

土壌構成成分である金属酸化物中におけるピレンの塩素化 およびニトロ化に関する研究

杉山英俊
(環境保全部)

Studies on the Chlorination and the Nitration of Pyrene in Metallic Oxides as Soil Components

Hidetoshi SUGIYAMA
(Environmental Conservation Division)

キーワード：土壌，金属酸化物，塩素化，クロロピレン，ニトロ化，ニトロピレン

はじめに

人間は生活の便利さや豊かさを求め多くの合成化学物質を作り出してきた。これらの物質は製造、使用、廃棄の過程で環境中に排出され一部は環境汚染の原因となる。また、製造過程や処理・燃焼過程において意図せずに生成されたり、環境中における分解・生成などによって二次的に生成される非意図的生成化学物質が大きな環境問題となっている。化学物質が環境中でなんらかの作用を受けて二次的に新たな化学物質が生成される場合に、さらに有害性の強い物質に変化するなど、環境リスクを増加させる可能性がある。

大気汚染に由来する化学物質が数多く存在する表層土壌や表層土壌を多く含む浮遊粒子状物質 (SPM) は、常に太陽光線のエネルギーを受けているため、これらの化学物質が相互に反応し、新たに有害な化学物質を生成する場となる可能性がある。こうした二次生成の可能性を探り、そのメカニズムを解明することは化学物質による環境リスクを評価する上で非常に重要であると考えられる。

多環芳香族炭化水素類 (PAHs) は、主に化石燃料の不完全燃焼などで発生する化学物質で、環境中に微量ではあるが広範囲に存在しており^{1,2)}、自動車からの排出も多く³⁾、発ガン性や変異原性を有するものもある。そのうちピレンについては、表層土壌中でも広範囲に比較的高濃度で検出されることが知られているが³⁾、Ames 試験では変異原性は確認されておらず⁴⁾、毒性の面で特に注目される物質ではない。しかし、そのピレンが表層土壌中で共存物質とともに太陽光線の照射を受けた場合の二次生成反応についての詳細は明らかでない。

そこで、本研究では、ピレンが表層土壌の主な構成成分である金属酸化物と共存し、太陽光線とほとんど同じ波長分布を示すキセノンランプの照射を受けた場合に、有害性の強いクロロピレン類 (CPs) またはニトロピレン類 (NPs) を生成するか

どうか、さらに、その生成条件等を明らかにすることを目的とした。

本報告はこれらの結果についてまとめた論文^{5,6,7,8)}を要約したものである。

1 クロロピレン類および1-ニトロピレンの生成と粗抽出物の変異原性^{参考文献 5, 6)}

1. 1 緒言

ピレンが塩素化した CPs は比較的強い変異原性を示すことが認められている⁹⁾。塩素イオンはすべての土壌に含まれ、その含有量は 10~200 ppm 程度である¹⁰⁾。以前、この塩素イオンとピレンが表層土壌中で太陽光線の照射の下、CPs を生成するかどうかについて検討を行ったところ、CPs の生成が確認された^{11,12,13)}。表層土壌の構成成分のほとんどは金属酸化物が占めており、この金属酸化物の触媒作用でピレンの塩素化が起こったと考えられた。しかし、どの金属酸化物がどの程度 CPs の生成に関与しているかは明らかにできなかった。そこで、土壌に特徴的な金属酸化物 9 種類を選定し照射試験を実施した。照射試験の照射源としては太陽光線を使用すると、照射強度が日により時間により異なるため、再現性のある結果を得るのが難しかった。そのため、太陽光線の波長と同じ波長分布を示すように調整してあるキセノンランプを照射に使用した。

これらの金属酸化物にピレンおよび塩素イオンを添加した後、キセノンランプを照射したときの CPs の生成実験を行い、CPs の生成の確認、CPs 生成に影響を与える諸要因について検討した。

さらに、CPs の生成が確認された金属酸化物ではピレンがニトロ化した 1-ニトロピレン (1-NP) の生成も確認された。そこで、キセノンランプ照射後の二酸化チタン (アナターゼ型) および二酸化ケイ素 (無水ケイ酸型) から得られた粗抽出物の復帰コロニー数と、粗抽出物中における 1-クロロ

ピレン (1-CP), ジクロロピレン類 (DCPs) および 1-ニトロピレン (1-NP) による復帰コロニー数とを, サルモネラ菌株を用いて比較を行うことで, 両金属酸化物中における変異原性の特徴について検討を加えた。

1. 2 実験方法

1. 2. 1 金属酸化物

酸化カルシウム(CaO), 酸化アルミニウム(Al_2O_3), 酸化マグネシウム (MgO), 酸化鉄 (Fe_2O_3), 二酸化ケイ素 [SiO_2 (石英型, 無水ケイ酸型, シリカゲル型)], 二酸化チタン [TiO_2 (ルチル型, アナターゼ型)]の9種類を用いた。

