

年間特集「空」：報 文

## 中国の瀋陽、上海及び福州における大気中 多環芳香族炭化水素類の地域間差

唐 寧<sup>®1,2</sup>, 伊崎 陽彦<sup>1</sup>, 徳田 貴裕<sup>1</sup>, 季 若男<sup>3</sup>, 董 麗君<sup>3</sup>,  
呉 慶<sup>4</sup>, 周 志俊<sup>4</sup>, 黄 蓉<sup>5</sup>, 林 振宇<sup>5</sup>, 亀田 貴之<sup>1</sup>,  
鳥羽 陽<sup>1</sup>, 鳥 正之<sup>2</sup>, 早川 和一<sup>®1</sup>

2010年の冬季及び夏季に中国の東部に位置する瀋陽、上海及び福州で総浮遊粒子状物質をアンダーセン式ローポリウムエアサンプラーを用いて粒径別 (<2.1 µm, 2.1~7 µm, >7 µm) に捕集した。強い発がん性または内分泌かく乱性を有する9種之多環芳香族炭化水素 (PAH) と12種之ニトロ多環芳香族炭化水素 (NPAH) をそれぞれ高速液体クロマトグラフ (HPLC) 蛍光検出法, HPLC 化学発光検出法で分析した。その結果, 3都市の大気中 PAH, NPAH 濃度はいずれも冬高夏低の季節変動を呈し, また季節によらず瀋陽で最も高く, 福州で最も低いことが分かった。また3都市の大気中 PAH, NPAH の80%以上は呼吸器への沈着率の高い微小粒子画分 (<2.1 µm) に存在した。さらに, 大気中 PAH, NPAH の主要発生源の識別マーカーであるピレンに対する1-ニトロピレン濃度比を3都市で比較した結果, 上海, 福州及び夏季の瀋陽の大気中 PAH, NPAH の主要発生源がディーゼル車であり, 冬季の瀋陽はディーゼル車と石炭暖房施設の両方であることが明らかになった。

### 1 緒 言

大気中には数万種の化合物が存在し, その中には発がん性/変異原性が認められるものがいくつも存在する<sup>1)2)</sup>。このような有害大気汚染物質のうち, 多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbon: PAH) とニトロ多環芳香族炭化水素 (nitropolycyclic aromatic hydrocarbon: NPAH) が知られている。PAH, NPAH の中では国際がん研究機関 (IARC) によりヒトへの発がん性が認められるとされるグループ1にベンゾ [*a*] ピレン (BaP), ヒトへの発がん性があると考えられるグループ2Aにジベンゾ [*a,h*] アントラセン, 1-ニトロピレン (1-NP) と6-ニトロクリセン (6-NC), ヒトへの発がん性が疑われるグループ2Bにクリセン (Chr), ベンゾ [*a*] アントラセン (BaA), ベンゾ [*b*] フルオランテン (BbF), ベンゾ [*k*] フルオランテン (BkF), 1,6-ジニトロピレン (1,6-DNP), 1,8-DNP 及び4-NPなどが位

置づけられている<sup>3)</sup>。また, Chr, BkF, BaP など4環以上の PAHs あるいはその代謝物がエストロゲン様/抗エストロゲン作用または抗アンドロゲン作用を示すことも明らかとなってきた<sup>4)~7)</sup>。

大気中 PAH, NPAH は主に石炭, 石油などの化石燃料の不完全燃焼や有機物の熱分解などによって生成するが, 一部の NPAH は母核の PAH がラジカル反応を経由して大気中で二次的に生成することも知られている<sup>8)</sup>。これらの PAH, NPAH は大気中では縮合環またはニトロ基の数が多ければ多いほど粒子相, 特に肺泡への到達率が高い微小粒子 (PM<sub>2.5</sub>) 画分に多く分配している<sup>9)~11)</sup>。したがって, 大気中の PAH, NPAH を測定し, それらの濃度, 組成及び主要発生源を把握していくことは, ヒトへの健康影響を正しく評価し, 大気汚染低減策を講じるために重要である。

著者らは開発した高感度 PAH または NPAH 分析システム<sup>12)~15)</sup>を駆使して, これまでに日本海域に位置する都市における PAH, NPAH の大気中挙動を解析してきた。とりわけ2001年と2004年に行った調査では, 中国の都市 (瀋陽, 北京) の大気中 PAH, NPAH の汚染レベルは, 日本の都市 (金沢, 札幌, 東京, 北九州) に比較して1桁以上高いこと, ロシアの都市 (ウラジオストク) は日本の都市より若干高く, 韓国の都市 (釜山) は日本の都市と同程度であることを明らかにした<sup>16)</sup>。また, 金沢, 東京及び札幌の大気中 PAH, NPAH の主要発生源は年間を通して自動車で

<sup>®</sup> E-mail: tang@hyo-med.ac.jp

<sup>®</sup> E-mail: hayakawa@p.kanazawa-u.ac.jp

<sup>1</sup> 金沢大学医薬保健研究域: 920-1192 石川県金沢市角間町

<sup>2</sup> 兵庫医科大学公衆衛生学: 663-8501 兵庫県西宮市武庫川町1-1

<sup>3</sup> 瀋陽市疾病予防対策センター: 110031 中国遼寧省瀋陽市岐山中路37号

<sup>4</sup> 復旦大学公共衛生学院: 200032 中国上海市東安路130号

<sup>5</sup> 福州大学化学化工学院: 350108 中国福建省福州市大学新区学園路2号

あるのに対し<sup>17)18)</sup>、中国北部にある瀋陽の冬は石炭暖房であることが明らかになった<sup>16)19)</sup>。一方、中国は依然として世界一の石炭消費国であると同時に、近年、自動車の保有台数が急速に増加している。しかし、インフラの整備が遅れているため、都市部の交通渋滞は日常茶飯事で、都市部大気汚染の新たな要因となっている。

