

氏名	WANG WEIQIAN
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記号番号	博理工甲第 1150 号
学位授与年月日	令和元年 9 月 20 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Characteristic study on the chemical compositions in urban suspended fine particles during allergenic pollen scattering period (花粉飛散期における都市部大気浮遊微粒子中の有害化学物質の特性に関する研究)
論文審査委員	委員長 教授 王 青躍 委員 准教授 鈴木 美穂 委員 教授 門野 博史 委員 准教授 山口 雅利 委員 埼玉県環境科学国際センター 大気環境担当部長 米持 真一

## 論文の内容の要旨

Ambient air in industrial and urban environments is constantly receiving fresh emissions of ultrafine particles from the anthropogenic sources, such as vehicle emissions and atmospheric photochemical reactions. To analyze the atmospheric characteristics of Shanghai and Tokyo area which as two typical metropolises in Asia, ambient particulate samplings were collected by one high-volume sampler with 5 different sizes ( $PM_{1,1}$ ,  $PM_{1.1-2.0}$ ,  $PM_{2.0-3.3}$ ,  $PM_{3.3-7.0}$ ,  $>7.0 \mu m$  particles) during the spring period, 2017. Pollen allergens defined as main bio-aerosol component, water-soluble ions and elements as the inorganic part and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) organic contents were measured to the distribution and the probable sources in 5 different - size ambient particles.

*Platanus acerifolia* which are planted in large quantities on the roadside of Shanghai were investigated to the main source of allergenic pollens with *Pla a1*, *Pla a2* and *Pla a3* allergens. To explore the atmospheric distribution of *Pla a3* which measured as the typical pollen allergens in Shanghai, a specific IgE antibody for *Pla a3* was prepared from r*Pla a3*-sensitized rats. ELISA results demonstrated that the pollen scattering period were concentrated in mid-March to mid-April in Shanghai. *Pla a3* was first time to measure the main distributed in the content of pollen and could be released by the high humidity condition. The total proteins in Shanghai were main distributed in  $PM_{1,1}$  while the *Pla a3* were distributed in 5 species particles especially in the coarse particles ( $>7.0 \mu m$ ). In Saitama, the primary allergenic pollen are main from *Japanese cypress* since March. Surface plasmon resonance (SPR) results indicated that the allergens in 30m height point might be suffered more allergens. The main pollen scattering period was nearly same to that in Shanghai and could be last to May. Moreover, 8 species water-soluble ions were measured by IC system and 23 species elements were measured by ICP-MS system and this was the first time to measure these inorganic contents in 5 stage size-segregated fractions. The average ionic concentrations in ambient particles were  $33.6 \mu g/m^3$  in Shanghai and

5.51  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in Saitama and the ionic contents which indicated that water-soluble ions were important contents in ambient particles, especially in  $\text{PM}_{1.1}$ .  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  were almost accumulated in  $\text{PM}_{1.1}$  instead of  $\text{PM}_{1.1-2.0}$  and existed as secondary particles of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  which nearly all form the crustal sources were relatively located in the coarse particles.  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  molar ratios results indicated that excessive  $\text{Cl}^-$  ions may come from coal combustion rather than sea salt sources. In  $\text{PM}_{1.1}$ , the ion balance values in Shanghai and Saitama were always nearly to 1.00 which indicated that these 8 species ions were the main contents in  $\text{PM}_{1.1}$ . The ion balance in coarse particles of Saitama were over 1.00 and almost over 1.00 in Shanghai which might be explained by the assembled of the crustal original ions. High ionic ratios of  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_2^-/\text{SO}_2$  were indicated the strong contribution of vehicle emissions were not only in  $\text{PM}_{1.1}$  of Shanghai and Saitama. In addition, ionic contents not only facilitated pollen breakage but also could be affect the distribution of pollen allergen in ambient particles. The size range of *Platanus* pollen suspended particles mainly was distributed from 1.0 to 0.1  $\mu\text{m}$  while *Platanus* were main located in the coarse particles. These results suggested that  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$  promote pollen rupture to release SPPs, but the function of these ions was significantly affected by the pH conditions.

