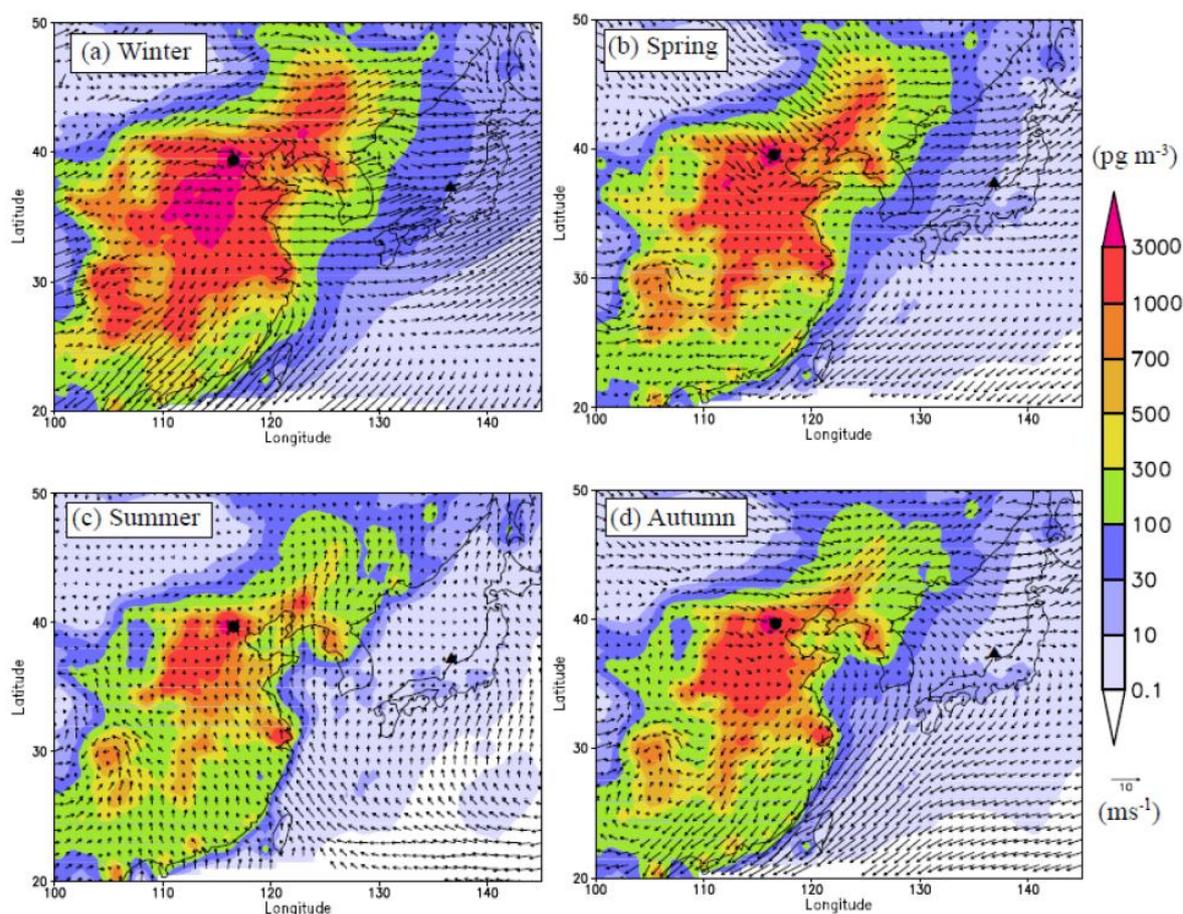


図(3)-5 2005年の中国・北京、ロシア・ウラジオストク、韓国・釜山及び日本・能登におけるPAHs濃度のモデル値と観測値の比較（北京、ウラジオストク、釜山は日平均値、能登は週平均値を示す。実線はモデル値／観測値比が1、破線は10分の1または10を示す。）

図(3)-5に2005年の中国・北京、ロシア・ウラジオストク、韓国・釜山及び日本・能登におけるPAHs濃度のモデル値と観測値の相関プロットを示す。大気中濃度は大規模発生源地域に位置する北京で最も高く、都市地域に位置するウラジオストク、釜山では北京の1/10-1/100の濃度であり、遠隔地域に位置する能登ではウラジオストク、釜山の1/10-1/100の濃度であった。観測データが存在する9種類のPAHsについて比較してみると、ウラジオストクのいくつかのデータを除いて、両者の値は1/10-10倍以内で一致していた。ウラジオストクでモデル値が過小評価であった原因については、ロシアにおける活動量データの不確かさが大きいことと、PAHsの排出係数が得られず、他の地域の係数を与えている不確かさによるものであると考えられる。東アジアの排出源、都市地域及び遠隔地域でモデル値と観測値が概ね合っていたことから、開発したRAQM2-POPモデルは、東アジアにおけるPAHsの排出、長距離輸送を領域スケールで解析するにあたり、十分な精度を持ち得ていることを確認した。

(3) 東アジア及び環日本海域におけるPAHsの大気濃度及び沈着量のシミュレーション

PAHs大気濃度シミュレーションの妥当性を検証したREAS-POP及びRAQM2-POPを用いて、2005年の東アジアにおける大気濃度および沈着量のシミュレーション計算を行った。図(3)-6は北東アジア域におけるBaP濃度の季節平均値を示す。冬季には中国北東部～中東部の広範囲にわたって、高濃度のBaPが占めており、日本列島にも季節風によってBaPが輸送される状況が示された。春季には冬季に比べて季節風が弱まるため、日本列島のBaP濃度は低くなった。一方、夏季には太平洋高気圧の張り出しにより、日本への輸送が阻害されるため濃度が上昇せず、秋季の高気圧が弱まる時期に再び大陸から日本列島へのBaPの輸送が見られた。このように、日本のPAHs濃度は大陸における排出量及び気象条件に依存する大陸から日本への長距離輸送量の増減により、冬高、夏低の季節変動を示す特徴がみられた。

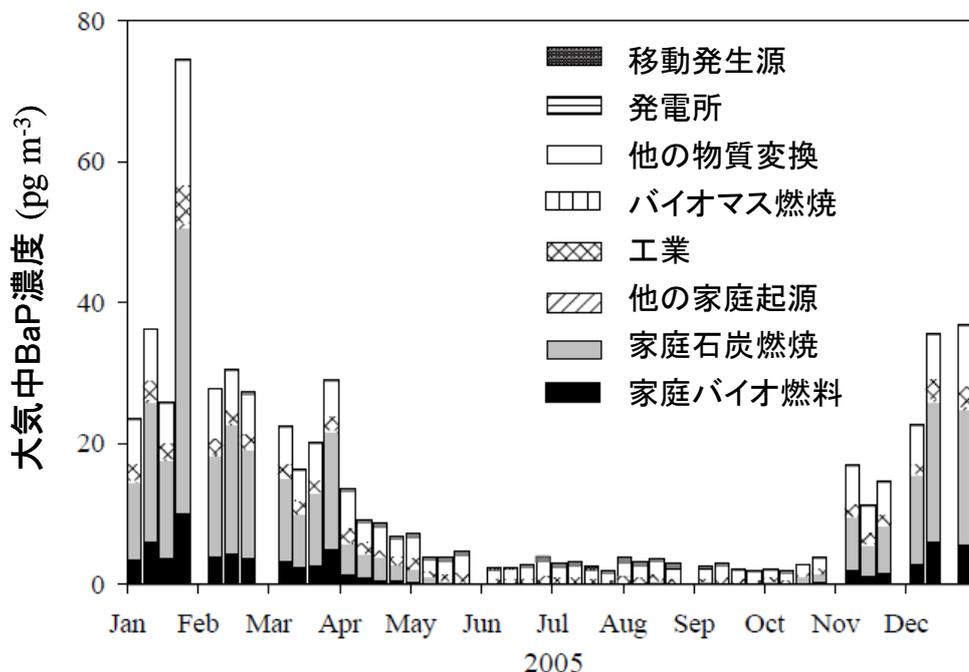


図(3)-6 2005年北東アジア域におけるBaP濃度の季節平均値(pg m^{-3})

(a) 冬：12～2月、(b) 春：3～5月、(c) 夏：6～8月、(d) 秋：9～11月

モデル解析により計算された2005年能登におけるBaP濃度の各発生源からの寄与を図(3)-7に示す。冬季～春季の能登におけるBaPの主要な起源は家庭におけるバイオ燃料燃焼(11-18%)、家庭における石炭燃焼(20-59%)、他の石炭の物質転換過程(4-18%)であった。一方、夏季には家庭におけるバイオ燃料燃焼、石炭燃焼の寄与が低くなり、相対的に移動発生源からの寄与(10-17%)が大きくなった。

図(3)-6及び図(3)-7の結果より、冬季～春季には中国北東部～中東部で排出されたバイオ燃料燃焼、石炭燃焼、石炭の物質転換由来のBaPが、夏季には日本国内で排出された移動発生源由来のBaPが、日本における大気中BaP濃度に大きく寄与していることが示された。

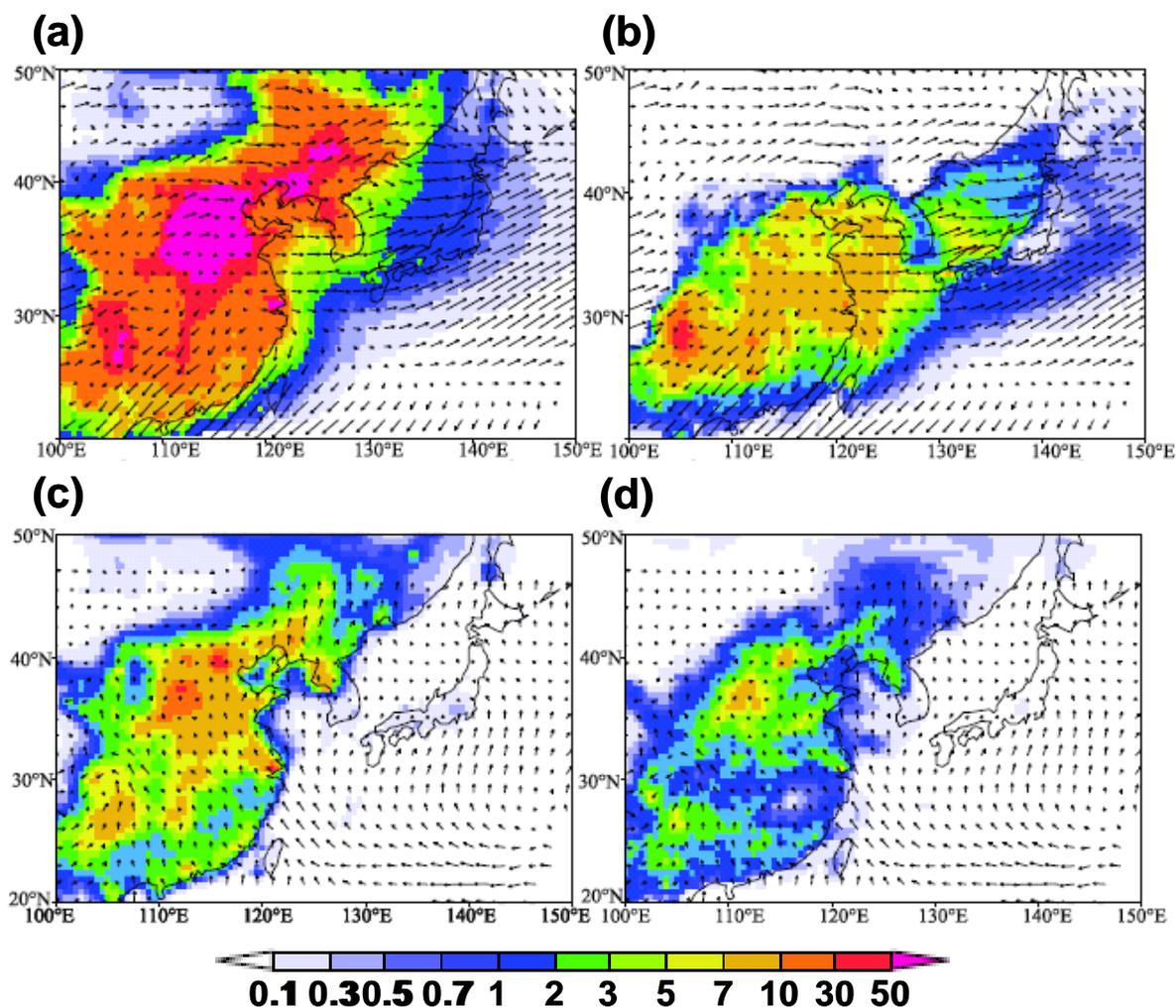


図(3)-7 2005年日本・能登におけるBaP濃度のモデル値と各発生源からの寄与

BaPの乾性沈着量及び湿性沈着量についても、2005年の東アジアにおける沈着量を求めた。表(3)-2に中国、東ロシア、韓国、日本の陸域及び周辺海域における、BaPの排出量、乾性沈着量及び湿性沈着量の年間値を示し、図(3)-8に2005年冬季及び夏季におけるBaP濃度の乾性、湿性沈着量分布を示す。東アジアにおけるPAHs沈着量の連続観測データがないため、モデル計算の妥当性検証は直接的には行えなかったが、大気中でBaPと同様に粒子状物質として存在する硫酸塩や硝酸塩の沈着量については、東アジア酸性雨モニタリングネットワークでの観測値が本モデルにより再現できることを確認しており¹⁰⁾、本モデルは粒子状PAHs沈着量の評価にも適応できると考えられる。

表(3)-2 中国、東ロシア、韓国、日本、海洋におけるBaPの排出量、乾性沈着量及び湿性沈着量の年間値 (2005年、ton yr⁻¹)

	中国北部	中国中央部	中国南部	東ロシア	韓国	日本
排出量	244	724	300	13	3.2	1.8
乾性沈着量	77	175	67	7.8	3.1	1.3
湿性沈着量	13	44	34	1.6	1.3	2.1
	東シナ海	日本海	北西太平洋			
排出量						
乾性沈着量	14	3.6	1.1			
湿性沈着量	13	4.2	2.1			



図(3)-8 2005年冬季（12～2月）及び夏季（6～8月）におけるBaPの乾性、湿性沈着量 ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ 3month}^{-1}$)

(a) 冬季乾性沈着、(b) 冬季湿性沈着、(c) 夏季乾性沈着、(d) 夏季湿性沈着

表(3)-2より東アジア全領域のBaPの大気沈着量を見ると、乾性沈着量が湿性沈着量の約3倍で、90%以上は陸地に沈着していることが分かった。乾性沈着量/湿性沈着量の比は、陸地においては乾性が湿性の約3.5倍であったが、海洋では乾性と湿性がほぼ同量であり、海域への有機汚染物質の大気からの負荷を評価する際に、湿性沈着が重要な役割を果たしていることが示された。地域別のBaP沈着量は、排出量の大きい中国で沈着量も大きくなっており、中国各地域におけるBaPの乾性・湿性沈着量は排出量の6～32%であった。また、東ロシアにおけるBaPの乾性・湿性沈着量は排出量の62、13%であり、韓国、日本においては総沈着量（湿性+乾性）が排出量を上回っていた。このことから、韓国、日本においては、自国からのPAHs排出よりも、長距離輸送されるPAHsが大気沈着量に大きな寄与割合を占めていることが分かった。

BaPの沈着量の季節変動についても大気中濃度と同様、図(3)-8に示されるように冬高、夏低の変動がみられた。冬季の乾性沈着については中国東北部、華北平原の全域で高くなったが、湿性沈

着については華中、四川地域などの内陸部で高くなった。中国以外の地域では、東ロシア、朝鮮半島、西日本で冬季の乾性沈着量が大きくなり、日本海、東シナ海及びそれらの沿岸地域では、冬季の湿性沈着量が大きくなった。BaPの沈着量分布から、日本や海洋域への有機汚染物質の大気負荷を評価する際に、冬季の湿性沈着が重要な役割を果たしていることが示された。

乾性沈着と湿性沈着で分布が大きく異なる理由として、乾性沈着量は大気中濃度が高い大規模発生源近傍で大きいため大都市で大きな値を示すのに対し、湿性沈着量は大気濃度と降水強度に依存するので日本海、黄海、東シナ海沿岸で沈着量が大きくなったと考えられる。本研究の対象としている日本海域への大気沈着量に着目すると、海水の流入口である対馬海峡やウラジオストク近傍で大きな値を示しており、大気沈着したPAHsが海流によって日本海域に拡散されることを示唆する結果が得られた。また、日本海域へのBaPの大気沈着量は7.8 ton/年と算出された。

夏季のBaPの沈着量分布については、乾性沈着、湿性沈着共に、瀋陽、北京、西安、上海、成都等の中国の大都市で大きな値が見られたが、東シナ海、日本海や韓国、日本では沈着量が非常に少なかった。

(4) 東アジア及び環日本海域におけるPAHsの発生源寄与解析

発生源地域を、中国北部、中国中央部、中国南部、東ロシア、韓国、日本の6地域に分け、それぞれの地域から大気中濃度及び大気沈着量の発生源寄与解析を行った。図(3)-9の上図は、2005年の能登半島における大気中BaP濃度のサブテーマ1で金沢大学グループが取得した観測値とモデル計算値の時間変動を示している。モデル計算値は各発生源からの寄与量の総和で示される。モデル計算値は冬高、夏低の季節変動が再現できており、観測値とモデル値は良い一致（相関係数=0.81）を示した。

図(3)-9の下図は各発源地域からの寄与率の時間変動を示している。冬季には中国北部、中国中央部からの長距離輸送の寄与が大きくなり、夏季には日本からのローカルな寄与が大きくなることが分かった。本図の結果と図(3)-7の結果より、能登におけるBaP濃度の季節変動を支配する発源地域及び発生源セクターが明らかになった。即ち、冬季～春季には中国北部～中部で排出されたバイオ燃料燃焼、石炭燃焼、石炭の物質転換由来のBaPの寄与のため濃度が高くなり、夏季には中国からの寄与が低くなる反面、日本国内で排出された移動発生源由来のBaPが支配的になることが示された。

