

— 総 説 —

多環芳香族炭化水素類の挙動と毒性に関する研究—東アジアを中心に—

早川 和一

平成 23 年度大気環境学会賞受賞者

Study on Behaviors and Toxicities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in East Asia

Kazuichi Hayakawa

Institute of Medical, Pharmaceutical and Health Sciences, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan
hayakawa@p.kanazawa-u.ac.jp

With the increase of consumption of fossil fuels, large amounts of pollutants released into the atmosphere cause serious health problems. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) are one of the atmospheric hazardous pollutants. The mutagenicities of several NPAHs are much stronger than those of PAHs, but the concentrations of NPAHs are much lower than those of PAHs in the environment. However, the progress of the study on the environmental behaviors and health effects of NPAHs have been much slower than that of PAHs, because of the lack of sensitive analytical methods for trace NPAHs. I developed a highly sensitive determination method for NPAHs by using HPLC with chemiluminescence detection. We organized an atmospheric PAHs and NPAHs monitoring network which covered East-Asian countries surrounding the Japan Sea (Japan, China, Korea and Russia) to collect air samples and applied the above method for the determination of PAHs and NPAHs. This review deals with analytical methods, behaviors and toxicities of PAHs and NPAHs in East Asia.

Key words : Polycyclic aromatic hydrocarbon, Nitropolycyclic aromatic hydrocarbon, East-Asia, HPLC with chemiluminescence detection, Behavior, Toxicity

1. はじめに

産業革命以後、世界の人口は 10 倍以上に増えて 70 億人を超えた。東アジア、特に日本、中国、韓国にロシアを加えた環日本海諸国にはその 1/4 以上が生活し、急速な産業経済発展を続ける世界で最も変貌している地域である。この地域の一次エネルギー消費量も世界の 1/4 以上を占めている。しかし、エネルギー源は国によって異なり、中国は石炭、日本や韓国は石油、ロシアは天然ガスが最も大きな割合を占める (BP 統計, 2011)。これら化石燃料の燃焼は地球温暖化の原因である二酸化炭素 (CO₂) を生成し、今や中国は世界最大の CO₂ 発生源である。さらに CO₂ 以外にも種々の有害物質を生成し、その種類と量は国のエネルギー事情や交通、産業、科学技術レベルなどにより大きく異なっている。これら東アジアから発生される大気汚染物質は、地球規模の環境に大きな影響を及ぼすとともに、この地域に生活する住民に対する健康影響も危急の課題になっている。著者は 20 年余り前から、化石燃料の燃焼で生成する有害汚染物質の一つである多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; PAH) 類の挙動と毒性に関する研究に携わり、日本、中国、韓国、ロシアの研究者と共同で国際モニタリングネットワークを構築し、この地域の大気環境の変化を追跡してきた。この度、その成果に対して大気環境学会学術賞 (斉藤潔賞) が授与されたことは身に余る光栄で、本研究の遂行にあたって国内外の共同

研究者から頂いた多大な協力に、心から感謝申し上げる次第である。

2. PAH、NPAH 類の分析方法の開発

PAH 類が重要な大気汚染物質として扱われる理由の一つは毒性にある。国際癌研究機構は、ベンゾ[a]ピレン (BaP) や 1,8-ジニトロピレン (1,8-DNP) を含む多くの PAH 類とニトロ多環芳香族炭化水素 (Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbon; NPAH) 類を Group 2B (possibly carcinogenic to humans) 以上にランクしている。これら PAH、NPAH の測定法として、前者には HPLC-蛍光検出 (FLD) 法と GC-MS 法が汎用され、後者には著者らが開発した HPLC-化学発光検出 (CLD) 法 (Hayakawa et al. 1991) のほか、GC-MS 法、LC-MS 法なども使用されている (早川ら, 2007)。PAH 類について、HPLC-FLD 法と GC-MS 法の検出感度は米国環境保護庁が優先対象に挙げる 16 種類の大気中の濃度を測定するには足りているが、個々の大気中濃度と単位濃度当りの変異原性の強さの積を合計しても大気間接変異原性の数%にしか満たない。このように、これら機器分析法は大気中の変異原の多くを測定できていない可能性が大きいことが課題としてあるが、PAH 類の大気内挙動の追跡には欠かせない方法になっている。一方 NPAH 類については、これまでに HPLC-FLD 法や GC-MS 法、LC-MS 法などいくつかの方法が報告されている。しかし、1,8-DNP のように変異原性が極めて強いが、大気中

