多環芳香族化合物の大気内二次生成

Secondary formation of polycyclic aromatic compounds in the

atmosphere

亀田 貴之^{1*}

多環芳香族炭化水素(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; PAH)ならびにその誘導体に代表される多 環芳香族化合物は,大気環境中に広く存在する有害有機化合物群である。PAH は主に化石燃料や バイオマス燃料などの燃焼過程において発生するが,それら一次生成した PAH が大気中の様々な化 学反応により変化し, PAH 誘導体を二次生成することが知られている。ここでは筆者らの研究により得 られた知見も交え, PAH 誘導体の大気内二次生成過程について概説する。

1. はじめに

近年,世界主要国において肺がんの罹患数は増 加の一途を辿っており, 喫煙と並んで, 微小粒子状 物質(PM2.5)等による大気汚染もその要因の一つと 考えられている。大気の汚染が深刻な中国では肺が んの新規患者が多く、その数は 2012 年において約 65 万人で,これは同年の世界肺がん発症数のおよ そ 36%にもおよぶ[IARC, 2014]。中国の大気汚染 は 20 世紀末から著しく悪化し、これを追うように肺が んの罹患数も上昇を始めており、2025年には新規患 者数が 100 万人に迫ると試算されている。日本にお いては高度経済成長期に最も深刻な大気汚染を経 験し,各地で年平均値 200 µg/m3を超えるような粒子 状物質濃度が観測された。その後, 粒径 10 μm 以下 の粒子状物質(Suspended Particulate Matters; SPM) の環境基準が設定されたことに伴い大気粒子濃度は 低下傾向を示し,平成28年度には一般局,自排局と もに全ての有効測定局で SPM 濃度の環境基準が達 成されている[環境省, 2018]。一方, PM2.5の濃度も 減少傾向にあるが,関東地方・関西地方の一部や西 日本(特に瀬戸内や九州地方)には依然として環境 基準達成率が低い地域が存在する。PM2.5 のような 微粒子は気管・気管支や肺胞への沈着率が高いた め, ヒトの健康に及ぼす影響の観点からも, それらの 発生源や大気内動態には大きな関心が寄せられて いる。

大気粒子やディーゼル排気粒子 (Diesel Exhaust Particles; DEP)に含まれる化合物の中には,発がん 性や変異原性を有する物質が数多く存在する。その ような有害大気汚染物質として,多環芳香族炭化水 素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; PAH) やその ニトロ 誘 導 体 (Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; NPAH)などの多環芳香族化合物 (Polycyclic Aromatic Compounds; PAC)が知られて いる。例えばベンゾ[*a*]ピレン(Benzo[*a*]pyrene; BaP) が国際がん研究機関(International Agency for Research on Cancer; IARC)の発がん物質リストの Group 1(ヒトに対して発がん性があるもの)に, 1-ニト ロピレン(1-Nitropyrene; 1-NP), 6-ニトロクリセン, ジ ベンズ[a,h]アントラセンなどが Group 2A(ヒトに対して おそらく発がん性があるもの)に分類されているほか, ベンゾ[b]フルオランテン,インデノ[1,2,3-cd]ピレン,

6-ニトロクリセン, 5-ニトロアセナフテン, 2-ニトロフル オレン等多くの PAH・NPAH が Group 2B(ヒトに対す る発がん性が疑われるもの)に分類されている[IARC, 2012]。一般に NPAH は大気中濃度が比較的低いも のの, PAHに比べて極めて高い直接変異原性を示し, 2 つのニトロ基を有するジニトロピレンや、ケトン構造 を有する 3-ニトロベンズアントロン等は、大気変異原 性に対する重要な寄与物質として知られている[久松, 1998]。また, PAH 酸化体の一種である PAH キノン (PAH-quinone; PAHQ)の一部は生体内における活 性酸素種の過剰生成をもたらし, 呼吸器・循環器疾 患や免疫疾患に関与することが示唆されている[小 池, 2013]。これら PAHO や, PAH・NPAH の水酸化 体は,エストロゲン様/抗エストロゲン作用や抗アン ドロゲン作用などの内分泌かく乱作用を示すことも報 告されている[Hayakawa et al., 2007; Hayakawa et al., 2011]。このように PAC が示す毒性は多岐に渡り, それらが肺の深部に侵入・沈着しやすい微小粒子中 に多く含まれることから,その大気内動態を明らかに することは、ヒトへの影響を評価する上で重要な課題 であるといえる。本稿では大気中の有害化学物質と して PAC の中でもとりわけ NPAH に焦点を当て, それ らの発生,殊に大気内での二次生成に関する話題を 中心に,筆者らの研究成果も交えて概説する。