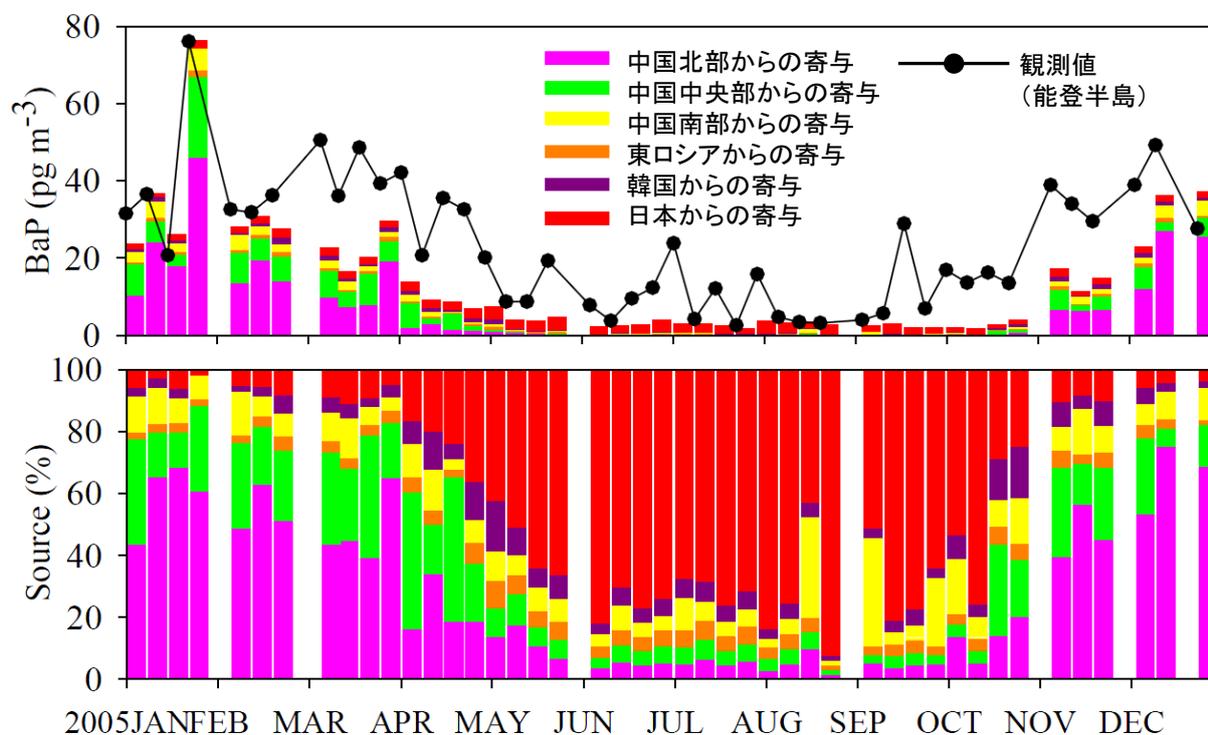
表(3)-3、表(3)-4は、2005年冬季（12-2月）及び夏季（6-8月）の東アジアの地域別、海洋域別に分けたBaP大気中濃度の各発源地域からの寄与率を示している。中国及び東ロシアでは、冬季、夏季共に発生源近傍からの寄与割合が61-97%と大部分を占めていた。韓国及び日本については、冬季には中国北部、中国中央部からの発生源寄与割合が大きく（20-43%）、図(3)-9の能登における大気中濃度寄与率と同様の特徴を示していた。一方、夏季には同じ領域からの排出源寄与が支配的（56-71%）であった。

東シナ海における大気中濃度の寄与については、冬季、夏季共に中国北部、中国中央部からの寄与割合が大部分を占めており、日本海における寄与については冬季、夏季共に日本海を取り囲む東ロシア、韓国、日本の寄与割合（15-32%）が大きかった。北西太平洋については、夏季にはどの地域からの寄与も同じである一方、冬季には中国北部、中国中央部からの寄与割合（36%）が高かった。

BaPの乾性、湿性沈着量についても同様に、2005年冬季（12-2月）及び夏季（6-8月）の東アジアの地域別、海洋域別に分けた各発生源地域からの寄与率を表(3)-5～表(3)-8に示す。中国及び東ロシアでは、冬季、夏季共に同じ領域からの寄与が乾性沈着量（52-97%）、湿性沈着量（29-93%）に対して最も大きな割合を占めており、次に大きな寄与割合を示したのは隣接する発生源地域であった。主要な寄与割合を占める地域は大気中濃度の場合と類似していた。

韓国及び日本については、冬季には中国北部、中国中央部からの発生源寄与割合が大きく（乾性沈着：18-46%、湿性沈着：24-59%）、表(3)-3、表(3)-4のBaPの大気中濃度寄与率と同様に、中国からの越境汚染がPAHs沈着量にも大きな影響を与えていることが分かった。一方、夏季には同じ領域からの排出源の寄与が最も大きな割合（乾性沈着：65-87%、湿性沈着：50-64%）を占めていた。

東シナ海への沈着量については、中国中央部からの発生源寄与割合（乾性沈着：65-71%、湿性沈着：74-76%）が最も大きく、次いで中国北部もしくは中国南部（乾性沈着：11-29%、湿性沈着：14-20%）であった。日本海への沈着量については冬季と夏季で大きく異なり、冬季では中国北部、中国中央部の寄与割合（乾性沈着：15-59%、湿性沈着：33-47%）が大きく、夏季では東ロシア、韓国、日本の寄与割合（乾性沈着：11-38%、湿性沈着：12-46%）が大きかった。北西太平洋についても日本海と同様に、冬季では中国北部、中国中央部の寄与割合（乾性沈着：35-42%、湿性沈着：39-44%）が大きく、夏季では東ロシア、韓国、日本の寄与割合（乾性沈着：10-29%、湿性沈着：11-28%）が大きかった。



図(3)-9 2005年の日本・能登における大気中BaP濃度の時間変動とモデル解析による各発生源域からの推定寄与量（上図）及び寄与率（下図）

表(3)-3 東アジアの陸域及び海洋域におけるBaP大気中濃度の各発生源地域からの寄与率
(%、2005年冬季(12-2月))

受容地 発生源	中国 北部	中国 中央部	中国 南部	東 ロシア	韓国	日本	東シナ海	日本海	北西 太平洋
中国北部	92	4	1	36	33	43	25	14	36
中国中央部	7	95	19	1	20	29	69	13	36
中国南部	0	1	79	0	8	3	3	11	2
東ロシア	0	0	0	61	8	6	1	32	9
韓国	0	0	0	0	24	6	1	15	9
日本	1	0	0	1	8	13	1	14	9

表(3)-4 東アジアの陸域及び海洋域におけるBaP大気中濃度の各発生源地域からの寄与率
(%、2005年夏季(6-8月))

受容地 発生源	中国 北部	中国 中央部	中国 南部	東 ロシア	韓国	日本	東シナ海	日本海	北西 太平洋
中国北部	89	1	0	12	9	3	11	11	17
中国中央部	8	97	2	1	9	3	70	11	17
中国南部	1	2	96	1	9	3	9	11	17
東ロシア	1	0	1	86	9	17	3	32	17
韓国	1	0	1	1	56	3	5	18	17
日本	1	0	0	1	9	71	3	16	17

表(3)-5 東アジアの陸域及び海洋域におけるBaPの乾性沈着量の各発生源地域からの寄与率
(%、2005年冬季(12-2月))

受容地 発生源	中国 北部	中国 中央部	中国 南部	東 ロシア	韓国	日本	東シナ海	日本海	北西 太平洋
中国北部	92	6	1	46	39	46	29	59	42
中国中央部	1	93	20	1	18	28	65	15	35
中国南部	0	1	78	0	7	2	3	4	2
東ロシア	14	0	0	52	8	10	1	14	9
韓国	0	0	0	0	21	4	1	5	4
日本	0	0	0	1	7	10	1	4	7

表(3)-6 東アジアの陸域及び海洋域におけるBaPの乾性沈着量の各発生源地域からの寄与率
(%、2005年夏季(6-8月))

受容地 発生源	中国 北部	中国 中央部	中国 南部	東 ロシア	韓国	日本	東シナ海	日本海	北西 太平洋
中国北部	86	1	0	11	7	0	11	11	10
中国中央部	5	97	2	0	9	0	71	11	10
中国南部	0	1	96	0	7	0	7	11	10
東ロシア	14	0	0	87	7	15	3	38	29
韓国	0	0	0	0	65	0	4	18	10
日本	0	0	0	0	7	87	3	11	29

表(3)-7 東アジアの陸域及び海洋域におけるBaPの湿性沈着量の各発生源地域からの寄与率
(%、2005年冬季(12-2月))

受容地 発生源	中国 北部	中国 中央部	中国 南部	東 ロシア	韓国	日本	東シナ海	日本海	北西 太平洋
中国北部	48	3	0	33	24	42	20	47	39
中国中央部	47	91	20	31	59	40	74	33	44
中国南部	0	5	79	2	3	3	3	4	3
東ロシア	5	0	0	29	4	5	1	7	6
韓国	0	0	0	2	7	4	1	5	4
日本	0	1	1	3	2	6	1	4	5

表(3)-8 東アジアの陸域及び海洋域におけるBaPの湿性沈着量の各発生源地域からの寄与率
(%、2005年夏季(6-8月))

受容地 発生源	中国 北部	中国 中央部	中国 南部	東 ロシア	韓国	日本	東シナ海	日本海	北西 太平洋
中国北部	68	0	1	22	7	6	4	10	12
中国中央部	27	93	6	1	20	9	76	11	13
中国南部	1	6	89	1	8	6	14	7	12
東ロシア	2	0	1	73	7	10	2	46	28
韓国	1	0	1	1	50	5	2	12	11
日本	1	0	1	1	7	64	2	14	24

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

東アジアにおける有機汚染物質の排出インベントリ(REAS-POP)及び有機汚染物質を対象を含めた大気化学輸送モデル(RAQM2-POP)を開発した。REAS-POPと他の研究者が作成した中国におけるPAHsの排出インベントリとが整合を取れる結果が得られたことから、インベントリの妥当性を確認した。また、サブテーマ1の研究で2005年に観測された中国、東ロシア、韓国、日本のPAHsの観測値、時間変動と概ね一致していたことから、モデルシミュレーションの妥当性を確認することができた。一連の研究結果とRAQM-POPの湿性沈着過程に重要な寄与を果たすエアロゾル生成過程の改良結果は国際誌に掲載された。

本研究課題の対象としている日本海域の周辺のPAHsの大気中濃度及び日本海域におけるPAHsの大気沈着量の季節変動の要因を明らかにした。即ち、冬季～春季には中国北部～中部で排出されたバイオ燃料燃焼、石炭燃焼、石炭の物質転換由来のBaPの寄与が支配的であり、夏季には中国からの寄与が低くなる反面、日本国内で排出された移動発生源由来のBaPが支配的になることが示された。この結果より、特に冬季における有機汚染物質の越境大気汚染の重要性が示された。

日本海域への有機汚染物質の大気沈着量が初めて算出され(BaP: 7.8 ton/年)、海水の流入口である対馬海峡やウラジオストク近傍で高い沈着量を示しており、大気沈着したPAHsが海流によって日本海域に拡散されることを示唆する結果が得られた。本研究によって、日本海域への有機汚染物質の大気からの負荷が大きな割合を占めていることが明らかになり、今後、海洋モデルとの

統合によって日本海域の汚染状況を明らかにできると考えられる。

(2) 環境政策への貢献

長距離越境大気汚染防止条約(CLR TAP)の下に設立された、大気汚染物質の半球規模輸送に関するタスクフォース (TF-HTAP) が2015年に作成予定の評価報告書に、本研究で得られたPOPs、PAHsの長距離輸送に係わる研究成果が掲載され、貢献し得ることが見込まれる。

6. 国際共同研究等の状況

国際共同研究計画名：東アジアにおけるモデル比較研究プロジェクト

協力案件：東アジアにおける大気質及び大気沈着を対象とした長距離輸送モデルの比較研究

カウンターパート氏名・所属・国名：Wang Zifa 教授・中国大気物理研究所・中国、Gregory Carmichael 教授・アイオワ大学・米国

参加・連携状況：東アジア地域における大気モデル研究に関する将来展望、2012年から始まる新規研究計画の議論等を目的として、中国大気物理研究所との共催で「東アジア地域における大気モデル研究に関する国際ワークショップ」を2010-11年にかけて3回開催し、本サブテーマで得られた研究成果を発表した。

国際的な位置付け：一連の研究成果は、これまでAtmospheric Environment誌の特集号に掲載され、東アジア地域における包括的なモデル相互比較研究を行った例として国際的に評価されている。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) A. IIJIMA, K. SATO, Y. FUJITANI, E. FUJIMORI, Y. SAITO, K. TANABE, T. OHARA, K. KOZAWA and N. FURUTA: Environmental Chemistry, 6, 2, 122-132 (2009)
“Clarification of the predominant emission sources of antimony in airborne particulate matter and estimation of their effects on the atmosphere in Japan”
- 2) H. TANIMOTO, K. SATO, T. BUTLER, M. G. LAWRENCE, J. A. FISHER, M. KOPACZ, R. M. YANTOSCA, Y. KANAYA, S. KATO, T. OKUDA, S. TANAKA and J. ZENG: Tellus B, 61, 2, 394-407 (2009)
“Exploring CO pollution episodes observed at Rishiri Island by chemical weather simulations and AIRS satellite measurements: long-range transport of burning plumes and implications for emissions inventories”
- 3) Y. IGARASHI, Y. INOMATA, M. AOYAMA, K. HIROSE, H. TAKAHASHI, Y. SHINODA, N. SUGIMOTO, A. SHIMIZU and M. CHIBA: Atmospheric Environment, 43, 18, 2971-2980 (2009)
“Possible change in Asian dust source suggested by atmospheric anthropogenic radionuclides during the 2000s”
- 4) Y. INOMATA, Y. IGARASHI, M. CHIBA, Y. SHINODA and H. TAKAHASHI: Atmospheric Environment, 43, 29, 4503-4512 (2009)

- “Dry and wet deposition of water-insoluble dust and water-soluble chemical species during spring 2007 in Tsukuba, Japan”
- 5) Y. INOMATA, Y. IGARASHI, M. MIKAMI, T. Y. TANAKA and M. CHIBA: SOLA, 5, 153-156 (2009)
- “Seasonal and yearly variations of dust deposition in Tsukuba: Possible linkage with variations of dust emission over the Asian continent”
- 6) K. HIROSE, Y. IGARASHI, M. AOYAMA and Y. INOMATA: Journal of Environmental Radioactivity, 101, 2, 106-112 (2010)
- “Depositional behaviors of plutonium and thorium isotopes at Tsukuba and Mt. Haruna in Japan indicate the sources of atmospheric dust”
- 7) G. KATATA, H. NAGAI, M. KAJINO, H. UEDA and Y. HOZUMI: Agricultural and Forest Meteorology, 150, 3, 340-353 (2010)
- “Numerical study of fog deposition on vegetation for atmosphere - land interactions in semi-arid and arid regions”
- 8) A. IJIMA, K. SATO, T. IKEDA, H. SATO, K. KOZAWA and N. FURUTA: Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 25, 3, 356-363 (2010)
- “Concentration distributions of dissolved Sb(III) and Sb(V) species in size-classified inhalable airborne particulate matter”
- 9) M. KAJINO, H. UEDA, K. SATO and T. SAKURAI: Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 10, 12, 30089-30127, (2010)
- “Spatial distribution of the source-receptor relationship of sulfur in Northeast Asia”
- 10) 井関将太、定永靖宗、松木 篤、岩坂泰信、佐藤啓市、竹中規訓、坂東 博：大気環境学会誌、45, 6, 256-263 (2010)
- 「能登半島珠洲におけるオゾンと一酸化炭素の濃度変動要因の解析」
- 11) M. KAJINO and Y. KONDO: Journal of Geophysical Research, 116, D02303, doi:10.1029/2010JD015030 (2011)
- “EMTACS: Development and regional-scale simulation of a size, chemical, mixing type, and soot shape resolved atmospheric particle model”
- 12) R. ONCHANG and K. SATO: EANET Science Bulltin, 2, 41-64 (2011)
- “Effect of haze episodes on chemical composition of wet and dry depositions at monitoring sites in Thailand”
- 13) T. ENDO, H. YAGOH, K. SATO, K. MATSUDA, K. HAYASHI, I. NOGUCHI and K. SAWADA: Atmospheric Environment, 45, 6, 1259-1267 (2011)
- “Regional characteristics of dry deposition of sulfur and nitrogen compounds at EANET sites in Japan from 2003 to 2008”
- 14) M. KAJINO: Journal of aerosol science, 42, 4, 224-248 (2011)
- “MADMS: Modal Aerosol Dynamics model for multiple Modes and fractal Shapes in the free-molecular and near-continuum regimes”
- 15) M. KAJINO, H. UEDA, K. SATO and T. SAKURAI: Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 13,

6475-6491 (2011)

“Spatial distribution of the source-receptor relationship of sulfur in Northeast Asia”

- 16) C. H. KIM, L. S. CHANG, J. S. KIM, F. MENG, M. KAJINO, H. UEDA, Y. H. ZHANG, H. Y. SON, Y. J. HE, J. XU, K. SATO, C. K. SONG, S. J. BAN, T. SAKURAI, Z. W. HAN, L. DUAN, S. J. LEE, S. G. SHIM, S. W. YOUNG and T. Y. LEE: *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences*, 47, 4, 399-411 (2011)

“Long-term simulations of the sulfur concentrations over the China, Japan and Korea: A model comparison study”

- 17) 藤村佳史、松田和秀、佐藤啓市、大泉 毅：エアロゾル研究, 26, 4, 286-295 (2011)

「東アジアにおける森林への硫黄酸化物の乾性沈着推計—沈着速度簡易推計法の検討—」

- 18) Y. INOMATA, M. KAJINO, K. SATO, T. OHARA, J. KUROKAWA, H. UEDA, N. TANG, K. HAYAKAWA, T. OHIZUMI and H. AKIMOTO: *Environmental Science and Technology*, 46, 9, 4941-4949 (2012)

“Emission and transport of particulate PAHs in Northeast Asia”

<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）>

- 1) A. IJIMA, K. SATO and N. FURUTA: *Airborne Particulates*, Nova Science Publishers, Hauppauge, NY U.S.A., 81-116 (2009)

“Antimony in airborne particulates: a review on environmental monitoring and potential sources”

- 2) M. KAJINO, K. SATO and H. UEDA: *Proceedings of the 12th Expert Group Meeting for Long-range Transboundary Air Pollutants in East Asia*, 114-139 (2009)

“Modeling study on long-range transboundary air pollutants in Northeast Asia”

- 3) M. KAJINO, K. SATO, Y. INOMATA and H. UEDA: *Proceedings of the 13th Expert Group Meeting for Long-range Transboundary Air Pollutants in East Asia*, 121-151 (2010)

“Modeling study on long-range transboundary air pollutants in Northeast Asia”

- 4) 大泉 毅、村野健太郎、北村洋子、横山新紀、藍川昌秀、野口 泉、佐藤啓市：農業由来のアンモニア負荷—その環境影響と対策—、博友社、39-60 (2011)

「大気中のアンモニアとアンモニウムイオン濃度測定法」

- 5) M. KAJINO, K. SATO, Y. INOMATA and H. UEDA : *Annual Report of the 11th year’s Joint Research on Long-range Transboundary Air Pollutants in Northeast Asia*, 176-205 (2011)

“Modeling study on long-range transboundary air pollutants in Northeast Asia: Japan report”

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) M. Kajino, K. Sato, H. Ueda: *The 12th Expert Meeting for the Long-range Transboundary Air Pollutants in Northeast Asia*, Jeju, Korea, 2009

“Modeling study on long-range transboundary air pollutants in Northeast Asia”

