

## —技術調査報告—

## 首都圏3地点における大気中PAH/NPAH濃度の長期変動

鈴木 元気<sup>1\*</sup>, 森川多津子<sup>2</sup>, 柏倉 桐子<sup>2</sup>, 唐 寧<sup>3</sup>, 鳥羽 陽<sup>3</sup>, 早川 和一<sup>3</sup>

## Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulates Collected in Japanese Capital Area

Genki Suzuki<sup>1\*</sup>, Tazuko Morikawa<sup>2</sup>, Kiriko Kashiwakura<sup>2</sup>,  
Ning Tang<sup>3</sup>, Akira Toriba<sup>3</sup>, Kazuichi Hayakawa<sup>3</sup>

1 School of Pharmacy, Kanazawa University, College of Medical, Pharmaceutical and Health Sciences, Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

2 Japan Automobile Research Institute, 2530, Karima, Tsukuba, Ibaraki 305-0822, Japan

3 Institute of Medical, Pharmaceutical and Health Sciences, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

\*Corresponding author: (E-mail) gengen@stu.kanazawa-u.ac.jp

Airborne particulates were collected in Noge and Kudan, Japan, in the summer and winter from 2006 to 2013 and in Tsukuba, Japan, in the summer and winter from 2010 to 2013. The polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) were determined by HPLC with fluorescence and chemiluminescence detections, respectively. The decreasing tendencies of the total concentrations of nine PAHs were observed at Noge and Kudan in the winter from 2006 to 2008. The decreasing tendencies of the total concentrations of three NPAHs were observed in both the summer and winter in Noge from 2006 to 2011. The decreasing tendencies of the NPAH concentrations were also observed in Kudan in the winter from 2006 to 2011 and in the summer from 2007 to 2009. The concentration ratio of 1-nitropyrene to pyrene also decreased in Noge and Kudan. As the main reason for the decrease in the urban atmospheric PAH and NPAH concentrations, the Japanese regulation of exhaust gas/particulates from automobiles was considered.

**Key words :** Polycyclic aromatic hydrocarbon, nitropolycyclic aromatic hydrocarbon, automobile

## 1. はじめに

近年、大気中の大気粉塵による健康影響への関心が高まっている。大気粉塵に含まれる有害大気汚染物質の一つに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) があり、PAH、NPAHの中には強い発がん性、変異原性をもつものがある。国際がん研究機関 (International Agency for Research on Cancer; IARC) のリストでは、benzo[a] pyrene (BaP) はGroup 1 (Carcinogenic to humans) に、dibenz[a,h] anthracene (DBA)、6-nitrochrysene (6-NC)、1-nitropyrene (1-NP) はGroup 2A (Probably carcinogenic to humans) に分類されており (IARC, 2014)、また、1,3-, 1,6-, 1,8-dinitropyrenes (DNPs) や1-NPは強い直接変異原性をもつことが明らかとなっている (Ames et al., 1975; Epstein et al., 1979)。

PAH、NPAHは主に石炭、石油等の化石燃料の燃焼によって生じる。また、NPAHには一次生成するものと大気中で二次生成するものがあり、一次生成するNPAHとしては

1,3-, 1,6-, 1,8-DNP、1-NP、6-NC、7-nitrobenz[a]anthracene (7-NBaA)、6-nitrobenzo[a]pyrene (6-NBaP) などがあり、二次生成するNPAHとしては2-nitropyrene (2-NP) や2-nitrofluoranthene (2-NFR) が知られている (Atkinson and Arey, 1994)。

我が国の都市域におけるPAH、NPAHの主な発生源はこれまでディーゼル車であることが報告されている (Hayakawa et al., 1994; Murahashi et al., 1995; Tang et al., 2005)。一方、我が国では新車に対する排ガス規制が段階的に強化されて (国土交通省, 2008)、沿道大気中の微小粒子濃度が経年的に低下していることも確認されている (Morikawa and Mizohata, 2013)。このため、排ガス規制が都市沿道大気中のPAH、NPAH濃度にどのような影響を及ぼしたのかを把握しておくことは極めて重要である。そこで、本研究では、2006年から2013年まで首都圏3地点 (野毛、九段、つくば: ただしつくばは2010年から2013年) において継続的に捕集した大気粉塵中のPAH、NPAH濃度を測定し、その変遷と要因を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実 験

