

# Ahレセプターとの親和性から見た 大気浮遊粉じんのリスク評価

## －札幌における30年間（1975－2004）の調査から－

芥川 智子 酒井 茂克 姉崎 克典 岩田 理樹

### 要 約

札幌市内で過去30年間（1975～2004年）採取、保存してきた大気浮遊粉じんを、ダイオキシン類等の毒性発現に深く関与するAhレセプターとの親和性から評価した。市販の抗Ahレセプター複合体を利用したイムノアッセイ法を用いて、各年の粗抽出試料および精製試料についてAhイムノアッセイ値（DEQ）の長期的な変動を調べた。また、粗抽出試料について、多環芳香族炭化水素（PAHs）のDEQに及ぼす寄与を明らかにした。その結果、粗抽出試料および精製試料のDEQは、この30年間で約10分の1に減少している事が示された。特に、精製試料におけるDEQの減少は、1990年代後半からのダイオキシン類の規制の効果を反映していると考えられた。また、粗抽出試料のDEQとPAHs濃度が類似した傾向を示すことから、PAHsがDEQの変動の主要因であると考えられた。しかしながら、近年、PAHsのDEQへの寄与率は減少しており、大気環境が質的に変化していることが示唆された。

**Key words:** ダイオキシン類等、Ahレセプター、バイオアッセイ、大気浮遊粉じん、多環芳香族炭化水素（PAHs）、リスク評価

## 1. はじめに

私たちを取り巻く生活環境中に存在する化学物質は数千種におよび、これらによる複合的な汚染がもたらす健康影響が大きな社会問題となっている。しかし、毒性が不明な物質も数多く存在し、生体影響等については未解明な点が多いのが現状である。有害化学物質の中でも、ダイオキシン類は、廃棄物焼却施設等の燃焼過程で非意図的に生成し、大気中に排出されており<sup>1)</sup>、健康影響への社会的関心も高く、環境対策の実施が求められている物質の一つである。また、ベンゾ（a）ピレンに代表される多環芳香族炭化水素（PAHs）は発がん性等が指摘され<sup>2)</sup>、人への健康影響が懸念されている。これらダイオキシン類やPAHsによる生体内での毒性発現にはAhレセプター（Aryl hydrocarbon Receptor）が関与していることが明らかになっている<sup>3)</sup>。

本研究ではダイオキシン類やPAHsの毒性発現の第一段階であるAhレセプターとの結合能を測定するバイオアッセイ法を用いて、大気浮遊粉じんの毒性総量を測定し、大気汚染状況について、包括的かつ長期的なリスク評価を行うとともに、PAHs濃度を測定し、その寄与について検討したので報告する。

## 2. 調査方法

### 2.1 Ahイムノアッセイ

ダイオキシン類の毒性発現にはAhレセプターとARNT（Ah Receptor Nuclear Trans-locator）と呼ばれるタンパク質が関与していることが知られている。生体内では、細胞膜を通過したダイオキシン類はAhレセプター及びARNTと結合・変形し複合体を形成する。この複合体はDRE（Dioxin Responsive Element）と呼ばれる特定のDNA配列と結合し酵素誘導が行われ、毒性が誘発される<sup>3)</sup>。

このメカニズムを利用したダイオキシン類の検出法の一つにAhイムノアッセイ<sup>4), 5)</sup>がある。本法は細胞内での一連の反応を模擬しており、ダイオキシン類・Ahレセプター・ARNT複合体を、DREを介してプレートに固定（Ahレセプターバインディング法）し、この複合体に特異的に結合する抗体によりダイオキシン類の複合物を定量する方法である。Ahレセプターに結合したダイオキシン類の量（公定法によるダイオキシン類濃度（TEQ）と区別するためDEQと表記）は、2,3,7,8-TCDDに対する毒性等価値として定量される。今回は、市販の（株）クボタ製Ahイムノアッセイ<sup>TM</sup>を用いて試験を行い、操作等はキットの指示に従った。

この手法では、ダイオキシン類だけではなく、PAHsや臭素化ダイオキシン類、また、未知物質などAhレセプターと結合する化学物質の毒性総量を包括的に捉えることができる。これの特性を利用し、大気浮遊粉じんの長期間にわたる包括的毒性評価を行った。

