

環日本海都市の多環芳香族炭化水素/ニトロ多環芳香族炭化水素の発生と曝露の国際比較

著者	早川 和一
雑誌名	平成16(2004)年度 科学研究費補助金 基盤研究(B) 研究成果報告書
巻	2003-2004
ページ	9p.
発行年	2005-03-01
URL	http://hdl.handle.net/2297/48774



環日本海都市の多環芳香族炭化水素／ニトロ多環
芳香族炭化水素の発生と曝露の国際比較

(課題番号：15406001)

平成15年度～平成16年度科学研究費補助金(基盤研究(B)(2))
研究成果報告書

平成17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／薬学系教授)

金沢大学附属図書館



0500-04124-5

「はしがき」

産業革命以後、エネルギー源として世界の石炭や石油の消費量が飛躍的に増加した。その主体は日本など先進国では既に石炭から石油へ移行したが、発展途上国では石炭への依存が高く、消費量も増加し、深刻な大気汚染を招いている。また、自動車は、先進国だけでなく発展途上国でも主要な交通輸送手段として爆発的に増加し、特にディーゼル車の排ガス粉塵は都市の大気質の悪化を招いている。申請者らは多環芳香族炭化水素（PAH）、ニトロ多環芳香族炭化水素（NPAH）の超高感度分析法を世界に先駆けて開発し、国内の都市大気汚染の解析を進めてきた。

本課題研究は、代表者が拠点リーダーをつとめる文部科学省21世紀COE「環日本海域の環境計測と長期・短期変動予測」（平成14～18）と密接に連携して進めてきた。得られた主な成果は下記に要約される。

（1） これまでに調査してきたわが国の金沢、東京、札幌、北九州に加えて、日本海を挟んだ大陸に位置するロシア・ウラジオストク、中国・瀋陽、韓国・ソウルでエアロゾルを同時に捕集して多環芳香族炭化水素（PAH）、ニトロ多環芳香族炭化水素（NPAH）を分析し。都市のエネルギー事情と交通事情に伴う発生源による違い、共存成分及び気象因子が及ぼす影響を詳細に解析した。その結果、瀋陽とウラジオストクの平均大気中PAH濃度はソウル、北九州、金沢、東京、札幌より著しく高かったが、平均大気中NPAH濃度は北九州以外を除くと同レベルであった。いずれの都市でもPAHとNPAH濃度には明確な季節変動（冬>夏）が見られた。瀋陽とウラジオストク、北九州のPAHに対するNPAHの濃度比は石炭燃焼ストーブ排出粉塵のそれに近似し、ソウル、金沢、東京、札幌の値はディーゼル車排出粉塵のそれに近似していた。これより、環日本海域の大気汚染の現状が明らかにできただけでなく、PAHに対するNPAHの濃度比が、都市大気粉塵の発生源である石炭燃焼システムとディーゼル車の識別指標として有用なことを明らかにした。

(2) ヒトのPAH曝露を正確に評価する方法として、HPLCによるベンソ[a]ピレンの全モノ水酸化異性体の一斉分析法を確立した。この方法では、1-水酸化ベンソ[a]ピレンの重水素標識体を内標準とし、逆送カラムによりこれらを分離溶出して、蛍光検出することにより達成した。次いで、この方法を他の水酸化PAHに応用展開し、さらに、尿中に排泄された2～4環のPAH代謝物（水酸化体及びそのグルクロン酸抱合体、硫酸抱合体）を酵素により加水分解して、水酸化PAHとしてHPLCにより一斉分析する方法を開発した。本法は、喫煙者と非喫煙者の違いを明らかにできるなど、PAH曝露評価法として有用なことがわかった。

(3) ディーゼル排出粉塵（DEP）の有機溶剤抽出物（DEPE）にエストロゲン様／抗エストロゲン作用及び抗アンドロゲン作用があることを、ヒト培養細胞を用いて見出した。そこで、DEPEを液-液抽出で分画し、更にシリカゲルカラムクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）で詳細に分画した。得られた各画分について、酵母two-hybrid法によりエストロゲン様／抗エストロゲン作用及び抗アンドロゲン作用評価し、LC-MSにより、いくつかの活性物質の同定に至った。

