

平成30年6月18日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K16215

研究課題名(和文) 干潟粒子を反応場として二次生成するハロゲン化PAHの網羅的探索とその生成機構解明

研究課題名(英文) Production mechanisms of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal environments

研究代表者

三小田 憲史 (SANKODA, Kenshi)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：80742064

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、干潟粒子に蓄積した多環芳香族炭化水素(PAHs)の光化学反応によって生成するハロゲン化体の構造とその二次生成プロセスに関する研究を行った。生成プロセスについては、特に溶存有機物および粒子種類が生成に及ぼす影響に着目して検証した。実験の結果、人工海水条件下では特に塩素化PAHsが生成しやすく、溶存有機物は濃度によってハロゲン化PAHsの生成を促進または阻害することが明らかになった。また、モデル粒子の中でもカオリナイトではハロゲン化PAHsの生成量が他の粒子(ガラスビーズやモンモリロナイト)よりも非常に高く、この粒子がPAHsの光化学反応を促進している可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：The main purpose in this study was to reveal products and formation mechanisms of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by photochemical reactions in coastal environments. The experimental results showed that chlorinated derivatives can be formed under environmental relevant conditions of coastal area compared to brominated derivatives. The role of dissolved organic matter (DOM) in the photochemical reaction and halogenation processes were also studied. The DOM (humic acid) has both inhibition and promotion effects in the secondary formation of PAHs. In addition, the halogenation of PAHs were promoted on kaolinite particles than monmorillonite particle and glass beads.

研究分野：環境化学

キーワード：多環芳香族炭化水素 光化学反応

1. 研究開始当初の背景

多環芳香族炭化水素 (PAHs) は石油や石炭と要った化石燃料やその他有機物の不完全燃焼によって非意図的に生成する。また、原油の流出によっても環境中へ放出される。PAHs は特に疎水性が高く、沿岸域に蓄積する。これらの化学物質の多くは発がん性や変異原性をもつことが知られており、ヒトや野生生物、生態系に対する悪影響が懸念されている。また近年では、PAHs の一部が塩素や臭素に置換したハロゲン化誘導体 (ハロゲン化 PAHs) による環境汚染も指摘されている。ハロゲン化 PAHs の一部は PAHs よりも強い毒性を示しうるということが分かっている。しかしながら、ハロゲン化 PAHs に関する研究は世界的にも開始されたばかりであり、その環境汚染の実態はまだ解明されていない。特にハロゲン化 PAHs の生成や輸送プロセスといった環境挙動の全体像に関する研究はまだ少ないのが現状である。

これまでの研究によって、ハロゲン化 PAHs は大気や土壌、沿岸域の底質などから広く検出されている。中でも、比較的汚染の軽度な干潟からハロゲン化 PAHs 検出された事例については PAHs 海水中の塩分との光化学反応による二次生成の可能性が指摘されている。実際に室内実験を行ったところ、光照射に伴うハロゲン化 PAHs の生成が確認されていることから、二次生成がハロゲン化 PAHs の潜在的な発生源となっている可能性がある。しかしながら、環境中におけるハロゲン化 PAHs の二次生成に関する全貌は依然として明らかになっていない。特に、先行研究において我々が実施した現場調査・室内実験では沿岸域におけるハロゲン化 PAHs の濃度には地域差が確認されており、その原因はまだ明らかになっていない。そのため、ハロゲン化 PAHs の二次生成量には未確認の環境要因が関与していると考えられる。

2. 研究の目的

以上のような背景および問題点を踏まえ本研究では、環境中におけるハロゲン化 PAHs の潜在的な発生源として干潟粒子を反応場とした PAHs の光化学反応に着目し、主に室内実験を通じて、ハロゲン化 PAHs の生成過程とその生成量に影響を及ぼす環境因子について考察した。

3. 研究の方法

本研究では主に、生成するハロゲン化 PAHs の種類、溶存有機物 (DOM) がハロゲン化 PAHs 生成に与える影響、吸着する粒子の種類がハロゲン化に与える影響、について検証を行った。

この中で DOM は水環境中に遍在しており、物質循環に大きな影響を与えることが知られている。光化学反応については、分解の促進や阻害作用をもつ。しかしながら、DOM が PAHs のハロゲン化反応におよぼす影響についてはほとんど研究がなされておらず、未解明である。特に沿岸域においては、潮だまりや干潟の間隙水中において DOC が高くなる傾向にあるため、DOM の影響を調べることは、PAHs の環境挙動を把握する上で重要であると考えられる。

照射実験ではまず発生するハロゲン化 PAHs の構造とその特徴について明らかにするため、海水や干潟粒子のモデルとして二酸化ケイ素を主成分とするガラスビーズを用いて、光照射を行った。照射実験には水銀ランプまたはキセノンランプ (人工太陽光) を用いて行った。

