

## — 原 著 —

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

濱 寛貴<sup>1\*</sup>, 徳田 貴裕<sup>2</sup>, 伊崎 陽彦<sup>2</sup>, 大野 友子<sup>1</sup>, 渡辺 有梨<sup>1</sup>,  
神田 哲雄<sup>1</sup>, 唐 寧<sup>1,3</sup>, 亀田 貴之<sup>1</sup>, 鳥羽 陽<sup>1</sup>, 早川 和一<sup>1</sup>

Variation in polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons  
in airborne particulates collected in urban Kanazawa, Japan, in last 12 years

Hiroataka Hama<sup>1\*</sup>, Takahiro Tokuda<sup>2</sup>, Akihiko Izaki<sup>2</sup>, Tomoko Ohno<sup>1</sup>, Yuri Watanabe<sup>1</sup>,  
Tetsuo Kanda<sup>1</sup>, Ning Tang<sup>1,3</sup>, Takayuki Kameda<sup>1</sup>, Akira Toriba<sup>1</sup>, Kazuichi Hayakawa<sup>1</sup>

1 Faculty of Pharmaceutical Sciences/Institute of Medical, Pharmaceutical and Health Sciences, Kanazawa University

2 Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

3 Department of Public Health, Hyogo College of Medicine

Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

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

Airborne particulates were collected at a roadside site in Kanazawa, Japan, in the summer and winter, 1999, 2004/2005, 2007/2008 and 2010. The polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) were determined by HPLC with fluorescence and chemiluminescence detections, respectively. The total concentration of six PAHs (pyrene, benz[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene and benzo[a]pyrene) decreased by the factor of 63.9% in the winter and 75.6% in the summer from 1999 to 2010. The total concentration of seven NPAHs (1,3-, 1,6-, 1,8-dinitropyrenes, 1-nitropyrene, 6-nitrochrysene, 7-nitrobenz[a]anthracene and 6-nitrobenzo[a]pyrene) significantly decreased by the factor of 88.0% in the winter and 89.2% in the summer during the same period. The concentration ratio of 1-nitropyrene to pyrene also significantly decreased in this period, suggesting a decrease in the emission amount. As the main reason for the significant decrease in the PAHs and NPAHs, the regulation of exhaust gas/particulates from automobiles was considered.

**Key words :** Polycyclic aromatic hydrocarbon, nitropolycyclic aromatic hydrocarbon, urban air, Kanazawa, automobile

## 1. はじめに

大気中に存在する様々な化学物質の中に、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) がある。これら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 (IARC), 2010)。IARC でグループ 1 に分類されている benzo[a]pyrene (BaP) に関しては、これまでその活性代謝物が DNA に結合することにより、発がん性を示すと考えられていたが、最近では、そのフリーラジカル生成能による発がん性も疑われている (Kim et al., 1997)。また、1,3-, 1,6-, 1,8-dinitropyrenes (DNPs) や 1-nitropyrene (1-NP) は強い直接変異原性をもつ (Ames et al., 1975; Epstein et al., 1979)。したがって、これら PAH、NPAH の大気中濃度を測定し、監視することは極めて重要である。

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。我が国の都市大気中 PAH、NPAH の主な発生源として自動車、工場、焼却炉、石油暖房器具などが考えられている。NPAH には一次生成するものと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-DNPs、1-NP、6-nitrochrysene (6-NC)、7-nitrobenz[a]anthracene (7-NBaA)、6-nitrobenzo[a]pyrene (6-NBaP) などがある。これらは、PAH が NO<sub>2</sub> の存在下で求電子反応を受けることで生成し (Nielson et al., 1984)、我が国の都市域における主な発生源はこれまでディーゼル車であることが明らかにされている (Hayakawa et al., 1994; Murahashi et al., 1995)。一方、二次生成する NPAH としては 2-nitropyrene (2-NP) や 2-nitrofluoranthene (2-NFR) が知られており、これらは OH ラジカルとの反応が引き金となって大気中で生成する (Pitts et al., 1985)。

大気中に存在するこれら PAH、NPAH は蒸気圧や気温によ

って、ガス相または粒子相に存在する。通常の気温であれば、2,3環のPAHはガス相、5環以上のPAHは粒子相に存在し、4環PAHは温度が下がるほど粒子相への分布割合が増す(Yamasaki et al., 1982)。一方、DNPs、1-NPは4環ではあるが、そのほとんどが粒子相に存在する(Araki et al., 1983)。

著者が所属する研究室では、金沢市の市街地幹線道路脇にある自動車排ガス測定局において大気粉塵のサンプリングを1999年、2004年度、2007年度および2010年の夏と冬に行い、PAHおよびNPAHの濃度測定を行ってきた。大都市地域では自動車NO<sub>x</sub>・PM法により窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)や粒子状物質(PM)の濃度が下がり、大気質の改善がみられるようになってきた(環境省, 2011)。また、我が国では新車に対する規制が段階的に強化されてきた(国土交通省, 2011)。しかし、こうした対策が我が国の都市沿道大気中のPAH、NPAH濃度にどのように影響を及ぼしたかは、十分な解析が行われていない。そこで、本研究では上記期間中に捕集した沿道大気粉塵中のPAH、NPAH濃度を測定し、その変遷と要因を明らかにした。