本課題研究の遂行にご指導、ご鞭撻を賜った諸先生、研究に協力頂いた多くの仲間へ深く感謝する。本課題研究は2年間で終了するが、上述の文部科学省21世紀COE「環日本海域の環境計測と長期・短期変動予測」（平成14～18）と密接に連携して継続している。今後も、更なる成果が加えられるように努力する所存である。

「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／教授）
研究分担者： 木津良一（金沢大学大学院自然科学研究科／助教授）
研究分担者： 田村憲治（(独) 国立環境研究所 環境健康研究領域
／主任研究員）

「交付決定額(配分額)」

(金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成15年度	5,800	0	5,800
平成16年度	3,700	0	3,700
総計	9,500	0	9,500

「研究発表」

1. 学術論文

- 1) Taga, R., Hattori, T., Tang, N., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K., Direct-Acting Mutagenicity of Coal Burning Particulate Extracts and Contribution of Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Mut. Res.*, **581** (1-2), 91-95 (2005)
- 2) Iio, R., Chinaka, S., Takayama, N., Hayakawa, K., Simultaneous Chiral Analysis of Methamphetamine and Related Compounds by Capillary Electrophoresis/Mass Spectrometry Using Anionic Cyclodextrin, *Anal. Sci.*, **21**(1), 15-19 (2005).
- 3) 伊藤 宏, 早川和一, 山本 敦, 村瀬 篤, 星野邦広, 久野 稔, 早川和美, セプトムフリーGCインジェクターの開発, *分析化学*, **54** (3), 221-226 (2005)
- 4) Kodama, S., Yamamoto, A., Iio, R., Sakamoto, K., Matsunaga, A., Hayakawa, K., Chiral Ligand Exchange Capillary Electrophoresis Using Borate Anions as a Central Ion. *Analyst*, **129**, 1238-1242 (2004).
- 5) Chetiyankornkul, T., Toriba, A., Kizu, R., Kimura, K., Hayakawa, K., Hair Analysis of Nicotine and Cotinine for Evaluating Tobacco Smoke Exposure by Liquid Chromatography-mass Spectrometry. *Biomed. Chromatogr.*, **18**(9), 655-661 (2004).
- 6) Chetiyankornkul, T., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K., Urinary 2-hydroxyfluorene and 1-hydroxypyrene levels in smokers and non-smokers in Japan and Thailand. *Polycycl. Aromat. Comp.*, **24**(4-5), 467-474 (2004).
- 7) Okamura, K., Kizu, R., Toriba, A., Mizokami, A., Burnstein, K. L., Klinge, C. M., Kato, S., Hayakawa, K., Variation in the Antiandrogenic Activity of Diesel Exhaust Particulates Emitted under Different Engine Loads. *Polycycl. Aromat. Comp.*, **24**(4-5), 743-757 (2004).
- 8) Tozuka, Y., Watanabe, N., Osawa, M., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K., Transfer of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Fetuses and Breast Milk of Rats Exposed to Diesel Exhaust. *J. Health Sci.*, **50** (5), 497-502 (2004).
- 9) Kohtani, S., Yamamoto, N., Kitajima, K., Kudo, A., Kato, H., Tokumura, K., Hayakawa, K., Nakagaki, R., Photodegradation of 4-*n*-nonylphenol and natural estrogens using heterogeneous visible-light-driven AgNbO₃ or BiVO₄ photocatalyst. *Photo/electrochemistry & photobiology in environment, energy and fuel*, **2004**, 173-184.
- 10) Kakimoto H., Oka, H., Harada, Y., Yokoe, H., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K., Comparison of Compositions of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) in Air and Soil Samples Collected in Ishikawa. *J. Health Sci.*, **50** (1), 58-65 (2004).