DOM の影響を検証する実験では、DOM のモデルとして国際腐植学会から購入したスワニー川由来のフミン酸を用いて、フミン酸濃度が 0-100 mg/L (0, 10, 30, 50, 100 mg/L) になるように調整した人工海水を実験に供した。

4. 研究成果

【ハロゲン化生成物の同定】

実際の海水に近い人工海水にピレンを溶解させ、水銀ランプを用いて紫外線を照射し、その抽出液を GC/MS で分析した。その結果、照射後の抽出液中からは 1-chloropyrene (クロロピレン) および 1-bromopyrene が検出された。そのほか、マススペクトルから 2 塩素化体である dichloropyrene (3 異性体)、および塩素と臭素が置換した bromochloropyrene (3 異性体) の存在も確認された。生成物の中でも特にクロロピレン および dichloropyrene の濃度および強度は、1-bromopyrene や bromochloropyrene よりも比較的高かった。この理由として、海水中では臭素化物イオンよりも塩化物イオンの方が高濃度で存在しているためだと考えられる。しかしながら、塩化物イオンと臭化物

イオンを同濃度(0.5 M)で添加した条件下では、臭素化ピレンの方が高い生成量を示した。これは臭化物イオンが塩化物イオンよりも高い求核性を持つことに由来すると考えられ、PAHs のハロゲン化反応は励起したPAHs から発生するカチオンラジカルと求核種との反応によって生じる可能性が示唆された。

そこで次に、より現実の干潟環境に近い条件下での生成反応を調べるため、ピレンを吸着させたガラスビーズに海水を加え、キセノンランプ光を照射した。照射後の試料は超音波抽出を行い、その抽出液をGC/MSによって分析した。その結果、本実験条件下においても先ほどの実験と同様に、主要なハロゲン化PAHsとしてクロロピレンが検出された。以上のことから、クロロピレンを本研究における調査対象物質に設定した。

【溶存有機物による影響】

各フミン酸濃度におけるクロロピレンの生成量をGC/MSで測定した。GC/MSによる定量結果を図1に示す。いずれの濃度区についても、光照射に伴うクロロピレンの生成が確認された。フミン酸低濃度の条件下(10 mg/L)においては、フミン酸を添加していないコントロール群と比較して、生成量にほとんど変化はなかった。しかしながら、フミン酸濃度30および50 mg/Lの濃度区においては、光化学反応によるクロロピレンの生成量が増加する傾向が示された。その一方で、100 mg/Lのフミン酸では逆に生成量の低下が確認された。環境水中のDOMは光化学反応においてOHラジカルを発生させ

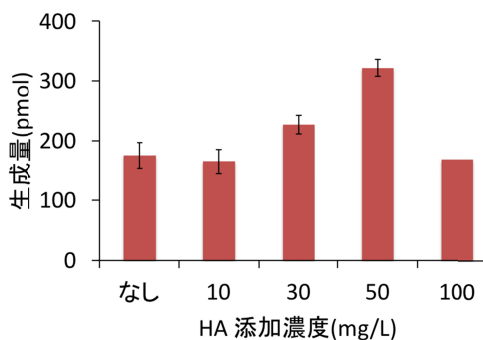


図1. 各フミン酸濃度区におけるクロロピレンの生成量

ることが知られている。このことから、DOMから光化学的に発生したOHラジカルによって海水中の塩化

物イオンが酸化して活性種が生成し、これがピレンと反応した結果、生成量の増加につながった可能性が考えられる。また、DOMは光増感剤としての作用も有することから、ラジカルピレンの生成を促したことも増加の一因として考えられる。その一方で、高濃度のフミン酸条件下において生成量が低下した原因については、主に消光作用及び遮光効果によるものと考えられる。今回実験に用いたDOMの吸収スペクトルを測定したところ、ピレンとの重複が確認された。このことから、今回用いたフミン酸は水中においてピレンと太陽光を競合する関係にあると考えられる。DOMによる遮光効果はフミン酸濃度に伴って増加する。そのため、高濃度ではDOMによる遮光効果が大きくなったと考えられる。これらの結果から、DOMはハロゲン化PAHsの生成量に影響を及ぼす因子であると考えられる。

しかしながら、環境中には多様なDOMが存在しており、その発生源によって異なる物理化学的性質をもつことが知られている。今回はDOMの中でも物性や化学的構造の解析が比較的進んでおり、他の研究とも比較が可能なスワニー川由来のフミン酸を用いたが、今後は別のDOM種を実験に供することによって、DOMの性質の違いがどのようにハロゲン化PAHsの生成に影響するのか検討が必要である。