1. 2. 2 分析方法

ピレンおよび塩素イオンを加えた金属酸化物をシャーレに取りキセノンランプを照射した後, ベンゼン:エタノール混液で抽出した。抽出液中の

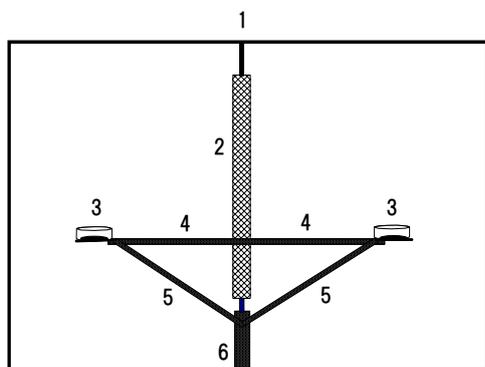


図1 キセノンランプ照射装置

1: キセノンランプ照射装置; 2: キセノンランプ; 3: 金属酸化物入りシャーレ; 4: 試料回転台; 5: 回転台支え; 6: 回転軸

CPs, 1-NP を GC/MS (SIM) で分析した。キセノンランプ照射装置の概念図を図1に示す。

1. 2. 3 変異原性試験

代謝活性化系存在下 (+S9mix) および非存在下 (-S9mix), サルモネラ菌株TA98およびTA100を用いたAmes法¹⁴⁾で行った。試験はそれぞれの試料で3回行った。

1. 3 結果と考察

1. 3. 1 クロロピレン類の生成

ピレンおよび塩素イオンを添加した金属酸化物にキセノンランプを照射しCPsの生成実験を行った結果を図2に示した。

CaOではCPsを生成しなかったが, Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 の3種類では少量の, SiO_2 (石英型, 無水ケイ酸型, シリカゲル型), TiO_2 (ルチル型, アナターゼ型)の5種類では多量のCPsの生成が認められ, 塩素イオンがCPs生成の塩素源として作用していることを確認した。また, CPsの生成量は, 金属酸化物に添加したピレン量および塩素イオン量に依存していることがわかった。

キセノンランプ照射時間と生成量との関係では, SiO_2 においては, 照射時間の経過とともにCPsの生成量は増加する傾向を示した。 TiO_2 においては, 照射時間が0.5-1時間でその存在量はピークに達しその後は徐々に減少した。すなわち, TiO_2 は光化学反応により水からOHラジカルを生じ, 時間経過により生成したCPsの分解あるいはさらなる未知化合物の生成が示唆された。従って, 両金属酸化物の間ではCPs生成における光化学反応特性が異なっていることが推定された。

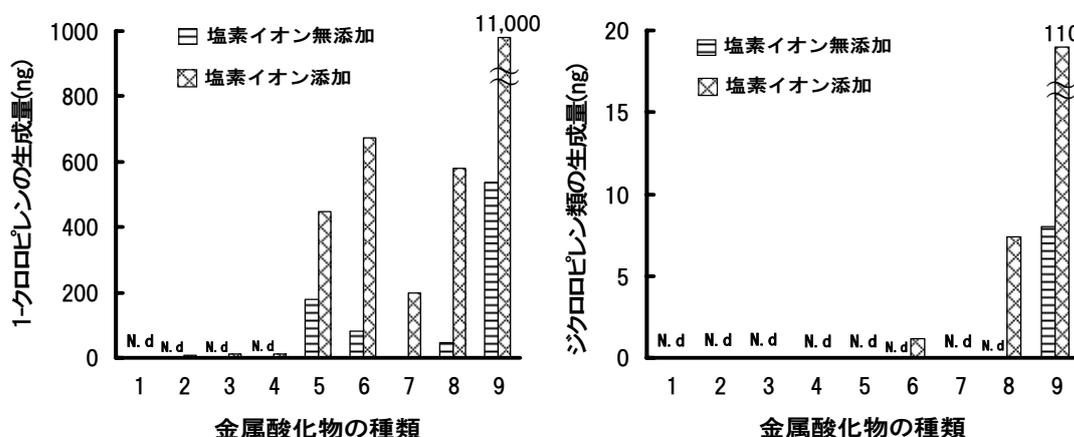


図2 塩素イオン添加による金属酸化物中におけるクロロピレン類の生成

1:CaO; 2: Al_2O_3 ; 3: MgO ; 4: Fe_2O_3 ; 5: SiO_2 (石英型); 6: SiO_2 (無水ケイ酸型); 7: SiO_2 (シリカゲル型); 8: TiO_2 (ルチル型); 9: TiO_2 (アナターゼ型)。キセノン照射時間:3時間; 金属酸化物:2g; ピレン:500 μ g; 塩素イオン:800 μ g。

これらの実験中キセノン照射時間が長くなるにしたがって、特にTiO₂（アナターゼ型）においては抽出溶液の色が黄色から淡黄色へと、またSiO₂（無水ケイ酸型）では無色から黄色へと変化しているのが観察された。これらの抽出溶液を分析したところ、金属酸化物中でピレンがニトロ化され1-NPが生成していることがわかった。そこで、これら2種類の金属酸化物から得られた粗抽出物と、粗抽出物における1-CP, DCPsおよび1-NPの変異原性について検討を加えた。

1. 3. 2 粗抽出物および粗抽出物中の1-CP, DCPs, 1-NPの変異原性

SiO₂における変異原性試験結果を図3に、TiO₂における変異原性試験結果を図4に示した。

SiO₂においては、粗抽出物中の1-NPによる復帰コロニー数と粗抽出物の復帰コロニー数は照射時間の経過とともに大きく増加した。また、それらのコロニー数はそれぞれの照射時間においてほとんど同じであった。従って、粗抽出物の変異原性の増加は主に粗抽出物中における1-NPの生成量の増加によることが結論づけられた。

