

## 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

戸次 加奈江<sup>1)</sup>, 滝上 英孝<sup>2)</sup>, 鈴木 剛<sup>2)</sup>, 唐 寧<sup>3)</sup>,  
鳥羽 陽<sup>3)</sup>, 亀田 貴之<sup>3)</sup>, 早川 和一<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>金沢大学自然科学研究科 環境化学専攻 (〒920-1192 石川県金沢市角間町)

<sup>2)</sup>独立行政法人 国立環境研究所 循環型社会・廃棄物研究センター (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

<sup>3)</sup>金沢大学医薬保健研究域薬学系 (〒920-1192 石川県金沢市角間町)

[平成22年 9 月22日受付, 平成22年12月24日受理]

### The Contributions of PAHs and Dioxins to Aryl Hydrocarbon Receptor Binding Activity of Airborne Particles in Beijing, China and Kanazawa, Japan

Kanae BEKKI<sup>1)</sup>, Hidetaka TAKIGAMI<sup>2)</sup>, Go SUZUKI<sup>2)</sup>, Ning TANG<sup>3)</sup>,  
Akira TORIBA<sup>3)</sup>, Takayuki KAMEDA<sup>3)</sup> and Kazuichi HAYAKAWA<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Division of Environmental Science and Engineering,  
Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University  
(Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192)

<sup>2)</sup>Research Center for Material Cycles and Waste Management,  
National Institute for Environmental Studies  
(16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506)

<sup>3)</sup>Division of Pharmaceutical Chemistry and Biology,  
Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University  
(Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192)

[Received September 22, 2010; Accepted December 24, 2010]

#### Summary

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and dioxins have several toxic properties, including mutagenicity, carcinogenicity and reproductive toxicity. PAHs mainly originate from the burning of petroleum and coal, while dioxins originate mainly from waste incineration and agrochemicals. Both PAHs and dioxins have aryl hydrocarbon receptor (AhR) binding activity which is related to toxicity of PAHs and dioxins.

In this study, we evaluated AhR binding activity of airborne particles collected in Beijing, China and Kanazawa, Japan by DR-CALUX and the contribution of PAHs and dioxins to this activity. AhR binding activity of airborne particles in Beijing (1, 200 ng·m<sup>-3</sup>) was four hundred times higher than in Kanazawa (2.7 ng·m<sup>-3</sup>). The composition of PAHs didn't show large difference in Beijing and Kanazawa. The contribution of the PAHs to CALUX-TEQ was higher than dioxins and especially high in Kanazawa (10.4%). These results suggest that PAHs show large contribution to the toxicity of airborne particles, and other kinds of PAH and PAH related compounds will also contribute to that toxicity. The difference of concentration and composition of these compounds result in the different level of toxicity of airborne particles in each city.

**Key words:** Dioxin, PAH, DR-CALUX, CALUX-TEQ

#### 1. はじめに

多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; PAH) 類やダイオキシン類は, 化石燃料の使用に起因して発生する環境汚染物質の一つであり, 様々な疾患との関係性が指摘されている。これ

らの毒性は, 主に受容体かつ転写因子である Ah 受容体 (AhR) の活性化を介して誘導されるため<sup>1)</sup>, PAH 類やダイオキシン類の毒性の強さは多くの場合 AhR の活性化ポテンシャルと相関する。AhR が活性化されると生体異物応答領域 (XRE) を介して様々な遺伝子の発現が誘導されるが, 特によく知られているのは CYP1 A1 など

の薬物代謝酵素である<sup>2)</sup>。PAH類は薬物代謝酵素により代謝を受け体外に排出されやすくなるが、水酸化体や酸化体など、より毒性の強い代謝産物となることがある<sup>3,4)</sup>。一方、ダイオキシン類はこれら薬物代謝酵素による代謝を受けにくいいため、生体内に長く蓄積しやすい。

環境中にはダイオキシン類の異性体が多く存在し、各異性体により毒性が大きく異なる。そのため、ダイオキシン類が低濃度であっても、その異性体が示す毒性が高ければ、結果として健康影響は大きくなるなど、単に蓄積量だけで毒性を評価するのは難しい。この様な理由から、ダイオキシン類の毒性評価には毒性等価係数 (TEF) および毒性等量 (TEQ) の概念が用いられる。TEFはダイオキシン類の中で最も毒性の強い2,3,7,8-TCDDを1とした場合の、各異性体の相対的な毒性の強さである。またTEQは、各異性体の濃度にTEFを乗じた値の総和で、このTEQは各異性体の毒性の強さを考慮したダイオキシン類の総量になる。現在、世界各国でこのTEQを用いて、ダイオキシン類の耐容一日摂取量などの指標が設定されている。一方で様々な毒性の強さを持ったPAH類も環境中には無数に混在しているのにも関わらず、ダイオキシン類とは異なり代謝を受けやすいため、その毒性の強さ、毒性の種類、体内半減期などが変化しやすく、ダイオキシン類と同様の評価はされていない。しかしながら、PAH類は大気粉塵などにダイオキシン類と混在していること<sup>5,6)</sup>、AhRの活性化を介して毒性を発揮するものが多いことなど、これらには共通の指標を用いたりリスク概念が必要であると考えられる。

