Studies on Behavior and Reduction of Environmental Nitroarenes

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Hayakawa, Kazuichi メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/48778

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



KAKEN

1995
58

ニトロアレーンの環境動態解析とその軽減に関する基礎研究

（課題番号06672138）

平成7年度科学研究費補助金（一般研究(C)）研究成果報告書

平成8年3月

研究代表者　早川和一

（金沢大学大学院自然科学研究科助教授）

N

j

KAKEN
1995
58

[はしがき]

大気質の悪化と肺がんや喘息などの疾病との関連が指摘されている．その対策として，欧米に続いてわが国でも大気の環境基準や排出基準の策定が急がれている．最近環境庁はその候補物質として284種の有害大気汚染物質リストを発表した．この中には強い発がん性を有する幾つかのニトロアレーン類が含まれているが，大気中の濃度が極めて低いために従来の分析法では十分に測定できないものや，まだリストアップされていないものもある．有効な規制を施すためにはこれらのニトロアレーンの生体影響を明らかにするだけでなく，高感度分析法の開発と汚染の実態把握，未来予測が不可欠である．

既に本研究班員らは，これらのニトロアレーンのうち，特に発がん性が強いにもかかわらず従来の分析法では感度が不足して追跡が困難であったジニトロピレンとニトロピレンを主な分析対象として化学発光検出高速液体クロマトグラフィーの原理を応用した超高感度分析法を開発した．本研究では，この方法を都市大気及び主要排出源の一つと推定される自動車排ガス粉じんに適用して，これらの化合物による都市大気汚染の現状把握と動態解析を行なった．また，大気中におけるニトロアレーンの存在様態と発がん性／変異原性への寄与を明らかにするとともに，環境負荷のないニトロアレーン軽減対策に関する研究の一環として植物及び微生物による吸着・分解作用の研究に着手した．

本研究は，平成６，７年度にわたって文部省科学研究費補助金（一般研究（C））の交付を受け，金沢大学大学院自然科学研究科並びに薬学部と石川県保健環境センターの共同で，主に金沢大学薬学部において行なわれた．研究成果の報告にあたり，大気試料の採取と各種測定にご協力いただいた北海道環境科学研究センター，東京都立衛生研究所並びに関係各位に深く感謝の意を表する．

研究組織と研究経費は次の通りである．

研究組織

研究代表者：　早川和一（金沢大学大学院自然科学研究科・助教授）
研究分担者：　宮崎元一（金沢大学薬学部・教授）
研究分担者：　御影雅幸（金沢大学薬学部・助教授）
研究分担者：　松田晴夫（石川県保健環境センター・専門研究員）

研究経費

平成６年度	１，５００千円
平成７年度	５００千円
計	２，０００千円

8000-45280-4
金沢大学附属図書館

［研究発表］

（１） 学会誌等

1) Kazuichi Hayakawa, Mizuka Butoh, Yukiko Hirabayashi, Motoichi Miyazaki: Determination of 1,3-, 1,6-, 1,8-Dinitropyrenes and 1-Nitropyrene in Vehicle Engine Exhaust Particulates; *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, 40, 20-25 (1994).

2) Kazuichi Hayakawa, Noriko Terai, Tsuyoshi Murahashi, Motoichi Miyazaki: Development of Nitroarene Analyzer; *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, 40, P-29 (1994).

3) 村橋　毅, 早川和一, 岩本侑子, 宮崎元一: 蛍光／化学発光検出高速液体クロマトグラフィーによる大気粉じん中の多環芳香炭化水素及びそのニトロ誘導体の同時分析; 分析化学, 43, 1017-1019 (1994).

4) 早川和一: （総説） 生活環境化学物質を対象とする新規光学検出液体クロマトグラフィーの開発; 薬誌, 114, 669-680 (1994).

5) Kazuichi Hayakawa, Tsuyoshi Murahashi, Mizuka Butoh, Motoichi Miyazaki: Determination of 1,3-, 1,6-, and 1,8-Dinitropyrenes and 1-Nitropyrene in Urban Air by HPLC Using Chemiluminescence Detection; *Environ. Sci. Technol.*, 29, 928-932 (1995).

