

第14章 大気中の多環芳香族炭化水素及びニトロ多環芳香族炭化水素の現状と環日本海域の都市比較

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/2485

第 14 章

大気中の多環芳香族炭化水素及びニトロ多環芳香族炭化水素の現状と環日本海域の都市比較

金沢大学大学院自然科学研究科環境科学専攻

早川 和一

email: hayakawa@p.kanazawa-u.ac.jp

1. はじめに

わが国の都市や幹線道路周辺では自動車排ガス粉塵による大気汚染が深刻であり、肺癌や喘息などの呼吸器系や循環器系疾患との関連が指摘されている。最近、これらをめぐる各地の民事訴訟で立て続けに行政側が敗訴し、道路・自動車行政の変革がせまられている。自動車のなかでもディーゼル車は、ガソリン車に比較して粉塵や窒素酸化物の排出量が多い。このため、ディーゼル車への粉塵除去装置の装着義務化と通行税を課すという東京都の政策が大きな話題になっている。

一方、日本海を挟んでアジア大陸に位置する中国やロシアでも自動車の保有台数は急増しているが、主要エネルギーは石油ではなく石炭であり、しかも石炭の消費量は依然増加している。これらの国々では工場や家庭、発電所の石炭燃焼に由来して大量の硫黄酸化物が発生して、以前から大きな環境問題になっていることは良く知られている。これら石炭を使用する施設からは、硫黄酸化物と同時に大量の燃焼粉塵が放出されており、このような自動車以外の発生源から出る大気汚染物質も無視することは出来ない。

では、ディーゼル粉塵や石炭の燃焼粉塵にはどんな有害化学物質が含まれているのか？ なぜ健康に悪いのか？ 本章は、まずこの点から解説を始めることにする。更に、石油を燃料とする自動車と石炭を燃料とする暖房等の施設から排出される成分は異なるのか？ 日本とアジア大陸諸国の都市間で大気汚染物質は異なるのか？ これらの点についても、ロシア、中国などで実施した著者らの調査研究の結果を交えてお話ししよう。

2. 多環芳香族炭化水素及びニトロ多環芳香族炭化水素（ニトロアレーン）とは？

一般に有機化合物が空気中で燃焼するとき、二酸化炭素や水と一緒に微量の粉塵（煤）が生成する。その主成分は炭素（C）であるが、極微量の炭素（C）と水素（H）から成る多環芳香族炭化水素（Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; PAH）と呼ばれる有機化合物も生成し、煤に付着している。PAH とは、2 つ以上の芳香環が結合した構造であり、煤には極めて多くの種類の多環芳香族炭化水素が存在することが知られている。また、有機化合物が高温で燃焼するとき、PAH が空気中の窒素（N₂）と反応してニトロ多環芳香族炭化水素（Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbon; NPAH）が生成する。都市の大気中には極めて多くの種類の PAH、NPAH が検出されているが、そのうちの代表的な PAH 及び NPAH の名称と構造を図 1 に示す。

これまでの研究から、ディーゼル粉塵が喘息や肺癌などの呼吸器系の疾患と関連することが次第に明らかになり、それが前述の大気公害訴訟の根拠になったことは言うまでもない。PAH 及び NPAH についても発癌性や変異原性（遺伝子に異常を生じさせる作用）の有無が調べられており、ベンゾ[a]ピレンや 1,8-ジニトロピレンのように、発癌性や変異原性を示すものが少なくない。国際癌研究機構(IARC)の発癌性データでは、ディーゼル粉塵とベンゾ[a]ピレン (BaP) のいずれもクラス 2A (ヒトに対して発癌性を示す可能性が高い) 物質にランクされている。また、1,8-ジニトロピレン (1,8-DNP) はこれまでに知られている物質の中で最も変異原性が強い化合物の一つと言われている (表 1)。

