

平成 21 年 6 月 26 日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19510072
 研究課題名（和文）干潟における PAH の光化学反応メカニズムの解明と底生成物に与える影響評価
 研究課題名（英文）Investigation on the photoreaction of PAH in tidal flats and risk assessment on benthos.
 研究代表者
 篠原 亮太（SHINOHARA RYOTA）
 熊本県立大学・環境共生学部・教授
 研究者番号：40316188

研究成果の概要：本研究では環境汚染物質である PAH について、従来注目されていなかった干潟における挙動を明らかにした。PAH の光化学反応において、マンガン酸化物が触媒として作用する事を明らかにした。特に干潟では海水中に含まれる塩化物イオンや臭化物イオンを基にしてハロゲン化 PAHs を生じると予想される。実際の干潟からも PAH 塩素化体が検出され、その濃度は日照時間とともに増加する傾向を示した。これらの結果は、本研究の仮説を強く支持するものである。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2008 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：放射線・化学物質影響科学

科研費の分科・細目：

キーワード：PAHs、光化学反応、干潟、有明海、重金属

1. 研究開始当初の背景

PAH は石油製品の燃焼等によって発生し、河川を通じ干潟等の沿岸域に蓄積する。一部の PAH は生物に対し有害性を示し、光化学反応によってその毒性が増す事が知られている。

一方で九州西部、有明海の一部の干潟からは 2,000 ppm を超える程の高濃度のマンガンが検出されている。これらの事から本研究

では PAH の光反応性に注目した。つまり、干潟に蓄積した PAH が干出時、マンガンの光触媒作用を受ける事によって有害性の高い物質へ変化していると予測し、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、干潟における PAH の光触媒反応メカニズムを解明するとともに、生成し

た PAH 誘導体の存在量を明らかにする事を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 太陽光照射実験

実際の干潟は気象条件や PAH の存在量が日々変動する複雑系であり、何らかの法則性を導き出す事は困難である。そこで人工的に干潟環境を再現し、PAH に紫外線を照射する実験を行なった。マンガンの光触媒反応を評価するために、5 g の MnO_2 をシャーレに広げ、人工海水 2.5 ml 及び 500 ppm の Pyrene 溶液を 100 μ l 添加し、屋外で 2 時間太陽光を照射した。コントロールには干潟の基質に見立てたガラスビーズ(0.063~0.088 ϕ)を用い、同様に太陽光を照射した。太陽光を照射した各サンプルは GC/MS のスキャンモードで測定し、太陽光照射によって生成した反応物を検索した。

(2) 紫外線照射実験

PAH 誘導体生成量の経時変化を測定するために、図 1 のような装置を用いて紫外線照射実験を行なった。紫外線ランプには UVP 社製 B-100 (365 nm) を用いた。ガラスビーズに対して MnO_2 を 2,000 ppm になるように調製した基質 3 g をシャーレに広げ、人工海水 2 ml 及び 500 ppm の Pyrene 溶液を 100 μ l 添加した。紫外線は 0~180 分の間で照射した。照射はヒーターの上で行ない、30 $^{\circ}C$ 前後を維持した。

本実験では、コントロールとしてマンガンを添加していないガラスビーズを用いた。また、PAH の化学種による反応性の違いを観察するために Naphthalene (NA), Phenanthrene (PHE), Benz[a]pyrene (B[a]P) に対する照射実験を同様の方法で行なった。各サンプルは紫外線ランプを照射した後に超音波抽出を行ない、内標準物質を添加後 GC/MS の SIM モードで各 PAHs の塩素化/臭素化体 (Br-/Cl-PAHs) を測定した。

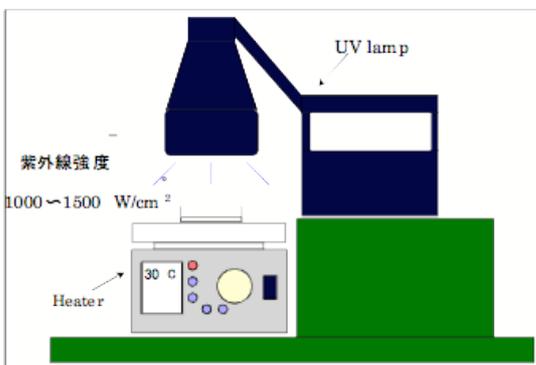


図 1 紫外線照射装置

(3) 夏期干潟底質中の PAHs 及びハロゲン化 PAH の分析

マンガンによる PAH の光触媒反応が最も起きやすいと考えられた夏期 (2008 年) に、熊本県荒尾前浜干潟から表層を採取した。採取した各サンプルは、超音波抽出後にアルカリ分解し、シリカゲルカラムによってクリーンアップした後に内標準物質を添加し GC/MS を用いて以下の 10 種類の PAHs 及び 3 種類の PAH 誘導体を測定した。

