

令和元年6月7日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K00532

研究課題名(和文) 強太陽光環境下での塩素化ナフタレンの光分解挙動の実態把握

研究課題名(英文) Elucidation of photolysis behavior of polychlorinated naphthalenes under strong sunlight environment

研究代表者

羽成 修康 (Hanari, Nobuyasu)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究グループ長

研究者番号：10392648

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：PCB同様、環境等への高残留性を示す塩素化ナフタレン(PCN)は75種類の異性体を持ち、その成分組成を解析することにより汚染源推定が可能となる。また、一部異性体は毒性を示すため、異性体別分析が必要となる。本研究では、環境中での光分解によりPCN成分組成が変化する可能性を検証した。太陽光照射試験と疑似光での耐候試験を実施し、両者を比較したところ、明らかな光分解が確認され、共通のPCN異性体の副生成及び光分解物の存在を確認した。共通異性体とはダイオキシン様毒性を示す五・六塩素化体の一部で、光分解中にその量が一時的に上昇していた。共通の光分解物としては新たにフェノール系化合物が検出された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

実環境は、米国(ハワイ州)、中国(雲南省・四川省・北京)及びインド(ラジャスターン州)を選定し、高山だけでなく低地でもPCNの光分解を観測したこと、分解過程で供試料に含まれていなかったダイオキシン様毒性を示す五・六塩素化体の量が一時的ではあるが上昇したこと、また、供試料に元々含まれていた、ダイオキシン様毒性を有する七塩素化体が、毒性を示さない他の七塩素化体よりも分解速度が遅かったこと、などの知見は学術的意義が高い成果と考えられた。得られた結果は、既存モニタリングデータの再評価だけでなく、リスク評価の高度化にもつながる知見であり、PCN光分解経路の新たな探索にも重要な結果であると考えられた。

研究成果の概要(英文)：Polychlorinated naphthalene (PCN), which is persistent organic pollutants in the environment as well as PCB, has 75 kinds of isomers. And, evaluations of PCN profile made it possible to estimate the contamination source. In addition, a part of PCN isomers have been toxicity. Therefore, the isomer-specific determination of PCN was required. In this study, we examined a possibility of changing PCN profiles by photolysis in the environment. When real solar irradiation test and weathering test which was used artificial sunlight were independently conducted and compared, the photodegradation was confirmed obviously. Formation of common PCN isomers and presence of photoproducts were also confirmed. Common PCN isomers were a part of penta- and hexachlorinated naphthalenes which have been reported to indicate the dioxin-like toxicity, and their amounts were temporarily increased during photolysis. Phenolic compounds were newly detected as one of common photoproducts.

研究分野：環境化学

キーワード：塩素化ナフタレン 光分解 二次元ガスクロマトグラフ質量分析計

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

1. 研究開始当初の背景

塩素化ナフタレン (polychlorinated naphthalene : PCN) は、PCB やダイオキシン類と同様、環境への高残留性、生物等への高蓄積性・強毒性、さらには長距離移動性が懸念され、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) の規制対象物質となった、世界的にも有名な環境汚染物質の一つである。そのため、環境モニタリングやリスク評価が行われ、土壌汚染や海洋汚染が各地で確認されており、特に PCN は焼却由来の非意図的生成も考えられるため大気汚染はより深刻な状況である。またリスク評価では、一部の PCN でダイオキシン様毒性が確認されている。構造はナフタレンに塩素が置換した物質で、その置換位置や塩素数により、多くの同族体や異性体を持つ物質群である。この PCN は 1970 年代後半までは PCB 同様、電気絶縁剤等として工業用途に広く使用されていたため、その安定性から分解せずに環境中に残留しており、環境媒体毎による同族体・異性体別の成分組成結果を用いて、汚染源推定が盛んに行われている^{1,2}。さらに、異性体毎に毒性値 (毒性当量) が異なる^{3,4}ため、正確なリスク評価を支援するために異性体別分析法の開発も実施されている。これら蓄積されたデータを基に、PCN の製造工程 (合成法) の違い、地域間差による同族体の存在比の違いや燃焼由来・PCN 製剤由来等の異性体パターンとの差異が認識され、環境汚染状況・経過の把握、汚染源特定等に大いに役立ってきた。

