

令和元年5月24日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02852

研究課題名(和文)大規模災害による重油・PAH汚染の未来予測と長期リスク評価システムの構築

研究課題名(英文) Establishment for long-term risk assessment system of oil spill and severe PAH pollution caused by large-scale disasters

研究代表者

中田 晴彦 (Nakata, Haruhiko)

熊本大学・大学院先端科学研究部(理)・准教授

研究者番号：60311875

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,200,000円

研究成果の概要(和文)：大規模な自然災害は被災地沿岸に有害な化学物質を流出させ、ヒトや生態系に甚大な二次被害をもたらす。本研究は東日本大震災をモデルケースにして、重油流出による水環境汚染の未来予測とリスク監視システムの構築を目的とした。その結果、重油中の有害成分の多環芳香族炭化水素類の環境半減期は2年未満であり、被災地沿岸の汚染は長期化しない可能性が示された。また、重油中には多くの未知成分が含有することや、重油の燃焼で新規物質が生成することがわかった。近い将来、日本は南海トラフを震源とする地震と津波で甚大な被害発生が予想されており、本研究により燃油流出時の汚染予測と減災対策に資する知見を得ることが出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大規模な自然災害は被災地沿岸に有害な化学物質を流出させ、ヒトや生態系に甚大な二次被害をもたらす。本研究は東日本大震災をモデルケースにして、重油流出による水環境汚染の未来予測とリスク監視システムの構築に資する結果を得た。近い将来、日本は南海トラフを震源とする地震と津波で甚大な油汚染が発生する可能性が高い。本研究を含め、来るべき大規模災害に備えた科学的知見を今のうちから収集・蓄積することは、市民や行政や化学汚染対策を考える上で重要かつ意義深いと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The large-scale natural disasters cause serious pollution of harmful chemicals in affected area, resulting in secondary damage to humans and ecosystems. The purpose of this study is to establish a future prediction and risk monitoring system for aqueous environmental pollution by heavy oil spill, using the Great East Japan Earthquake as a model case. As a result, the environmental half-lives of polycyclic aromatic hydrocarbons, which are harmful components of heavy oil, was less than 2 years, indicating that the pollution on the affected area may not be prolonged. In addition, heavy oil contains a large amount of unknown components, and that burning of heavy oil produces a new substance.

Japan is expected to have a great damage from the earthquake and Tsunami that originates from the Nankai Trough. The results obtained in this study has gained insights useful for the prediction of pollution at the time of a fuel oil spill and mitigation by the large-scale natural disaster.

研究分野：環境化学

キーワード：多環芳香族炭化水素(PAHs) 大規模災害 重油汚染 リスク評価

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大規模な自然災害は被災地周辺に有害な化学物質を流出させ、ヒトや生態系に甚大な二次被害をもたらす。2011年に発生した東日本大震災では、沿岸部の燃油タンクが倒壊して大量の重油が流出し、さらにそれが炎上することで多環芳香族炭化水素類 (PAHs) による深刻な汚染被害が広範囲に確認された。PAHs は発ガン性や催奇形性を有する難分解性の有害物質であり、被災地周辺における汚染の長期化と沿岸生態系への影響が懸念されるが、震災後の油汚染とその影響を経年調査した例はない。また、流出重油や津波がれきが燃焼することで新たに発生する化学物質や、その生成メカニズムに関する知見も少ない。

近い将来、日本は南海トラフを震源とする地震と津波で甚大な油汚染が発生する可能性が高い。そうした事態に備えた科学的知見を収集・蓄積することは、大規模災害をもたらす化学汚染対策を考える上で重要かつ意義深いと思われる。

2. 研究の目的

本研究では、重油とその燃焼が原因で発生する水環境汚染の未来予測とリスク監視システムを構築するため、東日本大震災をモデルケースにして以下の3課題に取り組むことを目的とした。