- 11) Okamura, K., Kizu, R., Toriba, A., Murahashi, T., Mizokami, A., Bunstein, K. L., Klinge, C. M., Hayakawa, K., Antiandrogenic Activity of Extracts of Diesel Exhaust Particles Emitted from Diesel-Engine Truck under Different Engine Loads and Speeds. *Toxicology*, **195** (2/3), 243-254 (2004).
- 12) Tang, N., Taga, R., Hattori, T., Tamura, K., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K., Determination of Atmospheric Nitrobenzanthrones by High-Performance Liquid Chromatography with Chemiluminescence Detection. *Anal. Sci.*, **20** (1), 119-123 (2004).
- 13) Kizu, R., Otsuki, N., Kishida, Y., Toriba, A., Mizokami, A., Burnstein, K. L., Klinge, C. M., Hayakawa, K., A new Luciferase Reporter Gene Assay for Detection of Androgenic and Antiandrogenic Effects Based on a Human Prostate Specific Antigen Promoter and PC3/AR Human Prostate Cancer Cells. *Anal. Sci.*, **20** (1), 55-59 (2004).
- 14) 唐寧, 鳥羽陽, 木津良一, 早川和一, A high-performance liquid chromatography method for determination of atmospheric nitropolycyclic aromatic hydrocarbons using chemiluminescence. 世界科技研究与發展 (中国語), **26** (4), 112-118 (2004).
- 15) 唐寧, 小操征司, 柿本均, 鳥羽陽, 木津良一, 早川和一, 土壤試料中多環芳香族炭化水素の前処理法の比較 (Comparison of extract methods of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil sample), *J. Ecotech. Res.*, **10** (3), 143-146 (2004).
- 16) 朴木英治, 早川和一, 富山市における冬期降水中的アジア大陸起源の非海塩性硫酸イオンと硝酸イオン(Non sea-salt sulfate and nitrate originated from the Asian Continent in winter precipitation in Toyama city). *J. Ecotech. Res.*, **10** (2), 101-106 (2004).
- 17) 地中啓, 飯尾麗子, 田中星司, 高山成明, 早川和一, キャピラリー電気泳動法による尿中覚せい剤および代謝物の光学異性体のスクリーニング試験法の開発. 日本鑑識科学技術学会誌, **9** (2), 103-111 (2004).
- 18) Takayama, N., Iio, R., Tanaka, S., Chinaka, S., Hayakawa, K., Review: Analysis of Methamphetamine and Its Metabolites in Hair. *Biomed. Chromatogr.*, **17** (2-3), 74-82 (2003).
- 19) Kizu, R., Okamura, K., Toriba, A., Mizokami, A., Burnstein, K. L., Klinge, C. M., Hayakawa, K. Antiandrogenic Activities of Diesel Exhaust Particulate Extracts in PC3/AR Human Prostate Carcinoma Cells. *Toxicol. Sci.*, **76**, 299-309 (2003).
- 20) Kohtani, S., Koshiko, M., Kudo, A., Tokumura, K., Ishigaki, Y., Toriba, A., Hayakawa, K., Nakagaki, R., Photodegradation of 4-alkylphenols using BiVO₄ photocatalyst under irradiation with visible light from a solar simulator. *Appl. Catal. B: Environ.*, **46** (3), 573-586 (2003).

