

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：平成19～21年度
 課題番号：19350076
 研究課題名（和文） ハロゲン化多環芳香族炭化水素の発生源と発生機構に関する研究
 研究課題名（英文） Studies on an analysis and an emission of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons.
 研究代表者
 雨谷敬史（静岡県立大学・環境科学研究所）
 研究者番号：10244534

研究成果の概要（和文）：

負化学イオン化法を用いた、塩素化多環芳香族炭化水素の GC/MS 分析法を開発した。この方法を用いると、ベンゾ[a]ピレンの一塩素化体で、通常使用されている電子衝撃イオン化と比べて 1000 倍高感度な分析法となった。また、保持時間が同一の、フェナントレンとアントラセンの区別を付ける手法としても有用と考えられた。廃棄物焼却炉の排ガス抽出試料を調べたところ、ハロゲンが 6 個以上置換した PAH-X はほとんど検出されなかった。また、ハロゲン数が多い PAH-X は、濃度も低かった。電気炉を利用した塩素系プラスチックの燃焼生成物には大量の塩化水素が含まれたが、特に分子量の大きい PAH-X はほとんど検出されなかった。これらのことから、燃焼による PAH-X の生成機構としては、環化時に炭素に結合していた塩素が残る場合と、まず PAH が生成して塩素がラジカル反応で付加する 2 つの機構が共に存在することが示唆された。

研究成果の概要（英文）：

We have developed an analytical method for halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH-X) by GC/MS with Negative Chemical Ionization method. Sensitivity of 6-chloro-benzo[a]pyrene can be 1,000 times higher than that by GC/MS with Electron Impact ionization method. This method can be used for quantifying phenanthrene and anthracene individually, even if these 2 compounds cannot be separated by GC/MS. We have analyzed PAH-X in the exhaust gas from incinerator, and the results show that PAH-X containing more than 6 halogen molecules cannot be detected. The more halogen molecules PAH-X have, the lower concentration it was. The large amount of hydrogen chloride was emitted from burning of halogenated plastics in an electric furnace, and a little PAH-X can be generated. The results in this study suggest that PAH-X generated both from cyclization of polychloroalkane and halogenation after cyclization of PAH at high temperature.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成19年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
平成20年度	2,300,000	690,000	2,990,000
平成21年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学
キーワード：有害化学物質、有機化学、分析化学

1. 研究開始当初の背景

多環芳香族炭化水素 (PAH) は、空気中の代表的な発がん物質群であり、この発がん性や環境中の動態に関する研究においては、日本の研究者が大きく関与しており、世界でもトップレベルの研究実績を誇っている分野である。また、WHO でも現在規制の動きがあるなど、話題となっている化合物群である。応募者らは、居住環境中の PAH に関する研究 (Environ. Sci. Technol., 38 巻 77-83 ページ, 2004 年) について、環境系の専門雑誌の中で最もインパクトファクターの高い本雑誌の 2004 年の Most-accessed articles (インターネットを通じて最もアクセス数の多い 20 本の論文) の 1 つに選ばれているなど、国内外で高い評価をいただいている。

PAH の塩素誘導体は、水道水の塩素消毒から発生することが、白石ら (Environ. Sci. Technol., 19 巻, 585-590 ページ, 1985 年) により報告されたのをはじめ、個々の PAH、すなわちピレンやベンズ[a]アントラセンなどの塩素誘導体について、森ら (衛生化学, 33 巻, 313-320 ページ, 1987 年; Chemosphere, 22 巻, 495-501 ページ, 1991 年, 同 27 巻, 2155-2162 ページ, 1993 年) が報告してきているが、これらは、生成物の分子構造を明らかにしていなかったり、ほんの一部の PAH が対象であるなど、散発的な研究で終わっている。国外においては、いくつかの研究グループが塩素化多環芳香族炭化水素について取り組み始めており、例えば Ishaq ら (Chemosphere, 50 巻, 1131-1150 ページ, 2003 年) は道路トンネルなどから塩素化多環芳香族炭化水素の定量を試みているが、対象化合物を四重極型の GC/MS で分析し、置換塩素の個数を推定しているのみであり、また塩素源の少ない自動車排気ガスをターゲットとしているなど、塩素化 PAH はあくまで脇役である。Wang ら (Chemosphere, 53 巻, 495-503 ページ, 2003 年) は、塩化ビニルの燃焼生成物から塩素化 PAH の定量を試みているが、対象化合物は、同様に四重極型の GC/MS で分析し、置換塩素の個数を推定しているのみである。