- 2) Y. Inomata, K. Sato, M. Kajino, H. Ueda, K. Hayakawa, N. Tang, J. Kurokawa, T. Ohara, H. Akimoto: International Workshop on Atmospheric Modeling Research in East Asia, Dalian, China, 2010
“Emission and transportation of PAHs and NPAHs in East Asia” (アブストラクト提出済み)
- 3) K. Sato, S. Nakayama, T. Nagai, H. Yagoh, H. Akimoto: International Workshop on Atmospheric Modeling Research in East Asia, Dalian, China, 2010
“Air quality monitoring and acid deposition survey networks in Japan” (アブストラクト提出済み)
- 4) M. Kajino: International Workshop on Atmospheric Modeling Research in East Asia, Dalian, China, 2010
“Modeling evolution process of size distribution and mixing state of aerosols in East Asia” (アブストラクト提出済み)
- 5) Y. Inomata, K. Sato, M. Kajino, H. Ueda, K. Hayakawa, N. Tang, J. Kurokawa, T. Ohara, H. Akimoto: International Aerosol Conference 2010, Helsinki, Finland, 2010
“Emission and transportation of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in East Asia: comparison with observation and simulation” (アブストラクト提出済み)
- 6) R. Onchang, K. Sato, S. Nakayama: International Aerosol Conference 2010, Helsinki, Finland, 2010
“Effect of haze episodes on chemical compositions of wet and dry depositions in northern and southern Thailand” (アブストラクト提出済み)
- 7) 猪股弥生、梶野瑞王、佐藤啓市、植田洋匡、早川和一、唐寧、黒川純一、大原利眞、大泉 毅、秋元肇: 第51回大気環境学会年会 (2010)
「領域モデル (RAQM-POPs) を用いた東アジアにおける多環芳香族炭化水素濃度の時空間変動解析」
- 8) 猪股弥生、五十嵐康人、直江寛明、清水 厚、杉本伸夫、田中泰宙: 2010年度気象学会秋季大会 (2010)
「関東平野へのダスト流入に山岳遮蔽効果と局地前線形成が及ぼす影響: 2007年春の黄砂事例解析」
- 9) Y. Inomata, M. Kajino, K. Sato, H. Ueda, N. Tang, K. Hayakawa, J. Kurokawa, T. Ohara, T. Ohizumi, H. Akimoto: 2nd International Workshop on Atmospheric Modeling Research in East Asia, Hainan, China, 2010
“Emission and transportation of polycyclic aromatic hydrocarbons in East Asia: comparison with observation and simulation” (アブストラクト提出済み)
- 10) K. Sato, T. Endo, H. Yagoh, K. Hayashi, K. Matsuda: 2nd International Workshop on Atmospheric Modeling Research in East Asia, Hainan, China, 2010
“Seasonal and annual variations and regional characteristics of dry deposition amounts in Japan EANET sites” (アブストラクト提出済み)
- 11) K. Sato, Y. Inomata, M. Kajino, H. Ueda, K. Hayakawa, N. Tang, J. Kurokawa, T. Ohara, T. Ohizumi, H. Akimoto: 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, USA, 2010

- “Model simulation of atmospheric concentrations and depositions of polycyclic aromatic hydrocarbons and persistent organic pollutants in East Asia” (アブストラクト提出済み)
- 12) K. Sato, T. Endo, H. Yagoh, K. Hayashi, K. Matsuda : Acid Rain 2011, Beijing, China, 2011
 “Seasonal and annual variations and regional characteristics of dry deposition amounts in Japan EANET sites” (アブストラクト提出済み)
- 13) Y. Inomata, M. Kajino, K. Sato, H. Ueda, N. Tang, K. Hayakawa, T. Ohara, J. Kurokawa, T. Ohizumi, H. Akimoto : Acid Rain 2011, Beijing, China, 2011
 “Emission transport and deposition of simulated polycyclic aromatic hydrocarbons in East Asia” (アブストラクト提出済み)
- 14) M. Kajino, M. Deushi, Y. Inomata, K. Sato, H. Ueda, Z. Han, J. An, J. Kurokawa, T. Ohara : Acid Rain 2011, Beijing, China, 2011
 “Modeling air, rain and snow precipitation quality over Northeast Asia using MRI-CCM2-WRF-RAQM2 model” (アブストラクト提出済み)
- 15) 猪股弥生、佐藤啓市、黒川純一、大泉 毅、秋元 肇、梶野瑞王、大原利眞、唐 寧、早川和一、植田洋匡 : 第52回大気環境学会 (2011)
 「RAQM-POPモデルによる北東アジアにおける多環芳香族炭化水素の濃度及び沈着量の変動解析」
- 16) Y. Inomata, M. Kajino, K. Sato, T. Ohara, J. Kurokawa, H. Ueda, N. Tang, K. Hayakawa, T. Ohizumi, H. Akimoto : 3rd International Workshop on Atmospheric Modeling Research in East Asia, Chengdu, China, 2011
 “Regional scale emission inventory of PAHs in Northeast Asia and its verification based on surface measurements and chemical transport modeling” (アブストラクト提出済み)
- 17) M. Kajino, K. Sato, Y. Inomata, H. Ueda : 14th Expert Meeting for the Long-range Transboundary Air Pollutants in Northeast Asia, Pyeongchang, Korea, 2011
 “Modeling study on long-range transboundary air pollutants in Northeast Asia” (アブストラクト提出済み)
- 18) K. Sato, T. Ohizumi, T. Endo, H. Yagoh, K. Matsuda : 2011 AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, 2011,
 “Seasonal and annual variations and regional characteristics of wet and dry deposition amounts in East Asian region” (アブストラクト提出済み)
- 19) Y. Inomata, M. Kajino, K. Sato, T. Ohara, J. Kurokawa, H. Ueda, N. Tang, K. Hayakawa, T. Ohizumi, H. Akimoto : 2011 AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, 2011
 “Transport and deposition of PAHs in East Asia using Regional Emission Inventory in ASia and Regional Air Quality Model for POP version” (アブストラクト提出済み)
- 20) Y. Inomata, M. Kajino, K. Sato, T. Ohara, J. Kurokawa, H. Ueda, N. Tang, K. Hayakawa, T. Okuda, T. Ohizumi, H. Akimoto : 3rd International Workshop on Emission Inventory in Asia, Yokohama, Japan, 2012
 “Newly Developed Emission Inventory, REAS-POP :particulate PAHs in Northeast Asia” (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）

- 1) International Workshop on Atmospheric Modeling Research in East Asia, Dalian, China（2010年3月18-19日、中国・大連 Holiday Inn City Center、参加者28名）。
- 2) 2nd International Workshop on Atmospheric Modeling Research in East Asia, Hainan, China（2010年12月2-3日、中国・海南島 Palm Beach Resort、参加者20名）
- 3) 3rd International Workshop on Atmospheric Modeling Research in East Asia, Chengdu, China（2011年9月24-25日、中国・成都 Tibet Hotel、参加者45名）

(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) T. Ohara, H. Akimoto, J. Kurokawa, N. Horii, K. Yamaji, X. Yan, T. Hayasaka: Atmospheric Chemistry and Physics, 7, 16, 4419-4444 (2007)
“An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980-2020”
- 2) A. Gusev, S. Dutchak, O. Rozovskaya, V. Shatalov, V. Sokovykh, N. Vulykh, W. Aas, K. Breivik: EMEP Status Report 3/2011; Meteorological Synthesizing Centre-East: Moscow, Russia, (2011)
“Persistent Organic Pollutants in the environments”
- 3) N. Suzuki, K. Murasawa, T. Sakurai, K. Nansai, K. Matsushashi, Y. Moriguchi, K. Tanabe, O. Nakasugi, and M. Morita: Environmental Science and Technology, 38, 21, 5682-5693 (2004)
“Geo-Referenced Multimedia Environmental Fate Model (G-CIEMS): Model Formulation and Comparison to the Generic Model and Monitoring Approaches”
- 4) S. Xu, W. Liu, S. Tao: Environmental Science and Technology, 40, 3, 702-708 (2006)
“Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China”
- 5) D.G. Streets, et al.: Journal of Geophysical Research, 108, D21, 8809, doi:10.1029/2002JD003093 (2003)
“An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000”
- 6) 柏倉 桐子、佐々木 左宇介、中島 徹、坂本 和彦：大気環境学会誌, 43, 1, 67-78 (2008)
「ディーゼル重量車からの規制・未規制大気汚染物質排出量と排出傾向」
- 7) K. F. Ho, S. S. H. Ho, S. C. Lee, Y. Cheng, J. C. Chow, J. G. Watson, P. K. K. Louie, L. Tian, Atmospheric Environment 43, 40, 6343-6351 (2009)
“Emissions of gas- and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Shing Mun

Tunnel, Hong Kong”

- 8) X. Y. Yang, K. Igarashi, N. Tang, J. M. Lin, W. Wang, T. Kameda, A. Toriba, K. Hayakawa: *Mutation Research*, 695, 1-2, 29-34 (2010)
“Indirect and direct-acting mutagenicity of diesel, coal and wood burning-derived particulates and contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons”
- 9) Z. Han, H. Ueda, T. Sakurai: *Atmospheric Environment*, 40, 13, 2360-2373 (2006)
“Model study on acidifying wet deposition in East Asia during wintertime”
- 10) M. Kajino, M. Deushi, T. Maki, N. Oshima, Y. Inomata, K. Sato, T. Ohizumi, H. Ueda: *Atmospheric Chemistry and Physics*, submitted (2012)
“Modeling precipitation quality of rain and snow over Northeast Asia with MRI-PM/c and the effects of super large sea salt droplets at near-the-coast stations”

(4) 環境中での有機汚染物質の毒性化反応に関する研究

金沢大学

医薬保健研究域薬学系 衛生化学研究室

鳥羽 陽

環日本海域環境研究センター 臨海実験施設

鈴木 信雄

平成21～23年度累計予算額：15,832千円（うち、平成23年度予算額：5,089千円）
予算額は、間接経費を含む。

【要旨】多環芳香族炭化水素（PAH）類の水酸化体（OHPAH）やキノン体（PAHQ）に焦点を絞り、質量分析を用いた分析法を構築し、酵母two-hybrid法によるPAH誘導体の内分泌攪乱作用を解析した。OHPAH及びPAHQについて、TMS誘導体を測定対象とする質量分析（GC-MS/MS）による分析法の開発を実施し、30種のOHPAH及び20種のPAHQを高感度・高選択的に分析することが可能となった。大気試料を測定したところ、環境中で初めて発見された化合物を含む16種のOHPAH及び15種のPAHQを同定することに成功した。また、酵母two-hybrid法を用いて同定したPAH類の内分泌攪乱作用を解析した結果、PAHは内分泌攪乱活性のいずれも示さないが、いくつかのOHPAH及びPAHQはエストロゲン様活性あるいは抗エストロゲン活性を示すこと、しかも一連のPAH同属体及び異性体は、その物理化学的特性の類似性から同一の作用発現機序による可能性が大きいことを見出した。次に、内分泌攪乱作用を評価するための魚のウロコを用いたアッセイ系の開発を行い、通常のウロコよりも骨芽細胞および破骨細胞の活性が高い再生ウロコを用いることで、通常のウロコと比較して感度を100倍以上向上することに成功した。開発した再生ウロコのアッセイ系を用いて、エストロゲンの作用を比較すると、再生ウロコの骨芽細胞及び破骨細胞のほうが普通ウロコよりも応答性がよく、 10^{-10} M以上の低濃度のエストロゲンやPAH誘導体（4-hydroxybenz[a]anthracene:4-OHBaA）を検出できた。さらに、PCB類にエストロゲン様作用があり、さらにPCBをキンギョに投与すると、血液中のカルシウム濃度が変化して、魚の骨代謝もかく乱している可能性が判明した。5. 魚類の胆汁中のPAH代謝物の分析法を開発し、富山湾で採取した魚類の胆汁中のOHPAHを測定した結果、過去に報告のあるOHPAHについては他の海域の魚類よりも胆汁中濃度が低いことが分かった。

【キーワード】エストロゲン活性、酵母two-hybridアッセイ、魚類のウロコのアッセイ、魚類の胆汁中のPAH類

1. はじめに

内分泌攪乱物質の疑いのある化合物の一つとしてPAH類が報告されている¹⁻³⁾。ヒトは非常に多量のPAHに曝露されている可能性がある。例えば日本人の場合、benzo[a]pyreneの曝露量は都市大気から200 ng/日、喫煙（1日1箱）から200 ng/日と推定され、ダイオキシンの曝露量の1万倍以上になる。また、発癌性/変異原性を有するものが多く、ヒトの健康にも影響を与える可能性がある。一方、PAH類は原油に含まれており、1997年1月に日本海で発生したタンカーナホトカ号の重油流出事故では、流出した大量の重油による海洋生態系への影響が危惧された。しかし、魚類に癌

が見出された報告はなく、孵化した稚魚に脊柱彎曲が観察されたが、その発症機序は不明のままである。PAHはアリルヒドロカーボン受容体(AhR)に結合し、cytochrome P450 (CYP)を誘導する。誘導されたCYPで代謝生成された幾つかのOHPAHはエストロゲン受容体(hER)に結合し、女性ホルモンと同様に作用する可能性を示唆する報告がある⁴⁾。そこで本研究では、大気や海水に含まれるPAH誘導体を測定する分析法の開発を実施した。次にPAH誘導体の内分泌攪乱作用を酵母two-hybridアッセイで評価し、魚のウロコを用いたアッセイ系を開発して、PAH類の影響を評価し、PCBに対する作用と比較した。さらに海産魚の胆汁中にPAH類が存在していることを確認した。

2. 研究開発目的

本研究ではOHPAHやPAHQに焦点を絞って分析法や内分泌攪乱活性の測定、及び魚の骨代謝に関して研究を実施した。本研究の研究項目を以下に示す。

- (1) 質量分析を用いたPAH誘導体 (OHPAH及びPAHQ) の分析法の開発と実試料への適用
- (2) 酵母two-hybrid法によるPAH類の内分泌攪乱作用の解析
- (3) 再生ウロコを用いた高感度なアッセイ系の開発
- (4) 魚の骨芽細胞及び破骨細胞に対するPAH誘導体 (OHPAH) 及びPCB類の作用
- (5) 海産魚の胆汁中に含まれるPAH類の分析

3. 研究開発方法

(1) 質量分析を用いたOHPAH及びPAHQの分析法の開発

OHPAHは、内分泌攪乱活性や環境中の推定存在量から2~4環のOHPAH28種を対象とし、PAHQについては1~5環のPAHQの標準物質26種を測定対象とした。OHPAHは直接TMS誘導体化して試料とし、PAHQは亜鉛とジチオスレイトール存在下でTMS化試薬を加えて誘導体化した。内標準物質として安定同位体標識化合物(C₁₃または重水素化体)を用いた。OHPAH及びPAHQの測定には、いずれもThermo社製GC-MS/MS (TSQ Quantum GC)システムを用いた。カラムはDB-5MS (60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm, J&W) を使用し、50°C-310°C (25°C/min) の昇温プログラムで分析した。その他のGC条件は、注入口温度250°C、スプリットレスモード、注入量1 µLとした。MS条件は、EIモード、イオン源温度300°C、インターフェース温度280°Cとし、イオン化電圧は70 eVとした。イオンの検出は、[M]⁺イオンをプリカーサーイオンとして最も強度の高いプロダクトイオンを用いたSRMモードで測定した。本研究で用いたOHPAH及びPAHQを以下に示す。OHPAH: hydroxynaphtharene (OHNap) 2種、2-hydroxyfluorene (OHFlu)、hydroxyphenanthrene (OHPhen) 5種、3-hydroxyfluoranthene (OHFrt)、1-hydroxypyrene (OHPyr)、hydroxychrysene (OHChr) 4種、hydroxybenzo[*c*]phenanthrene (OHBcP) 5種、hydroxybenzo[*a*]anthracene (OHBaA) 9種、PAHQ: 1,4-benzoquinone (1,4-BQ)、2-methyl-1,4-benzoquinone (MBQ)、1,2-naphthoquinone (1,2-NQ)、2-methyl-1,4-naphthoquinone (MNQ)、acenaphthoquinone (AcQ)、1,4-anthraquinone (1,4-AQ)、9,10-anthraquinone(9,10-AQ)、phenanthrenequinone (PQ) 2種、fluoranthene-[2,3]-dion (Frt-2,3-Q)、1,2-benzanthraquinone (1,2-BAQ)、chrysenequinone (CQ) 3種、benzo[*c*]phenanthrenequinone (BcP-Q) 2種、benzo[*e*]pyrene-[4,5]-dion (BeP-4,5-Q)、benzo[*a*]pyrenequinone (BaP-Q) 6種。

大気粉じん試料は金沢大学角間キャンパス自然科学研究科屋上でハイボリュームエアサンプラー (SHIBATA、HV-700F) を使用して、1000 L min⁻¹の流速で石英繊維フィルター(Pallflex、

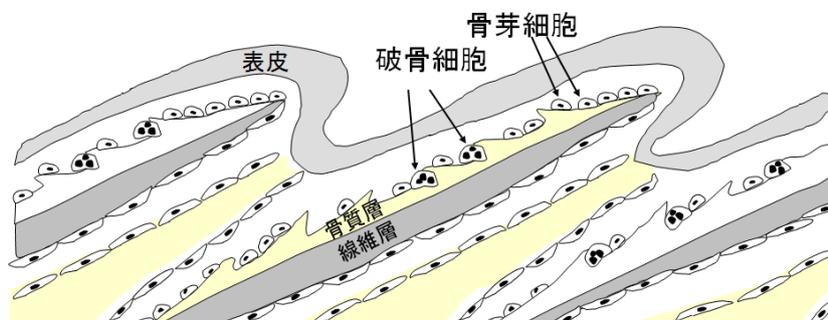
2500QAT-UP, 8×10 inch)上に24時間ごとに捕集した。内部標準として1-OHNap- d_7 , 3-OHPhe- $^{13}C_6$, 6-OHPhe- $^{13}C_6$ を細切したフィルターに加えた後、ジクロロメタンで2度超音波抽出し、抽出液をろ過した。抽出液に*n*-dodecane (50 μ L)を加え、ジクロロメタンを遠心エバポレータで完全に留去した。残渣をヘキサン (10 mL)に溶解してヘキサンを通液して洗浄したSep-Pak Plus Silicaカートリッジに導入した。カートリッジをヘキサン (10 mL) で洗浄した後、ヘキサン/酢酸エチル(9:1)でOHPAHをカートリッジから溶出させた。溶出液を硫酸ナトリウムで脱水し、硫酸ナトリウムを除去してから遠心エバポレータで溶媒を留去した。残渣をトルエン (200 μ L) で再溶解し、TMS誘導体に変換した。OHPAHのTMS誘導体を得るために誘導体化試薬としてBSTFA+1%TMCSを用いた。粉じん試料の抽出液に誘導体化試薬 (5 μ L) 及びピリジン (5 μ L) を加えて80°C、30分間加熱した。PAHQについては、BSA+TMCS+TMSI(3:2:3)をTMS化試薬として用いた。反応液をUltrafree MC (ミリポア) でろ過した後、1 μ LをGC-MS/MSに導入した。同一のPM抽出液について既報 (Toriba et al., 2003) に従ってPAHを分析した。