ところが近年、環境残留性の高い物質として認識されてきた PCN が実環境中で分解される研究成果が報告され始めてきた。その環境は、地表に比べて 40 % も強い太陽光によりオゾン層破壊・地球温暖化の影響が急速に進行しているヒマラヤ山脈・チベット高原等の標高 3500 m を超える高山環境であり、「第三の極 (the third Pole)」として注目されている。その面積は 400 万平方 km を超え、全地表の 3 % 近くを占めるが、これを地球環境問題の対象とした研究報告は少ない。我々の研究グループでは、強太陽光環境下であるハワイ・マウナケア山頂で、PCN 水溶液の太陽光照射試験を実施し、106 日間の照射で有意に分解しうる予備結果を得た⁵。加えて、2009 年に POPs 条約への追加が決定されたペルフルオロオクタンスルホン酸を含む、ペルフルオロアルキル化合物でも同様に分解を観測した⁶。このように、「第三の極」に代表される強太陽光環境下における深刻な環境破壊についての認識が深まっただけでなく、本格的な環境化学研究、特に物質循環の中での役割については喫緊の研究課題となりつつある。

2. 研究の目的

当該研究計画において、強太陽光環境下での PCN の光分解挙動を正確に把握するため、高山環境下での太陽光照射試験を実施し、試験前後の試料中の PCN や分解物等を、2 つの分離カラムを備えた二次元ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC×GC/MS) で詳細分離し、PCN の全異性体パターンやその他有機物の結果を用いて分解及び二次生成経路等の解明を目指す。GC×GC/MS は一次元目のカラムで分離困難な共溶出 PCN 異性体が存在しても二次元目のカラムで分離可能な装置で、研究提案者の若手研究 B (23710030) による成果として、全 75 異性体中 73 異性体の分離を実現している⁷。また、当該分析条件は MS のスキャンモードを用いるため、脱塩素化したナフタレンや二次生成した有機物の検出も可能である。予備試験結果では、調製した水溶液中の PCN 含量と太陽光照射後の有機物含量が合致せず、マスバランス (物質収支) が不整合だったことも確認できたため、上記で述べた PCN 以外の有機物だけでなく、イオンクロマトグラフ (IC) による元素としての塩素の物質収支も確認する。さらには、高山環境下での太陽光照射試験の確認試験として、ウェザーメーターでの耐候試験も併せて行う。紫外線ランプを用いた光化学反応実験だけでは赤外線・紫外線領域の範囲が限定され、確認試験としては不十分であると考えられるため、キセノンアークランプなどを備えたウェザーメーターでの試験を実施し、特に PCN 異性体毎の成分組成の変化に関するデータ獲得を目指す。

本助成事業による研究開発の目的は大きく三つに分けられる。一つめは強太陽光環境下での光分解試験を実施することである。予備試験ではマウナケア山頂で PCN 10 ppm 水溶液を 106 日間照射と言う一条件であったため、少なくとも複数の高山環境下での太陽光照射試験を検討し、PCN 挙動の実態把握のための試験試料を得る。二つめは、上述の高山環境を模したウェザーメーターでの耐候試験を実施することである。装着可能な各種ランプの赤外線・紫外線領域のパターンは明確にされており、また試験条件なども JIS K7350 シリーズを参考に、それら諸条件を最適化し、特異な高山環境の再現を試みる。目的の三つめは上記試験前後の物質収支を、PCN を含めた有機物及び塩素に注目して評価することである。IC では全塩素を分析可能なため、GC×GC/MS で定性・定量した有機物を差し引くことで、分解物である無機塩素の含量や二次生成経路の解明などを評価できると考えている。加えて、PCN の比較対象として、予備試験において PCN と併せて太陽光照射試験に供し、有意に分解しうる DDT、安定であった HCH (ヘキサクロロシクロヘキサン) を用いて、相互評価を実施する。比較対象の存在により、PCN 挙動の差異がより明確になることが期待される。

上述のような、強太陽光環境下での PCN の光分解等に関する研究報告はほとんど無く、新たな知見を得ることができ、また有機物だけでなく、無機元素を併せた研究は、世界的にも初めての有益な分析データが得られるものと考えている。さらに、本 PCN データは POPs 条約の候補物質を決定する際に必須の物性やリスクプロファイルの知見にも直結し、加えて、これまでの環境モニタリングにより蓄積された、いわゆる POPs の環境中の挙動に関する再評価の必要性が高まることも期待され、POPs の適正管理への波及効果は高いと考えられる。

