

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 (PM_{2.5}) 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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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、PM_{2.5} 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。PM_{2.5} 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す, 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 PAHQ 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, ディ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受け, 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 O_3 , 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 と OH ラジカルとの反応は速く進行し, 大気中 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 NO_2 と O_3 との反応によって生成する NO_3 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 NO_3 ラジカルと PAH との反応は, NO_2 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]。

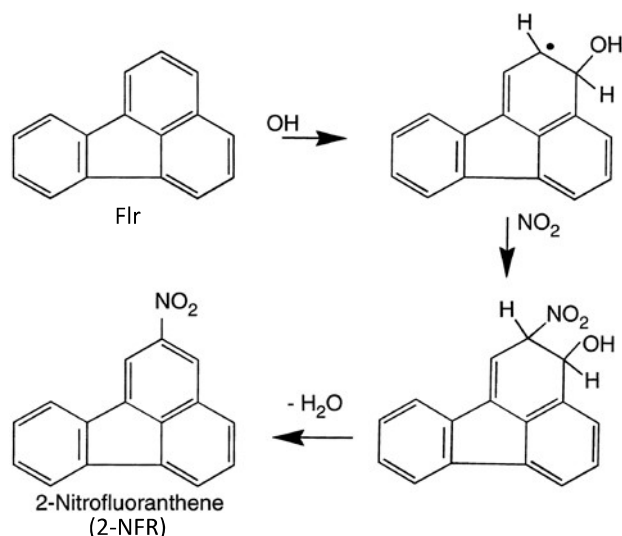


図1 気相フルオランテン(Flr)の OH ラジカル開始反応によるニトロ化機構。[Finlayson-Pitts and Pitts, 1997]

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 ラジカルとの反応により 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 $10^{-12} \sim 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 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 $5.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり, これらは Atkinson らによって導かれた値 (ともに $5.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 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、 $[2\text{-NFR}]/[2\text{-NP}] = 5 \sim 10$ 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 $[2\text{-NFR}]/[2\text{-NP}] \gg 10$ 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、天然の土壤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壤 (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。

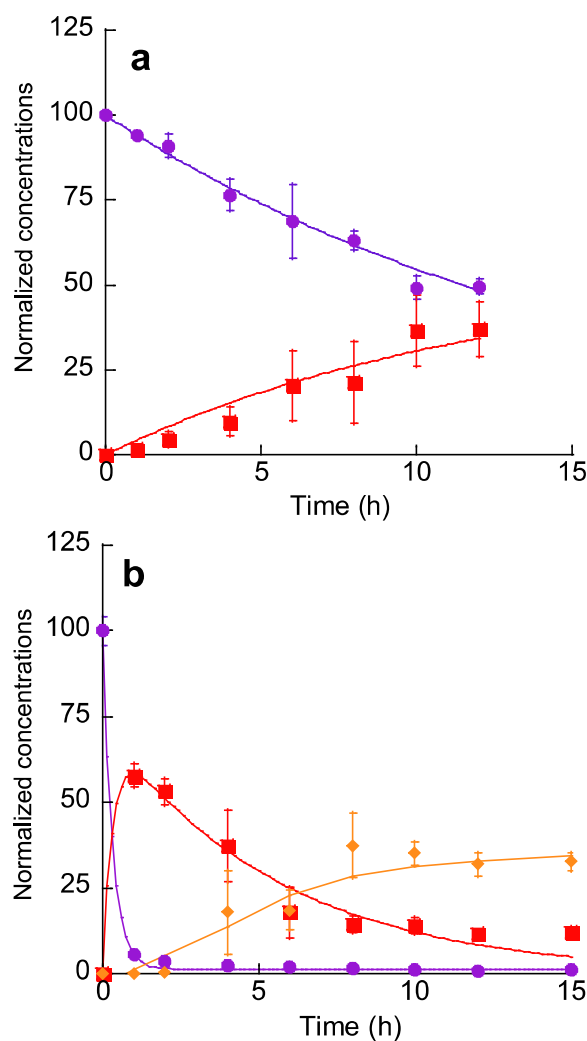


図2 固相 Py と 3 ppm NO₂(g) との反応によるニトロピレン生成量の経時変化。紫: Py, 赤: 1-NP, 橙: DNP。(a) SiO₂ 上, (b) CDD 上。[Kameda et al., 2016]

