

大気中に存在する PCDD/Fs, PCBs, PAHs の粒径分布と影響に関する研究

Atmospheric particle size distributions of PCDD/Fs, PCBs and PAHs

環境マネジメント専攻 リスクマネジメントコース 責任指導教官：益永茂樹

白井純子 (Junko SHIRAI)

1. はじめに

現在、ダイオキシン(PCDD/Fs)については、大気環境基準が定められ、効果も出始めてきている。しかし、大気環境中に存在するダイオキシン様毒性物質は、PCDD/Fsだけではなく、多環芳香族炭化水素(PAHs)など多数存在している。BaP, BaA及びDBahAなどのPAHsは、国際癌研究機関(IARC)によって、ランク2Aに分類され、発癌性が疑われている。また、ダイオキシン様毒性物質は、大気中において粒子状物質に吸着し、浮遊して存在している。特に微小粒子としての存在割合が高く、人がこれを呼吸によって取り込むと、微小であるため、鼻腔・咽喉でトラップされずに、気管支を通過して肺胞にまで達することが知られている。このように粒子状物質は、粒径により吸着している成分が異なり、また深部への取り込み割合も異なる。よって、粒径ごとの情報は、適切な環境管理をしていく上で重要である。そこで、本研究の目的は、対象物質をPCDD/FsとPAHsとし、PAHsのTCDDに対する誘導等価係数(IEF)を求めること。また、*in vitro* バイオアッセイを用い、一般大気中に存在するダイオキシン様活性の粒径分布を明らかにし、各粒径における総活性に占める寄与をPCDD/FsとPAHsの機器分析の結果も用いて明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 対象物質

PCDD/Fsについては、WHOによってTEFが定められている17種を対象とし、PAHsについては、EPAがモニタリング対象物質に指定している16種を対象とした。

2.2 本研究の評価方法

単一のアッセイ系の評価方法として、TCDDに対する誘導等価係数 IEF とアッセイの総括的なTCDDに対する誘導等価量を表す指標として IEQ が定義されている。アッセイ試験により直接求められた IEQ は、相乗作用・拮抗作用も含めた評価結果を得ることができ、これを IEQ_{BIO} と表記する。また、相加性を仮定した評価指標を IEQ_{CALC} と表

記する。本研究においては、対象物質を PCDD/Fs と PAHs としているので、以下のような加算式により算出する。

$$IEQ_{CALC} = \sum \{PCDD \times IEF_{PCDD}\} + \sum \{PCDF \times IEF_{PCDF}\} + \sum \{PAH \times IEF_{PAH}\}$$

IEF_{PCDD} と IEF_{PCDF} については、森中[1]によりすでに算出されている。よって本研究において IEF_{PAH} を算出した。

2.3 IEF_{PAH}の算出方法

各 PAHs の標品の濃度測定範囲は、Willett(1997)[2]と Machala(2001)[3]の文献を参考にした。メタノールを用いて6段階希釈後、各濃度でラット肝癌細胞 H4IIE を用いてアッセイ試験を行った。各 PAHs の用量反応曲線から、回帰直線により、EC50 と EC20 における IEF をそれぞれ算出した。

2.4 サンプリング

横浜国立大学環境情報4号棟屋上でサンプリングを行った。6月と10月共に1ヶ月間、アンダーセンハイボリュームエアサンプラー(566L/min)を用いて粒径ごとに粒子状物質とガス状物質の捕集を行った。また、10月に1ヶ月間、ハイボリュームエアサンプラー(566L/min)を用いて粒子状物質とガス状物質の捕集を行った。なお、粒子状物質の捕集には、石英繊維濾紙を用い、ガス状物質の捕集には、ポリウレタンフォーム(PUF)を用いた。

2.5 サンプルの抽出

アンダーセンサンプラーにより捕集した濾紙、PUFについては、共にジクロロメタンを用いてソックスレー抽出を行った。抽出液は濃縮し、メタノール転溶させた後、6段階に希釈し、アッセイ試験を行った。

2.6 サンプルの分画精製

ハイボリュームサンプラーにより捕集した濾紙、PUFについては、共にジクロロメタンを用いてソックスレー抽出を行った。この粗抽出液を硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、続いて活性炭カラムクロマトグラフィーにより分画精製し、Co-PCBs 以外の PCBs の画分と PCDD/Fs+Co-PCBs の画分を得た。この各分画精製段階で分画液を分取後、2.5 と同様の手順でアッセ

イ試験を行った。

3. 結果と考察

3.1 IEF_{PAH}の算出結果

表1にIEF_{PAH}の算出結果を示した。本研究で得たIEF_{PAH}は、Machara(2001)[3]のIEF_{PAH}と同様のランキングを得ることができた。