(2) 酵母two-hybrid法によるPAH類の内分泌攪乱作用の解析

PAHQの内分泌かく乱の有無を酵母two-hybrid法を用いて評価し、エストロゲン様活性について陽性対照 (17 β -estradiol (E₂) 100 nM) の10%以上の β -galactosidase活性を示したものを活性あり、抗エストロゲン活性について陽性対照 (E₂ 1 nM) の活性を20%以上抑制した物質を活性ありと定義した。試験物質 (1 μ M) が示す活性の強さを、陽性対象の活性に対する相対値 (%) または活性阻害の相対値 (%) として求めた。構造活性相関の解析を行うために母核構造の違いを表すパラメータとしてLength-to-breadth ratio (L/B比) と骨格に対する水酸基の位置の違いを表すパラメータとしてO-H distanceを用いた。これらパラメータの計算は、分子モデリングソフトCACHeを用いてコンピューターで行った (Worksystem, FUJITSU)。また、その他のパラメータ (部分電荷、第1イオン化エネルギー、双極子モーメント、log P) についても計算をした。

(3) 魚の骨芽細胞及び破骨細胞に対するPAH類の作用を解析する高感度なバイオアッセイの開発

硬骨魚のウロコの基本構造は、I型コラーゲンからなる線維層とI型コラーゲンとヒドロキシアパタイトからなる骨質層 (石灰化層) の二層からなる (図(4)-1)。そして、骨質層の表面に破骨細胞と骨芽細胞が共存しており、添加的石灰化・直接骨化・骨代謝を行っている。また、ウロコに存在する破骨細胞は、多核で波状縁も観察され^{5,6)}、ヒトの破骨細胞と同様の組織構造と生理活性を持つことが示されている。一方進化の上で、初めて骨の原型を備えた動物は、古生代の海に生息した甲冑魚 (甲皮類) で



図(4)-1 魚のウロコの模式図

魚のウロコは、石灰化した骨基質の上に骨芽細胞と破骨細胞が共存し、ヒトの骨と同じように骨代謝を行っている。

ある。甲冑魚の体制は極めて原始的で、顎もなく、歯もなく、体内の骨もまだ軟骨で形成されていたが、外表を覆う装甲（甲皮）は、構造的には象牙質と骨の性格を併せ持つ硬組織で、その主成分はヒドロキシアパタイトであった。甲皮類はやがて棘魚類を経て硬骨魚（＝現生の魚類）へと進化するが、この過程で甲皮も形を変え、頭部では膜性骨として残り、体表部では運動性向上と軽量化のためにウロコとなったと考えられている。また、顎では歯が、体内部では硬骨（軟骨性化骨）もできるようになった。このように、ウロコは甲皮の直系の子孫器官である点で、進化的に興味深い硬組織である。魚類のウロコは、直接化骨をする点で哺乳類の頭蓋骨等の膜性骨に似ており、I型コラーゲンからなる線維層と、I型コラーゲンとヒドロキシアパタイトからなる石灰化層の二つを主体とする。そして石灰化層の上に、骨芽細胞と破骨細胞が共存し、添加的石灰化による骨形成や破骨細胞による骨吸収を行っている。このようにウロコには、1) シンプルな構造と石灰化様式を示す、2) 破骨細胞はヒトと同様の細胞構造と活性を持つ、といった利点がある。

さらにウロコは再生するという特徴を持ち⁷⁾、再生ウロコの骨芽細胞の活性が高く、さらに破骨細胞の活性も高い（図(4)-2）。再生ウロコは骨代謝が亢進している

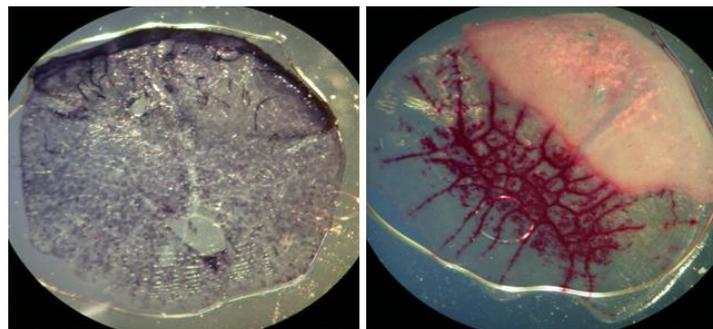
骨モデルである。そこで本研究では、この再生ウロコを用いたアッセイ系を開発した。

淡水魚のキンギョ (*Carassius auratus*) を麻酔した後、両側からウロコを48枚ずつ取り、抗生物質（グリーンFゴールド）入りの水で飼育（26℃、14日、明期12h/暗期12h）する。なお、飼育水は、毎日1/3ずつ交換する。その後、キンギョを再び麻酔して、再生ウロコをとり実験に用いた。HEPES（20 mM）（pH 7.0）及び抗生物質（1%）を含む培地（L-15培地、Invitrogen）にE₂及び試験物質（10⁻¹⁰から10⁻⁷M）を添加し、破骨細胞の活性指標として酒石酸抵抗性酸フォスファターゼ（TRAP）、骨芽細胞の活性指標としてアルカリフォスファターゼ（ALP）を使用し、ウロコの面積当たりの酵素活性を評価した。

（4）PCB類の魚のカルシウム代謝に対する影響の解析

重油汚染と同様にして、PCB類の汚染が魚の脊柱彎曲を含む奇形を引き起こすことは報告されている⁸⁾。そこで、PCB-118：2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl（図(4)-3）に対する影響を解析した。

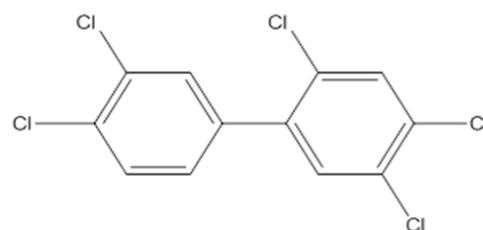
実験材料として、淡水魚のキンギョ (*Carassius auratus*) を用いて *in vivo* 及び *in vitro* の実験を行った。



再生ウロコのALP染色

再生ウロコのTRAP染色

図(4)-2 再生ウロコのアリカリフォスファターゼ染色（ALP染色）及び酒石酸抵抗性酸フォスファターゼ染色（TRAP染色）。通常ウロコより再生ウロコの方が、骨代謝反応が活発（3－5倍活性が高い）。



図(4)-3 2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl (PCB-118)の化学構造

PCB-118をDMSOに溶解して10 ppmのPCB-118溶液を作成した。キンギョを麻酔して、イニシャルの採血をした。その後、PCB溶液をキンギョの腹腔内に10 μ l/body weight(g)の割合で投与し、DMSOのみ投与したキンギョと比較した。1及び2日後にキンギョを麻酔して、ウロコを採取した。2日後には、ファイナルの採血をした。2日というタイムコースは、副甲状腺ホルモンやエストロゲンに対する応答を解析した時に変化が最も現れるタイムコースなので、2日後にキンギョを解剖した。採取したウロコの破骨細胞活性（TRAP活性）及び骨芽細胞活性（ALP活性）をSuzuki and Hattori (2003)の方法⁸⁾に従い測定した。採取した血液は、遠心後、和光のキットで血漿中のCa濃度を測定した。

さらに、ウロコ中のPCBの濃度を測定して、その濃度に基づいて*in vitro*の実験を行った。キンギョを麻酔下でウロコを採取して、PCB-118を0.025, 0.25及び2.5 ppmのPCB-118を添加した培地（L-15培地、ギブコ）で6及び18時間培養して*in vitro*の培養実験を行った。培養後、*in vivo*の実験と同様にして、Suzuki and Hattori (2003)の方法⁸⁾に従いTRAP及びALP活性を測定した。

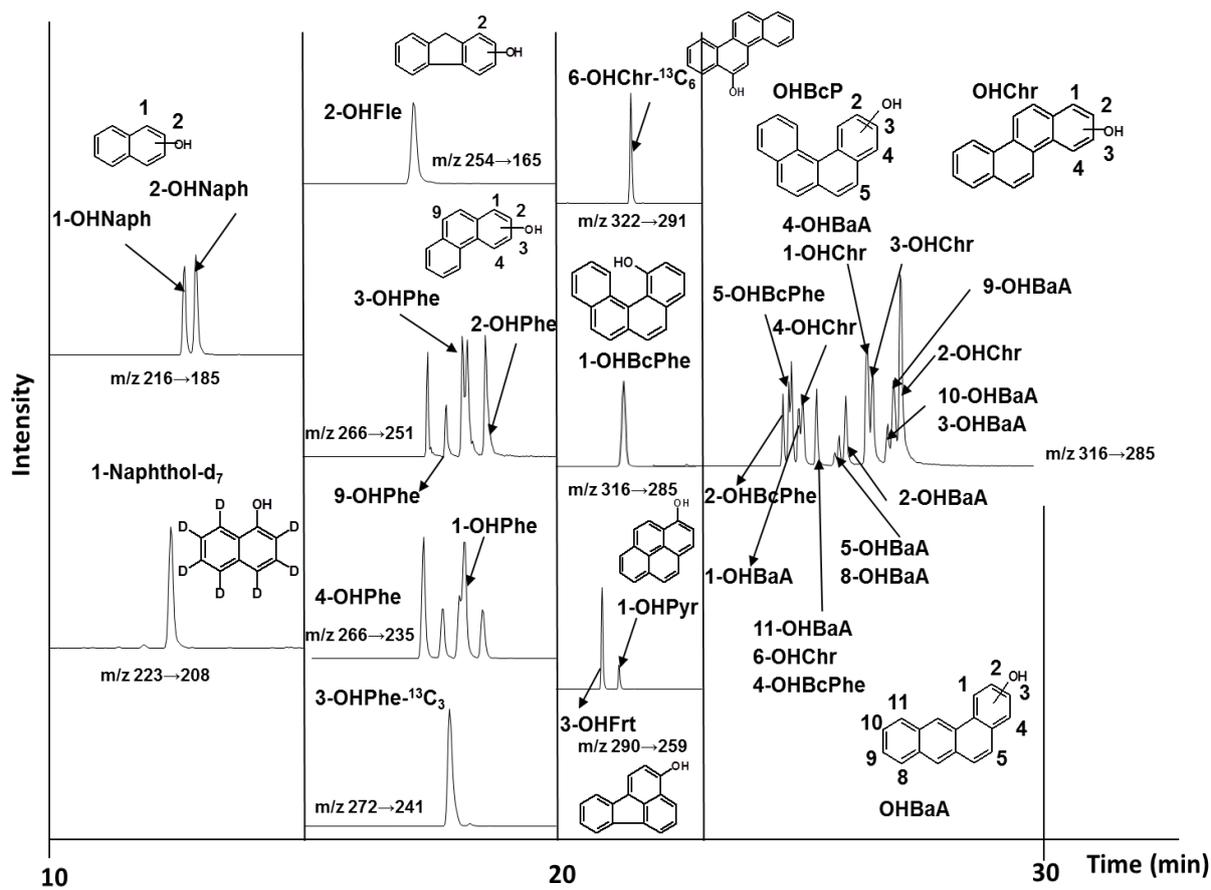
（5）海産魚の胆汁に含まれるPAH類の分析

富山湾で採取されたアオミシマ（*Xenoccephalus elongatus*）、アイナメ（*Hexagrammos otakii*）、オニオコゼ（*Lnimicus japonicus*）、ウマヅラハギ（*Thamnaconus modestus*）、ナガツカ（*Stichaeus grigorjewi*）の尿及び胆汁に緩衝液を加えてpH 5に調整した後、 β -Glucuronidase / aryl sulfatase（2,600/14 units）とブルーレーヨン(BR)を入れ37°Cで3時間インキュベートした。BRに吸着したOHPAHsをメタノール：アンモニア(50:1, v/v)により溶出させ減圧濃縮した後、前述のようにTMS誘導体化し、開発したGC-MS/MS法に適用し、選択反応モニタリング(SRM)モードで分析した。カラムにはDB5-MS (60 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μ m, J&W)を用いた。定量は、OHPAHsの同位体標識物質を内標準物質とする内標準法または標準添加法で行なった。

4. 結果及び考察

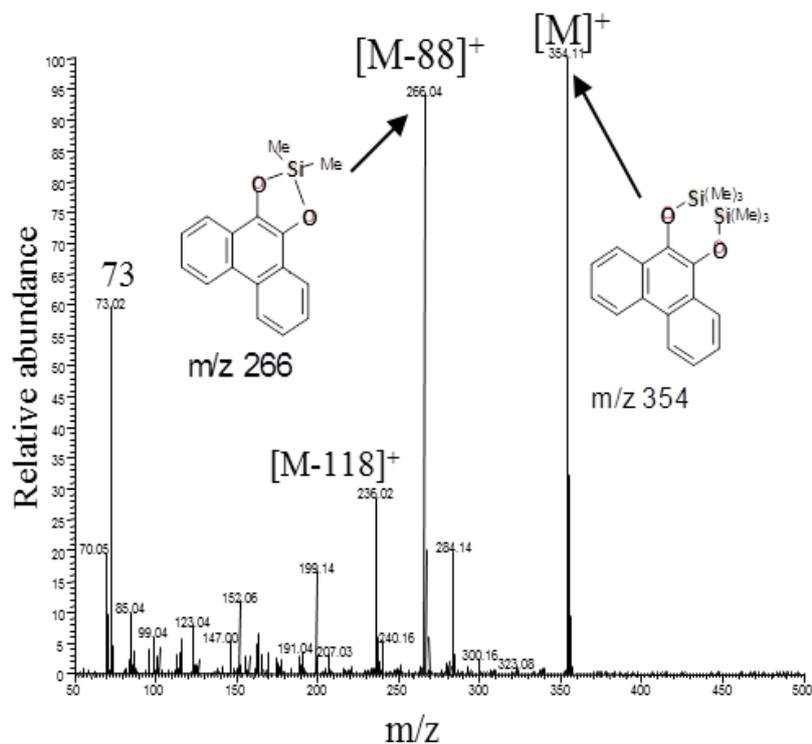
（1）質量分析を用いたPAH誘導体（水酸化体及びキノン体）の分析法の開発

GC-MS/MSによるPM中の2～4の母核を有する30種類のOHPAHの分析法を開発した。OHPAH自体の揮発性が低く、また熱的安定性も低いことから、OHPAHのGCでの分析の際には誘導体化が必要となる。ほとんどすべてのTMS誘導体化OHPAHのプロダクトイオンとして、プリカーサーイオン([M]⁺)からのフラグメントイオン[M-31]⁺および[M-15]⁺が観察された。これらのフラグメンテーションは、TMS基の2つのメチル基および1つの水素(=31, (CH₃)₂+H)の開裂およびメチル基(=15, CH₃)によるものであった。同様のフラグメンテーションパターンは、以前の報告でも観察されている⁹⁾。DB5-MSキャピラリーカラムを用いてTMS誘導体化OHPAHを分離したところ、30種類のTMS化OHPAHを検出することに成功した(図(4)-4)。一方、4環のOHPAHについては、同じ保持時間を示すものが多く、9種のOHPAHについて分離できなかった。タンデムMS (MS/MS) は、プリカーサーイオンから生じる特徴的なフラグメントイオン以外のイオンをすべて除外することにより、複雑な試料マトリックスによるバックグラウンドを低減させることが可能となる。これによってGC-MS/MSではGC-MSに比べて優れた検出限界を得ることができる。TMS化OHPAHの検出限界は、0.3 fg～63 pg/injectionの範囲であり、母核の環数が増加するほど感度が低下する傾向にあった。

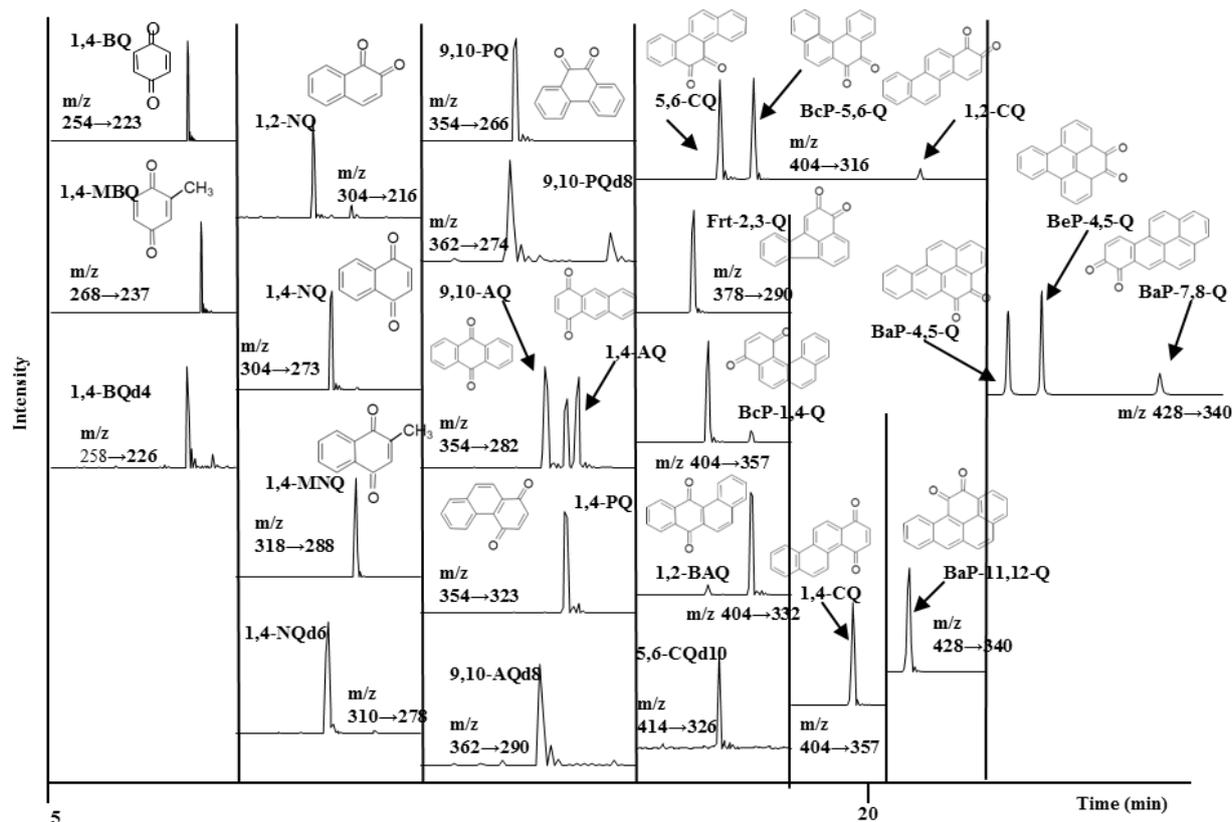


図(4)-4 GC-MS/MSによるTMS化OHPAHのSRMクロマトグラム

1~5環のPAHQの標準物質26種のうち20種についてマススペクトルからTMS誘導体として同定することに成功した。ANQ、AAQ、BaP-1,6-Q、BaP-3,6-Q、BaP-6,12-Q、BaP-7,10-Qについては誘導体を確認することができなかった。代表的なマススペクトルとその帰属を図(4)-5に示した。多くのPAHQから $[M]^+$ 、 $[M-88]^+$ 、 $[M-118]^+$ 等の特徴的なイオンが検出され、 $[M]^+$ イオンをプリカーサーイオンとして、また最も強度の強かったプロダクトイオンを選択し、