## 2. 実験

### 2.1 大気粉塵のサンプリング

大気粉塵のサンプリング地点は幹線道路(国道8号)沿いでその上を北陸自動車道が通る金沢市藤江自動車排ガス測定局で行った。捕集期間は1999年1月26日~30日、2月1日の毎日(n=6)、1999年7月26日~27日、7月29日~8月1日の毎日(n=6)、2004年8月2日~8日、8月11日~8月15日の毎日(n=12)、2005年2月7日~20日の毎日(n=14)、2007年7月24日~8月5日の隔日1日(n=7)、2008年1月21日~2月3日の隔日(n=7)、2010年2月16日~2月22日の毎日(n=7)、2010年8月2日、4~8日の毎日および8月10日(n=7)である。以下の記載では、1~2月の捕集日は冬、7~8月の捕集日は夏にグループ化した。大気粉塵はハイボリュームエアサンプラー(123VL型、紀本電子工業株式会社)を用い、1,000 L min<sup>-1</sup>の流速で石英繊維フィルター(2500QAT-UP、8×10 inch、PALLFLEX)上に24 hr捕集した。フィルターは毎日交換した。

### 2.2 試薬

米国環境保護庁610 PAH Mixおよび1,3-,1,6-DNPs、1-NP、2-fluoro-7-nitrofluorene (FNF)はシグマアルドリッチジャパン(大阪)から購入した。Pyrene (Pyr)及びBaPの重水素化体であるPyr-*d*<sub>10</sub>及びBaP-*d*<sub>12</sub>は和光純薬工業株式会社(大阪)から購入した。1,8-DNP、6-NC、7-NBaA、6-NBaPはChrion AS(トロンハイム、ノルウェー)から購入した。

### 2.3 捕集フィルターの処理

フィルターの前処理は著者らの研究グループの既報(Hayakawa et al., 2011)に従った。大気粉塵を捕集したフィルターは細切して三角フラスコにいれ、回収率補正ならびに

定量のために内標準物質としてPAH分析にはPyr-*d*<sub>10</sub>、BaP-*d*<sub>12</sub>、NPAH分析にはFNFを加えた。さらにベンゼン/エタノール(3:1、v/v)40 mLを加えて超音波処理を行い、得られた抽出液を5%水酸化ナトリウム水溶液80 mL、20%硫酸80 mLでそれぞれ1回ずつ洗浄し、最後に超純水80 mLで2回洗浄した。有機溶媒相にジメチルスルホキシドを100 μL加えて減圧し、ベンゼン層を留去した。残渣にエタノールを900 μL加え、メンブランフィルター(HLC-DISK3、直径3 mm、孔径0.45 μm、関東化学、東京)でろ過して、HPLC分析用の検液とした。

### 2.4 PAHおよびNPAHの分析

PAHはHPLC-蛍光検出法により分析を行った。分析システムは島津製作所製の2台のポンプ(LC-10AD)、オートインジェクター(SIL-10A)、デガッサー(DGU-14A)、カラムオープン(CTO-10AS VP)、蛍光検出器(RF-10A XL)、システムコントローラー(SCL-10A)およびインテグレータ(CR-7Ae plus)で構成した。これに、ガードカラム(4.0 i.d. × 10 mm、5 μm、Inertsil ODS-P、ジーエルサイエンス)および分離カラム(4.6 i.d. × 250 mm、5 μm、Inertsil ODS-P、ジーエルサイエンス)を導入した。移動相はアセトニトリルと水の混液を用い、流速1 mL min<sup>-1</sup>で、濃度グラジエント方式で流した。蛍光検出器は各PAHの最適励起波長と蛍光波長に設定し、タイムプログラムを用いてPAHを測定した。その他の条件は著者らの研究グループの既報(Toriba et al., 2003)に従った。Pyr、benz[a]anthracene (BaA)、chrysene (Chr)、benzo[b]fluoranthene (BbF)、benzo[k]fluoranthene (BkF)、BaPの回収率は91~106%、繰り返し精度(RSD、n=5)は0.31~1.9%、検出限界値(S/N=3)は7.9~43 fmol/注入であった。

NPAHは、著者らの研究グループが開発したHPLC-化学発光検出法により分析を行った(Hayakawa et al., 1991; Tang et al., 2003)。分析システムはいずれも島津製作所製の5台のポンプ(LC-20AD)、オートインジェクター(SIL-20A)、デガッサー(DGU-20A<sub>S</sub>)、2台のカラムオープン(還元カラム用; CTO-10A、分離カラム用; CTO-20AC)、化学発光検出器(CLD-10A)、システムコントローラー(CBM-20A)、インテグレータ(LCsolution)で構成した。更にガードカラム1(4.6 i.d. × 30 mm、5 μm、Spheri-5 RP-18、PerkinElmer)、ガードカラム2(6.0 i.d. × 10 mm、5 μm、ODP-50G 6A Shodex Asahipak、昭和電工)、クリーンアップカラム(4.6 i.d. × 150 mm、5 μm、Cosmosil 5C18-MS-II、ナカライテスク)、Pt/Rh還元カラム(4.0 i.d. × 10 mm、ニトロアレーン還元カラム、島津製作所)、濃縮カラム(4.6 i.d. × 30 mm、5 μm、Spheri-5 RP-18、PerkinElmer)、分離カラム(4.6 i.d. × (250+150) mm、5 μm、Cosmosil 5C18-MS-II、ナカライテスク)を用いた。クリーンアップカラムとPt/Rh還元カラム用の移動相として、75%エタノール-酢酸緩衝液(pH 5.5)を流速0.3 mL min<sup>-1</sup>で流した。濃縮カラム用移動相として、30 mMアスコルビン酸溶液を流速1.8 mL min<sup>-1</sup>で流し、クリーンアップカラム溶出

Table 1 Variation of PAH and NPAH concentrations in Kanazawa (Fujie).