濃度が著しく低いNPAH類を追跡できる感度を有する方法は未だ HPLC-CLD 法のみに限られている。この方法にも装置条件の最適化や前処理操作が簡単ではないという課題はあるが、僅か 1 mg の大気粉塵中の 20 余種の NPAH 類を一斉分析できる (Fig. 1) (Tang et al. 2005a)。著者らはこれまでにこの方法を駆使して、大気中の NPAH 類の挙動について多くのことを明らかにできた。

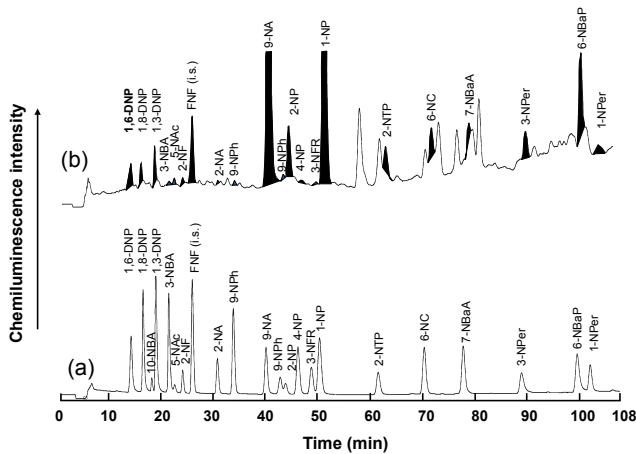


Fig. 1 Typical chromatograms of (a) standard NPAH solution and (b) airborne particulate extracts collected in Kanazawa by HPLC with chemiluminescence detection.

さらに、PAH 類の水酸化体 (OHPAH) やキノン体 (PAHQ) の中にエストロゲン様活性あるいは抗エストロゲン活性や抗アンドロゲン活性を示すものがあり、著者らはこれらの構造と活性の間に相関があることを見出した (Hirose et al. 2003, Kizu et al. 2003, Hayakawa et al. 2007, 2009, 2011)。これら OHPAH や PAHQ 類は、生体内で P_{450} の存在下で代謝的に生成するだけでなく、大気中でも PAH 類から二次生成する (Kameda et al. 2011)。さらに OHPAH や PAHQ、NPAH 類は、体内で抱合反応を受けてグルクロン酸抱合体や硫酸抱合体などになる。従って、PAH 類や NPAH 類のヒト曝露や生体影響の解析には、これら酸化体や代謝物の測定は不可欠である。著者らは HPLC-FLD 法、HPLC-CLD 法、LC-MS 法を用いて、これらを対象にした分析法の開発も継続し、既に OHPAH 類や OHPAH 類及びこれら抱合体の測定法などを開発している (Chetyanukornkul et al. 2002, 2006a, 2006b, Hayakawa et al. 2006a, 2006b, Toriba et al. 2007, Kakimoto et al. 2008, Kameda et al. 2009, 2010, Kishida et al. 2010)。これらの方法を用いることにより、ヒトの PAH、NPAH 類の曝露量の測定が可能になった。

3. 大気中 PAH, NPAH の存在様態と我が国の発生源

空気中では燃焼温度が高いほど窒素酸化物の生成は促進され、さらに有機物のニトロ化反応が進行する。従って、PAH から NPAH が生成する速度 v は、 k を反応速度定数、 a 、 b を反応の次数として式 (1) のように示される。

$$v = k[\text{NO}_2]^a[\text{Pyr}]^b \quad (1)$$

PAH、NPAH 類の主要排出源には自動車、工場や火力発電所、暖房施設やストーブ、暖炉や野焼きなどがあるが、燃焼温度は、例えば薪燃焼 (500-600°C)、石炭燃焼 (約 1100°C)、自動車エンジン (約 2700°C) と異なる。その結果、PAH 濃度に対する生成する NPAH 濃度の比 ([NPAH]/[PAH] 比) もこの順に $10^{-5} \sim 10^{-1}$ と大きくなる。Fig. 2 には発生源別の 1-NP とピレン (Pyr) の濃度比 ([1-NP]/[Pyr])、6-ニトロクリセン (6-NC) とクリセン (Chr) の濃度比 ([6-NC]/[Chr])、7-ニトロベンツ [a]アントラセン (7-NBaA) とベンツ [a]アントラセン (BaA) の濃度比 ([7-NBaA]/[BaA]) 及び 6-ニトロベンツ [a]ピレン (6-NBaP) とベンツ [a]ピレン (BaP) の濃度比 ([6-NBaP]/[BaP]) の値を示した。この違いは、これまで報告されている PAH 同士の組成比のいずれよりも大きく、発生源を特定する有効な指標である (Tang et al. 2005b)。