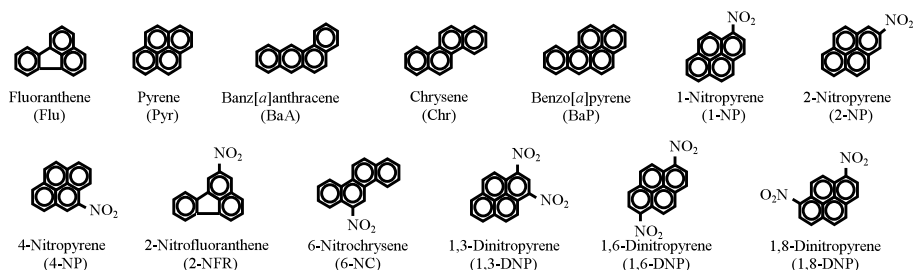


図 1. 主な PAH, NPAH の構造

表 1. エイムス試験による変異原物質の比較 (*S. typhimurium* TA98 及び TA100 株, コロニー数/μg)

化合物	TA98	TA100
1,8-ジニトロピレン ^a	940,000	274,000
MeIQ ^b	661,000	30,000
IQ ^b	433,000	7,000
MeIQx ^b	145,000	14,000
Trp-P-2 ^b	104,000	1,800
Glu-P-1 ^c	49,000	3,200
Trp-P-1 ^b	39,000	1,700
AF-2 ^a	6,500	42,000
4-NQO ^a	970	9,900
ベンゾ[<i>a</i>]ピレン ^b	320	660
ジエチルニトロサミン ^d	0.02	0.15
ジメチルニトロサミン ^d	0.00	0.23

S9mix/plate(μl): a, 0; b, 10; c, 30; d, 150. 若林ら, 1982.

3. 大気粉塵の大きさと多環芳香族炭化水素及びニトロ多環芳香族炭化水素の分布

粉塵はその大きさによって体内への侵入の程度が異なる。大きな粒子は鼻や喉頭に留まるが、粉塵が微細になればなるほど肺の奥まで侵入し、そこに沈着する率は高くなる。直径が 1μm 未満の粒子では 30%

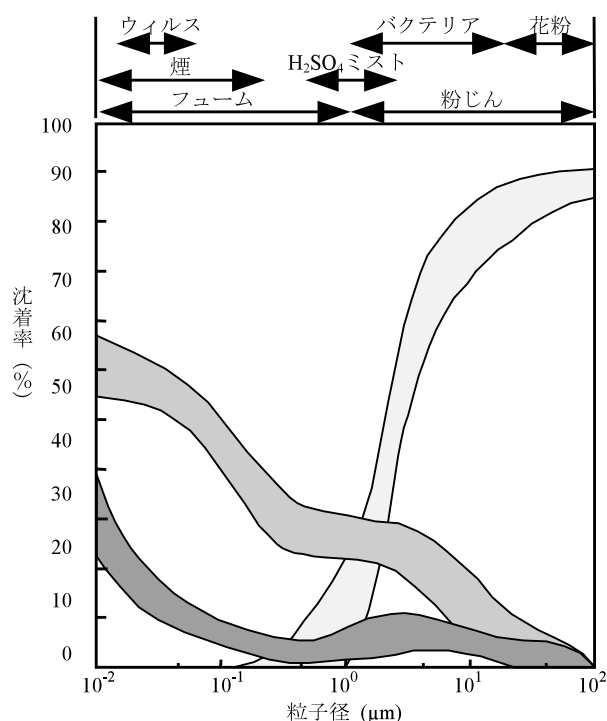


図 2. 粒径と呼吸器内沈着率の関係
Task Group on Lung Dynamics, Health Phys., 12, 173, 1996 を一部改変

以上が肺胞に留まることが知られている (図 2)¹⁾。したがって、有害物質が微細な粉塵に含まれている割合が大きければ、それだけ健康影響が深刻になると懸念される。

大気粉塵を粒子の大きさ別に分画捕集する方法の一つに、大気を大流量で吸引して、一定間隔毎に隔てたガラスファイバーや石英製のフィルター上に粉塵を捕集するアンダーセンハイボリュームエアサンプラーがある。これは、フィルターにあげた穴の位置を少しずつずらして配置することにより、細かな粒子は穴を通過するが、大きな粒子ほど直線的に進んでフィルターに捕集されやすいという慣性の法則を利用した捕集装置である。