## 2.2 試料調製

試験に供した大気試料は、1975～2004年まで当センター屋上において毎月5～15日間ハイボリウムエアサンプラーによりガラス繊維または石英繊維ろ紙に採取し、密閉、低温（-20℃）保存してきたものである。各年の試料を冬（12～2月）、春（3～5月）、夏（6～8月）、秋（9～11月）にまとめ、ジクロロメタン-超音波抽出を行い、得られた抽出液を減圧濃縮して季節別の粗抽出試料とし、更に、この季節別試料を一年毎にまとめて各年の粗抽出試料とした。

この粗抽出試料には、PAHs等のAhレセプターと反応する物質や反応抑制物質が含まれるので、ダイオキシン類のTEQ（又はDEQ）を求める場合にはこれらの物質を除去しなければならない。そこで、これらを除去するため、各年の粗抽出試料を分取して、硫酸処理、多層シリカゲルカラム処理を行い、これを精製試料とした。また、ダイオキシン類の公定法と比較するための試料は、更に活性炭カラム処理を行った。これらをジメチルスルホキシドに転溶し、イムノアッセイの試験試料とした。

なお、ろ紙の長期保存による安定性についてはPAHs濃度の測定結果の比較から確認した<sup>6)</sup>。

## 2.3 ダイオキシン類の分析

ダイオキシン類は、公定法<sup>7)</sup>に従い分析した。

## 2.4 多環芳香族炭化水素（PAHs）の分析

分析したPAHsは、フルオランテン（Fl）、ピレン（Py）、ベンゾ（a）アントラセン（BaA）、クリセン（Ch）、ベンゾ（b）フルオランテン（BbF）、ベンゾ（k）フルオランテン（BkF）ベンゾ（a）ピレン（BaP）、及びベンゾ（ghi）ペリレン（BghiP）の8成分である。分析は、粗抽出試料の一部をアセトニトリルに転溶した後、高速液体クロマトグラフ（HPLC）-蛍光分光法によって行った<sup>6)</sup>。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 大気中Ahイムノアッセイ値（DEQ）と公定法によるダイオキシン類濃度（TEQ）の比較

1992年の季節別試料を用いて、大気中Ahイムノアッセイ値（DEQ）と公定法によるダイオキシン類濃度（TEQ）の比較検討を行った。その結果を表1及び図1に示す。大

気中イムノアッセイ値は粗抽出試料で2500～8700 pgDEQ/m<sup>3</sup>、精製試料で1.1～1.8pgDEQ/m<sup>3</sup>であり、精製試料は粗抽出試料の約2,000～5,000分の1の値であった。これは、精製することによって、Ahレセプターと反応するPAHs等が除かれたためと考えられる。公定法によるダイオキシン類濃度は0.086～0.16pgTEQ/m<sup>3</sup>で、精製試料のAhイムノアッセイ値と比較して10～14分の1であった。これは、ダイオキシン類（PCDD、PCDF、DL-PCB）のWHO-TEFとAhイムノアッセイの反応性の違い（交差反応性の違い<sup>4)</sup>）や、WHO-TEFが定められていない塩素化及び臭素化ダイオキシン類<sup>8)</sup>や未知の毒性物質の存在などによって、Ahイムノアッセイ値が高くなったためと考えられる。

表1 大気中Ahイムノアッセイ値（pgDEQ/m<sup>3</sup>）及び公定法によるダイオキシン類濃度（pgTEQ/m<sup>3</sup>）

	Ah-イムノアッセイ値（pgDEQ/m <sup>3</sup> ）		ダイオキシン類濃度（pgTEQ/m <sup>3</sup> ）
	粗抽出試料	精製試料	
1992-冬	8,700	1.8	0.16
1992-春	3,100	1.2	0.096
1992-夏	2,500	1.1	0.11
1992-秋	4,900	1.1	0.086

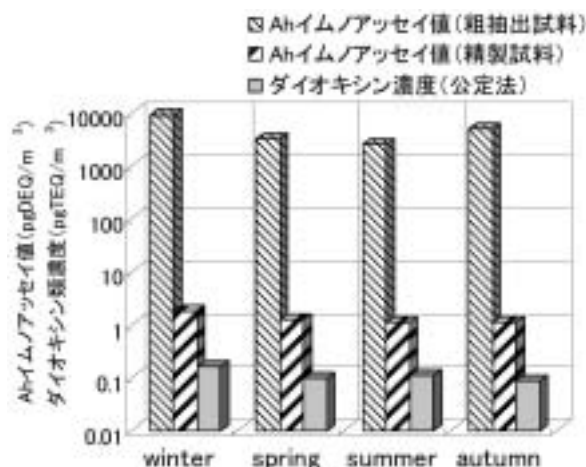


図1 大気中Ahイムノアッセイ値（pgDEQ/m<sup>3</sup>）及び公定法によるダイオキシン類濃度（pgTEQ/m<sup>3</sup>）の比較

## 3.2 大気浮遊粉じんの長期的評価

### 3.2.1 Ahイムノアッセイ値の長期変動

表2及び図2～6、に1975～2004年の粉じん濃度および粗抽出試料と精製試料の大気中イムノアッセイ値（pgDEQ/m<sup>3</sup>）、及び粉じん中イムノアッセイ値（pgDEQ/mg）の長期変動を示す。