Fluoranthene: FLU

Pyrene: Pyr

Chrysene: Chr

Benz[a]anthracene: B[a]A

Benzo[b]fluoranthene: B[b]F

Benzo[k]fluoranthene: B[k]F

Benz[a]pyrene: B[a]P

Indeno[1,2,3-cd]pyrene: I[c]P

Benzo[g,h,i]pyrene: B[ghi]P

Dibenz[a,h]anthracene: D[ah]A

1-Chloropyrene: 1-ClPyr

1-Bromopyrene: 1-BrPyr

Dichloropyrene: Cl₂Pyr

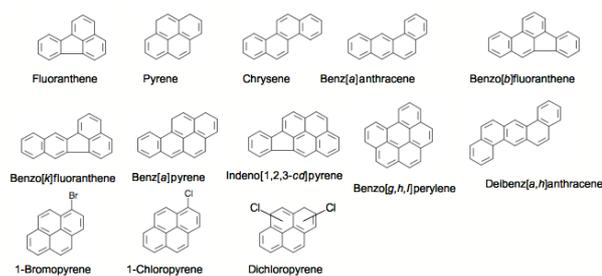


図 2 測定対象物質の構造式



図 3 サンプル位置

(4) 干潟における PAH 誘導体生成量の経時変化の測定

実際の干潟における PAH 誘導体生成量の経時変化を測定するために、2009 年の春期荒尾前浜干潟において干潟表層の採取を行なった。表層の採取は干潟が干出した午前 11 時から 6 時間後まで、1 時間ごとに採取した。採取した各サンプルは超音波抽出後にアル

カリ分解し、シリカゲルカラムによってクリーンアップした後に内標準物質を添加し、GC/MS を用いて 3 種類の塩素化/臭素化 PAHs を測定した。

4. 研究成果

(1) 太陽光照射実験

ガラスビーズに PAH を添加し太陽光を照射したとき、未反応の Pyrene の他に反応生成物として 1-chloropyrene, 1-bromopyrene が確認された (図 2 a)。一方で基質に MnO₂ を用いて太陽光を照射したときには Pyrene はほぼ検出されず、多数の Cl-/Br-PAHs が確認された (図 2 b)。これは、MnO₂ が光触媒として作用した事で Pyrene の塩素化及び臭素化反応を促進したためであると考えられる。

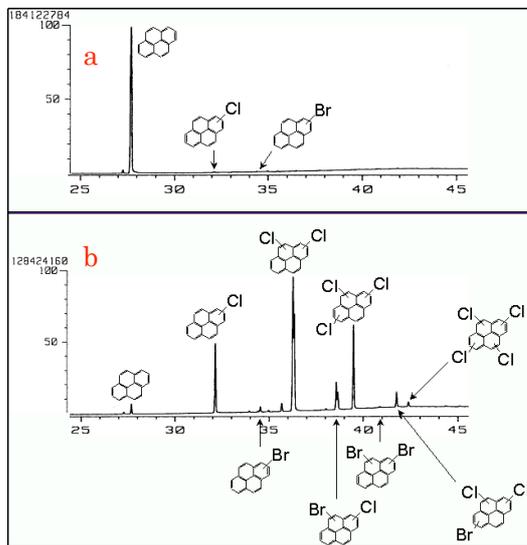


図 4 Pyrene 反応生成物のクロマトグラム (a: ガラスビーズ, b: MnO₂)

(2) 紫外線照射実験

紫外線照射後のサンプルを測定した結果、NA 及び PHE からは Br-/Cl-PAHs は検出されなかった。NA 及び PHE は PAHs の中でも比較的不安定であるために、光化学反応によって分解したと考えられる。

Br-/Cl-PAHs 生成量の経時変化を図 6 に示す。Pyr の照射後のサンプルからは、マンガ添加区及びコントロール区双方において Chloropyrene (ClPyr), Bromopyrene (BrPyr), Dichloropyrene (Cl₂Pyr), Bromo-chloropyrene (BrClPyr) が検出された。これらの物質は、いずれもマンガ添加区において 150 分を過ぎた時点で生成量が急増した。生成量の急激な増加の理由には、温度の変化などが考えられるが、現在調査中である。