Compound	1999				2004/2005			
	summer(n = 6)		winter(n = 6)		summer(n = 12)		winter(n = 14)	
	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD
TSP	33.6 ± 2.3		49.7 ± 30.6		31.4 ± 8.6		30.2 ± 13.2	
PAHs								
Pyr	1.22 ± 0.26		2.20 ± 0.74		0.804 ± 0.385		0.927 ± 0.630	
BaA	0.701 ± 0.154		1.77 ± 0.69		0.449 ± 0.218		0.753 ± 0.344	
Chr	0.957 ± 0.188		2.74 ± 0.81		0.733 ± 0.324		1.17 ± 0.47	
BbF	1.64 ± 0.28		2.72 ± 0.82		1.55 ± 0.94		1.01 ± 0.41	
BkF	0.590 ± 0.118		1.16 ± 0.36		0.833 ± 0.617		0.540 ± 0.226	
BaP	1.12 ± 0.29		1.65 ± 0.70		0.562 ± 0.143		0.974 ± 0.520	
Total	6.24 ± 0.97		12.2 ± 3.95		4.93 ± 1.60		5.37 ± 2.30	
NPAHs								
1,6-DNP	2.04 ± 1.05		3.20 ± 0.60		0.748 ± 0.559		0.669 ± 0.372	
1,8-DNP	2.41 ± 1.47		2.20 ± 0.68		3.19 ± 2.09		1.81 ± 2.37	
1,3-DNP	1.41 ± 0.57		4.53 ± 1.41		0.602 ± 0.311		0.552 ± 0.220	
1-NP	176 ± 44		424 ± 186		101 ± 52		101 ± 44	
6-NC	93.3 ± 15.4		55.3 ± 16.5		41.0 ± 20.5		29.3 ± 12.1	
7-NBaA	9.10 ± 1.89		20.2 ± 10.8		0.900 ± 0.994		6.57 ± 7.10	
6-NBaP	47.5 ± 15.5		43.7 ± 18.0		5.50 ± 2.30		12.1 ± 4.8	
Total	331 ± 61		553 ± 172		153 ± 76		152 ± 59	

Compound	2007/2008				2010			
	summer(n = 7)		winter(n = 7)		summer(n = 7)		winter(n = 7)	
	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD
TSP	39.1 ± 13.9		24.0 ± 8.20		29.5 ± 5.1		27.6 ± 6.1	
PAHs								
Pyr	0.526 ± 0.122		1.66 ± 0.53		0.395 ± 0.093		1.51 ± 0.54	
BaA	0.255 ± 0.064		0.835 ± 0.125		0.167 ± 0.049		0.431 ± 0.152	
Chr	0.400 ± 0.095		1.51 ± 0.18		0.306 ± 0.084		1.02 ± 0.19	
BbF	0.417 ± 0.108		1.33 ± 0.20		0.309 ± 0.052		0.785 ± 0.173	
BkF	0.160 ± 0.036		0.594 ± 0.089		0.126 ± 0.024		0.305 ± 0.064	
BaP	0.243 ± 0.044		0.673 ± 0.089		0.220 ± 0.054		0.363 ± 0.114	
Total	2.00 ± 0.38		6.60 ± 0.76		1.52 ± 0.32		4.41 ± 1.13	
NPAHs								
1,6-DNP	0.200 ± 0.140		0.478 ± 0.128		0.815 ± 0.918		0.234 ± 0.102	
1,8-DNP	0.248 ± 0.175		0.256 ± 0.071		0.577 ± 0.362		0.586 ± 0.209	
1,3-DNP	0.283 ± 0.168		0.253 ± 0.063		0.482 ± 0.264		0.247 ± 0.066	
1-NP	41.5 ± 14.7		51.1 ± 9.1		15.3 ± 5.2		43.3 ± 15.1	
6-NC	16.7 ± 5.7		21.0 ± 3.4		14.9 ± 4.3		15.8 ± 8.4	
7-NBaA	3.04 ± 1.97		17.3 ± 11.2		1.99 ± 4.57		3.23 ± 4.99	
6-NBaP	2.48 ± 0.51		4.29 ± 1.04		1.83 ± 1.12		2.91 ± 1.27	
Total	64.5 ± 22.2		94.7 ± 15.8		35.8 ± 10.2		66.3 ± 25.0	

Units:  $\mu\text{g m}^{-3}$  (TSP),  $\text{pmol m}^{-3}$  (PAH),  $\text{fmol m}^{-3}$  (NPAH)

PAH Total = Pyr + BaA + Chr + BbF + BkF + BaP

NPAH Total = DNPs + 1-NP + 6-NC + 7-NBaA + 6-NBaP

液と混合した。分離カラム用移動相として、アセトニトリルと 10 mM イミダゾール緩衝液 (pH 7.6) をそれぞれ流速 0.5 mL min<sup>-1</sup> で混合して流した。化学発光試薬として、アセトニトリルに別々に溶解した 0.04 mM bis(2,4,6-trichlorophenyl)oxalate と 30 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> をそれぞれ流速 0.5 mL min<sup>-1</sup> で流して混合した。1,3-, 1,6-, 1,8-DNP, 1-NP, 6-NC, 7-NBaP, 6-NBaP の回収率は 93~105%、繰り返し精度 (RSD, n = 5) は 1.3~2.7%、