【粒子の種類がハロゲン化に与える影響】

本実験ではモデル粒子としてガラスビーズの他に、カオリナイト、ハロイサイトおよびモンモリロナイトを選定し、ピレンを吸着させて人工海水を加えた条件下で光照射実験をおこなった。光照射後の抽出液はGC/MSで分析し、クロロピレンの生

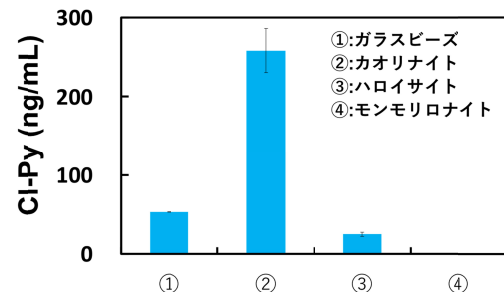


図2. 各粒子上におけるクロロピレンの濃度

成量を測定した。その結果、ガラスビーズ、カオリナイト、ハロイサイトではクロロピレンの生成が確認された。その一方で、モンモリロナイトではクロロピレンの生成が確認されなかった。また、クロロピレンの生成量はカオリナイトで特に高い傾向が示され、ハロゲン化 PAHs の生成量は粒子間で顕著に異なっていた。用いた粒子間で生成量が異なった原因として、ピレンの粒子への吸着量の違いが可能性の一つとして考えられたため、吸着しているピレンの濃度を検証した(図 3)。しかしながら、ピレンの初期吸着量に粒子間で大きな違いは見られなかった。そのため、今回の結果は吸着量以外の反応性に依存しており、粒子の物理化学的性質が関連していることが予想される。

これらの原因として、粒子表面の酸性度の違いが挙げられる。PAHs の化学反応には PAHs の励起に伴う

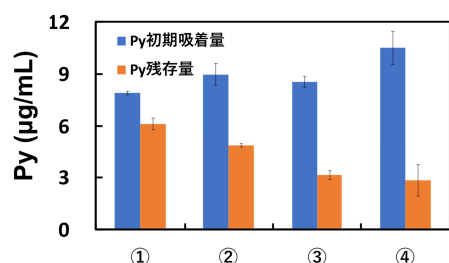


図 3. 各粒子上におけるピレンの吸着量及び残存量

電子移動反応が重要であると報告されている。そのため、ルイス酸部位に富む粒子においては電子移動に伴ってカチオンラジカルの生成が促進されている可能性がある。そのため今後は、粒子の酸性度の違いに着目してさらに解析を行うことによって、光化学反応に伴うハロゲン化 PAHs の生成量の予測手法の確立に繋がれる可能性がある。

一方で、モンモリロナイトについてはクロロピレンの生成が確認されなかったが、人工海水を添加後に一度乾燥処理を施して水分を除去した後、照射実験を行った場合には、照射後のサンプルから比較的高い濃度のクロロピレンが検出された。このことから、粒子自体の物理化学的性質だけでなく、粒子の含水率も PAHs のハロゲン化反応速度とハロゲン化 PAHs の生成量を規定する重要な要因になっている可能性がある。

これらの研究結果は、水環境中におけるハロゲン化 PAHs 濃度の分布

を解析し、またその濃度や野生生物に対する曝露評価を行う上で重要であると考えられる。今後は室内実験と平行して現場調査を進めることで、ハロゲン化 PAHs の二次生成及び汚染実態に関する詳細な研究を展開していく予定である。

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 1 件)

Kenshi Sankoda, Izumi Toda, Kazuhiko Sekiguchi, Kei Nomiyama, Ryota Shinohara. Aqueous secondary formation of brominated, chlorinated, and mixed halogenated pyrene in presence of halide ions. *Chemosphere*. 171, 399–404, 2017.

〔学会発表〕(計 3 件)

諸井響、三小田憲史、関口和彦、王青躍. 光化学反応によるハロゲン化 PAHs 生成に対する土壌金属の影響. 第 27 回環境化学討論会、2018.

諸井響、三小田憲史、関口和彦、干潟環境下における PAHs の光化学分解とハロゲン化誘導体生成に対する溶存有機物の影響. 第 26 回環境化学討論会、2017.

三小田憲史、諸井響、関口和彦、篠原亮太. 水環境中における多環芳香族炭化水素の光化学反応機構と共存物質の影響. 第 51 回水環境学会年会、2017.

〔その他〕

ホームページ等

<https://sites.google.com/site/ksankodasite/home>

6. 研究組織

(1)研究代表者

三小田 憲史 (SANKODA Kenshi)

埼玉大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：80742064