このような背景を踏まえ、本研究では、都市の規模や形態や気候条件の大きく異なる中国東部3都市（瀋陽市、上海市、福州市）で捕集した大気総浮遊粒子状物質（total suspended particles: TSP）について、9種類のPAHと12種類のNPAHを分析して比較することにより、3都市におけるこれら化合物の大気内挙動の特徴と主要発生源の違いを明らかにすることを目的とした。

## 2 実験方法

### 2.1 調査都市の特徴

Fig. 1に3都市の地理位置を示した。また、調査都市の特徴はTable 1にまとめた。瀋陽市<sup>20)</sup>(Shenyang: 北緯41.8°; 東経123.5°)は、遼寧省の省都で都市部面積3495 km<sup>2</sup>、都市人口519万人(2010年)、中国東北地方最大の都市である。瀋陽市は20世紀後半から中国の重工業を支えてきたが、中国東北地方の政治と経済の中心でもある。2010年市内総生産(GDP)は5915億元、自動車保有台数は120万台であった。年平均気温はおおむね摂氏6~8℃

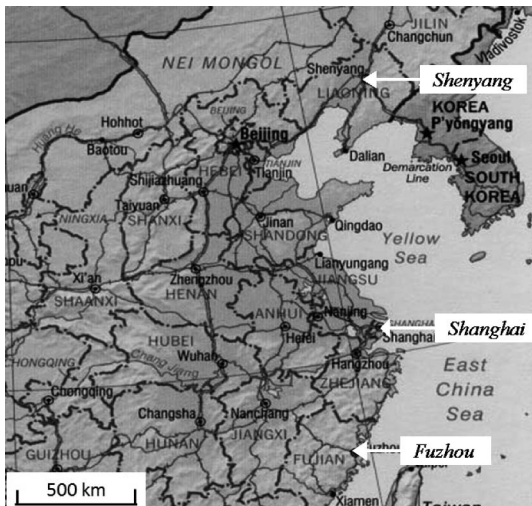


Fig. 1 Location of three sampling cities in China

と低く、夏季(7月)は23~25℃に達するが、冬季(1月)は-12~-14℃の厳冬期に入る。上海市<sup>21)</sup>(Shanghai: 北緯31.2°; 東経121.5°)は、都市部面積5299 km<sup>2</sup>、都市人口1400万人(2010年)、中国華東地方の沿岸部に位置する世界有数の国際都市である。中国最大の経済・金融中心でもある。2010年GDPは1兆7166億元、自動車保有台数は310万台であった。年平均気温分布はおおむね摂氏13~26℃であるが、夏季(7月)には27~36℃に達するが、冬季(1月)には1~6℃と温暖である。福州市<sup>22)</sup>(Fuzhou: 北緯26.1°; 東経119.3°)は、福建省の省都で都市部面積1043 km<sup>2</sup>、都市人口273万人(2010年)、中国華東と華南地方の境に位置する国家歴史文化名城である。2010年GDPは3735億元、自動車保有台数は120万台であった。年平均気温はおおむね摂氏17~24℃であり、夏季(7月)は26~34℃、冬季(1月)は8~15℃と極めて温暖な気候を示す。

### 2.2 サンプリング

TSPの捕集はいずれの都市でも市街地で行った。瀋陽市では2010年1月26日~2月10日(冬季)と7月27日~8月16日(夏季)に、上海市では2010年1月15日~30日(冬季)と8月2日~17日(夏季)に、福州市では2010年3月6日~21日(冬季)と8月2日~17日に、ローボリウムアンダセンエアサンプラー(AN-200型、柴田科学製、東京)を用いてTSPを粒径別に3段階(<2.1 μm; 2.1~7 μm; >7 μm)に分けてフッ素樹脂バインダーガラス繊維フィルター(TX40HI20WW, φ80 mm, 日本ボール製、東京)に捕集した。なお、TSPの捕集流量は28.3 L min<sup>-1</sup>で行い、フィルターは3日間ごとに交換した。捕集後のフィルターは捕集前と同じ条件(25±5℃, 50±5%)で恒量・秤量したのち、PAH, NPAHの分析に供するまで冷凍(-20℃)保存した。

### 2.3 試薬及び分析

粒径別捕集フィルターは細切後、内部標準物質を添加してからベンゼン-エタノールでPAH, NPAHを抽出し、アルカリ(5%水酸化ナトリウム水溶液)、酸(20%硫酸)、超純水で洗浄、少量のジメチルスルホキシド(DMSO)を添加して濃縮後、エタノールでメスアップして検液とした<sup>12)~15)</sup>。ただし、3日間のサンプリングでは粗大粒子画分

Table 1 Populations, city area, temperature, numbers of registered cars and gross domestic product of test cities

City	Population/ × 10 <sup>4</sup>	City Area/ km <sup>2</sup>	Temperature/°C		No. cars/ × 10 <sup>4</sup>	Gross domestic product/ billion Yuan
			(July)	(January)		
Shenyang (41.8N; 123.5E)	519	3495	23-25	-13-14	120	591.5
Shanghai (31.2N; 121.5E)	1400	5299	27-36	13-26	310	1716.6
Fuzhou (26.1N; 119.3E)	273	1043	26-34	17-24	120	373.5

