

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340015

研究課題名(和文) 高塩素化芳香族組成による環境汚染の起源評価

研究課題名(英文) Source apportionment of highly chlorinated polycyclic aromatics in the environment

研究代表者

大浦 健 (Ohura, Takeshi)

名城大学・農学部・教授

研究者番号：60315851

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：高塩素化多環芳香族炭化水素類(CIPAHs)の環境動態を明らかにすることを目的に、CIPAHsの合成ならびに環境分析を実施し、発生源の推定を行った。塩素置換数が3以上のCIPAHsの合成では新たに4種のCIPAHsが合成された。これらCIPAHsを標準試料に用い、大気粉塵試料を分析した結果、24種のCIPAHsも検出された。さらに同環境試料中の重金属やホバンといった燃焼指標物質との関連性からCIPAHsは化石資源燃焼ならびに自動車排ガスが主要な発生源であることが示唆された。またCIPAHsの光分解試験を行ったところ、一部のPAHsは塩素置換数が増加するにつれて光安定性が増加することがわかった。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to reveal the environmental behaviors of high-chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons (CIPAHs). To achieve the purpose we first synthesized the CIPAHs with more than 3 chlorine atom to use as standards, resulted that four species of CIPAHs were newly obtained. Next we investigated the concentrations of CIPAHs in the environment, and evaluated the possible emission sources. Surveying CIPAHs in ambient particles, 24 species of CIPAHs were detected in the samples. Also, the concentrations of metals, hopanes that are typical indicators of combustion sources were also investigated in the air samples. The relationships of concentrations between CIPAHs and certain indicators showed the significant correlations, suggested that CIPAHs in the air are produced by anthropogenic sources such as industrial activities and traffic. Furthermore the photodecay tests of CIPAHs showed that a part of PAHs become stable with increasing the number of chlorine substituted.

研究分野：環境化学

キーワード：塩素化多環芳香族炭化水素 CIPAHs 発生源 環境動態 POPs

### 1. 研究開始当初の背景

最近、申請者らによって塩素原子が置換した多環芳香族化合物 (PAHs) が様々な環境中に存在することを見出した。とくに高塩素化 PAHs (塩素置換数 3 以上) はダイオキシン類に比べ高濃度で環境中に存在し、低塩素化体よりも環境残留性が高いことがわかってきた。しかしながら、これら残留性の知見は質量分析による定性的な評価であり、実際にどのような物質がどのくらい存在しているか定量的な評価は未だ行われていなかった。そのため、このような高塩素化 PAHs の環境動態は未だ不明な点が残されている。

### 2. 研究の目的

これまでに 3~5 環系 PAH を母核とした 20 種類の塩素化 PAHs の標準物質を作製し、国内外の研究者の協力の下、世界各国の環境試料の分析を実施してきた。その結果、塩素化 PAHs は大気のみならず表層土壌や底質にも普遍的に存在していることを明らかにしてきた。とくに、一部の地域では塩素化 PAHs の環境濃度が年々増加している傾向を見せており、今後益々注視する必要があると思われる。また、光分解試験の結果から塩素化 PAHs は、置換した塩素数が増加するにつれて光安定性が増すことが明らかとなっている。このことは、PAH の高塩素置換体は高い環境残留性を有することを示唆している。さらに高塩素置換によって脂溶性が増加し、生体蓄積性も増加することが懸念される。このように塩素化 PAHs は実際に様々な環境媒体から検出され、その生体毒性が懸念されることから、次世代の POPs 候補群になり得る環境汚染物質と思われる。しかしながら、塩素化 PAHs のほとんどは市販されておらず、ダイオキシン類や PAHs に比べ研究例は極めて限られているのが現状である。また、検討された塩素化 PAHs の多くは 1~2 塩素置換体であり、高塩素化 (>3 塩素化) PAHs に関する知見は極めて乏しいのが現状である。そこで、本研究では高塩素化 PAHs の合成を行い、これらを標準試料として用い大気環境調査ならびに発生源解析を行うことで、高塩素化 PAHs の環境動態を解明することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 高塩素化 PAHs の合成