粉じん濃度は0.038～0.14mg/m<sup>3</sup>であり1980年代を境に年々減少傾向を示し、1975年と比較して2004年には約4分の1となった。

粗抽出試料の大気中Ahイムノアッセイ値は2,800～38,000pgDEQ/m<sup>3</sup>であり、1975～1995年の20年間で約10

分の1へと急激な減少傾向を示した後、緩やかに減少し、2004年では1975年の約13分の1となった。一方、精製試料のAhイムノアッセイ値は0.31~3.8pgDEQ/m<sup>3</sup>であり、粗抽出試料の3,000~10,000分の1の値を示した。1980年頃を境に緩やかな減少傾向が続き、1975年と比べて2004年では約10分の1となった。

ダイオキシン類対策における排出量削減の基準とされる1997年からの変動(図4)を見ると、粗抽出試料ではほとんど変化が見られないが、精製試料では段階的に減少しており、2004年は1997年と比較して約60%削減されているこ

表2 大気中、粉じん中Ahイムノアッセイの長期変動

年	粉じん濃度 (PM) mg/m <sup>3</sup>	大気中Ahイムノアッセイ値 (pgDEQ/m <sup>3</sup> )		粉じん中Ahイムノアッセイ値 (pgDEQ/mg)	
		粗抽出試料	精製試料	粗抽出試料	精製試料
1975	0.14	38,000	3.8	270,000	26
1976	0.13	29,000	2.8	220,000	21
1977	0.13	28,000	1.6	210,000	12
1978	0.12	25,000	2.0	210,000	17
1979	0.13	23,000	2.2	180,000	17
1980	0.11	24,000	2.0	220,000	18
1981	0.10	19,000	2.3	200,000	24
1982	0.13	18,000	2.6	140,000	22
1983	0.13	15,000	2.6	120,000	21
1984	0.13	17,000	2.1	130,000	16
1985	0.10	8,600	1.4	87,000	14
1986	0.091	9,300	1.8	100,000	19
1987	0.091	8,100	1.7	89,000	19
1988	0.10	7,900	1.5	80,000	15
1989	0.10	5,900	1.3	61,000	14
1990	0.079	5,200	1.2	67,000	16
1991	0.080	5,400	1.3	67,000	16
1992	0.069	4,000	1.1	57,000	16
1993	0.058	4,200	1.0	72,000	17
1994	0.056	4,200	1.3	75,000	24
1995	0.053	3,700	1.4	71,000	27
1996	0.050	3,300	0.87	66,000	17
1997	0.055	3,300	1.0	59,000	18
1998	0.051	3,100	0.68	61,000	13
1999	0.053	3,100	0.70	58,000	13
2000	0.040	3,300	0.68	83,000	17
2001	0.048	3,000	0.52	62,000	11
2002	0.045	3,700	0.49	82,000	11
2003	0.038	3,200	0.31	83,000	8.1
2004	0.039	2,800	0.40	71,000	10

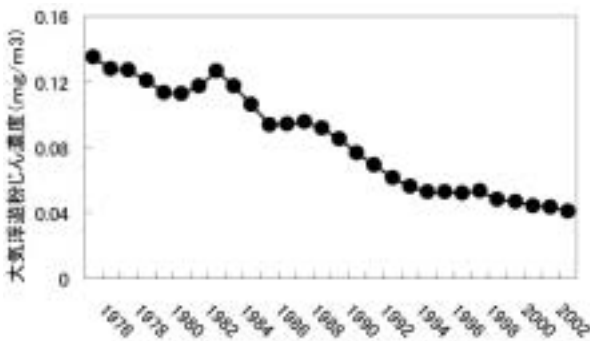


図2 大気浮遊粉じん濃度の長期変動(3ヶ年移動平均値)