このサンプラーを金沢市内の幹線道路脇にセットし、大気粉塵を粒径別に 5 分画 (1.1μm 以下, 1.1-2μm, 3.3μm, 3.3-7μm, 7μm 以上) に分けて捕集した結果、粉塵は最も細かな粒子 (1.1μm 以下) 分画と最も大きな粒子 (7μm 以上) 分画とに大きく 2 極分布した (図 3A)²⁾。このような 2 峰性は多くの都市で一般的に観察されるパターンであり、このうち粗大粒子ピークは主に土壌や海塩などの自然起源の粒子が主であり、微小粒子ピークは主にディーゼル車から排出される粉塵 (黒煙) や工場排煙などの人為起源の粒子が主とされている。

そこで、これら分画中の粉塵に存在する有害化学物質の一つとして発癌性や強い変異原性を有する NPAH^{3,4)}を著者らが開発した超高感度化学発光検出 HPLC 法^{5,6)}を用いて測定した。その結果、1,3-, 1,6-, 1,8-DNP や 1-NP はいずれも最も細かな 1.1μm 以下の分画に集中していた (図 3B)。また、BaP や Ames

試験法を用いて測定した直接変異原性も同様に最も細かな粒子分画に集中していた。この大気粉塵の捕集地点の周辺にはめばしい工場や焼却施設などの排出源はないことから、図2の結果は、殆どが微粒子分画に存在する有害性NPAHの主要排出源が自動車であることを示唆している。

4. 大気中 PAH, NPAH 濃度の推移

NPAH の主要排出源が自動車であることを明確にするために、著者らは大気中 NPAH 濃度と自動車通行量の日内変動を追跡した。金沢市内の幹線道路脇にハイボリュームエアサンプラーを設置して、2時間毎にフィルターを交換しながら大気粉塵を連続捕集し、粉塵に含まれる DNP 類と 1-NP を定量した結果、いずれの化合物の大気中濃度も、朝から晩に高く深夜に低い日内変動が観察された(図4)。また、これらの濃度推移が、交通量だけでなく、自動車が主要排出源であることが知られている一酸化炭素(CO)や一酸化窒素のために、著者らは大気中 NPAH 濃度と自動車通行量の日内変動を追跡した。金沢市内の幹線道路脇にハイボリュームエアサンプラーを設置して、2時間毎にフィルターを交換しながら大気粉塵を連続捕集し、粉塵に含まれる DNP 類と 1-NP を定量した結果、いずれの化合物の大気中濃度も、朝から晩に高く深夜に低い日内変動が観察された(図4)。また、これらの濃度推移が、交通量だけでなく、自動車が主要排出源であることが知られている一酸化炭素(CO)や一酸化窒素(NO)の推移とも強く関連したことから、都市大気中の DNP 類や 1-NP の主要排出源は自動車であることが明かになった⁷⁾。

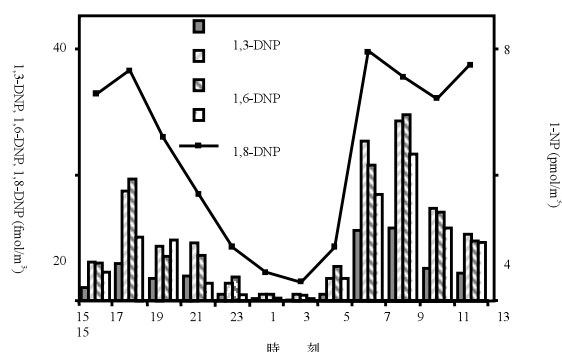


図4. 1,3-, 1,6-, 1,8-DNP, 1-NP 及び交通量の日内変動 (金沢市市街地R地点)