( $>7\ \mu\text{m}$ ) の捕集量が PAH, NPAH の定量に十分ではなかったことを考慮し, 抽出操作は  $<2.1\ \mu\text{m}$  と  $>2.1\ \mu\text{m}$  の 2 グループに分けて行った. PAHs については, アメリカ環境保護局に優先取り組み化合物としてリストアップされた 16 種類の PAH のうち, ピレン (Pyr), フルオランテン (FR), Chr, BaA, BbF, BkF, BaP, ベンゾ [ghi] ペリレン (BgPe) 及びインデノ [1,2,3-cd] ピレン (IDP) の計 9 種類 (Supelco Park, Bellefonte, PA, USA) を分析対象とし, 蛍光検出/高速液体クロマトグラフ (HPLC) 法により分析した<sup>14)</sup>. NPAHs については, 非常に強い変異原性を有する 1,3-, 1,6-, 1,8-DNP のほかに, 9-ニトロアントラセン (9-NA), 3-ニトロフルオランテン (3-NFR), 1-, 4-NP, 6-NC, 7-ニトロベンツ [a] アントラセン (7-NBaA), 1-, 3-ニトロペリレン (1-, 3-NPer) 及び 6-ニトロベンゾ [a] ピレン (6-NBaP) の計 12 種類 (Chiron AS, Trondheim, Norway; Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, USA) を分析対象とし, 化学発光検出/HPLC 法により分析した<sup>13)15)23)</sup>.

### 3 結果と考察

#### 3.1 濃度

大気中 PAH と NPAH の平均濃度 (total PAHs 及び total NPAHs) を冬季と夏季別に Table 2 に示した. 3 都市の大気中 PAH, NPAH の汚染順位は冬季では瀋陽 (total PAHs:  $240\ \text{pmol m}^{-3}$ , total NPAHs:  $3100\ \text{fmol m}^{-3}$ )  $>$  上海 (total PAHs:  $61\ \text{pmol m}^{-3}$ , total NPAHs:  $980\ \text{fmol m}^{-3}$ )  $>$  福州 (total PAHs:  $33\ \text{pmol m}^{-3}$ , total NPAHs:  $590\ \text{fmol m}^{-3}$ ) の順であり, 夏季では瀋陽 (total PAHs:  $41\ \text{pmol m}^{-3}$ , total NPAHs:  $650\ \text{fmol m}^{-3}$ )  $>$  上海 (total PAHs:  $8.0\ \text{pmol m}^{-3}$ , total NPAHs:  $160\ \text{fmol m}^{-3}$ )  $\approx$  福州 (total PAHs:  $11\ \text{pmol m}^{-3}$ , total NPAHs:  $150\ \text{fmol m}^{-3}$ ) の順であった. 瀋陽の大気中 PAH, NPAH 濃度は冬季と夏季ともに, 上海と福州のそれらより 4 倍かそれ以上高かった. また, PAH, NPAH の大気中濃度が比較的に低かった上海と福州も同時期に捕集した日本の金沢の沿道大気 (冬季: total PAHs:  $7.0\ \text{pmol m}^{-3}$ , total NPAHs:  $120\ \text{fmol m}^{-3}$ ; 夏季: total PAHs:  $2.6\ \text{pmol m}^{-3}$ , total NPAHs:  $27\ \text{fmol m}^{-3}$ ) より高濃度であった<sup>24)</sup>. 一方, 3 都市の大気中 TSP 濃度は冬季と夏季と共に大気中 PAH 汚染レベルと同じ順位であった (Table 2).

夏季に対する冬季の大気中 PAH, NPAH 濃度比はそれぞれ瀋陽では 5.8 と 4.7, 上海では 7.6 と 6.0, 福州では 3.0 と 3.9, 何れの都市においても, 夏季に低く, 冬季に高い季節変動を示した. 特に蒸気圧の比較高い 3 環構造をもつ 9-NA 及び 4 環構造をもつ FR, Pyr, BaA と Chr ではその比が大きかった. その原因として著者らが既に報告したように<sup>16)</sup>, 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, 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などが考察されている. なお, 瀋陽の大気中 7-NBaA は妨害成分により分離・定量されなかった. しかし, 冬季の大気中他の PAH, NPAH 濃度は依然として高いが, 2001~2002 年及び 2007~2008 年の調査時<sup>19)</sup> より低減していた.

古くから PAH, NPAH は大気汚染物質として強い注目を集めているが, 具体的に規制値を定められているのは世界保健機関 (WHO) 欧州地域局による発がん性物質の BaP のみであり, その値は  $0.43\ \text{pmol m}^{-3}$  である<sup>25)</sup>. この値と中国 3 都市の大気中 BaP 濃度とで比較を行うと, Table 2 にあるように, 瀋陽 (冬季:  $24\ \text{pmol m}^{-3}$ , 夏季:  $3.4\ \text{pmol m}^{-3}$ ), 上海 (冬季:  $5.7\ \text{pmol m}^{-3}$ , 夏季:  $0.7\ \text{pmol m}^{-3}$ ), 福州 (冬季:  $3.4\ \text{pmol m}^{-3}$ , 夏季:  $1.2\ \text{pmol m}^{-3}$ ) といずれも規制値を満たしておらず, より厳しい大気汚染防止対策の実施が望まれる結果となった.