検出限界値 (S/N=3) は 0.27~11 fmol/注入 であった。なお、濃度が定量限界値以下になった場合は、その 1/2 の値とした。

### 3. 結果

サンプリング地点における最近 12 年間の全浮遊粒子状物質 (total suspended particulate; TSP) 濃度の変遷を Fig. 1 に示す。夏は顕著な変化が見られなかったが、冬についてはエラーバ

一が大きい有意ではないが、平均値だけみれば 44.4% (49.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  から 27.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 減少した。

最近 12 年間の変化を追跡するために、共通の分析対象化合物として、PAH は 4 環の Pyr, BaA, Chr, 5 環の BbF, BkF および BaP, NPAH は 1,3-, 1,6-, 1,8-DNPs, 1-NP, 6-NC, 7-NBaA および 6-NBaP を選んだ。各 PAH, NPAH の種類別濃度の変遷を季節別に Table 1 に示す。PAH, NPAH 共に、概ね冬の方が夏より濃度が高かったが、この傾向はこれまでの金沢市の大気中 PAH, NPAH についてなされた報告 (Murahashi et al., 1995; Kakimoto et al., 2000; Hayakawa et al., 2002; Tang et al., 2002) と一致している。冬の方が高濃度となる要因の一つとして、地表面の大気が冬季に比較的安定しているために、拡散しにくいことが挙げられる。

PAH 濃度 (Fig. 2) は 2008 年冬に上昇がみられたが、両季節共に概ね減少傾向であった。冬はこの期間に 63.9% (12.2  $\text{pmol}/\text{m}^3$  から 4.41  $\text{pmol}/\text{m}^3$ )、夏は 75.6% (6.24  $\text{pmol}/\text{m}^3$  から 1.52  $\text{pmol}/\text{m}^3$ ) 減少した。各 PAH の種類別の割合を Fig. 3 に示したが、いずれの季節でも 4 環 PAH、特に Pyr の割合が増加し、5 環 PAH の割合は減少傾向が見られた。

NPAH 濃度 (Fig. 4) は最近 12 年間に冬 88.0% (553  $\text{fmol}/\text{m}^3$  から 66.3  $\text{fmol}/\text{m}^3$ )、夏 89.2% (331  $\text{fmol}/\text{m}^3$  から 35.8  $\text{fmol}/\text{m}^3$ ) 減少し、TSP や PAH に比較して大幅な減少が見られた。NPAH の種類別の割合を Fig. 5 に示したが、サンプリングした年と季節によらず 1-NP が大きな割合を占めた。

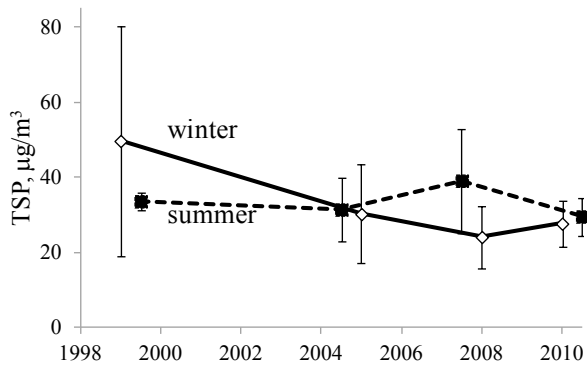


Fig. 1 Variations of TSP concentrations in Kanazawa (Fujie).

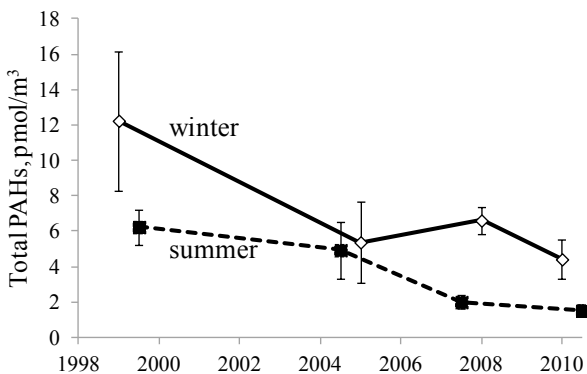


Fig. 2 Variations of Total PAH concentrations in Kanazawa (Fujie).  
Total PAHs = [Pyr] + [BaA] + [Chr] + [BbF] + [BkF] + [BaP]

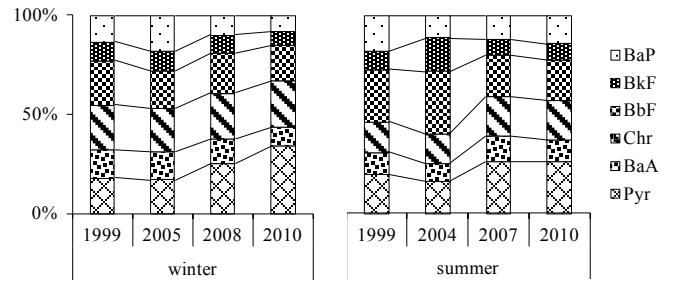


Fig. 3 The ratio of each PAH in Kanazawa (Fujie).