6) Tsuyoshi Murahashi, Motoichi Miyazaki, Ryuichi Kakizawa, Yoshihisa Yamagishi, Moritsugu Kitamura, Kazuichi Hayakawa: Diurnal Concentrations of 1,3-, 1,6-, 1,8-Dinitropyrenes, 1-Nitropyrene and Benzo[*a*]pyrene in Air in Downtown Kanazawa and the Contribution of Diesel-Engine Vehicles; *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, 41, 328-333 (1995).

7) Kazuichi Hayakawa, Yoshitatsu Kawaguchi, Tsuyoshi Murahashi, Motoichi Miyazaki: Distributions of Nitropyrenes and Mutagenicity in Airborne Particulates Collected with an Andersen Sampler; *Mutation Res.*, 348, 57-61 (1995).

8) Kazuichi Hayakawa, Tsuyoshi Murahashi, Motoichi Miyazaki: Behavior of Mutagenic Nitroarenes in Urban Air; *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, 41, P-13 (1995).

（２） 口頭発表

1) Kazuichi Hayakawa, Motoichi Miyazaki: Determination of Mutagenic Nitroarenes in Urban Air by High-Performance Liquid Chromatography with Chemiluminescence Detection; 8th International Symposium on Bioluminescence & Chemiluminescence, Cambridge, England, September 5-8, 1994.

2) 早川和一, 村橋　毅, 宮崎元一: 都市大気中変異原性ニトロアレーンの動態, 第20回環境トキシコロジーシンポジウム, 東京, 平成6年9月21日-22日.

3) 川口佳辰, 早川和一, 村橋　毅, 宮崎元一: 大気粉じん粒径別のジニトロピレンニトロピレン及び直接変異原性分布; 日本環境変異原学会第23回大会, 静岡, 平成6年11月24日-26 日.

4) 川口佳辰, 早川和一, 村橋　毅, 宮崎元一: ニトロアレーンの変異原性解析における化学発光検出HPLCとAmes試験併用の有用性; 日本薬学会北陸支部第91回例会, 富山, 平成6年12月3日.

5) 村橋　毅, 早川和一, 宮崎元一: 大気粉じんに付着したニトロ多環芳香族炭化水素の太陽光による光分解; 日本薬学会第115年会, 仙台, 平成7年3月29日-31日.

6) 早川和一, 村橋　毅, 川口佳辰, 宮崎元一: ニトロアレーン分析計による都市大気中変異原性ジニトロピレン及びニトロピレンの日内変動の追跡; 第56回分析化学討論会, 大阪, 平成7年5月11日-12日.

7) 早川和一, 村橋　毅, 川口佳辰, 宮崎元一: 化学発光検出高速液体クロマトグラフィーによる都市大気中発がん性ニトロアレーンの追跡; 生物発光・化学発光研究会第14回学術講演会, 東京, 平成7年5月20日.

8) 川口佳辰, 早川和一, 村橋　毅, 宮崎元一: 大気粉じん中のニトロアレーンの定量値からみたエイムス試験菌株の評価; 日本分析化学会第44年会, 札幌, 平成7年9月27日-29日.

9) 川口佳辰, 早川和一, 村橋　毅, 宮崎元一: 大気粉じん中のニトロアレーンの定量値からみたエイムス試験菌株の評価; 日本環境変異原学会第24回大会, 大阪, 平成7年11月20日-22日.

10) 中村昭夫, 神田哲雄, 早川和一, 宮崎元一: ディーゼルエンジン排出粉じん抽出物の分画とニトロアレーンと直接変異原活性の分画分布; 日本薬学会第116年会, 金沢, 平成8年3月27日-29日.

（３）特別講演等

1) 早川和一: 廃棄物のモニタリング技術; 富山技術開発事業団ハイテクゼミナール, 富山, 平成6年8月31日.

2) 早川和一: ジニトロピレンの超高感度分析法開発と大気内挙動; 公開シンポジウム「未規制大気汚染物質の挙動と毒性－発がん関連物質－」, 金沢, 平成7年6月23日.

3) 早川和一: 金沢における未規制大気汚染物質の現状; 金沢大学自然科学研究科第２回公開シンポジウム, 金沢, 平成7年9月26日.

4) 早川和一: 都市域における有害大気汚染物質の現状; 第39回全国環境衛生大会, 金沢, 平成7年11月9日.