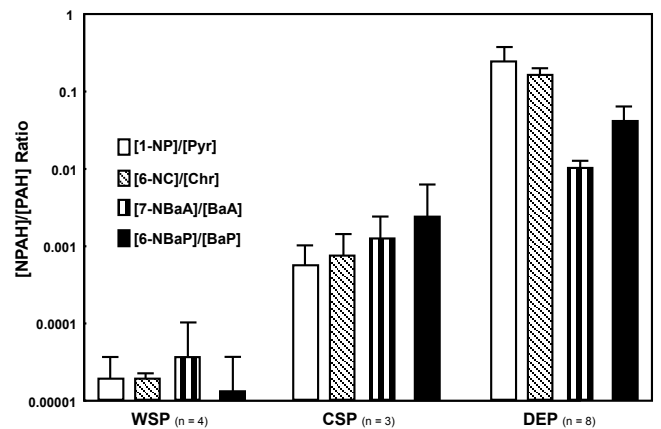


Fig. 2 [NPAH]/[PAH] concentration ratios in particulates from diesel engine (DEP), coal stove (CSP) and wood stove (WSP).

わが国では高度成長期以後、工場地帯周辺住民の呼吸器疾患の大きな原因になっていた SO_2 を工場排煙から除去する技術が発明されて普及した結果、大気質は著しく改善した。しかし、交通の発達とともに新たに自動車排ガス粉塵による大気汚染が深刻になった。著者らは、1990 年代初めより金沢市内で大気粉塵の連続捕集を開始し、開発した分析法を駆使し

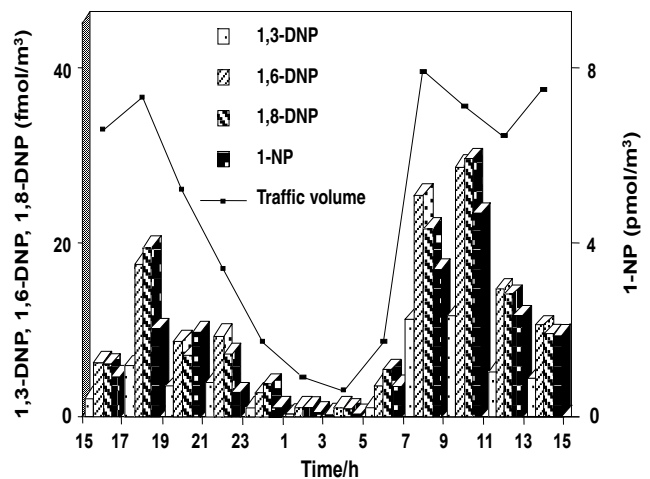


Fig. 3 Diurnal atmospheric concentrations of 1-NP and 1,3-, 16-, 1,8-DNPs in Kanazawa. Airborne particulates were collected in downtown Kanazawa on February 2-3, 1993.

て含まれる PAH、NPAH 類を測定してきた。その結果、いずれの化合物の大気中濃度も交通量の推移と一致して、朝晩に高く深夜に低い日内変動が観察された (Fig. 3) (Hayakawa et al. 1995a)。さらに、[NPAH]/[PAH] 値も薪燃焼粉塵や石炭燃焼粉塵より大きく自動車排ガス粉塵の値に近く、主要発生源が自動車であることを裏付けた。1995 年からは、わが国の主要 4 都市 (東京、札幌、金沢、北九州) で大気粉塵を毎季節捕集するネットワークをスタートさせた。その結果、北九州を除く上記 3 都市の大気中 PAH、NPAH の主要排出源は自動車であり、北九州は自動車と石炭燃焼施設の混合型であった。その後、今日までこれらの都市の PAH、NPAH 濃度の変化を追跡している (Kakimoto et al. 2000, 2002)。

大気中の PAH、NPAH は蒸気圧に依存してガス相と粒子相に分布する。常温ではナフタレンやアントラセンなどの 2、3 環 PAH は主にガス相に、BaP など 5 環以上の PAH は主に粒子相に存在することが報告されていたが、NPAH についてはわかっていなかった。著者らは石英繊維フィルター付きのハイボリュームエアサンプラーにポリウレタンフォームと XAD-4 充填カラムを装着して、PAH、NPAH の分別捕集をした結果、3 環以上の NPAH は主に粒子相に分布していることを明らかにした (Araki et al. 2009)。また、粒子は微細になるほど呼吸で肺の奥まで侵入、沈着される割合が増加し、健康影響の増大が懸念される。金沢市内の大気粉塵を粒径別 (5 分画) に捕集すると、粉塵質量は最も細かな粒子分画 (1.1 μm 以下) と最も大きな粒子分画 (7 μm 以上) とに大きく 2 極分布したが、1,3-、1,6-、1,8-DNP や 1-NP、BaP はいずれも最も細かな分画 (1.1 μm 以下) に集中していた (Fig. 4) (Hayakawa et al. 1995b)。最近では自動車エンジンの性能だけでなく燃料の品質も向上し、粉塵排出量は著しく減少してきたが、新たにナノ粒子と呼ばれる微粒子の生体影響に関心が寄せられている。