図(4)-5 TMS誘導体化9,10-PQのマススペクトル



図(4)-6 GC-MS/MSによるTMS化PAHQのSRMクロマトグラム

SRMモードでの測定条件を設定した。また、同一イオンを検出するPAHQの異性体についても保持時間によりすべてのTMS誘導体化PAHQを分離することに成功した(図(4)-6)。誘導体化反応について、各種のトリメチルシリル化剤を検討した結果、BSA+TMCS+TMSI(3:2:3)の混合試薬を用いることで比較的誘導体化されにくかった9,10-AQや1,2-BAQを誘導体化することができ、他のPAHQに関してもピーク強度が増大した。内部標準物質として用いる1~4環のPAHQの重水素化体(1,4-BQ- d_4 、1,4-NQ- d_6 、9,10-PQ- d_8 、9,10-AQ- d_8 、5,6-CQ- d_{10})の5種を合成し、同様にTMS誘導体を同定した。

検出条件を最適化した後、PAHQ混合標品(10^{-8} ~ 10^{-10} M)のTMS化体についてSRM測定を行い、検出限界(S/N=3)を求めた。各PAHQ誘導体は完全に分離できており、検出限界は2~200 (fg / injection)であった。一方、PAHQを誘導体化せずに直接分析する条件を最適化してSRM測定を行ったところ、TMS誘導体化では測定できないANQ、AAQが測定可能であったが、保持時間が環数に従って近接し、ピークがブロードで同じ質量数かつ同じ開裂(C=Oの脱離)のPAHQが多数存在していることから、異性体の分離が不可能であった。直接分析における検出限界は、約1.0~150 (pg / injection)であり、特にオルト位にカルボニル基が存在するPAHQで感度が著しく低く、測定できない化合物が多数存在した。一方、TMS誘導体化ではほとんどすべてのPAHQが網羅されており、また検出限界も直接分析法より1000倍程度優れており、TMS誘導体化法が優位であることが証明された。

開発したOHPAH及びPAHQの分析法を用いて、金沢大学屋上で捕集された大気試料を分析したところ、16種のOHPAH及び15種のPAHQを同定することに成功し、検出されたOHPAHやPAHQに

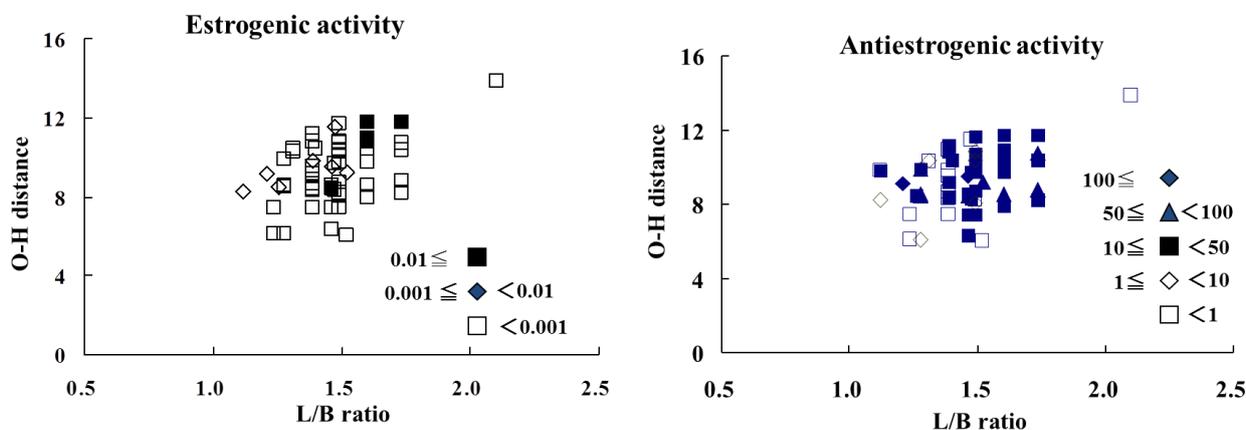
はこれまで環境中での存在が報告されていない新規化合物も含まれていた(表(4)-1)。大気中PAHQ濃度は、OHPAHに比べて著しく高く、燃焼等の発生源や大気中の二次生成によりPAHQが生成しやすいことが明らかとなった。また、エストロゲン様あるいは抗エストロゲン作用を有する化合物が存在し、大気中から検出されたOHPAHのうち3種がエストロゲン様作用、5種が抗エストロゲン作用を有していた。PAHQについても測定された6種が抗エストロゲン作用を有していた。

表(4)-1 大気粉じん試料中のOHPAH及びPAHQの濃度

OHPAH	濃度 (fg/m ³)	OHPAH	濃度 (fg/m ³)	PAHQ	濃度 (pg/m ³)	PAHQ	濃度 (pg/m ³)
1-OHNap	N. D.	11-OHBaA	0.8	1,4-BQ	32	1,2-BAQ	9.6
2-OHNap	1.0	6-OHChr	0.3	1,4-MBQ	9.6	BaP-11,12-Q	0.22
2-OHFle	N. D.	4-OHBcPhe	0.02	1,2-NQ	5.6	BaP-4,5-Q	0.65
4-OHPhe	0.9	5-OHBaA	N. D.	1,4-NQ	2.4	BeP-4,5-Q	3.6
9-OHPhe	N. D.	8-OHBaA	N. D.	1,4-MNQ	3.2	BaP-7,8-Q	N. D.
3-OHPhe	6.3	2-OHBaA	N. D.	9,10-PQ	8.2		
1-OHPhe	N. D.	3-OHChr	7.2	9,10-AQ	12		
2-OHPhe	N. D.	4-OHBaA	5.5	1,4-PQ	2.5		
1-OHBcPhe	N. D.	1-OHChr	0.7	1,4-AQ	N. D.		
3-OHFrnt	10.3	10-OHBaA	N. D.	Frnt-2,3-Q	1.3		
1-OHPyr	20.9	3-OHBaA	N. D.	1,2-CQ	N. D.		
2-OHBcP	2.2	9-OHBaA	2.5	1,4-CQ	0.32		
5-OHBcP	0.2	2-OHChr	3.1	5,6-CQ	1.58		
1-OHBaA	N. D.			BcP-5,6-Q	N. D.		
4-OHChr	3.1			BcP-1,4-Q	N. D.		

(2) 酵母two-hybrid法による多環芳香族炭化水素 (PAHQ) キノン体のエストロゲン様/抗エストロゲン活性の解析

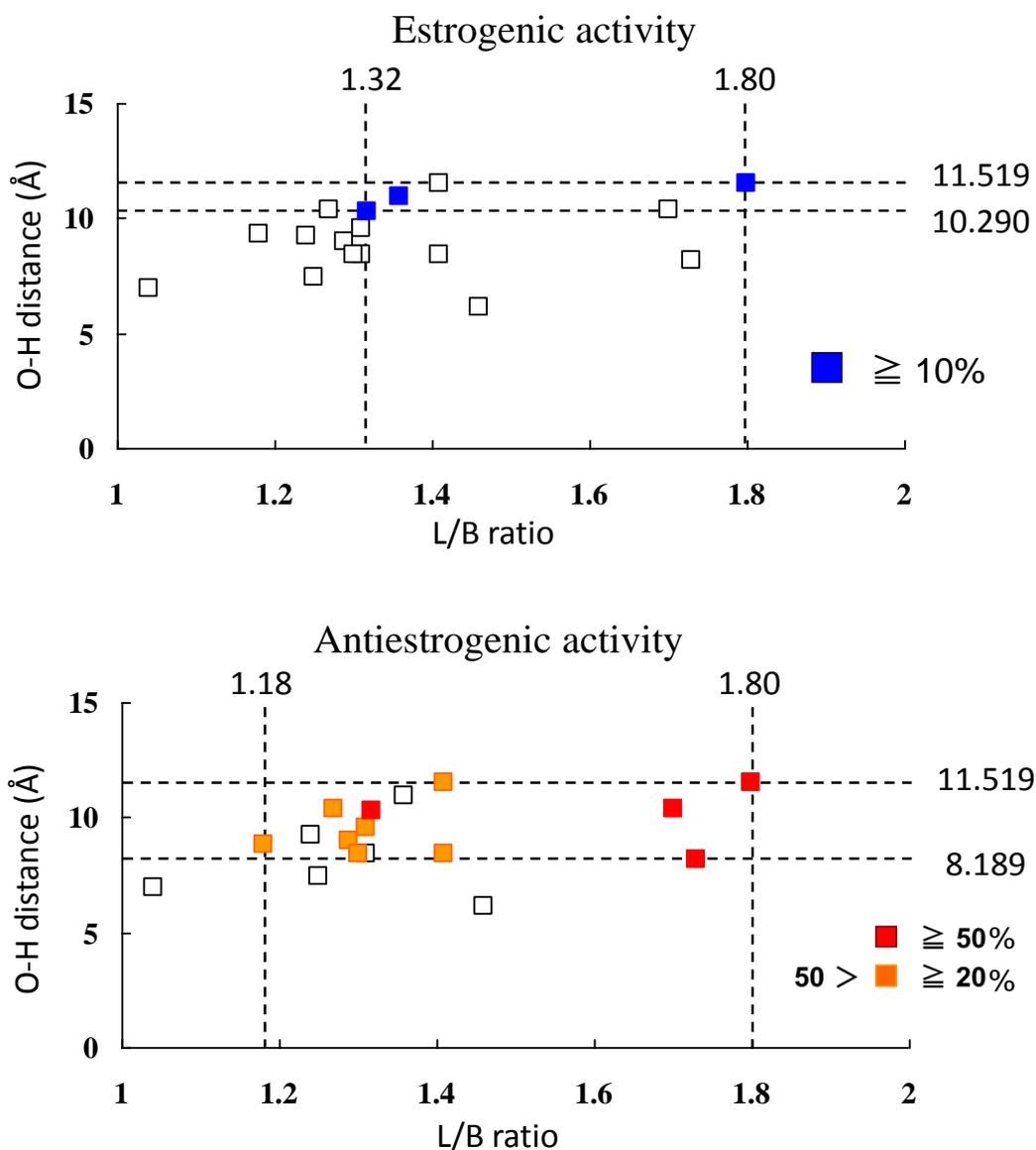
酵母two-hybrid法を用いてOHBaPのエストロゲン様/抗エストロゲン様作用を測定すると、活性の強さが母核に対するOH基の位置により著しく異なることを著者らはすでに明らかにしている。そこで2~6環の母核構造を有するOHPAH 64種類についてエストロゲン様/抗エストロゲン活性の有



図(4)-7 OHPAHのエストロゲン様作用/抗エストロゲン作用とL/B ratio及びO-Hdistanceとの関係

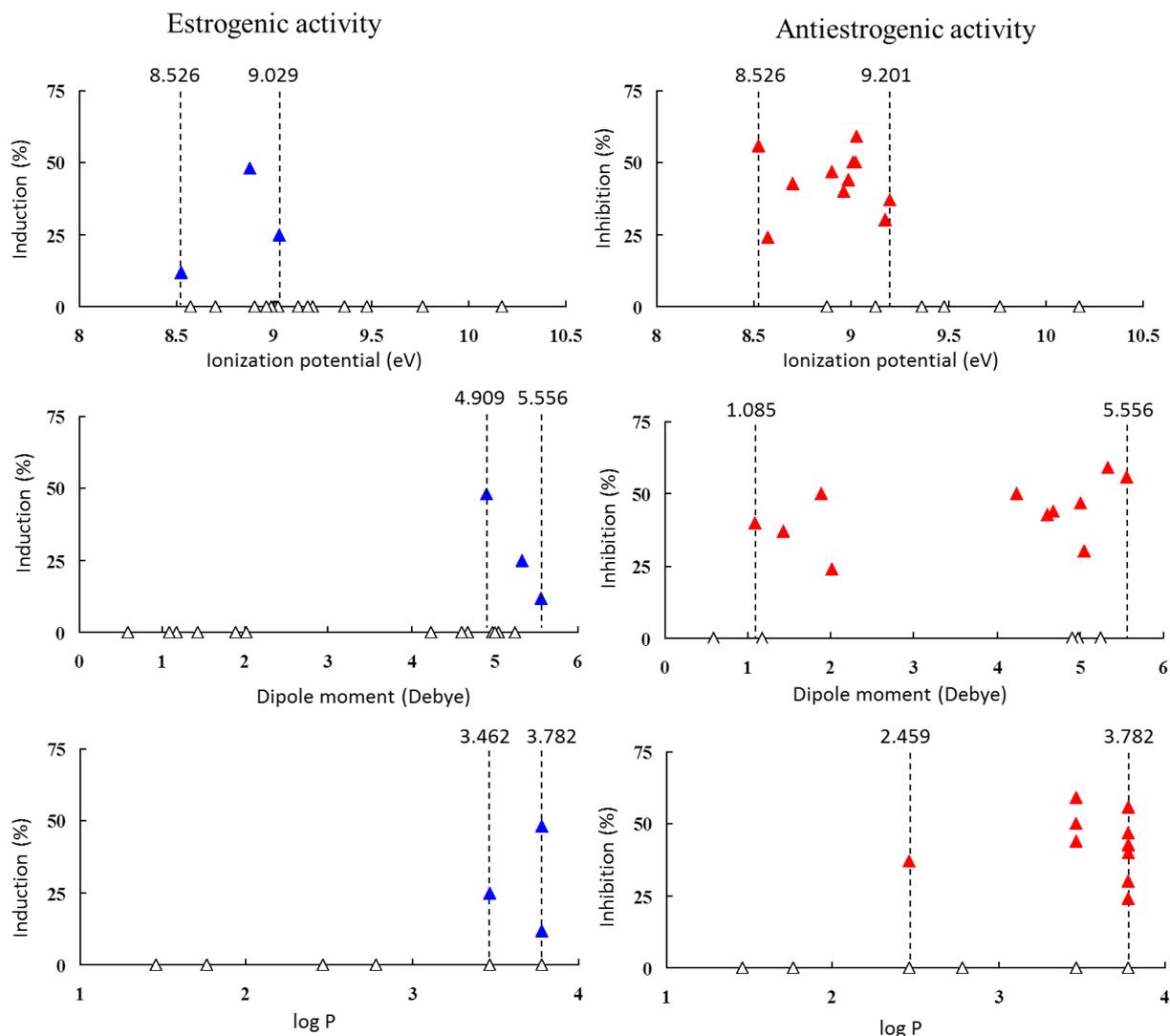
無とその強さ、さらに構造と活性の関係を解析した。その結果、強いエストロゲン様活性あるいは抗エストロゲン活性を有するOHPAHは、(1)母核が4環PAH (例えば、4-OHBaA、3-OHBaA) (2)長軸と短軸の長さの比が1.28~1.73の範囲に入る長方形の平面構造、(3)OH基が最も遠い水素原子から8~12 Åの範囲、(4)エストロゲン様活性を示す構造条件は、抗エストロゲン活性を示す条件より狭い、ことが判明した (図(4)-7)。

20種のPAHQのうち、3種 (1,2-CQ、BaP-3,6-Q、BaP-7,8-Q) がエストロゲン様活性を示し、それぞれ陽性対照の約25%、約47%、約12%の β -galactosidase産生を誘導した。一方、抗エストロゲン活性は、11種 (1,4-PQ、1,2-CQ、1,4-CQ、5,6-CQ、BcP-5,6-Q、BeP-5,6-Q、BaP-1,6-Q、BaP-4,5-Q、BaP-7,8-Q、BaP-7,10-Q、BaP-11,12-Q) が活性を示し、特に強い抗エストロゲン活性を示した1,2-CQ、1,4-CQ、5,6-CQ、BaP-7,8-Qは約50%の β -galactosidase産生を抑制した。エストロゲン様活性を示す3種のPAHQは、L/B ratio、O-H distance、第1イオン化エネルギー、双極子モーメント、log Pのパラ



図(4)-8 PAHQのエストロゲン様作用/抗エストロゲン作用とL/B ratio及びO-H distanceとの関係

メータがそれぞれ1.32~1.80、10.290 から 11.519 Å、8.526 から9.029 eV、4.909 から 5.556 debye、3.462 から 3.782の狭い範囲に存在した（図(4)-8、9）。一方、抗エストロゲン活性を示す11種のPAHQでは、第1イオン化エネルギー、log Pがそれぞれ8.526 から 9.201 eV、2.459 から 3.782の比較的狭い範囲に存在（図(4)-8、9）し、これらのパラメータの範囲が活性を示すための要件である可能性が示唆された。