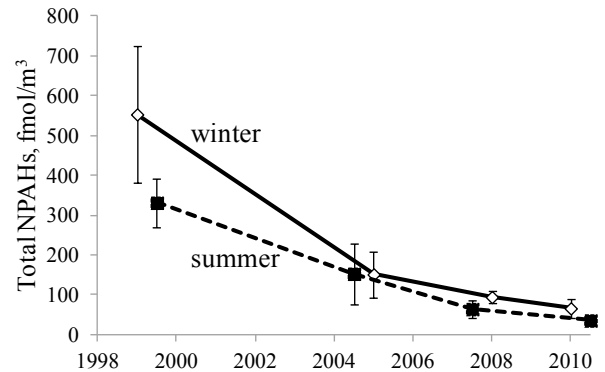


Fig. 4 Variations of Total NPAH concentrations in Kanazawa (Fujie).  
Total NPAHs = [DNPs] + [1-NP] + [6-NC] + [7-NBaA] + [6-NBaP]

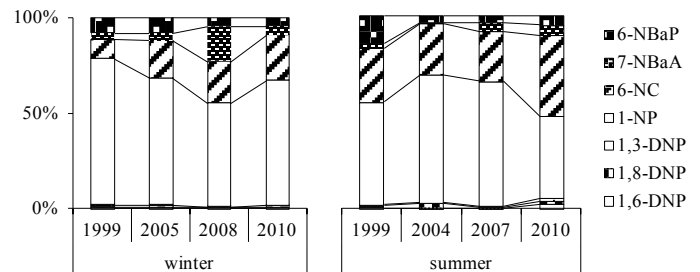


Fig. 5 The ratio of each NPAH in Kanazawa (Fujie).

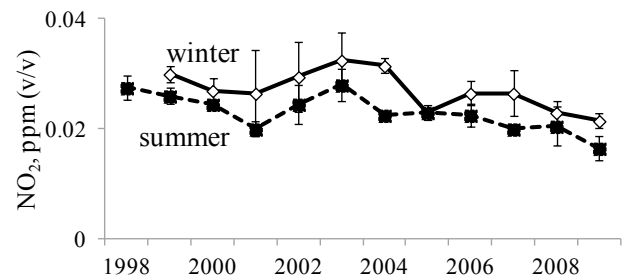


Fig. 6 Variations of NO<sub>2</sub> concentrations in Kanazawa (Fujie).

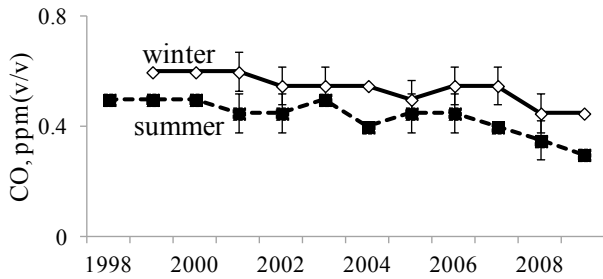


Fig. 7 Variations of CO concentrations in Kanazawa (Fujie).

藤江自動車排出ガス測定局における NO<sub>2</sub> 濃度、CO 濃度の推移をそれぞれ Fig. 6、Fig. 7 に示す。冬は 1~2 月の平均値、夏は 7~8 月の平均値を用いた。主要発生源がディーゼル車といわれる大気中 NO<sub>2</sub> は最近 11 年間の濃度推移を見ると、冬は 28.3%、夏は 36.5%減少した。また、主要排出源が自動車といわれる大気中 CO は、同じ 11 年間に冬 25%、夏 40%減少した。NO<sub>2</sub> と CO も夏より冬の濃度が高かった。以上の結果より、最近 12 年間に金沢市市街地沿道大気中の PAH、NPAH は、TSP、NO<sub>2</sub>、CO より顕著に濃度が減少したことが明らかになった。

#### 4. 考察

上述した大気中 PAH、NPAH 濃度の顕著な減少の理由を明らかにするため、気象（気温）、交通量、燃料および自動車排ガスの変化を順に考察した。

まず、PAH、NPAH のガス相と粒子相の分布比は気温の影響を受ける。しかし、サンプリングをした両季節の気温は 1999 年から 2010 年までの 12 年間にほぼ横ばいであった (Fig. 8 (気象庁 HP の公開データより作成、冬は 1~2 月の平均値、夏は 7~8 月の平均値))。したがって、気温が上昇したために PAH、NPAH の大半がガス相に移行し、粒子相中の PAH、NPAH 濃度の低下につながったとは考えられない。

かつて粉塵排出量はガソリン車よりディーゼル車の方が 30~100 倍多かったことから、1990 年代の我が国の都市大気中 1-NP の排出源は主にディーゼル車と報告されている (Murahashi et al., 1995)。また、燃焼温度に依存して PAH のニトロ化が促進するため、粉塵中の 1-NP と Pyr の濃度比 ([1-NP]/[Pyr]) は大きくなることが知られている。例えば、燃焼温度が高いディーゼル車 (2,500°C 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°C) 排出粉塵の値は 0.001 と報告されている (Tang et al., 2005)。そこで、Table 1 より算出した [1-NP]/[Pyr] 値の推移を Fig. 9 に示す。夏は 0.14 から 0.04、冬は 0.19 から 0.03 といずれの季節でも最近 12 年間に [1-NP]/[Pyr] 値が顕著に減少したことが明らかになった。夏の値が冬より概ね大きかった理由の一つとして、夏は気温が高いため比較的蒸気圧が高く、Pyr のガス相への移行が増し、粒子相中の Pyr 濃度が低下したことが考えられる。しかし、最近 12 年間の減少は、季節間差を