2. PAH NPAH の一次生成

PAH は有機物の不完全燃焼による産物であり、デ イーゼルエンジンなどの燃焼機関において、燃料中 の直鎖炭化水素が短鎖のアルキルラジカルへと熱分 解され、それらが環化・縮合を繰り返すことにより生成 すると考えられている[Richter et al., 2000]。また、生 成した PAH は更に、燃焼時に共存する酸素による酸 化や窒素酸化物によるニトロ化をうけ、PAHQ や NPAH を生成する。PAH、NPAH の人為的な一次発 生源には、ディーゼル車等の移動発生源のほかに、 工場、発電所、焼却炉、家庭用暖房といった固定発 生源からの排出がある[Yang et al., 2010]。PAH、 NPAH の発生量や組成は、燃焼条件により様々に変化する。例えば燃焼温度の低い石炭ストーブから排出される粒子中の PAH 濃度は、DEP 中のそれに比べて著しく高い[Tang et al., 2005]。一方で、NPAH の生成量は燃焼温度のほか共存する窒素酸化物濃度にも依存し、DEP 中で高濃度となることが知られており、中でも1-NP は DEP 中から検出される代表的なNPAH のひとつである[Schuetzle, 1983]。

3. NPAH の二次生成

3.1 気相ラジカル開始反応による二次生成

一次発生源より放出された PAH, NPAH は、その 蒸気圧によりガス相と粒子相に分配され、大気中に 拡散する。常温付近では、ナフタレンやアントラセン など2,3 環の PAH は主としてガス相に存在し、一方 BaP など5 環以上を有する PAH は主に粒子相に存 在する。4 環の PAH は両相に存在し、その分配は温 度によって変化する[*Finlayson-Pitts and Pitts*, 2000]。 大気中における PAH の消滅経路としては、光やO₃、 ラジカル種などによる酸化反応があげられる。特にガ ス相における PAH の主要な消滅経路のひとつである。 OH ラジカルが光化学生成物質であり昼間の重要な 反応活性種であるのに対して、夜間には NO₂と O₃と の反応によって生成する NO₃ラジカルが PAH の消滅 に寄与すると考えられている。

OH および NO₃ラジカルと PAH との反応は, NO₂ 存在下において NPAH の二次生成をもたらす。一般 にラジカル開始反応により生成する NPAH の異性体 分布は, 燃焼過程で生成するものと異なることが知ら れている。例えば, 代表的な二次生成 NPAH である 2-ニトロフルオランテン(2-Nitrofluoranthene; 2-NFR) は, 燃焼排気粒子中からは検出されていないにもか かわらず, その大気中濃度は, 多くの NPAH の大気 中濃度を上回ることが知られている。

気相ラジカル開始反応による 2-NFR の生成スキー ムを図 1 に示す。2-NFR の母核をなす PAH であるフ ルオランテン (Fluoranthene; Flr) の最もフロンティア 電子密度の高い炭素に, OH (あるいは NO₃) ラジカ ルが付加した中間体を生成する。続いてこの中間体 のオルト位に NO₂が付加し,水(あるいは硝酸)が脱 離することで,最終生成物である2-NFR が生成する。 この機構による 2-NFR の生成収率は, OH 開始反応 で 3%, NO₃反応で 24%と見積もられている[*Atkinson and Arey*, 1994]。