### 2.1 サンプルング

大気粉塵のサンプルングは、1) 自動車排ガスの影響が大きいと考えられる幹線道路沿道地点として、東京都道311号環状八号線より約3.6 m離れた世田谷区玉川野毛公園内(野毛地点)、2) 東京都心の一般的な大気環境に相当する地点として、東京都千代田区九段南の7階建てビル屋上(九段地点)、3) やや交通量の多い道路沿い地点として、茨城県つくば市県道123号線に面する日本自動車研究所(Japan Automobile Research Institute; JARI)正門前(つくば地点)で行った。捕集時期は野毛および九段では2006年の冬、2007~2013年の夏、冬、つくばでは2010~2013年の夏、冬である。いずれの地点も夏は7月下旬から2週間、冬は11月下旬から2週間サンプルングした。大気粉塵はハイポリウムエアースンプラー(AH-600F, 柴田科学)を用い、流速566 L/minでフッ素樹脂ガラス繊維フィルター(T60A20, PALL Corporation; バックアップフィルター, TX40H120-WW, PALL Corporation)上に粒径により $>7.0 \mu\text{m}$ 、 $3.3\text{--}7.0 \mu\text{m}$ 、 $2.0\text{--}3.3 \mu\text{m}$ 、 $1.1\text{--}2.0 \mu\text{m}$ 、 $<1.1 \mu\text{m}$ (バックアップフィルター)の5画分に分けて捕集した。 $<1.1 \mu\text{m}$ のバックアップフィルターは毎日交換し、それ以外のフィルターは1週間ごとに交換した。これらのフィルターは2週間分を1サンプルとした。

なお、フィルターは、あらかじめ超純水で超音波洗浄を10分 $\times$ 3回行い、50°Cで乾くまで乾燥した後、ソックスレー抽出器をもちいて、ジクロロメタンにより60°Cで20時間程度洗浄した。洗浄したフィルターはドラフトで室温乾燥後、乾燥機を用いて50°Cで2時間乾燥した後、アルミホイルで包み、真空パックして、ステンレスの保管箱内に保存した。サンプルング前のフィルター秤量は、相対湿度50%、25°Cで24時間恒量化してから行った。

野毛および九段の大気粉塵を捕集したフィルターは、アルミホイルで包み、冷蔵保存し、サンプルング終了後、JARI施設内で-20°C以下で冷凍保存した。一方、つくばの捕集フィルターはアルミホイルで包み、直ちに-20°C以下で冷凍保存した。サンプルング後のフィルターの秤量は、いずれも自然解凍後、サンプルング前と同条件で恒量化してから行った。

### 2.2 フィルターの処理

大気粉塵を捕集したフィルターは2~7  $\mu\text{m}$ (粗大粒子)と $<2 \mu\text{m}$ (微小粒子)に分けてそれぞれを1つのサンプルとして、溶媒にジクロロメタンを用いて60°Cで24時間ソックスレー抽出し、その抽出液にDMSOを100  $\mu\text{L}$ 加え、窒素気流下でクデルナグニッシュ濃縮した。なお、以上の操作は日本自動車研究所で行った。

ジクロロメタン溶液はその後金沢大学で以下の操作で処理した。10 mLのエタノールが入っている分液ロートにジクロロメタン溶液、PAH分析のための内標準物質pyrene- $d_{10}$

(Pyr- $d_{10}$ )、benzo[*a*]pyrene- $d_{12}$ (BaP- $d_{12}$ )およびNPAH分析のための内標準物質2-fluoro-7-nitrofluorene(FNF)を加え、さらにベンゼン30 mLを添加した。ベンゼン溶液をよく混合してから、順に5% (w/v) 水酸化ナトリウム水溶液、20% (v/v) 硫酸水溶液および超純水で各2回ずつベンゼン相を洗った。静置後、上層(ベンゼン相)を分取し、これにDMSO 100  $\mu\text{L}$ を加えてから、ベンゼンがなくなるまで減圧濃縮し、残渣をエタノール900  $\mu\text{L}$ に溶解した。このエタノール溶液をさらにメンブランフィルター(HLC-DISK3, 孔径0.45  $\mu\text{m}$ , 関東化学)でろ過してPAH、NPAH分析用の検液とした。