親 PAH には Fluoranthene を用い、炭酸プロピレン中 N-クロロコハク酸イミド (NCS) によるラジカル塩素化反応にて高塩素化体を合成した。100℃、所定時間反応を行った後、メタノールによって反応生成物を析出させ、ろ過後再結晶にて生成を行った。精製後、反応生成物は GC/MS にて構造ならびに純度の確認を行った。

#### (2) 大気中の高塩素化 PAHs 分析

環境大気のサンプリングは、名古屋市環境科学調査センターの屋上で行い、2016 年 5 月から 2016 年 11 月まで 2 ヶ月に 1 回の頻度で、

1 回の大気捕集は 2 週間連続で実施した。この時、大気粒子はアンダーセンハイボリウムサンプラーで捕集した。PAHs ならびに ClPAHs の分析は、ジクロロメタンによるソックスレー抽出を行い、濃縮後、シリカゲルによるクリーンアップを行い GC/MS にて分離分析を行った。分析対象は 2~6 環系からなる 18 種の PAHs と 3~5 環系かつ 1~4 塩素置換体からなる 25 種の ClPAHs とした。

#### (3) 発生源指標物質の分析

燃焼指標物質として Hopane 類、Sterane 類そして levoglucosan を分析対象とした。Hopane 類と Sterane 類は化石燃料の指標とし、levoglucosan はバイオマスの指標とした。抽出方法は既知の方法にて行い、何れの物質も GC/MS にて分析を行った。重金属の分析はエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を用いて分析した。

#### (4) 光分解試験

被験物質の光分解試験は高圧水銀ランプ (450W) を用いてシクロヘキサンに溶解させ、恒温 (25℃) 条件下光照射にて行った。所定時間光照射後、反応溶液を GC/MS にて解析した。

### 4. 研究成果

#### (1) 高塩素化 PAHs の合成

NCS による Fluoranthene の塩素化反応を行ったところ、3 塩素化体と 4 塩素化体が生成された。そこで、反応生成物をクロロホルムにて溶解させ、メタノール/H<sub>2</sub>O にて再結晶を行い、さらに析出物をヘキサンで洗浄することで純度 98% の 4 塩素化 Fluoranthene (Cl<sub>4</sub>Fluor) を得ることができた。

#### (2) 大気中の ClPAHs ならびに発生源指標物質分析

工業地帯の環境大気における ClPAHs、PAHs、Hopane 類、Sterane 類、Levoglucosan を分析した結果、何れの物質も春から夏にかけて気中濃度が減少し、夏から秋にかけて気中濃度が増加するといった典型的な季節変動が見られた (図 1)。

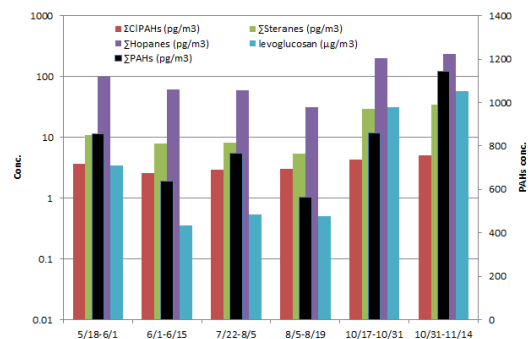


図 1. 大気中の ClPAHs、PAHs、Hopane 類、Sterane 類、Levoglucosan 濃度の季節変動

次に、各成分の組成比を比較したところ、PAHs の組成比は 4-5 環系 PAHs が秋季にわずかに増加する傾向を示したが、2-3 環系 PAHs

は各季節を通じほぼ一定の組成比を示した(図2)。このような組成比の同一性はHopane・Sterane類でも観測された(図2)。この結果、2-3環系PAHsは化石燃料の燃焼由来であり、一方4環-5環PAHsは化石燃料燃焼以外の発生源からも影響を受けていることが示唆された。つぎに、大部分のCIPAHs組成比は季節間で大きな変動が見られなかったが、C14Fluor組成比は夏から秋にかけて増加する傾向を示した(図2)。この結果、C14Fluorは、化石燃料燃焼以外の発生源によって生成されている可能性が示唆された。