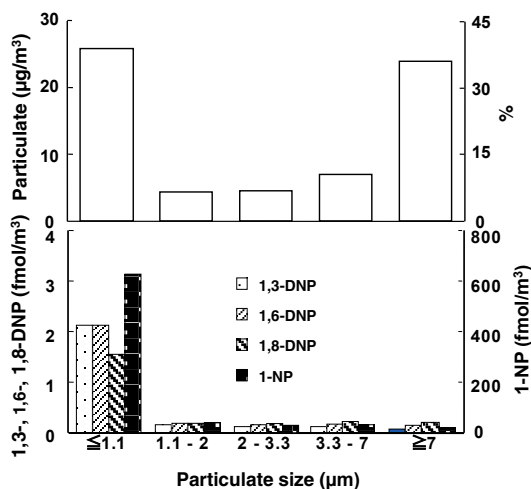


Fig. 4 Distribution of atmospheric NPAHs in different size particulate fractions collected in Kanazawa.

4. 東アジアの PAH、NPAH 大気汚染の経過と現状

アジア諸国の都市では、一般に東京や大阪に比較して浮遊粒子状物質や SO₂ の濃度が高いと報告されている。著者らは、2001 年から上述の国内都市に加えて、中国 (瀋陽、北京、上海他)、韓国 (釜山、ソウル)、ロシア (ウラジオストク) の主要都市も含めた国際モニタリングネットワークをスタートして、今日まで大気粉塵を季節毎に継続捕集し、含まれる PAH、NPAH を測定してきた。その結果、PAH、NPAH 類のいずれの濃度も中国の中・北部の都市 (瀋陽や撫順、鉄嶺、北京) の方が日本や韓国の都市より高く、特に PAH 類は 30 ~ 300 倍以上も高かった。上述した排出源の同定指標である [NPAH]/[PAH] 比を見ると、中国でも北京と上海はこの値が日本や韓国の都市の値に近く、主要発生源は自動車であるが、他の都市の値はそれより小さく、主要発生源は石炭燃焼であることがわかった。中国における発生源の地域差は、中国の中、北地方では冬季に暖房用石炭ボイラーから無処理の煙が大量に排出されて PAH 濃度が著しく上昇することが主な原因である (Fig. 5) (Tang et al. 2002, 2005b, 2009, Hattori et al. 2007)。

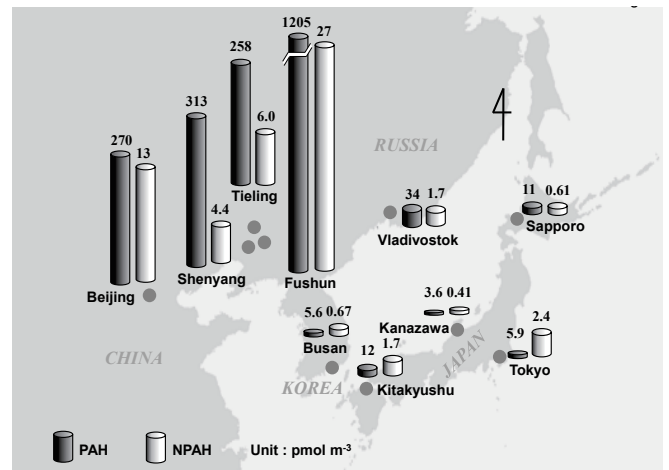


Fig. 5 Atmospheric concentrations of PAHs and NPAHs in several cities in Japan, China, Korea and Russia.

$$\begin{aligned}
 [\text{PAH}] &= [\text{Pyr}] + [\text{Chr}] + [\text{BaA}] + [\text{BaP}] + \\
 &+ [\text{Benzo}[k]\text{fluoranthene}] + [\text{Benzo}[b]\text{fluoranthene}] \\
 [\text{NPAH}] &= [1,3\text{-DNP}] + [1,6\text{-DNP}] + [1,8\text{-DNP}] + \\
 &+ [1\text{-NP}] + [2\text{-Nitrofluoranthene}] + [2\text{-NP}] + [3\text{-NP}] + \\
 &+ [6\text{-NC}] + [7\text{-NBaA}] + [6\text{-NBaP}].
 \end{aligned}$$