### 2.3 PAHおよびNPAHの分析

PAHは著者らの既報(Tang et al., 2005; Toriba et al., 2003)に従って、HPLC-蛍光検出法により分析した。PAHについては粒子相への分配率が大きい4環のfluoranthene(FR)、pyrene(Pyr)、benz[*a*]anthracene(BaA)、chrysene(Chr)、5環のbenzo[*b*]fluoranthene(BbF)、benzo[*k*]fluoranthene(BkF)、benzo[*a*]pyrene(BaP)、dibenz[*a,h*]anthracene(DBA)、6環のbenzo[*ghi*]perylene(BghiPe)、indeno[1,2,3-*c,d*]pyrene(IDP)の合計10種類を測定対象とした。

NPAHは、著者らの研究グループが開発したHPLC-化学発光検出法(Hayakawa et al., 1991; Tang et al., 2003)により分析した。なお、NPAHは3環の2-nitrofluorene(2-NF)、2-, 9-nitroanthracene(NA)、9-nitrophenanthrene(9-NPh)、4環の1,3-, 1,6-, 1,8-dinitropyrene(DNP)、1-, 4-nitropyrene(NP)、3-nitrobenzanthrone(3-NBA)、1-, 3-nitrofluoranthene(NFR)、7-nitrobenz[*a*]anthracene(7-NBaA)、2-nitrotriphenylene(2-NTP)、6-nitrochrysene(6-NC)、5環の6-nitrobenzo[*a*]pyrene(6-NBaP)、1-, 3-nitroperylene(NPer)の合計18種を測定対象とした。

## 3. 結果と考察

PAH、NPAH濃度の長期変動を見るため、対象化合物は3地点のほぼすべての時期で検出された9種PAH(FR, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, BghiPe, IDP)および3種NPAH(1-NP, 7-NBaA, 6-NBaP)に限定した。なお、総PAH濃度、総NPAH濃度を算出する際、化合物の濃度が定量限界以下、検出限界以下となった場合には、定量限界、検出限界の1/2の値として計算した。

Fig. 1には総PAH濃度の変遷を、Fig. 2には総NPAH濃度の変遷を粒径別に示した。期間を通してPAHの組成はいずれの地点においても大きな変化が見られなかった(Fig. 3)。また、総PAH、総NPAH濃度はともにいずれの地点においてもおおむね冬のほうが夏よりも高く、この傾向はこれまでの報告(Kakimoto et al., 2002; Tang et al., 2002, 2005)と一致している。冬のほうがこれらの化合物が高濃度となる要因として、冬では地表面の大気が比較的安定しているため、

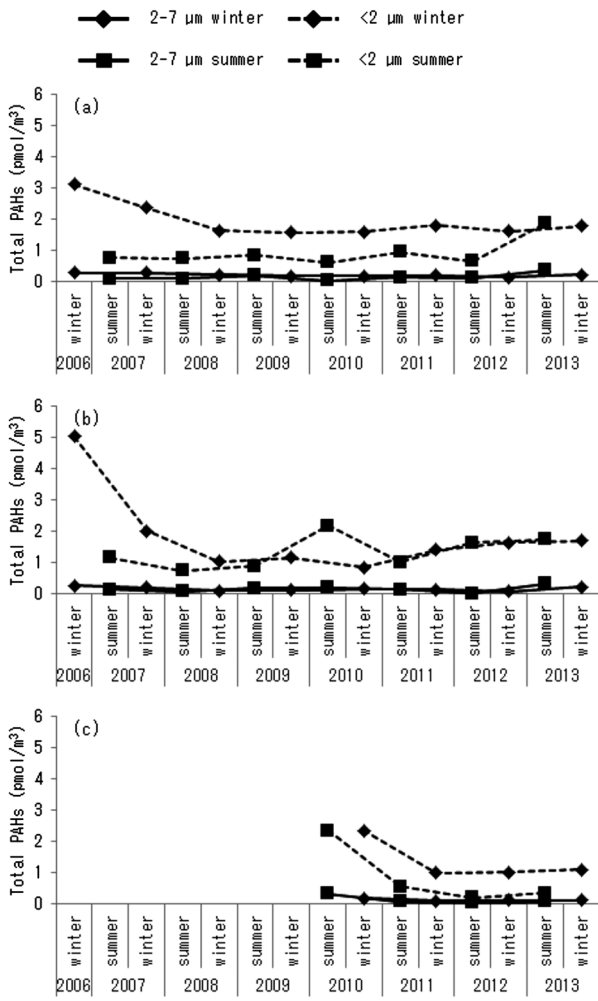


Fig. 1 Variations of total PAHs concentrations in (a) Noge, (b) Kudan and (c) Tsukuba.