経年的な環境調査による PAHs 汚染の未来予測

精密質量分析による重油と汚染底質中の未知成分検索

津波火災で産生される新規物質の同定とその生成メカニズムの解明

3. 研究の方法

経年的な環境調査による PAHs 汚染の未来予測

2011, 12, 13年に東北地方太平洋側と日本海側沿岸でそれぞれ採取した二枚貝と底質を分析に供した。二枚貝の分析法は、試料を均質化して有機溶媒で抽出後、ゲル浸透クロマトグラフとシリカゲルカラムによるクリーンアップを行った。底質は有機溶媒で超音波抽出後、二枚貝と同じ前処理を行った。測定対象は、米国環境保護庁が指定する16種のPAHsを含むPar-PAHsと、それらにメチル基等が置換したAlk-PAHs(アルキル化PAHs)であり、定性定量はガスクロマトグラフ質量分析装置(GC-MS)を用いた。また、本実験で得られたPAHs濃度の経年変化から各物質の半減期を算出し、この種の汚染の長期化予測に資する知見を解析した。

精密質量分析による重油と汚染底質中の未知成分検索

A重油とC重油および東日本大震災後に深刻な重油汚染が確認された地点の底質試料を分析に供した。重油試料は有機溶媒で1,000倍希釈したものを供した。底質試料はの方法と同様の実験操作を行い、分析装置は二次元ガスクロマトグラフ高分解能飛行型質量分析装置(GC×GC-HRTOFMS)およびGC-MSを用いた。

津波火災で産生される新規物質の同定とその生成メカニズムの解明

人工海水を含むステンレス容器にA重油と木片を入れ、トーチで着火・燃焼した。燃焼前後のA重油と燃焼大気中のPAHsを分析した。また、PAHsの生成メカニズムを探るため、水素安定同位体で標識したNaphthalene-*d*₈(*d*-Naph)とPerylene(Pery)の各標準物質を燃焼して大気試料を採取・分析した。測定対象の分析法は、上述のとに従った。

4. 研究成果

経年的な環境調査による PAHs 汚染の未来予測

実験に供した全ての二枚貝と底質試料からPar-PAHsとAlk-PAHsが検出された。2011年に採取した二枚貝中のPar-PAHs、Alk-PAHs濃度は、被災地の太平洋岸が対照区の日本海側より最大で2桁以上高値を示した。同様の傾向は底質でも確認された。また、震災当日に大規模な海上火災が発生した宮城県気仙沼湾の底質中Alk-PAHs組成はA重油のそれに類似しており、津波で倒壊した燃油タンクから重油が流出した可能性が示された。2012年と2013年に採取した二枚貝のPAHs濃度は、太平洋岸では2011年の値より6割以上減少した地点が複数確認された。底質中PAHs濃度も前年に比べ複数の地点で低下しており、とくにAlk-PAHsのナフタレン類とジベンゾチオフェン類濃度の減少が顕在化していた。

上記で得られたPAHs濃度の経年変化から、各物質群の環境半減期を算出した。その結果、Naphthalene類等の低分子成分は半年以下と短く、Benz[a]anthracene/Chrysene類を含む高分子成分は1年以上と長くなる様子が示された。また、当該半減期を基に2014年以降の底質中PAHs組成を予測したところ、メチル基が2つ置換したC2-Benz[a]anthracene/Chryseneが

主成分となり、低分子成分のメチル化 Naphthalene 等の低分子成分の割合は 3%未満になると予想された(Fig. 1)。以上より、東北沿岸の底質の PAHs 汚染は、一部の高分子成分に留意が必要であるものの、全体に長期化する可能性は低い様子が窺えた。