The great proportion of elements were main located in coarse particles ( $>7.0\mu\text{m}$ ) with the great contributions from crustal elements while the trace elements were trend to distribute in  $\text{PM}_{1.1}$ . EFcs values in  $\text{PM}_{1.1}$  of Shanghai and Saitama were indicated that nearly all trace elements in  $\text{PM}_{1.1}$  were mainly originated from anthropogenic sources. Kinds of elemental ratios in  $\text{PM}_{1.1}$  were represented the air pollutants were caused from different sources, such as coal and oil combustion, diesel and gasoline vehicles. Backward trajectories of air masses also showed that the long-range transportation of polluted air masses is also an important factor to air pollutions. 16 species PAHs in ambient particles with 5 different sizes of Shanghai and Saitama were measured by GC-MS system. PAHs in Saitama was more stable than those in Shanghai, about 50% proportion of PAHs were distributed in  $\text{PM}_{1.1}$  with the great contribution from the HMW PAHs groups. Diagnostic ratio method is to identify the PAHs sources involves comparing ratios of pairs of frequently found emissions. In  $\text{PM}_{2.0}$ , the species ratios results showed that the main sources in Saitama might be from vehicles traffic emissions while those in Shanghai might be from the coal combustion and vehicle traffic emissions. The trace elements in  $\text{PM}_{1.1}$  were more harmful than those in  $\text{PM}_{1.1-2.0}$  and only in some sampling case have some health effects in Shanghai. The TEFs of total PAHs in Shanghai were 0.424 and about 5 times higher than that in Saitama. The toxicity is main from the HMW groups and BaP is the most toxic PAH. Pollen allergens could be also affected by species ionic contents to improve the release and increase the allergenicity which could increase the risk of sensitization. High levels of ambient particulates were transported by the air masses from northwestern of China, accompanying with local heavy traffic and local industries. Another pollutant source that cannot be ignored was ship emissions from the ocean. In summary, allergenic contents in Saitama were higher than that in Shanghai and the allergenic particles were main located in  $\text{PM}_{1.1}$  of Saitama, the water-soluble ions, elements and PAHs in ambient particles of Shanghai were about 5 times higher than those in Saitama. Compared to  $\text{PM}_{2.5}$ , water soluble ions, and PAHs were main located in  $\text{PM}_{1.1}$  with the main anthropogenic sources such as, vehicle emission was the most important sources of Saitama while coal combustion and traffic emissions was the main pollutant sources in Shanghai. This thesis was the first time to show the characterizations of species ambient contaminants in Shanghai and Tokyo area during the pollen scattering period and can make some contribution to environmental pollution and improvement.

## 論文の審査結果の要旨

当学位論文審査委員会は、当該学位論文の発表会を令和元年7月19日に公開で開催し、約45分の発表の後、本学位論文に関する詳細な質疑を行い、学位論文内容を審査した。以下に、当該学位論文の内容を示すとともに、学位論文審査の結果を要約する。

第1章では、序論として研究の背景と目的について記述している。現在、都市部大気汚染として浮遊粒子状物質に関心が高まっているが、特に花粉飛散期において、大気浮遊粒子状物質と花粉アレルゲン微粒子による呼吸器系の健康影響が懸念されている。また、中国の一部の都市部での大気観測が主として行われてきたが、その化学組成に関する知見はまだ不十分であった。そこで、本研究では、中国上海市のスズカケノキ (*Platanus acerifolia*) 花粉飛散期と日本さいたま市のスギ (*Cryptomeria japonica*) やヒノキ (*Japanese cypress*) 花粉飛散期において、都市部大気中の浮遊粒子状物質を5段階分級 (PM<sub>1.1</sub>, PM<sub>1.1-2.0</sub>, PM<sub>2.0-3.3</sub>, PM<sub>3.3-7.0</sub>, >7.0 μm) にて捕集し、主要な花粉アレルゲン、イオン成分、金属成分、芳香族炭化水素類 (Polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs) の動態を把握しようとするものである。

第2章では、2017年春季において、中国上海市のスズカケノキ花粉アレルゲン (*Pla a 3*) と日本さいたま市のスギ花粉アレルゲン (*Cry j 1*) とその共通抗原性アレルゲンを計測し、それらの都市部における花粉とアレルゲンの飛散挙動を調査した。上海市のスズカケノキ花粉の飛散ピークは2017年4月中旬に迎え、浮遊粒子状物質中の *Pla a 3* は初めて開発された計測方法で観測され、*Pla a 3* を含有する成分はPM<sub>1.1</sub>にも計測されたが、主に粗大粒子 (>7.0 μm) に存在していることが分かった。一方、スギとヒノキ花粉の飛散ピークはそれぞれ3月と4月に観測され、かつ *Cry j 1* とその共通抗原性アレルゲンは主として微小粒子 (例えばPM<sub>1.1</sub>) に含まれていることが分かった。それは、低湿度または降水量の少ない上海市の花粉飛散期では、アレルゲン含有粒子が微小粒径へ移行する可能性は低くなることが示唆している。

第3章では、都市部大気中の浮遊粒子状物質中の無機化学物質であるイオン成分 (イオンクロマトグラフィ) と金属成分 (誘導結合プラズマ質量分析法) にて測定し、それらの発生源について調査したものである。イオン成分は花粉粒本体からアレルゲンの放出を誘発することが観測されるため、そのレベルを把握することは重要である。また有害な重金属成分は健康影響があるため、それらの発生源調査も求められている。本研究では、上海市都市部の浮遊粒子状物質中の23種の金属成分や二次生成粒子状物質 ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> など) を含む無機化学物質がより高濃度で計測された。さらに、濃縮係数法 (EFcs) と後退流後線による発生源解析の結果では、PM<sub>1.1</sub>, PM<sub>1.1-2.0</sub> 中の金属成分は主として石油燃焼、自動車排気ガス、石炭燃焼に加え、周辺地域からの汚染物質の長距離輸送・移流も一因と推測された。

