

平成21年 3月 5日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19710030

研究課題名 (和文) 多環芳香族炭化水素とその誘導体の環境汚染実態および毒性影響評価

研究課題名 (英文) Contamination level and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives

研究代表者

中尾 晃幸 (Teruyuki Nakao)

摂南大学・薬学部薬学科・助手

研究者番号：20288971

研究成果の概要: 高分離能ガスクロマトグラフィー・高分解能マススペクトロメトリー(HRGC-HRMS)および蛍光検出器付高速液体クロマトグラフィー(FL-HPLC)を駆使し、環境大気や廃棄物焼却施設から排出されるPAH およびその高毒性誘導体の発生実態を解明した。また、これら有害化学物質の Ah レセプター反応性を明らかにした。

交付額

(金額単位:円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|------|-----------|---------|-----------|
| 19年度 | 1,200,000 | 0 | 1,200,000 |
| 20年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 2,300,000 | 330,000 | 2,630,000 |

研究分野: 複合新領域

科研費の分科・細目: 環境学・環境影響評価・環境政策

キーワード: 陸圏・水圏・大気圏影響評価

1. 研究開始当初の背景

近年、化学や工業の発展に伴い次々と新しい化学物質が生産されているのが現状であり、しかも我々の生活環境だけでも約8万種類もの化学物質が存在すると言われている。それに伴い経済活動や社会活動が発展し、エネルギーの消費量が増大していることは言うまでもない。しかし、我々はその発展の結果、多大な恩恵を受けているが、一方では環境や人類を含めたあらゆる生態系への破壊あるいは生命の危険性が増大していることも事実である。すな

わち、地球規模での環境問題(廃棄物問題、空気、水、土壌の汚染問題、オゾン層破壊、地球温暖化等)が我々の社会問題としてクローズアップされるようになった。その中でも廃棄物に係わるダイオキシン類による汚染問題は深刻なものとなっており、特に我々の調査から廃棄物焼却施設周辺における大気、土壌といった環境媒体の汚染実態の究明により、焼却管理を指摘する結果となった。しかし、ダイオキシン類の低減化対策に伴う、高温焼却化で窒素酸化物(NOx)の排出量が増大することや排出された

NO_xと多環芳香族炭化水素が反応し多環芳香族炭化水素ニトロ誘導体(NO₂-PAHs)の生成、廃棄物中に多量に存在するタンパク質の燃焼に伴うヘテロサイクリックアミンを含むアミノ誘導体(NH₂-PAHs)、また、廃棄物に高濃度で存在する塩素や臭素といったハロゲンとの混合燃焼に伴うハロゲン化PAHs(Halogen-PAHs)、すなわち、クロロ誘導体(Cl-PAHs)あるいはブromo誘導体(Br-PAHs)の生成は十分に予想されることである。さらに、アルキル基がPAHsに付加したアルキル化PAHs(Alkyl-PAHs)についても検出される可能性が高い。しかし、その発生実態は不明であり、早急な調査が急務である。従って、氷山の一角にすぎないダイオキシン類とともに、これらPAHs誘導体の汚染問題に取り組むことは、今後の廃棄物の焼却問題さらには我々の周辺環境の汚染問題において、極めて重要な位置づけにあると言っても過言ではない。

2. 研究の目的

既に研究代表者らはH14～15年度の日本学術振興会若手研究(B)(課題番号14780430)の成果により、高分離能ガスクロマトグラフィー・高分解能マススペクトロメトリー(HRGC-HRMS)(イオン化法:電子衝撃型(EI))および蛍光検出器付高速液体クロマトグラフィー(FL-HPLC)を駆使し、廃棄物焼却施設から排出されるガス中にNO₂-PAHsおよびNH₂-PAHsを検出し、環境への負荷量を推定している。また、1,3-, 1,6-, 1,8-Dinitropyreneについては、これまでFL-HPLCによりピコレベルでの測定が行われていたが、*N*-Methylbistrifluoroacetamideによる誘導体化に成功し、HRGC-HRMSによるサブフェムトオーダーという超微量分析を可能にした。さらに、H16～17年度の同若手研究(B)(課題番号16710027)の成果により当大学(大阪府枚方市)で採取した環境大気中に含まれるダイオキシン類、PAHsとその誘導体(NO₂-PAH, NH₂-PAHs、Halogen-PAHsおよびAlkyl-PAHs)の一部について調査を行った結果、PAHs、NO₂-PAHs、