我々は、これまでに、十数種の塩素化 PAH の標準物質を合成し、NMR や HRMS などの手段で塩素の置換位置まで決定しており、これをもとに環境大気中の塩素化 PAH の濃度を分析してきた (Environ. Sci. & Technol., 39 巻 85-91 ページ, 2005 年)。この手法を本研究に応用することにより、ハロ

ゲン化多環芳香族炭化水素の発生メカニズムを明らかにすることが可能である。これまで、多環芳香族炭化水素の発生メカニズムについては、炭素の同位体などを用いた研究などがあり、いくつかの機構が提唱されている。ダイオキシンなどの塩素化芳香族化合物についてもメカニズムが提唱されているが、塩素化がどの時点で起きているのかなど、議論の余地がある。

2. 研究の目的

本研究では、まず、負化学イオン化 (NCI) 質量検出器を用いた塩素化多環芳香族炭化水素 (CIPAH) 分析法の開発と、その特徴を把握することを第一の目的とした。NCI は、試薬ガスとしてメタンなどのガスを用い、まずこのメタンをイオン化し、分析対象分子をイオン化したメタンと反応させることによりイオン化する手法である。通常の電子衝撃イオン化 (EI) は、電子を分析対象分子に衝突させてイオン化するが、この手法と比べて化学イオン化法は、「ソフト」なイオン化手法と言われている。また、多環芳香族炭化水素のような芳香族化合物は負化学イオン化を受けやすいため高感度に定量できることが考えられること、ハロゲン化合物は負化学イオン化法でさらに高感度に定量できると考えられること、それ以外の化合物に対しては、化学イオン化法のイオン化効率は低いことなどを考え合わせると、NCI 法を CIPAH の分析に応用することにより、より高感度で、選択的な手法となると考えられた。

第二には、廃棄物焼却炉の排ガス中に存在するハロゲン化 PAH の種類の検討を行った。ダイオキシンでは、高塩素化体が多量に生成することから、高塩素化体を高感度に検出可能と考えられる本法で検出されるかどうか調べることを目的の一つとした。

第三に、電気炉を利用した燃焼生成物の解析手法の確立を目的とした。プラスチック等 (プラスチックは一次構造などの基礎的な情報が得やすい利点がある) を燃焼したときの生成物を解析し、原料と生成物の関係を調べることにより PAH-X の発生メカニズムの解明も目的の一つである。

3. 研究の方法

PAH-X の分析は、本研究費補助金で購入した GC/MS(NCI) を使用した。NCI のイオン化ガスは、メタンを用い、キャリアガスは G1 グレード (高純度) ヘリウムを使用した。分

析条件を表1に示す。サンプルは、イソオクタン溶液とし、内部標準物質として、ベンゾ[a]アントラセン-d₁₂、フルオランテン-d₁₀を用いることとした。

表1 GC/MS(NCI)の分析条件

装置 : GC6890/MSD5975 (Agilent)
キャリアガス : 高純度ヘリウム
試料ガス : メタン
カラム : DB-5ms (長さ 60m, 内径 0.32mm, 膜厚 0.25 μm)
カラム温度 : 100°C (2分), 5°C/分で昇温, 300°C (14分)
検出モード : SIM
イオン源温度 : 150°C

