

大気中の多環芳香族炭化水素の挙動

—ベンゾ(a)ピレンの経年変化—

分析研究部 吉岡秀俊

1 はじめに

ベンゾ(a)ピレン (以下BaP) は、人類がはじめて大気中から発見した発がん物質である。近年、有害化学物質に対する取り組みが強化されている。BaPは1996年に環境庁により優先取組物質に指定され、次いで1998年にはいわゆる環境ホルモンの疑いのある物質としてリストアップされ、ディーゼル排気粒子中にも含まれていることから一層の注目を集めている。BaPに代表される多環芳香族炭化水素 (PAHs) には発がん物質や突然変異を誘発するような有害物質が多い。大気中の多くのPAHsは、有機物が不完全燃焼したときに生成され、原料でも製品でもない非意図的物質であるため、排出実態を把握することは容易ではなく、その挙動や経年的な傾向を把握することは重要である。当研究所では、大気中の発がん物質による汚染状況を把握する目的で、1973年度からBaPの環境濃度を調査してきた。ここではPAHsの大気中での挙動に関する知見を紹介すると共に、BaPの25年間の経年変化について報告する。

2 多環芳香族炭化水素の挙動

(1)発生源での状態

高温である発生源では多環芳香族炭化水素 (PAHs) は粒子状物質と共存していても、それに吸着せず、ガス状で存在していた。

(2)環境大気中での状態

環境大気中のPAHsのうち、3環構造のものはほとんどがガス状で存在し、5環以上の構造を持つものは、ほぼ100%粒子状で存在していた。4環構造のPAHsについては分子量が大きくなり、気温が低くなると粒子状の割合が大きくなる結果となった (図1)。

(3)粒子状物質中での状態

粒子状物質中のPAHsは化学反応によって生成し、肺の奥深くまで侵入する粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の微小粒子中に多く含まれる (図2)。全粒径に対する微小粒子中のPAHsの存在割合は夏季には70%以上であり、秋冬季には90%以上になった。

(4)PAHs間の相関

各PAHs間の濃度を比較した場合、ガス状と粒子状のPAHsの合計濃度で見ると、粒子状PAHs

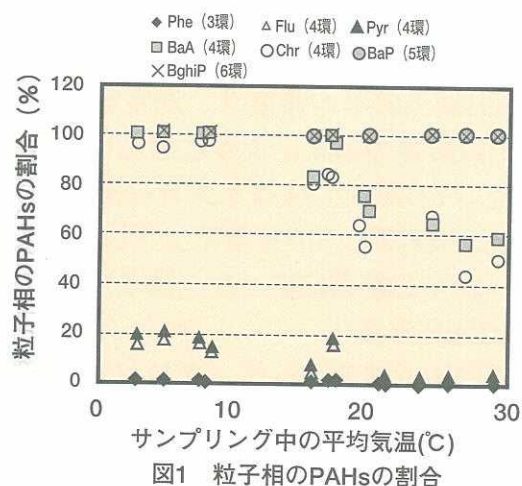


図1 粒子相のPAHsの割合

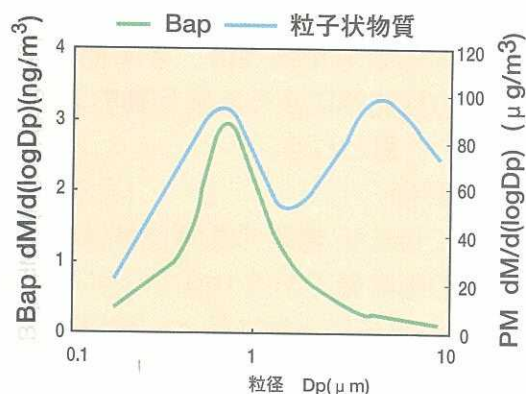


図2 粒径分布の例 (当研究所91年11月)

の比較では明らかでなかった高い相関が認められた。そして、BaPはPAHsを概ね代表していることが分かった。

(5)環境データから見た発生源の推定

当研究所は、自動車排出ガスからのPAHs等排出実態調査を行っているが、環境データからもPAHs発生源を次のように推定することができる。①PAHs合計濃度と粒子状物質中の元素状炭素（ディーゼル排気粒子の指標）間には高い相関が認められ、②都内の粒子状物質の主要発生源が自動車である、こと等を考え合わせると、都市域におけるPAHsの発生源として第一に考えられるのはディーゼル自動車である。