#### 3.2 粒径分布

大気中 TSP の粒径は, おおむね  $1\ \text{nm} \sim 100\ \mu\text{m}$  の範囲内にある. このうち, PM2.5 は呼吸器に及ぼす影響が最も大きいことが知られている. アメリカ<sup>26)</sup>と日本<sup>27)</sup>はそれぞれ 1999 年と 2009 年に PM2.5 について規制を開始している. その規制値は, 1 年平均値が  $15\ \mu\text{g m}^{-3}$  以下であり, かつ, 1 日平均値が  $35\ \mu\text{g m}^{-3}$  以下であること. 中国においても, アメリカ住中国大使館並びに領事館が敷地内 PM2.5 濃度を測定して公表したこともあって, 今年からいくつかの都市の大気中 PM2.5 濃度を試験的に測定・公表し始めている<sup>28)</sup>. 本研究では, PM2.5 を測定しなかったが, PM2.5 より小さい粒子, すなわち微小粒子画分 ( $<2.1\ \mu\text{m}$ ) 濃度を見ると, 瀋陽では夏季に  $46\ \mu\text{g m}^{-3}$ , 冬季に  $81\ \mu\text{g m}^{-3}$ , 上海では夏季に  $47\ \mu\text{g m}^{-3}$ , 冬季に  $79\ \mu\text{g m}^{-3}$ , 福州では夏季に  $26\ \mu\text{g m}^{-3}$ , 冬季に  $51\ \mu\text{g m}^{-3}$  であった. 測定された粒径の範囲が違うため, 単純比較することができないが, 上記の規制値を福州の夏季のみ満たしていた.

Fig. 2 に示されるように, いずれの都市においても大気中 TSP の 5~6 割 (48.3%~59.7%) が粗大粒子画分 ( $>2.1\ \mu\text{m}$ ) に存在するにもかかわらず, PAH, NPAH は 8 割以上が呼吸器系へ吸入されやすい微小粒子画分に存在することが分かった. 大気中 PAH の微小粒子画分に存在する割合は, 瀋陽では夏季に 82.2%, 冬季に 88.6%, 上海では夏季に 83.9%, 冬季に 85.9%, 福州では夏季に 88.5%, 冬季に 89.6% であり, 瀋陽だけ冬季と夏季の差が有意にたかかった ( $r = 0.6138$ ,  $p = 0.002$ ). 大気中 NPAH の微小粒子画分に存在する割合は, 瀋陽では夏季に 87.7%, 冬季に 86.4%, 上海では夏季に 81.9%, 冬季に

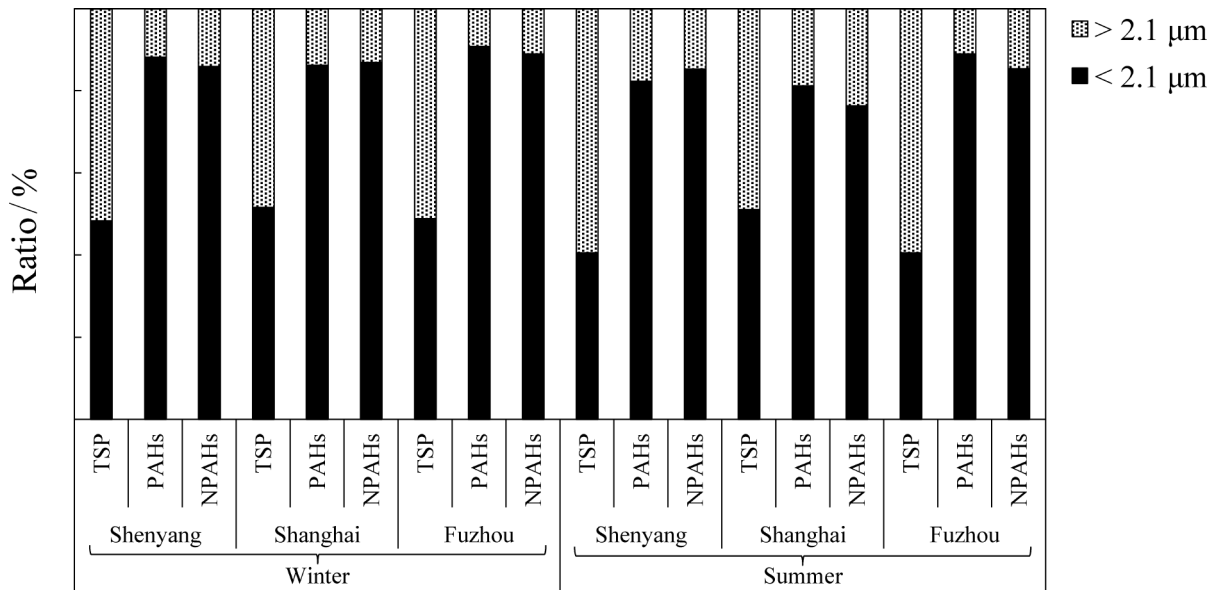
Table 2 Atmospheric concentrations of PAHs, NPAHs and TSP at three Chinese cities in the winter and the summer