これまでに、XRE制御下で発現するルシフェラーゼにより簡便にAhRの活性化を解析することが可能であるDR-CALUX (Dioxin Responsive-Chemical Activated Luciferase gene eXpressions) アッセイを用い、TCDDを1とした場合の各種PAH類の相対毒性値として算出したCALUX-TEFが報告されている<sup>7)</sup>。本研究では、PAH類やダイオキシン類の含有量が異なる中国 (北京) と日本 (金沢) の2つの都市の大気試料を用い、DR-CALUXアッセイから大気粉塵の毒性をTCDDに対する相対値 (CALUX-TEQ) で算出した。また、都市による大気毒性の違いを明らかにするため、化学分析により都市大気粉塵中のPAH類およびダイオキシン類の濃度・組成を調べ、WHO-TEF及びCALUX-TEFよりそれぞれWHO-TEQとTheoretical-TEQを算出し、上記のCALUX-TEQに対する寄与を算出した。

## 2. 研究手法

### 2.1 大気粉塵試料

大気粉塵は、中国・北京 (中国科学院生態環境研究センター、5階屋上) と日本・金沢 (金沢大学角間キャンパス自然科学研究棟、3階ベランダ) の2都市において、ハイボリウムエアサンプラー (柴田科学株式会社、HV-700 F型) を用いて、石英繊維フィルター (パルフレックスプロダクツ、2500 QAT-UP 8" × 10" in) 上に捕集した。中国・北京では春季2008年3～4月に、日本・金沢では同じ春季の2008年5～6月に、それぞれサンプリングを行った。24時間ごとにフィルター交換をしながら10日間連続で粉塵捕集を行い、採取した試料は密封し、DR-CALUXアッセイ及び化学分析に供するまで-4℃の遮光条件下で保存した。10日間の平均粉塵濃度は中国・北京で289  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、日本・金沢で33  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ であり、北京の方が金沢よりも約10倍高濃度であった。

### 2.2 抽出及びクリーンアップ

大気粉塵を捕集した各石英繊維フィルターは、捕集面積の1/2を

DR-CALUXアッセイによるAhR活性化作用の評価に、1/4を化学分析によるPAH類とダイオキシン類の測定にそれぞれ用いた。

DR-CALUXアッセイに適用する大気粉塵捕集フィルターは、5mm角に細切後、ベンゼン-エタノール (3:1, V/V = 30 mL:10 mL) による超音波抽出を2度行った。得られた粗抽出液は、ろ紙 (東洋, No. 6 直径125 mm) およびメンブランフィルター (関東化学, HLC-DISK13 直径13 mm 孔径0.45  $\mu\text{m}$ ) で順にろ過し、エバポレーターで1 mLに濃縮した。これを300  $\mu\text{L}$ のDMSOに転溶してアッセイに供するまで4℃条件下で保存した。

PAH類及びダイオキシン類の化学分析に適用する大気粉塵捕集フィルターはダイオキシン類分析用の公定法に従って、それぞれトルエン (300 mL) -ソックスレー抽出を行い、得られた粗抽出液を同量ずつ分取して混合したコンポジット粗抽出液を用いて化学分析を実施した。PAH類の分析については、上記コンポジット粗抽出液にクリーンアップスパイク (和光純薬工業(株), PAH16種の同位体化合物<sup>13</sup>C) を添加し、1 mLまで濃縮した抽出液を分析に供した。ダイオキシン類については、コンポジット粗抽出液に、クリーンアップスパイク (関東化学工業 (株), PCDDs/DFs:19種, Co-PCBs:14種) の同位体化合物<sup>13</sup>C) を添加後、多層シリカゲルカラム及びアルミナカラムによるクリーンアップを行い、次にシリンジスパイク (関東化学工業 (株), PCDDs/DFs:3種, Co-PCBs:1種) を添加し、分画により分析試料を調製した<sup>8)</sup>。

### 2.3 DR-CALUX

大気粉塵中のAhR結合活性作用の測定は、DR-CALUXアッセイを用いた既報に従い実施した<sup>9,10)</sup>。大気粉塵試料の粗抽出液の希釈溶液を細胞に24時間曝露し、得られたルシフェラーゼ発光量から、AhR活性化作用を2,3,7,8-TCDD相当に変換した値をCALUX-TEQとし、最終的には単位体積量あたりで算出した ( $\text{pg}\cdot\text{TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$ )。