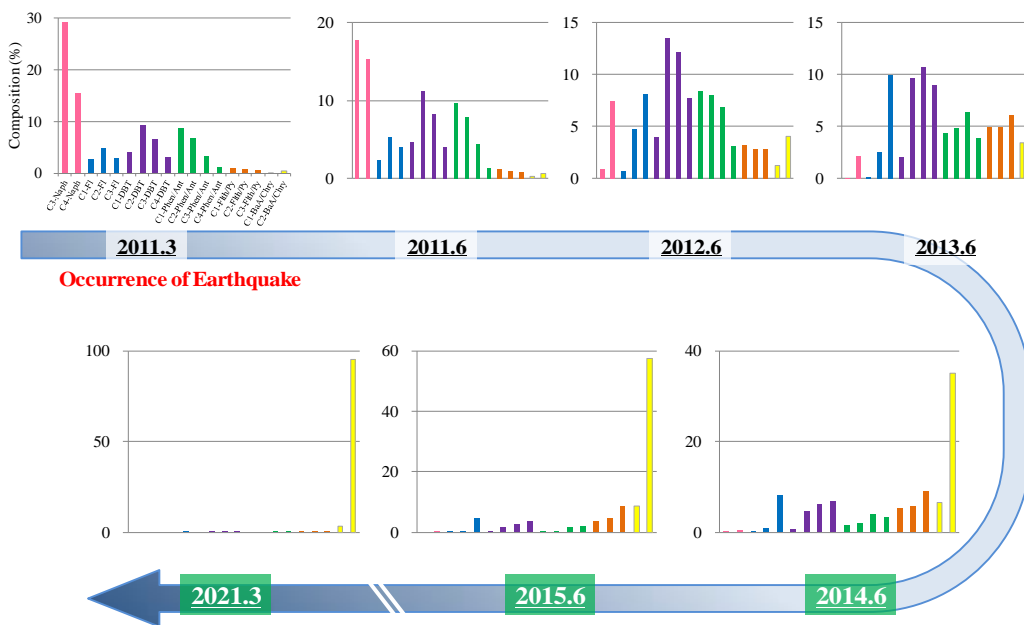


Figure 2 Predicted long-term pollution of PAHs in sediments at Tohoku coastal waters

精密質量分析による重油と汚染底質中の未知成分検索

GCxGC-HRTOFMS を用いた実験の結果、A 重油と C 重油から 50 種以上の Alk-PAHs 異性体や未知物質が確認された (Fig. 2)。また、全ての底質試料から複数の Alk-PAHs の存在が確認された。一般に、GCxGC-HRTOFMS は分析対象種のダイナミックレンジが狭く、定量は難しいとされる。このため、底質中の Alk-PAHs 濃度を調べるため、GCxGC による精密質量情報を元に、従来の GC-MS 分析で得られたクロマト上の各ピークの同定を試みた。具体的には、GCxGC-HRTOFMS と GC-MS のピークを保持時間順に番号を付し、前者のピーク強度値 (Intensity) と後者のピークエリア値の相関を調べた。その結果、両者の間に有意な正の相関が得られ、GC-MS における定性定量が可能になった。また、C2-Benz[a]anthracene/Chrysene の標準品を一部入手して物質同定を試みたところ、3,9-Dimethylbenz[a]anthracene の存在が明らかになった。