Compound	Shenyang		Shanghai		Fuzhou	
	winter	summer	winter	summer	winter	summer
PAH: pmol m <sup>-3</sup> (ng m <sup>-3</sup> )						
FR	33 ± 17 (6.67 ± 3.44)	4.2 ± 1.9 (0.85 ± 0.38)	7.0 ± 3.8 (1.42 ± 0.77)	0.8 ± 0.3 (0.16 ± 0.06)	1.3 ± 0.5 (0.26 ± 0.10)	0.5 ± 0.1 (0.10 ± 0.02)
Pyr	38 ± 20 (7.69 ± 4.05)	2.7 ± 0.9 (0.55 ± 0.18)	5.6 ± 2.6 (1.13 ± 0.53)	0.8 ± 0.3 (0.16 ± 0.06)	1.7 ± 0.6 (0.34 ± 0.12)	0.6 ± 0.2 (0.12 ± 0.04)
BaA	32 ± 13 (7.31 ± 2.97)	2.3 ± 0.7 (0.53 ± 0.16)	5.0 ± 2.2 (1.14 ± 0.50)	0.3 ± 0.1 (0.07 ± 0.02)	1.6 ± 0.5 (0.37 ± 0.11)	0.4 ± 0.1 (0.09 ± 0.02)
Chr	40 ± 17 (9.13 ± 3.88)	3.9 ± 0.8 (0.89 ± 0.18)	9.2 ± 3.8 (2.10 ± 0.87)	0.6 ± 0.2 (0.14 ± 0.05)	3.1 ± 1.0 (0.71 ± 0.23)	0.5 ± 0.2 (0.11 ± 0.05)
BbF	24 ± 11 (6.06 ± 2.78)	9.1 ± 1.7 (2.30 ± 0.43)	9.8 ± 3.2 (2.47 ± 0.81)	1.4 ± 0.4 (0.35 ± 0.10)	5.6 ± 2.6 (1.41 ± 0.66)	1.5 ± 0.4 (0.38 ± 0.10)
BkF	12 ± 5.6 (3.03 ± 1.41)	3.4 ± 0.7 (0.86 ± 0.18)	4.1 ± 1.2 (1.03 ± 0.30)	0.5 ± 0.1 (0.13 ± 0.03)	2.6 ± 1.2 (0.66 ± 0.30)	0.7 ± 0.2 (0.18 ± 0.05)
BaP	24 ± 11 (6.06 ± 2.78)	3.4 ± 0.8 (0.86 ± 0.20)	5.7 ± 1.9 (1.44 ± 0.48)	0.7 ± 0.2 (0.18 ± 0.05)	3.4 ± 2.1 (0.86 ± 0.53)	1.2 ± 0.3 (0.30 ± 0.08)
BgPe	19 ± 6.7 (5.25 ± 1.85)	5.0 ± 0.8 (1.38 ± 0.22)	9.0 ± 3.0 (2.49 ± 0.83)	1.8 ± 0.5 (0.50 ± 0.14)	7.3 ± 3.8 (2.02 ± 1.05)	3.1 ± 1.0 (0.86 ± 0.28)
IDP	19 ± 7.4 (5.25 ± 2.04)	6.9 ± 1.4 (1.91 ± 0.39)	5.9 ± 1.9 (1.63 ± 0.52)	1.2 ± 0.4 (0.33 ± 0.11)	6.3 ± 3.8 (1.74 ± 1.05)	2.0 ± 0.7 (0.55 ± 0.19)
Total	241 ± 107 (56.5 ± 25.2)	41 ± 8.0 (10.1 ± 2.32)	61 ± 20 (14.9 ± 5.61)	8.0 ± 2.0 (2.02 ± 0.62)	33 ± 15 (8.37 ± 4.15)	11 ± 3.0 (2.69 ± 0.83)
NPAH: fmol m <sup>-3</sup> (pg m <sup>-3</sup> )						
1,6-DNP	3.2 ± 2.4 (0.94 ± 0.69)	0.8 ± 0.7 (0.24 ± 0.21)	0.6 ± 0.3 (0.17 ± 0.09)	0.8 ± 0.9 (0.22 ± 0.26)	0.5 ± 0.5 (0.15 ± 0.15)	N.D.
1,8-DNP	7.5 ± 6.8 (2.19 ± 1.98)	2.2 ± 1.0 (0.66 ± 0.28)	2.3 ± 0.7 (0.66 ± 0.21)	0.8 ± 0.2 (0.22 ± 0.06)	1.8 ± 1.0 (0.52 ± 0.28)	0.6 ± 0.5 (0.18 ± 0.14)
1,3-DNP	3.8 ± 1.3 (1.11 ± 0.38)	5.8 ± 2.9 (1.69 ± 0.84)	3.2 ± 1.1 (0.94 ± 0.32)	1.0 ± 0.6 (0.29 ± 0.17)	1.4 ± 0.9 (0.42 ± 0.25)	1.2 ± 0.5 (0.36 ± 0.15)
9-NA	1900 ± 1300 (424 ± 290)	250 ± 89 (55.8 ± 19.9)	310 ± 130 (69.2 ± 29.0)	14 ± 14 (3.21 ± 3.06)	170 ± 100 (37.9 ± 22.2)	21 ± 15 (4.67 ± 3.29)
4-NP	71 ± 54 (17.5 ± 13.3)	7.9 ± 6.2 (1.95 ± 1.54)	21 ± 8.8 (5.31 ± 2.18)	9.1 ± 4.4 (2.24 ± 1.09)	12 ± 6.7 (2.90 ± 1.65)	5.7 ± 3.6 (1.41 ± 0.89)
3-NFR	110 ± 71 (27.2 ± 17.6)	12 ± 7.1 (2.92 ± 1.77)	37 ± 23 (9.26 ± 5.77)	7.4 ± 9.8 (1.83 ± 2.42)	10 ± 9.2 (2.49 ± 2.27)	N.D.
1-NP	730 ± 340 (180 ± 84.1)	96 ± 28 (23.7 ± 6.83)	200 ± 88 (49.5 ± 21.8)	34 ± 12 (8.30 ± 3.06)	89 ± 24 (22.0 ± 6.00)	36 ± 10 (8.94 ± 2.57)
6-NC	140 ± 36 (38.3 ± 9.81)	63 ± 36 (17.3 ± 9.87)	160 ± 35 (43.7 ± 9.62)	41 ± 11 (11.1 ± 3.12)	140 ± 76 (38.3 ± 20.7)	27 ± 16 (7.31 ± 4.25)
7-NBaA	N.Q.	170 ± 45 (46.4 ± 12.3)	210 ± 66 (57.4 ± 18.0)	33 ± 23 (8.91 ± 6.40)	130 ± 43 (35.5 ± 11.6)	33 ± 17 (9.09 ± 4.75)
3-NPer	42 ± 22 (12.5 ± 6.55)	18 ± 6.1 (5.32 ± 1.80)	20 ± 5.5 (5.95 ± 1.65)	9.3 ± 7.1 (2.77 ± 2.11)	19 ± 9.7 (5.76 ± 2.90)	13 ± 6.9 (3.88 ± 2.06)
6-NBaP	83 ± 41 (24.6 ± 12.1)	21 ± 3.1 (6.24 ± 0.94)	13 ± 3.6 (3.87 ± 1.06)	7.4 ± 3.8 (2.20 ± 1.14)	9.9 ± 2.9 (2.95 ± 0.87)	5.9 ± 1.8 (1.74 ± 0.53)
1-NPer	4.2 ± 5 (1.27 ± 1.59)	3.4 ± 0.7 (1.02 ± 0.21)	3.7 ± 1.5 (1.10 ± 0.46)	0.9 ± 0.7 (0.28 ± 0.20)	3.9 ± 3.6 (1.17 ± 1.07)	2.6 ± 1.5 (0.78 ± 0.46)
Total	3100 ± 1900 (730 ± 438)	650 ± 230 (163 ± 56.5)	980 ± 360 (247 ± 90.2)	160 ± 88 (41.6 ± 23.1)	590 ± 280 (150 ± 69.9)	150 ± 70 (38.4 ± 19.1)
TSP: μg m <sup>-3</sup>	170 ± 55	120 ± 17	150 ± 42	91 ± 36	100 ± 74	70 ± 15