### 2.4 PAHs及びダイオキシン類の濃度分析

U.S. EPA指定のPAH16種及びダイオキシン類の濃度分析は、ガスクロマトグラフ-質量分析計 (gaschromatograph-high-resolution mass spectrometer; GC/HRMS) (Agilent Technologies HP-6890, Auto Spec-Ultima, Waters/MICROMASS) を用い、EI-SIM法で実施した<sup>8)</sup>。PAH類の分析において、分離カラムにはDB-5MS (60 m × 0.25 mm i.d., Agilent Technologies) を用いた。カラムの温度条件は150℃ (15℃/min) → 200℃ (8℃/min) → 300℃ (25 min), 注入口温度は150℃ → 310℃ (100℃/min) とした。ダイオキシン類の分析にはSP-2331 (60 m × 0.32 mm i.d., 0.20  $\mu\text{m}$ , SPELCO) とDB-17 HT (30 m × 0.32 mm i.d., 0.15  $\mu\text{m}$ , Agilent Technologies/J&W) を用いた。各カラムの温度条件は、SP-2331では160℃ (1 min, 6℃/min) → 220℃ (0 min, 3℃/min) → 260℃ (30 min), 注入口温度は160℃ → 280℃ (0 min, 100℃/min), DB-17 HTでは130℃ (1 min, 20℃/min) → 200℃ (0 min, 3/min) 250℃ (0 min, 5℃/min) → 300℃ (3 min), 注入口温度は130℃ → 310℃ (100℃/min) とした。

## 3. 結果および考察

### 3.1 AhR結合活性

DR-CALUXアッセイを用いて両都市の大気粉塵が示すAhR活性化作用についてCALUX-TEQ値を算出した結果、北京では360～2,900  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  (平均値:1,200  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ )、金沢では1.1～6.0  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  (平均値:2.7  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ )であった。北京は金沢よりも約400倍も高い活性値を示し、両都市間の粉塵濃度差以上に大きな差

を示した。

### 3. 2 PAH 濃度分析

本研究は、大気中浮遊粒子状物質に吸着した粒子状 PAH を分析の対象としたため、ハイボリュームエアサンプラーに石英繊維フィルターのみを用いたことより、主にガス態で存在する 2, 3 環の芳香族化合物については分析対象外としている<sup>11)</sup>。

本研究では、U.S. EPA が指定する PAH16 種を分析の対象とした。PAH16 種のコンポジット粗抽出液中における大気粉塵重量あたりの濃度を Table 1 に示した。PAH16 種の濃度は、日本・金沢 (22,000 ng·g<sup>-1</sup>) に比べて中国・北京 (180,000 ng·g<sup>-1</sup>) は約 8 倍高かった。その中で、北京では benzo[*b*]fluoranthene (41,000 ng·g<sup>-1</sup>) が最も高濃度であり、次に indeno[1,2,3-*cd*]pyrene と benzo[*ghi*]perylene が高い値を示した。一方、金沢で最も高濃度を示したものは benzo[*b*]fluoranthene (3,300 ng·g<sup>-1</sup>) で、これに fluoranthene (2,900 ng·g<sup>-1</sup>), indeno[1,2,3-*cd*]pyrene (2,700 ng·g<sup>-1</sup>), pyrene (2,600 ng·g<sup>-1</sup>), benzo[*ghi*]perylene (2,600 ng·g<sup>-1</sup>) が比較的高濃度で続き、北京と金沢とでは濃度に大きな差が見られたものの、組成に大きな違いは見られなかった。北京で高濃度に検出された 3 種の PAH 類は、上海やロシアのウラジオストクでも同様に高濃度検出されており、発生源は明らかでないものの共通する特定の発生源が存在する可能性がある<sup>12)</sup>。一方で、金沢において高濃度であった pyrene はディーゼルエンジンなどを発生源とする場合に高濃度検出されることが報告されていることから<sup>12)</sup>、金沢で検出された PAH 類の一部はディーゼル排ガスを発生源とすることが考えられた。

さらに本研究で得られた大気粉塵あたりの PAH16 種濃度に関して、他の都市における過去の報告と比較するため、大気量あたりに換算した。その結果、北京では 54,000 pg·m<sup>-3</sup>、金沢では 740 pg·m<sup>-3</sup> となり、他の都市と比較すると、北京の大気中における PAH16 種は、イギリス・バーミンガム (21,000 pg·m<sup>-3</sup>)<sup>13)</sup> や