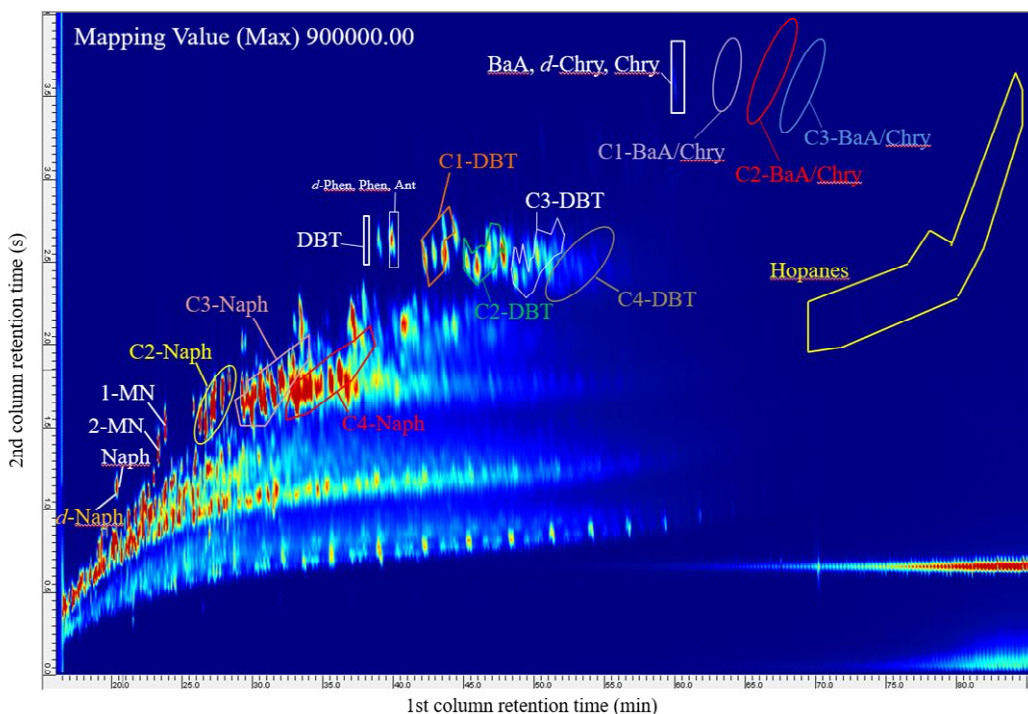


Figure 2 Total ion chromatogram in Bunker A oil by analyzing GCxGC-HRTOFMS

津波火災で産生される新規物質の同定とその生成メカニズムの解明

燃焼前後の重油中PAHs濃度を比較したところ、発がん性が疑われる Benzo[a]pyrene (BaP), Chrysene, Benzo[b]fluoranthene を含む高分子成分が増加したことがわかった。また、A 重油の燃焼大気中から Benzo[c]phenanthrene (BcPhen) が検出された。BcPhen は未燃焼の A 重油からは検出されなかったため、本物質が A 重油の燃焼で新規生成したことがわかった。BcPhen はその水酸化体である 3-Hydroxybenzo[c]phenanthrene に強い抗エストロゲン作用が報告されており、本物質の水生生物への蓄積や生体内での代謝形態を調べる必要がある。

PAHs 標準品を燃焼した結果、Naph (2環) の燃焼大気中から 3環の Acenaphthylene (Acl) や 5環の BaP が、Pery (5環) の燃焼大気からは 4環の Fluoranthene (Flth) や 6環の Benzo[ghi]perylene (BghiP) 等がそれぞれ検出された (Fig. 3)。また、*d*-Naph を燃焼したところ、燃焼大気中に Phenanthrene-*d*₁₀ や 1-Methylnaphthalene-*d*₁₀ の存在が明らかになった。以上の結果は、PAHs はその燃焼過程で低分子化、高分子化、メチル化した同族体がそれぞれ生成することを示している。

