

様式3

愛媛大学沿岸環境科学研究センター
共同利用・共同研究拠点「化学汚染・沿岸環境研究拠点」
共同研究報告書

平成 29 年 2 月 18 日

化学汚染・沿岸環境研究拠点 拠点長 殿

申請者（研究代表者）

所属機関 熊本大学大学院 先端科学研究部

職 准教授

氏名 中田 晴彦

下記の共同研究について、別紙の通り報告します。

1 研究課題

大規模災害時の火災で発生する新規有害物質の高精度同定－室内実験とフィールド研究

2 研究組織

氏名	所属	職	分担研究課題
代表者 中田 晴彦	熊本大学大学院・ 先端科学研究部	准教授	研究総括、データ解析
分担者 吉田 愛	熊本大学大学院・ 自然科学研究科	大学院生	化学実験、データ解析
拠点対応教員 国末 達也	化学汚染・ 毒性解析部門	教授	

3 研究内容（別紙1）

研究報告書

(研究課題)

災害時の火災で発生する新規有害物質の高精度同定—室内実験とフィールド研究

(共同研究者名 (所属))

中田 晴彦・吉田 愛 (熊本大学)

後藤 哲智・元木 一貴・国末 達也・田辺 信介 (愛媛大学)

(研究目的)

2011 年 3 月に発生した東日本大震災時の大津波により、東北地方の太平洋沿岸地域は甚大な被害を受けた。宮城県北部の気仙沼湾では A 重油など約 11,530 kL の燃油が流出し、同時に大規模な海上火災 (津波火災) が発生した¹⁾。燃油には高濃度の多環芳香族炭化水素類 (PAHs) とそのアルキル化体 (Alk-PAHs) が含まれるが、Benzo[a]pyrene (BaP) や Benz[a]anthracene (BaA) 等の強毒性の高分子成分は有機物の不完全燃焼時でも生成することが知られている。一方、津波火災で新たに生成する PAHs の種類やそのメカニズム、濃度および環境残留性に関する知見は少なく、このことは大規模災害時における被災地の汚染リスクの評価を難しくしている。そこで本研究は、津波火災を想定した重油、模擬がれき、PAHs 標準試薬の燃焼実験を行い、PAHs の新規生成に関する解析を試みるとともに、燃焼地域と非燃焼地域の環境試料中の PAHs 分析を行い、底質中 PAHs の起源推定手法の確立を目的とした。

(研究方法)

実験 A. 津波火災を想定した重油燃焼実験：人工海水 600 mL を含むステンレス容器に、市販の A 重油 50 mL と木片 5 g を入れてトーチで着火し、15 分間燃焼させた。燃焼時間の経過に伴う A 重油中の PAHs 濃度変化を調べるために、3 分ごとに火を消して A 重油を約 0.5 mL ずつ採取した。燃焼中は大気サンプラー (吸着剤：XAD-2) で大気試料を採取した。このうち、燃焼前後の A 重油と燃焼大気を PAHs の分析に供した。

実験 B. 模擬がれき燃焼実験：市販の木材とプラスチック類 (ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン) を模擬がれきとして、それぞれドラフト内で燃焼させた。燃焼中は大気サンプラーで大気試料を採取・分析した。

実験 C. 環境試料の分析：津波火災が発生した宮城県気仙沼湾内の 2 地点 (2011, 2012, 2013 年) と海上またはその周辺で燃焼事例が確認された八代海と瀬戸内海 (2015 年) で底質を採取した。津波火災が発生しなかった東北被災地沿岸 (青森県八戸・岩手県久慈・島越・宮城県女川) から 2011 年に底質を採取・分析した。

実験 D. PAHs 標準試薬の燃焼実験：5 g の Naphthalene (Naph) と 3 g の Perylene (Pery) および Naphthalene-*d*₈ (*d*-Naph) の標準試薬をそれぞれ燃焼した。その間、大気サンプラーで大気試料を採取・分析した。

重油試料は希釈したのち GC-MS で定性定量をおこなった。大気と底質試料は有機溶媒で抽出し、GPC とシリカゲルカラムで前処理した後、GC-MS および GCxGC-HRTOFMS で定性定量した。

(研究結果)

実験 A では、燃焼後の重油に発がん性が疑われる BaP, BaA, Chrysene (Chry) を含む高分子量 PAHs の濃度増加が観察され、いずれも燃焼前の値に比べ 2 倍以上になった。Fig. 1 に燃焼前に対する燃焼後の A 重油中 PAHs 濃度の比を百分率で示す。また、燃焼によって生成することが知られている BaP と、そのメチル化体である C1-Benzopyrenes/Perylene 類 (C1-BPs/Perly) の濃度比が燃焼時間の経過に伴って大きく増加していた。