図1に、本法を用いて21種のClPAHを分析したときのマスクロマトグラムを示す。

検出下限値は、対象化合物のピークがS/N=15程度になるように調製した標準溶液を7回分析し、その標準偏差の3倍に相当する濃度とした。

燃焼排ガスのサンプリングは、ダイオキシン類のサンプリング・抽出法に準拠して行った。ただし、カラムを用いた前処理はPAHの分解を起こすので行わなかった。

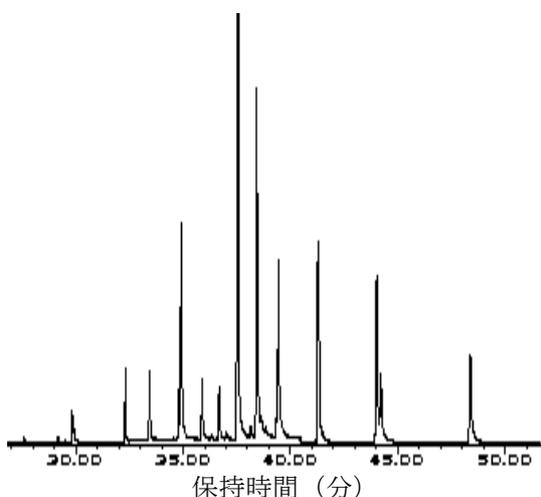


図1 ClPAHのマスクロマトグラムの一例

電気炉を用いた燃焼法は、電気炉としてARF-30KCを用い、温度コントローラーAMF-1P (いずれもアサヒ理化製作所) を接続して使用した。燃焼は内径3cmの石英管内で、石英ポート上にプラスチックを約1g置き、窒素あるいは空気を毎分2リットルの速度で流しながら行った。燃焼温度は500°Cあるいは800°Cで行った。燃焼生成物は、テフロンフィルターPG-60 (アドバンテック) と、PUFにXAD-2を組み合わせた

ORBO-1500 チューブ (Supelco) を用いて捕集した。捕集した生成物はソックスレー抽出法により抽出した。

4. 研究成果

まず、21種の1~3塩素化PAHを分析したときのマスクロマトグラム (図1) を見ると、30分前後に出てくるピークは少なく高さも低いのにに対し、40分頃に出てくるピークは多く、高さも高くなっている。これをEI法でイオン化した場合と比べると、1) フェナントレンの1塩素化、2塩素化体やフルオレンの1塩素化体がほとんど検出できない、2) アントラセンの塩素化体もピークが小さい、3) フルオランテンの2塩素化体のピークは大きいことなどが判る。そこで、まず、3環系のフェナントレンとアントラセンをCI法で分析し、その検出下限値を比較したところ

フェナントレン : 26 ng

アントラセン : 51 pg

と、両者の検出下限値は1000倍異なっていることが判った。これまでに、Israaq, Wangらにより報告されているフェナントレン、アントラセン化合物は、混合物として定性されているが、CI法をEI法と組み合わせることにより、少なくともフェナントレンとアントラセンの区別ができることが本研究から示唆された。すなわち、同じサンプルを同じ分析条件でイオン化法を変えて、CI法とEI法で分析し、まずCI法の結果から、検出された化合物すべてをアントラセンと仮定し濃度を算出、次にEI法の結果にアントラセン濃度を入れてフェナントレンの濃度を算出、このフェナントレンの濃度をCI法の結果にフィードバックすることを繰り返して、フェナントレンとアントラセンの濃度を算出可能である。

次に、フルオランテン、ベンゾ[a]ピレンの塩素化体の検出下限値をNCI法で測定し、この結果をEI法の結果と比較した。

表2 Cl-PAHの検出下限値

Cl-PAH	m/z	検出下限	検出下限
		GC/MS/NCI (pg)	GC/MS/EI (pg)
3-Cl-Fluor	236	0.72	1100
8-Cl-Fluor	236	0.99	360
5,7-Cl ₂ -Fluor	270	0.13	360
3,8-Cl ₂ -Fluor	270	0.27	480
3,4-Cl ₂ -Fluor	270	0.21	1100
6-Cl-BaP	286	0.55	860

Fluor: Fluoranthene

BaP: Benzo[a]pyrene

この表から判るように、フルオランテン、ベンゾ[a]ピレンの塩素化体は、NCI法で高感度に測定しうることを認めた。また、3環系のアントラセンやその1塩素化体（検出下限14 pg）と比べても高感度であった。

イオン化法としてNCI法を用いると、芳香環やハロゲン原子を含む化合物を高感度に測定しうる事が判った。そこで、燃焼排ガスからどのようなハロゲン化PAHが発生しているかを検討するため、廃棄物焼却炉の排ガスを捕集し、抽出した試料の分析を行った。この結果、1) ナフタレンは8塩素化体まですべて検出された。2) ピレンの塩素化体は6塩素化体まで、塩素化臭素化体は、5個の塩素/臭素が置換した化合物まで生成したことを認めた。3) 炭素数が18個(C₁₈H₁₀)、20個(C₂₀H₁₂)、22個(C₂₂H₁₂)のPAHに4~5個の塩素化/臭素化が起きた化合物が検出された。これらの化合物のうち、ナフタレンの塩素化体は、標準物質が市販されており、同定可能であった。ピレンについては、別の実験を行い、すなわち、ピレンを塩素化剤と臭素化剤で同時に処理し、その生成物を分析して、その保持時間と質量数、質量スペクトルを排ガス抽出物中の化合物と比較することにより、ハロゲン化ピレンであると確認した。ただし、ハロゲン化の置換位置は、本研究では未確定である。それ以外のPAHについては、同定されていないが、いずれも4~5塩素/臭素化体しか得られず、より多くの水素が塩素/臭素と置換した化合物は検出されなかった。これは、廃棄物焼却炉では生成されなかったのか、それとも検出されないだけなのか、今後の検討課題である。参考として、ダイオキシン類は、燃焼によりすべての水素原子が塩素・臭素と置換した化合物（例えば8塩素化ジベンゾジオキシン）が主生成物として大量に生成することがよく知られている。もしハロゲン化PAHの場合にも同様の原理が働いて、高塩素化PAHが生成するが今回検出されていないのであれば、分析法の検討が今後の課題となるであろう。