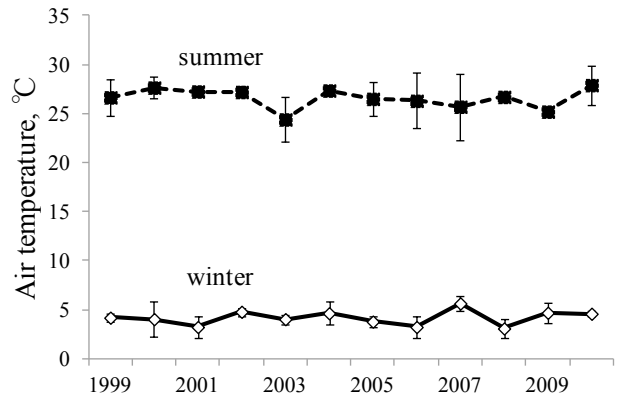


Fig. 8 Average air temperature of summer and winter in Kanazawa.

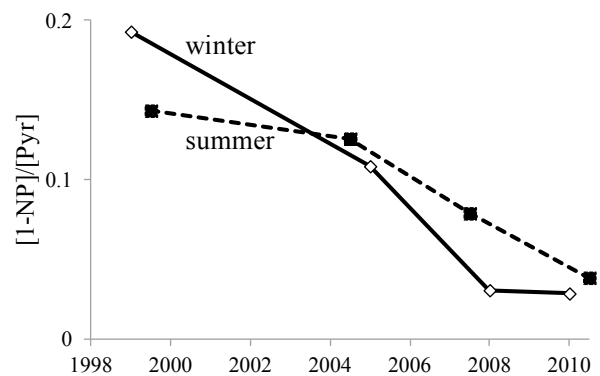


Fig. 9 Variation of [1-NP]/[Pyr] ratio in Kanazawa (Fujie).

大きく凌いでいる。サンプリング地点の金沢市藤江自排局は、近くに石炭を燃焼するような施設はない。しかも、最近 12 年間の Pyr 濃度は顕著に減少した (Fig. 2)。したがって、この期間の [1-NP]/[Pyr] 値の減少は、石炭燃焼が増加したためとは考えられない。

金沢市の自動車登録台数 (Fig. 10) (金沢市, 2011) は、データを手に入れた 2000 年から 2009 年までの 9 年間に 306,789 台から 323,296 台に 5.4%増加したが、この増加の主体は軽自動車 (Light cars) である。一方、その多くがディーゼルエンジンを搭載していると思われる貨物用自動車 (Trucks)、乗合用自動車 (Buses) は微減している。また、サンプリング地点における交通量はデータを手に入れた 2004 年と 2010 年とでほとんど変化しなかった (夏: 2004 年 8 月 2~15 日の平均値 13637 台、2010 年 8 月 2~15 日の平均値 15023 台、冬: 2005 年 2 月 7~20 日の平均値 9263 台、冬: 2010 年 2 月 10~23 日の平均値 9172 台)。よって、交通量の減少が上述の PAH、NPAH 濃度の減少の原因とは考えられない。以上のことから、上述の [1-NP]/[Pyr] 値の顕著な低下は、自動車からの 1-NP 排出量自体の減少、即ち排出源としての自動車の寄与が減少したことを示している。

大気中の PAH、NPAH 濃度が共に大幅に減少した (Fig. 2 および Fig. 4) 理由として、第一に排ガス規制の強化があげ

られる。例えば、ディーゼル重量車について、1997年の長期規制の規制値は、NO<sub>x</sub>は5.80 g/kWh、PMは0.49 g/kWhであったが、2003年の新短期規制でNO<sub>x</sub>は3.38 g/kWh、PMは0.18 g/kWhに下げられ、更に2005年の新長期規制でNO<sub>x</sub>は2.0 g/kWh、PMは0.027 g/kWhに下げられた。そして、2009年のポスト新長期規制でNO<sub>x</sub>は0.7 g/kWh、PMは0.010 g/kWhにまで下げられた (Fig. 11) (国土交通省, 2011)。しかも、規制値の推移が、PAHとNPAHの大気中濃度の推移 (Fig. 2およびFig. 4)と相関していることより、PMとNO<sub>x</sub>の規制の寄与は大きいと推察される。東京都でも自動車排ガス規制により大気中のPAHと1-NPの濃度が減少したとの報告 (Kojima et al., 2010)は、本研究結果と符合する。

その他の寄与として、エンジンの改良と燃料の質の改善も考えられる。ディーゼルエンジンには尿素SCRシステム (尿素水を噴射し、尿素水からアンモニアを生成させ、アンモニアによりNO<sub>x</sub>をN<sub>2</sub>に還元する)、ディーゼルエンジン用NO<sub>x</sub>触媒 (通常運転時はNO<sub>x</sub>を吸蔵剤に溜めこみ、リッチバーン

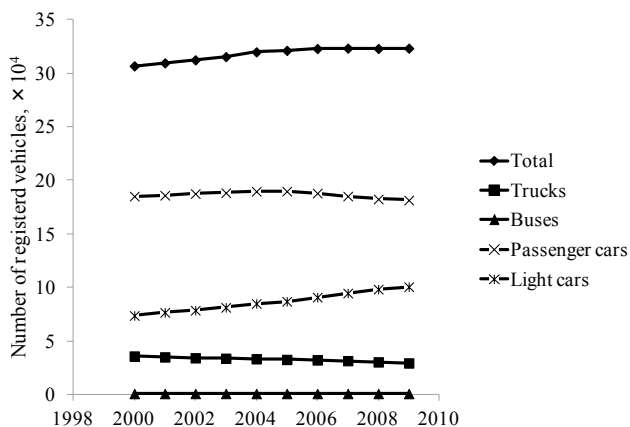


Fig. 10 Number of registered automobiles in Kanazawa.