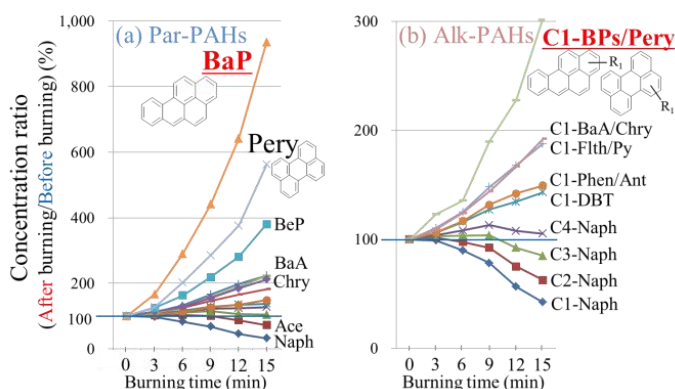


Fig. 1 Time-trend of PAH concentration ratios in bunker A oil

る BaP と、そのメチル化体である C1-Benzopyrenes/Perylene 類 (C1-BPs/Perly) の濃度比が燃焼時間の経過に伴って大きく増加していた。

さらに、A 重油の燃焼大気中から、未燃焼の A 重油やコントロールの大気試料からは検出されなかった Benzo[c]phenanthrene (BcPhen) の存在が確認された。同様の結果は、実験 B で行った木材やプラスチックの燃焼後大気試料や、実験 C の大規模な津波火災の影響を受けた気仙沼湾の底質試料でも認められた。そこで、実験 C で得られた燃焼および非燃焼地域で採取した底質中 BcPhen と US EPA 16 priority PAHs の濃度比

(BcPhen/(BcPhen+Σ16PAHs)) を Fig. 2 に示した。津波火災や燃焼事例が確認された底質の BcPhen/(BcPhen+Σ16PAHs) は、非燃焼地域の値より有意に高かった ($p < 0.01$)。以上の結果は、BcPhen が燃焼時の新たな分子マーカーになり得る可能性を示している。近年の研究で、BcPhen の水酸化体である 3-Hydroxybenzo[c] phenanthrene に強い抗エストロゲン作用が報告された²⁾。また、BcPhen は国際がん研究機関による発がん性の評価において「グループ 2B: ヒトに対する発がん性が疑われる」に分類されており³⁾、今後本物質の水生物への蓄積や代謝形態を調べる必要がある。

実験 D で PAHs 標準試薬を燃焼した結果、Naph (2 環) と Pery (5 環) の燃焼大気中から 3 環の Acenaphthylene (Acl) や 4 環の Fluoranthene (Flth), BcPhen, 5 環の BaP や 6 環の Benzo[ghi]perylene (BghiP), メチル化 Naphthalene (1-MethylNaph) などが検出された (Fig. 3)。また、*d*-Naph を燃焼したところ、大気試料から Phenanthrene-*d*₁₀ や 1-Methylnaphthalene-*d*₁₀ の存在が確認された。以上の結果は、PAHs はその燃焼過程で低分子化、高分子化、メチル化した同族体をそれぞれ生成することを示している。

燃焼大気中の総 PAHs 濃度は、燃やす材質の種類ごとに異なっており、ポリスチレン >> A 重油 + 木材 >> ポリプロピレン > 木材 > ポリエチレンの順に高かった。これにより重油とガレキが同時に燃焼することで深刻な大

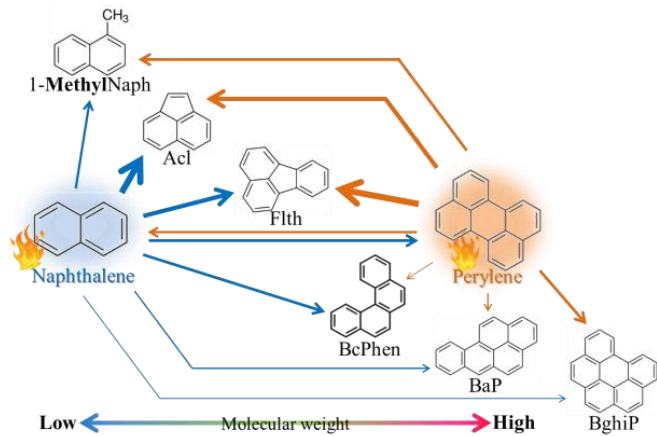


Fig. 3 Formation of PAHs by burning experiments of naphthalene and perylene standards