Alkyl-PAHsおよびダイオキシン類の特徴的な組成から自動車等の移動発生源あるいは焼却施設等の固定発生源からの汚染程度を把握できることを解明した。上記の背景を基に、本研究では現在、高度な燃焼管理を有する廃棄物焼却施設におけるPAHs誘導体(NO₂-PAHs, NH₂-PAHs, Halogen-PAHs, Alkyl-PAHs)の生成実態ならびに周辺地域への環境汚染実態を明らかにすると共に、新規強変異原性、発ガン性、遺伝毒性物質の検索およびそれらの毒性評価試験を行い、複合的な環境負荷ならびに人体汚染に伴う健康影響評価を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) PAHs誘導体(Cl-PAHs、Br-PAHsおよびAlkyl-PAHs)分析法の開発 各標準品および合成品を利用し、酸・塩基分配法や各種シリカゲルおよびフロリジルを組み合わせた精製法を開発し、HRGC-HRMSを駆使した選択イオンモニタリング法(SIM法、R>10,000以上)により定性、定量法を確立する。

(2) 全国環境大気の分析 各都道府県でハイボリュームエアサンプラー(HV)を設置し、環境大気を捕集し分析する。¹³Cでラベル化されたダイオキシン類および重水素でラベル化されたPAHs、NO₂-PAHs、Alkyl-PAHsを添加し、回収率補正に用いる。

(3) 廃棄物焼却施設排ガス・灰試料および周辺環境媒体の分析 下記に示す各処理能力を有する廃棄物焼却施設からの排ガス・灰(飛灰、残灰)を採取し、分析する。

(4) 新規強毒性未知物質の検索 これまでに採取した排ガス試料、灰、降下ばいじん、土壌、底質、環境水さらに環境大気の粗抽出液を使用して、GC-MS トータルイオンモニタリング法(TIM法)により、新規PAHs誘導体の検索を行う。

(5) 未知物質の毒性評価 上記(4)で単離された新規PAHs誘導体の毒性評価には次に上げる毒性試験法を用いて評価を行う。

芳香族炭化水素(Ah)レセプター結合能評価:

H12～13年度の日本学術振興会奨励研究(A) (課題番号:12780410)により開発した Ah レセプターを介したイムノアッセイ法(Ah-IA)を用い、PAHs 誘導体とレセプターとの結合力により毒性評価を行う。

(6)総合評価 最終的に定量結果と遺伝毒性試験、Ah-IA 法との結果を基に、環境大気中あるいは焼却施設から排出されるガス中に存在する多数の PAHs 誘導体による総合的な人体汚染影響評価を行う。

4. 研究成果

廃棄物焼却施設からの飛灰、排ガスや土壌、環境大気中のダイオキシン類や多環芳香族炭化水素 (PAHs) およびそれら誘導体による複合的な汚染実態について調査した。PAHs誘導体とはこれまで報告してきた強変異原物質であるジニトロピレンを代表とするニトロ化PAHsや毒性に関する報告例がほとんど皆無である。焼却施設排ガス中にはダイオキシン類をはじめとし、種々の有害化学物質が発生していることが確認できた。ニトロ化PAHsでは1-ニトロピレンや6-ニトロクリセンなどが、アルキル化PAHsではメチルクリセンやジメチルベンツピレンなど、生理活性の強い物質が発生していることを明らかにし、ダイオキシン類以外の有害化学物質についても対策を講じる必要性のあることを指摘する結果となった。具体的には、Ahレセプター結合能をin vitro試験で確認し、ダイオキシン類の中でもっとも毒性の強い(Ahレセプター結合能が高い)