次に、電気炉を用いてプラスチックを燃焼する実験を行った。プラスチックは、ポリ塩化ビニリデンとポリ塩化ビニルの2種類で行った。まず、ポリ塩化ビニリデンの燃焼条件を検討した。この物質は、空気中でバーナーで焼くと、焦げて黒くなるが、電気炉に入れて加熱したところ、200℃程度ですべて蒸発してしまうことが判った。PAHの生成温度は500℃以上といわれているので、電気炉をあらかじめ設定温度まで加温し、ここにポリ塩化ビニリデンを素早く挿入することで燃焼させることとした。また、燃焼時には大量の塩化水素が生成することが判ったため、フィルターホルダーやチューブには耐酸性の原料を使用する必要があると考えられた。ポリ

塩化ビニリデンの燃焼からは、フルオランテンの2塩素化体が検出された。図2にこのときのマスクロマトグラムを示す。

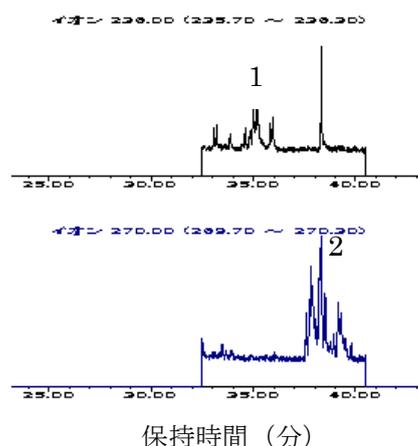


図2 ポリ塩化ビニリデンの燃焼生成物（ガス相）のマスクロマトグラム。上側がモノクロロフルオランテン検出用 $m/z=236$ 、下側がジクロロフルオランテン検出用 $m/z=270$ 。ピーク1が3,8-クロロフルオランテン、ピーク2が3,8-ジクロロフルオランテン。

本研究室では、フルオランテンの2塩素化体として、5,7-, 3,8-, 3,4-ジクロロフルオランテンの3化合物について合成・分離NMRなどでその塩素置換位置を決定している。本研究では、このうち、3,4-ジクロロフェナントレンは検出されず、3,8-ジクロロフェナントレンが検出された。これは、ポリ塩化ビニリデンの構造から考えて、隣接した位置に塩素が入ったPAHが生成しにくいと考えられた。一方、8-クロロフルオランテン、3-クロロフルオランテンも検出され、これは脱塩素化により生成した可能性もあると考えられた。

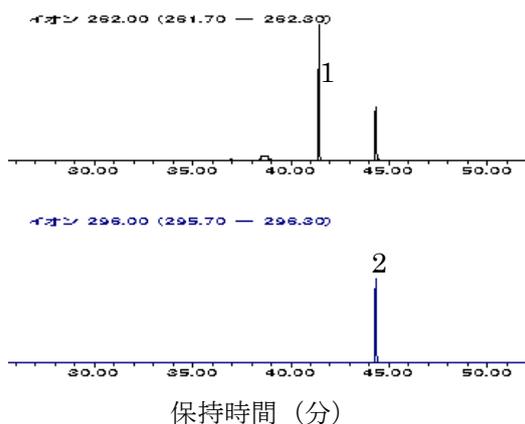


図3 ポリ塩化ビニルの燃焼生成物（ガス相）のマスクロマトグラム。上は $m/z=262$ 、下は $m/z=296$ 。ピーク1は7-クロロベンゾ[a]アントラセン、ピーク2は7,12-ジクロロベンゾ[a]アントラセンと考えられる。

ポリ塩化ビニルを燃焼させたときの結果を図3に示す。この場合には、ガス相から7-クロロベンゾ[a]アントラセンおよび、7,12-ジクロロベンゾ[a]アントラセンの生成が認められた。他の塩素化 PAH の生成はほとんど認められなかった。