5) 早川和一: 有害大気汚染物質測定法の現状と今後の課題; 日本大気環境学会 平成7年度中部支部講演会, 静岡, 平成7年12月8日.

（4） 出版物

1) 公開シンポジウム「未規制大気汚染物質の挙動と毒性－発がん関連物質－」要旨集, 文部省科学研究補助金研究早川班, 平成7年6月23日.

［研究成果］

1 .本研究の背景と目的

ニトロアレーンは有機化合物の不完全燃焼によって生成し，主な発生源として自動車などの内燃機関が考えられている．また，大気中で多環芳香族炭化水素と窒素酸化物から二次生成することも報告されている．ニトロアレーンには発がん性，変異原性を有するものが多く，特に1,3-，1,6-，1,8-ジニトロピレン(DNP）や1-ニトロピレン(NP）の変異原性は極めて強いことから，これらの化合物がヒトの健康に及ぼす影響が懸念されている．そのため，発生源からの排出量を明らかにし，環境内動態を把握することは極めて重要である．しかし，環境中ニトロアレーンの分析法としてこれまで報告されているGC／MSや蛍光検出HPLC法等は，大気中濃度が極めて低いDNPに対しては感度不足であり，大気内動態を追跡することが困難であった．

このような問題を解決し，ニトロアレーンの大気内動態を明らかにするために，本研究班員らは化学発光検出HPLCの原理を応用したニトロアレーンの超高感度分析法を開発した．本法は，DNPや1-NPなどのニトロアレーンをアミノ体に還元してから分離，あるいは分離してから還元し，化学発光検出するものであり，従来の方法より２桁以上の高感度化が達成され，大気中のDNPの定量が可能になった．

本研究では，開発した分析法を用いて大気中ニトロアレーン濃度を追跡することにより，DNP，1-NPの大気内動態（日内変動性，季節変動性，都市間差）及び発生源としての自動車の寄与を明らかにした．さらに，本法とAmes試験法を併用することにより，DNP，1-NPの大気変異原性に対する寄与を試算し，大気中ニトロアレーンの生体影響に関する基礎知見を得た．

2.ニトロアレーンの大気内動態

2-1.大気中濃度の日内変動及び季節変動性

金沢市内において，ハイボリュームエアーサンプラーで捕集した大気粉じん中の1,3-，1,6-，1,8-DNP及び1-NPを定量した結果，3年間の平均濃度はDNPの3異性体のいずれについても数 fmol m^{-3}，1-NPはサブ pmol m^{-3}～1 pmol m^{-3}であり，DNPは1-NPよりも約2桁低濃度であった.

2時間毎に24時間にわたって捕集した大気粉じん中のDNP，1-NP濃度を定量した結果，これらの濃度には，日中(6:00～20:00)に高く，夜間から早朝(20:00～6:00)に低い日内変動が認められた．この変動は同地点で測定した交通量と強い相関を示したことより，大気中DNP，1-NPの主要発生源が自動車であり，その排出量の変化が日内変動の主な要因であることが明らかになった.

一方，各季節毎に3年間にわたって捕集した大気粉じん中のDNP，1-NP濃度を定量した結果，いずれの化合物濃度も春から夏に低く，秋から冬に高い季節変動を示した．この変動は発生量の指標となる交通量との相関が低いことから，変動の要因は大気中における拡散や分解である可能性が高い．夏に低濃度となる原因には，気象条件やモデル実験結果などから，太陽光による光分解が推定された．【参考研究発表: 1-2), 1-5), 1-6), 1-8), 2-5), 2-6)】

2-2.都市間比較

DNP，1-NPの大気中濃度や大気内動態の都市間における相違を明らかにするため，金沢市，渋谷区（東京都），札幌市（北海道）の3都市についての比較を行った.

上記3都市の，交通量の多い幹線道路脇で捕集した大気粉じん中DNP及び1-NPの平均濃度を比較した結果，いずれの都市においてもDNPは1-NPよりも2桁以上低濃度であったが，札幌市の1-NP濃度は他の2都市と比較して顕著に高かった．次項で述べるように市街地では大気中1-NPのほとんどがガソリン車からではなくディーゼル車から排出されていると考えられる．札幌市は3都市の中では自動車の保有台数に占めるディーゼル車の割合が最も高いことから，ディーゼル車からの排出量の差がこの組成の違いの原因の一つであると考えられた.