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の大別された。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-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 k_{obs} と NO₂ 濃度との関係を図 5 に示す。NO₂ 濃度の増加とともに

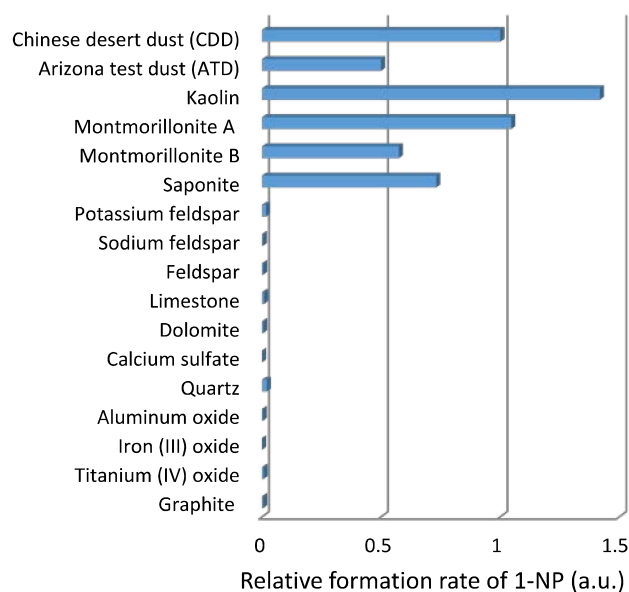


図3 種々のサブストレート上における Py と 3 ppm NO₂(g) との反応による 1-NP 生成速度の比較。

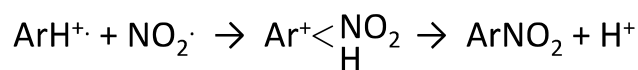
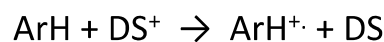


図4 ルイス酸点が関与するダスト上芳香族炭化水素(ArH)の NO₂ によるニトロ化の機構。DS⁺はダスト上のルイス酸点, ArH⁺は生じたラジカルカチオンを表す。[Kameda et al., 2016]

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_{NO_2}) 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 $6.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 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。

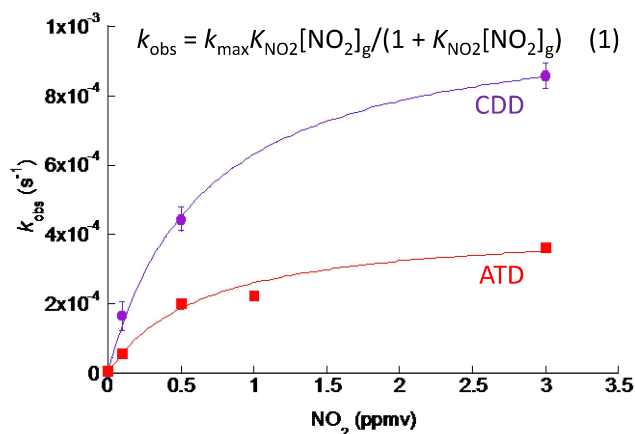


図5 ダスト上PyとNO₂との反応によるPy減衰の見かけの反応速度定数(k_{obs})とNO₂濃度の関係。CDD, Chinese Desert Dust; ATD, Arizona Test Dust。式(1)中の k_{max} は k_{obs} の最高値、 K_{NO_2} は吸着平衡定数、 $[\text{NO}_2]_g$ は気相NO₂濃度を表す。[Kameda et al., 2016]

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わるかを、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ウムエアサンプラーを用いて大気粒子の分級捕集(5段階分級; <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。