上述の日中韓の都市大気中 PAH、NPAH 類について、最近 10 年余の経過を観察すると、我が国では都市による程度の差はあるが、PAH、NPAH 類のいずれの濃度も減衰している。Fig. 6 には一例として、金沢市の BaP と 6-NBaP の推移を示した (Tang et al. 2012)。両者の濃度だけでなく、[6-NBaP]/[BaP] 比も著しく減少したことは、Fig. 2 で述べた理由により、これら大気汚染物質の発生における自動車の寄与が減少したことを示している。これは、排ガス粉塵規制と相まって、エンジンの性能や燃料の品質が向上して、これらの

汚染物質の生成が大幅に削減したことには他ならない(濱ら, 2012)。一方、最近の中国は石炭の消費量は依然増加し、自動車の普及も目覚ましい。その結果、いくつかの都市では冬季の大気中 PAH 濃度が増加傾向を示している。さらに石炭暖房を使用しない夏は[NPAH]/[PAH]比が増加して、自動車排ガス粉塵の影響が顕著に見えるようになってきた。このように、東アジアの大気環境は急速に変化し、しかも国や都市によって大きく異なっている。今後の東アジアの大気質の変化を予測する場合には十分な注意が必要である。

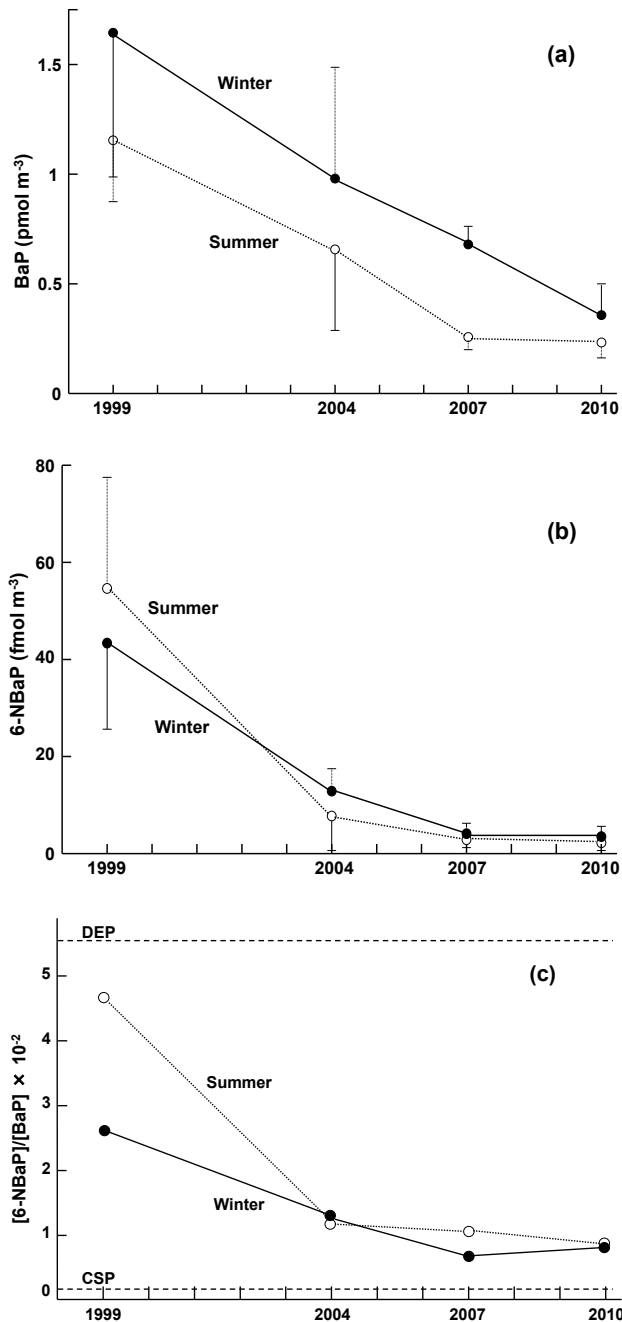


Fig. 6 Change of atmospheric (a) BaP, (b) 6-NBaP and (c) [6-NBaP]/[BaP] of Kanazawa.