3 BaPの経年変化(1973～1997年度)

(1)サフリング

江戸川、江東、板橋、荒川、大田、千代田、新宿、世田谷（区部）、立川、小河内(多摩部)、小笠原（島嶼部）および東京郊外の12地点で、5月～翌年3月を1年度として月1～2回（24時間/回）サフリングした。

(2)区部8地点平均濃度

区部8地点の平均濃度は、測定開始当初に固定発生源対策等の効果によると考えらる濃度低下があった。'80年代になると大きな減少が見られなくなり、概ね2ng/m³前後で上下し、'90年代には1～2ng/m³の範囲にあった（図3）。

(3)地点別経年変化

区部のBaP濃度は近年、緩やかではあるが、概ね減少傾向にある。しかし、世田谷から立川、さらに小河内と西に向かうに従って、横ばいから増加傾向を示した（図4）。東京東部に対する西部のこの相対的な増加傾向は、多摩部での宅地化、道路整備の拡充等による人間活動の活発化を示しているものと思われる。

(4)濃度の評価

わが国にはBaP濃度の基準値等はまだないが、オランダの指針値である1ng/m³(年平均値、最低限の目標)と単純に比較すると、東京郊外、小河内および小笠原の3地点以外は、これを上回っている現状にあった。

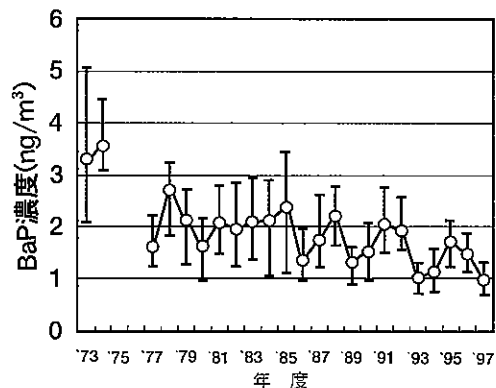


図3 BaP濃度の経年変化と最大最小（区部8地点算術平均濃度）

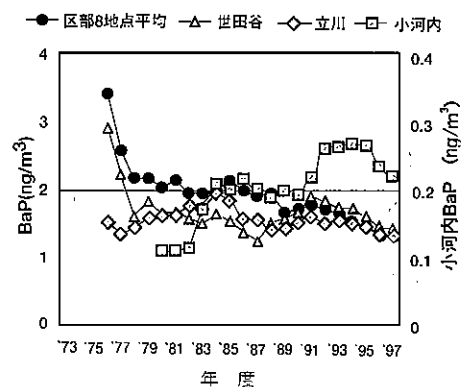


図4 BaP濃度の経年変化（4年ごとの移動平均）

用語説明

優先取組物質

環境庁は、大気汚染防止法でいう有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質として現在234物質をリストアップしている。このうちの22物質を優先的な排出抑制の取組みが必要な優先取組物質としている。ベンゾ(a)ピレンはそのひとつである。

非意図的有害化学物質

使用を目的として生産された化学物質でなく、製品の製造等の過程で意図しない副産物として生成されたもののうち、環境汚染を引き起こしている有害化学物質。代表的なものにダイオキシン類、ベンゾ(a)ピレンがある。