2,3,7,8-TCDDを1としたときの相対強度を算出した。表1は本研究成果の一部を示したものである。

一方、近畿地方の環境大気について同様な検討を行ったところ、類似した成分が検出され、焼却施設から大気への汚染経路を示唆する結果となった。汚染濃度はPAHsやアルキル化PAHsについてはほとんど認められなかったが、ニトロ化PAHsでは4倍程度地域差が生じた。

表1 化学物質のAhレセプター結合相対係数

| Compounds | AhR結合能相対係数 |
|--|------------|
| 2,3,7,8-TCDD | 1.0 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 0.55 |
| 2,3,7,8-TBDD | 0.088 |
| 1,2,3,4,7,8-HxBDD | 0.48 |
| 2-Br, 3,7,8-CIDD | 0.15 |
| 3,3',4,4'-TCB | 0.000034 |
| 3,4-Br, 3',4'-CIB | 0.22 |
| Benzo[a]pyrene | 0.045 |
| Benzo[b]fluoranthene | 1.2 |
| Benzo[k]fluoranthene | 4.2 |
| 6-Methylchrysene | 0.24 |
| 7-Methylbenzo[a]pyrene | 0.37 |
| 3,9-Dimethylbenz[<i>a</i>]anthracene | 0.14 |
| 1-Nitropyrene | 0.030 |
| 6-Nitrochrysene | 0.0028 |
| 1,3-Dinitropyrene | 0.041 |
| 1,6-Dinitropyrene | 0.047 |
| 1,8-Dinitropyrene | 0.0038 |

ニトロ化PAHsはディーゼル車排ガス粒子から高濃度に検出されたことから、これらの汚染濃度は周辺の交通状況により影響されることが明らかとなった。また、PAHsやPAHs誘導体による汚染傾向は焼却施設排ガス、飛灰および土壌で異なり、排ガスではPAHs>ニトロ化PAHs>>アルキル化PAHs、飛灰ではPAHs>アルキル化PAHs、土壌ではPAHs>>ニトロ化PAHs>アルキル化PAHsと構成比が異なることから汚染源の究明に有用な情報になると推察された。

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 3 件)

①S. Ohta, T. Nakao, O. Aozasa, H. Miyata, et al., Global contamination of coplanar polybrominated/chlorinated biphenyls

(Co-PXBs) in the market fishes from Japan, *Chemosphere*, 73, S31-S38, 2008, 査読有

②O. Aozasa, T. Nakao, S. Ohta, H. Miyata, et al., PCB Contamination Assessment of Yusho Patients by Using Preserved Human Umbilical Cord, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 81, 578-582, 2008, 査読有

③T. Nakao, O. Aozasa, S. Ohta, H. Miyata, Analytical method for determination of dinitropyrenes using gas chromatography-high-resolution mass spectrometry, *J. Chromatography A*, 1157, 352-357, 2007, 査読有

[学会発表] (計 17 件)

①T. Nakao, S. Ohta, Determination of Co-Planar Polybrominated-chlorinated Biphenyls in Fish from Great Lakes: Preliminary Results and Analytical Challenges, 28th International symposium on halogenated persistent organic pollutants (POPs), 2008.8.21, Birmingham England UK.

②S. Ohta, T. Nakao, O. Aozasa, H. Miyata, Determination of Co-Planar Polybrominated/chlorinated Biphenyls in Human Breast Milk from Twenty Woman of JAPAN, 28th International symposium on halogenated persistent organic pollutants (POPs), 2008.8.18, Birmingham England UK.

③H. Miyata, T. Nakao, O. Aozasa, S. Ohta, Investigation of Simple Evaluation Method of Air Pollution by Brominated Environmental Pollutants using Japanese Black Pine Needle as an Indicator (The first report), 28th International symposium on halogenated persistent organic pollutants (POPs), 2008.8.19, Birmingham England UK.