All data represent mean ± S.D. ( $n = 5$ ). N.D., not detected. N.Q., detected but not quantified since of interfering substance.

90.8 %, 福州では夏季に 88.9 %, 冬季に 90.1 % であり, いずれの都市においても, 統計学的に有意差が見られなかった. 大気中 PAHs の中で, 比較的蒸気圧の高いまたは昇華性のある 4 環構造を有する Pyr, FR, Chr 及び BaA は気温と粒子状物質の性状に依存的にガス相と粒子相に分配する<sup>9)29)</sup>. 3 都市の中で瀋陽だけに夏季と冬季との気温差

(Table 1) が大きいことは, 夏季における PAH の粒子相 (微小粒子画分) に存在する割合が低かった主な原因だと考えられた. 一方, 大気中 NPAH でも気温によってガス相と粒子相への分配率が異なるが<sup>30)~32)</sup>, 本研究の分析対象であった NPAH ではその分配率は大きく違わないため<sup>30)</sup>, 寒暖さの激しい瀋陽においても, 粒子相 (微小粒子側) に



**Fig. 2** Particle-size distributions of TSP, PAHs and NPAHs at three Chinese cities in the winter and the summer  
 Total [PAHs] = [Pyr] + [FR] + [Chr] + [BaA] + [BkF] + [BbF] + [BaP] + [BgPe] + [IDP]. Total [NPAHs] = [1,3-DNP] + [1,6-DNP] + [1,8-DNP] + [9-NA] + [4-NP] + [3-NFR] + [1-NP] + [6-NC] + [7-NBaA] + [3-NPer] + [6-NBaP] + [1-NPer].

**Table 3** Ratios of the molar concentrations of atmospheric PAHs and NPAHs at three Chinese cities

Ratio	Shenyang		Shanghai		Fuzhou	
	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer
[BaA]/([Chr] + [BaA])	0.44	0.37	0.35	0.33	0.34	0.44
[FR]/([Pyr] + [FR])	0.46	0.61	0.56	0.50	0.43	0.45
[IDP]/([BgPe] + [IDP])	0.50	0.58	0.40	0.40	0.46	0.39
[1-NP]/[Pyr]	0.019	0.036	0.036	0.045	0.052	0.055

存在する NPAHs の割合は夏季と冬季に明確な違いが見られなかった。

### 3.3 組成

大気中 PAH, NPAH の主要発生源及びそれらの挙動を推定するために、いくつかの濃度比がしばしば用いられる。とりわけ [BaA]/([Chr] + [BaA]) モル濃度比は、ガソリン車では 0.22 ~ 0.55<sup>33)</sup>、ディーゼル車では 0.38 ~ 0.64<sup>34)</sup>であり、[FR]/([Pyr] + [FR]) モル濃度比は、ガソリン車では 0.4<sup>35)</sup>、ディーゼル車では 0.6 ~ 0.7<sup>34)</sup>であり、[IDP]/([IDP] + [BgPe]) モル濃度比は、ガソリン車では 0.21 ~ 0.22<sup>36)</sup>、ディーゼル車では 0.35 ~ 0.70<sup>35)</sup>であった。Table 3 に示されたように、3 都市の大気中 [BaA]/([Chr] + [BaA]) モル濃度比は 0.33 ~ 0.44, [FR]/([Pyr] + [FR]) モル濃度比は 0.43 ~ 0.61, [IDP]/([IDP] + [BgPe]) モル濃度比は 0.39 ~ 0.58 であり、いずれも自動車、特にディーゼル車に近かった。

一方、石炭燃焼と石油燃焼とで発生する PAH のニトロ化率が大きく異なることに基づいて著者らが見いだした主要

発生源識別マーカーである [1-NP]/[Pyr] モル濃度比はディーゼル車では 0.36, 石炭ストーブでは 0.001 であり、その違いが大きいため、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ことを報告した<sup>16)</sup>。本研究得られた 3 都市の大気中 [1-NP]/[Pyr] モル濃度比は (Table 3), 瀋陽では 0.019 (冬季) ~ 0.036 (夏季), 上海では 0.036 (冬季) ~ 0.045 (夏季), 福州では 0.052 (冬季) ~ 0.055 (夏季) であり、瀋陽の冬季を除いて、前述の PAH 同士の組成比による推定と同じく、いずれもディーゼル車に近かった。これらの結果より、瀋陽の夏季、上海と福州の大気中 PAH, NPAH の主な発生源は自動車、特にディーゼル車であることが明らかにされた。一方、瀋陽の冬季は [1-NP]/[Pyr] モル濃度比が他の都市、季節より小さかったが、過去の調査結果と比較すると、2001 年の 0.003 より約 7 倍大きく、2007 年の 0.013 よりも大きくなってきた<sup>19)</sup>。2001 年当時の 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<sup>16)</sup>。ところが、2007 年度の調査では大気中 PAH 濃度が低減し<sup>19)</sup>、さらに 2010 年度の冬季に