図1 気相フルオランテン(Flr)のOHラジカル開始反応によるニトロ化機構。[*Finlayson-Pitts and Pitts*, 1997]

他の NPAH も同様の機構により二次生成すること が 知られている。例えば,2-ニトロピレン (2-Nitropyrene; 2-NP)も燃焼由来の排気粒子中から は検出されていない NPAH のひとつであるが,チャン バー実験によりピレン(Pyrene; Py)とOHラジカルとの 反応から 2-NP が生成することが確認されている。こ のチャンバー実験では、PyとOHラジカルの反応によ り 2-NP と 4-ニトロピレンがそれぞれ 0.5%および 0.06%の収率で生成することが認められている。一方 NO₃開始反応からは 2-NP の生成収率は非常に低く、 実大気中においては、2-NP 生成に対する NO₃反応 の寄与は無視できると結論されている[*Atkinson and Arey*, 1994]。

気相における PAH と OH ラジカルとの反応の速度

定数に関する報告は Atkinson らによって数多くなさ れており[Atkinson and Arey, 1994], その多くが 10-12 ~10⁻¹⁰ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹というオーダーの速度定数 を持つことが知られている。しかしながら、4 環を有す る PAH は蒸気圧がとりわけ低く,それらの気相反応 における速度定数を実験的に得るには困難を伴う。 BrubakerとHites[1998]は、高温下において得られた 反応速度を常温付近の値へ外挿することで, Flr と OH ラジカルとの反応速度定数を導いている。また筆 者らは、無極性溶媒中における PAH-NO3ラジカル 反応の速度が、気相中における PAH-OH ラジカル 反応の速度と強く相関することを利用して、Flr および PyとOH ラジカルとの気相中反応速度定数を実験的 に求めることに成功した[Kameda et al., 2005; Kameda et al., 2013]。この方法により導かれた Flr お よび Py と OH ラジカルとの反応速度定数は、それぞ れ 3.3×10^{11} および 5.6×10^{11} cm³ molecule 1 s⁻¹であ り、これらは Atkinson らによって導かれた値(ともに 5.0×10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹)に極めて近い。同様の 方法を用いて,これまで報告のなかった4環 PAC(ト リフェニレン、ベンゾ[a]アントラセン、クリセン、ベンズ アントロン)と OH ラジカル, NO3ラジカルとの反応速 度定数も導かれている「Kameda et al., 2013; Kameda *et al.*, 2017].

PAH と NO₃ラジカルとの反応速度は一般に OH ラ ジカルとの反応に比べて遅いが, 前述の 2-NFR のよ うに高い収率で NPAH が生成する場合がある。例え ば, ナフタレンとOH ラジカルとの反応による1-および 2-ニトロナフタレンの生成収率はともに 0.3%であるが, それに対して NO₃ラジカル開始反応による収率はそ れぞれ 17%および 7%と高い。また同様に, メチルナ フタレンとNO₃ラジカルとの反応によって生じるメチル ニトロナフタレンの収率も 30%と高いことが報告され ている[Atkinson and Arey, 1994]。

また,このような NPAH 間の生成収率の差異を利 用して,実大気中二次生成 NPAH の生成プロセスを 推定することが可能である。例えば,2-NFR は前述の とおり OH, NO₃両ラジカルとの反応により生成するが, 実際に大気中でどちらのプロセスを経て生成してい るかを,濃度変化のパターンなどから判別するのは 困難である。そこで, OH ラジカル開始反応のみによ って生成する 2-NP との定常濃度比を求めることによ って,その時の 2-NFR 生成プロセスを推定する試み がなされている。すなわち, 2-NFR, 2-NP がそれぞれ OH ラジカル開始反応のみにより生成していると仮定 すると,それらに関する速度定数や収率から, [2-NFR]/[2-NP] = 5 ~ 10 となると予想されるのに対し, NO₃ ラジカル開始反応の寄与が高い場合は [2-NFR]/[2-NP] >>10 となり,この関係から観測時に どちらの反応が優先的に進行していたかを推定する ことができる[*Bamford and Baker*, 2003]。