PAH、NPAHを含め大気汚染物質が拡散しにくいことが指摘されている(濱ら, 2012)。

粒径7 $\mu\text{m}$ 以下の粒子、すなわち(2~7 $\mu\text{m}$ )画分+(<2 $\mu\text{m}$ )画分中のPAH濃度の推移を地点、季節別に見ると、野毛、九段の冬は2006年から2008年の間にそれぞれ45.3% (3.42 pmol/m<sup>3</sup>から1.87 pmol/m<sup>3</sup>)、78.3% (5.31 pmol/m<sup>3</sup>から1.15 pmol/m<sup>3</sup>)低下した (Fig. 1)。一方、NPAH濃度は一時的に上昇する場合も見られたが、野毛の夏で2007年から2011年に81.4% (21.3 fmol/m<sup>3</sup>から3.97 fmol/m<sup>3</sup>)、冬で2006年から2011年に36.4% (21.7 fmol/m<sup>3</sup>から13.8 fmol/m<sup>3</sup>)低下、九段の夏で2007年から2009年に79.4% (26.4 fmol/m<sup>3</sup>から5.43 fmol/m<sup>3</sup>)、冬で2006年から2011年に72.6% (35.6 fmol/m<sup>3</sup>から9.74 fmol/m<sup>3</sup>)低下した (Fig. 2)。これにより、いずれの地点でもPAHとNPAHの両方で濃度低下が認められた。つくばにおいても観測期間が短いものの、PAH (2010年から2011年の夏: 2.69 pmol/m<sup>3</sup>から0.646 pmol/m<sup>3</sup>, 76.0%低下; 冬: 2.53 pmol/m<sup>3</sup>から1.10 pmol/m<sup>3</sup>, 56.5%低下)、NPAH (2010年から2012年の夏: 7.64 fmol/m<sup>3</sup>から2.53 fmol/m<sup>3</sup>, 66.9%低下; 冬: 18.9 fmol/m<sup>3</sup>から0.91 fmol/m<sup>3</sup>, 95.2%低下)共に濃度の低下傾向があった。

野毛の2013年夏、九段の2012年夏、つくばの2013年冬

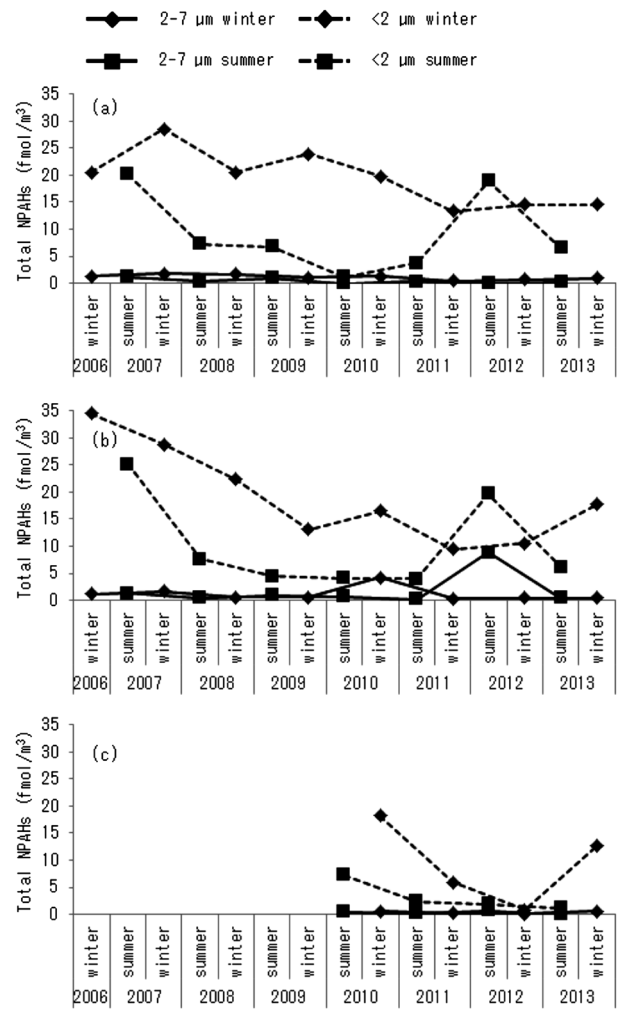


Fig. 2 Variations of total NPAHs concentrations in (a) Noge, (b) Kudan and (c) Tsukuba.