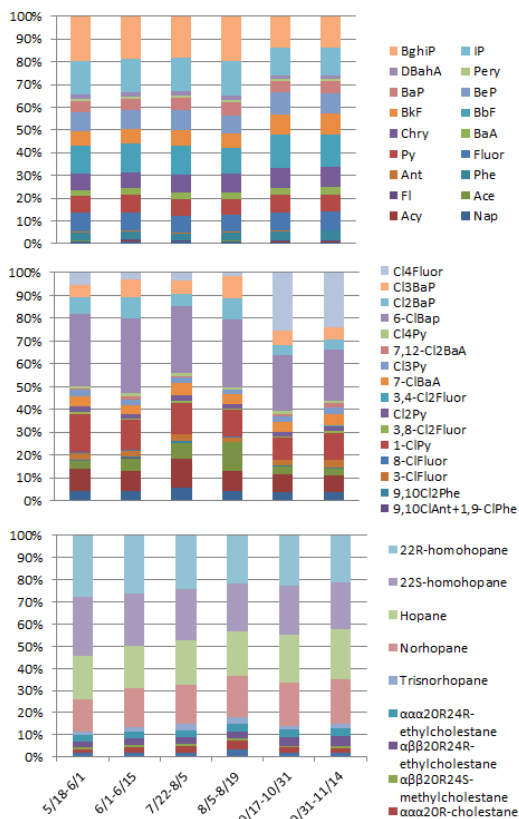


図2. 季節別PAHs(上段) CIPAHs(中段) Hopane・Sterane類(下段)の濃度組成比

(3) 燃焼指標物質との関連性

PAHsならびにCIPAHsの発生源を更に検討

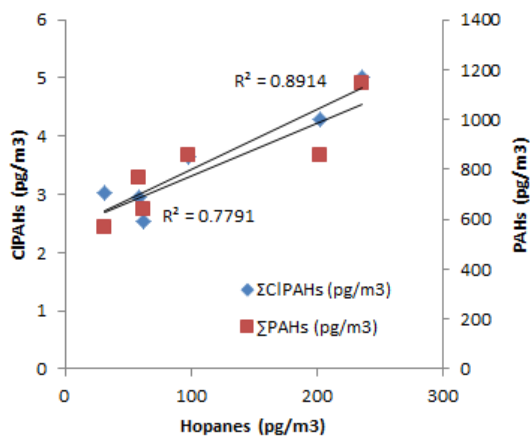


図3. CIPAHsならびにPAHsとHopane類との濃度相関

するため燃焼指標物質(Hopane類、Sterane類、Levoglucosan)との濃度相関を調べた。その結果、PAHs、CIPAHs何れも燃焼物質と有意な相関を示した。その一例を図3に示す。よってPAHsとCIPAHsの発生源は化石燃料燃焼以外にもバイオマス燃焼である可能性が示唆された。とくにCIPAHsはHopane類、レボグルコサンとの相関がPAHsより強い傾向を示したため、燃焼由来の発生源の寄与がPAHsよりも大きいと思われる。さらに、個々のCIPAHについてこれら燃焼指標物質との濃度相関を調べた結果、特定のCIPAHsにおいて有意相関が認められた(図4)。よってCIPAHsは化石燃料やバイオマスの燃焼以外の発生源が存在していると思われる。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
1-9-C1Phe																						
2-2-C1Ant																						
3-3-C1Phe																						
4-9,10C1Ant+1,9-C1Phe																						
5-9,10C1Phe																						
6-3-C1Fluor																						
7-8-C1Fluor																						
8-1-C1Py																						
9-3,8-C1Fluor																						
10-C1Py																						
11-7-C1BaK																						
12-C1Py																						
13-7,12-C12BaA																						
14-C1Py																						
15-6-C1BaP																						
16-2-C1BaP																						
17-C1BaP																						
18-C1Fluor																						
19-Steranes																						
20-Hopanes																						
21-Levoglucosan																						