3.2 気-固不均一反応による二次生成

前述の通り、4環以上の PAH は多くが粒子上に存 在するため, 粒子上に付着した PAH とガス状物質と の不均一反応が, PAH の消滅および PAH 誘導体二 次生成の重要なプロセスのひとつとなる。不均一反 応による NPAH 生成に関する研究の歴史は古く, 1970年代に Pitts らによって, ガラス繊維フィルター上 に保持した PAHとNO2との反応が試みられたのが始 まりである[*Pitts et al.*, 1978]。Pyと1 ppmのNO₂との 24時間の暗反応では生成する1-NPの収率は0.02% と極めて低いが,痕跡量の硝酸が共存すると収率が 2.85%まで増加することが認められた[Tokiwa et al., 1981]。その後さまざまなサブストレート(substrate;例 えばフライアッシュ,木材燃焼由来粒子,すす粒子, DEP や, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂などの金属酸化物など) の上で同様の PAH-NO2反応が試みられているが, 程度の差こそあれ,いずれのサブストレート上でも PAH とガス状 NO2との反応速度は遅く, 実大気レベ ルのNO2濃度下においてこの反応によるNPAHの生 成は無視し得ると結論されていた[Finlayson-Pitts and Pitts, 2000]。ところが近年, 天然の土壌粒子上 に付着させた PAHとNO2との反応が非常に速く進行

し,高収率で NPAH を生成することが筆者らの研究 によって明らかとなった[Kameda et al., 2016]。

図 2a, bに, シリカ(SiO₂)粒子および中国砂漠土 壌(Chinese Desert Dust; CDD)粒子上での Pyと濃度 3 ppm の NO₂との反応に伴う, Py の減衰とニトロピレ ンの生成量の経時変化をそれぞれ示す。シリカ上で は Py が初期量のおよそ 50%まで減少するのに 12 時間を要したのに対し, CDD 上では反応の進行は 著しく, わずか 1 時間で 90%以上の Py が消失し, 同 時に最大収率(~60%)の 1-NP を与えた。生成した 1-NP 自身も続く反応で更にニトロ化され, 強変異原 性を有するジニトロピレン(Dinitropyrene; DNP)を生 じることが判明した。



図2 固相 Py と3 ppm NO₂(g)との反応によるニトロピ レン生成量の経時変化。紫: Py,赤:1-NP,橙:DNP。 (a) SiO₂ 上, (b) CDD 上。[*Kameda et al.*, 2016]

同様の検証を種々の参照サブストレート上で行っ た結果, CDD 同様 Py から 1-NP および DNP をすみ やかに生成するものと、反応の進行が緩慢なものとに 大別された。図 3 に、実験に用いたサブストレート上 におけるPyとNO2との反応による、1-NPの生成速度 を比較した。モンモリロナイト,カオリンなどの粘土鉱 物粒子上の反応で, CDD 上と同様の速い生成速度 が得られた。このことから、CDD 上における PAH ニト ロ化の促進には、CDD に含まれる粘土鉱物が寄与し ていることが疑われた。粘土鉱物に特徴的な性質とし て,その表面に酸点(無機固体表面の酸性を示すサ イト)を有することがあげられる。そこで、反応実験に 用いた粒子表面の酸性質をピリジン吸着一赤外分光 法にて評価しニトロ化反応速度との関連を検証したと ころ, 表面酸点, とりわけ電子対を受容するルイス(L) 酸点が豊富な粘土鉱物粒子上におけるニトロ化が際 立って速く進行することがわかった。この結果より, CDDに含まれる粘土鉱物粒子上のL酸点(すなわち 電子不足部位)が、Pyのニトロ化促進に強く影響して いるものと考えられた。表面のL酸点に吸着したPAH は電子をL酸点に供給するため、自身は活性なPAH ラジカルカチオンとなることが, 電子スピン共鳴法 (Electron Spin Resonance; ESR)などを用いた測定で 明らかにされている[Muha, 1967]。 表面吸着種として 共存する NO2が PAH ラジカルカチオンと反応し, σ 錯体を経由してニトロ化 PAHを与える反応機構により ニトロ化が進行したものと推定される(図 4)。なお,酸 が関与するPyのニトロ化促進の例としては、先述した ように NO2にガス状硝酸が共存することで 1-NP の収 率が増加するほか,ガス状塩酸や SO2が共存する場 合にも収率の増加が認められている[Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Inazu et al., 2000]。これらは液体の 硫酸エアロゾル表面等でも PAH のニトロ化が促進さ れる可能性を示唆しており、興味深い。

