

大気中のダイオキシン様毒性の粒径分布及び PAHs、ダイオキシン類の寄与特性

亀田豊¹⁾、白井純子²⁾、益永茂樹¹⁾、駒井武³⁾、中西準子³⁾

(¹⁾横浜国大環情報研、²⁾横浜国大環情報学府、³⁾産総研化学物質リスク管理研究セ)

はじめに

ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン、ポリ塩化ジベンゾフラン及びCo-PCBs (ダイオキシン類)は奇形毒性、免疫毒性、細胞分化、成長、増殖の変化、さまざまな酵素の誘導等により健康に悪影響を及ぼす。これらの毒性はダイオキシン類が細胞内へ侵入した後、AhR(Aryl hydrocarbon Receptor)と持続的に結合し、さまざまなm-RNAが誘導されることで発現すると報告されている。このダイオキシン様毒性はダイオキシン類以外の化学物質にも存在し、その一つにPAHsがある。PAHsはダイオキシン類よりも代謝されやすい物質のため、ダイオキシン類よりも高濃度で暴露された場合にのみ、その毒性が現れると考えられており、魚類を使ったin vivo試験でその毒性が報告されている¹⁾。また、AhRはアレルギー患者の体液中に多く存在するペプチド、IgE-dependent histamine releasing factor生成のmRNAを誘導するため、アレルギー患者の増加の原因の一つである可能性があるとして報告されている。したがって、これらダイオキシン類以外のダイオキシン様毒性物質にも注目していく必要があり、事実、大気中の粒子状物質には環境基準によって規制されているダイオキシン類の他に、AhRのligandとなりうる多種多様な未規制の化学物質の存在が報告されている。本研究では大気中のダイオキシン様毒性及びPAHs及びダイオキシン類の寄与を評価するとともに、毒性の粒径分布を明らかにした。

サンプリング及び分析方法

サンプリング:本大学屋上(地上 10.8m)にて、アンダーセンサンプラー(粒径分布解析用;2002年6、10月に採取)とハイボリュームエアサンプラー(寄与成分解析用;10月のみ採取)を用いて大気中粒子状物質を粒径別に採取した。粒径分布解析の分級サイズは6段階とし(>7.0 µm, 7.0~3.3 µm, 3.3~2.0 µm, 2.0~1.1 µm, 1.1~0.43 µm, <0.43 µm)、<0.43 µmをPUF、その他を石英フィルターで566l/minにて捕集した。一方、寄与成分解析の分級サイズは、<0.43 µm及び>0.43 µmの2段階である。捕集は1週間ごとにフィルター、PUFを交換して1ヶ月間継続して行った。

分析方法

PAHs、ダイオキシン類:前報参照。

ダイオキシン様毒性:毒性の測定方法の詳細は前報を参照。

粒径分布解析では、粒子状物質を捕集したフィルター及び PUF をジクロロメタンで16hrソックスレー抽出したものを粗抽出として毒性を測定した。寄与成分解析では、粗抽出に加え、ダイオキシン類分析の前処理方法を利用し、粗抽出に44%硫酸シリカゲルカラム処理をした抽出液(sulfuric acid extract)、続けて活性炭分散シリカゲルカラムにより分画したフラクション(AC pre fraction, AC post fraction)の毒性も測定した。(Fig. 1)

さらに、EPAが指定しているPAHs16物質、及びダイオキシン類のダイオキシン様毒性の寄与を推定するために、PAHsについては各標準物質のダイオキシン様毒性を測定した。一方、ダイオキシン類については、個々のコンジェナーの毒性値としてMorinaka²⁾の値を利用した。

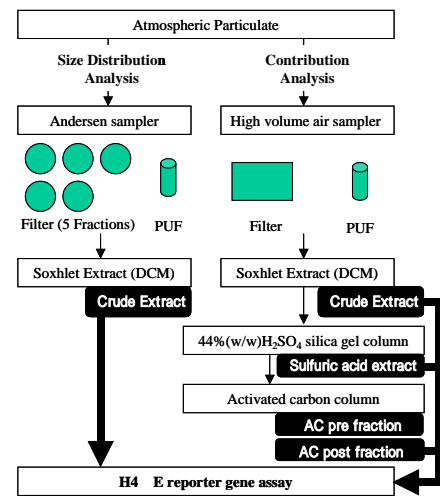


Fig. 1 Analysis Procedure

Size Distributions of Dioxin-like Toxicity and the Contributions of PAHs and Dioxins

Yutaka Kameda¹⁾, Junko Shirai¹⁾, Shigeki Masunaga¹⁾, Takeshi Komai²⁾, Junko Nakanishi²⁾

¹⁾ Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, 79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, 240-8501, Tel 045-339-4352, Fax 045-339-4373,

²⁾ Research Center for Chemical Risk Management, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569

結果及び考察

粒子状物質のダイオキシン様毒性とその寄与成分 (Fig. 2)