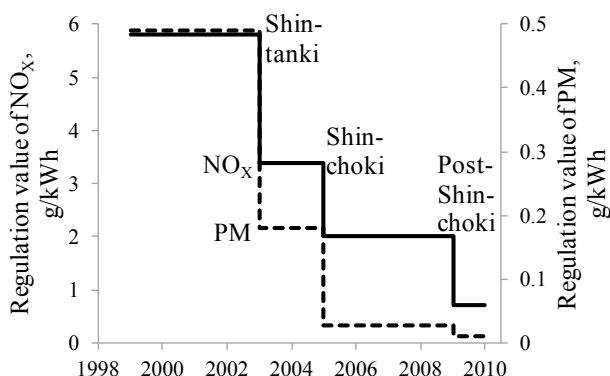


Fig. 11 Transition of Japanese regulation values of NO<sub>x</sub> and PM against new diesel-engine automobiles.

の時に排出ガス中に含まれるCO、HC、H<sub>2</sub>によりNO<sub>x</sub>をN<sub>2</sub>に還元する)、ディーゼル微粒子捕集フィルター (DPF) (ディーゼル排ガス中のPMを捕集する)が採用されてきた (日

本自動車工業会, 2011)。一方、ガソリンや軽油の品質は、「揮発油等の品質の確保等に関する法律」により規定されており、軽油中の硫黄の規制値は2005年までに50 ppm (w/w)以下に、2007年までに10 ppm (w/w)に下げられた。実際には、石油業界の自主的な取り組みにより、2005年には硫黄含有量が10 ppm (w/w)以下の軽油が供給され始めた。軽油中の硫黄成分はディーゼル車の粒子状物質 (PM)の発生に関係している。即ち、硫黄成分から酸化によって生じた硫黄酸化物 (SO<sub>x</sub>)により、DPFの酸化触媒やディーゼル用NO<sub>x</sub>触媒が覆われてしまうと触媒作用が低下する (新エネルギー・産業技術開発機構, 2011)。したがって、軽油中の硫黄成分の濃度を下げることによって、PMの発生が抑制され、その結果、大気粉塵中のPAH、NPAHも減少した可能性も併せて考慮する必要がある。

ここで、1-NP濃度 (Fig. 4)の方がPyr濃度 (Fig. 2)より大きな減少率を示した理由は、次のように考察した。エンジン内でPyrとNO<sub>x</sub>が発生しているので、1-NPの生成速度 $v$ は反応速度定数を $k$ とし、以下のように表されると考えた。

$$v = k[\text{Pyr}][\text{NO}_x] \quad (1)$$

式 (1)より、PyrとNO<sub>x</sub>両方の濃度が減少すると、相乗効果によって1-NP濃度はPyr濃度より大きく減少するものと考察した。

なお、2004年10月～2005年4月の中国の暖房期における、能登半島先端でのBaP濃度は平均0.03 ng/m<sup>3</sup> (0.01 pmol/m<sup>3</sup>)であり (Yang et al., 2007)、その北西風下に位置する金沢市 (藤江)の2005年冬のBaP濃度の約1/10である。したがって、市内発生PAHに比較して長距離輸送の影響は極めて小さい。NPAHも同様に、中国の暖房期に含まれる2007年1月の能登半島の先端での1-NP濃度は840 fg/m<sup>3</sup> (3.40 fmol/m<sup>3</sup>) (Hayakawa et al., 2011)と、金沢市 (藤江)の2008年冬の1-NP濃度の約1/15であり、長距離輸送の影響は極めて小さい。

## 5. まとめ

金沢市市街地幹線道路脇で1999年から2010年までの夏と冬大気粉塵を捕集し、PAH、NPAHを分析した結果、以下のことがわかった。

- PAH濃度は、冬63.9%、夏75.6%減少した。
- NPAH濃度は、冬88.0%、夏89.2%減少した。
- PAHとNPAHの濃度の減少率は、NO<sub>2</sub>、COよりはるかに顕著であった。
- [1-NP]/[Pyr]値は著しく減少した。その理由として排出源としての自動車の寄与が低下したことが考えられた。1-NP濃度の大幅な減少はNO<sub>x</sub>とPyrの減少の相乗効果によると推察された。
- PAHとNPAHの濃度の減少の最大要因として、排ガス規制が考えられた。さらに、エンジンの改良、燃料質の改善も推察された。

## 謝 辞

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金 (No. 21256001) および環境省環境研究総合推進費 (B-0905) により実施した。また、サンプリングの協力および大気汚染常時監視データ提供をして頂いた金沢市環境局、並びに交通量のデータ提供をして頂いた石川県警察本部に深謝する。

(受稿日 2011.8.31) (掲載決定日 2011.11.11)