CDD 上およびアリゾナテストダスト(ATD) 上におけ る Py 減衰の見かけ(擬1次)の速度定数 kobsと NO2 濃度との関係を図5に示す。NO2濃度の増加とともに



図3 種々のサブストレート上における Py と 3 ppm NO₂(g) との反応による 1-NP 生成速度の比較。

ArH + DS⁺
$$\rightarrow$$
 ArH^{+,} + DS
ArH^{+,} + NO₂[,] \rightarrow Ar⁺< $\underset{H}{NO_2} \rightarrow$ ArNO₂ + H⁺

図4 ルイス酸点が関与するダスト上芳香族炭化水素 (ArH)の NO₂によるニトロ化の機構。DS⁺はダスト上の ルイス酸点, ArH⁺は生じたラジカルカチオンを表す。 [*Kameda et al.*, 2016]

 k_{obs} の値は頭打ちとなり, ダスト表面における Py と NO₂との反応はラングミュア・ヒンシェルウッド型の機 構(すなわち表面吸着種同士の反応)で説明できるこ とがわかった(図5中式1)。図5のプロットを式1でフ ィッティングして得られたパラメータ(k_{max} および K_{NO2}) の値を用いて,実大気レベルの NO₂濃度(例えば 50ppb)下における CDD 上 Py 減衰の見かけの速度 定数を求めると6.7×10⁻⁵ s⁻¹となり,このとき Pyの大気 内寿命は 4.1 時間と計算される。この値は、これまで 大気中 Py の消滅過程として最も重要とされてきた気 相 OH ラジカル反応の速度定数をもとに計算される 寿命(2.8 時間)と同程度であり、ダスト上における PAH-NO₂反応の重要性を示している。



図5 ダスト上 PyとNO₂との反応によるPy減衰の見か けの反応速度定数(k_{obs})とNO₂濃度の関係。CDD, Chinese Desert Dust; ATD, Arizona Test Dust。式(1) 中の k_{max} は k_{obs} の最高値, K_{NO2} は吸着平衡定数, [NO₂]_gは気相 NO₂濃度を表す。[Kameda et al., 2016]

3.3 黄砂発生時の実大気観測による NPAH 二次生成の検証

上述したダスト粒子上での NPAH 生成が実大気環 境中で起こるかどうかを,黄砂発生時を含む北京お よび能登での観測により検証した例を示す「Kameda et al., 2016]。黄砂は自然起源の粗大粒子で、日本 に飛来するものは3-4 µm に,北京ではより粗大側 に粒径分布のピークがあると言われている。そこで, 大規模な黄砂が観測された 2010 年3月に中国北京 市および石川県輪島市において,アンダーセンハイ ボリュームエアーサンプラーを用いて大気粒子の分 級捕集(5 段分級;<1.1 µm, 1.1~2.0 µm, 2.0~3.3 μm, 3.3~7.0 μm, >7.0 μm)を行い, 黄砂のより多く 含まれる粗大粒子フラクションを中心に NPAH の分 析・解析を行った。その結果, 大規模な黄砂飛来時 に両観測地点で Py のニトロ化体である 1-NP 濃度が 著しく増加していることがわかった。ここで, 1-NPの燃 焼発生源からの直接排出の影響を打ち消すため,一 次生成 PAH であり化学的に安定で気相への分配が ほとんどないベンゾ[k]フルオランテン (Benzo[k]fluoranthene; BkF)との濃度比を追跡する ことで、1-NPの黄砂上二次生成を評価した。