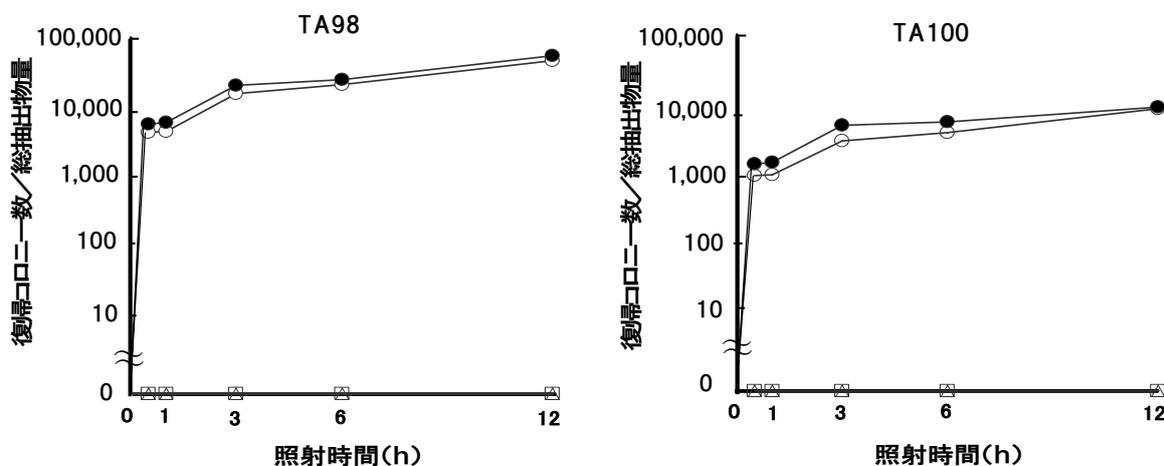


図3 SiO₂(無水ケイ酸型)から得られた粗抽出物, 粗抽出物中の1-CP, DCPおよび1-NPの変異原性(S9mix非存在下)

SiO₂(無水ケイ酸型) : 2 g ; ピレン : 500 μg ; 塩素イオン : 800 μg ; ● : 粗抽出物 ; □ : 1-CP ; △ : DCP ; ○ : 1-NP

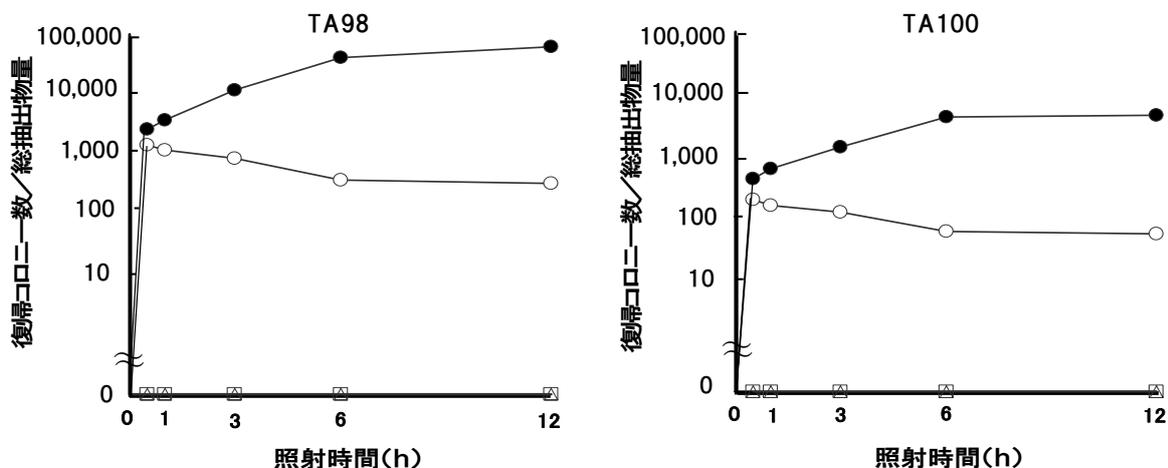


図4 TiO₂(アナターゼ型)から得られた粗抽出物, 粗抽出物中の1-CP, DCPおよび1-NPの変異原性(S9mix非存在下)

TiO₂(アナターゼ型) : 2 g ; ピレン : 500 μg ; 塩素イオン : 800 μg ; ● : 粗抽出物 ; □ : 1-CP ; △ : DCP ; ○ : 1-NP

TiO₂ においては、粗抽出物中の1-NPによる復帰コロニー数は照射時間の経過とともに減少した。しかし、粗抽出物の復帰コロニー数は逆に増加した。粗抽出物の変異原性の増加は、照射時間の経過とともに1-CP, DCPsおよび1-NP以外の未知変異原物質の生成によると推定された。これらの結果から、両金属酸化物の間において光化学反応によって生じる変異原性のパターンは互いに大きく異なっていることがわかった。本実験において1-NPの生成は確認されたが、NPsの生成条件、窒素源等については明らかでなく今後の検討課題と考えられた。