ギリシャ・アテネ (3,500 pg·m<sup>-3</sup>)<sup>14)</sup> などの欧州の都市、中国を含むアジアの他の都市、韓国 (89,300 ~ 74,300 pg·m<sup>-3</sup>)<sup>15)</sup>、天津 (239,000 ~ 540,000 pg·m<sup>-3</sup>)<sup>16)</sup>、瀋陽 (18,000 ~ 68,000 pg·m<sup>-3</sup>)<sup>17)</sup> と比較すると同程度あるいは高い値を示したが、金沢はいずれの国、都市よりも低かった。次に、CALUX-TEF (DR-CALUX において、2,3,7,8-TCDD の活性を 1 とした場合の比活性)<sup>18)</sup> を PAH 類の化学分析結果に乗じて、PAH 類による理論的な TEQ (Theoretical-TEQ) を算出した結果、北京では 26 pg·m<sup>-3</sup>、金沢では 0.28 pg·m<sup>-3</sup> となり、北京は金沢の約 100 倍もの高値を示した。興味深いことに、北京と金沢における PAH 類の総量の差 (約 8 倍) に比べ、Theoretical-TEQ で算出した方がより差が顕著 (約 100 倍) になった。

### 3. 3 ダイオキシン類濃度

本研究では PCDD, PCDF, PCB の中でも特に毒性が強く、WHO-TEF が定められている 29 種類のダイオキシン類を分析の対象とした。これらダイオキシン類について、両都市の大気粉塵のコンポジット抽出液 (北京: 36.6 mg·mL<sup>-1</sup>, 金沢: 6.0 mg·mL<sup>-1</sup>) 中における大気粉塵重量あたりの濃度を Table 2 に示した。PCDD/Fs の総濃度については、中国・北京では 27,000 pg·g<sup>-1</sup>、日本・金沢では 240 pg·g<sup>-1</sup> の結果が得られ、中国・北京の方が日本・金沢よりも 2 桁程度高い値を示した。中国・北京で高濃度を示したダイオキシン類は 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (6,600 pg·g<sup>-1</sup>), OCDF (5,900 pg·g<sup>-1</sup>), OCDD (2,500 pg·g<sup>-1</sup>), 1,2,3,4,7,8-HxCDF (2,000 pg·g<sup>-1</sup>) であり、大気粉塵中のダイオキシン類の総量における PCDFs が占める割合は 88 % と非常に高かった。一方、日本・金沢では、OCDD (12,000 pg·g<sup>-1</sup>) が最も高濃度を示し、続いて 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (510 pg·g<sup>-1</sup>) が高い濃度を示した。その他の異性体は 180 pg·g<sup>-1</sup> 以下、あるいは検出下限値未満であった。このように中国で PCDFs が高濃度検出された傾向は、主に自動車や産業活動における工場排ガスなどの影響や、特に北京では、燃焼温度が比較的低温である石炭由来の粉塵が多いこと<sup>19)</sup> などに

Table 1 16 PAH (prioritized by the U.S. EPA) concentration and theoretical CALUX-TEQ for the six PAHs

Compounds	Ring number	CALUX-TEF(gram base) <sup>a</sup> EC <sub>50</sub>	Concentration (ng g <sup>-1</sup> )		Theoretical-TEQ (pg 2,3,7,8-TCDD g <sup>-1</sup> )	
			Beijing	Kanazawa	Beijing	Kanazawa
Naphthalene	2	-	800	720	-	-
Acenaphthylene	3	-	230	<300	-	-
Acenaphthene	3	-	59	<300	-	-
Fluorene	3	-	380	<300	-	-
Anthracene	3	-	730	<300	-	-
Phenanthrene	3	-	5200	1300	-	-
Pyrene	4	-	12000	2600	-	-
Fluoranthene	4	-	13000	2900	-	-
Benz[ <i>a</i> ]anthracene	4	0.00015	12000	830	1800	120
Chrysene	4	-	16000	1600	-	-
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthene	5	0.0012	41000	3300	49000	4000
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthene	5	0.00066	11000	1200	7300	790
Benzo[ <i>a</i> ]pyrene	5	0.00032	17000	1700	5400	540
Dibenz[ <i>ah</i> ]anthracene	5	0.0013	4100	360	5300	470
Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrene	6	0.00089	25000	2700	22000	2400
Benzo[ <i>ghi</i> ]perylene	6	-	25000	2600	-	-
Total 16 PAHs*	-	-	180000	22000	-	-
Total theoretical CALUX-TEQs*	-	-	-	-	91000	8300

<sup>a</sup> Quoted from ref. 39)

\*The total concentration means the sum of compounds that were over quantitative limit.