多環芳香族炭化水素（PAHs： Polynuclear Aromatic Hydrocarbons）

ベンゼン環等を複数持つ芳香族炭化水素の総称。

4 おわりに

BaPが優先取組物質に指定されたことを受け、環境保全局では平成10年度から大気保全部がBaPの環境モニタリングを開始し、研究所の調査が引き継がれた。

生産中止後の都内フロン濃度の動向と有害紫外線

応用研究部 早福 正孝

1 はじめに

1928年にアメリカで初めて生産されたフロン（英名フレオン）は、その優れた化学的特性から発泡剤、冷媒、洗浄剤といった幅広い用途に使用されてきたが、大気中に排出されたフロンによって、成層圏のオゾン層が破壊される現象が明らかにされた。そのため、フロンに対して厳しい国際的世論の目が向けられるようになり、モントリオール議定書によって、特定フロンの生産中止が決定された。しかし、生産規制後も、オゾン層の破壊結果である、いわゆるオゾンホールは拡大し続けており、有害紫外線（UV-B）の増加による皮膚ガン等の増加が危惧されている。また、特定フロンの生産は中止されたが、現在製品として使用されているフロンについての規制はなされておらず、これらが環境へ放出される問題は継続している。本報告では、フロンの生産中止前後の都内の大気中のフロン濃度の変化の測定結果と、UV-Bの最近の観測結果について紹介する。

2 調査方法

(1) 観測場所：フロン…町田（能ヶ谷、郊外住宅地域）、環研（江東区、準工業地域）、都庁（新宿、商業地域）、（新宿と町田は97年度末で観測終了）、UV-B…環研のみ

(2) 観測機器：フロン…間欠連続自動測定式ガスクロマトグラフ

用語説明

フロン

フロンは和名で、国際的にはフレオン（freon）という。化学名はクロロフルオロカーボン（ふっ素、塩素が結合した炭化水素類）である。化学的に非常に安定で人体に無害なため、洗浄剤、冷媒、発泡剤、スプレー噴射剤等に広く使われてきた。フロン11、12、113、114、115はオゾン層の破壊効果が大きく、国際的に最初に規制された（特定フロン）。また、フロンは温室効果ガスでもあり、代替フロンを含め、地球温暖化物質としても国際的な削減対象となった。

フロンの生産規制

1974年にローランド（米国）らがフロンによるオゾン層破壊を指摘した後、1985年に「オゾン層保護に関するウィーン条約」が、1987年に「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」が採択された。これにより、特定フロンは1995年に生産中止になり、代替フロンも2020年に全廃されることになった。東京都は、「東京都フロン等回収・処理推進協議会」を1997年に設置し、都民・事業者と協力して回収の促進を図っている。

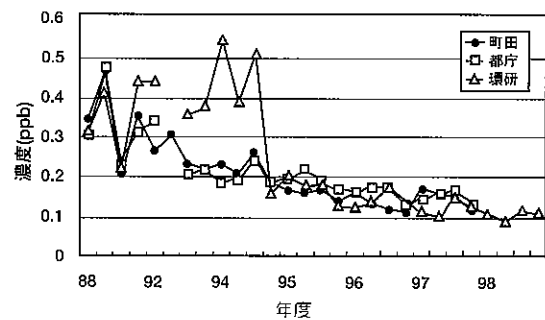


図1 フロン113の経年変化（88～98年度）

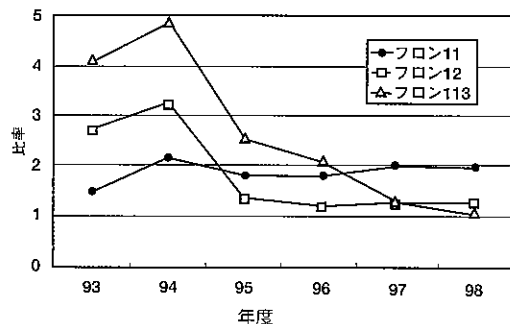


図2 岩手県綾里と環研（江東区）との比率

3 観測結果

(1) フロン

江東における98年度のフロン濃度は、フロン11:0.54ppb、フロン12:0.70ppb、フロン113:0.11ppbであった。特定フロンは1995年12月に国際的に生産中止となったが、生産量は生産規制実施以前から減少傾向を示していた。洗浄剤用途のフロン113は、水洗浄への転換により大気濃度は急激に低下し(図1)、フロン12も減少傾向を示した。しかし、断熱材の発泡剤に多く使用されたフロン11の減少は緩慢であった。

気象庁の岩手県綾里におけるフロンの観測結果と環研の観測結果との比率を図2に示す。94年度を境に変化はあるが、フロン11だけは横ばい状態が続いている。この観測結果は、フロン12及び113は生産規制や回収・破壊処理といった対策効果の結果が現れ減少しているが、回収処理が遅れているフロン11は環境濃度が減少してい