等、他の時期でもPAHあるいはNPAH濃度の一時的上昇が見られた場合があるが、濃度変化が継続していない、PAH、NPAHのいずれか一方のみが上昇している、夏の濃度が冬の濃度を大きく上回っている、粗大粒子上PAHの濃度変動が微小粒子上PAHの濃度変動に比べはるかに大きい等の理由から、工事など何らかの一時的な発生源の影響があったと考えられる。以上から、明確な傾向は一部の地域、期間に限られるものの、全体としてはPAH、NPAH濃度はゆるやかに低下している可能性がある。なお、今回の調査のみから地点間の違いをつかむことはできなかった。

さらに、粒径別に変化を見ると、濃度低下は粗大粒子側よりも微小粒子側で著しく、PAH、NPAH濃度の低下は微小粒子側での濃度低下によることが明らかとなった。PAH、NPAHの濃度が微小粒子側で低下した理由としては、排ガス規制の強化が考えられる。我が国の都市域におけるPAH、NPAHの主な発生源はこれまでディーゼル車とされ (Hayakawa et al., 1994; Murahashi et al., 1995; Tang et al., 2005)、排出される粒子状物質は主に粒径1 $\mu\text{m}$ 以下の粒子から構成されて、この微小粒子画分にPAH、NPAHが存在することが明らかにされている (Hayakawa et al., 1995;

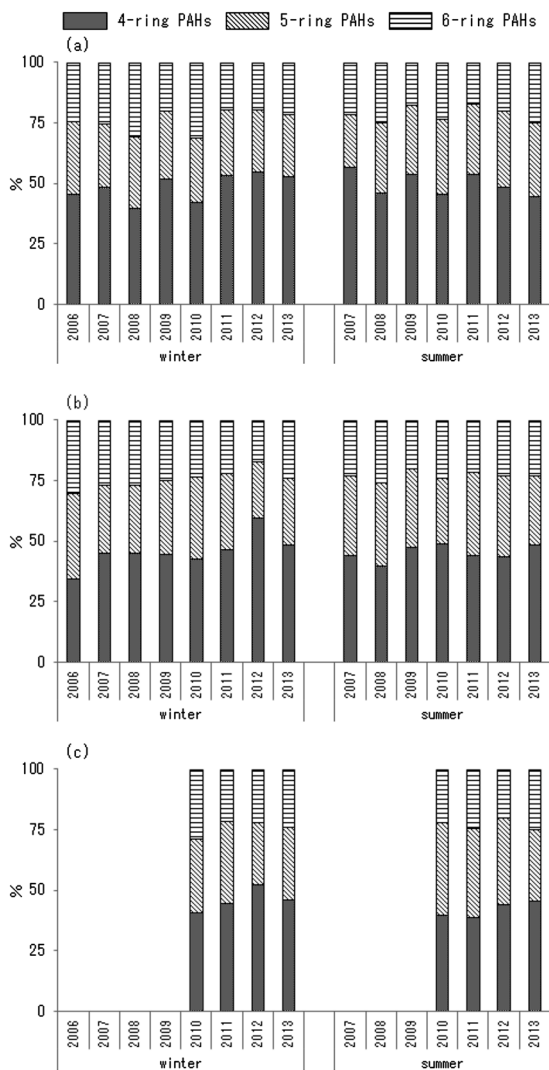


Fig. 3 Compositions of PAHs in (a) Noge, (b) Kudan and (c) Tsukuba.

Rehwagen et al., 2005)。我が国では1997年の長期規制、2003年の新短期規制、2005年の新長期規制、2009年のポスト新長期規制と自動車排ガス規制が累次に渡り強化されてきた(国土交通省, 2008)。自動車排ガス規制によりPAH、NPAHの濃度が低下したことは東京都(Kojima et al., 2010)や石川県金沢市(濱ら, 2012)でも確認されており、本研究結果と符合する。特に、1997年から2010年までの長期間調査を実施した石川県金沢市では、1999年から2005年の総PAH濃度が夏21.0%、冬56.0%、総NPAH濃度が夏53.8%、冬72.5%と大きく低下したのに対し、それ以降2010年までは総PAH濃度が夏24.0%、冬33.2%、総NPAH濃度が夏44.5%、冬30.0%と低下はゆるやかになった。以上の報告は、本研究で確認されたPAH、NPAH濃度の2006年以降の低下傾向がゆるやかであった事実と符合する。低下の速さが変化した理由として、上述した新短期規制(2003年)、新長期規制(2005年)により、PM排出量が大幅に削減され、続くポスト新長期規制(2009年)では、一定の効果は示してはいるものの、PMの削減は前の2つの規制に比べれば小幅であったことが考えられる。なお、本研究と同時期に野毛およ