図4. CIPAHsの無相関検定 [上三角:P値/下三角:判定(\*:5% \*\*:1%)]

(4) 主成分分析

燃焼指標物質(Hopane類、レボグルコサン、カリウム、バナジウム)を用いた主成分分析から、PAHsは自動車排ガスの影響が強い傾向を示した。この結果、PAHsは秋季に自動車排ガスの影響がある可能性を示唆している。しかし、PAHsと燃焼指標物質が工業地帯以外の影響を受けている可能性もあるため、越境汚染による影響を解析する必要がある。一方、大部分のCIPAHsは自動車排ガスの影響が強い傾向を示したがC12BaPとC13BaP等は他の発生源の影響も見られた(図5)。この結果、CIPAHsの発生源は自動車、工場、焼却施設等複数存在していると考えられる。また、C14Fluorは自動車排ガスの傾向が強いが、バイオマス燃焼の傾向も同様に強かった。この結果、秋季のC14Fluor生成は工業地帯以外に郊外からの輸送も関与している可能性を示唆している。

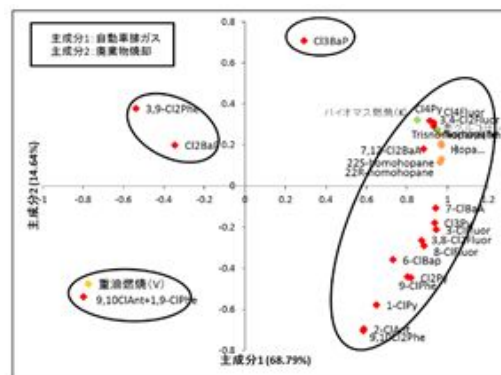


図5. CIPAHsならびに燃焼指標物質の主成分分析

(5) C14Fluorの環境動態解析

本研究で新たに作成した C14Fluor は他の C1PAHs とは異なる大気環境動態を示すことが示唆された。そこで C14Fluor の光分解試験を実施した。その結果 C14Fluor の光分解速度定数は 0.005 /h となり、親化合物 Fluor に比べて約 10 倍光安定性が増加した。すなわち C14Fluor は C1PAHs の中でも極めて光安定性が高い物質であることから、今後 C1PAHs の発生源マーカーとしてだけでなく越境汚染マーカーとしての有用性も期待される。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計 11 件)

K. Kakimoto, H. Nagayoshi, Y. Konishi, K. Kajimura, T. Ohura, T. Nakano, M. Hata, M. Furuuchi, N. Tang, K. Hayakawa, A. Toriba: Size distribution of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 査読有, 72, 58-64 (2017)

DOI: 10.1007/s00244-016-0327-z

Y. Kamiya, T. Kameda, T. Ohura, S. Tohno: Determination of particle-associated PAH derivatives (C1PAHs, NPAHs, OPAHs) in ambient air and automobile exhaust by gas chromatography/mass spectrometry with negative chemical ionization. Polycyclic Aromat. Compd., 査読有, 37, 128-140 (2017)

DOI: 10.1080/10406638.2016.1202290

P. Goswami, T. Ohura, K. S. Guruge, M. Yoshioka, N. Yamanaka, M. Akiba, N. Munuswamy: Spatio-temporal distribution, source, and genotoxic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine and riverine sediments from southern India. Ecotoxicol. Environ. Saf., 査読有, 130, 113-123 (2016)

DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.04.016

T. Ohura, Y. Kamiya, F. Ikemori: Local and seasonal variations in concentrations of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in a Japanese megacity. J. Hazard. Mater., 査読有, 312, 254-261 (2016)

DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.03.072

T. Ohura, M. Miwa: Photochlorination of polycyclic aromatic hydrocarbons in acidic brine solution. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 査読有, 96, 524-529 (2016)

DOI: 10.1007/s00128-015-1723-1

Y. Kamiya, A. Iijima, F. Ikemori, T. Okuda, T. Ohura: Source apportionment of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with ambient particles in a Japanese megacity. Sci. Rep., 査読有, 6, 38358 (2016).