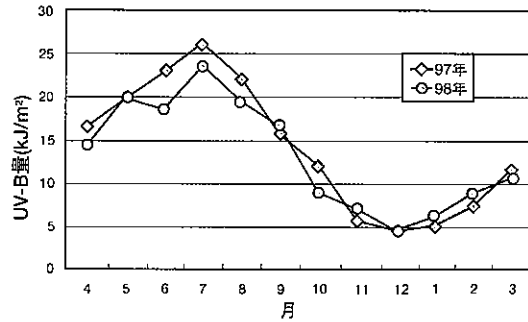


図5 UV-B日積算量の月平均値の経月変化

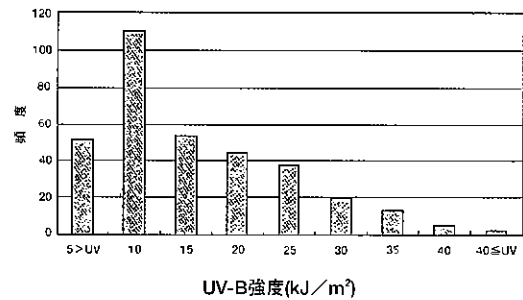


図6 UV-B日積算量のヒストグラム (98年度)

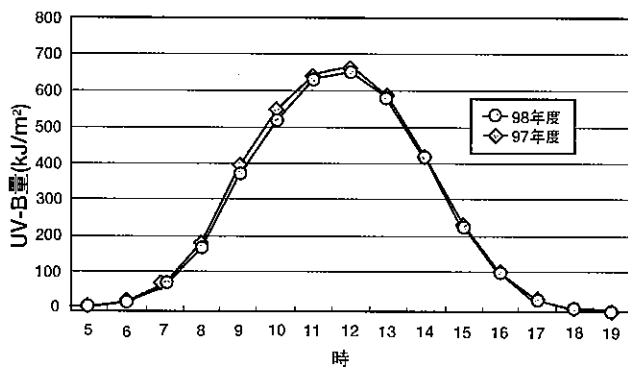


図3 時間別紫外線量

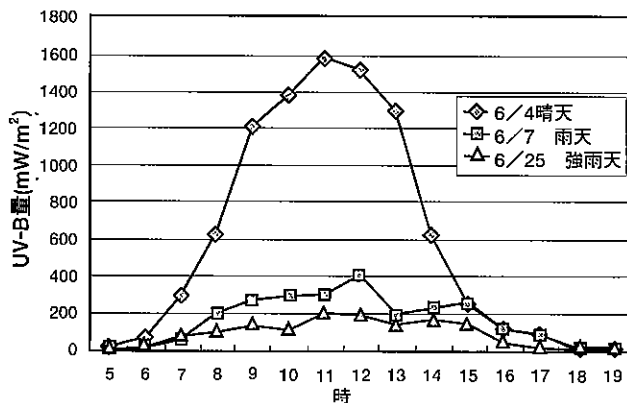


図4 晴天時と雨天時のUV-Bの経時変化(1999年)

用語説明

オゾン層の破壊

オゾン(O₃)は酸素原子3個からなる、独特な臭いのする酸化性物質である。地上から約10~50kmの成層圏中にはオゾン層があり、地上の生命体に有害な紫外線を防いでいる。オゾン層は極めて希薄で、1気圧に戻せばわずか3mmの厚さにしかならない。地表で排出されたフロンは徐々に上空に拡散し、成層圏に達すると紫外線によって分解され塩素原子を放出し、オゾン分子を破壊する。オゾンホールはオゾン層に穴が開いた現象である。

紫外線

太陽から放射されてくる紫外線は、波長別にUV-A(400~315nm)、UV-B(315~280nm)、UV-C(280~100nm)に分類される(nm:ナノメートル、10億分の1メートル)。波長が短いほどエネルギーが強いが、UV-Cは成層圏より上空の酸素分子に吸収されて地上に達することはない。地上に達する紫外線の内、エネルギーの強いUV-Bが有害で、皮膚ガン、白内障や免疫不全等に大きな影響を与えられている。

ないことを示していると考えられる。

(2) 紫外線 (UV-B)