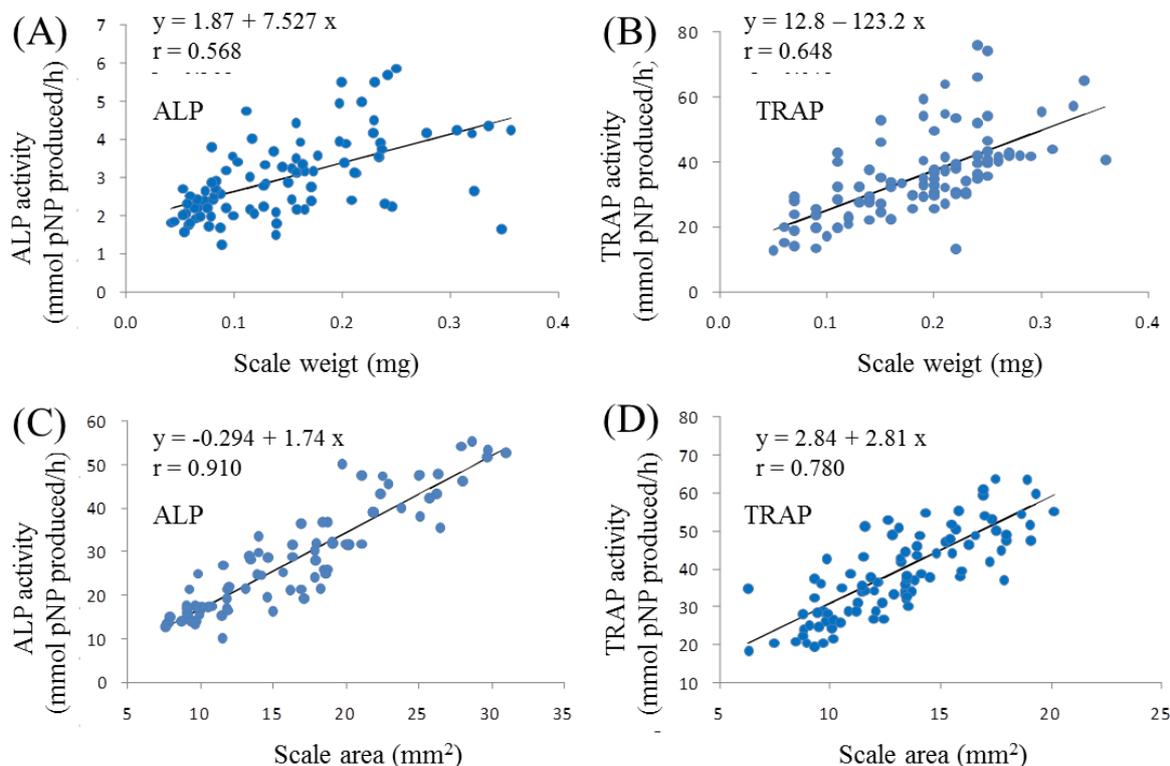


図(4)-9 PAHQのエストロゲン様作用/抗エストロゲン作用とイオン化ポテンシャル、双極子モーメント及びlog Pとの関係

(3) 再生ウロコを用いた高感度評価システムの開発

1) ウロコの重量または面積と骨芽細胞及び破骨細胞活性の関連

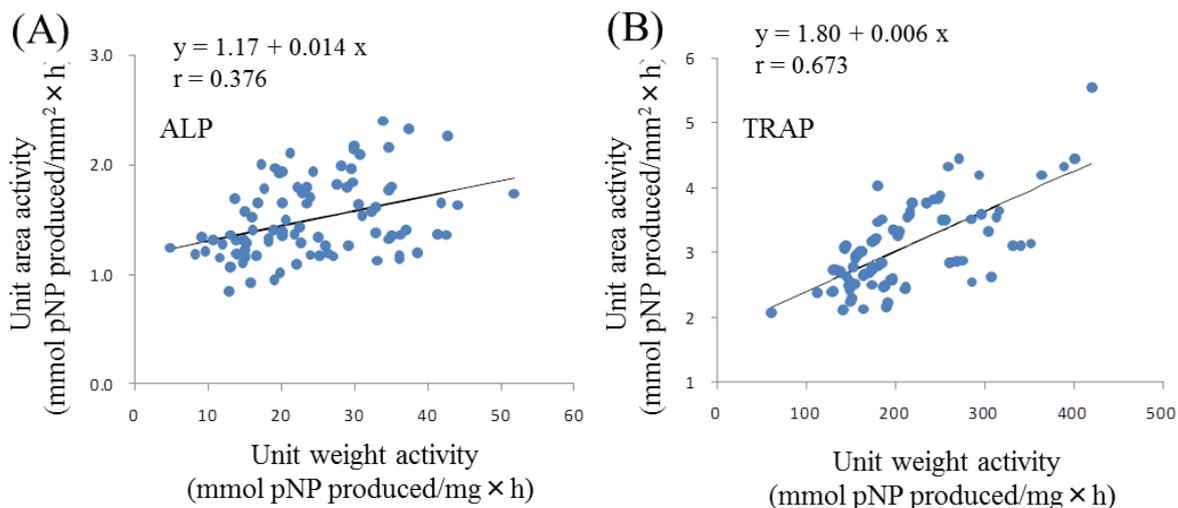
これまで、ウロコの重量当たりの酵素活性値を算出していたため、ウロコ重量測定は乾燥と秤量に多大な時間を要し、また、ウロコが小さいほど骨芽細胞や破骨細胞活性測定値が相対的に大きくなる傾向があり、ウロコの大きさを統一して使用する必要があった。そこで、酵素活性の測定を迅速かつ正確に行うため、ウロコの面積当たりで酵素活性を表す方法を検討した。ウロコの重量と骨芽細胞または破骨細胞活性との関連と、ウロコの面積と骨芽細胞または破骨細胞活性との関連を調べた結果、ウロコ1枚の骨芽細胞総活性及び破骨細胞総活性とウロコの重量の間には、正の相関 ($r=0.57$ 及び $r=0.65$, $p<0.001$) が見られた。また、ウロコ1枚の骨芽細胞総活性及び破骨細胞総活性とウロコの面積の間には、強い正の相関 ($r=0.91$ 及び $r=0.78$, $p<0.001$) が見られた (図(4)-10)。



図(4)-10 ウロコの重量とALP活性 (A)、ウロコの重量とTRAP活性 (B)、ウロコの面積とALP活性 (C)及びウロコの面積とTRAP活性との関係

2) 重量補正法と面積補正法との関連

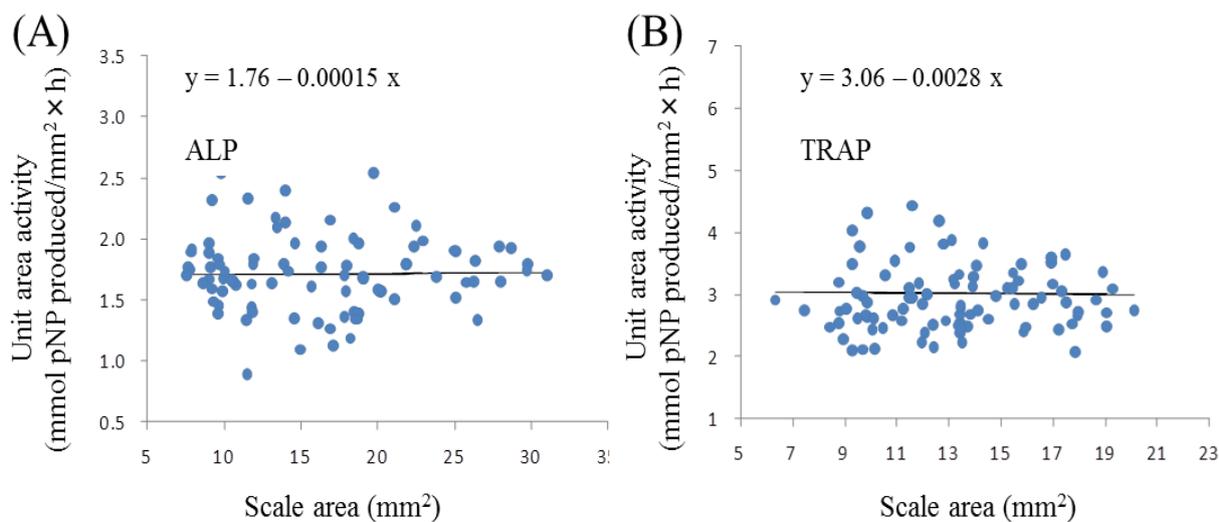
単位重量当たりの活性値 (従来法) と単位面積当たりの活性値 (改良法) との間の相関関係を骨芽細胞及び破骨細胞活性のそれぞれについて調べた。その結果、骨芽細胞活性について従来法と改良法との間には、弱い正の相関 ($r=0.38$, $p<0.001$) が見られた (図(4)-11)。また、破骨細胞活性についても従来法と改良法との間に、正の相関 ($r=0.67$, $p<0.001$) が見られた。



図(4)-11 ウロコの重量法と面積法との関係

3) ウロコの面積と単位面積当たりの骨芽細胞及び破骨細胞活性との関連

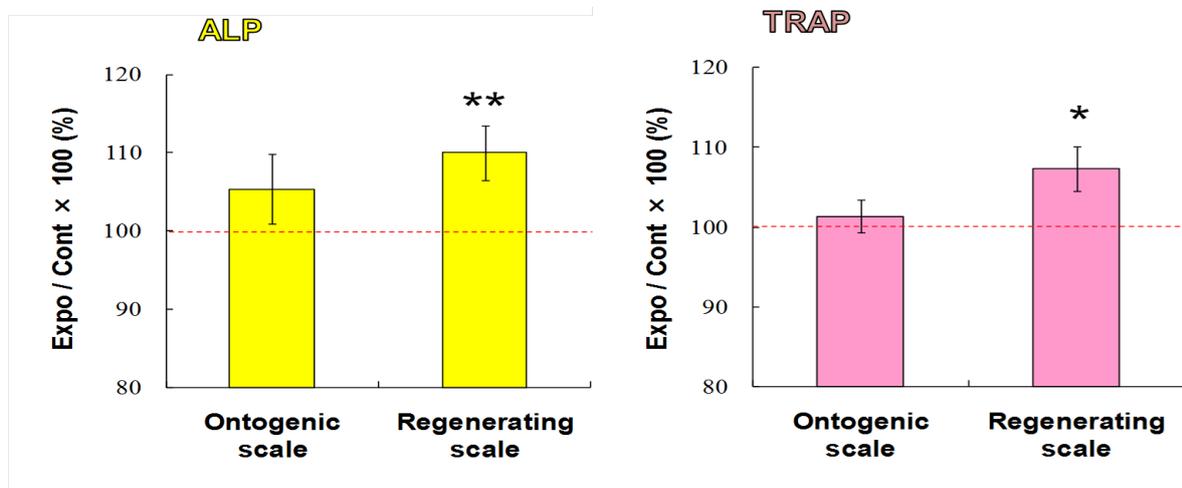
ウロコのアッセイで骨芽細胞または破骨細胞活性値 (mmol pNP produced / h) を除して算出した単位面積当たりの骨芽細胞または破骨細胞活性値 (mmol pNP produced / (mm² scale×h)) とウロコのアッセイの面積 (mm²) との関連から、単位面積当たりの活性に変換した効果を調べた。その結果ウロコのアッセイの骨芽細胞および破骨細胞活性を単位面積当たりの活性で表すと、ウロコのアッセイの面積に関係なくほぼ一定の値となった (図(4)-12)。したがって、面積法を用いたアッセイシステムを確立できたといえる。このアッセイを用いて、骨芽細胞に受容体があり、破骨細胞の活性を上昇させるホルモンである副甲状腺ホルモン¹⁰⁾及びプロスタグランジンE₂¹¹⁾に対する作用を解析して、哺乳類の骨と同様に作用することを証明した。



図(4)-12 単位面積当たりの活性に変換したときのALP(A)及びTRAP(B)活性

4) 再生ウロコのアッセイ系を用いた4-OHBaAの解析

普通ウロコ及び再生ウロコに 10^{-9} M の E_2 を曝露させ、TRAP及びALP活性を測定した結果、再生ウロコのほうが E_2 に対する応答性がよいことが判明した (図(4)-13)。

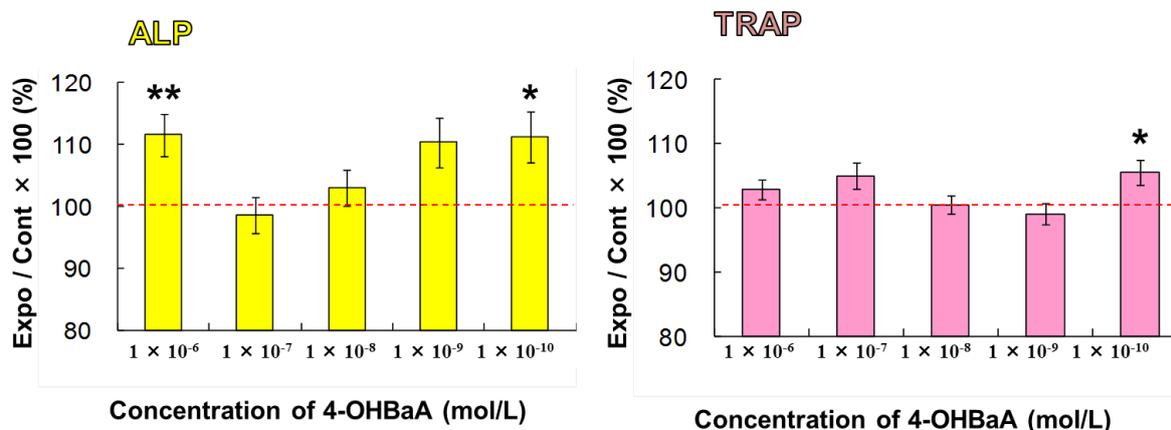


図(4)-13 通常ウロコ(ontogenic scale)と再生ウロコ(Regenerating scale)のエストロゲンの応答の比較

E_2 (10^{-9} mol/L) 処理した通常ウロコと再生ウロコを6 時間培養した。

そこで再生ウロコに 10^{-6} M の4-OHBaA を曝露させ、3、6、12、24 時間培養して骨芽細胞及び破骨細胞活性を測定した結果、骨芽細胞活性は 6 時間後に上昇した ($p=0.021$)。また破骨細胞活性も 6 時間培養で最も上昇し ($p=0.004$)、その後 12 時間でも上昇し ($p=0.039$)、やがて時間の経過とともに対照群の活性と等しくなった。

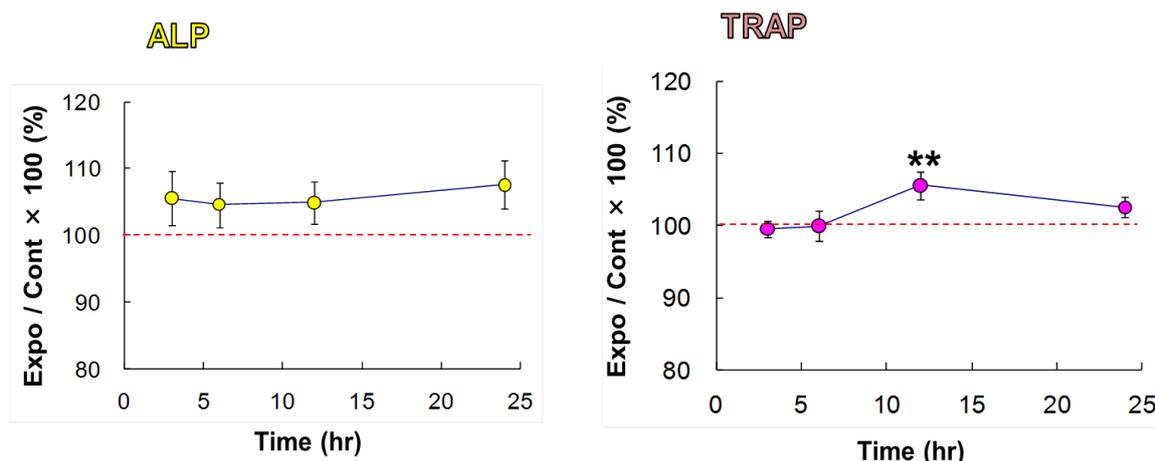
活性の変化が最も大きかった 6 時間培養に条件を固定して4-OHBaAを $10^{-6} \sim 10^{-10}$ M の濃度で曝露してそれぞれの活性を測定した。その結果、骨芽細胞は 10^{-6} M で有意に上昇したが ($p=0.003$)、 10^{-7} M で対照群と同程度の値になり、濃度を下げるごとに徐々に上昇し 10^{-10} M でまた有意に上昇



図(4)-14 4-OHBaAの骨芽細胞及び破骨細胞に対する作用。4-OHBaA ($10^{-10} \sim 10^{-6}$ mol/L) を曝露させて6時間培養した。*: $P<0.05$; **: $P,0.01$

した ($p=0.032$) (図(4)-14)。一方、破骨細胞は 10^{-10} Mで活性が上昇した ($p=0.022$) (図(4)-14)。

以上のことから、再生ウロコのアッセイ系を用いて、 10^{-10} Mまで検出できた。一方、再生ウロコに 10^{-6} Mの BaA を曝露させ、骨芽及び破骨細胞活性を測定した結果、骨芽細胞活性は上昇傾向にあるものの有意差は認められず、破骨細胞活性は 12 時間培養で上昇した ($p=0.008$) (図(4)-15)。従って、培養期間中にウロコに存在するCYP1A1により水酸化体となり破骨細胞の活性を上昇させた可能性がある。



図(4)-15 BaAの骨芽細胞及び破骨細胞に対する作用。BaA (10^{-6} mol/L) を曝露させてタイムコースを調べた。**: $P<0.01$

(4) PCB 類の魚のカルシウム代謝に対する影響の解析

ポリ塩化ビフェニル (PCB) は生体に対する毒性が高く、一部のPCBは内分泌かく乱作用を有することが報告されている。しかし骨代謝に対するPCBの作用は*in vivo*の報告が多く、破骨細胞及び骨芽細胞に対する直接的な作用は報告されていない現状である。そこで骨代謝に及ぼす PCB の影響を評価する方法として、魚類のウロコに注目した。魚類のウロコは、骨基質タンパク上に骨形成を行う骨芽細胞と骨吸収を行う破骨細胞が共存しており、シンプルな骨のモデルである。したがってウロコを用いれば、PCB が魚類の骨代謝に与える影響を評価できる可能性が高い。本研究では、PCBに対する作用を調べるため、*in vivo*及び*in vitro*の実験を行った。

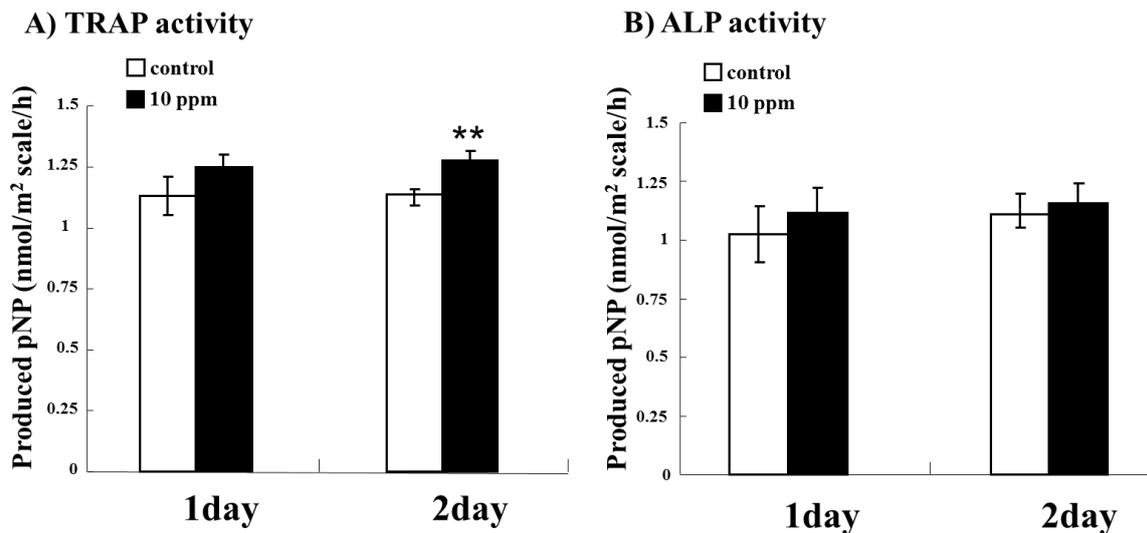
*in vivo*の実験：PCB-118をキンギョの腹腔内に投与して、ウロコの破骨細胞及び骨芽細胞の活性を測定した結果、骨芽細胞の活性は、上昇する傾向を示したが、有意な変化はなかった。一方、破骨細胞の活性は、1日目では上昇する傾向を示し、2日目では有意に上昇することが判明した (図(4)-16)。

血液中のカルシウム濃度においても、ウロコの破骨細胞が活性化した結果として、上昇することが判明した (図(4)-17)。

さらに、PCBを投与したキンギョのウロコ中のPCB量を測定した結果、約0.1ppm含まれていることがわかった (図(4)-18)。そこで、*in vitro*の実験では、0.025, 0.25, 2.5ppmの濃度で解析した。なお、PCBの分解及び水酸化は生じておらず、ウロコにおけるOHPCBの量は検出限界以下であった。したがって、本研究では、PCBに対する作用であると考えて、*in vitro*の実験を行った。