2 モノトロピレン類の生成と変異原性^{参考文献7)}

2.1 緒言

NPs については古くから多くの研究が行われている。1978年に Pitts らが、大気中の PAHs が NO₂ ガスによってニトロ化を受け、変異原性が強いニトロ化体に変化することを報告して以来¹⁵⁾、PAHs のニトロ化体が注目されるようになり環境中への拡散が大きな問題となった。その後、PAHs のニトロ化体の中でも NPs が非常に強い変異原性、発ガン性のあることが明らかになってきた¹⁶⁾。

モノトロピレン類 (MNP) のうち 1-NP, 4-ニトロピレン (4-NP) はディーゼル排ガスを含む様々な発生源から排出され¹⁷⁾、1-, 2-ニトロピレン (2-NP) および 4-NP は大気中において、気相反応によって生成するという報告がある¹⁸⁾。しかし、環境中で MNP が気相反応以外で生成するという報告はない。また、表層土壌中における MNP 生成の詳細についても明らかではない。

前節において、金属酸化物中で 1-NP が生成することがわかったため、同様に 2-および 4-NP も生成する可能性が考えられた。環境中における窒素源としては NO₂ ガス、NO₃ イオンなどの存在が考えられる。NO₂ ガスは大気中で 0.02~0.06 ppm, NO₃ イオンは土壌中多いところで 100 ppm 程度存在する¹⁹⁾。そこで、本実験では、表層土壌中におけるピレンのニトロ化の可能性と窒素源などを明らかにするため、窒素源の存在下、キセノンランプを照射した時の金属酸化物中におけるピレンのニトロ化について検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 分析方法

(1) 室内空気暴露試料

1.2.1の9種類の金属酸化物それぞれにピレンを加えたものをシャーレに取り、キセノンランプを照射した。

(2) NO₂ ガス暴露試料

6種類 [Al₂O₃, MgO, SiO₂ (無水ケイ酸型, シリカゲル型) および TiO₂ (ルチル型, アナターゼ型)] の金属酸化物にピレンを加え、乾固させた後石英三角フラスコに取った。これらの試料に NO₂ ガスを通気しながら、キセノンランプを照射した。

NO₂ ガス暴露用キセノン照射装置の概念図を図5に示した。

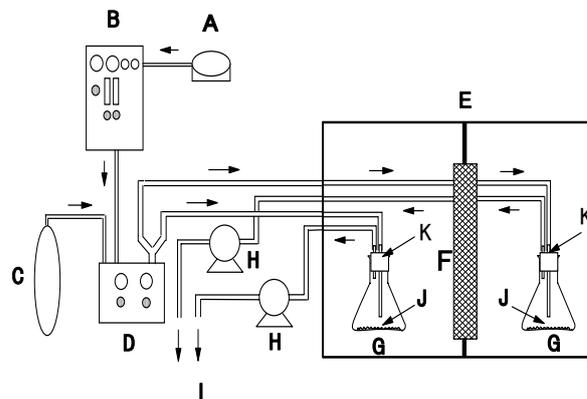


図5 NO₂ガス暴露用キセノン照射の概念図

A: エアーコンプレッサー; B: 空気清浄器; C: NO₂ガスポンプ; D: 標準ガス希釈装置; E: キセノンガス照射装置; F: キセノンランプ; G: 石英三角フラスコ; H: エアーポンプ; I: 排気; J: 試料; K: 栓

(3) NaNO₂ および NaNO₃ 添加試料

金属酸化物に NaNO₂ または NaNO₃ を加えたものを乾固した。ピレンを加えたこれらの金属酸化物を石英三角フラスコに取り、内部の空気をアルゴンガスで置換した後キセノンランプを照射した。

照射の終わった試料をベンゼン: エタノール混液で抽出し GC/MS (SIM) で分析した。

2.2.2 変異原性試験

前節と同様に行った。

2.3 結果と考察

2.3.1 ニトロピレン類の生成

室内空気の存在下、キセノン照射のもとでピレンを加えた9種類の金属酸化物すべてにおいて1-NPが生成し、2-NP, 4-NPの生成も確認された(図6)。また、NO₂ ガス、NaNO₂ または NaNO₃ の存在下、試験した6種類すべての金属酸化物 [Al₂O₃, MgO, SiO₂ (無水ケイ酸型, シリカゲル型) および TiO₂ (ルチル型, アナターゼ型)] において1-NPが生成した。さらに3種類の窒素源の存在下、Al₂O₃ および MgO のほとんどの試料において2-および4-NPが生成し、SiO₂ (シリカゲル型), TiO₂ (ルチル型) においても2-および4-NPが生成した(図7, 図8)。