地表の紫外線量は太陽の角度の影響を受け、図3のように正午前後が最も大きい。97年度と98年度の紫外線量に大きな差はみられない。紫外線は季節や天候に大きく左右されるが、雨天時であっても晴天時の1/4から1/8程度の紫外線量がある(図4)。1日の紫外線暴露の合計量を日積算量といい、[kJ/m²]という単位で表す。この日積算量の月平均値の月別変化は、両年共に7月が最高で12月が最低であった(図5)。7月の月平均値は12月のそれに比べて約5倍であった。言い換えれば、12月の5時間の日光浴は、7月の1時間に相当する。日積算量の大きさの98年度の頻度分布を図6に示す。40kJ/m²以上の紫外線量は、97年度で1.7%、98年度で0.6%であった。このことから、東京では40kJ/m²以上の紫外線量は年に3~6日程度出現する可能性がある。

4 おわりに

特定フロン生産中止後、フロン12、113の大気環境濃度は減少しているが、処理対策の遅れているフロン11は減少していないことが大気環境測定結果から明らかになった。有害紫外線量については、経年的変化を論ずるに至っておらず、今後も継続的な観測が必要である。

水環境における化学物質の影響評価

—魚類由来細胞を用いた毒性試験—

基盤研究部 森 貞朗

1 はじめに

化学物質による環境の汚染の未然防止に人々の関心が高まってきている。化学物質は現在、商業目的で生産されているものだけでも世界で約10万種類に上り、我が国で流通しているものも4万8千種類以上あるといわれている。しかも、我が国だけでも毎年数百種類の化学物質が新たに製造・使用されている。これら莫大な数の化学物質の一部は、水環境中にも入り込み、我々「ヒト」のみでなく、種々の水生生物にいろいろな影響を及ぼしている。我々の生活には化学物質は不可欠のものとなっているが、その使用には我々「ヒト」のみならず水生生物に対しても何らかのリスクが伴うということを認識し、叡智を集めて使用方法の検討を行う必要がある。

2 生物を用いた手法による化学物質の毒性評価

近年、水環境中の化学物質のリスク管理は、物理化学的手法とともに、生物を用いた手法(バイオアッセイ)の導入が重要視されてきている。物理化学的分析が個々の化学物質の水環境中における濃度の把握等に用いられるのに対し、バイオアッセイは化学物質の影響を「生物材料」を用いて、「生物応答」により評価しようというものである。したがって、パイ

表1 バイオアッセイに用いる
生物材料及び毒性指標

生物材料	毒性指標
生物個体	
げっ歯動物（ラット、マウスなど）	生存率、臓器障害、奇形 発ガン、遺伝子障害
水生生物 魚類、甲殻類、藻類など	生存率、成長、増殖、奇形
単一細胞	
バクテリア（大腸菌、サルモネラ菌など）	突然変異
酵母	遺伝子障害、染色体異常
培養細胞	生存率、細胞機能障害 染色体障害、小核試験など

表2 生態影響評価に関する
テストガイドライン（OECD）

No.	試験項目
201	藻類生長阻害試験
202	ミジンコ類急性遊泳阻害試験
203	魚類急性毒性試験
204	魚類延長毒性試験
205	鳥類摂餌毒性試験
206	鳥類繁殖毒性試験
207	ミリス急性毒性試験
208	陸生植物生長試験
209	活性汚泥呼吸阻害試験
210	魚類初期生活段階毒性試験
211	ミジンコ類繁殖毒性試験

バイオアッセイの場合、物差になるのは物質ではなく、「生物作用量」ということになる。「生物作用量」を物差にすれば、様々な化学物質が種々の割合で混ざり合った複雑な汚濁物質の影響も評価することができる。これは物理化学的手法にはないバイオアッセイの特徴である。化学物質による水環境汚染の未然防止には、物理化学的分析とバイオアッセイを上手に組み合わせる必要がある。