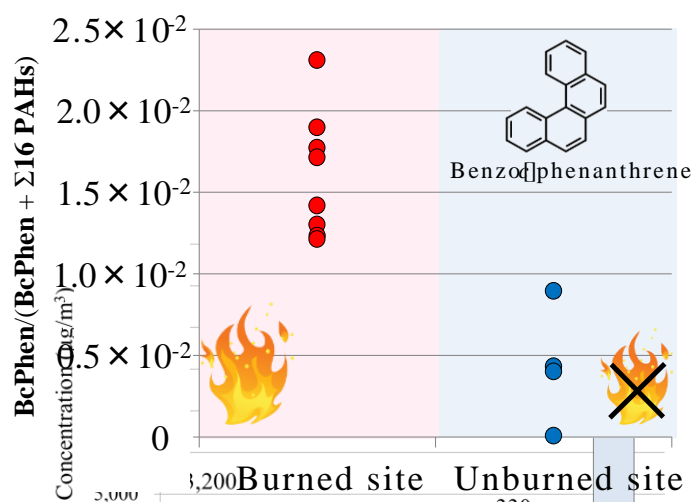


Fig. 2 Concentration ratio between benzo[c]phenanthrene and Σ16PAHs in air samples collected from burned or unburned sites in the environment

Fig. 4 Total PAH concentrations in air samples by burning experiments of various materials

気・水環境の PAHs 汚染を招く可能性が窺えた。また、燃焼によって非常に高濃度の PAHs が発生したポリスチレンは、魚類養殖の浮きなど漁具として港湾周辺で多用されている。ポリスチレン製の漁具は微小プラスチックによる海洋汚染の原因にもなっている。ポリスチレン代替素材の開発を進めることで、津波火災時の環境リスク軽減に資すると考えられる。

【参考文献】

- 1) 廣井ら (2012) 地域安全学会論文集, 18, 1-8.
- 2) 川部ら (2011) 日本動物学会中部支部大会プログラム・講演要旨, 24.
- 3) International Agency for Research on Cancer Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans HP (<http://monographs.iarc.fr/index.php>)

(今後の課題)

近い将来、日本は南海トラフを震源とする大地震と津波により、広域かつ甚大な被害の発生が予想されている。今後は、高濃度の PAHs を含む燃油火災の汚染リスクを詳細に評価し、この種の被害を最小限にするための国・自治体等による減災対策を進めていくべきである。

また、震災研究においては災害前の平時データの存在が、比較解析する上で重要な意味をもつ。昨年 4 月に発生した熊本地震では、下水管の破損と漏水による地下水汚染が懸念され、現在、地震後の地下水に含まれる難分解性化学物質を分析して、地震前の測定値と比較を行っている。地方・地域によって災害時に保全すべき水資源が何であるかを把握し、地下水・河川水・湖沼水など生活重要度の高い環境媒体を対象に、Non-target 分析も含めた化学物質のモニタリング調査を網羅的に行うシステムの構築が今後の課題といえよう。

(成果発表リスト)

学会発表

- 1) 吉田 愛, 中田 晴彦 津波火災で何が生成するか - 重油燃焼実験による新規生成 PAHs の検索と環境試料との比較 - 第 25 回環境化学討論会, 新潟市, 2016 年 6 月 10 日. (優秀学生賞 修士の部 受賞)
- 2) 吉田 愛 重油燃焼実験による多環芳香族炭化水素類の新規生成 - 大規模災害時の重度化学汚染を想定して - 環境毒性化学とメダカに関する研究会 around 九州, 熊本市, 2016 年 9 月 17 日 (参考資料 (PDF) 添付)
- 3) Manami Yoshida, Haruhiko NAKATA. Formation of persistent environmental pollutants (PAHs) by the Tsunami Fire in the Great East Japan Earthquake - Laboratory and field studies - 3rd. Myanmar-Japan International Symposium. Patheingyi, Myanmar, December 3-5, 2016.

- 4) 吉田 愛, 中田 晴彦, 後藤 哲智, 元木 一貴, 国末 達也, 田辺 信介 大規模災害を想定した燃焼実験による PAHs 生成メカニズムの解明 第 51 回水環境学会年会, 熊本市, 2017 年 3 月 15~17 日