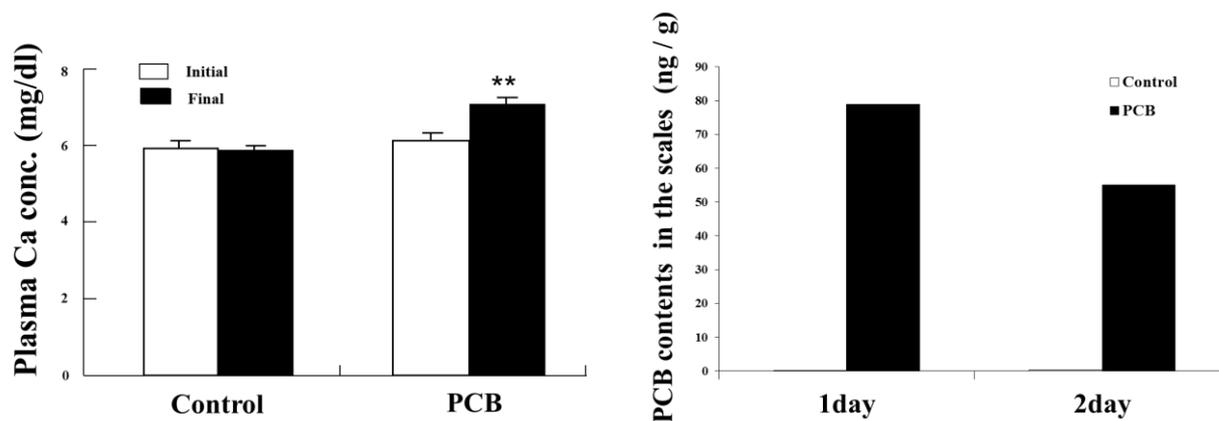
*in vitro*の実験：PCB-118を培地に添加して6時間培養した結果、ウロコの破骨細胞の活性は上昇して、0.25ppmで有意差が認められた。一方、骨芽細胞の方は、最も高濃度の2.5ppmでのみ有意に上昇した（図(4)-19）。

PCB-118を培地に添加して18時間培養した結果、6時間と同様にしてウロコの破骨細胞の活性は上昇して、全ての濃度で有意差が認められた。一方、骨芽細胞の方は、2.5ppmでのみ有意に上昇した（図(4)-20）。



図(4)-16 PCB-118のキンギョのウロコの破骨細胞及び骨芽細胞に対する作用

**：P<0.01

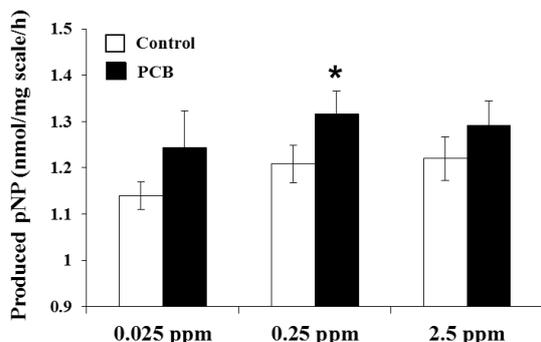


図(4)-17 PCB-118のキンギョのウロコの破骨細胞及び骨芽細胞に対する作用 **：P<0.01

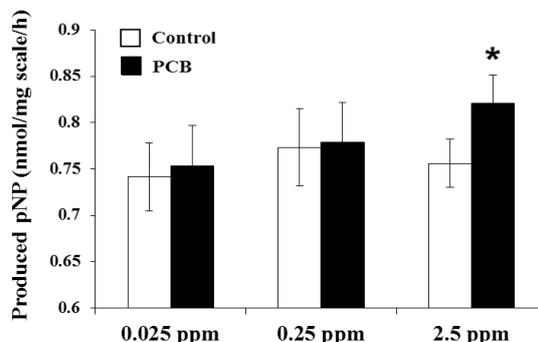
図(4)-18 PCB-118を投与したキンギョのウロコ中のPCB含量

したがって、PCBにおいてもPAH類と同様にして、エストロゲン様作用があることが判明し、多くのPOPsが内分泌かく乱作用を有する可能性を示唆しており、日本海に生息する魚類に対する影響が危惧される。

A) TRAP activity



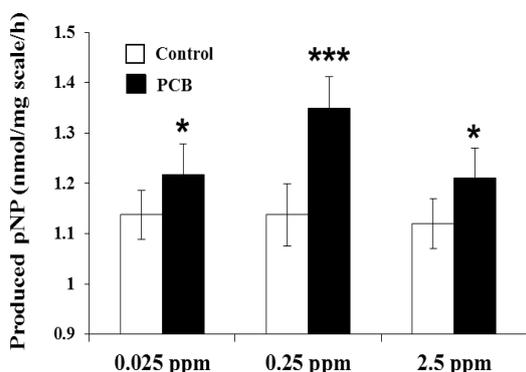
B) ALP activity



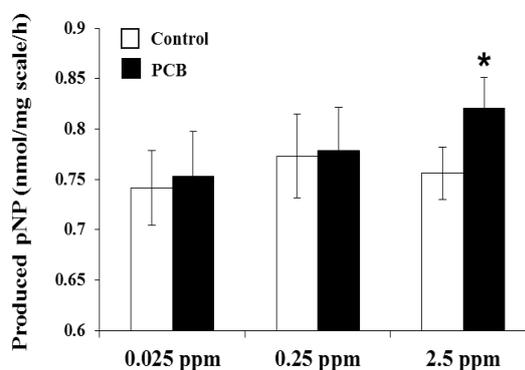
図(4)-19 PCB-118のキンギョのウロコの破骨細胞及び骨芽細胞に対する作用
PCB-118を培地に添加して6時間培養したときの結果を示す。

Paired t-test *: $P < 0.05$

A) TRAP activity



B) ALP activity



図(4)-20 PCB-118のキンギョのウロコの破骨細胞及び骨芽細胞に対する作用
PCB-118を培地に添加して18時間培養したときの結果を示す。

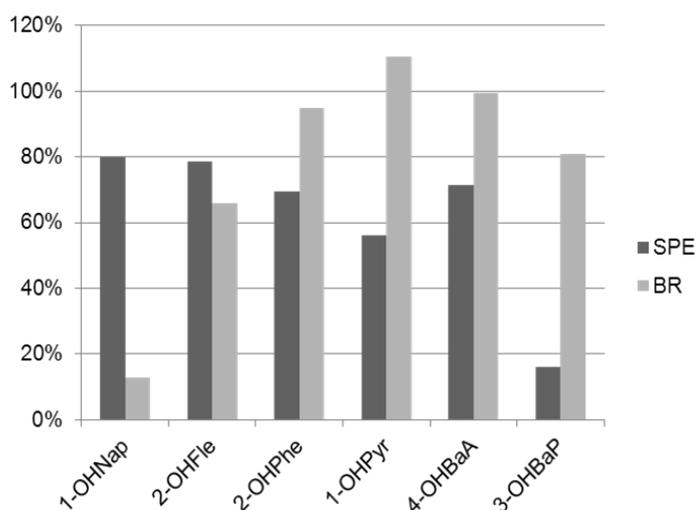
Paired t-test *: $P < 0.05$; **: $P < 0.01$; ***: $P < 0.001$

(5) 海産魚の胆汁に含まれるPAH類の分析

魚類の胆汁及び尿中OHPAHはほとんど抱合体であり、前処理の際にまず抱合体をフリー体に加水分解する必要がある。従来は、加水分解後に逆相充填剤を用いる固相抽出(SPE)を行い、極性の高い物質を除いた後に順相系SPEにてさらに精製する必要があった。そこで本研究では、多環芳香族化合物を特異的に吸着するブルーレーヨン (BR) を利用して加水分解に使用する緩衝液から直接OHPAHを回収する前処理法を検討した。図(4)-21に2種類の固相カートリッジを使用するSPE法

とBRによるOHPAHの回収率を示す。BRでは環数の少ないOHNapの回収率が低かったものの、4環以上のOHPAHについてSPEよりも回収率が高かった。またBRによる処理時間はSPEの1/3以下であった。OHNapは生体試料中の濃度が高く、回収率が低くても内部標準物質により補正することで定量が可能であることから、BR法を魚類の胆汁及び尿中OHPAHの分析の前処理に採用した。したがって、酵素による抱合体の加水分解と得られたOHPAHの吸着を同時に行うことのできる簡便な前処理法の開発に成功した。開発した前処理を行った胆汁または尿試料は前述のGC-MS/MSにより測定した。

測定対象としたOHPAHのうち、アオミシマの胆汁中から、6種類の2～4環のOHPAHが同定・定量できた(表(4)-2)。一方、アオミシマの尿試料からはいずれのOHPAHについても定量下限以下のピークしか観察されなかったことから、胆汁排泄がアオミシマの主なOHPAHs排泄経路として推定された。ナガツカ以外の胆汁中OHPAH濃度は、0.6～65 ng/mL bileであり、他の海域でこれまでに観察された胆汁中1-ヒドロキシピレン(1-OHPyr)と比較して富山湾の魚類の胆汁中1-OHPyr濃度は極めて低濃度であった。胆汁中1-OHPyr濃度に関する過去の報告では、セーヌ川河口域のヒラメ(工業地域付近:2,782, 非工業地域:299 ng/mL bile)¹²⁾、バルト海のヒラメ(～838 ng/mL bile)¹³⁾、1999年のErika号の重油流出事故後のロワール川河口の舌平目(事故直後の2000年2月:1,400ng/g bile, 2000年9月:50 ng/g bile)¹⁴⁾、北バルト海のスズキ(213～1,149 ng/g bile)¹⁵⁾が報告されている。魚類の胆汁中からOHPAHを測定できる分析法の開発に成功したことから、今後海水中のPAH濃度と胆汁中PAH代謝物濃度を比較することによりPAHの魚類への影響をより詳細に検証できると考えられる。



図(4)-21 固相抽出(SPE)とブルーレーヨン(BR)によるOHPAHの回収率

表(4)-2 魚類胆汁中のOHPAH濃度 (ng/mL bile)

	1-OHNap	2-OHNap	2-OHFle	3-OHPhe	2-OHPhe	1-OHPyr
アオミシマ(10/2/22)	2.0	16.2	7.3	30.7	1.5	65.0
アオミシマ(10/4/2)	1.5	8.5	4.8	2.4	0.2	22.9
アオミシマ(10/4/9)	1.1	6.7	4.5	1.4	0.6	19.5
アイナメ(10/04/20)	4.3	2.7	36.7	26.3	8.4	47.2
ウマヅラハギ(10/04/20)	7.0	7.7	3.1	3.8	3.4	51.9
オニオコゼ(10/04/20)	1.4	1.1	5.2	2.4	4.8	29.9
ナガツカ(10/2/12)	11.7	4.6	272	17.5	42.0	2230

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

下記に示す成果を得た。PAH誘導体の分析法の開発は、海水中での物質挙動や海洋生物の代謝物を毒性と関連させて評価する上で重要である。また、酵母やウロコを用いたバイオアッセイの開発は、海洋生物へのPAH誘導体および他の毒物（PCB等）の毒性を評価する第一段階としての意義が大きい。

- 1) PAH誘導体の質量分析法による分析法を開発し、大気粉じん試料中のOHPAH及びPAHQを同定した。
- 2) 酵母two-hybrid法によりPAH類のエストロゲン様作用及び抗エストロゲン様作用と構造活性相関を明らかにした。
- 3) 魚類のウロコを用いたバイオアッセイシステムを構築した。
- 4) PAH類はウロコの骨芽細胞と破骨細胞の両方の活性をエストロゲンと同様に上昇させ魚の骨代謝を攪乱しているため、魚の奇形を引き起こしている可能性が高いことがわかった。
- 5) PCB-118には、PAH類と同様に、内分泌かく乱作用があることが判明し、多くのPOPsが内分泌かく乱作用を有する可能性を示唆しており、日本海に生息する魚類に対する影響が危惧される。
- 6) 魚類の胆汁中のPAH代謝物の分析法を開発し、富山湾で採取した魚類の胆汁中のOHPAHを測定することに成功した。

(2) 環境政策への貢献

本研究成果に関しては、今後、学会発表や国際学術誌を通じ、広報・普及に努める。

6. 国際共同研究等の状況

(1) 国際共同研究計画名：タイにおける環境汚染物質の曝露調査

協力案件：タイにて大気汚染の状況と地域住民の曝露量を把握するための環境調査を実施する。

カウンターパート：Thaneeya Chetianukornkul 助教・チェンマイ大学・タイ

連携状況及び国際的な位置づけ：チェンマイ大学との共同研究により、大気汚染調査を継続的に実施している。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) N. SUZUKI, K. HAYAKAWA, K. KAMEDA, A. TORIBA, N. TANG, M.J. TABATA, K. TAKADA, S. WADA, K. OMORI, A.K. SRIVASTAV, H. MISHIMA and A. HATTORI: Life Sci., 84, 482-488 (2009)
 “Monohydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons inhibit both osteoclastic and osteoblastic activities in teleost scales.”
- 2) N. SUZUKI, K. KITAMURA, K. OMORI, T. NEMOTO, Y. SATOH, M.J. TABATA, M. Ikegame, T. Yamamoto, K. Ijiri, Y. Furusawa, T. Kondo, I. Takasaki, Y.

- TABUCHI, S. WADA, N. SHIMIZU, Y. SASAYAMA, M. ENDO, T. TAKEUCHI, M. NARA, M. SOMEI, Y. MARUYAMA, K. HAYAKAWA, T. SHIMAZU, Y. SHIGETO, S. YANO and A. HATTORI: *Biol. Sci. Space*, 23, 211-217 (2009)
- “Response of osteoblasts and osteoclasts in regenerating scales to gravity loading.”
- 3) K. HAYAKAWA, N. SUZUKI, K. KITAMURA, K. BEKKI, J. NAKANO, M. YOSHIDA, A. TORIBA, T. KAMEDA and N. TANMOLG: *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 135, 231-241 (2010)
- “Toxic effect of polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites on fish bone metabolism. “
- 4) K. KAMEDA, A. AKIYAMA, A. TORIBA, N. TANG and K. HAYAKAWA: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 90, 976-987 (2010)
- “Determination of particle-associated hydroxynitropyrenes with correction for chemical degradation on a quartz fibre filter during high volume air sampling.
- 5) X.-Y. YANG, K. IGARASHI, N. TANG, J.-M. LIN, W. WANG, T. KAMEDA, A. TORIBA and K. HAYAKAWA: *Mutation Res.*, 695, 29-34 (2010)
- “Indirect- and direct-acting mutagenicity of diesel, coal and wood burning-derived particulates and contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons”
- 6) J. P. MILLER-SCHLZE, A. TORIBA, N. TANG, K. HAYAKAWA, K. TAMURA, L. DONG, C. D. SIMPSON: *Environ Sci. Technol.*, 44, 216-221 (2010)
- “Exposures to particulate air pollution and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons amongst taxi drivers in Shenyang, China”
- 7) N. SUZUKI, J.A. DANKS, Y. MARUYAMA, Y. SASAYAMA, A. HATTORI, M. IKEGAME, M. NAKAMURA, M.J. TABATA, T. YAMAMOTO, R. FURUYA, K. SAIJOH, H. MISHIMA, A.K. SRIVASTAV, Y. FURUSAWA, T. KONDO, Y. TABUCHI, I. TAKASAKI, V.S. CHOWDHURY, K. HAYAKAWA and T.J. MARTIN: *Bone*, 48, 1186-1193 (2011)
- “Parathyroid hormone 1 (1-34) acts on the scales and involves calcium metabolism in goldfish”
- 8) N. SUZUKI, K. YACHIGUCHI, K. HAYAKAWA, K. OMORI, K. TAKADA, M.J. TABATA, K. KITAMURA, M. ENDO, S. WADA, A.K. SRIVASTAV, V.S. CHOWDHURY, Y. OSHIMA and A. HATTORI: *J. Fac. Agr., Kyushu Univ.*, 56, 47-51 (2011)
- “Effects of inorganic mercury on osteoclasts and osteoblasts of the goldfish scales *in vitro*”
- 9) H. SATONE, J.M. LEE, Y. OBA, T. KUSAKABE, E. AKAHOSHI, S. MIKI, N. SUZUKI, Y. SASAYAMA, M. NASSEF, Y. SHIMASAKI, S. KAWABATA, T. HONJO and Y. OSHIMA: *Aquatic Toxicol.*, 103, 79-84 (2011)
- “Tributyltin-binding protein type 1, a lipocalin, prevents inhibition of osteoblastic activity by tributyltin in fish scales”
- 10) 片山裕規、後藤知子、亀田貴之、唐寧、松木篤、鳥羽陽、早川和一：大気環境学会誌、46, 1, 20-29 (2011)
- 「日本および中国における大気粒子中多環芳香族炭化水素キノンの観測－濃度レベルの把握と発生要因の検討－」
- 11) 北村敬一郎、中野淳、川部季美、早川和一、根本鉄、大嶋雄治、島崎洋平、服部淳彦、

- 鈴木信雄：日本海域研究、42, 27-34 (2011)
「自動面積測定法によるキンギョのウロコを骨のモデルとしたアッセイ法の改良」
- 12) 戸次加奈江、滝上英孝、鈴木 剛、唐 寧、鳥羽 陽、亀田貴之、早川和一：環境化学、21, 1, 27-33 (2011)
「中国・北京及び日本・金沢の大気が示すAhR活性化作用へのPAH類及びダイオキシン類の寄与」
- 13) 早川和一、鳥羽 陽、亀田貴之、鈴木信雄：安全工学、50, 85-92 (2011)
「多環芳香族炭化水素から見た海洋油汚染」
- 14) 鈴木信雄、関 あずさ、染井正徳、中村正久、矢野幸子、大森克徳、池亀美華、三島弘幸、早川和一、服部淳彦：比較内分泌学、37, 194-203 (2011)
「メラトニンの新規作用：骨に対する作用とその誘導体を用いた骨疾患治療薬の開発」
- 15) N. SUZUKI, T. SEKIGUCHI, H. SATAKE, K. KATOC, Y. NISHIYAMA, H. TAKAHASHI, J.A. DANKS, T.J. MARTIN, A. HATTORI, M. NAKANO, M. KAKIKAWA, S. YAMADA, M. OGOSHI, S. HYODO, Y. YAMAGUCHI, V.S. CHOWDHURY, K. HAYAKAWA, H. FUNAHASHI, T. SAKAMOTO and Y. SASAYAMA: Gene, 499, 326-331 (2012)
“Cloning of two members of the calcitonin receptor family from stingray, *Dasyatis akajei*: Possible physiological roles of the calcitonin family in osmoregulation”
- 16) C. HOSOZUMI, A. TORIBA, T. KAMEDA, N. TANG and K. HAYAKAWA: J. Chromatography. B, 893-894, 173-176 (2012)
“Analysis of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine in human urine using hydrophilic interaction chromatography with tandem mass spectrometry”
- 17) N. SUZUKI, N. and T. SAKAMOTO: Virtual special issues in Zoological Science (2012)
“Comparative and general aspects of calcium homeostasis and its hormonal regulations. In Evolution of calcium homeostasis and its hormonal regulation in vertebrates” (in press)
- 18) T.A. THAMAMONGOOD, R. FURUYA, S. FUKUBA, M. NAKAMURA, N. SUZUKI and A. HATTORI: Bone, 50, 1240-1249 (2012)
“Expression of osteoblast-specific genes during spontaneous goldfish scale regeneration and role of cell-to-cell contact in controlling the onset of resorption/regeneration process found in intra-scale pocket autotransplantation of modified scales”
- 19) K. OMORI, S. WADA, Y. MARUYAMA, A. HATTORI, K. KITAMURA, Y. SATO, M. NARA, H. FUNAHASHI, K. YACHIGUCHI, K. HAYAKAWA, M. ENDO, R. KUSAKARI, S. YANO, A.K. SRIVASTAV, T. KUSUI, S. EJIRI, W. CHEN, Y. TABUCHI, Y. FURUSAWA, T. KONDO, Y. SASAYAMA, T. NISHIUCHI, M. NAKANO, T. SAKAMOTO and N. SUZUKI: Zool. Sci., 29 499-504 (2012)
“Prostaglandin E2 increases both osteoblastic and osteoclastic activities in the scales of goldfish and participates in the calcium metabolism in goldfish”