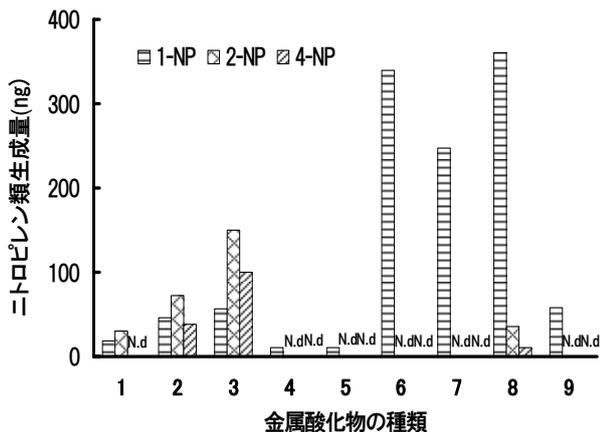


図6 室内空気存在下、金属酸化物中におけるNPの生成

1:CaO; 2:Al₂O₃; 3:MgO; 4:Fe₂O₃; 5:SiO₂(石英型); 6:SiO₂(無水ケイ酸型); 7:SiO₂(シリカゲル型); 8:TiO₂(ルチル型); 9:TiO₂(アナターゼ型). キセノン照射時間: 2時間; 金属酸化物: 2g; ピレン: 500μg

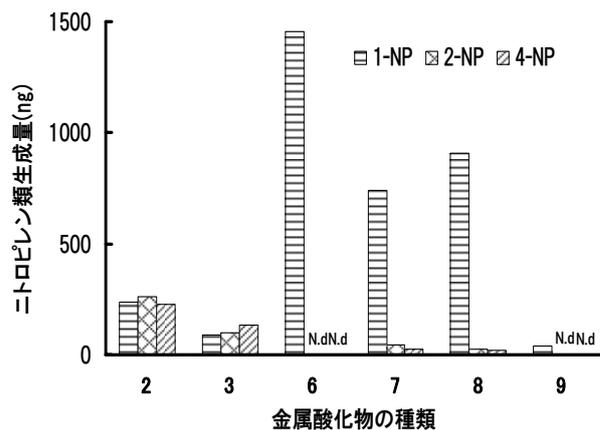


図7 NO₂ガスの存在下、金属酸化物中におけるニトロピレン類の生成

2:Al₂O₃; 3:MgO; 6:SiO₂(無水ケイ酸型); 7:SiO₂(シリカゲル型); 8:TiO₂(ルチル型); 9:TiO₂(アナターゼ型). キセノン照射時間: 2時間; 金属酸化物: 2g; ピレン: 500μg; NO₂ガス: 0.2 ppm; 流速: 1 L/min

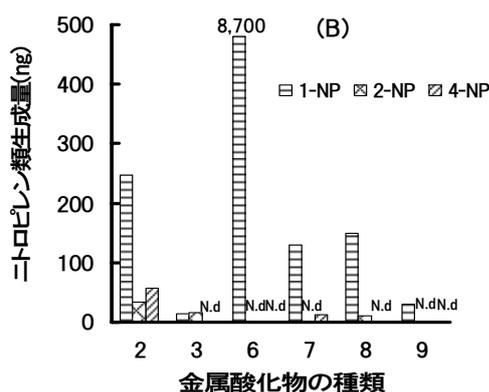
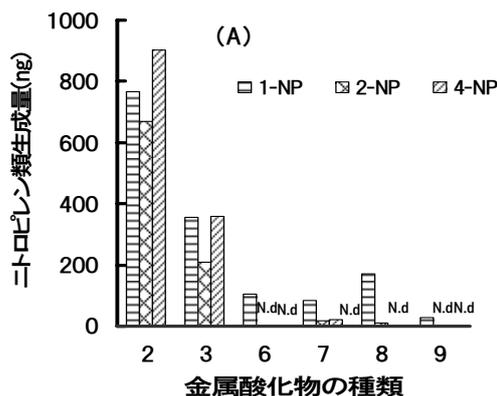


図8 NO₂イオン (A) またはNO₃イオン (B) の存在下、金属酸化物中におけるニトロピレン類の生成

2:Al₂O₃; 3:MgO; 6:SiO₂(無水ケイ酸型); 7:SiO₂(シリカゲル型); 8:TiO₂(ルチル型); 9:TiO₂(アナターゼ型). キセノン照射時間: 2時間; 金属酸化物: 2g; ピレン: 500μg; NO₂イオン: 200μg; NO₃イオン: 200μg

2-NPは大気中で、気相反応によってのみ生成するといわれているが金属酸化物中でも生成することが本研究により初めて確認された。

これらの結果からNO₂ガス、NaNO₂およびNaNO₃は金属酸化物中において、ピレンがニトロ化するための窒素源であることがわかった。

また、3種類のMNPの生成量および生成パターンは、金属酸化物の種類によって、また、NO₂ガス、NaNO₂およびNaNO₃のような窒素源の種類によって異なることがわかった。

2. 3. 2 ニトロピレン類の変異原性

—S9mix でTA98を用いた試験では1-NP, 2-NP, 4-NPの変異原活性はそれぞれ673 rev./nmol, 2,570 rev./nmol, 2,480 rev./nmolであり、2-NPおよび4-NPは1-NPの4倍近い変異原活性を有する。

1-NPは環境中で比較的高濃度で広範囲に検出される物質であるが、2-NP, 4-NPは検出頻度、濃度とも低い。そのため、2-NP, 4-NPの金属酸化物中における生成は変異原性の面からも興味深い。

環境中にはNO₃イオンはどこにでも存在している。従って、NO₂ガス以外にNaNO₃でもピレンがニトロ化するという事実は、化学物質の環境リスクを考える上で非常に重要なことであると思われる。