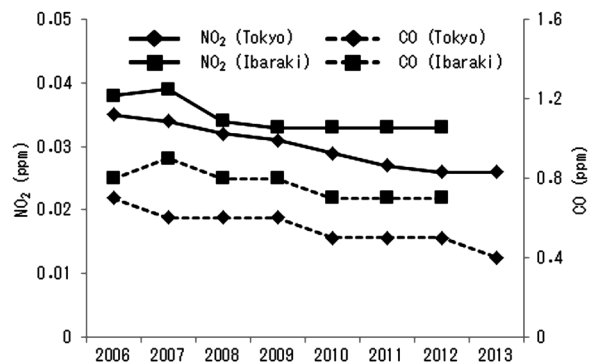


Fig. 4 Variations of NO<sub>2</sub> and CO concentrations in Tokyo and Ibaraki.

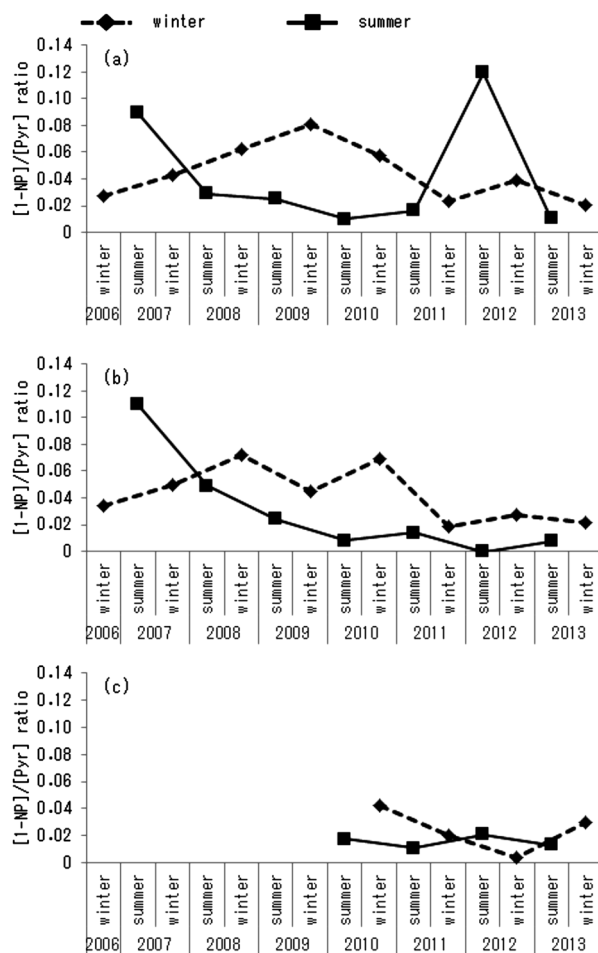


Fig. 5 Variation of [1-NP]/[Pyr] ratio in (a) Noge, (b) Kudan and (c) Tsukuba.

び九段において捕集を行った大気粉塵についても、PAH、NPAHと同様に微小粒子の濃度低下と、自動車排気の一次粒子への寄与率の低下が指摘されており(Morikawa and Mizohata, 2013)、本研究結果に合致しているほか、東京都、茨城県の自動車排ガス測定局では主要発生源がディーゼル車とされ、PAHのニトロ化に関与するNO<sub>2</sub>、主要発生源が自動車であるとされるCO濃度も横ばいあるいは経年的に低下しており(Fig. 4)(茨城県生活環境部環境対策課, 2012; 東京都環境局, 2014)、本研究結果に符合している。