PAH濃度は約1/4 (2001年<sup>16)</sup>: 1036 pmol m<sup>-3</sup>, 2010年241 pmol m<sup>-3</sup>)に激減していた。その理由として、2003年からはじまった中国の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、特に冬季大気汚染に対する石炭燃焼の寄与を低減するための政策を進めた効果が大きいと考えられた。同時に、最近の中国は自動車の増加が目覚しく、瀋陽でも自動車登録台数は2001年当時の36万台<sup>16)</sup>,そして2007年に56万台<sup>19)</sup>,2010年に120万台<sup>20)</sup>まで急増した。これらのことより、瀋陽の冬季大気中PAH, NPAHの主要発生源は石炭暖房施設と自動車の混合型に変化したと言える。

#### 4 結 言

東アジアに位置する中国は、世界で最も急速に産業や経済が発展している。本研究では中国国内の規模や形態や気象条件が異なる、経済発展が比較的に進んでいる中国東部地域に位置する瀋陽、上海及び福州の市街地で大気中PAH, NPAHによる汚染現状を調査した。汚染レベルは季節によらず北の瀋陽で高く、最も南の福州で低かった。瀋陽の冬季を除いて、経済発展に伴って増加する自動車が大気汚染の主要因であった。近年、中国政府は先進国の環境基準を取り入れながら、優先的に大都市の大気汚染改善に努めている。今後の環境改善が期待される。

#### 文 献

- 1) B. N. Ames, J. McCann, E. Yamasaki : *Mutat. Res.*, **31**, 347 (1975).
- 2) S. S. Epstein, K. Fujii, S. Asahina : *Environ. Res.*, **19**, 163 (1979).
- 3) International Agency for Research on Cancer (IARC) : "Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1 - 106", available from <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>>, (accessed 2012-9-20).
- 4) R. Kizu, K. Okamura, A. Toriba, H. Kakishima, A. Mizokami, K. L. Burnstein, K. Hayakawa : *Arch. Toxicol.*, **77**, 335 (2003).
- 5) R. Kizu, K. Okamura, A. Toriba, A. Mizokami, K. L. Burnstein, C. M. Klinge, K. Hayakawa : *Toxicol., Sci.*, **76**, 299 (2003).
- 6) K. Hayakawa, Y. Onoda, C. Tachikawa, M. Yoshita, A. Toriba, T. Kameda, N. Tang : *Polycycl. Aromat. Comp.*, **28**, 382 (2008).
- 7) K. Hayakawa, K. Bekki, M. Yoshita, C. Tachikawa, T. Kameda, N. Tang, A. Toriba, S. Hosoi : *J. Health Sci.*, **57**, 274 (2011).
- 8) J. Arey, B. Zielinska, R. Atkinson, A. M. Winer, T. Ramdahl, J. N. Pitts : *Atmos. Environ.*, **20**, 2339 (1986).
- 9) H. Yamasaki, K. Kuwata, H. Miyamoto : *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 189 (1982).
- 10) K. Hayakawa, T. Murahashi, M. Butoh, M. Miyazaki : *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 928 (1995).
- 11) P. Filippo, C. Riccardi, D. Pomata, F. Buiarelli : *Atmos. Environ.*, **44**, 2742 (2010).
- 12) K. Hayakawa, R. Kitamura, M. Butoh, N. Imaizumi, M. Miyazaki : *Anal. Sci.*, **7**, 573 (1991).
- 13) K. Hayakawa, K. Noji, N. Tang, A. Toriba, R. Kizu : *Anal. Chim. Acta*, **445**, 205 (2001).
- 14) N. Tang, M. Oguri, Y. Watanabe, M. Tabata, V. F. Mishukov, V. Sergienko, A. Toriba, R. Kizu, K. Hayakawa : *Bull. Japan Sea Res. Inst., Kanazawa Univ.*, **33**, 77 (2002).
- 15) N. Tang, R. Taga, T. Hattori, A. Toriba, R. Kizu, K. Hayakawa : "Bioluminescence & Chemiluminescence", Edited by A. Tsuji, p. 441 (2005), (World Science, London).
- 16) N. Tang, T. Hattori, R. Taga, K. Igarashi, X. Y. Yang, K. Tamura, H. Kakimoto, V. F. Mishukov, A. Toriba, R. Kizu, K. Hayakawa : *Atmos. Environ.*, **39**, 5817 (2005).
- 17) H. Kakimoto, M. Kitamura, Y. Matsumoto, S. Sakai, F. Kanoh, T. Murahashi, K. Akutsu, R. Kizu, K. Hayakawa : *J. Health Sci.*, **46**, 5 (2000).
- 18) K. Hayakawa, T. Murahashi, K. Akutsu, T. Kanda, N. Tang, H. Kakimoto, A. Toriba, R. Kizu : *Polycycl. Aromat. Comp.*, **20**, 179 (2000).
- 19) N. Tang, T. Tokuda, A. Izzaki, K. Tamura, R. N. Ji, X. M. Zhang, L. J. Dong, T. Kameda, A. Toriba, K. Hayakawa : *Environ. Forensics*, **12**, 342 (2011).
- 20) 瀋陽市統計局 : available from <<http://www.sysinet.gov.cn/>>, (accessed 2012-9-10).
- 21) 上海市統計局 : available from <<http://www.stats-sh.gov.cn/>>, (accessed 2012-9-10).
- 22) 福州市統計局 : available from <<http://www.fzrd.gov.cn/tjj/>>, (accessed 2012-9-10).
- 23) N. Tang, A. Toriba, R. Kizu, K. Hayakawa : *Anal. Sci.*, **19**, 249 (2003).
- 24) 伊崎陽彦 : 2010年度学位論文, 金沢大学自然科学研究科 (2011).
- 25) WHO : "Air quality guidelines for Europe" (1999).
- 26) 小林 剛 : 米国 EPA の微小粒子 (PM2.5) 規制, 資源環境対策, **35**, 43 (1999).
- 27) 日本国環境省 : 環境省告示第 33 号, (2009).
- 28) PM2.5 観測ネット : available from <<http://www.pm2d5.com/>>, (accessed 2012-9-10).
- 29) J. Li, G. Zhang, X. D. Li, S. H. Qi, G. Q. Liu, X. Z. Peng : *Sci. Total Environ.*, **355**, 145 (2006).
- 30) Y. Araki, N. Tang, M. Ohno, Kameda, A. Toriba, K. Hayakawa : *J. Health Sci.*, **55**, 77 (2009).
- 31) H. A. Bamford, J. E. Baker : *Atmos. Environ.*, **37**, 2077 (2003).
- 32) A. Albinet, E. Leoz-Garziandia, H. Budzinski, E. Villenave : *Sci. Total Environ.*, **384**, 280 (2007).
- 33) M. F. Simcik, S. J. Eisenreich, P. J. Lioy : *Atmos. Environ.*, **33**, 5071 (1999).
- 34) M. A. Sicre, J. C. Marty, A. Saliot, X. Aparicio, J. Grimalt, J. Albaiges : *Atmos. Environ.*, **21**, 2247 (1987).
- 35) W. F. Rogge, L. M. Hildemann, M. A. Mazurek, G. R. Cass, B. R. T. Simoneit : *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 636 (1993).
- 36) N. R. Khalili, P. A. Scheff, T. M. Holsen : *Atmos. Environ.*, **29**, 533 (1995).