ある。

また、B[a]P の照射後のサンプルからも Chlorobenz[a]pyrene (ClB[a]P), Bromobenz[a]pyrene (BrB[a]P), Dichlorobenz[a]pyrene (Cl₂B[a]P) 及び Bromo-chlorobenz[a]pyrene (BrClB[a]P) の生成が確認された。B[a]P の生成物も Pyr と同様に照射 150 分後に急激な増加傾向を示した。特に、BrClB[a]P はコントロール区では検出されず、マンガ添加区においても 180 分後にのみ検出された。

- 2,000 ppm MnO₂ 添加区
- ▲ コントロール (ガラスビーズのみ)

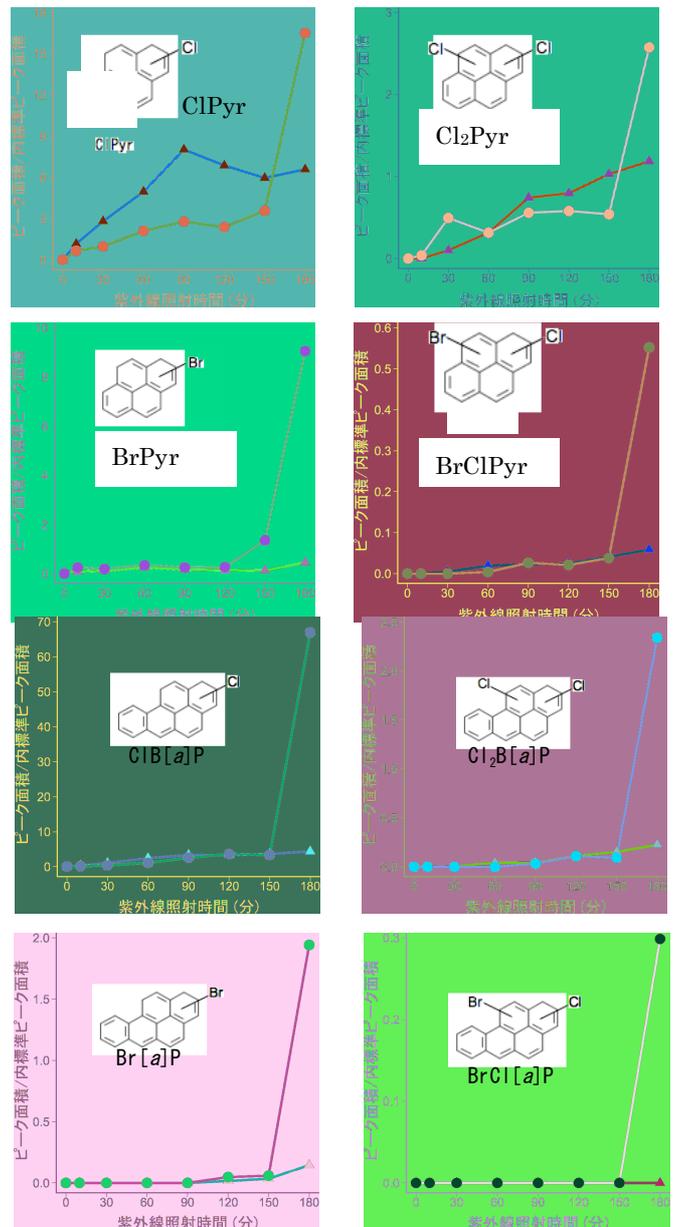


図 5 紫外線照射に伴う PAHs 誘導体生成量の経時変化

(3) 夏期干潟底質中の PAHs 及びハロゲン化 PAH の分析

夏期の干潟から検出された PAHs 及び PAH 誘導体の濃度を表 1 に示した。全 PAHs 濃度は 72.5 ng/g (dry wt.) であった。PAHs の中で最も高濃度で検出されたのは Flu (14.3 ng) であった。

表 1 夏期干潟底質中の PAHs 及びハロゲン化 PAHs 濃度

Comp. Name	Concentration
Flu	14.3
Pyr	12.9
B[a]A	7.1
Chr	8.8
B[b]F	8.9
B[k]F	3.7
B[a]P	6.0
I[cd]P	6.3
B[ghi]P	2.4
D[ah]A	2.1
Σ PAHs	72.5
<hr/>	
1-ClPyr	0.138
1-BrPyr	N.D.
Cl ₂ Pyr	N.A.
	(ng/g, dry wt)