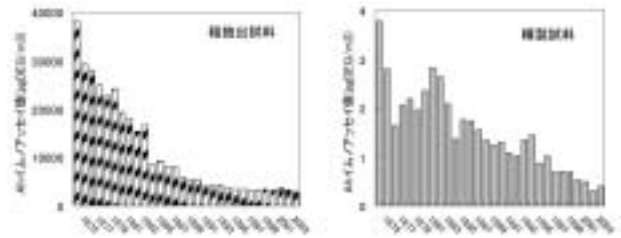


図3 大気中Ahイムノアッセイ値(1975~2004)

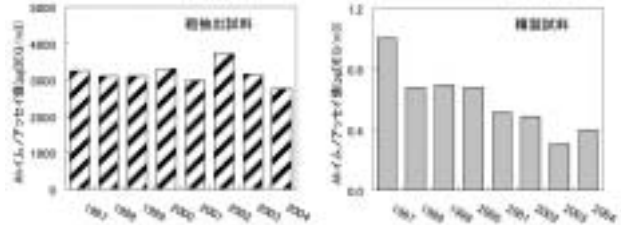


図4 大気中Ahイムノアッセイ値(1997~2004)

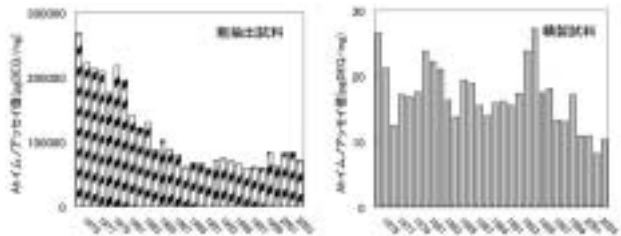


図5 大気浮遊粉じん中Ahイムノアッセイ値(1975~2004)

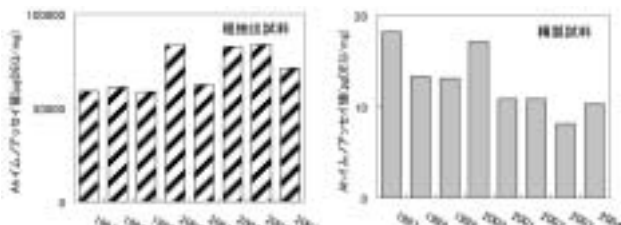


図6 大気浮遊粉じん中Ahイムノアッセイ値(1997~2004)

とが示された。

粗抽出試料の粉じん中Ahイムノアッセイ値は57,000~270,000pgDEQ/mgであり、大気中イムノアッセイ値と比較してその減少率は小さいものの、1975~1990の15年間で約5分の1に減少した。しかし、その後の10年は横ばい傾向にあり、最近の5年間ではむしろ増加する傾向が見られた。

一方、精製試料の粉じん中Ahイムノアッセイ値は各年ではばらついており、粗抽出試料のような明らかな減少傾向は見られなかった。しかし、1995年頃を境にそれ以降減少傾向を示しており、2004年は1997年と比較して約2分の1となった。この結果から、ダイオキシン類に関する規制の後に粉じんの質が変化していることが明らかとなった。

図7に粗抽出試料に対する精製試料のAhイムノアッセイ値の割合についての長期変動(3ヶ年移動平均値)の様相を示す。Ahレセプターとの親和性から毒性評価をした

場合、この割合は試料全体の毒性に対するダイオキシン類の寄与と仮定できる。ダイオキシン類の寄与は1975~1995年頃間に0.01~0.03%へと緩やかな上昇傾向を示し、1995年頃から減少に転じている。このことは、ダイオキシン類に関する規制の効果によるものと考えられ、大気浮遊粉じん全体の毒性に対するダイオキシン類の寄与が1990年代後半から減少してきていることを示している。