3. 研究の方法

研究期間初期では、全 75 種の PCN 異性体のうち、73 種の分離まで実現した、GC×GC/MS での分離・分析条件の再検討を行った。若手研究 B (23710030) の研究成果では、三塩素化体の標品不足により、詳細分離や定性情報の確認が不十分となっていたため、燃焼由来であり低塩素化体の PCN 異性体種を豊富に含み、かつ濃度も高い飛灰試料^{1,2}を標品とすることで、最適な条件を検索した。次に、当該研究で最も重要な課題は、高山環境（例えば、ハワイ・マウナケア山等）での太陽光照射試験の実施である。実環境での試験実施では天候への懸念が考えられるが、長年蓄積した気象データ等を基に、サンプリングに適切な期間等の設定は可能であると考へた。さらに、高山環境下での太陽光照射試験に供する試料調製は、物質収支の評価を精度良く行うための肝であるため、国家計量標準機関により開発される標準物質の一つである標準液の調製に多用される質量比混合法 (ISO 6142-1) を用いて PCN 水溶液の試料作製を実施した。比較対象として用いる DDT や HCH など同様に調製することで、より正確な PCN 異性体の成分組成変化の把握だけでなく、分解物や二次生成物などその他の有機物や無機元素（塩素）の高精度評価にも繋がる。また、高山環境での太陽光照射試験を模したウェザーメーターでの耐候試験も実施した。キセノンアークランプを選択し、ウェザーメーターに装備、分析パラメータの最適化を行うことで、確認試験に対応した。実環境では、太陽光照射時間を細かく設定することが困難であるため、ウェザーメーターによる確認試験から PCN 異性体の存在割合の変化を、測定装置により確認し、挙動の実態把握に活用した。さらに、太陽光照射試験及びウェザーメーターでの確認試験前後の PCN 水溶液試料を処理し、関連異性体だけでなく、分解物（例えば、脱塩素化されたナフタレン）や二次生成物の定性を実施した。特に、工業用製剤である Halowax シリーズを試料とすることで、環境中に残留する PCN を適切に当該試験に反映することが可能となる。さらに、塩素の物質収支を確認するために IC での条件最適化も実施した。PCN 水溶液は試験管内で太陽光照射試験を実施するため、物質収支は変動しないはずであり、GC×GC/MS 等を用いて精度良く有機物を定量、それを差し引くことで有機物由来の塩素と無機元素である塩素の割合が把握できると考へた。最終的に、得られた高山環境及びウェザーメーターでの疑似環境下での光分解後の PCN 異性体別データや分解物・二次生成物等を精査し、PCN の分解経路等を明らかにすることを旨とした。

(1) 試料等：PCN 異性体 [三塩素化体：1,4,6-トリクロロナフタレン (CIL)]、PCN 製剤 (Halowax1014、1051、AccuStandard)、DDT (SUPELCO)、HCH (和光純薬工業)、硫酸 (関東化学)、2 mM 塩酸、2 %水酸化カリウムシリカゲル、10 %硝酸シリカゲル、22 %及び 44 %硫酸シリカゲル、*n*-ヘキサン (5000 倍濃縮)、トルエン (5000 倍濃縮)、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム (すべて和光純薬工業)。

(2) GC×GC/MS 及び GC/MS 条件：PCN 分析には、主に GC×GC/MS (Agilent Technologies 製 6890 GC 及び 5973 MS) を使用した。注入部は不活性ガラスライナーを備えた Cooled Injection System CIS 4 (GERSTEL 製) を使用した。スプリットレス注入モードを採用し、一定圧力モードでカラムヘッド圧 683 kPa、注入部温度は試料注入後 40 で 12 秒保持、その後 230 まで毎分 12 で昇温した。注入はマニュアルで行った。使用したキャピラリーカラムは、一次元目 Rt-β DEXcst (Restek 製、長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm)、二次元目 DB-WAX (J&W Scientific 製、長さ 2 m、内径 0.10 mm、膜厚 0.10 μm)、キャリアガスはヘリウムを用い、流量は毎分 3.35 mL とした。オープン温度は 120 で 1 分保持、その後 230 まで毎分 1 で昇温した。イオン源温度は 230、電子衝突電圧は 70 eV とした。MS 条件はスキャンモード (m/z : 150–420、毎秒 21.28 スキャン) を採用した。ホットジェットガス温度は 200 で、その後 300 まで毎分 1 で昇温した。ホットジェットガス吹きつけ時間は 350 ミリ秒、モジュレーション時間は 10 秒とした。インターフェース温度は 230 とした。データ処理は包括的二次元 GC 用 GC Image ソフトウェア (Zoex 製) を使用した。(共通のパラメータは GC/MS 条件でも同じ)