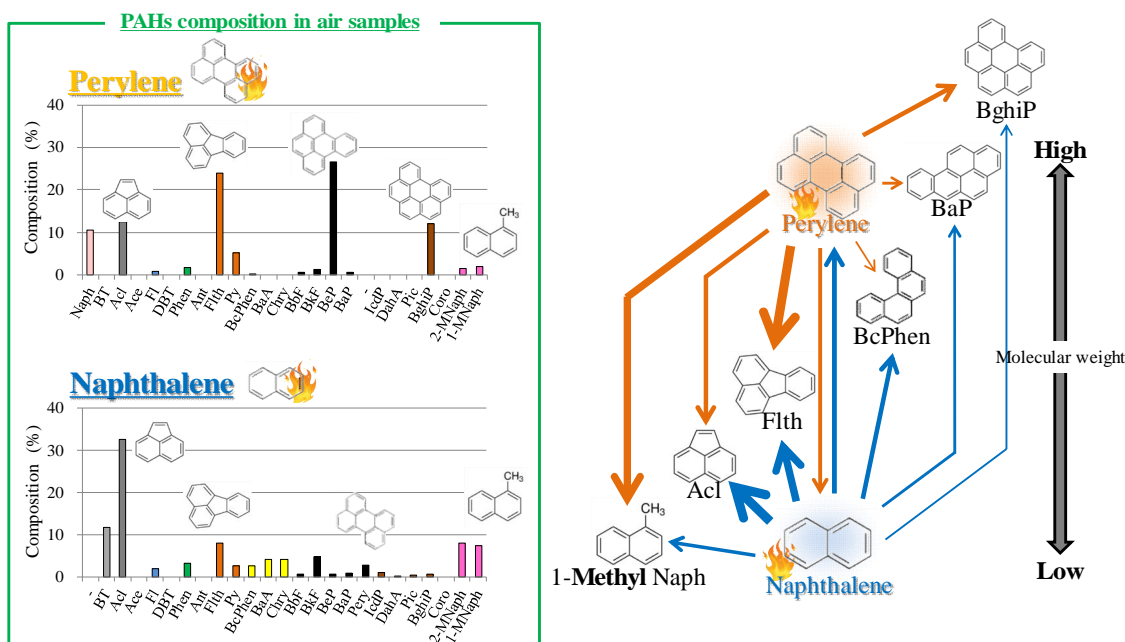


Figure 3 Profiles of PAHs production at incineration experiment of PAHs standard materials and predicted model of PAHs production processes.

(まとめ)

近い将来、日本は南海トラフを震源とする大地震と津波により、広域かつ甚大な被害の発生が予想されている。本実験では、災害時の重油燃焼が深刻な大気・水環境汚染を招く可能性が示された。今後は、高濃度の PAHs を含む燃油火災の汚染リスクを詳細に評価し、この種の被害を最小限にするための国・自治体等による減災対策の構築が急務といえよう。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計9件)

- 1) Yuki Matsuo, Takashi Miyawaki, Kiwao Kadokami, Kunihiko Nakai, Nozomi Tatsuta, Haruhiko Nakata, Toru Matsumura, Hiromitsu Nagasaka, Masafumi Nakamura, Katsuhisa Sato, Ken-Ichiro Tobo, Risa Kakimoto, Takashi Someya, Daisuke Ueno, Development of a novel scheme for rapid screening for environmental micropollutants in emergency situations (REPE) and its application for comprehensive analysis of tsunami sediments deposited by the great east Japan earthquake., *Chemosphere*, 224 39-47 (2019) 査読有
- 2) Li Wen-Long, Ma Wan-Li, Zhang Zi-Feng, Liu Li-Yan, Song Wei-Wei, Jia Hong-Liang, Ding Yong-Sheng, Haruhiko Nakata, Minh Nguyen Hung, Sinha Ravindra Kumar, Moon Hyo-Bang, Kannan Kurunthachalam, Sverko Ed, Li Yi-Fan, Occurrence and Source Effect of Novel