5. ディーゼル車とガソリン車の比較

では有害性 NPAH の主要排出源はディーゼル車とガソリン車のいずれであろうか？ この点を明かにするために、両者の排ガス粉塵を捕集して、その中の NPAH を測定した。その結果、両者の DNP 類濃度には大差なかったが、1-NP 濃度はディーゼル車からの排ガス粉塵中の方が高かった。ディーゼル車はガソリン車に比較して排気中の粉塵量が極めて多いので、これを粉塵中の化合物濃度に掛け合わせると、排気中ではいずれの化合物の濃度もディーゼル車の方が1桁から3桁以上高いことがわかった(図5)⁸⁾。以上のデータから、図4の地点における大気中 NPAH 類へのディーゼル車とガソリン車の発生源としての寄与を推定できる。自動車以外の発生源がないと仮定して、図5のディーゼル粉塵とガソリン粉塵の NPAH 組成の違いに基づいて計算すると、DNP 類では80%以上、1-NP では99%以上が発生源はディーゼル車となり、ディーゼル車の寄与の大きいことがわかる⁹⁾。

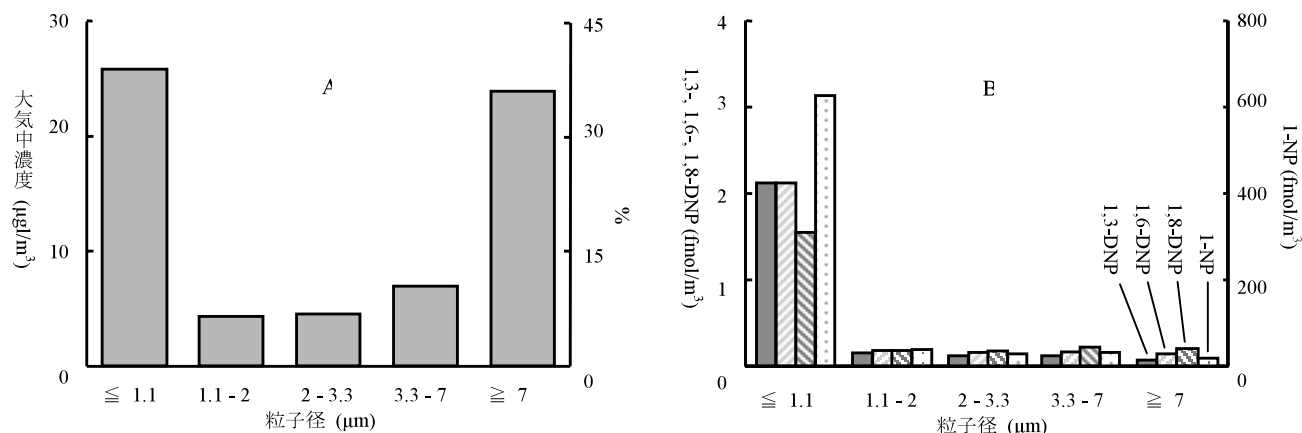


図3. 大気粉じん(A)大きさ別の分布と(B)発がん物質 1,3-, 1,6-, 1,8-DNPs 及び 1-NP の分布

6. 日本及び東アジアの都市の大気汚染比較

今までお話してきたことは、金沢市で調査研究した結果に基づいている。都市の規模や大気捕集の地点の違いにより濃度レベルに違いは見られるものの、PAH, NPAH の組成は、我が国の一般的な商業都市間で大差ない。このことは、我が国の主要エネルギー源は石油であり、しかも排煙の処理技術も進んでいる。しかし、中国やロシアでは主要エネルギー源は石炭であり、排煙の処理技術は非常に遅れている事と深く関連している。

図 6 は我が国の主要都市と中国の大都市の一つである瀋陽及びロシアのウラジオストクで捕集した大気中の粉塵, PAH 及び NPAH 濃度を比較した結果である。まず、瀋陽やウラジオストクの大気中 NPAH 濃度は金沢と大差ないが、PAH 濃度は瀋陽やウラジオストクの方が遥かに高い。さらにデータは示していないが、瀋陽の大気中粉塵濃度は金沢に比較して 1 桁高い。この違いは、瀋陽やウラジオストクでは家庭や工場、発電所など多くの施設で大量の石炭が