寄与成分解析での分画方法はダイオキシン類測定の方法と同一であるため、sulfuric acid extract は粗抽出から PAHs や極性物質などの有機物が除去された fraction、AC pre fraction は Co-PCBs 以外の PCBs を多く含む fraction、AC post fraction は PCDD/Fs や Co-PCBs を多く含む fraction と考えられる。Fig. 2 にこれら各 fraction のアッセイ結果と、PAHs16 物質及びダイオキシン類のみの毒性値(個々の濃度と毒性等価係数の積の総和から推定した)を示す。大気中の全ダイオキシン様毒性に対するダイオキシン類由来の毒性の寄与は非常に小さく、 $>0.43 \mu\text{m}$ の粒子状物質では約 3.5%であった。つまり、ダイオキシン様毒性の大部分はダイオキシン類以外の物質由来であると考えられた。これらの物質として PAHs が考えられるが、この部分の毒性値は PAHs の 16 物質の毒性値よりもはるかに大きかったことから、nitro-PAHs あるいは dibenzopyrene などの分子量の大きい PAHs 由来の毒性も示唆された。

ダイオキシン様毒性の粒径分布 (Fig. 3)

Fig. 3 にダイオキシン様毒性の粒径分布を、Fig. 4 に粒子状物質単位重量当たりのダイオキシン様毒性の粒径分布を示す。毒性の粒径分布では 6 月、10 月ともに $1.1 \sim 0.43 \mu\text{m}$ の分級範囲で毒性が最も大きかった。一方、粒子状物質単位重量当たりのダイオキシン様毒性でも、 $1.1 \sim 0.43 \mu\text{m}$ に極大を示した。さらに粒子状物質単位重量当たりのダイオキシン様毒性において、10 月サンプルは 6 月に比べ $2.0 \mu\text{m}$ 以下の分級範囲においてのみ大きく増加した。既往の研究から、PAHs や nitro-PAHs が $1.1 \mu\text{m}$ 以下に多く存在し、冬季ではこれらの排出量が多いことが報告されている。また、ダイオキシン類の粒径分布も同様な粒径に極大を示すことが報告されている。したがって、ダイオキシン様毒性物質もダイオキシン類や PAHs と同様に微小粒子として多く存在することが明らかとなった。

一方、 $2.0 \mu\text{m}$ 以上の粒径においては、粒子状物質単位重量当たりの毒性が小さく、粗大粒子の表面に吸着していることが考えられた。

まとめ

本研究により、大気中のダイオキシン様毒性はダイオキシン類そのものよりもそれ以外の物質による寄与が非常に大きいことが明らかとなった。また、ダイオキシン様毒性の粒径分布は $1.1 \mu\text{m} \sim 0.43 \mu\text{m}$ に極大を示し、PAHs やダイオキシン類と類似していた。今後はダイオキシン類以外のダイオキシン様毒性物質の同定とともにこれらの毒性による健康影響を明らかにしていく必要がある。

謝辞

本研究は文部科学省産官学連携イノベーション創出事業費補助金及び文部科学省 21 世紀 COE プログラムの支援を受けて行われました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) Grady AW et al: *Journal of Aquatic Animal Health*, **24**, 7-16 (1992)
- 2) Morinaka et al: *Environmental Science*, **9**[2&3] 144 (2002)

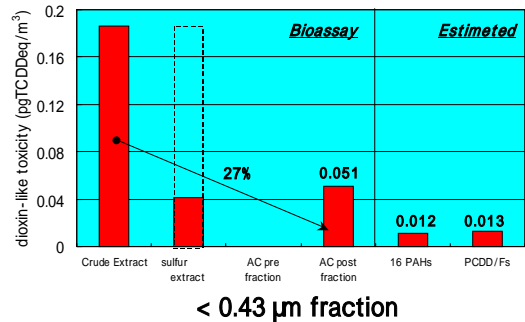
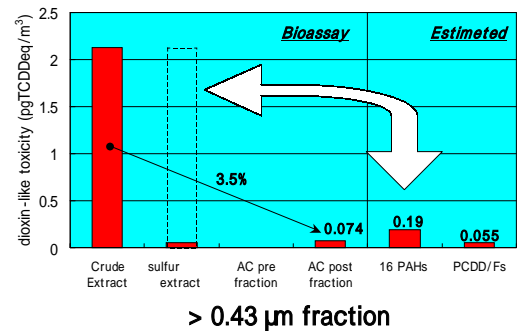


Fig.2 Dioxin-like toxicity in atmosphere and estimated toxicity

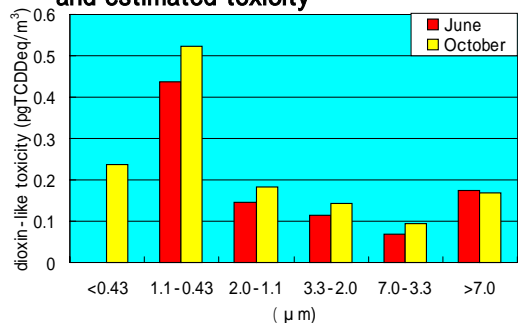


Fig. 3 Dioxin-like toxicity size distribution

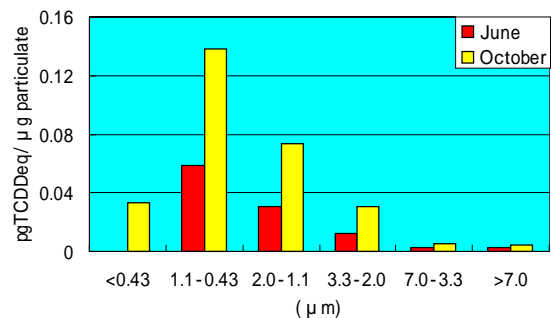


Fig. 4 Size distribution of dioxin-like toxicity concentration in particulates