<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) N. Suzuki: Busan Symposium in Pukyong National University (JSPS's Asia and Africa Science Platform Program), Busan, Korea, 2009
 “Fish scale is a good model for the evaluation of the bone metabolism in fish: The effects of heavy metals and endocrine disruptors on osteoblasts and osteoclasts in the scales”（アブストラクト提出済み）
- 2) N. Suzuki: JENESYS-POMRAC-Kanazawa University Joint Symposium 2009, Kanazawa, Japan, 2009
 “The toxicity of bisphenol A and polycyclic aromatic compound in osteoblasts and osteoclasts of teleosts”（アブストラクト提出済み）
- 3) 鈴木信雄、早川和一、服部淳彦：第80回日本動物学会（2009）
 「ウロコのアッセイ系を用いた水酸化多環芳香族炭化水素類の魚類の骨代謝に及ぼす影響評価」
- 4) 大場由美、鈴木信雄、島崎洋平、佐藤根妃奈、笹山雄一、大嶋雄治：平成21年度日本水産学会秋季大会（2009）
 「ヒラメトリブチルスズ結合タンパク質タイプ1（TBT-bp1）はTBTと結合しその毒性を抑制する」
- 5) 鈴木信雄：宇宙生物科学会第23回大会（2009）
 「魚類のカルシウム代謝におけるウロコの生理学的役割：副甲状腺ホルモンに対する作用」
- 6) 佐藤根妃奈、李在萬、日下部宣宏、川畑俊一、大場由美、島崎洋平、大嶋雄治、鈴木信雄、笹山雄一：第15回日本環境毒性学会・バイオアッセイ研究会（2009）
 「トリブチルスズ結合タンパク質（TBT-bp1）はTBTの骨芽細胞ALP活性阻害を回復させる」
- 7) N. Suzuki: 2009 Korea-Japan Joint Research Project Symposium. “Aging, Radiation and Environment” Busan, Korea, 2009
 “Development and application of a fish scale in vitro assay system: Fish scale is a suitable model for analysis of bone metabolism”（アブストラクト提出済み）
- 8) 丸山雄介、鈴木信雄、服部淳彦：第34回日本比較内分泌学会大会（2009）
 「繁殖期の雌キンギョにおける破骨細胞の活性化と血漿カルシウム濃度」
- 9) 川合美緒、鳥羽陽、亀田貴之、唐寧、早川和一：日本分析化学会第58年会（2009）
 「活性酸素種を生成する9,10-phenanthrenequinoneのヒト尿中代謝物の分析法の開発」
- 10) 吉田壮男、太刀川千裕、細井信造、鳥羽陽、亀田貴之、唐寧、早川和一：日本薬学会北陸支部第121回例会（2009）
 「多環芳香族炭化水素キノン体の内分泌かく乱作用」
- 11) 鈴木信雄、早川和一：第44回日本水環境学会（2010）
 「水酸化多環芳香族炭化水素は魚の骨芽細胞及び破骨細胞の活性を抑制し、魚の骨代謝を攪

- 乱する」
- 12) 中野 淳、鈴木信雄、鳥羽 陽、早川和一：第130回日本薬学会年大会（2010）
「多環芳香族炭化水素類を魚に投与後の血中Ca濃度、胆汁組成と骨芽・破骨細胞活性の変化」
 - 13) M. Maeda, A. Hayashi, S. Nakamura, T. Serino, K. Kitamura and N. Suzuki: 58 th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Utah, USA, 2010
“Scale metabolite profiling reveals differential changes in response to gravitational stress”（アブストラクト提出済み）
 - 14) K. Hayakawa, N. Suzuki, K. Kitamura, K. Bekki, J. Nakano, M. Toshita, A. Toriba, T. Kameda, N. Tang: Water Pollution 2010, Bucharest, Romania, 2010
“Toxic effect of polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites on fish bone metabolism”（アブストラクト提出済み）
 - 15) 鈴木信雄、中野 淳、北村敬一郎、田淵圭章、高崎一郎、古澤之裕、近藤 隆、服部淳彦、笹山雄一、鳥羽 陽、早川和一：平成22年度日本動物学会中部支部大会（2010）
「重油に含まれる多環芳香族水素類の魚の骨代謝に対する作用」
 - 16) K. Kawabe, N. Suzuki, K. Hayakawa: 2010 Korea-Japan Joint Research Project Symposium. “Aging and Environment”, Pusan, Korea, 2010
“Effect of polycyclic aromatic hydrocarbons on fish bone metabolism”（アブストラクト提出済み）
 - 17) J. Nakano, N. Suzuki, K. Hayakawa: 2010 Korea-Japan Joint Research Project Symposium. “Aging and Environment”, Pusan, Korea, 2010
“Development of the high sensitive bioassay system for analysis of bone metabolism using the regenerating scales”（アブストラクト提出済み）
 - 18) 細住智恵美、鳥羽 陽、T. Chetianukornkul、唐 寧、亀田貴之、早川和一：フォーラム2010：衛生薬学・環境トキシコロジー（2010）
「親水和相互作用クロマトグラフィー／タンデム質量分析法による尿中8-hydroxy-2'-deoxyguanosineの分析」
 - 19) 奈良雅之、服部淳彦、大西晃宏、赤塚陽子、鈴木信雄、松田准一：日本分光学会年次講演会（2010）
「再生ウロコの振動分光学研究」
 - 20) 中野 淳、鈴木信雄、北村敬一郎、鳥羽 陽、早川和一：平成22年度日本薬学会北陸支部第122回例会
「多環芳香族水素類の魚の骨代謝に対する作用」
 - 21) 谷内口孝治、鈴木信雄、早川和一：第45回日本水環境学会（2011）
「無機水銀は魚のウロコの骨芽細胞と破骨細胞の活性を抑制する。」
 - 22) 川部季美、中野 淳、鈴木信雄、北村敬一郎、亀田貴之、鳥羽 陽、早川和一：第131回日本薬学会年大会（2011）
「多環芳香族炭化水素類がキンギョの再生ウロコに及ぼす影響の*in vivo*解析」
 - 23) K. Kawabe, N. Suzuki, K. Hayakawa: The 52nd Meeting of Korean Society for Atmospheric Environment (2011), Seoul, Korea, 2011
“in vivo study of the effect of polycyclic aromatic hydrocarbons on the regenerating

- scales in goldfish” (アブストラクト提出済み)
- 24) 中野 淳、川部季美、鈴木信雄、北村敬一郎、笹山雄一、服部淳彦、鳥羽 陽、早川和一：平成23年度日本動物学会中部支部例会 (2011)
「多環芳香族炭化水素類の内分泌かく乱作用：魚類のウロコを用いたバイオアッセイによる解析」
- 25) 谷内口孝治、鈴木信雄、服部淳彦、早川和一：平成23年度日本動物学会中部支部例会 (2011)
「キンギョのウロコにおける無機水銀の作用：*in vitro*のアッセイによる解析」
- 26) 松本典子、川部季美、中野 淳、早川和一、鳥羽 陽、北村敬一郎、服部淳彦、笹山雄一、鈴木信雄：平成23年度日本動物学会中部支部例会 (2011)
「エストロゲン及び多環芳香族炭化水素類のキンギョの骨代謝に及ぼす影響評価」
- 27) 川部季美、Mohamed Nassef、大嶋雄治、鈴木信雄、笹山雄一、服部淳彦、鳥羽陽、早川和一：平成23年度日本動物学会中部支部例会 (2011)
「メダカの胚発生における多環芳香族炭化水素の影響：ナノインジェクション法による解析」
- 28) K. Bekki, A. Toriba, H. Takigami, G. Suzuki, T. Ning, T. Kameda, K. Hayakawa: 23rd International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds (ISPAC 23), (2011). Munster, Germany, 2011
“Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Hydroxides in the Airborne Particles using Gas Chromatography/Tandem Mass Spectrometry” (アブストラクト提出済み)
- 29) 戸次加奈江、鳥羽 陽、滝上英孝、鈴木 剛、唐 寧、亀田貴之、早川和一：フォーラム2011：衛生薬学・環境トキシコロジー (2011)
「GC-MS/MSによる大気粉塵中水酸化多環芳香族炭化水素類の一斉分析」
- 30) 川部季美、Mohamed Nassef、大嶋雄治、鈴木信雄、笹山雄一、服部淳彦、中野淳、鳥羽 陽、亀田貴之、早川和一：フォーラム2011：衛生薬学・環境トキシコロジー (2011)
「多環芳香族炭化水素類のメダカの胚発生に及ぼす影響。」
- 31) 奈良雅之、服部淳彦、大西晃宏、赤塚陽子、鈴木信雄、松田准一：医用分光学会研究会、鳥根県 (2011)
「赤外・ラマン分光によるキンギョのウロコの状態分析。」
- 32) 川部季美、Mohamed Nassef、大嶋雄治、鈴木信雄、笹山雄一、服部淳彦、中野淳、鳥羽 陽、亀田貴之、早川和一：日本薬学会北陸支部第123回例会 (2011)
「水酸化多環芳香族炭化水素のメダカとウニの胚発生に及ぼす影響」
- 33) 鈴木信雄、松本典子、川部季美、中野 淳、鳥羽 陽、早川和一、北村敬一郎、田淵圭章、高崎一朗、古澤之裕、近藤 隆、服部淳彦：第46回日本水環境学会 (2012)
「魚類の骨代謝に及ぼす多環芳香族炭化水素類の作用」

(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) D. Q. Tran, C. F. Ide, J. A. McLachlan, S. F. Arnold: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 229, 102-108 (1996).
- 2) J. H. Clemons, L. M. Allen, C. H. Marvin, Z. Wu, B. E. McCarry, D. W. Bryant, T. R. Zacharewski: *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1853-1860 (1998).
- 3) K. F. Arcaro, P. W. O'Keefe, Y. Yang, W. Clayton, J. F. Gierthy: *Toxicology*, 133, 115-127 (1999).
- 4) G. D. Charles, M. J. Bartels, T. R. Zacharewski, B. B. Gollapudi, N. L. Freshour and E. W. Carney: Activity of benzo[a]pyrene and its hydroxylated metabolites in an estrogen receptor- α reporter gene assay. *Toxicol. Sci.*, 55, 320-326 (2000).
- 5) K. Azuma, M. Kobayashi, M. Nakamura, N. Suzuki, S. Yashima, S. Iwamuro, M. Ikegame, T. Yamamoto and A. Hattori: Two osteoclastic markers expressed in multinucleate osteoclasts of goldfish scales. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 362, 594-600 (2007)
- 6) N. Suzuki, J.A. Danks, Y. Maruyama, M. Ikegame, Y. Sasayama, A. Hattori, M. Nakamura, M.J. Tabata, T. Yamamoto, R. Furuya, K. Saijoh, H. Mishima, A.K. Srivastav, Y. Furusawa, T. Kondo, Y. Tabuchi, I. Takasaki, V.S. Chowdhury, K. Hayakawa and T.J. Martin: Parathyroid hormone 1 (1-34) acts on the scales and involves calcium metabolism in goldfish. *Bone*, 48, 1186-1193 (2011)
- 7) H. Yoshikubo, N. Suzuki, K. Takemura, M. Hoso, S. Yashima, S. Iwamuro, Y. Takagi, M.J. Tabata, and A. Hattori: Osteoblastic activity and estrogenic response in the regenerating scale of goldfish, a good model of osteogenesis. *Life Sci.*, 76: 2699-2709 (2005)
- 8) Y. Oshima, K. Nakayama, T. Hano, S.G. Kim, Y. Shimasaki, I.J. Kang, T. Honjo: Toxic Interactions Between Tributyltin and Polychlorinated Biphenyls in Aquatic Organisms Ed T. Arai et al (eds.), In "Environmental Impact of Antifouling Biocides" (Springer) 195-205 (2009).
- 9) G. Gmeiner, P. Gartner, C. Krassnig and H. Tausch,: Identification of various urinary metabolites of fluorene using derivatization solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. B.*, 766, 209-218 (2002).
- 10) N. Suzuki, J.A. Danks, Y. Maruyama, Y. Sasayama, A. Hattori, M. Ikegame, M. Nakamura, M.J. Tabata, T. Yamamoto, R. Furuya, K. Saijoh, H. Mishima, A.K. Srivastav, Y. Furusawa, T. Kondo, Y. Tabuchi, I. Takasaki, V.S. Chowdhury, K. Hayakawa, T.J. Martin: Parathyroid hormone 1 (1-34) acts on the scales and involves calcium metabolism in goldfish. *Bone*, 48, 1186-1193 (2011)
- 11) K. Omori, S. Wada, Y. Maruyama, A. Hattori, K. Kitamura, Y. Sato, M. Nara, H. Funahashi, K.

- Yachiguchi, K. Hayakawa, M. Endo, R. Kusakari, S. Yano, A.K. Srivastav, T. Kusui, S. Ejiri, W. Chen, Y. Tabuchi, Y. Furusawa, T. Kondo, Y. Sasayama, T. Nishiuchi, M. Nakano, T. Sakamoto and N. Suzuki: Prostaglandin E2 increases both osteoblastic and osteoclastic activities in the scales of goldfish and participates in the calcium metabolism in goldfish. *Zool. Sci.*, in press
- 12) O. Mazéas, H. Budzinski: Solid-phase extraction and purification for the quantification of polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites in fish bile. *Anal. Bioanal. Chem.* 383, 985-990 (2005).
- 13) U. Kammann, PAH Metabolites in Bile Fluids of Dab (*Limanda limanda*) and Flounder (*Platichthys flesus*): Spatial Distribution and Seasonal Changes. *Env. Sci. Pollut. Res.* 14, 102-108 (2007).
- 14) H. Budzinski, O. Mazéas, J. Tronczynski, Y. Désaunay, G. Bocquené, G. Claireaux, *Aquat. Link between exposure of fish (*Solea solea*) to PAHs and metabolites: Application to the “Erika” oil spill. Living Resour.* 17, 329-334 (2004).
- 15) A. Pikkarainen, Ethoxyresorufin-*O*-deethylase (EROD) activity and bile metabolites as contamination indicators in Baltic Sea perch: Determination by HPLC. *Chemosphere* 65,1888-1897 (2006)

Study on Potential Threat Caused by Organic Pollutants in the Japan Sea Region

Principal Investigator: Kazuichi HAYAKAWA

Institution: Institute of Medical, Pharmaceutical and Health Sciences,
Kanazawa University
Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, JAPAN
Tel: +81-76-234-4413 / Fax: +81-76-234-4456,
E-mail: hayakawa@p.kanazawa-u.ac.jp

Cooperated by: Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences, Asia Center for Air Pollution Research

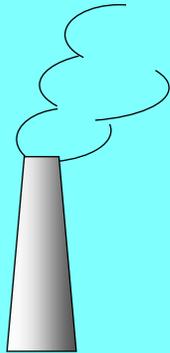
[Abstract]

Key Words: Japan sea, Atmosphere, Polycyclic aromatic hydrocarbons, POPs(Persistent organic pollutants), Chemical transport model

Carcinogenic and/or endocrine disrupting polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitro derivatives (NPAHs) originate from imperfect combustion and oil spill. Airborne particulates were collected in Japan, China, Korea and Russia and PAHs and NPAHs were determined. Atmospheric PAHs and NPAHs concentrations were highest in China because of the large amount of coal consumption. The decreasing tendency in the last 14 years in Japanese cities, suggests the effects of environmental countermeasures such as exhaust gas control. The concentrations of PAHs in the Japan Sea surface water were higher along the Japanese side than Russian side and slightly decreased in the last four years. The mass balance and dynamics of PAHs in Japan Sea suggested the decrease in the amount of PAHs from Changjiang River, China. The highest concentration of HCHs was observed in the sea around the northern Hokkaido. From the view point of isomer pattern, it seems to reflect the usage of γ -HCH in China. Enantiomer fractions of α -HCH were nearly 0.5 in Changjiang River and the northern Hokkaido, suggesting the relatively-recent pollutant source. Chemical transport model, RAQM2-POP, and emission inventories of PAHs, REAS-POP, which cover East Asian region, were developed. The validities were confirmed by agreement with observed PAHs concentrations in Northeast Asia and the other PAHs' inventory in China. Atmospheric concentrations and depositions of PAHs in the region were high between winter and early spring. The origin of PAHs was mainly biofuel and coal combustion in the north and central China. Annual deposition of benzo[*a*]pyrene in the Japan Sea was estimated to be 7.8 ton. The considerable amount of PAHs may be dispersed in the Japan Sea by the Tsushima current. When seasonal variations of PAHs emissions were taken into consideration and the emission factors were adjusted, PAHs concentrations in Beijing and Wajima showed the maximum in winter. These seasonal variations well agreed with the observation results. In winter, PAHs concentrations were high in the north and central China. Wet

deposition of PAHs was significant for atmospheric inflow into the Japan Sea. PAHs are metabolized to hydroxylated PAHs (OHPAHs) and PAH quinones (PAHQs). We developed analytical methods for measuring OHPAHs and PAHQs by GC-MS/MS. Sixteen OHPAHs and 15 PAHQs in airborne particulates and 6 OHPAHs in fish biles were identified. We also developed a sensitive *in vitro* bioassay using the regenerating scales of goldfish, and the both osteoblastic and osteoclastic activities were significantly increased by 4-hydroxybenz[*a*]anthrace but not benz[*a*]anthrace.

発生量



国際共同研究による
日本海全域の調査

金沢大学

(1)日本海域の多環芳香族炭化水素類(PAHs)の分析と動態解析

(4)環境中での有機汚染物質(PAHs)の毒性化反応

ロシア科学アカデミー
極東支部
金沢大学ロシア分室

海洋調査研究

大気による輸送

大気調査研究

潜在的脅威は？

能登スーパーサイト NOWPAP

釜慶大学
金沢大学韓国分室

金沢大学

アジア大気汚染研究センター

(3)日本海域の有機汚染物質(PAHs、POP)sの発生・輸送と海洋への負荷

対馬海峡流入

兵庫県環境科学センター

(2)日本海域のPOP)sの分析と
起源推定・動態解析