使用され、その燃焼に由来する大量の粉塵が大気中に放出されるからに他ならない。しかも石炭の燃焼時に発生する粉塵には多量の PAH が含まれるが NPAH は少なく、ディーゼル粉塵の組成とは大きな違いがある。このように、燃料の種類の違いによって放出される粉塵量やその中の PAH, NPAH の組成は大きく異なっている¹⁰⁾。以上の研究結果は、工業発展が急速に進む中国では、高濃度の PAH を含む燃焼粉塵が大量に発生し、それによる大気汚染が進行していることを意味する。では、大気中に放出された燃焼粉塵はどこに輸送されるのであろうか？

我が国では、これまで中国大陆で発生した硫酸化物(SO_x)の飛来による酸性雨雪やゴビ砂漠から飛来する黄砂による大気汚染が知られていた。これに加えて、燃焼粉塵の少なくとも一部は、これら SO_x や黄砂と同様に長距離輸送されて日本海を渡ると予想するに難くない。そうならば、輸送中にこれら PAH 等の有機化合物と SO_x や黄砂などの無機化合物や金属との間にどんな反応が起こるのであろうか？ さらに、それが気象や生態系にどんな作用をもたらすのであろうか？ 興味は尽きない。

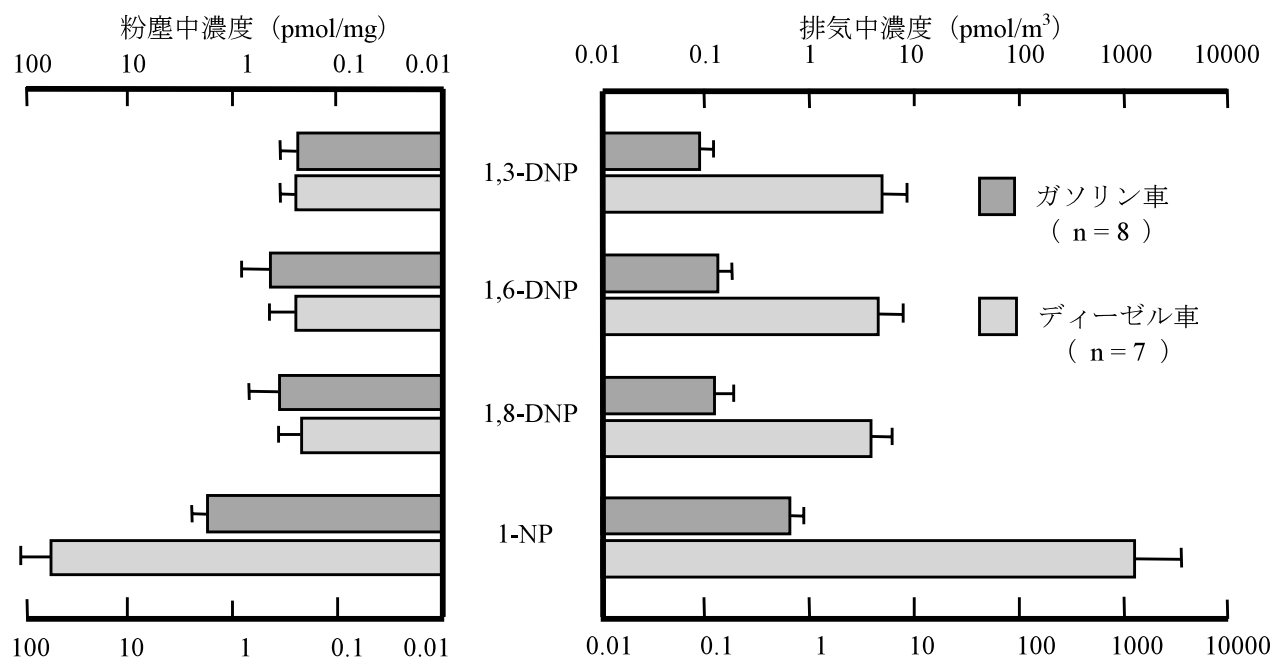


図 5. ガソリン車とディーゼル車の NPAH 排出比較

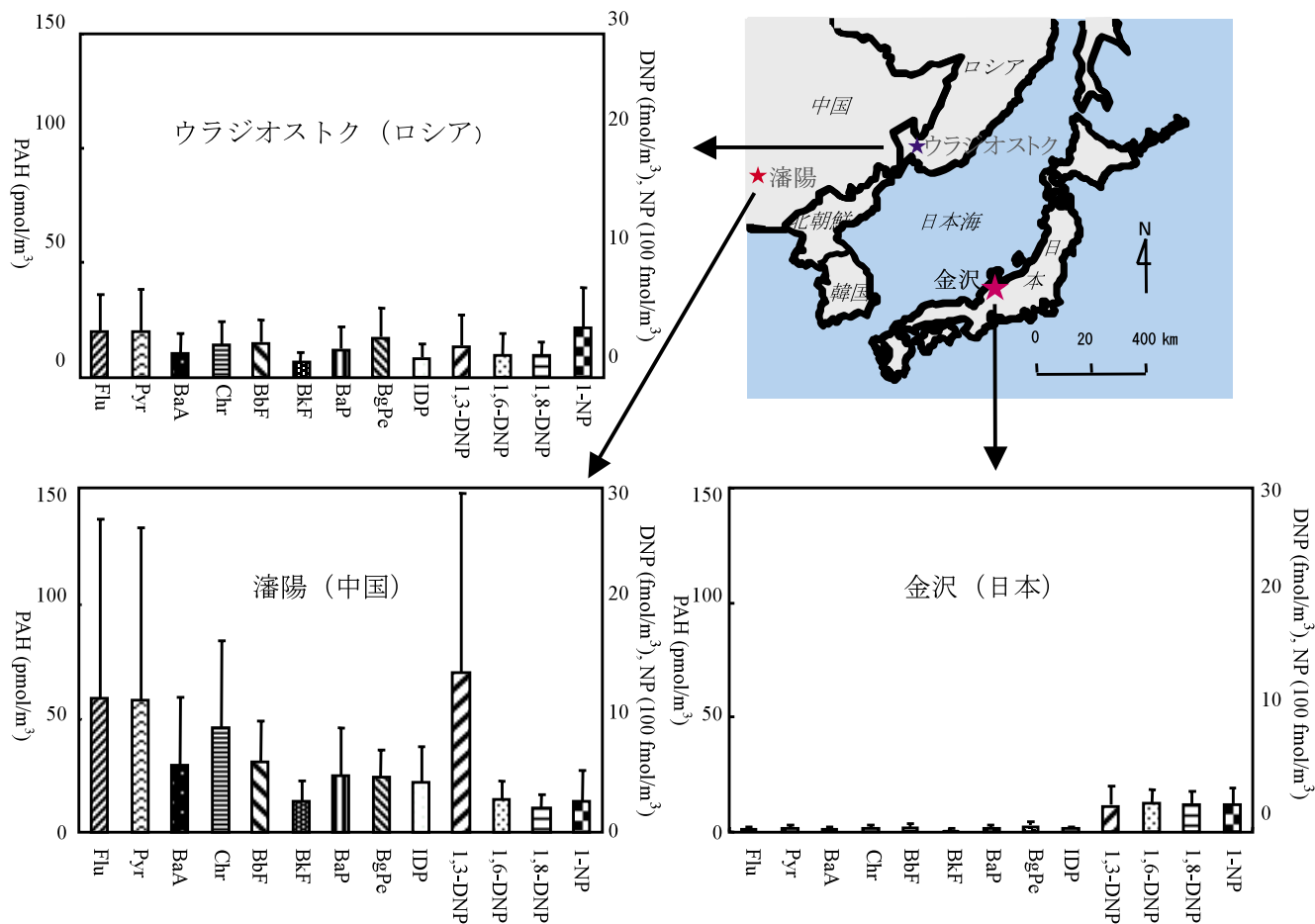


図6. ウラジオストク、瀋陽と金沢の大気中 PAH, NPAH 濃度の比較

略号 BbF, ベンゾ[b]フルオランテン; BkF, ベンゾ[k]フルオランテン; BgPe, ベンゾ[ghi]ペリレン;
IDP, インデノ[1,2,3-cd]ピレン; その他は図1参照.