④宮田秀明、中尾晃幸、青笹 治、太田壮一、飛灰試料を用いたダイオキシン類のクロスチェック、第17回環境化学討論会、2008.6.11、神戸国

際会議場(神戸市)

⑤太田壮一、中尾晃幸、青笹 治、宮田秀明、日本の母乳中のCo-PXBs汚染を主としたダイオキシン類による汚染実態の解明、第17回環境化学討論会、2008.6.11、神戸国際会議場(神戸市)

⑥宮田秀明、中尾晃幸、青笹 治、太田壮一黒松針葉を評価試料としたハロゲン化環境汚染物質の大気濃度評価法の構築、第17回環境化学討論会、2008.6.11、神戸国際会議場(神戸市)

⑦中尾晃幸、青笹 治、太田壮一、宮田秀明、AhRC PCRTMによる微量有害化学物質のAhR交差反応性、第17回環境化学討論会、2008.6.11、神戸国際会議場(神戸市)

⑧青笹 治、中尾晃幸、宮田秀明、太田壮一、ダイオキシン高感受性 C57BL/6 マウスにおける臭素化ダイオキシン類の毒性評価、第17回環境化学討論会、2008.6.11、神戸国際会議場(神戸市)

⑨H. Miyata, T. Nakao, O. Aozasa, S. Ohta, Investigation of the main source of halogenated environmental pollutants in human breast milk (The fourth report) – Influence by fast-, 27th International symposium on halogenated persistent organic pollutants (POPs), 2007.9.3, Tokyo, Japan.

⑩S. Ohta, T. Nakao, O. Aozasa, H. Miyata, Contamination levels of polychlorinated/brominated coplanar biphenyls (Co-PXBs) in the market foods and mother's milk of Japan, 27th International symposium on halogenated persistent organic pollutants (POPs), 2007.9.3, Tokyo, Japan.

⑪H. Miyata, T. Nakao, O. Aozasa, S. Ohta, Investigation about cross-check result of dioxin analogues using a fish sample prepared by Cambridge Isotope Laboratories INC., 27th International symposium on halogenated persistent organic pollutants (POPs), 2007.9.3, Tokyo, Japan.

⑫宮田秀明、中尾晃幸、青笹 治、太田壮一魚試料を用いたダイオキシン類のクロスチェック、第 16 回環境化学討論会、2007.6.20、北九州国際会議場(北九州市)

⑬青笹 治、中尾晃幸、宮田秀明、太田壮一、カネミ油症患者における保存さい帯(へその緒)中の PCB 濃度(第 2 報)、第 16 回環境化学討論会、2007.6.20、北九州国際会議場(北九州市)

⑭中尾晃幸、宮田秀明、青笹 治、太田壮一 大気中の多環芳香族炭化水素およびその誘導体の汚染について、第 16 回環境化学討論会、2007.6.20、北九州国際会議場(北九州市)

⑮太田壮一、中尾晃幸、青笹 治、宮田秀明、輸入魚試料を用いた新規環境汚染物質 Co-PXB による海洋汚染実態、第 16 回環境化学討論会、2007.6.20、北九州国際会議場(北九州市)

⑯太田壮一、中尾晃幸、青笹 治、宮田秀明、日本の母乳中の塩素・臭素化ダイオキシン類(PXDDs/DFs, Co-PXBs)による汚染実態の解明、第 16 回環境化学討論会、2007.6.20、北九州国際会議場(北九州市)

⑰宮田秀明、中尾晃幸、青笹 治、太田壮一 母乳中ハロゲン化環境汚染物質の主な汚染源の究明(第 3 報)―食事摂取と絶食による影響―、第 16 回環境化学討論会、2007.6.20、北九州国際会議場(北九州市)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1)研究代表者

中尾 晃幸(Teruyuki Nakao)

摂南大学・薬学部薬学科・助手

研究者番号:20288971

(2)研究分担者

(3)連携研究者