環境中に存在している化学物質は様々な作用を受け分解していく。この分解過程において、さらに毒性の強い物質を生成する可能性がある。本実験で生成が確認された MNPs も環境中で徐々に分解するものと思われる。しかし、その分解過程は不明であり、さらに毒性の強い物質の生成も考えられるため、金属酸化物上における MNPs の分解と生成に関する詳細について検討を行った。

3 ジニトロピレン類の生成と変異原性^{参考文献 8)}

3. 1 緒言

前節において生成した MNPs は環境中で他の化学物質に変化または分解していく。こうした変化や分解が起こる過程で、環境中に多く存在している窒素源と反応することにより、DNP の生成が推定された。

そこで本実験では、金属酸化物に 1-NP および塩素イオンを添加し、キセノンランプを照射したときの 1-NP の減少とそれに伴う DNP の生成、また、生成が確認された DNP の変異原性について検討した。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 分析方法

塩素イオンおよび 1-NP を加えた 3 種類の金属酸化物 [TiO₂(アナターゼ型), SiO₂(無水ケイ酸型), Al₂O₃] をシャーレに取りキセノンランプを照射した後、ベンゼン：エタノール混液で抽出した。その抽出液中の DCPs を GC/MS (SIM) で分析した。

3. 2. 2 変異原性試験

前節と同様に行った。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 1-NP の減少と DNP の生成

実験したすべての金属酸化物中において、1-NP 量はキセノン照射時間の経過にしたがって徐々に減少した。特に、TiO₂ ではすべての照射時間において他の金属酸化物より減少率が高かった。

反応生成物から 6 種類の DNP (1,3-, 2,4-, 1,2-, 1,6-, 1,8- および 1,7-DNP) が検出された。TiO₂ と Al₂O₃ では 6 種類、SiO₂ では 2,4-DNP を除く 5 種類が検出された。TiO₂ では特に他の金属酸化物と比較して、すべての照射時間で 1,7-DNP の生成量が多かった。1-NP から DNP への反応については 1-NP から OH ラジカルの光化学反応で 4- および 2-NP が生成し、引き続き、これらの異性体のニトロ化により 2,4-, 1,2- および 1,7-DNP が生成すると推定した。1-NP から 2-NP への生成メカニズムを図 9 のように推定した。

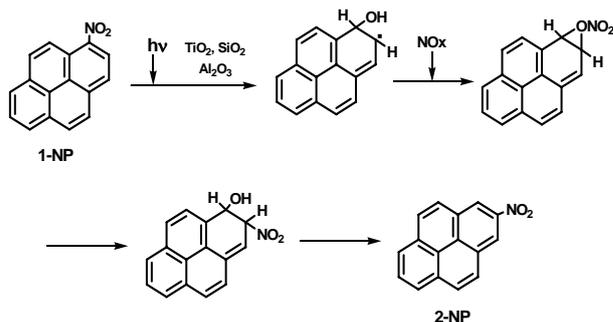


図 9 1-NPからの2-NP生成メカニズム

環境中で検出されている DNP は 1,3-, 1,6-, 1,8-DNP だけであり、2,4-, 1,2- および 1,7-DNP の生成は 1-NP-NO_x-塩素イオンの光化学反応によって金属酸化物中で生成することが、本実験により新たに確認された。室内空気中における NO_x がこれらの金属酸化物中で DNP を生成するための窒素源であることがわかった。DNP の生成量と生成パターンは照射時間の経過とともにこれらの金属酸化物間で異なっていた。そのため、DNP 生成における光化学反応特性は金属酸化物の種類によって異なると推定された。

3. 3. 2 DNP の変異原性

新たに確認された 3 種類の DNP の変異原活性を算出し、3 種類の金属酸化物から得られた DNP 生成量の経時変化の特徴についても検討を加えた。図 10 では 1-NP から DNP が生成する反応経路と生成メカニズムを推定し、各物質の変異原活性を示した。2,4-, 1,2- および 1,7-DNP の変異原活性はそれぞれ 19,000 rev./nmol, 65 rev./nmol, 4,800 rev./nmol であり、1,3-, 1,6- および 1,8-DNP の変異原活性ほど強くはなかった。しかし、2,4-DNP は 1-NP の 30 倍、1,7-DNP は 7 倍の変異原活性を示し、非常に強い変異原物質であることがわかった。

2,4- および 1,7-DNP は他の 3 種類の DNP と比較すると変異原活性は低い。しかし、DNP 生成量の経時変化の結果から、TiO₂ では照射 12 時間後には、2,4- および 1,7-DNP の生成量は 1,8-ジニトロピレンの生成量に比べて 30 倍、60 倍と非常に多かった。そのため、照射 12 時間後における 2,4- および 1,7-DNP の変異原性は、変異原活性が最強の 1,8-DNP の変異原性より大きくなることがわかった。従って、新たに生成が確認された 2,4- および 1,7-DNP の 2 物質は 1,8-DNP 以上に重要な意味を持つものと思われる。