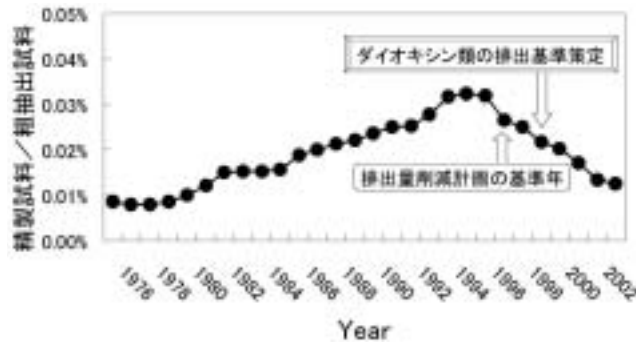


図7 精製試料と粗抽出試料のAhイムノアッセイ値の割合（3ヶ年移動平均値）

### 3.2.2 Ahイムノアッセイ値の季節変動

前述の1992年と2002年の試料を用いて、Ahイムノアッセイ値の季節変動について比較、検討した。その結果を表3、図8及び9に示す。（1992年については再掲）

大気中イムノアッセイ値は粗抽出試料では1992年、2002年ともに冬>秋>春>夏の順であり、各季節の値は10年間で約半分に減少した。精製試料では1992年、2002年ともに冬>春>秋>夏であり、各季節の値は10年間で約3~5分の1に減少した。粗抽出試料、精製試料ともに大気中イムノアッセイ値は冬に最も高く、その要因としては、冬季間の暖房による燃料消費量の増加や逆転層などに伴う大気安定度などの気象条件<sup>9)</sup>の影響が考えられた。

粉じん中Ahイムノアッセイ値は粗抽出試料で1992年、2002年ともに冬>秋>夏>春の順であり、各季節の値は10年間ほとんど変わっていなかった。精製試料では1992年は冬>秋>夏>春、2002年では冬>夏>秋>春であり、10年間で春、夏、秋は半分以下に減少したが、冬はほぼ同じレベルであった。粗抽出試料、精製試料ともにAhイムノアッセイ値は冬に高く、春に低くなる明瞭な季節的差異がみられた。

冬に粉じん中のAhイムノアッセイ値が高くなる原因としては、降雪や積雪による土壌粒子などの毒性が少ない粒子の大気中からの除去、地表からの土壌の巻き上げ現象の抑制などが挙げられ、このために毒性の強い燃焼由来の大気浮遊粉じんの影響が直接反映されたと考えられる。一方、春に粉じん中Ahイムノアッセイ値が低くなるのは土壌粒子など自然由来の粒子濃度が高くなるためと考えられ、Ahイムノアッセイ値からみた季節による大気浮遊粉じん

表3 季節別Ahイムノアッセイの結果

年	粉じん濃度 (PM) mg/m <sup>3</sup>	大気中Ahイムノアッセイ値 (pgDEQ/m <sup>3</sup> )		粉じん中Ahイムノアッセイ値 (pgDEQ/mg)	
		粗抽出試料	精製試料	粗抽出試料	精製試料
1992-冬	0.073	8,700	1.8	120,000	25
1992-春	0.096	3,100	1.2	33,000	13
1992-夏	0.068	2,500	1.1	36,000	16
1992-秋	0.055	4,900	1.1	89,000	21
2002-冬	0.034	5,000	0.75	140,000	22
2002-春	0.088	2,400	0.26	27,000	3.0
2002-夏	0.027	1,300	0.21	49,000	7.9
2002-秋	0.031	2,700	0.22	85,000	7.2