バイオアッセイに用いられる生物材料及びそれらに対する毒性指標は表1に示すとおりである。

化学物質の生態系（水環境の場合は水生生態系）に対するリスクを調べるには、生態影響評価を行わなくてはならない。生態影響評価には、生態系に対して影響を及ぼさないと予想される「予想無影響濃度」の算出が不可欠である。そのためには生態系を構成する各種生物種に対して毒性試験を実施する必要がある。OECD（経済協力開発機構）では、毒性試験結果を国際的に共通のものとするために、テストガイドラインを公表している（表2）。これは、水生生態系において、生産者である藻類、一次消費者としての甲殻類、二次消費者としての魚類を試験生物として選び、定められた方法で試験を行うというものである。

3 代替法としての魚類由来培養細胞を用いた毒性試験

表1に示したように、バイオアッセイにはラット、マウス、魚類などといった生物個体から細菌、酵母などの単一細胞まで、様々なレベルの生物材料が用いられる。培養細胞もそうした生物材料の一種である。生物個体を用いて毒性試験を行うには、通常、多額の費用と多大な労力がかかり、動物保護の観点からの問題提起も行われている。さらに、生態系に対する影響を評価しなければなら

用語解説

P R T R法（特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律）
化学物質による環境汚染の未然防止のため、有害性が判明している化学物質について、人体等への悪影響の判明の程度に係わらず、事業者による化学物質管理を強化するための枠組み（P R T R制度）の整備を図るための法律。「第一種指定化学物質」の定義として、「人の健康を損なうおそれ又は動植物の生息若しくは生育に支障を及ぼすおそれがあるもの」と記述されている。

P R T R： Pollutant release transfer register（環境汚染物質排出・移動登録制度）
生態系（エコシステム）
生物群集と環境が総合された系（システム）を指す。森林や湖沼をとらえ、森林生態系、湖沼生態系などという。生態系の構成要素には、生産者（植物）、消費者（動物）、分解者（微生物）、大気、水、土壌、光がある。これらの多様な要素が複雑につながり全体として一つの系が保たれる。
近年の公害や自然破壊の中で、生態系や閉鎖系の考え方が重要視されるようになっている。

ない莫大な化学物質の数を考えると、簡便、迅速、安価な代替試験法の開発は必須である。そこで、我々は魚類を用いた毒性試験が必要か否かをスクリーニングする手法として、魚類由来培養細胞を用いた試験方法を開発中である。

まず、いくつかの代表的な魚類由来細胞について、ニュートラルレッド法という手法を用いて、化学物質に対する感受性を比較した。その結果、化学物質の魚類由来細胞に対する毒性順は細胞が異なっても変わらないことが明らかになった。さらに、構造のなるべく異なる11種類の化学物質について試験を行った。結果は表3に示すとおりで、11種類の化学物質のうち、キングサーモン由来のCHSE-214細胞に対して最も毒性の強かったのは塩化ベンゼトニウムであり、最も弱かったのはエタノールであった。11種類の化学物質のうち9種類について、細胞を用いた毒性試験と魚体を用いた毒性試験との相関を調べた。結果は図1に示すとおりで、両者の間には高い相関関係が認められた。

今後は、さらに簡便・迅速に多くの化学物質の細胞毒性を評価するため、新しいタイプの魚類由来細胞の利用に取り組んでいく予定である。

表3 化学物質のCHSE-細胞に対する毒性 (mM)

化学物質	分子量	NR ₅₀
エタノール	46.07	738
アニリン	93.13	33.7
フェノール	94.11	11.8
直鎖ドデシルベンゼン		
スルホン酸ナトリウム	348.48	0.084
塩化ベンゼトニウム	448.09	0.013
トデシル硫酸ナトリウム	288.38	0.064
フェニトロチオン	277.24	0.572
ダイアジノン	304.35	1.12
チオベンカルブ	257.78	0.174
キャプタン	300.59	0.026
酢酸	60.05	7.4

用語解説

環境リスク

人の活動による環境への負荷が、大気、水質などの環境中の経路を通じて、環境保全上の支障を生じさせる可能性（おそれ）をいう。環境リスクの要因としては、化学物質、自然環境の改変行為、温室効果ガスの排出等、環境保全上の支障の原因となるおそれのあるすべてが対象となり得る。

バイオアッセイ

生物検定ともいう。生物の生死や発育・成長に対する化学物質の作用量を測定するため、生物の反応を標識として利用する試験方法。環境中の様々な物質による毒性を総合化して評価できること、急性及び慢性毒性影響のスクリーニングに利用できる特徴がある。