- 21) Kodama, S., Yamamoto, A., Matsunaga, A., Hayakawa, K., Direct chiral resolution of tartaric acid by ion-pair capillary electrophoresis using an aqueous background electrolyte with (1*R*,2*R*)-(-)-1,2-diaminocyclohexane as a chiral counter-ion. *Electrophoresis*, **24**, 2711-2715 (2003).
- 22) Kizu, R., Okamura, K., Ishii, K., Toriba, A., Kakishima, H., Koh, E., Namiki, M., Hayakawa, K., A Role of Aryl Hydrocarbon Receptor in the Antiandrogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in LNCaP Human Prostate Carcinoma Cells. *Arch. Toxicol.*, **77**, 335-343 (2003).
- 23) Iio, R., Chinaka, S., Tanaka, S., Takayama, N., Hayakawa, K., Simultaneous chiral determination of methamphetamine and its metabolites in urine by capillary electrophoresis-mass spectrometry. *Analyst*, **128**, 646-650 (2003).
- 24) Toriba, A., Chetiyankornkul, T., Kizu, R., Hayakawa, K., Quantification of 2-hydroxyfluorene in human urine by column-switching high performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Analyst*, **128**, 605-610 (2003).
- 25) Toriba, A., Kuramae, Y., Chetiyankornkul, T., Kizu, R., Makino, T., Nakazawa, H., Hayakawa, K., Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Human Hair by HPLC with Fluorescence Detection: A Biological Monitoring Method to Evaluate the Exposure to PAHs. *Biomed. Chromatogr.*, **17** (2-3), 126-132 (2003).
- 26) Tang, N., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K., Improvement of an Automatic HPLC System for Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons: Removal of an Interfering Peak and Increase in the Number of Analytes. *Anal. Sci.*, **19** (2), 249-253 (2003).
- 27) Tanaka, S., Iio, R., Chinaka, S., Takayama, N., Hayakawa, K., Analysis of Reaction Products of Morphine and Codeine with Hydrogen Peroxide by High-Performance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. *Anal. Sci.*, **19** (1), 163-165 (2003).
- 28) Toriba, A., Nakamura, H., Chetiyankornkul, T., Kizu, R., Makino, T., Nakazawa, H., Yokoi, T., Hayakawa, K., Determination method of monohydroxybenzo[*a*]pyrene isomers using column-switching HPLC. *Anal. Biochem.*, **312** (1), 14-22 (2003).
- 29) Hayakawa, K., Nomura, M., Nakagawa, T., Oguri, S., Toriba, A., Kizu, R., Sakaguchi, T., Tamiya, E., Investigation of Coastlines Polluted with C-Heavy Oil Spilled from the Nakhodka; Hayakawa, K. and Tazaki, K. (ed), Heavy Oil Spilled from Russian Tanker "Nakhodka" in 1997: Towards Eco-Responsibility. *Earth Science, Kanazawa University 21st Century COE*, (2003), p.59-67.
- 30) Kizu, R., Ishii, K., Noji, K., Toriba, A., Hayakawa, K., Endocrine Disrupting Activities of C-Heavy Oil, Hayakawa, K. and Tazaki, K. (ed), Heavy Oil Spilled

- from Russian Tanker “Nakhodka” in 1997: Towards Eco-Responsibility. *Earth Science, Kanazawa University 21st Century COE*, (2003), p.214-230.
- 31) Murahashi, A., Kizu, R., Hayakawa, K., Volatile Aromatic Hydrocarbons in Heavy Fuel Oil and the Atmosphere Collected from Seashores Affected by An Oil Spill, Hayakawa, K. and Tazaki, K, (ed), Heavy Oil Spilled from Russian Tanker “Nakhodka” in 1997: Towards Eco-Responsibility. *Earth Science, Kanazawa University 21st Century COE*, (2003), p.231-239.
 - 32) Sun, X. M., Sun, G. F., Tamura, K., Tang, N., Dong, L. J., Zhang, X. M. Monitoring Analysis on Concentrations of Atmospheric Particles and PAHs/NPAHs in Shenyang. *Chin. J. Public Health*, **19**, 800-803 (2003).
 - 33) Ito, T., Okamura, H., Ohta, R., Kizu, R., Hayakawa, K., Androgenic/Antiandrogenic Activities in Rats and Culture Cells Exposed to Diesel Exhaust. *JARI Research Journal*, **25** (12), 507-510 (2003).
 - 34) 鳥羽 陽, 早川和一, 尿中代謝物分析による多環芳香族炭化水素類の曝露評価法の実際と可能性. *資源環境対策*, **13** (14), 90-96 (2003).
 - 35) 宮川みどり, 坂井 恒, 塩谷稔哉, 木津良一, 早川和一, テトラクロロエチレン及びその分解物質挙動解析に基づく金沢市地下水の汚染評価. *水環境学会誌*, **26** (12), 869-874 (2003).
 - 36) 宮川みどり, 小寺康文, 塩谷稔哉, 木津良一, 早川和一, 金沢市における地下水流動の多変量解析とそれに基づくテトラクロロエチレン及びその分解物質挙動解析. *水環境学会誌*, **26** (7), 437-442 (2003).