北京および輪島における飛来黄砂濃度と大気粒 子中[1-NP]/[BkF]比の日変化を,図6および図7に それぞれ示す。黄砂濃度は,環境省ライダー黄砂観 測データ提供ページより得た。北京では,黄砂が観 測された期間に粒径>7.0 µm の粒子中で [1-NP]/[BkF]比が上昇する傾向が認められ,とくに3 月20日の大規模黄砂飛来時を含む期間(3月19-22日)には,観測期間全体の平均値(0.50)の約8倍 (4.1)と,著しい比の増加が観測された。この結果は, 実大気中の黄砂表面において,1-NP が二次生成し ていたことを示唆している。







図7 輪島で観測された粗大粒子中 1-NP/BkF 濃度比 とダスト濃度の変化(2010 年 3 月)。

輪島では、黄砂が観測された 3 月 21 日を含む期 間(3月15-22日)に、粒径 > 7.0 µmの粒子中にお ける[1-NP]/[BkF]比は 0.044 となり、観測期間平均値 (0.016)の約3倍の値を示した。一方、粒径 2.0 - 3.3 µm および 3.3 - 7.0 µm のフラクションにおける [1-NP]/[BkF]比は、観測期間平均値(0.012 および 0.015)のそれぞれ約5倍(0.058)および7倍(0.11) へと大きく増加しており、比の増加が最も顕著に認め られたフラクションが、北京の場合と比較してやや微 小粒子側にシフトしていることがわかる。この結果は、 日本に飛来する黄砂の粒径分布のピークが北京で 観測される値よりも小さく、3 - 4 µm であることと符合 する。

黄砂表面で二次生成する有害化学物質はニトロピ レンだけなのだろうか?あらゆる化合物を網羅的に 分析することは困難なため, 粒子抽出物の毒性を指 標に, 黄砂時における化学物質の二次生成を評価し た[Kameda, in press]。ここでは, NPAH が示す直接 変異原性に対して高い感受性を有する Salmonella typhimurium MN2009 株を用いた umu 試験を,上述 の実大気試料に対して実施した。北京における粗大 粒子(>7.0 µm)の直接変異原性(代表的な変異原物 質である 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl)acrylamide 濃 度換算値)には冬(103 ± 17 pg/m³) >春(80 ± 38 pg/m³) > 夏(29 ± 16 pg/m³)と明確な大小関係が認 められ、とりわけ大規模な黄砂の飛来が確認された 2010年3月19日~22日の試料は、全観測期間中 で最も高い活性値(137 pg/m³)を示した(図 8)。輪島 においても同様に、大規模黄砂飛来時を含む期間 (2010年3月15日~22日)に捕集した粗大粒子(2.0 ~7.0 μm)の直接変異原性(7.7 pg/m³)が,他の観測 期間(夏:1.7±1.5 pg/m³,冬:2.4±2.2 pg/m³)と比べ 著しく高かった。我々が黄砂飛来時の二次生成を指 摘した 1-NP の実大気粒子変異原性に対する寄与は, せいぜい 2%程度にすぎないことが報告されている [Hayakawa et al., 1995]。したがって, 黄砂飛来時の 高い大気変異原活性は1-NPの二次生成による寄与



図8 北京(a)および輪島(b)で観測された粗大粒子抽 出物の変異原性。春の各プロット下の数字はサンプル 捕集期間(日付)を示す。夏と冬の値はそれぞれ4試 料の平均値±標準偏差を表す。[Kameda, in press]