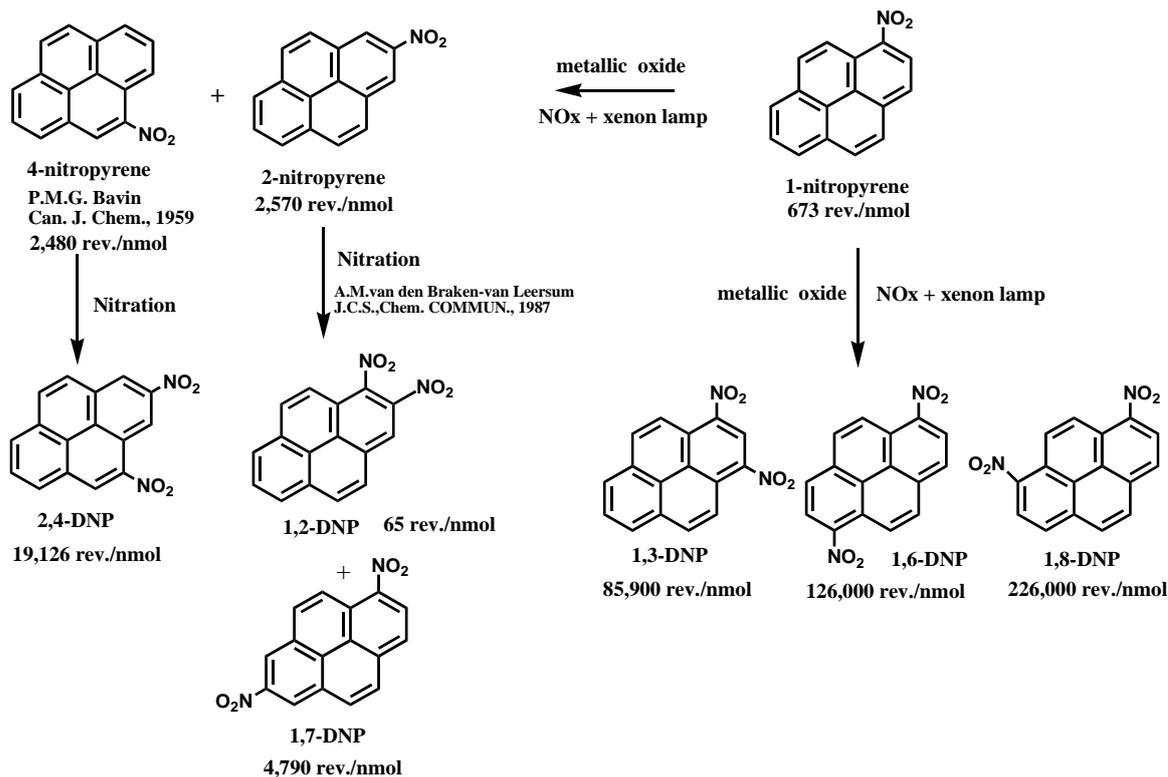


図 10 1-NP から DNP が生成する反応経路と生成メカニズム

変異原活性はS9mix非存在下、TA98によるもの

結論

本研究では、表層土壤中に広く存在する変異原性のないピレンが、太陽光線の照射により、毒性の強いクロロピレン類 (CPs) またはニトロピレン類 (NPs) を生成するかどうか、また、その生成条件等を明らかにすることを目的とした。しかし、表層土壤には様々な種類があり、その性質が一定ではないため結果の評価が難しい一面がある。そこで表層土壤のかわりに、表層土壤のほとんどを占める金属酸化物に着目した。また、太陽光線照射では天候の変化により安定したデータが得にくいため、太陽光線と同じ波長領域を有するキセノンランプを照射に使用した。

第1節では、塩素イオン添加により、検討を行った金属酸化物のほとんどすべてで CPs の生成が確認された。また、 TiO_2 (アナターゼ型) および SiO_2 (無水ケイ酸型) では粗抽出物の変異原性は照射時間の経過とともに増加した。この増加は TiO_2 では CPs および 1-NP 以外の未知の強変異原物質が生成してくるためであり、 SiO_2 では 1-NP の生成量の増加によるものであることがわかった。

第2節ではピレンのニトロ化について検討したところ、室内空気中の窒素酸化物 (NO_x)、 NO_2 ガス、 NO_2 イオン、 NO_3 イオンが金属酸化物中で、1-NP、

2-NP、4-NP を生成するための窒素源であることがわかった。2-NP は大気中で気相反応によってのみ生成するといわれているが、金属酸化物中でも生成することが本研究により初めて確認された。

2-NP および 4-NP は 1-NP の 4 倍近い変異原活性を有している。1-NP は環境中で比較的高濃度で広範囲に検出される物質であるが、2-NP、4-NP は検出頻度、濃度とも低い。従って今回、2-NP および 4-NP が金属酸化物中で生成したことは非常に重要な結果であると思われた。

第3節では、1-NP の分解過程で生ずる DNP について検討した。キセノン照射時間の経過とともに 3 種類の金属酸化物すべてで 1-NP 量は減少した。1-NP の分解過程で 6 種類の DNP (1,3-, 2,4-, 1,2-, 1,6-, 1,8- および 1,7-DNP) の生成が確認された。環境中で検出されている DNP は 1,3-, 1,6-, 1,8-DNP であるため 1-NP からのこれらの生成はよく知られている。2,4-, 1,2- および 1,7-DNP は本研究における 1-NP- NO_x -塩素イオンの光化学反応によって金属酸化物中ではじめて確認された物質である。これらの反応は、1-NP から 4- および 2-NP が OH ラジカルの光化学反応によって生成し、その後、引き続きこれらの異性体のニトロ化によって 2,4-, 1,2- および 1,7-DNP が生成すると推定した。