## Characteristics of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Shenyang, Shanghai and Fuzhou, China

Ning TANG<sup>®1,2</sup>, Akihiko IZZAKI<sup>1</sup>, Takahiro TOKUDA<sup>1</sup>, Ruonan Ji<sup>3</sup>, Lijun DONG<sup>3</sup>,  
Qing WU<sup>4</sup>, Zhijun ZHOU<sup>4</sup>, Rong HUANG<sup>5</sup>, Zhenyu LIN<sup>5</sup>, Takayuki KAMEDA<sup>1</sup>,  
Akira TORIBA<sup>1</sup>, Masayuki SHIMA<sup>2</sup> and Kazuichi HAYAKAWA<sup>®1</sup>

<sup>®</sup> E-mail : tang@hyo-med.ac.jp

<sup>®</sup> E-mail : hayakawa@p.kanazawa-u.ac.jp

<sup>1</sup> Institute of Medical, Pharmaceutical and Health Sciences, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Kanazawa 920-1192

<sup>2</sup> Department of Public Health, Hyogo College of Medicine, Mukogawa-cho, Nishinomiya-shi, Hyogo 663-8501

<sup>3</sup> Shenyang Center for Disease Control and Prevention, No. 37, Qishan Zhong Lu Huanggu District, Shenyang 110031, China

<sup>4</sup> School of Public Health, Fudan University, No. 130, Dongan Road, Shanghai 200032, China

<sup>5</sup> Department of Chemistry, Fuzhou University, No. 2, Xueyuan Road, Newly University Area, Fuzhou 350108, China

(Received October 2, 2012; Accepted December 18, 2012)

Urban air contains various kinds of organic pollutants. Among them, several polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) are carcinogenic and/or endocrine disrupting. PAHs and NPAHs in the atmosphere mainly originate from imperfect combustion of organic matter, such as petroleum and coal. In this study, total suspended particles (TSP) were collected in three different particulate size fractions by using Andersen low-volume air samplers in Shenyang, Shanghai and Fuzhou, China, in the winter and summer seasons in 2010. Nine PAHs and twelve NPAHs in the extracts from the TSP were analyzed by HPLC with fluorescence detection and chemiluminescence detection, respectively. The mean concentrations of the sums of the nine PAHs and twelve NPAHs were highest in Shenyang and lowest in Fuzhou. In each city, more than 80 % of the total PAHs and total NPAHs were found in the fine particulate fraction (< 2.1  $\mu\text{m}$ ). All PAHs and NPAHs were clearly higher in the winter than in the summer. Furthermore, the ratio of the molar concentrations of 1-nitropyrene to pyrene ([1-NP]/[Pyr]), which is a suitable indicator to estimate the contribution of diesel-engine vehicles and coal combustion to urban TSP, were smaller in Shenyang in the winter. However, in Shanghai, Fuzhou and Shenyang (summer), the [1-NP]/[Pyr] ratios were close to those of particulates released from diesel-engine automobiles. Our study showed that the major contributors of atmospheric PAHs and NPAHs were diesel-engine vehicles both in the winter and the summer in Shanghai and Fuzhou, and in the summer in Shenyang. However, in the winter in Shenyang, atmospheric PAHs and NPAHs seemed to be affected by the mixture of coal combustion systems, such as coal heating and diesel-engine vehicles.

**Keywords:** polycyclic aromatic hydrocarbon; nitropolycyclic aromatic hydrocarbon; air pollution; total suspended particles; China.