だけでは説明ができず、大気の直接変異原性への 寄与が大きい様々な化合物が黄砂上で二次生成し ていたことを示唆するものである。

4.おわりに

本稿では有害化学物質として主に NPAH を取り上 げ、その大気内における"生成"に関して筆者のこれ までの研究を踏まえ概説したが, 生成した NPAH が その後どのように変質していくのかも興味深い課題で ある。例えば前述した 1-NP は, 光反応によって 5 種 のヒドロキシニトロピレン (Hydroxynitropyrene; OHNP) 異性体へと容易に変化することが,筆者らの研究に よって明らかになっている[Kameda et al., 2011a]。従 って,北京や輪島で観測された,黄砂上で生成した と考えられる 1-NP も、一部は既に OHNP をはじめと した他の化合物へ変化していた可能性がある。なお, OHNP は 1-NP に比べて変異原性はずっと低いが, エストロゲン様作用や抗アンドロゲン作用などのいわ ゆる内分泌かく乱作用を示すことが分かっており [Kameda et al., 2007; Kameda et al., 2011b], 化学変 化に伴って注目すべき毒性に変化が生じる一例であ るといえる。

また,未知の二次生成 NPAH もまだまだ残されて いることが予想される。近年,非常に高い変異原活性 を示す 2-ニトロトリフェニレン(2-Nitrotriphenylene; 2-NTP)が, 2-NFR と同様の OH および NO3 ラジカル 開始反応により大気中で二次生成していることが見 出された[Kameda et al., 2006]。前駆物質であるトリ フェニレン(Tp)の生物活性は低く,US Environmental Protection Agency (EPA) が環境汚染 物質として測定すべき項目の中に挙げた 16 種の PAHには含まれていない。しかし Tpの大気中濃度は 高く, それが大気中でニトロ化して生成する 2-NTPも 比較的高濃度で存在する。このように, 一次発生源 からは検出されずに見過ごされてきた化合物が,大 気中には高濃度で存在していることや,低有害性と みなされ重要視されていない化合物が、大気中の反 応によって有害な物質へと変化する事実は,単に特 定の化合物に関する発生源からの排出を管理・抑制 するだけでは、必ずしも大気環境の改善が充分では ないことを示している。前駆物質の排出状況を的確 に把握するとともに、それらの大気内での反応や消 滅プロセスも含めた包括的な環境中動態の理解が必 要である。

5. 参考文献

- Atkinson, R. and J. Arey (1994), Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens, *Environ. Health Perspect.*, 102, 117-126.
- Bamford, H.A. and J.E. Baker (2003), Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region, *Atmos. Environ.* 37, 2077-2091.
- Brubaker, W.W. and R.A. Hites (1998), OH reaction kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, *J. Phys. Chem.*, 102, 915-921.
- Finlayson-Pitts, B.J. and J.N. Pitts (1997), Tropospheric Air

Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles, *Science*, 276, 1045-1051.

- Finlayson-Pitts, B.J. and J.N. Pitts (2000), Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Academic Press, San Diego, CA.
- Hayakawa, K., Y. Kawaguchi, T. Murahashi, and M. Miyazaki (1995), Distributions of nitropyrenes and mutagenicity in airborne particulates collected with Andersen sampler, *Mutat. Res.*, 348, 57-61.
- Hayakawa, K., et al. (2007), Estrogenic/antiestrogenic activities of polycyclic aromatic hydrocarbons and their monohydroxylated derivatives by yeast two-hybrid assay, *J. Health Sci.*, 53, 562-570.
- Hayakawa, K., et al. (2011), Estrogenic/antiestrogenic activities of quinoid polycyclic aromatic hydrocarbons, J. Health Sci., 57, 274-280.
- 久松由東(1998),大気環境中における変異(癌)原物質の生成とその変異原性,大気環境学会誌,33,A77-A84.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (2012), Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1– 105, IARC, Lyon.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (2014), World Cancer Report 2014, IARC, Lyon.
- Inazu, K., N. Tsutsumi, K. Aika, and Y. Hisamatsu (2000), SO₂-Enhanced Nitration of Fluoranthene and Pyrene Adsorbed on Particulate Matter in the Heterogeneous Reaction in the Presence of NO₂, *Polycyclic Aromat. Compd.*, 20, 191-203.
- Kameda, T., et al. (2005), A novel technique to determine the rate constants for the gas-phase reactions of low-volatile compounds with OH radical using a relative-rate method in CCl4 liquid phase-system, *Chem. Lett.*, 34, 758-759.
- Kameda, T., K. Inazu, Y. Hisamatsu, N. Takenaka, and H. Bandow (2006), Isomer distribution of nitrotriphenylenes in airborne particles, diesel exhaust particles, and the products of gas-phase radical-initiated nitration of triphenylene, *Atmos. Environ.*, 40, 7742-7751.