DOI: 10.1038/srep38358

K. Kakimoto, H. Nagayoshi, N. Inazumi, A. Tani, Y. Konishi, K. Kajimura, T. Ohura, T. Nakano, N. Tang, K. Hayakawa, A. Toriba: Identification and characterization of oxidative metabolites of 1-chloropyrene. Chem. Res. Toxicol. 査読有, 26, 1728-1736 (2015)

DOI: 10.1021/acs.chemrestox.5b00173

Y. Kamiya, F. Ikemori, T. Ohura: Optimization of pretreatment and ionization for GC/MS analysis for the determination of chlorinated PAHs in atmospheric particulate samples. Int. J. Environ. Anal. Chem. 査読有, 95, 1157-1168 (2015)

DOI: 10.1080/03067319.2015.1048439

T. Ohura, H. Sakakibara, I. Watanabe, W. J. Shim, P. M. Manage, K. S. Guruge: Spatial and vertical distributions of sedimentary halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in moderately polluted areas of Asia. Environ. Pollut., 査読有, 196, 331-340 (2015)

DOI: 10.1016/j.envpol.2014.10.028

H. Sakakibara, T. Ohura, Y. Kamiya, N. Yamanaka, N. Shimada, K. Shimoi, K. S. Guruge: Sex-dependent difference in the hepatic and pulmonary toxicological effects in mice administered 7-chlorinated benz[a]anthracene. Fund. Toxicol. Sci., 査読有, 1, 101-108 (2014)

DOI: 10.2131/fts.1.101

K. Kakimoto, H. Nagayoshi, Y. Konishi, K. Kajimura, T. Ohura, K. Hayakawa, A. Toriba: Atmospheric chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in East Asia. Chemosphere, 査読有, 111, 40-46 (2014)

DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.03.072

##### [学会発表](計 19 件)

今井悠貴, 池盛文数, 大浦 健: 燃焼指標分子を用いた塩素化多環芳香族炭化水素類の発生源解析. 日本薬学会第 137 年会, 平成 29 年 3 月 24 日~27 日, 仙台  
今枝千尋, 新妻靖章, 大浦 健: ツバメの生息域における重金属並びに多環芳香族類汚染の影響. 日本薬学会第 137 年会, 平成 29 年 3 月 24 日~27 日, 仙台  
神谷優太, 亀田貴之, 松木 篤, 大浦 健, 東野 達: 能登半島珠洲における多環芳香族炭化水素誘導体の大気内挙動解析. 第 57 回大気環境学会年会. 平成 28 年 9 月 7 日~9 日, 札幌

斎藤 想, 藤井 佑介, 神谷優太, 亀田 貴之, 東野 達, Mastra Mahmud, 大浦 健: マレーシアで捕集された粒子状 PAH 及びその誘導体と n-アルカンの特性, 第 33 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 日本エアロゾル学会, 平成 28 年 8 月 31 日(水)~9 月 2 日, 大阪府立大学

大浦 健、高柳茉友子、新妻靖章：海鳥における塩素化多環芳香族類の生体蓄積性．第 25 回環境化学討論会．平成 28 年 6 月 8 日～6 月 10 日、新潟

K. S. Guruge, P. Goswami, T. Ohura, M. Yoshioka, N. Yamanaka, M. Akiba, N. Munuswamy : Distribution of PAHs and their genotoxic potentials in surface and core sediments from southern India . 第 25 回環境化学討論会 . 平成 28 年 6 月 8 日 (水)～6 月 10 日、新潟