## 参考文献

- 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).
- Araki, Y., Tang, N., Ohno, M., Kameda, T., Toriba, A., 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, *J. Health Sci.*, **55** (1), 77-85 (2009).
- 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).
- Hayakawa, K., Kitamura, R., Butoh, M., Imaizumi, N., Miyazaki, M.: Determination of Diamino- and Aminopyrenes by High Performance Liquid Chromatography with Chemiluminescence Detection, *Analyt. 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., Tang, N., Akutsu, K., Murahashi, T., Kakimoto, H., Kizu, R., Toriba, A.: Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected in downtown and suburban Kanazawa, Japan, *Atmos. Environ.*, **36**, 5535-5541 (2002).
- Hayakawa, K., Tang, N., Sato, K., Izaki, A., Tatematsu, M., Hama, H., Li, Y., Kameda, K., Toriba, A.: Development of HPLC detection method for trace levels of 1-, 2-nitropyrenes and 2-nitrofluoranthene in airborne particulates and its application to samples collected at Noto Peninsula, *Asian J. Atmos. Environ.*, **5-3**, 146-151 (2011).
- IARC: Agents Classified by the IARC Monograph, Volumes 1-100 (2010).
- 金沢市: いいねっと金沢, 8. 運輸・通信, <http://www4.city.kanazawa.lg.jp/11018/toukeisho/22nendo/08uny u.html/> (2011.4.26 アクセス).
- Kakimoto, H., Kitamura, M., Matsumoto, Y., Sakai, S., Kanoh, F., Murahashi, T., Akutsu, K., Kizu, R., Hayakawa, K.: Comparison of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Kanazawa, Sapporo and Tokyo, *J. Health Sci.*, **46**, 5-15 (2000).
- 環境省: 自動車 NOx・PM 法改正の背景, [http://www.env.go.jp/air/car/pamph\\_kaiseihou/02.pdf/](http://www.env.go.jp/air/car/pamph_kaiseihou/02.pdf/) (2011.8.21 アクセス).
- Kim, K.B., Lee, B.M.: Oxidative stress to DNA, protein, and antioxidant enzymes (superoxide dismutase and catalase) in rats treated with benzo[a]pyrene, *Cancer Lett.*, **113**, 205-212 (1997).
- 気象庁: 気象統計情報, 過去の気象データ検索, <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etm/index.php/> (2011.4.27 アクセス).
- 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: 新車排出ガス規制の経緯 (7), <http://www.mlit.go.jp/common/000019640.pdf/> (2011.5.9 アクセス).
- 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).
- Nielson, T.: Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 157-163 (1984).
- 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/](http://www.jama.or.jp/safe/safe_eco_digest/pdf/vehicle_technology.pdf/) (2011.5.20 アクセス).
- Pitts, J.N., Jr., Sweetman, J.A., Zielinska, B., Winer, A.M., Atkinson, R.: Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate organic matter: Evidence for atmospheric reactions, *Atmos. Environ.*, **19**, 1601-1608 (1985).
- 新エネルギー・産業技術総合開発機構: よくわかる! 技術解説, <http://app2.infoc.nedo.go.jp/kaisetsu/evm/evm06/index.html#elmtop/> (2011.4.21 アクセス).
- 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, *J. Health Sci.*, **48**, 30-36 (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, *Analyt. 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).

Toriba, A., Kuramae, Y., Chetiyankornkul, 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. Chromat.*, **17**, 126-132 (2003).

Yamasaki, H., Kuwata, K., Miyamoto, H.: Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 189-194 (1982).

Yang, X.-Y., Okada, Y., Tang, N., Matsunaga, S., Tamura, K., Lin, J.-M., Kameda, T., Toriba, A., Hayakawa, K.: Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons from China to Japan, *Atmos. Environ.*, **41**, 2710-2718 (2007).

## 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

濱 寛貴<sup>1\*</sup>, 徳田 貴裕<sup>2</sup>, 伊崎 陽彦<sup>2</sup>, 大野 友子<sup>1</sup>, 渡辺 有梨<sup>1</sup>,

神田 哲雄<sup>1</sup>, 唐 寧<sup>1,3</sup>, 亀田 貴之<sup>1</sup>, 鳥羽 陽<sup>1</sup>, 早川 和一<sup>1</sup>

1 金沢大学医薬保健研究域・薬学部 〒920-1192 石川県金沢市角間町

2 金沢大学大学院自然科学研究科 〒920-1192 石川県金沢市角間町

3 兵庫医科大学公衆衛生学 〒663-8501 兵庫県西宮市武庫川町1番1号

石川県金沢市藤江の幹線道路脇において 12 年間 (1999~2010 年) の夏と冬の大气粉塵を捕集し、多環芳香族炭化水素 (PAH) 6 種類 (pyrene, benz[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene) およびニトロ多環芳香族炭化水素 (NPAH) 7 種類 (1,3-, 1,6-, 1,8-dinitropyrenes, 1-nitropyrene, 6-nitrochrysene, 7-nitrobenz[a]anthracene, 6-nitrobenzo[a]pyrene) をそれぞれ HPLC-蛍光検出法、HPLC-化学発光検出法で測定し、その変遷を明らかにした。この間に、PAH 濃度は冬 63.9%、夏 75.6%減少、NPAH 濃度は冬 88.0%、夏 89.2%減少した。また[1-NP]/[Pyr]値は冬と夏ともに著しく減少した。自動車排ガス規制の強化によって排出源としての自動車の寄与率が低下したことが、大気中 PAH、NPAH 濃度および[1-NP]/[Pyr]値が顕著に減少した主要因と考えられた。