また、底質中からハロゲン化 PAHs である 1-ClPyr が 138 pg/g 検出されたが、1-BrPyr は検出されなかった。Cl₂Pyr は現在標準品が市販されていないため Cl₂Pyr を合成し、合成後の粗生成物から底質のみを行なった。その結果、Cl₂Pyr と考えられる複数のピークが確認された (図 7)。

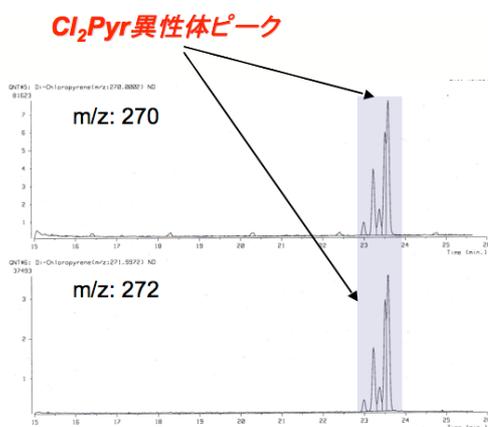


図 6 干潟底質中 Cl₂Pyr の SIM クロマトグラム (m/z: 270, 272)

(4) 干潟における PAH 誘導体生成量の経時変化の測定

春期の干潟において 1 時間ごとに底質を採取し、1-ClPyr 及び Cl₂Pyr を測定した (図 7)。

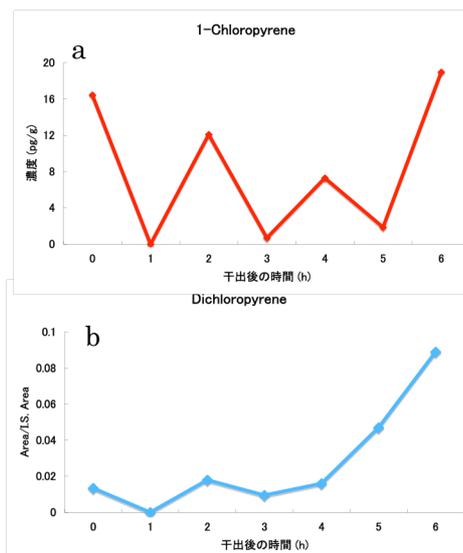


図 7 干潟表層における 1-ClPyr (a) 及び Cl₂Pyr (b) 濃度の経時変化

1-ClPyr の濃度は N.D - 19 pg/g であった。干出後 6 時間後の濃度が最も高かったが、全体的な増加傾向は確認できなかった (図 7 a)。一方で、Cl₂Pyr 濃度は増加傾向を示した (図 7 b)。1-ClPyr の濃度が安定しなかった要因として、光触媒反応の進行によって、1-ClPyr が消費された可能性が挙げられる。

また、夏期と春期の 1-ClPyr の濃度を比較すると夏期において高濃度であり、その生成速度は紫外線の強度や日照時間、温度等に依存していると予想される。

まとめ

マンガン酸化物の存在は、干潟表層において PAH 光化学反応を促進する作用があると考えられる。実際の干潟からもハロゲン化 PAH が検出され、その生成量は紫外線の照射時間に依存していた。これらの結果から、当該干潟域においては水酸化 PAHs やニトロ化 PAHs など様々な誘導体の生成が予想される。今後は更なる現場調査及び PAH 誘導体の毒性影響にも注目し研究を行う予定である。

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)

[学会発表] (計 3 件)

三小田憲史, 本田秀, 野見山桂, 篠原亮太, 有明海干潟における多環芳香族炭化水素及び光化学誘導体の検出, 第 17 回環境化学討

論会（神戸；2008）, P-213

三小田憲史, 米原敬之, 野見山桂, 篠原亮太,
干潟表層における多環芳香族炭化水素及び
その誘導体の検出, 第 18 回環境化学討論会
(つくば；2009) , P-160.

米原敬之, 三小田憲史, 野見山桂, 篠原亮太,
多環芳香族炭化水素の光化学反応, 第 18 回
環境化学討論会（つくば；2009）, P-162.

6. 研究組織

(1)研究代表者

篠原亮太

熊本県立大学・環境共生学部・教授

研究者番号：40316188