起因するものと考えられ<sup>20-22)</sup>、廃棄物焼却排ガスの組成とも類似する<sup>23)</sup>。このように、一般に、大気中のダイオキシン類は、PCDDsよりもPCDFsの濃度が高い傾向にある<sup>24)</sup>が、日本・金沢のダイオキシン類濃度については、OCDDが特異的に高かった。このような傾向は、近辺に焼却炉が存在する日本国内の他の都市においても報告されており、炉の燃焼状態によって、OCDDが特異的に高濃度排出されていることが推定されている<sup>24)</sup>。

コプラナー PCB については、中国・北京において PCDD/Fs に比べると全体的に低濃度であった。一方、日本・金沢においては分析を行ったほとんどの PCB について検出下限値以下であったが、PeCB#118のみ検出された。PeCB#118は、過去に日本国内で使用されていたコンデンサー等に含まれる PCB 製剤中の主要異性体であり<sup>25)</sup>、環境中に蓄積したものに由来する可能性が考えられた。

次に、これらダイオキシン類の濃度および WHO が定める WHO-TEF を用いて、北京および金沢の大気粉塵試料における WHO-TEQ を算出した。Table 1 に示したように、北京では  $0.49 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ 、金沢では  $0.021 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$  となった。これらの値は、日本の大気中ダイオキシン類の環境基準値 ( $0.6 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ ) よりも低かった。また、これまでの報告より、中国の都市 (北京:  $0.018 \sim 0.64 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ 、上海:  $0.0022 \sim 21 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ 、広州:  $0.057 \sim 1.3 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>26-28)</sup>、日本を含む他の東アジア諸国の都市 (香港:  $0.018 \sim 0.43 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ 、韓国:  $0.018 \sim 0.43 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ 、台湾:  $0.056 \sim 0.35 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ 、日本:  $0.083 \sim 0.55 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>29-32)</sup>、欧米の都市 (ギリシャ:  $0.04 \sim 0.12 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ 、マンチェスター:  $0.026 \sim 0.22 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ 、ロンドン:  $0.062 \sim 0.18 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ 、スペイン:  $0.01 \sim 0.36$

Table 2 Dioxin concentration and WHO-TEQ in airborne particles collected from Beijing in China and Kanazawa in Japan

Compounds	WHO-TEF <sup>a</sup>	Concentration ( $\text{pg g}^{-1}$ )		WHO-TEQ ( $\text{pg g}^{-1}$ )	
		Beijing	Kanazawa	Beijing	Kanazawa
2,3,7,8-TeCDD	1	17	< 89	17	< 89
1,2,3,7,8-PeCDD	1	120	< 89	120	< 89
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	140	< 180	14	< 18
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	220	< 180	22	< 18
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	170	< 180	17	< 18
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	1200	1100	12	11
OCDD	0.0003	2500	12000	0.8	3.6
2,3,7,8-TeCDF	0.1	350	< 89	35	< 8.9
1,2,3,7,8-PeCDF	0.03	1100	< 89	33	< 2.7
2,3,4,7,8-PeCDF	0.3	350	< 89	110	< 27
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	2000	< 180	200	< 18
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	1600	< 180	160	< 18
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	200	< 180	20	< 18
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	1300	< 180	130	< 18
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.1	6600	510	660	51
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.1	1300	< 180	130	< 18
OCDF	0.0003	5900	600	1.8	0.18
TeCB #77	0.0001	190	< 180	0.019	< 0.018
TeCB #81	0.0003	21	< 180	0.0062	< 0.054
PeCB #126	0.1	240	< 180	24	< 18
HxCB #169	0.03	83	< 180	2.5	< 5.4
PeCB #123	0.00003	24	< 180	0.00073	< 0.0054
PeCB #118	0.00003	420	240	0.013	0.0072
PeCB #105	0.00003	330	< 180	0.010	< 0.0054
PeCB #114	0.00003	< 21	< 180	< 0.00063	< 0.0054
HxCB #167	0.00003	76	< 180	0.0023	< 0.0054
HxCB #156	0.00003	320	< 180	0.010	< 0.0054
HxCB #157	0.00003	110	< 180	0.0033	< 0.0054
HpCB #189	0.00003	210	< 180	0.0063	< 0.0054
Total PCDDs*	-	4400	13000	200	180
Total PCDFs*	-	21000	1100	1500	51
Total PCDD/Fs*	-	25000	14000	1700	230
Total Coplanar PCBs*	-	2000	240	27	0
Total PCDD/Fs, Coplanar PCBs*	-	27000	14000	-	-
Total WHO-TEQs *	-	-	-	1700	230

a Quoted from ref. 39)

\*The total concentration means the sum of compounds that were over quantitative limit.

pg-TEQ·m<sup>-3</sup>, ヒューストン: 0.04-0.055 pg-TEQ·m<sup>-3</sup>)<sup>33-37</sup>)と比較すると、北京の都市大気中のダイオキシン類は比較的、高い値であることがわかった。