魚毒性

水中の化学物質が魚介類に障害を与える程度を知る指標。新規化学物質については化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）により、農薬については農薬取締法により魚毒性試験法が定められている。

半数致死濃度 (LC₅₀)

水生生物に対する急性毒性の程度を示す指標。水生生物を有害物質又は排水の希釈溶液中で一定時間飼育し、その間に供試水生生物の50%がへい死する濃度を言う。一般に24、48あるいは96時間LC₅₀が求められる。従来日本では、一般的に48時間LC₅₀×0.1によって、その有害物質の許容濃度を推定することが便宜的に行われている。

NR₅₀

ニュートラルレッド試験において、化学物質処理しない細胞群のニュートラルレッド色素の取り込み量に対する、化学物質処理した細胞群の色素取り込み量の比が50%になる化学物質の濃度。この値が小さいほど化学物質の細胞に対する毒性は強い。

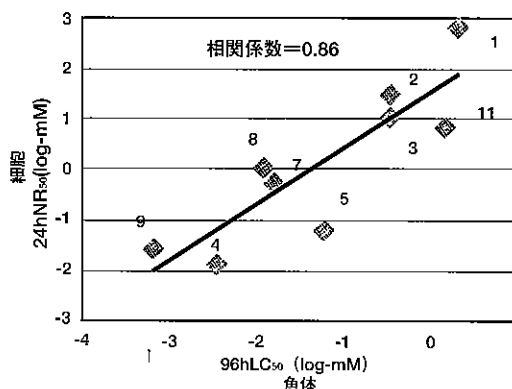


図1 魚体と細胞を用いた毒性試験の相関関係

アンケートの集計結果について

会場にお配りしたアンケートについては、ご来場者の206名中、114名の方からご回答をいただきました。その集計結果は、次のとおりです。

1 参加者のプロフィール

(1) 性別



(2) 年代

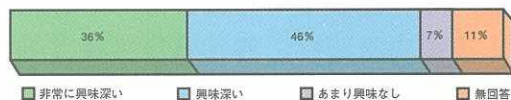


(3) 職業等

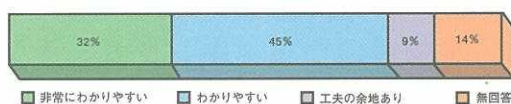


2 発表内要。方法についての意見、感想

(1) 発表内容



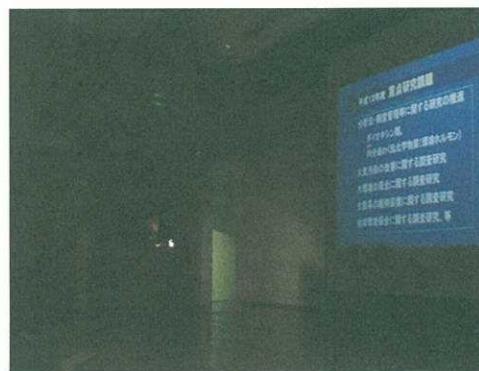
(2) 発表方法



集計結果から今回は、やや女性の方の来場者が少なく、50代60代の方の来場者が増えています。

発表内容については、回答者の1/3の方から「非常に興味深い」と回答をいただき、「興味深い」を合わせると8割を超えました。また、内容に関する意見は、多岐にわたり、「勉強になった」あるいは、「もうちょっと掘り下げて」といった評価や「優先課題を適正に判断して、取り組んでほしい」といった要望、「研究成果を多くの人々に広めてほしい」など結果の公表に関するものがありました。

発表方法については今回は前回に比べ、「非常にわかりやすい」、「わかりやすい」を合わせると約80%となり、前回の約70%を上回り、工夫の成果が現われたものと思っております。さらに、今後とも工夫を重ねよりよい発表ができるよう努力していきたいと思っております。ご協力ありがとうございました。



発行 東京都環境科学研究所
136-0075 東京都江東区新砂 1-7-5
TEL03(3699)1331(代)
FAX03(3699)1345

印刷 株式会社ヨコタ
平成11年度 登録第8号
2000年2月発行