室内空気中におけるNO_xがこれらの金属酸化物中でのDNP生成のための窒素源であることがわかった。

これらの結果から、土壌構成成分である金属酸化物中において表層土壌中に広範囲に存在している毒性のないピレンが、毒性の強いCPs, NPsを生成することが確認された。しかも、窒素源は環境中どこにでもある化学種である。今回のモデル実験で明らかになったような反応が表層土壌中で実際に起こると、環境媒体すべてを汚染する可能性があるため、こうした二次生成反応については今後注意を払ってゆく必要がある。

参考文献

- 1) Eckel, W. P. and Jacob, T. A. : Co-occurrence patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils at hazardous waste sites. *US DOE Rep.*, 81-88(1992)
- 2) 吉岡秀俊, 泉川碩雄, 秋山薫, 渡邊武春, 鎌滝裕輝, 早福正孝, 清宮隆治, 管邦子, 朝来野国彦 : 環境大気における多環芳香族炭化水素の濃度分布と挙動—経年変化と粒径分布—. 東京都環境科学研究所報, 53-59(1993)
- 3) 泉川碩雄, 星純也 : 自動車から排出される多環芳香族炭化水素類の環境大気への影響. 東京都環境科学研究所報, 57-64(1997)
- 4) 環境変異原データ集1, 賀田恒夫・石館基(監修), サイエンス社, 352(1981)
- 5) Hidetoshi Sugiyama, Yoshinori Katagiri, Miki-hiko Kaneko, Tetsushi Watanabe, and Teruhisa Hirayama : Chlorination of pyrene in soil components with sodium chloride under xenon irradiation. *Chemosphere*, **38**, 1937-1945 (1999)
- 6) Hidetoshi Sugiyama, Tetsushi Watanabe, and Teruhisa Hirayama : The Mutagenic activity of the crude extract obtained from silicon dioxide and titanium dioxide with pyrene and sodium chloride under xenon lamp irradiation. *J. Health Sci.*, **46**, 214-218 (2000)
- 7) Hidetoshi Sugiyama, Tetsushi Watanabe, and Teruhisa Hirayama : Nitration of pyrene in metallic oxides as soil components in the presence of indoor air, nitrogen dioxide gas, nitrite ion, or nitrate ion under xenon irradiation. *J. Health Sci.*, **47**, 28-35 (2001)
- 8) Hidetoshi Sugiyama, Tetsushi Watanabe, Tsuyoshi Murahashi, and Teruhisa Hirayama : Formation of 1,3-, 2,4-, 1,2-, 1,6-, 1,8- and 1,7-dinitropyrenes in metallic oxides as soil components in the presence of indoor air with 1-nitropyrene and sodium chloride under xenon lamp irradiation. *J. Health Sci.*, **50**, 66-74 (2004)
- 9) Colmsjo, A., Rannug, A., and Rannug U. : Some chloro derivatives of polynuclear aromatic hydrocarbons are potent mutagens in *Salmonella typhimurium*. *Mutation Res.*, **135**, 21-29(1984)
- 10) 土質工学会編, “土質試験法, 土質工学会編, 土質工学会, 4-6(1987)
- 11) 杉山英俊 : 土壌中における塩素化ピレンのGC/MSによる定量. 衛生化学, **42**(1), 92-95(1996)
- 12) 杉山英俊 : 土壌中ピレンの塩素化に及ぼす太陽光線照射の影響. 衛生化学, **42**(1), 32-37(1996)
- 13) 杉山英俊 : 太陽光線照射による土壌中ピレンの塩素化における窒素源と波長領域. 衛生化学, **42**(1), 38-43(1996)
- 14) Ames B.N., McCann J., and Yamasaki E : Methods for detecting carcinogens and mutagens with *Salmonella/mammalian microsome mutagenicity test*. *Mutat. Res.*, **31**, 347-364(1975)
- 15) Pitts, Jr., J.N., Van Cauwenberghe, K.A., Grosjean, D., Schmid, J.P., Fitz, D.R., Belser, Jr., W.L., Knudson, G.B., and Hynds, P.M. : Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons. Facile formation of mutagenic nitro derivatives. *Science*, **202**, 515-519(1978)
- 16) 常磐寛 : 芳香族炭化水素ニトロ誘導体の変異原性、発ガン性とその危険度. 大気汚染学会誌, **27**(2), 73-84(1992)
- 17) Ronald, N. and Yulin, T. : Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons and mononitrated derivatives in air and diesel particulates. *Analytica Chimica Acta.*, **221**, 53-63(1989)
- 18) Ciccio, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., and Zacchei, P. : The ubiquitous occurrence of nitro-PAH of photochemical origin in airborne particles. *Ann. Chim.*, **85**, 455-469(1995)
- 19) 古明地哲人, 鈴木光春, 栗本哲男, 川瀬祐司, 門井守夫 : 大気降下物と土壌中化学成分の挙動(1). 東京都環境科学研究所年報, **80**, 18-24(1990)