ポリ塩化ビニリデンは、ポリマーの炭素鎖の炭素の1つおきに塩素が2個ついている構造をしており、環化時に塩素が残り、塩素化 PAH が生じると考えられた。このことは、塩化ビニリデンをガスバーナーであぶったときに1,3,5,7-テトラクロロナフタレンが生成した結果が得られたことから支持される。

一方、ポリ塩化ビニルの場合は、ポリマーの炭素鎖の炭素の1つおきに塩素が1個しかついていないことから、環化時にその塩素がはずれることが考えられる。図3では、塩素化アントラセンと考えられる質量数のピークが他に全く見られないことから、PAH がまず生成して、その後、ラジカル反応で塩素が入りやすい位置に塩素が入ったと考えるとこれらの結果が概ね矛盾なく説明できる。

これらの結果から、ハロゲン化 PAH は、環化時に塩素が残るポリ塩化ビニリデンタイプの環化と一度環化してから塩素がラジカル反応で入るポリ塩化ビニルタイプの環化・塩素化により生成する機構があることが示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

1. Yamashita, S., Kume, K., Horiike, T., Honma, N., Fusaya, M., Ohura T. and Amagai, T.: A simple method for screening emission sources of carbonyl compounds in indoor air. *J. Hazard. Materials*, 178 (1-3), 370-376, (2010).
2. Ohura, T., Sawada, K., Amagai, T. and Shinomiya, M.: Discovery of novel halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban particulate matters: Occurrence, photostability, and AhR activity. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2269-2275 (2009).
3. Ohura, T., Amagai, T., Shen, X., Li, S., Zhang, P. and Zhu, L.: Comparative study on indoor air quality in Japan and China: Characteristics of residential indoor and outdoor VOCs. *Atmos. Environ.*, 43 (40), 6352-6359 (2009).
4. Zhu, L., Lu, H., Chen, S. and Amagai, T.: Pollution level, phase distribution and source analysis of polycyclic aromatic

hydrocarbons in residential air in Hangzhou, China. *J. Hazard. Materials*, 162 (2-3), 1165-1170 (2009).

5. Ohura, T., Fujima, S., Amagai, T. and Shinomiya, M.: Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere: Seasonal Levels, Gas-Particle Partitioning, and Origin. *Environ. Sci. Technol.*, 42 (9), 3296-3302 (2008).
6. Kume, K., Ohura, T., Amagai, T. and Fusaya, M.: Field monitoring of volatile organic compounds using passive air samplers in an industrial city in Japan. *Environ. Pollution*, 153 (3) 649-657 (2008).
7. Ohura, T., Amagai, T. and Makino, M.: Behavior and prediction of photochemical degradation of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in cyclohexane. *Chemosphere*, 70 (11), 2110-2117 (2008).
8. Matsuki, H., Hashimoto, K., Arashidani, K., Akiyama, Y., Amagai, T., Ishizu, Y. and Matsushita, H.: Studies on a Simultaneous Analytical Method of Urinary Nicotine and its Metabolites, and their Half-Lives in Urine. *J. Univ. Occup. Environ. Health*, 30 (3); 235-252 (2008).
9. Takeshi Ohura, Maki Morita, Masakazu Makino, Takashi Amagai, and Kayoko Shimoi: Aryl Hydrocarbon Receptor-Mediated Effects of Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Chem. Res. Toxicol.*, 20 (9); 1237-1241 (2007).

[学会発表] (計16件)

1. 山本央, 東野和雄, 大浦健, 雨谷敬史, 嶽盛公昭, 高菅卓三, 橋本俊次, 柏木宣久, 佐々木裕子: 食塩電解過程に由来するダイオキシン類及び類縁化合物. 第18回環境化学討論会(つくば), 講演要旨集 p406-407, 2009年6月.
2. 大浦健, 山本央, 東野和雄, 雨谷敬史, 四ノ宮美保, 佐々木裕子: 塩素化多環芳香族炭化水素の土壌汚染と発生源に関する研究. 第18回環境化学討論会(つくば), 講演要旨集 p706-707, 2009年6月.
3. 森田真紀, 榊原啓之, 大浦健, 久留戸涼子, 内藤博敬, 大橋典男, 雨谷敬史, 下位香代子: 塩素化多環芳香族炭化水素類のAhR活性の比較. 2008年度日本農芸化学会(名古屋), 講演要旨集 pp37, 2008年3月.
4. Ohura, T., Fujima, S., Amagai, T. and Shinomiya, M.: Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: Levels, gas-particle partitioning, and fates. 5th SETAC World Congress, Sydney, Australia, Aug. 3-7, 2008.
5. 雨谷敬史, 唐亮, 山口太地, 大浦健:

GC/MS/NCI による塩素化多環芳香族炭化水素の分析法の開発. 第 49 回大気環境学会年会 (金沢), 講演要旨集 p560, 2008 年 9 月

6. Amagai, T. and Ohura, T.: Personal exposure and indoor concentrations of benzene and its derivatives in Shizuoka. The 2nd China-Japan International Symposium on Indoor Air Pollution and Control. Program & Abstract p 7-8, Shizuoka, December 2008.

7. Yamashita, S., Kume, K., Horiike, T., Honma, N., Fusaya, M., Ohura, T. and Amagai, T.: A simple method for determining indoor emission rates of volatile organic compounds. The 2nd China-Japan International Symposium on Indoor Air Pollution and Control. Program & Abstract p 17-19, Shizuoka, December 2008.

8. Kamoi, M., Ohura, T. and Amagai, T.: A comparative study of aldehyde concentrations at public space in Japan. The 2nd China-Japan International Symposium on Indoor Air Pollution and Control. Program & Abstract p 20-21, Shizuoka, December 2008.

9. 平林 賢, 大浦 健, 森田真紀, 久留戸涼子, 榊原啓之, 雨谷敬史, 下位香代子: ハロゲン化多環芳香族炭化水素による AhR および ER クロストークを介した遺伝子発現. 日本環境変異原学会第 37 回大会 (沖縄), 講演要旨集 pp 118, 2008 年 12 月

10. 大浦 健, 小田美光, 山田雅巳, 能美健彦, 雨谷敬史, 下位香代子: 塩素化多環芳香族炭化水素類の変異原性評価. 日本環境変異原学会第 37 回大会 (沖縄), 講演要旨集 pp 122, 2008 年 12 月

11. 平林 賢, 大浦 健, 森田真紀, 久留戸涼子, 榊原啓之, 雨谷敬史, 下位香代子: 塩素化および臭素化多環芳香族炭化水素類による AhR-ER クロストークを介した遺伝子発現について. 富士山麓アカデミック&サイエンスフェア 2008 (静岡), 2008 年 12 月

12. Ohura, T., Sawada, K., Amagai, T. and Shinomiya, M.: Occurrences and photostabilities of particulate brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air. SETAC North America 28th Annual Meeting, Milwaukee, USA, Nov. 11-15, 2007.

13. Ohura, T., Kamoi, M., Kume, K. and Amagai, T.: Personal, indoor and outdoor concentrations of carbonyl compounds: Estimation of the personal exposure levels, sources and risks. The China-Japan International Symposium on Indoor Air Pollution and Control Program & Abstract

p 2-3, Hangzhou, China, October 2007.

14. Ohura, T. and Amagai, T.: Personal, indoor and outdoor concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): Analytical methods for personal exposure, and sources and risks of PAHs. The China-Japan International Symposium on Indoor Air Pollution and Control Program & Abstract p 21-22, Hangzhou, China, October 2007.

15. 大浦 健, 澤田恵一, 雨谷敬史, 四ノ宮美保: 臭素化多環芳香族炭化水素の大気環境動態第 16 回環境化学討論会 (北九州), 講演要旨集 p 590-591, 2007 年 6 月.

16. Takashi Amagai and Takeshi Ohura: Evaluation of personal inhalation exposure to carcinogenic compounds. 第 7 回日中健康科学シンポジウム (静岡), 講演要旨集 p 13, 2006 年 11 月.

〔図書〕 (計 2 件)

1. Morita M, Ohura T, Kuruto-Niwa R, Sakakibara H, Amagai T and Shimoi K: Chlorinated phenanthrenes induce CYP1A1 through aryl hydrocarbon receptor activation. Persistent Organic Pollutants (POPs) Research in Asia. (Ed. Morita M.) pp 302-307, (2007).

2. Ohura T, Kitazawa A, Sawada K, Amagai T and Shinomiya M: Relationships between halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in urban air and incinerators. Persistent Organic Pollutants (POPs) Research in Asia. (Ed. Morita M.) pp 476-482, (2007).

〔その他〕

ホームページ

<http://atmos.u-shizuoka-ken.ac.jp/lab/page1.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

雨谷敬史 (静岡県立大学)

研究者番号: 10244534