(3) 試料調製及び分析：PCN 含有水溶液の調製では、四から六塩素化ナフタレン (TeCN、PeCN、HxCN) が主要である Halowax1014 製剤、及び八塩素化体が主成分である Hallowax1051 製剤 [成分は八塩素化ナフタレン (OCN) #75 が約 75 %、七塩素化ナフタレン (HpCN) #73 及び #74 がそれぞれ約 5 % と約 20 %] のメタノール溶液それぞれを、Milli-Q 水を用いて 1 mg/kg となるよう希釈した (最終溶液中のメタノールは 1 %程度)。比較対照として、同一組成のブランク水溶液及び DDT・HCH 水溶液も同時に調製した。PCN 製剤、DDT・HCH 及びブランク水溶液を、3 mL ずつ石英ガラスに封入し、1 設置場所につき 3 本準備した。1 本は調製後直ちに冷暗所に保管 (ストック試料) し、2 本は暗所で移送、現地での日照実験に使用した。水溶液試料は回収後、*n*-ヘキサンを加えて、液-液抽出し、得られた抽出液を上述の条件にて分析した。PCN 濃度はストック試料との比較による相対値とした。

(4) 太陽光照射試験：設置場所は 5 箇所、詳細は表 1 に示す。

(5) 耐候試験：JIS K7350-2 (プラスチック - 実験室光源による暴露試験方法 - 第 2 部：キセノンアークランプ) に準拠した。具体的には、キセノンアークランプを備えたスーパーキセノンウェザーメーター (スガ試験機製 SX2D-75) を用いて、水溶液試料を実験室光源により暴露した。試験条件の詳細は以下である [照射照度 180 W/m² (300 nm から 400 nm)、照射時間 10

時間から 200 時間、パネル表面温度 63 °C、相対湿度 50 %、水噴霧あり（2 時間のうち 18 分間噴霧）]。記載の条件は、太陽光照射環境下で、8 日間から約半年の暴露と推定される⁸。

(6)IC 条件：照射後の水溶液の一部を、IC を用いて塩素分析した。分析には、Dionex IonPac AS12A 分離カラム及び IonPac AG12A ガードカラムを接続した IC (Thermo Scientific 製 Dionex DX-320) を使用した。溶離液は炭酸ナトリウム(2.7 mM)と重炭酸ナトリウム(0.3 mM)の混合溶液を用い、流速は 1.5 mL/min とした。再生液は硫酸(10 mM)を用い、代表的な照射後の水溶液 100 µL を化学抑制モードで注入した。

表 1 太陽光照射試験場所の概要

Location	Elevation (m a.s.l.)	Coordinates	Period	Materials
Site 1 (Hawaii, USA)	Mt. Mauna Kea 4200	N19° 45'; E155° 27'	106 days; September 10 to December 24, 2010	Halowax 1014 and 1051
Site 2 (Yunnan, China)	Yuxi Normal University 1719	N24° 20'; E102° 31'	149 days; June 22 to November 17, 2015	Halowax 1014
Site 3 (Sichuan, China)	Mt. Wolong 3445	N33° 32'; 11.1"; E102° 47' 58.2"	416 days; August 19, 2016 to September 9, 2017	Halowax 1051
Site 4 (Beijing, China)	National Research Center for Geoanalysis 55	N39° 92'; E116° 33'	85 days; September 20 to December 14, 2016	Halowax 1051
Site 5 (India)	Rajasthan Province 320	N27° 23' 1.0"; E74° 32' 31.1"	314 days; June 29, 2016 to May 9, 2017	Halowax 1051