7. おわりに

わが国では直径 $10\mu\text{m}$ 以下の粉塵を対象に大気の大気環境基準が設けられている。しかし、上述したように都市大気中の有害化学物質の主要発生源がディーゼル車であり、それらは空気中で微粒子粉塵として存在していることが明らかになってきた。健康により密接に関連するとの観点から、米国では1997年、従来より細かな $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子 (PM2.5) に係る環境大気基準が設定され、わが国でもこれに追随する趨勢にある。また、ディーゼル車の性能向上にともなってディーゼル車から排出される粉塵量は見た目に少なくなってきた。しかし、粒径がより細かくなり、かえってナノ粒子 (粒径が数十 μm 以下) が増えているのではないかと懸念も指摘され、そ

の実態解明が求望されている。

一方、最近著者らは、ディーゼル車排ガス粉塵に含まれるベンゾ[a]ピレンなどの PAH が環境ホルモン様の作用を有することを見出した¹¹⁾。これまで経気道性化学物質については上述の肺癌や喘息との関連は指摘されてきたが、その環境ホルモン作用については殆ど見過ごされてきた。しかし、大気中にはダイオキシン類よりはるかに高濃度の PAH が存在している。従来の肺癌や喘息などの疾患だけでなく、これらが含まれる粉塵について新たな観点から健康影響を解明することが急務になっている。

参考文献

- [1] Task group on lung dynamics, *Health Phys.*, **12**, 173 (1966)を一部改変.
- [2] K. Hayakawa, Y. Kawaguchi, T. Murahashi, M. Miyazaki: Distributions of Nitropyrenes and Mutagenicity in Airborne Particulates Collected with an Andersen Sampler, *Mutation Res.*, **348**, 57 (1995).
- [3] H. Rosenkranz and R. Mermelstein: Mutagenicity and Genotoxicity of Nitroarenes All nitro-containing chemicals were not created Equal, *Mutation Res.*, **114**, 217 (1983).
- [4] 常盤 寛: 芳香族炭化水素ニトロ誘導体の変異原性, 発がん性とその危険度, 大気汚染学会誌, **27**, 73 (1992).
- [5] K. Hayakawa, R. Kitamura, M. Butoh, N. Imaizumi, M. Miyazaki: Determination of Diamino- and Aminopyrenes by High-Performance Liquid Chromatography with Chemiluminescence Detection, *Anal. Sci.*, **7**, 573 (1991).
- [6] K. Hayakawa, M. Butoh, M. Miyazaki: Determination of Dinitro- and Nitropyrenes in Emission Particulates from Diesel and Gasoline Engine Vehicles by Liquid Chromatography with Chemiluminescence Detection after Precolumn Reduction, *Anal. Chim. Acta*, **266**, 251 (1992).
- [7] 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).
- [8] K. Hayakawa, M. Butoh, Y. Hirabayashi, M. Miyazaki: Determination of 1,3-, 1,6-, 1,8-Dinitropyrenes and 1-Nitropyrene in Vehicle Exhaust Particulates, *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **40**, 20 (1994).
- [9] T. Murahashi, M. Miyazaki, R. Kakizawa, Y. Yamagishi, M. Kitamura, K. Hayakawa: Diurnal Concentrations of 1,3-, 1,6-, 1,8-Dinitropyrenes, 1-Nitropyrene and Benzo[a]pyrene in Air in Downtown Kanazawa and the Contribution of Diesel-Engined Vehicles, *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **41**, 328 (1995).
- [10] N. Tang, H. Kakimoto, K. Tamura, V. F. Mishukov, A. Toriba, Kizu, K. Hayakawa, Comparison of Composition of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitropolycyclic Aromatic hydrocarbons in East Asian Cities, *Environ. Sci. Technol.*, submitted.
- [11] R. Kizu, K. Ishii, J. Kobayashi, T. Hashimoto, E. Koh, M. Namiki, K. Hayakawa: Antiandrogenic Effect of Crude Extract of C-Heavy Oil, *Materials Science & Engineering C*, **12**, 97 (2000).