5. PAH, NPAH の長距離輸送と二次反応

わが国では、冬季に酸性雨雪が日本海側を含む広範囲に観測されたことを契機に、東アジア酸性雨ネットワークが設立

された。また、春にはアジア大陸から大量の黄砂が日本に飛来していることが観測され、その量は年々増加傾向にあるといわれる。著者らは、能登半島の先端に位置する金沢大学輪島観測ステーション(旧国設酸性雨観測所)で、2004年から現在まで大気粉塵を連続捕集している。この試料のPAHを分析した結果、中国で石炭暖房を使用する冬季(10月中旬から4月中旬の期間)のみ、能登半島の大気中の3~6環PAHの濃度が他の季節の5~10倍に上昇していた。能登半島でPAH濃度が高かった期間に捕集された空気塊の後方流跡線は、大部分が2,3日前に中国の北部地域を通過していたが、非暖房期間の空気塊は大部分が中国国内を通らないこと、さらに能登半島の冬季のPAH組成は金沢市とは異なり瀋陽市に類似していることより、能登半島で濃度が上昇したPAHの殆どは中国の北部地方から飛来したことが明らかになった(Fig. 7)(Yang et al. 2007)。NPAH類もPAH類と同様に、冬季の濃度上昇が観察され、中国の北部地方から飛来したことが明らかになった。

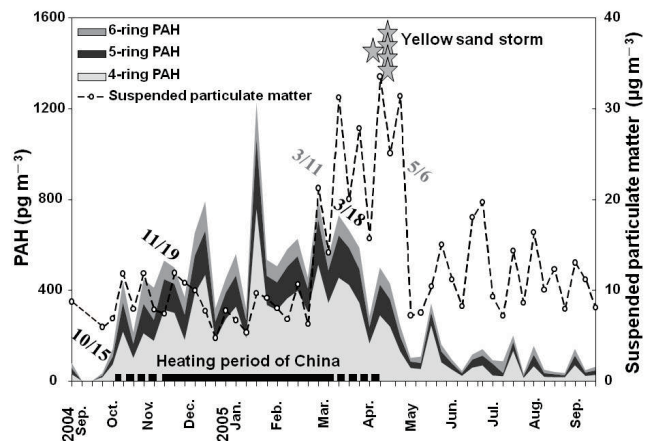


Fig. 7 Seasonal variation of atmospheric PAH concentrations at Noto peninsula, Japan.

$$[4\text{-Ring PAH}] = [\text{Pyr}] + [\text{Fluoranthene}] + [\text{Chr}] + [\text{BaA}].$$

$$[5\text{-Ring-PAH}] = [\text{BaP}] + [\text{Benzo}[k]\text{fluoranthene}] + [\text{Benzo}[b]\text{fluoranthene}].$$

$$[6\text{-Ring PAH}] = [\text{Indeno}[1,2,3\text{-}cd]\text{pyrene}] + [\text{Benzo}[g,h,i]\text{perylene}].$$

PAH, NPAH類がアジア大陸から日本列島まで長距離輸送される間に、挙動を共にするSO₂や黄砂などとどんな化学反応をするかは大きな研究課題である。最近著者らは、大気でPAH類からOHPAH, PAHQやNPAHが二次生成する際に、黄砂が触媒的に働いている可能性があることを見出した。このことは、今後、単にPAH, NPAH類が大気中を長距離輸送される間に生ずる反応について解析するに留まらず、気候変動や生物多様性との関連、ヒトの健康に及ぼす影響についても注目していく必要があることを示している。

6. おわりに

PAH, NPAH類を例に述べたが、東アジアの大気環境問題はもはや当事国だけで解決できる状況ではなくなった。その

調査と対策に関する研究には、国際的に緊密な協力が必要である。国のエゴやメンツのない研究者レベルでの国際連携の大切さを痛感する。著者らの研究が、そのために少しでも貢献できるなら幸いである。

(受稿日 2012.2.16) (掲載決定日 2012.4.7)