次に昼夜の濃度について比較したところ，都市の特徴によって多少の違いが見られるが，概ね昼高く夜低い変動が認められた．ただし，渋谷区の夏のDNP濃度は，逆に夜高く昼低い変動が認められた．この要因の一つとして，まず，2-1で述べたように，夏はDNPが光分解されやすい．さらに昼夜変動は自動車からの排出量に依存するが，渋谷区は他の2都市と比較して昼夜間の交通量の差が小さい可能性が高

く，DNPが光分解されやすい夏の日中には，分解量が昼夜間の排出量の差を上回ったことが推定された.

3.自動車排ガス中DNP，1-NP濃度

自動車排ガス粉じん中の DNP及び1-NPを定量した結果，粉じん中1,3-，1,6-，1,8-DNP濃度はガソリン車とディーゼル車の違いによらずいずれの異性体でもサブ pmol mg^{-1}であったが，1-NP濃度はDNPと比較してガソリン車で1桁，ディーゼル車では2桁高濃度であった．この結果，自動車排ガス粉じんの［1,3- + 1,6- + 1,8-DNP］／［1-NP］比はガソリン車に比べてディーゼル車では著しく小さいことが分かった．この組成比を大気粉じんと自動車排ガス粉じんで比較すると，大気粉じんはディーゼル車排ガス粉じんの組成に極めて近く，大気中DNP及び1-NPの発生源としてのディーゼル車の寄与率を計算すると，それぞれ約90%，99%以上であることが明らかとなった．【1-1), 1-5), 1-6)】

4.大気中ニトロアレーンの変異原性

ニトロアレーン分析を行った大気粉じんについて，Ames試験法によって直接変異原性（-S 9 mix条件）を測定したところ，大気粉じん抽出物の変異原活性値と1,3-，1,6-，1,8-DNP及び1-NPの定量値の経時的推移は類似しており，特にニトロピレン類に選択性が高い*S. typhimurium* YG1024株を用いた場合に高い相関が認められた（相関係数 r=0.97～0.88）．共存成分による変異原性の増強あるいは抑制作用を無視できるものと仮定して大気直接変異原活性における上記化合物の寄与率を求めたところ，1,3-，1,6-，1,8-DNPはそれぞれ1-NPに匹敵するかそれ以上であり，4化合物の合計はTA98株では10%弱，YG1024株では30%弱を占めると試算された．また，アンダーセンハイボリュームエアーサンプラーにより分粒捕集した大気粉じんを用いてDNP及び1-NPの定量を行ったところ，肺胞に沈積する割合の高い粒径1.1 μm以下の最微細粉じん分画にDNP類の74%以上，1-NPの85%以上が存在していることが明らかとなった．以上の結果を考え合わせると，DNP，1-NPは肺がん増加要因の一つとして監視すべき物質であると言えよう.

一方，DNP，1-NP以外に大気変異原活性に寄与する化合物を明らかにするため，大気粉じん抽出物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより極性の違いに従っ

て分画し，それぞれの変異原活性を測定した．各分画の直接変異原活性値を比較した結果，大気変異原活性に寄与するDNP，1-NP以外の物質の多くは，DNPよりも低極性であることが推定された．【1-7), 2-3), 2-4), 2-10)】

5 .結語

本研究では，開発した超高感度ニトロアレーン分析法を用いてDNPや1-NPの大気内動態を追跡した結果，これらの化合物濃度の日内及び季節変動傾向とその要因，都市間の相違，ならびに発生源としてディーゼル車の寄与が極めて大きいことを明らかにした．また，大気変異原性に対するこれらの化合物の寄与が無視できない大きさであり，ヒトの肺胞に沈積する割合の高い粒径の小さな粉じんに多く分布していることも明らかにした．現在日本ではバスの97%，トラックの68%，乗用車の10%がディーゼル車であり，その割合は増加傾向にある．これらのことを考え合せると，都市大気汚染物質としてのニトロアレーンの更に詳細な動態把握が緊急に必要であり，排出抑制や除去が今後の重要な課題であると言えよう．