4. 研究成果

まず、GC×GC/MS を用いた全 75 種の PCN 異性体の完全分離であるが、研究期間中に分離が不十分であった三塩素化体の新たな標品購入が困難であったこと、また高濃度 PCN を含有する飛灰試料（ストーカ炉、流動床炉の二種類）を抽出・精製し、詳細分離を試みたが分離困難だったことから、残念ながら 73 種の PCN 分離のままとなった。ただし、この結果でも十分に光分解経路を検討することは可能であったため、実環境での太陽光照射試験を実行した。選択した実環境は高山だけでなく低地も含まれ、照射期間も一定ではない。そこで耐候試験での同一条件を検索するため、データロガーを現場に設置したが、一部回収が困難な地点もあり、条件統一は困難であった。そのような状況下であったため、耐候試験時間を 10、20、30、50、100、200 時間と細かく区切ることで、実環境との比較を試みた。その結果、ストック試料と比較し、照射期間が短く標高も低い地点を含むすべての実環境から回収した試料中 PCN のピーク強度は低下していた（DDT も同様の傾向）。供試料 Halowax1014 と 1051 では主要 PCN が異なっていたが、製剤に係わらず PCN の相対量が低下していた。また、すべての地点でダイオキシン様毒性を示す五・六塩素化体の PeCN #52/60 と HxCN #66/67 が検出された。特に、Halowax1051 には元々存在しないため、光分解中に新たに副生成したと考えられた。これら PCN の副生成は耐候試験でも同様の結果が確認できたが、試験時間が 50 時間を越えると検出困難となった。つまり、これら異性体は光分解過程において一時的に上昇し、その後減少したと考えられた。HpCN では、ストック試料中の HpCN #74 が HpCN #73 より多く存在していたが、回収試料では HpCN #74 が減少、HpCN #73 が増加する傾向が観察された（図 1）。これは OCN #75 が光分解により HpCN #73 に脱塩素化したと考えられた。これらの結果、実環境では PCN の光分解により、成分組成が変化するだけでなく、PeCN #52/60、HxCN #66/67 や HpCN #73 のようなダイオキシン様毒性を示す PCN 異性体が相対的に上昇していたため、毒性等量が増加する可能性が示唆された。

一方で、OCN #75 の減少量と比較し、HpCN #73 の増加量が整合していないと考えられたため、他の低塩素化体を探索したが、明らかに増加した PCN ピークは確認できなかった。ただし、太陽光照射試験及び耐候試験の結果から、共通の光分解物としてフェノール系化合物が検出された。正確な同定には精密質量数を用いた解析が必要となるが、既報⁹ではこの化合物

が報告されていなかったため、新たな光分解経路の存在が示唆された。最後に、物質収支を検討するために、ICによる水溶液中の塩素を分析したが、検出困難であった。結果として、物質収支は不整合のままであったが、本研究を通して高塩素化ナフタレン（特に七・八塩素化物）は、ダイオキシン様毒性を有する五・六塩素化物を経由し、フェノール系化合物等に分解され、最終的にはガス状の塩素化合物となる経路が示唆されたが、不明な点もまだ多い。