PAHのニトロ化は燃焼温度に依存して促進されるため、

粉塵中のNPAH分子種とその親PAH分子種の濃度比([NPAH]/[PAH])は燃焼温度の上昇に応じ大きくなる。例えば、燃焼温度が高いディーゼル車(2,500℃以上)排出粉塵の[1-NP]/[Pyr]値は0.36、燃焼温度が低い石炭ストーブ(約1,100℃)排出粉塵の値は0.001と報告されている(Tang et al., 2005)。我が国の一般の都市では高温燃焼排出源(主に自動車)とこれより低い燃焼温度の排出源(工場や火力発電所など)からの粉塵が混合している。そこで、3地点の[1-NP]/[Pyr]値の推移をFig. 5に示す。PAH、NPAH濃度と同様に低下率を求めると、野毛、九段では2007年から2010年の夏に[1-NP]/[Pyr]値の低下傾向が確認された(野毛: 0.0892から0.0101, 88.7%低下; 九段: 0.110から0.00808, 92.7%低下)。一方、つくばでも観測期間が短いものの、夏: 0.0175から0.0133, 24.0%低下、冬: 0.0427から0.0298, 30.2%低下と低下傾向があった。[1-NP]/[Pyr]値の低下もPAH、NPAH濃度の低下と同様に、石川県金沢市で得られた結果(濱ら, 2012)と符合する。したがって、[1-NP]/[Pyr]値の低下は金沢と同じく、排出源としてのディーゼル車の寄与が減少したことによると推察される。

自動車排ガス規制では、NO<sub>x</sub>排出量の削減も求められており、上述のように、東京都、茨城県ではNO<sub>2</sub>濃度の経年的な低下が確認されている(Fig. 4)。さらに、本研究で測定対象としたPAHは自動車排ガス中では主に粉塵に結合しており、排出粉塵濃度の低下はニトロ化反応の原料であるPAHの濃度も減少することを意味している。このため、自動車からのPyr、NO<sub>x</sub>排出量の低下が相乗的に作用することで結果として1-NP濃度はPyr濃度より大きく低下し、[1-NP]/[Pyr]値の低下につながったものと考えられる。また、その他の[7-NBaA]/[BaA]および[6-NBaP]/[BaP]も[1-NP]/[Pyr]と同様、値は低下傾向を呈し、自動車排出粉塵の寄与率の低下が確認された。

#### 4. 結 論

首都圏3地点(野毛、九段およびつくば)で2006~2013年に捕集した大気粉塵を分析した結果、野毛および九段において大気中PAH、NPAH濃度のゆるやかな低下傾向が確認された。また、野毛および九段では[1-NP]/[Pyr]値の低下傾向も認められた。その要因として、自動車排ガス規制による粉塵およびNO<sub>x</sub>排出量の減少が考えられた。以上は金沢市で1997~2010年に見られた結果と一致した。

#### 謝 辞

大気粉塵試料のサンプリング、抽出処理に協力を頂いた中島 徹氏、田中恵子氏に深く感謝いたします。また、観測の実務作業に協力頂いた(株)グリーンブルーの佐々木淳一氏、樋口直己氏他の皆様に感謝します。

#### 引用文献

Ames, B. N., McCann, J., Yamasaki, E.: Method for

detecting carcinogens and mutagens with the salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test, *Mutat. Res.*, **31**, 347-364 (1975).

Atkinson, R., Arey, J.: Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: Formation of atmospheric mutagens, *Environ. Health Perspect.*, **102**, 117-126 (1994).

Epstein, S. S., Fujii, K., Asahina, S.: Carcinogenicity of a composite organic extract of urban particulate atmospheric pollutants following subcutaneous injection in infant mice, *Environ. Res.*, **19**, 163-176 (1979).

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**, 1-8 (2012).

Hayakawa, K., Kitamura, R., Butoh, M., Imaizumi, N., Miyazaki, M.: Determination of diamino- and aminopyrenes by high performance liquid chromatography with chemiluminescence detection, *Anal. Sci.*, **7**, 573-577 (1991).

Hayakawa, K., Butoh, M., Hirabayashi, Y., Miyazaki, M.: Determination of 1,3-, 1,6-, 1,8-dinitropyrenes and 1-nitropyrene in vehicle exhaust particulates, *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health.*, **40**, 20-25 (1994).

Hayakawa, K., Kawaguchi, Y., Murahashi, M., Miyazaki, M.: Distributions of nitropyrenes and mutagenicity in airborne particulates collected with an Andersen sampler, *Mutat. Res.*, **348**, 57-61 (1995).

茨城県生活環境部環境対策課: 大気環境常時監視, <http://www.pref.ibaraki.jp/bukyoku/seikan/kantai/environment/observation.html> (2014. 10. 22アクセス).

International Agency for Research on Cancer: Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1-109, <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/> (2014. 8. 28アクセス).

