

3. 研究内容

研究課題名

海産無脊椎動物に対する有機ハロゲン化合物の蓄積とそのリスク評価

研究背景・目的

ダイオキシン類や PCBs などの有機ハロゲン化合物は、多くが水環境中から検出されており、二枚貝などの海産無脊椎動物を始めとした水生生物への蓄積および毒性影響が懸念されている。さらに近年では、一部の有機ハロゲン化合物が水環境中において生成する可能性が指摘されており、それらの発生源や海産無脊椎動物への曝露実態、環境影響の解明が求められている。研究代表者はこれまで、水環境中における各種有機ハロゲン化合物の蓄積と影響評価の解明を目的とした研究を実施してきた。そこで今回は特に、有機ハロゲン化合物の発生源および生物への曝露経路に関する基礎的知見を得るため、多環芳香族炭化水素 (PAHs) の誘導体であるハロゲン化多環芳香族炭化水素に着目し、海水中の懸濁物質を反応場として光化学的に生成するハロゲン化 PAHs と、その生成プロセスに関する調査を行った。

研究内容

本研究では PAHs に対する光照射実験を実験室内で行い、生成するハロゲン化 PAHs を調査した。PAHs をモデル粒子に担持させるため、アセトンに溶解した PAHs (ピレン) を粒子に添加した後にアセトンを揮発させて除去し、人工海水を添加して 100 W キセノンランプ (LCS-100) を一定時間照射した。モデル粒子には、研究代表者がこれまでに行ってきた実験においてハロゲン化 PAHs の高い生成能をもつことが示唆されている粘土鉱物である、カオリナイトを用いた。カオリナイトは比表面積および粒径を評価するとともに、使用前にはジクロロメタンで洗浄した。人工海水は NaCl (0.5 M) の添加によって調整するとともに、生成プロセスを考察するために KBr および KI を共存させた実験も行った。照射後の試料は抽出後に GC/MS によって分析を行い、保持時間やスペクトルから生成物を解析した。それに加えて、環境中から採取した試料の一部について GC/MS/MS による分析の検討を行った。

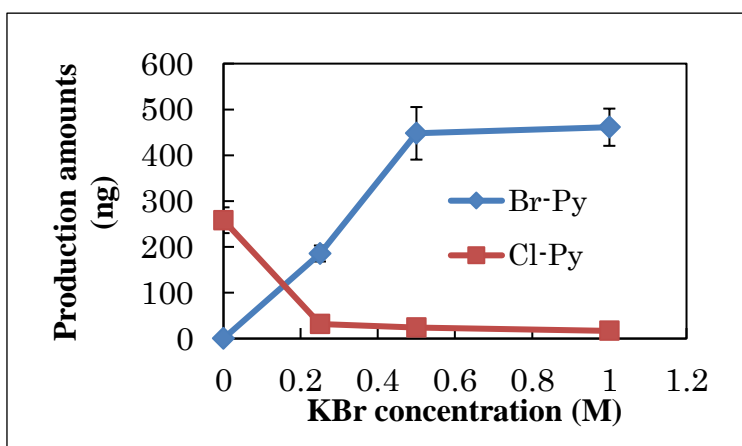
研究成果

カオリナイトに担持させた PAHs に対する光照射実験を行い、抽出液を分析して生成物を解析した結果、これまで行った実験と同様に照射後の試料においてピレンの塩素化誘導

体でピレンよりも強い毒性をもつことが疑われるクロロピレンが検出された。

有機ハロゲン化合物の二次生成プロセスを明らかにすることは、環境リスクの把握やその制御において重要だと考えられる。そこで、光化学反応によるピレンのハロゲン化反応経路を検証し、クロロピレンの生成過程を評価するため、塩素と同じハロゲン族で塩素よりも吸核性の強い臭素およびヨウ素を添加した条件における同様の実験を行った。クロロピレンの生成を調べた結果、臭素およびヨウ素の存在下では塩素化反応が著しく抑制され、特にヨウ素の存在下では塩素化誘導体の生成が認められなかった。その一方で、臭素の添加時にはピレンの臭素化誘導体であるブロモピレンが

試料中から検出され、臭素化反応が進行していることが示された。また、クロロピレンとブロモピレンの生成量を比較するとその比はおよそ 1:10 になり、これは塩素と臭素に求核性の差にほぼ近い値であった。



PAHs の光化学反応についてはその分解過程や誘導体の二次生成経路に関する研究例はこれまでも多く報告されている。その中で、光照射に伴う励起を経て生成する中間物質であるカチオンラジカルが PAHs の光分解に重要な役割を果たすことが示唆されてきた。本研究ではピレンの塩素化反応が共存する求核剤との競合反応によって低下するという傾向が示されたことから、ハロゲン化誘導体の生成においてもカチオンラジカルによる光化学反応が起きていると予想される。

今回の結果から実際の沿岸域においても懸濁物質に吸着した PAHs が表層で光反応を受けることによってハロゲン化誘導体が生成しうる可能性が示唆された。本実験結果は環境中において生成するハロゲン化誘導体の更なる予測にもつながると予想される。今後は得られた知見を基にしながら海水や生物試料などの環境試料の分析や解析を行い、有機ハロゲン化合物による環境汚染実態の解明とその影響評価をさらに進める必要がある。