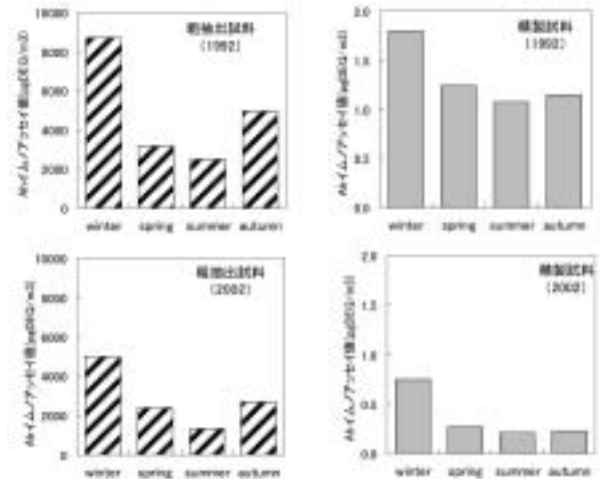


図8 大気中Ahイムノアッセイ値（季節別）

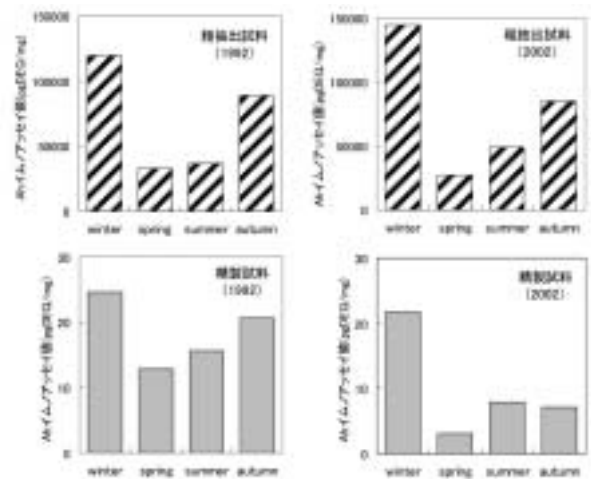


図9 粉じん中Ahイムノアッセイ値（季節別）

の質的な違いが観察された。

### 3.2.3 多環芳香族炭化水素 (PAHs) の長期変動

図10に大気中PAHsの長期変動の様相を示す。Flは0.35~2.4ng/m<sup>3</sup>、Pyは0.40~2.8ng/m<sup>3</sup>、BaAは0.16~2.9ng/m<sup>3</sup>、ChIは0.31~3.4ng/m<sup>3</sup>、BbFは0.32~4.7ng/m<sup>3</sup>、BkFは0.12~2.9ng/m<sup>3</sup>、BaPは0.13~5.4ng/m<sup>3</sup>、BghiPは0.41~4.6ng/m<sup>3</sup>、8成分の合計PAHs濃度は2.2~29ng/m<sup>3</sup>であった。

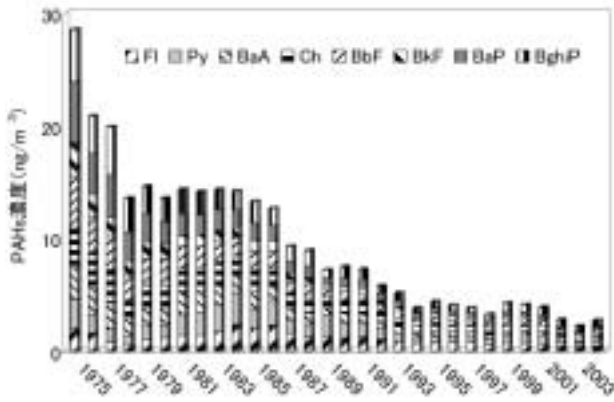


図10 大気中多環芳香族炭化水素 (PAHs) 濃度 (1975~2004)

2004年の結果を最も濃度が高かった1975年と比較すると、全PAHs濃度は30年間で10分の1以下へと減少した。この結果は粗抽出試料のAhイムノアッセイ値と類似した傾向を示していた。一般に石炭の不完全燃焼により高濃度のPAHsが発生することはよく知られている。図11に示すように札幌市内の事業場や家庭での暖房のための石炭消費量はこの25年間に50分の1になっており、その影響がPAHs濃度の減少に大きく現れていると考えられる。PAHs濃度減少の他の要因としては、自動車の燃焼効率の改善、廃棄物焼却施設への排出規制や野外焼却の禁止、及び暖房用燃料の良質重油への切り替えなどが挙げられる。

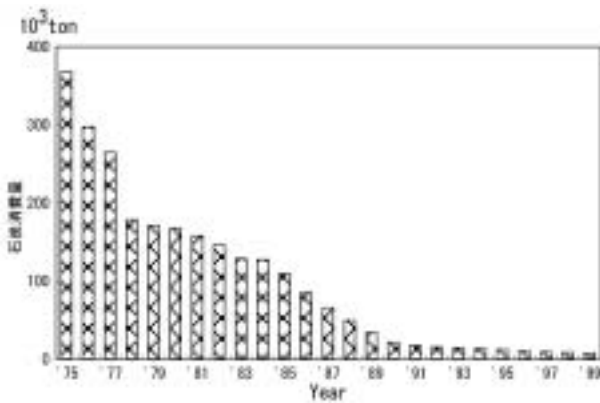


図11 石炭消費量の長期変動 (札幌市)<sup>10)</sup>

図12に全PAHs濃度に占めるBaP濃度の割合を示す。種々のPAHsのなかでもBaPは、長い間大気汚染による発ガン性の指標とされ、平成9年からは全国的なモニタリング調査<sup>11)</sup>が実施されている。このBaP濃度は1975~2004年の30年間で約40分の1へと大幅な減少傾向を示した。一方、全PAHs濃度に対するBaP濃度の割合は20%から6%へと3分の1以下へ減少しており、大気浮遊粉じん中PAHsの組成の変化が示唆された。このことから、長期間にわたる肺ガンリスクを考えた場合、BaP濃度のみを大気汚染による健康影響の指標とすることは必ずしも適当とは言えない。