- Kameda, T., et al. (2008), Evaluation of endocrine disrupting activities of monohydroxylated derivatives of 1-nitropyrene by yeast two-hybrid assay, *J. Health Sci.*, 54, 118-122.
- Kameda, T., A. Akiyama, A. Toriba, N. Tang, and K. Hayakawa (2011a), Atmospheric formation of hydroxynitropyrenes from a photochemical reaction of particle-associated 1-nitropyrene, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 3325-3332.
- Kameda, T., et al. (2011b), Mutagenicities and endocrine disrupting activities of 1-hydroxy-2-nitropyrene and 1-hydroxy-5-nitropyrene, *J. Health Sci.*, 57, 372-377.
- Kameda, T., et al. (2013), Prediction of rate constants for the gas phase reactions of triphenylene with OH and NO₃ radicals using a relative rate method in CCl₄ liquid phase-system, *Chemosphere*, 90, 766-771.
- Kameda, T., et al. (2016), Mineral dust aerosols promote the formation of toxic nitropolycyclic aromatic compounds, *Sci. Rep.*, 6, 24427, doi: 10.1038/srep24427.
- Kameda, T., K. Asano, H. Bandow, and K. Hayakawa (2017), Estimation of rate constants for gas-phase reactions of chrysene, benz[a]anthracene, and benzanthrone with OH and NO₃ radicals via a relative rate method in CCl₄ liquid phase-system, *Polycyclic Aromat. Compd.*, 37, 101-105.
- Kameda, T. (in press), Secondary formation of toxic nitropolycyclic aromatic hydrocarbons promoted on mineral dust aerosols, in *Trans-Boundary Pollution in North-East Asia*, edited by K. Hayakawa, Nova Science Publishers, NY.
- 環境省 (2018), 平成 28 年度 大気汚染の状況, https://www.env.go.jp/press/files/jp/108676.pdf.
- 小池英子(2013),多環芳香族炭化水素と誘導体の毒性機 序解明へのアプローチ,エアロゾル研究,28,34-41.
- Muha, G.M. (1967), Electron spin resonance studies of aromatic hydrocarbons adsorbed on silica-alumina. I. Perylene, J. Phys. Chem., 71, 633-640.
- Pitts, J.N., et al. (1978), Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: facile formation of mutagenic

nitro derivatives, Science, 202, 515-519.

- Richter, H. and J.B. Howard (2000), Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 26, 565-608.
- Schuetzle, D. (1983), Sampling of vehicle emissions for chemical-analysis and biological testing, *Environ. Health Perspect.* 47, 65–80.
- Tang, N., et al. (2005), Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries, *Atmos. Environ.*, 39, 5817 -5826.
- Tokiwa, H., R. Nakagawa, K. Morita, and Y. Ohnishi (1981), Mutagenicity of nitro derivatives induced by exposure of aromatic compounds to nitrogen dioxide, *Mutat. Res.*, 85, 195-205.
- Yang, X.Y., et al. (2010), Indirect- and direct-acting mutagenicity of diesel, coal and wood burning-derived particulates and contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons, *Mutat. Res.-Genet. Toxicol. Environ. Mutag.*, 695, 29–34.

原稿受領日: 2018 年 5 月 18 日 掲載受理日: 2018 年 6 月 6 日

- 著者所属:
- 1. 京都大学 大学院エネルギー科学研究科
- * 責任著者:

Takayuki Kameda <tkameda@energy.kyoto-u.ac.jp>