2. 総説

- 1) 鳥羽 陽, 早川和一, 尿中代謝物分析による多環芳香族炭化水素類の曝露評価法の実際と可能性. *資源環境対策*, **13** (14), 90-96 (2003).
- 2) Takayama, N., Iio, R., Tanaka, S., Chinaka, S., Review: Analysis of Methamphetamine and Its Metabolites in Hair, *Biomed. Chromatogr.*, **17** (2-3), 74-82 (2003).

3. 著書他

- 1) 早川和一, 話題 煙の有害物質を尿で測定, *Med. Technol.*, **32** (5), 442-444 (2004).
- 2) 早川和一, 研究室から 大気中の多環芳香族炭化水素/ニトロ多環芳香族炭化水素の追跡, *ファルマシア*, **40** (3), 44-47 (2004).

- 3) Ito, T., Okamura, H., Ohta, R., Kizu, R., Hayakawa, K., Androgenic/Antiandrogenic Activities in Rats and Culture Cells Exposed to Diesel Exhaust, *JARI Research Journal*, **25** (12), 507-510 (2003).
- 4) 田畑勝弘, 丁子哲治, 早川和一, 岩井正雄, 環境材料を用いる排ガス中ニトロアレーン除去技術, *ECO INDUSTRY*, **8** (11), 32-35 (2003).
- 5) Hayakawa, K. and Tazaki, K. (ed), Heavy Oil Spilled from Russian Tanker "Nakhodka" in 1997: Towards Eco-Responsibility, *Earth Science, Kanazawa University 21st Century COE*, (2003).
- 6) 早川和一, 21 世紀 COE プログラム「環日本海域の環境計測と長期・短期変動予測—モニタリングネットワークの構築と人為的影響の評価—」, 金沢大学国際交流後援会 NEWS 第 2 号, 4 (2003).
- 7) 早川和一, 特集 2 金沢大学 21 世紀 COE プログラム「環日本海域の環境計測と長期・短期変動予測」, 金沢大学薬友会誌第 50 号, 27-30 (2003).
- 8) 木津良一, 井口泰泉 (監修), 第 III 編 環境ホルモンに関するトピックス, 第 4 章 ディーゼル車排気粉じんの抗アンドロゲン作用, 環境ホルモンの最新動向と測定・試験・機器開発, シーエムシー出版, (2003), p.329-334.
- 9) 早川和一, 朴木英治 (分担執筆), 2・3 大気からの水, 水ハンドブック, 丸善, (2003), p.68-82.
- 10) 早川和一, 発癌性ニトロアレーンの超高感度分析法開発と大気内挙動と毒性に関する研究, *SCAS NEWS*, **17** (2003-I), 3-6 (2003).
- 11) 早川和一 (分担執筆), 中村 洋監修, 分析試料の前処理, 丸善, (2003).

「研究成果による工業所有権の出願・取得状況」

- 1) 特願 2004-038922 号, 試料の注入採取装置, 豊田中央研究所, 早川和一, ジーエルサイエンス株式会社, 平成 16 年 2 月 16 日 (出願).
- 2) 特願 2003-295704 号, 多環芳香族炭化水素類の人体曝露評価方法, 早川和一, 鳥羽 陽, 平成 15 年 8 月 19 日 (出願).
- 3) 特許第 3471069 号, ジニトロアレーン分析装置, 早川和一, 宮崎元一, 株式会社島津製作所, 平成 15 年 9 月 12 日 (登録).