表1 IEF_{PAH}の算出結果

英名	略語	分子式	環数	IEF(EC50)	IEF(EC20)
naphthalene	Nap	C ₁₀ H ₈	2	r<10	r<10
acenaphthylene	AcI	C ₁₂ H ₈	3	r<10	r<10
acenaphthene	Ace	C ₁₂ H ₁₀	3	r<10	r<10
fluorene	Flu	C ₁₃ H ₁₀	3	r<10	r<10
phenanthrene	Phe	C ₁₄ H ₁₀	3	r<10	r<10
anthracene	Ant	C ₁₄ H ₁₀	3	r<10	r<10
fluoranthene	Flt	C ₁₄ H ₁₀	4	nr	nr
pyrene	Pyr	C ₁₆ H ₁₀	4	nr	nr
benz[a]anthracene	BaA	C ₁₈ H ₁₂	4	20<r<50	20<r<50
chrysene	Chr	C ₁₈ H ₁₂	4	20<r<50	4.23E-06
benzo[b]fluoranthene	BbF	C ₂₀ H ₁₂	5	1.44E-05	2.46E-05
benzo[k]fluoranthene	BkF	C ₂₀ H ₁₂	5	5.32E-05	1.06E-04
dibenz[a,h]anthracene	DBahA	C ₂₂ H ₁₄	5	1.11E-04	1.37E-04
benzo[a]pyrene	BaP	C ₂₀ H ₁₂	5	20<r<50	2.37E-06
benzo[ghi,perylene]	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	6	nr	nr
indeno[1,2,3-cd]pyrene	IDP	C ₂₂ H ₁₂	6	4.82E-05	5.92E-05

nr : 応答なし, r<10 : 10%以下の応答あり, 20<r<50 : 20%以上50%以下の応答あり

3.2 粒度分布

図1に6月と10月の粒度分布の結果を示す。両サンプルともに粒径2.0-3.3μmを谷として、粒径0.43-1.1μmの粒子状物質に最も大きな分布をもち、どの粒径においても6月サンプルの濃度の方が高い結果となった。

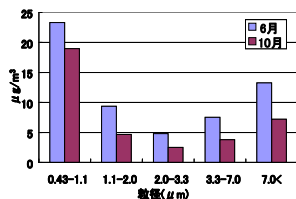


図1 粒度分布

3.3 粒径分布

図2にアッセイによるダイオキシン様活性の粒径分布の結果を示す。粒度分布と同様に6月と10月ともに粒径0.43-1.1μmの粒子状物質に最も高い分布をもった。また、粒度分布とは逆に10月の方が全体的に高い活性をもった。最も活性の高かった粒径0.43-1.1μmの粒子状物質の総活性に占めるPCDD/FsとPAHsの寄与をIEQ_{CALC}の算出値と比較することによって推定した。図3より、6月においては、PCDD/Fsの方が高く、10月においては、PAHsの方が高かった。このことから、季節によってダイオキシン様活性に占める寄与がPCDD/FsよりもPAHsの方が高くなるということが分かった。また、PAHsの寄与物質は、6月と10月共にIDPとBbFであり、これらが50%以上を占めた。

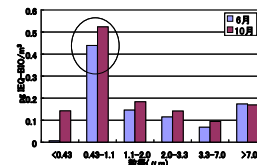


図2 アッセイによるダイオキシン様活性の粒径分布

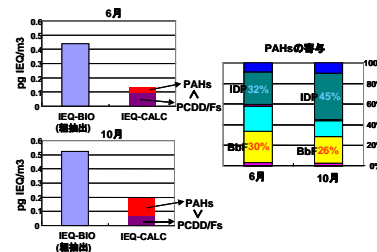


図3 粒径0.43-1.1μmにおいてPAHsの占める寄与

3.4 バイオアッセイによるPAHsの寄与推定

図4に分画によるアッセイ試験の結果を示す。硫酸シリカゲルによって95%以上のPAHsが除去されることが知られている。よって、粗抽出の活性と硫酸シリカゲル後の活性の差から、硫酸に分解されやすいPAHsなどの活性の寄与が考えられる。さらに、16PAHsのIEQ_{CALC}の値を加えることにより、本研究で対象とした16PAHs以外のPAHsなどの寄与が考えられる。IEQ_{CALC}の値は相加性が成り立つと仮定した値であり、相乗拮抗作用を加味したIEQ_{BIO}の結果と必ずしも対応するものではないが、図4の点線で囲まれた部分は、16PAHs以外のPAHsなどの寄与が大半を占めていると考えられる。この原因物質として、一般大気中に比較的高濃度で存在し、Machara(2001)[3]により高いIEFが報告されているジベンゾ系PAHsの寄与の可能性が示唆された。

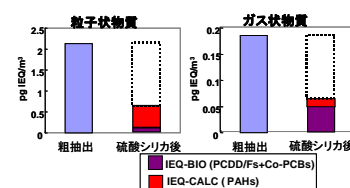


図4 分画によるアッセイ試験の結果

謝辞

本研究のPCDD/FsとPAHsの機器分析の結果は、横浜国立大学大学院の亀田豊氏によるものである。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1]森中千恵子 : 修士論文(2001)
- [2]K. L. Willett : Arch. Environ. Contam. Toxicol. 32, 443-448(1997)
- [3]M. Machala : Mutation Research 497, 49-62(2001)