Kakimoto, H., Matsumoto, Y., Sakai, S., Kanoh, F., Arashidani, K., Tang, N., Akutsu, K., Nakajima, A., Awata, Y., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K.: Comparison of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in an industrialized city (Kitakyushu) and two commercial cities (Sapporo and Tokyo), *Journal of Health Science*, **48**, 370-375 (2002).

Kojima, Y., Inazu, K., Hisamatsu, Y., Okochi, H., Baba, T., Nagoya, T.: Changes in concentration levels of polycyclic aromatic compounds associated with airborne particulate matter in downtown Tokyo after

- introducing government diesel vehicle controls, *Asian J. Atmos. Environ.*, **4-1**, 1-8 (2010).
- 国土交通省: 自動車排出ガス規制の強化について, [http://www.mlit.go.jp/kisha/kisha08/09/090325\\_.html](http://www.mlit.go.jp/kisha/kisha08/09/090325_.html) (2014.08.28アクセス).
- Morikawa, T., Mizohata, A.: Source Apportionment Study of Atmospheric Particulate Matter at a Road Side and Ambient in Tokyo, from 2002 to 2012, *JARI Research Journal* (2013).
- Murahashi, T., Miyazaki, M., Kakizawa, R., Yamagishi, Y., Kitamura, M., Hayakawa, K.: 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-engine vehicles, *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health.*, **41**, 328-333 (1995).
- Rehwagen, M., Muller, A., Massolo, L., Herbarth, O., Ronco, A.: Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas, *Sci. Total Environ.*, **348**, 199-210 (2005).
- Tang, N., Tabata, M., Mishukov, V. F., Sergienko, V., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K.: Comparison of atmospheric nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Vladivostok, Kanazawa and Toyama, *Journal of Health Science*, **48**, 30-35 (2002).
- Tang, N., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K.: Improvement of an automatic HPLC system for nitropolycyclic aromatic hydrocarbons: Removal of an interfering peak and increase in the number of analytes, *Anal. Sci.*, **19**, 249-253 (2003).
- Tang, N., Hattori, T., Taga, R., Igarashi, K., Yang, X., Tamura, K., Kakimoto, H., Mishukov V. F., Toriba, A., Kizu R., Hayakawa, K.: Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries, *Atmos. Environ.*, **39**, 5817-5826 (2005).
- 東京都環境局: 平成25年度大気汚染状況の測定結果について, <http://www.metro.tokyo.jp/INET/CHOUSA/2014/08/60o8q100.htm> (2014. 10. 22アクセス).
- Toriba, A., Kuramae, Y., Chetianukornkul, T., Kizu, R., Makino, T., Nakazawa, H., Hayakawa, K.: Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in human hair by HPLC with fluorescence detection: A biological monitoring method to evaluate the exposure to PAHs, *Biomed. Chromatogr.*, **17**, 126-132 (2003).

(受稿日 2014. 9. 3) (掲載決定日 2015. 1. 20)

## 首都圏3地点における大気中PAH/NPAH濃度の長期変動

鈴木 元気<sup>1</sup>, 森川多津子<sup>2</sup>, 柏倉 桐子<sup>2</sup>, 唐 寧<sup>3</sup>, 鳥羽 陽<sup>3</sup>, 早川 和一<sup>3</sup>

1 金沢大学医薬保健学域薬学類 920-1192 石川県金沢市角間町

2 日本自動車研究所 305-0082 茨城県つくば市荻間2530

3 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

首都圏3地点(野毛、九段、つくば)において、野毛および九段では2006~2013年まで、つくばでは2010~2013年までの夏と冬の大气粉塵を捕集し、多環芳香族炭化水素 (PAH) 9種類およびニトロ多環芳香族炭化水素 (NPAH) 3種類をそれぞれHPLC-蛍光検出法、HPLC-化学発光検出法で測定し、その濃度の変遷を明らかにした。PAH濃度は野毛、九段で2006年から2008年の間の冬に低下傾向が認められた。NPAH濃度は、野毛では2006年から2011年の間の夏と冬、九段では2007年から2009年の間の夏および2006年から2011年の間の冬に低下傾向が認められた。つくばでは観測期間が2010年から2013年と短く、PAHとNPAHのいずれについても明確な変動傾向は認められなかった。また野毛および九段で [1-NP]/[Pyr] 値の低下が確認され、PAH、NPAH濃度低下の要因の一つとして自動車排ガス規制による粉塵およびNO<sub>x</sub>排出量の減少が考えられた。