参考文献

- Araki, Y., Tang, N., Ohno, M., Kameda, T., Toriba, A., Hayakawa, K.: Analysis of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in gas/particulate phases separately collected by a high-volume air sampler equipped with a column packed with XAD-4 resin. *J. Health Sci.*, **55**, 77 - 85 (2009).
- BP 統計, BP statistical review of world energy, June 2011, <http://bp.com/statisticalreview>.
- Chetiyankornkul, T., Toriba, A., Kizu, R., Makino, T., Nakazawa, H., Hayakawa, K.: Determination of 1-hydroxypyrene in human urine by HPLC with fluorescence detection using a deuterated internal standard. *J. Chromatogr. A*, **961**, 107 - 112 (2002a).
- Chetiyankornkul, T., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K.: Analysis of urinary 2-hydroxyfluorene as a new biological marker of the exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Luminescence*, **17**, 282 - 284 (2002b).
- Hattori, T., Tang, N., Tamura, K., Hokoda, A., Yang, X.-Y., Igarashi, K., Ohno, M., Okada, Y., Toriba, A., Hayakawa, K.: Profiles of particulate-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives in three typical cities, Liaoning Province, China. *Environ. Forensics*, **8**, 165 - 172 (2007).
- Hayakawa, K., Kitamura, R., Butoh, M., Imaizumi, N., Miyazaki, M.: Determination of diamino- and aminopyrenes by high-performance liquid chromatography with chemiluminescence detection. *Anal. Sci.*, **7**, 573 - 577 (1991).
- Hayakawa, K., Murahashi, T., Butoh, M., Miyazaki, M.: Determination of 1,3-, 1,6-, and 1,8-dinitropyrenes and 1-nitropyrene in urban air by high-performance liquid chromatography using chemiluminescence detection. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 928 - 932 (1995a).
- Hayakawa, K., Kawaguchi, Y., Murahashi, T., Miyazaki, M.: Distributions of nitropyrenes and mutagenicity in airborne particulates collected with an Andersen sampler. *Mutation Res.*, **348**, 57 - 61 (1995b).
- Hayakawa, K., Lu, C., Mizukami, S., Toriba, A., Tang, N.: Determination of 1-nitropyrene metabolites by high performance liquid chromatography with chemiluminescence detection. *J. Chromatogr. A*, **1107**, 286 - 289 (2006).
- Hayakawa, K., Onoda, Y., Tachikawa, C., Hosoi, S., Yoshida, M., Chung, S. W., Kizu, R., Toriba, A., Kameda, T., Tang, N.: Estrogenic/antiestrogenic activities of polycyclic aromatic hydrocarbons and their monohydroxylated derivatives by yeast two-hybrid assay. *J. Health Sci.*, **53**, 562 - 570 (2007).
- Hayakawa, K., Toriba, A., Kameda, T., Tang, N.: Development of Analytical Methods for Hazardous Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons and Studies on Their Environmental Behavior. *Japan analyst*, **56**, 905 - 920 (2007). [in Japanese]
- Hayakawa, K., Bekki, K., Yoshita, M., Tachikawa, C., Kameda, T., Tang, N., Toriba, A., Hosoi, S.: Estrogenic/antiestrogenic activities of quinoid polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Health Sci.*, **57**, 274 - 280 (2011).
- Hirose, T., Morito, K., Kizu, R., Toriba, A., Hayakawa, K., Ogawa, S., Inoue, S., Murahashi, M., Masamune, Y.: Estrogenic/antiestrogenic activities of benzo[a]pyrene monohydroxy derivatives. *J. Health Sci.*, **47**, 552 - 558 (2001).
- Kakimoto, H., Kitamura, M., Matsumoto, Y., Sakai, S., Kanoh, F., Murahashi, T., Akutsu, K., Kizu, R., Hayakawa, K.: Comparison of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Kanazawa, Sapporo and Tokyo. *J. Health Sci.*, **46**, 5 - 15 (2000).
- Kakimoto, H., Matsumoto, Y., Sakai, S., Kanoh, F., Arashidani, K., Tang, N., Akutsu, K., Nakajima, A., Awata, Y., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K.: Comparison of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in an industrialized city (Kitakyushu) and two commercial cities (Sapporo and Tokyo). *J. Health Sci.*, **48**, 370 - 375 (2002).
- Kakimoto, K., Toriba, A., Ohno, T., Ueno, M., Kameda, T., Tang, N., Hayakawa, K.: Direct measurement of the glucuronide conjugate of 1-hydroxypyrene in human urine by using liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. B*, **867**, 259 - 263 (2008).
- Kameda, T., Goto, T., Toriba, A., Tang, N., Hayakawa, K.: Determination of airborne particle-associated benz[a]anthracene-7, 12-quinone using high-performance liquid chromatography with in-line reduction and fluorescence detection. *J. Chromatogr. A*, **1216**, 6758 - 6761 (2009).
- Kameda, T., Akiyama, A., Toriba, A., Tang, N., Hayakawa, K.: Determination of particle-associated hydroxynitropyrenes with correction for chemical degradation on a quartz fibre filter during high volume air sampling. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **90**, 976 - 987 (2010).
- Kameda, T., Akiyama, A., Toriba, A., Tang, N., Hayakawa, K.: Atmospheric formation of hydroxynitropyrenes from a photochemical reaction of particle-associated 1-nitropyrene. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 3325 - 3332 (2011).
- Kishida, M., Imamura, K., Kameda, T., Hayakawa, K., Bandow, H.: Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere using gas chromatograph-