- Brominated Flame Retardants (NBFRs) in Soils from Five Asian Countries and Their Relationship with PBDEs, *Environmental Science and Technology*, 51, 11126-11135 (2017) 査読有
- 3) Yuta Watanabe, Leu Tho Bach, Pham Van Dinh, Prudente Maricar, Aguja Socorro, Phay Nyunt, Haruhiko Nakata, Ubiquitous Detection of Artificial Sweeteners and Iodinated X-ray Contrast Media in Aquatic Environmental and Wastewater Treatment Plant Samples from Vietnam, The Philippines, and Myanmar, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 70, 671-681 (2016). 査読有
 - 4) Li Wen-Long, Ma Wan-Li, Jia Hong-Liang, Hong Wen-Jun, Moon Hyo-Bang, Haruhiko Nakata, Minh Nguyen Hung, Sinha Ravindra Kumar, Chi Kai Hsien, Kannan Kurunthachalam, Sverko Ed, Li Yi-Fan, Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Surface Soils across Five Asian Countries: Levels, Spatial Distribution, and Source Contribution, *Environmental Science and Technology*, 50, 12779-12788 (2016) 査読有
 - 5) Hong Wen-Jun, Jia Hongliang, Ma Wan-Li, Sinha Ravindra Kumar, Moon Hyo-Bang, Haruhiko Nakata, Nguyen Hung Minh, Chi Kai Hsien, Li Wen-Long, Kannan Kurunthachalam, Sverko Ed, Li Yi-Fan, Distribution, Fate, Inhalation Exposure and Lung Cancer Risk of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Some Asian Countries, *Environmental Science and Technology*, 50, 7163-7174 (2016) 査読有
 - 6) Wang Wei, Asimakopoulos Alexandros G., Abualnaja Khalid O., Covaci Adrian, Gevao Bondi, Johnson-Restrepo Boris, Kumosani Taha A., Malarvannan Govindan, Tu Binh Minh, Moon Hyo-Bang, Haruhiko Nakata, Sinha Ravindra K., Kannan Kurunthachalam, Synthetic Phenolic Antioxidants and Their Metabolites in Indoor Dust from Homes and Microenvironments, *Environmental Science and Technology*, 50, 428-434 (2016) 査読有
 - 7) Haruhiko Nakata, Mari Hinosaka, Hayato Yanagimoto, Macrocyclic-, polycyclic-, and nitro musks in cosmetics, household commodities and indoor dusts collected from Japan: implications for their human exposure., *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 111, 248-255 (2015) 査読有
 - 8) Wang Wei, Abualnaja Khalid O., Asimakopoulos Alexandros G., Covaci Adrian, Gevao Bondi, Johnson-Restrepo Boris, Kumosani Taha A., Malarvannan Govindan, Tu Binh Minh, Moon Hyo-Bang, Haruhiko Nakata, Sinha Ravindra K., Kannan Kurunthachalam, A comparative assessment of human exposure to tetrabromobisphenol A and eight bisphenols including bisphenol A via indoor dust ingestion in twelve countries, *Environmental Science and Technology*, 83, 183-191 (2015) 査読有
 - 9) Tri Manh Tran, Abualnaja Khalid O., Asimakopoulos Alexandros G., Covaci Adrian, Gevao Bondi, Johnson-Restrepo Boris, Kumosani Taha A., Malarvannan Govindan, Tu Binh Minh, Moon Hyo-Bang, Haruhiko Nakata, Sinha Ravindra K., Kannan Kurunthachalam, A survey of cyclic and linear siloxanes in indoor dust and their implications for human exposures in twelve countries, *Environmental Science and Technology*, 78, 39-44 (2015) 査読有

〔学会発表〕(計 46 件)

- 1) *In vitro* and *In silico* AHR assays for assessing the risk of heavy oil contaminated marine fish, Sumin, Bak, Eun-Young Kim, Haruhiko Nakata, Dong-Hee Koh, Jean Yoo, Hisato Iwata, The 11th Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Daegu, Korea, September, 2018

- 2) 大規模災害を想定した燃焼実験による PAHs 生成メカニズムの解明 吉田愛, 中田晴彦, 後藤哲智, 元木一貴, 国末達也, 田辺信介 第 51 回日本水環境学会年会, 熊本市, 2017 年 3 月
- 3) 東日本大震災津波堆積物に含まれる有機汚染物質の網羅的スクリーニング 大坪栄二郎, 上野大介, 染谷孝, 宮脇崇, 中田晴彦, 中島晋也, 東房健一, 仲井邦彦 日本土壌肥料学会 2016 年 9 月
- 4) 津波火災で何が生成するか—重油燃焼実験による新規生成 PAHs の検索と環境試料との比較— 吉田愛, 中田晴彦 第 25 回環境化学討論会, 静岡市, 2016 年 6 月
- 5) 津波火災を想定した重油燃焼実験による多環芳香族炭化水素類の生成解析 吉田愛, 中田晴彦 第 50 回日本水環境学会年会, 徳島市, 2016 年 3 月
- 6) GCxGC-HRTOFMS によるアルキル化 PAHs の高精度同定とその異性体別分解特性の把握—東日本大震災時の重油汚染底質を対象に— 吉田愛, 中田晴彦, 後藤哲智, 元木一貴, 国末達也, 田辺信介, 上田守男, 持田勲 第 24 回環境化学討論会要旨集, 札幌市, 2015 年 6 月

〔その他〕

ホームページ等

熊本大学環境毒性化学研究室 HP

<https://mudskipper16.wixsite.com/nakata-lab>

6 . 研究組織

(1) 研究分担者

岩田 久人 (IWATA Hisato)

愛媛大学沿岸環境科学研究センター・教授

研究者番号：10271652

(2) 研究協力者

国末達也 (KUNISUE Tatsuya)

愛媛大学沿岸環境科学研究センター・教授

研究者番号：90380287