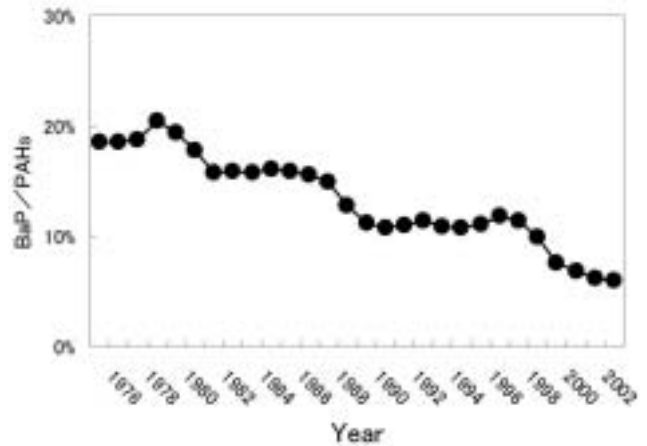


図12 大気中BaP/PAHsの長期変動 (3ヶ年移動平均値)

### 3.2.4 多環芳香族炭化水素 (PAHs) の交差反応

ダイオキシン類 (PCDD、PCDF、Co-PCB) やPAHsはAhレセプターと反応する。Ahイムノアッセイにおける2,3,7,8-TCDDの反応性を基準としたPAHsの反応性(交差反応値)<sup>4)</sup>を表4に挙げる。今回測定した8成分については、そのうち4成分が交差反応を起こすことがわかっている。なかでもBbFやBkFは、交差反応値が1と2,3,7,8-TCDDと同等であり、粗抽出試料の大気中Ahイムノアッセイ値が精製試料と比較して数千倍も高いのは、これらPAHsの影響が大きいためと考えられる。これらの交差反応値を各成分濃度に乗じ、BbF、BkF、BaP、BaAの4成分の大気中Ahイムノアッセイ値への寄与を求めた。その結果を図13に示す。

表4 多環芳香族炭化水素 (PAHs) の交差反応値

異性体	交差反応値
ベンゾ (b) フルオランテン	1
ベンゾ (k) フルオランテン	1
ベンゾ (a) ピレン	0.2
ベンゾ (a) アントラセン	0.001
フルオランテン	ND
2,3,7,8-TCDD	1

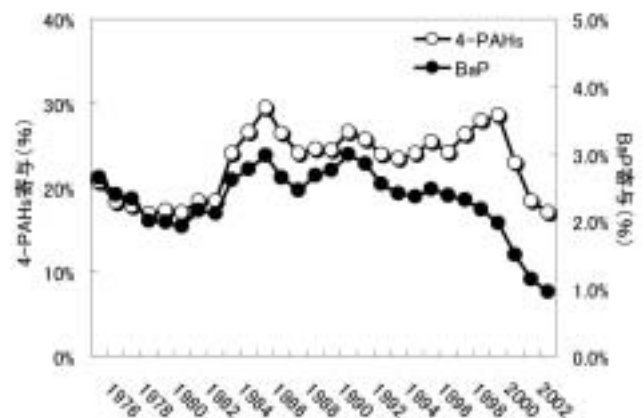


図13 BaP、4-PAHsのAhイムノアッセイ値への寄与 (3ヶ年移動平均値)

4成分の寄与は約20~30%であり、2000年以降急激に減少している。また、BaPのみの寄与は全期間を通して3%以下であり、1991年から減少しはじめ、最近では1%を下回っている。ダイオキシン類の規制により、焼却施設の改善等の対策が進んだことで、PAHsの燃焼由来の排出量も減少し、大気中濃度も減少してきたと考えられる。しかしながら、粗抽出試料のAhイムノアッセイ値は1997年以降ほぼ横ばいであるのに対し、PAHs4成分の寄与はここ数年で急激に減少していることから、他のPAHsやPAHs以外の大気汚染物質の存在割合の増加が示唆された。

#### 4. まとめ

札幌市内で採取した大気浮遊粉じん中のダイオキシン類等について、Ahイムノアッセイ法とダイオキシン類分析の公定法の結果を比較検討した。その結果、粗抽出試料のAhイムノアッセイ値は精製試料と比べて数千倍高く、精製試料のAhイムノアッセイ値はダイオキシン類の化学分析値と比べて約10倍高かった。