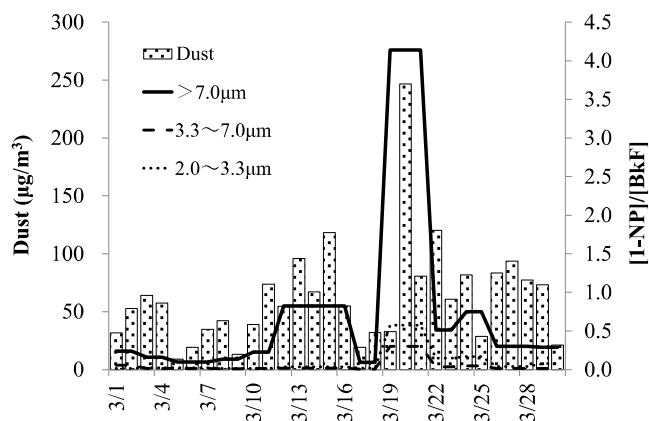


図6 北京で観測された粗大粒子中1-NP/BkF濃度比とダスト濃度の変化(2010年3月)。

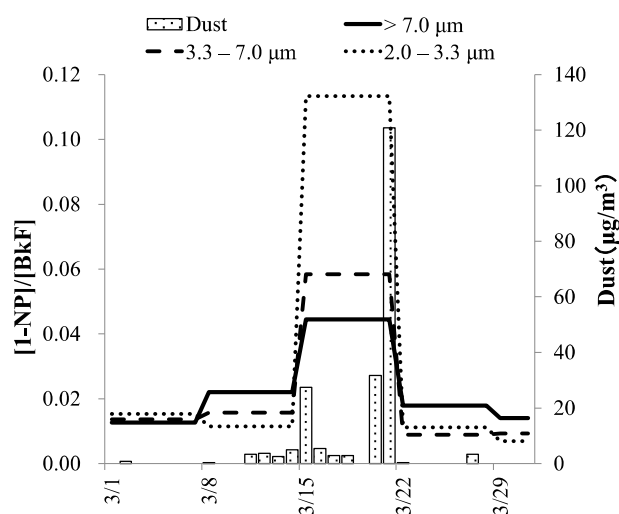


図7 輪島で観測された粗大粒子中1-NP/BkF濃度比とダスト濃度の変化(2010年3月)。

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 $> 7.0 \mu\text{m}$ 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 $2.0 - 3.3 \mu\text{m}$ および $3.3 - 7.0 \mu\text{m}$ 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、 $3 - 4 \mu\text{m}$ 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($> 7.0 \mu\text{m}$)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($103 \pm 17 \text{ pg}/\text{m}^3$) > 春($80 \pm 38 \text{ pg}/\text{m}^3$) > 夏($29 \pm 16 \text{ pg}/\text{m}^3$)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($137 \text{ pg}/\text{m}^3$)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($2.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$)の直接変異原性($7.7 \text{ pg}/\text{m}^3$)が、他の観測期間(夏: $1.7 \pm 1.5 \text{ pg}/\text{m}^3$, 冬: $2.4 \pm 2.2 \text{ pg}/\text{m}^3$)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

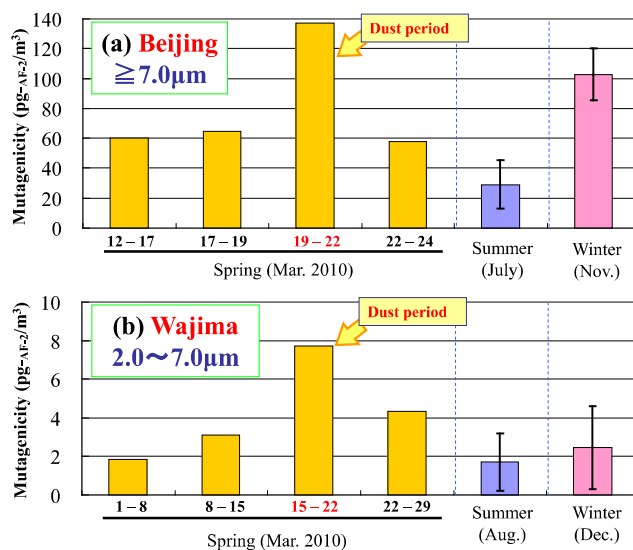


図8 北京(a)および輪島(b)で観測された粗大粒子抽出物の変異原性。春の各プロット下の数字はサンプル捕集期間(日付)を示す。夏と冬の値はそれぞれ4試料の平均値±標準偏差を表す。[Kameda, in press]

だけでは説明ができず、大気的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、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 benzo[a]anthracene 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>