### 3.4 AhR 活性化に対する PAH 類及びダイオキシン類の寄与

AhR 活性化作用に対する PAH 類とダイオキシン類の寄与率を Table 3 に示した。3.1 で示したように、DR-CALUX アッセイを用いて北京および金沢の大気粉塵試料の毒性指標を CALUX-TEQ で示した結果、北京では 360 ~ 2,900 pg-TEQ·m<sup>-3</sup> (平均値: 1,200 pg-TEQ·m<sup>-3</sup>)、金沢では 1.1 ~ 6.0 pg-TEQ·m<sup>-3</sup> (平均値: 2.7 pg-TEQ·m<sup>-3</sup>) であった。この内、ダイオキシン類の指標である WHO-TEQ の寄与率は、北京では 0.05%, 金沢では 0.07% と、非常に低かった。一方 PAH 類の寄与率については、北京で 2.2%, 金沢では 10.4% となり、PAH 類はダイオキシン類よりも高い寄与を示した。PAH16 種の中では、両都市に共通して benzo[b]fluoranthene (data not shown) と indeno[1,2,3-cd]pyrene (data not shown) が高い寄与を示した。

### 3.5 まとめ

中国・北京の大気は日本・金沢よりも高い AhR 活性化作用を示すことが明らかとなった。また、都市大気粉塵試料が示す AhR 活性化作用に対し、PAH 類はダイオキシン類と比較すると約 10 倍以上も高い寄与を示すことが明らかとなり、従来より AhR 活性化作用を示す大気汚染物質として着目されてきたダイオキシン類のみならず、PAH 類の関与も重要であることがわかった。また、大気粉塵中には、本研究で対象とした 16 種の PAH が少なくない上、大気中化学反応あるいは生体内での代謝反応によって、これらから生成したニトロ体、水酸化体、酸化体等の誘導体も数多く含まれている。これら誘導体の中には AhR 活性化作用を初めとし<sup>10,38)</sup>、エストロゲン受容体などの内分泌攪乱作用<sup>3)</sup> や活性酸素種産生作用<sup>4)</sup> 等の毒性作用を示すものがあることも明らかとなっている。以上より、各都市の AhR 活性化作用と PAH 類及びダイオキシン類の濃度・組成を考慮すると、PAH 類及び PAH 誘導体を含めた他の PAH 関連化合物の濃度・組成の差が、各都市の大気が示す AhR 活性化作用の差に影響していると考えられた。これらの化合物を対象とし、今後、解析を推進していく必要があると考えられる。

## 4. 結論

都市大気試料が示す AhR 活性化において、中国・北京の大気は日本・金沢よりも高い AhR 活性を示した。また、ダイオキシン類よりも PAH 類の方が、寄与率が高いことが明らかとなり、特に PAH 類については、日本の大気は中国よりも高い寄与を示した。よって、AhR を介した都市大気毒性に PAH 類が大きく関与しており、測定した 16 種以外の PAH 類や PAH 誘導体を含めた PAH 関連化合物の濃度・組成の違いが、各都市大気が示す AhR 活性化作用の差に影響していると考えられた。

## 要 約

PAH 類及びダイオキシン類は、化石燃料の使用に起因して発生する環境汚染物質の一つであり、様々な疾患との関係性が指摘されている。両物質とも上述した毒性作用と関連性のある AhR に対する活性化作用を示す。そこで本研究では、中国・北京及び日本・金沢の大気粉塵試料(粗抽出液)を対象とし、DR-CALUX アッセイを用いた AhR 活性化作用と、大気粉塵中 PAH 類及びダイオキシン類の濃度・組成を調べることで、大気粉塵が示す AhR 活性化作用への PAH 類及びダイオキシン類の寄与と、都市による違いを明らかにすることとした。

DR-CALUX アッセイより算出した CALUX-TEQ は、北京が金沢より 400 倍も高い値を示した。また、PAH16 種及びダイオキシン類について、大気粉塵試料中の濃度を分析したところ、いずれも中国・北京の方が日本・金沢よりも高濃度であった。また、濃度・組成について、PAH 類には大きな違いが見られなかったものの、ダイオキシン類は発生源の違いなどから、両都市に大きな違いが見られた。さらに PAH 類について Theoretical-TEQ、ダイオキシン類について WHO-TEQ を算出し、大気粉塵試料の CALUX-TEQ に対する寄与を見積もったところ、PAH16 種はダイオキシン類よりも高い寄与を示した。このことから、都市大気毒性において、PAH 類はダイオキシン類よりも寄与が大きく、さらに対象とした 16 種以外の PAH 類や、PAH 誘導体を含めた他の PAH 関連化合物も AhR 活性化作用に関与しており、それらの濃度・組成の違いが、各都市大気が示す AhR 活性化作用の差に影響していると考えられた。