また、同地点の過去30年間の大気浮遊粉じんについて、Ahイムノアッセイ法を用いて包括的な毒性の長期的評価を行った結果、粗抽出試料の大気中Ahイムノアッセイ値は1975~1994年の20年間で約10分の1に減少したが、最近の10年間はほとんど変化が見られなかった。精製試料のAhイムノアッセイ値は1980年代はじめ以降減少し30年間で約10分の1となっており、1990年代後半からのダイオキシン類の規制の効果が顕著に現れていると考えられた。

PAHs濃度の長期変動は粗抽出試料のAhイムノアッセイ値とよく似た傾向を示したが、PAHs濃度のAhイムノアッセイ値への寄与は近年急激に低下し、大気浮遊粉じんが質的に変化していることが示唆された。

粗抽出試料と精製試料のAhイムノアッセイ値の大きな差は多環芳香族炭化水素 (PAHs) の影響、WHO-TEFとの交差反応値の違い、臭素化ダイオキシン類やAhレセプターと反応する未知物質の存在によるものと推察される。環境中に存在する数多くの有害物質による健康影響を総合的に考えた場合、ダイオキシン類のTEQ (DEQ) 値だけではなく、PAHsなどの共存物質も含めた総合的な毒性値の測定が必要である。現在は化学分析値が健康影響指標の代替値であるが、今後はバイオアッセイのように汚染物質の総合的な毒性を把握できる手法の活用が求められる。

#### 引用文献

- 1) 環境省：ダイオキシン類の排出量の目録 (排出イベントリー) (平成18年12月)
- 2) Pelkonen, O.; Nebert, D. W. Metabolism of polycyclic

aromatic hydrocarbons: etiologic role in the carcinogenesis. *Pharmacological Reviews* **1982**, *34*, 189-222.

- 3) Nebert, D. W.; Roe, A. L.; Dieter, M. Z.; Solis, W. A.; Yang, S. Y.; Dalton, T. P. Role of the aromatic hydrocarbon receptor and [Ah] gene battery in the oxidative stress response, cell cycle control, and apoptosis. *Biochem. Pharmacol.* **2000**, *59*, 65-85.
- 4) 山田隆生、抗Ahレセプター複合体を用いたイムノアッセイ法、資源環境対策Vol. 40 No. 9 2004
- 5) 小林康男、中西俊夫、AhイムノアッセイTMによる環境サンプルのダイオキシン類測定の実例、造水技術 Vol.27 No.4 2002
- 6) Matsumoto, Y.; Sakai, S.; Kato, T.; Nakajima, T.; Satoh, H. Long-Term Trends of Particulate Mutagenic Activity in the Atmosphere Sapporo. 1. Determination of Mutagenic Activity by the Conventional Tester Strains TA98 and TA100 during an 18-Year Period (1974-1992). *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2665-2671.
- 7) 環境省「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」、2001
- 8) (財) 廃棄物研究財団「廃棄物に係わるダイオキシン類等の分析方法の体系化に関する研究」報告書H13年3月
- 9) 松本寛、酒井茂克、中嶋敏秋、佐藤洋：「寒冷地の都市大気浮遊粉じん変異原活性の経時変動、環境化学、Vol 4, No. 4, PP575-581, 1996
- 10) 北海道通産局「北海道における暖房用石炭取引高の推移」1999
- 11) 環境省：有害大気汚染物質モニタリング調査結果 (平成18年10月)

Ah Receptor Reactivity of Airborne Particulates  
- A Survey over 30 years (1975-2004) in Sapporo -  
Tomoko AKUTAGAWA  
Shigekatsu SAKAI,  
Katsunori ANEZAKI  
Riki IWATA

#### Abstract

Airborne particulates, collecting at a period of 30-years (1975-2004) in Sapporo, were examined from a reactivity of aryl hydrocarbon receptor (AhR). A long-term trend of the AhR affinities for annual crude and cleaned airborne particulates was evaluated by an

immunoassay method using the anti-Ah receptor complex, which is commercially available. From the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in crude airborne particulates, the contribution of PAHs for the value of the immunoassay (DEQ) was obtained. [About 90 % decrease of DEQ for crude and cleaned samples was confirmed in the period of 30-years.] It is apparent that regulatory control of dioxins is responsible for the decrease in DEQ of cleaned samples. Since a similar tendency was observed in the PAHs concentrations and the DEQ in crude samples, the PAHs should be a dominant factor to decrease the DEQ. The contribution of PAHs for DEQ in the crude samples has a tendency to decrease in recent years, suggesting the qualitative change of airborne particulates.