- mass spectrometer. *J. Environ. Chem.*, 173 - 181 (2010).
- 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).
- Motoyama, Y., Bekki, K., Chung, S.-W., Tang, N., Kameda, T., Toriba, A., Taguchi, K., Hayakawa, K.: Oxidative stress more strongly induced by ortho- than para-quinoid polycyclic aromatic hydrocarbons in A549 cells. *J. Health Sci.*, **55**, 845 - 850 (2009).
- Okamura, K., Kizu, R., Toriba, A., Murahashi, T., Mizokami, A., Bunstein, K. L., Klinge, C. M., Hayakawa, K.: Antiestrogenic activity of extracts of diesel Exhaust particulates emitted from diesel-engine truck under different engine loads and speeds. *Toxicology*, **195**, 243 - 354 (2004).
- Tang, N., Tabata, M., Mishukov, V. F., Sergienko, V., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K.: Comparison of atmospheric nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Vladivostok, Kanazawa and Toyama. *J. Health Sci.*, **48**, 30 - 37 (2002).
- Tang, N., Taga, R., Hattori, T., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K.: Simultaneous determination of twenty-one mutagenic nitropolycyclic aromatic hydrocarbons by high-performance liquid chromatography with chemiluminescence detection. *Bioluminescence and Chemiluminescence Progress and Perspective*, ed. by Tsuji, A. et al., World Science, London, pp. 441 - 444 (2005a).
- Tang, N., Hattori, T., Taga, R., Tamura, K., Kakimoto, H., Mishukov, V., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K.: 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 (2005b).
- Tang, N., Araki, Y., Tamura, K., Dong, L., Zhang, X., Lu, O., Ji, R., Kameda, T., Toriba, A., Hayakawa, K.: Distribution and source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Tieling city, liaoning province, a typical local city in Northeast China. *Asian J. Atmos. Environ.*, **3**, 52 - 58 (2009).
- Tang, N., Hama, H., Kameda, T., Toriba, A., Hayakawa, K.: Change of atmospheric concentrations of benzo[a]pyrene and 6-nitrobenzo[a]pyrene in Kanazawa, a typical local city in Japan, during 1999 and 2010. *Environ. Forensics* (2012), in press.
- Toriba, A., Kitaoka, H., Dills, R., Mizukami, S., Tanabe, K., Takeuchi, N., Ueno, M., Kameda, T., Tang, N., Hayakawa, K.: Simpson, C. D., Identification and quantification of 1-nitropyrene metabolites in human urine as a proposed biomarker for exposure to diesel exhaust. *Chem. Res. Toxicol.*, **20**, 999 - 1007 (2007).
- Yang, X.-Y., Okada, Y., Tang, N., Matsunaga, S., Tamura, K., Kameda, T., Toriba, A., Hayakawa, K.: Long-range transportation of polycyclic aromatic hydrocarbons from China to Japan. *Atmos. Environ.*, **41**, 2710 - 2718 (2007).

多環芳香族炭化水素類の挙動と毒性に関する研究—東アジアを中心に—

早川 和一

金沢大学医薬保健研究域薬学系衛生化学研究室

920-1192 石川県金沢市角間町

化石燃料の燃焼に伴って二酸化炭素の他にも種々の化学物質が発生し、気候変動の要因となるばかりでなくヒトの健康や生態系にも影響を及ぼしている。こうした有害化学物質の一つに多環芳香族炭化水素 (PAH) 及びニトロ多環芳香族炭化水素 (NPAH) がある。以前から PAH、NPAH に発がん性を有するものが多いことは知られていたが、最近、これらの酸化体である水酸化体やキノン体のなかに、内分泌かく乱作用や活性酸素過剰産生作用を示すものがあることも明らかになり、肺がんだけでなく、喘息などのアレルギー疾患や心疾患などとの関連も疑われるようになった。著者は、20年ほど前に HPLC-化学発光検出法による超高感度な NPAH 分析法を開発したことを契機に、我が国のみならず、日本海を挟む中国、韓国、ロシアの研究者と協力して大気 PAH/NPAH モニタリングネットワークを組織した。そして、今日まで10年以上にわたって、これらの国々の都市とバックグラウンド地点で大気粉塵を継続捕集し、PAH、NPAH を追跡し、汚染レベルや発生源の変化、大気反応、長距離輸送などを追跡してきた。そこで、本大気環境学会賞総説では、著者の東アジアにおける PAH、NPAH に関する研究成果を中心に、分析法や毒性にも触れながら紹介する。