## 文 献

- 1) Machala, M., Vondraek, J., Blaha, L., Ciganek, M. and Neca, J.: Aryl hydrocarbon receptor-mediated activity of mutagenic polycyclic aromatic hydrocarbons determined using in vitro reporter gene assay. *Mutation Research*, **497**, 49-62 (2001)
- 2) Iwanari, M., Nakajima, M., Kizu, R., Hayakawa, K. and Yokoi, T.: Induction of CYP1A1, CYP1A2, and CYP1B1 mRNAs by nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in various human tissue-derived cell: chemical-, cytochrome P450 isoform-, and cell-specific differences. *Arch. Toxicol.*, **76**, 287-298 (2002)
- 3) Hayakawa, K., Onoda, Y., Tachikawa, C., Hosoi, S., Yoshita, M., Chung, S. W., Kizu, R., Toriba, A., Kameda, T. and Tang, N.: Estrogenic/Antiestrogenic activities of polycyclic aromatic hydrocarbons and their monohydroxylated derivatives by yeast two-hybrid assay. *Journal of Health Sci.*, **53**, 562-570 (2007)
- 4) Motoyama, Y., Bekki, K., Chung, S.W., Tang, N., Kameda, T., Toriba, A., Taguchi, K. and Hayakawa, K.: Oxidative stress more strongly induced by ortho- than para-quinoid polycyclic aromatic hydrocarbons in A549 cells. *Journal of Health Sci.*, **55**, 845-850 (2009)
- 5) Zhang, S., Zhang, W., Wang, K., Shen, Y., Hu, L. and Wang, X.: Concentration, distribution and source apportionment of at-

Table 3 Contribution of PAHs and dioxins to the CALUX-TEQ of airborne particles

Compounds	Method	TEQ (pg·m <sup>-3</sup> )		% of CALUX-TEQ	
		Beijing	Kanazawa	Beijing	Kanazawa
Airborne particles	CALUX-TEQ	1,200	2.7	-	-
PAHs	Theoretical-TEQ	26	0.28	2.2	10.4
Dioxins	WHO-TEQ	0.49	0.021	0.050	0.074

- mospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in the southeast suburb of Beijing, China. *Environ. Monit. Assess.*, **151**, 197-207 (2009)
- 6) Li, Y., Jiang, G., Wang, Y., Cai, Z. and Zhang, Q.: Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Beijing, China. *Atmos. Environ.*, **42**, 2037-2047 (2008)
  - 7) Behnisch, P.A., Hosoe, K. and Sakai, S.: Brominated dioxin-like compounds: in vitro assessment in comparison to classical dioxin-like compounds and other polyaromatic compounds. *Environment International*, **29**, 861-877 (2003)
  - 8) 「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」環境省 水・大気環境局 総務課ダイオキシン対策室 大気環境課 (平成20年3月)
  - 9) Takigami, H., Hosoe, K., Behnisch, P.A., Shiozaki, K., Mizukami, H., Ohno, M. and Sakai, S.: Validation study for practical bio-monitoring of waste PCB samples during their destruction treatment using DR-CALUX assay and PCB immunoassay. *Organohalogen Compd.*, **58**, 397-400 (2002)
  - 10) Bekki, K., Takigami, H., Suzuki, G., Tang, N. and Hayakawa, K.: Evaluation of toxic activities of polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives using *in vitro* bioassays. *Journal of Health Sci.*, **55**, 601-610 (2009)
  - 11) Araki, Y., Tang, N., Ohno, M., Kameda, T., Toriba, A. and Hayakawa, K.: Analysis of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in gas/particle phases separately collected by a high-volume air sampler equipped with a column packed with XAD-4 resin. *Journal of Health Sci.*, **55**, 77-85 (2009)
  - 12) Tang, N., Hattori, T., Taga, R., Igarashi, K., Yang, X., Tamura, K., Kakimoto, H., Mishukov, V. F., Toriba, A., Kizu, R. and Hayakawa, K.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries. *Atmos. Environ.*, **39**, 5817-5826 (2005)
  - 13) Smith, D.J.T. and Harrison, R.M.: Concentration, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the U.K. atmosphere. *Atmos. Environ.*, **30**, 2513-2525 (1996)
  - 14) Manolis, M., Manolis, T., Athanasia, T. and Euripides, G.S.: Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmos. Environ.*, **36**, 4023-4035 (2002)
  - 15) Park, S.S., King, Y.J. and Kang, C.H.: Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmos. Environ.*, **36**, 2917-2924 (2002)
  - 16) Zhou, J., Wang, T., Huang, Y., Mao, T. and Zhong, N.: Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and suburban sites of Beijing, China. *Chemosphere*, **61**, 792-799 (2005)
  - 17) Wu, D., Deng, X., Bi, X., Li, F., Tan, H. and Liao, G.: Study on the visibility reduction caused by atmospheric haze in Guangzhou area. *Journal of Tropical Meteorology*, **13**, 77-80 (2006a)
  - 18) Van den Berg, M., Bimbaum, L., Bosveld, A.T.C., Brunstom, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J.P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., Kubiak, T., Larsen, J. C., Rolaf van Leeuwen, F. X., Djien Liem, A.K., Nolt, C., Peterson, R. E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tilliott, D., Tysklind, M., Younes, M., Warm, F. and Zacharewski, T.: Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.*, **106**, 775-792 (1998)
  - 19) Lee, R.G.M., Coleman, P., Jones, J.L., Jones, K.C. and Lohmann, R.: Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM10 from the domestic burning of coal and wood in the U. K. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1436-1447 (2005)
  - 20) Lohmann, R. and Jones, K.C.: Dioxins and furans in air and deposition, a review of levels, behaviour and processes. *Sci. Total Environ.*, **219**, 53-81 (1998)
  - 21) Callen, M.S., de la Cruz, M.T., Lopez, J.M., Murillo, R., Navarro, M.V. and Mastral, A.M.: Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain). *Chemosphere*, **73**, 1357-1365 (2008)
  - 22) 橋本俊次 (代表者): ダイオキシン類による地域環境汚染実態とその原因解明に関する研究, 環境省地域密着共同研究報告書, 9-12 (2005)
  - 23) 佐々木裕子, 飯村文成, 津久井公昭, 吉岡秀俊, 東野和雄, 安藤晴夫, 柏木宣久. : 東京湾におけるダイオキシン類汚染 (2) - 組成検討 -, 第10回環境化学討論会講演要旨集, 272-273 (2001)
  - 24) 佐々木啓行, 吉岡秀俊, 飯村文成, 山本 央, 阿部圭恵, 橋本俊次, 佐々木裕子: 東京都内大気中のダイオキシン類濃度についての考察. 東京都環境科学研究所年報, 108-114 (2005)
  - 25) Ishikawa, Y., Noma, Y., Mori, Y. and Sakai, S.: Congener profiles of PCB and a proposed new set of indicator congeners. *Chemosphere*, **67**, 1838-1851 (2007)
  - 26) Li, Y.M., Jiang, G.B., Wang, Y.W., Cai, Z.W. and Zhang, Q.H.: Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Beijing, China. *Atmos. Environ.*, **42**, 2037-2047 (2008)
  - 27) Yu, L.P., Mai, B.X., Meng, X.Z., Bi, X.H., Sheng, G.Y., Fu, J.M. and Peng, P.A.: Particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere of Guangzhou, China. *Atmos. Environ.*, **40**, 96-108 (2006)
  - 28) Li, H.R., Feng, J.L., Sheng, G.Y., Lu, S.L., Fu, J.M., Peng, P.A. and Man, R.: The PCDD/F and PBDD/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China. *Chemosphere*, **70**, 576-583 (2008)
  - 29) Sin, D.W.M., Choi, J.Y.Y. and Louie, P.K.K.: A study of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere*, **47**, 647-653 (2002)
  - 30) Chang M.B., Weng Y.M., Lee T.Y., Chen Y.W., Chang S.H. and Chi K.H.: Sampling and analysis of ambient dioxins in Northern Taiwan, *Chemosphere*, **51**, 1103-1110 (2003)
  - 31) Park, J.S. and Kim, J.G.: Regional measurements of PCDD/PCDF concentrations in Korean atmosphere and comparison with gas-particle partitioning models. *Chemosphere*, **49**, 755-764 (2002)
  - 32) Government of Japan. Information Brochure Dioxins, 2005. <http://www.env.go.jp/en/chemi/dioxins/brochure2005.pdf>
  - 33) Kouimtzis, T.H., Samara, C., Voutsas, D., Balafoutis, C.H. and Müller, L.: PCDD/Fs and PCBs in air borne particulate matter of the greater Thessaloniki area, N. Greece. *Chemosphere*, **47**, 193-205 (2002)
  - 34) Lohmann, R., Harner, T., Thomas, G.O. and Jones, K.C.: A comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs

- and PAH. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4943-4951 (2000)
- 35) Abad, E., Martínez, K., Gustems, L., Gómez, R., Guinart, X., Hernández, I. and Rivera, J.: Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air of Catalonia (Spain). *Chemosphere*, **67**, 1709-1714 (2007)
- 36) Menichini, E., Iacovella, N., Monfredini, F. and Turrio-Baldassarri, L.: Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome. *Chemosphere*, **69**, 422-434 (2007)
- 37) Correa, O., Rifai, H., Raun, L., Suarez, M. and Koenig, L.: Concentrations and vapor-particle partitioning of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in ambient air of Houston, TX. *Atmos. Environ.*, **38**, 6687-6699 (2004)
- 38) Ciganek, M., Neca, J., Adamec, V., Janosek, J. and Machala, M.: A combined chemical and bioassay analysis of traffic-emitted polycyclic aromatic hydrocarbons. *Sci. Total Environ.*, **334**, 141-148 (2004)
- 39) Martin, V.B., Linda, S.B., Michael D., Mike D.V., William, F., Mark F., Heidelore, F., Helen, H., Annika, H., Laurie, H., Martin, R., Stephen, S., Dieter, S., Tohyama, C., Angelika, T., Jouko, T., Mats T., Nigel W. and Richard, E.P.: The 2005 world health organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Advance Access publication*, **93**, 223-241 (2006)