第4章では、都市部大気中の浮遊粒子状物質中に含まれている発ガン性や変異原性を有する有機化学物質である芳香族炭化水素類 (PAHs) をGC-MSシステムにて測定し、それらの濃度レベルや発生源について解析したものである。13種のPAHsの濃度は5段階分級 (PM<sub>1.1</sub>, PM<sub>1.1-2.0</sub>, PM<sub>2.0-3.3</sub>, PM<sub>3.3-7.0</sub>, >7.0 μm) にてそれぞれ計測された結果、50%以上のPAHsはPM<sub>1.1</sub>に含まれていることを明らかにされた。またPAHsの濃度レベルは1.71 ~ 12.0 ng/m<sup>3</sup> (上海市)、0.87-1.16 ng/m<sup>3</sup> (さいたま市) であり、上海市の方がBaPをはじめとした5環以上の高分子 (HMW) 系PAHsの発ガン性が極めて高いことから、それらの健康影響が懸念

されている。本研究の結果に基づいて、これらの PAHs は大気中では縮合環の数が多ければ多いほど粒子相、特に肺泡への到達率が高い微小粒子領域に多く存在している。したがって、大気中の PAHs を測定し、それらの濃度、組成及び主要発生源を把握していくことは、ヒトへの健康影響を正しく評価し、中国での大気汚染低減策を講じるために重要である。

第5章では、都市部大気中の浮遊粒子状物質の有害化学成分の生体毒性について検討したものである。PAHs の中には直接変異原性を有するものや環境中での化学反応、生体代謝により誘導体へと変化し、DNA 損傷をもたらす付加体を形成することで強い変異原性を示すものがある。WHO の国際ガン研究機関 (International Agency for Research on Cancer (IARC)) は、発ガン性の疑いのある化学物質を調査し、ヒトに対する発ガン性の有無を評価・公表してきて、PAHs に対する評価も行っている。本研究では、各 PAHs の毒性を評価するために、毒性評価係数 (Toxic Equivalency Factor; TEFs) と毒性当量 (Toxic Equivalency Quotient; TEQ) などを用いた。すべての評価値で5環、6環 PAHs 濃度と比例して毒性値が高くなる傾向にあった。また、毒性評価により、上海都市部の PAHs の TEFs 値は 0.424 となり、さいたま市都市部の5倍程度も高かった。BaP が最も毒性に寄与する PAHs ではなく、DB[a,i]P、DB[a,l]P、B[j]AC が毒性への寄与が大きいことがわかった。今後、ガス相に存在する PAHs も含めて、より詳細な大気汚染の状況を把握することは重要であろう。また大気浮遊微粒子 ( $PM_{1.1}$ ,  $PM_{1.1-2.0}$ ) 中の金属成分に関する毒性危険性指数 (Integrated hazard index (HI)) と発がん性のリスク (The carcinogenic risk (TCR)) の評価により、 $PM_{1.1}$ ,  $PM_{1.1-2.0}$  には Al, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Se, V, Co などの金属成分が高く含まれていることもあって、きわめて高い健康リスクが認められた。

第6章では、総括として、中国上海市のスズカケノキ (*Platanus acerifolia*) 花粉飛散期と日本さいたま市のスギ (*Cryptomeria japonica*) やヒノキ (*Japanese cypress*) 花粉飛散期において、都市部大気中の浮遊粒子状物質中に含まれている、花粉アレルゲン、イオン成分、金属成分、芳香族炭化水素類 (Polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs) の動態を調査した結果、中国の都市部において、 $PM_{1.1}$  微小粒子により毒性の高い大気汚染物質が観測されていることから、大気汚染と花粉症原因物質による潜在的な花粉症や呼吸器系疾患などのヒトへの健康影響が考えられ、日中間の環境協力による対汚染対策が求められている。

以上に要約したように、本論文では、中国上海市の花粉飛散期における大気観測は初めてであり、大気汚染有害化学物質と花粉症原因物質の相乗効果によって、花粉症の発症や呼吸器系疾患などの生体影響についてはフィルード調査により検討されている。加えて、中国上海市のスズカケノキの花粉アレルゲンと日本のスギやヒノキ花粉アレルゲンの共通抗原性は考えられることから、新たな大気汚染物質と花粉情報システムへの改善が求められ、それらの学術的価値が高い。

本学位論文に関わる内容を2編の学術誌 (International Journal of Environmental Impacts, Atmospheric Environment) に公表し、3編目の論文を国際学術誌 Environmental Science and Pollution Research に投稿し、掲載可である。これらの学術論文により、学位論文の第4章と第5章の一部を残してほぼ公表されることになるが、さらに考察を加え、他の学術誌への投稿が検討されている。よって、当学位論文審査委員会において、本論文は博士 (工学) の学位を授与するにふさわしい内容を備えていると判断し、合格と判定した。