高柳茉友子、新妻靖章、大浦 健：海鳥における塩素化多環芳香族類の生体蓄積性．日本農芸化学会 2016 年度大会、平成 28 年 3 月 27 日～30 日、札幌

道町晃平、野下俊朗、高村りり子、齊藤安貴子、濱田義知、山口秀明、大浦 健：烏梅(ウバイ)に含まれるヒアルロニダーゼ阻害成分の研究．日本農芸化学会中国四国支部第 44 回講演会、平成 28 年 1 月 23 日、岡山

Y. Kamiya, T. Kameda, T. Ohura, S. Tohno: Determination of particle-associated PAH derivatives(CIPAHs, NPAHs, OPAHs) in ambient air and automobile exhaust by gas chromatography/mass spectrometry with negative chemical ionization. 2015 International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds, Sep. 13-17, 2015, Bordeaux, France.

Y. Kamiya, T. Kameda, T. Ohura, D. Nakajima, K. Kumagai, F. Ikemori, M. Kinoshita, S. Tohno: Measurement of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM2.5 in Japan. 9th Asian Aerosol Conference (AAC), Jun. 24-27, 2015, Kanazawa, Japan

永吉晴奈、柿本健作、稲角直也、谷 篤史、小西良昌、梶村計志、大浦 健、中野 武、早川和一、鳥羽 陽：ヒトチトクローム P450 によるクロロピレンの in vitro 代謝解析、第 24 回環境化学討論会、平成 27 年 6 月 24 - 26 日、札幌

柿本健作、永吉晴奈、小西良昌、梶村計志、大浦 健、畑 光彦、古内正美、唐 寧、早川和一、鳥羽 陽：塩素化多環芳香族炭化水素類のナノ粒子中における粒径分布の解明、第 24 回環境化学討論会、平成 27 年 6 月 24 - 26 日、札幌

鈴木里奈、大浦 健：塩素化芳香族類の生体蓄積性日本化学会第 95 春季年会、平成 27 年 3 月 26 - 29 日、船橋

神谷優太、亀田貴之、松木篤、大浦 健、東野達：黄砂と海塩粒子の相互作用によって生じる有害塩素化多環芳香族に関する研究．環日本海域環境研究センターシンポジウム、平成 27 年 3 月 4 - 5 日、金沢

久留戸涼子、吉田滉太、大浦 健：ハロゲン化多環芳香族炭化水素のエストロ

ジェン作用に及ぼす影響．第 17 回日本内分泌攪乱化学物質学会、平成 26 年 12 月 9 日、東京

K. Kakimoto, H. Nagayoshi, S. Takagi, Y. Konoshi, K. Kajimura, T. Ohura, K. Hayakawa, A. Toriba: Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air Particulates in North-East Asia. International Conference of Asian Environmental Chemistry (ICAEC2014), Nov. 24-26, 2014, Bangkok, THAILAND

神谷優太、亀田貴之、大浦 健、東野達：塩素化多環芳香族炭化水素類の大気内挙動解析、第 55 回大気環境学会年会、平成 26 年 9 月 17～19 日、松山 (ベストポスター賞受賞)

堀井勇一、神谷優太、大浦 健：東京湾集水域におけるハロゲン化多環芳香族炭化水素類の環境残留特性．第 23 回環境化学討論会、平成 26 年 5 月 14～16 日、京都

鈴木里奈、大浦 健：生体試料中の塩素化多環芳香族類分析における前処理法の検討．第 23 回環境化学討論会、平成 26 年 5 月 14-16 日、京都

〔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：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者  
大浦 健 (OHURA Takeshi)  
名城大学・農学部・教授  
研究者番号：60315851

(2)研究分担者

濱本 博三 (HAMAMOTO Hiromi)  
名城大学・農学部・准教授  
研究者番号： 40365896

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：

(4) 研究協力者  
( )