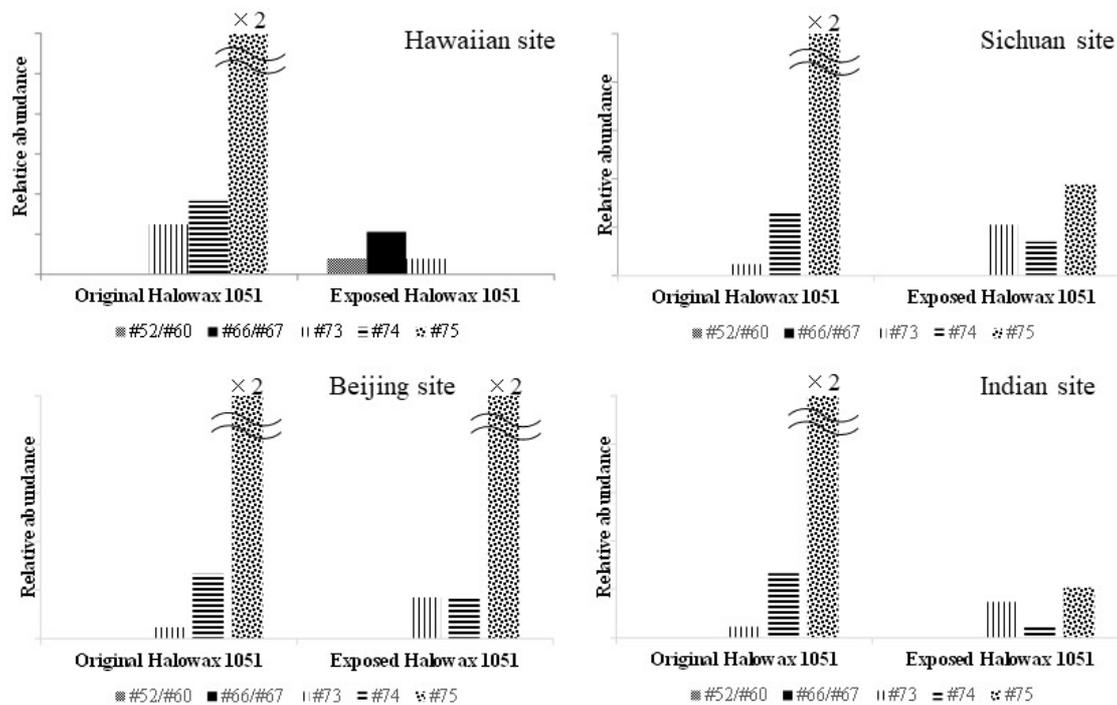


図1 太陽光照射前後のHalowax1051中の五～八塩素化ナフタレンの相対強度

得られた結果は、既存モニタリグデータの再評価だけでなく、リスク評価の高度化にもつながる知見であり、PCN光分解経路の新たな探索にも重要な結果であると考えられた。

引用文献

1. J. Falandysz, Environ. Pollut. 101 巻 77-90 (1998)
2. J. Falandysz, Food Addit. Contam. 20 巻 995-1014 (2003)
3. A. Blankenship et al., Environ. Sci. Technol. 34 巻 3153-3158 (2000)
4. D.L. Villeneuve et al., Arch. Environ. Contam. Toxicol. 39 巻 273-281 (2000)
5. N. Hanari et al., Organohalogen Compd. 75 巻 5-8 (2013)
6. S. Taniyasu et al., Chemosphere 90 巻 1686-1692 (2013)
7. N. Hanari et al., J. Chromatogr. A 1301 巻 209-214 (2013)
8. 飯塚智則、大武義人、プラスチック 61 巻 51-56 (2010)
9. C. Kang et al., Bull. Environ. Contam. Toxicol. 99 巻 415-421 (2017)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

羽成修康、J. Falandysz、山崎絵理子、山下信義、Possibilities of field experimental photolysis of polychlorinated naphthalenes, ORGANOHALOGEN COMPOUNDS, 80, pp.349-352, 2018

羽成修康、J. Falandysz、M. Saba、山崎絵理子、山下信義、Pre-feasibility study on environmental photolysis of *p,p'*-DDT and *p,p'*-HCH, ORGANOHALOGEN COMPOUNDS, 79, pp.305-308, 2017

羽成修康、J. Falandysz、山崎絵理子、山下信義、Pre-feasibility study on environmental photolysis of chloronaphthalenes, ORGANOHALOGEN COMPOUNDS, 78, pp.1030-1033, 2016

〔学会発表〕(計 6件)

羽成修康、J. Falandysz、山崎絵理子、山下信義、Possibilities of field experimental photolysis of polychlorinated naphthalenes, 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2018), Krakow, Poland, 2018/08/27

羽成修康、J. Falandysz、山崎絵理子、山下信義、日照による塩素化ナフタレンの光分解の可能性, 第27回環境化学討論会, 沖縄県市町村自治会館, 2018/05/23

羽成修康、J. Falandysz、M. Saba、山崎絵理子、山下信義、Pre-feasibility study on environmental photolysis of *p,p'*-DDT and *p,p'*-DDE, The 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2017), Vancouver, Canada, 2017/08/24
羽成修康、J. Falandysz、山崎絵理子、山下信義、Pre-feasibility study on environmental photolysis of chloronaphthalenes, 36th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2016), Firenze, Italy, 2016/09/01
羽成修康、J. Falandysz、G. Petrick、山下信義、Congener-specific determination of mono- to trichlorinated naphthalenes by comprehensive two-dimensional gas chromatography/mass spectrometry, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PacifiChem 2015), Honolulu, Hawaii, USA, 2015/12/20
羽成修康、A. Miecznikowska、J. Falandysz、G. Petrick、山下信義、Separation and identification from mono- to tri-chloronaphthalenes using GCxGC/MS, XI International Scientific and Technical Conference entitled "ELEMENT CYCLE IN THE ENVIRONMENT: BIOACCUMULATION - TOXICITY - PREVENTION", Conference Centre of the Polish Army, Warsaw, Poland, 2015/09/10

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：山下 信義

ローマ字氏名：Nobuyoshi Yamashita

所属研究機関名：国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局名：エネルギー・環境領域

職名：上級主任研究員

研究者番号(8桁)：40358255

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：Jerzy Falandysz

ローマ字氏名：Jerzy Falandysz

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。