

学位論文概要

ダイオキシン類を中心とする残留性有機汚染物質 (POPs) の
環境動態と発生源の解析に関する環境化学的研究

先山孝則

Environmental chemistry study on environmental dynamics and source analysis
of persistent organic pollutants (POPs) including dioxins

Takanori SAKIYAMA

I 緒言

今日の我々の便利な生活は、高度に発達した科学技術や産業体系により生産される数多くの化学物質に支えられている。しかし、このような近代以降の急激な工業化は、大量消費・大量廃棄の社会システムを生み出し、自然環境の破壊や化学物質によるヒトの健康や生態系に対する悪影響といった深刻な環境問題を引き起こしてきた。

このような背景の中、筆者は、産業活動が活発で人口密度が極めて高い大阪市などの都市域を中心に、ダイオキシン類をはじめとする POPs に関する様々な環境調査を行政施策の一環として行ってきた。そこで本論文では、これまでの都市域でのダイオキシン類調査で得られた結果から汚染実態や環境動態を解析するとともに、発生源解析による汚染要因の推定など、これまでの行政施策に活用されてきた知見や手法を整理し、新たな問題が発生した場合に迅速な対策に活用できるよう環境化学的な観点から研究成果をまとめた。また、POPs の環境中での変成やダイオキシン類の新たな発生源の可能性、新規 POPs 候補物質の汚染実態など、潜在的な化学物質問題に備えた研究成果についてもまとめた。

II 大阪市におけるダイオキシン類の
汚染実態把握に関する研究

筆者らが実施した大阪市の行政調査の結果を活用し、不明点が多かった都市域におけるダイオキシン類汚染の実態とその特徴について解析した。

大阪市では、ダイオキシン類汚染が大きな社会問題として注目され始めた 1990 年代後半から、市内の汚染実態把握のための調査を開始した。またその後、ダイオキシン類対策特別措置法による常時監視調査を実施し、詳細な汚染の実態や経時変化を明らかにしてきた。

まず、土壌環境調査により、土壌中のダイオキシン類の地理的濃度分布は、発生源の位置や土地利用状況とは関係なく、その成分組成から燃烧系発生源と PCB 製

剤からの影響を広く受けていることなどが明らかとなった。そして、水環境調査により、水質中のダイオキシン類濃度が河川上流部で高く、下流ほど濃度が低くなる分布傾向を示すことが分かった。一方、底質濃度は、汽水域で高く、河川上流部や河川河口・港湾域では低い傾向があった(図 1)。このことから、大阪市域の水環境中のダイオキシン類は河川水を介して流下し、汽水域で塩素イ

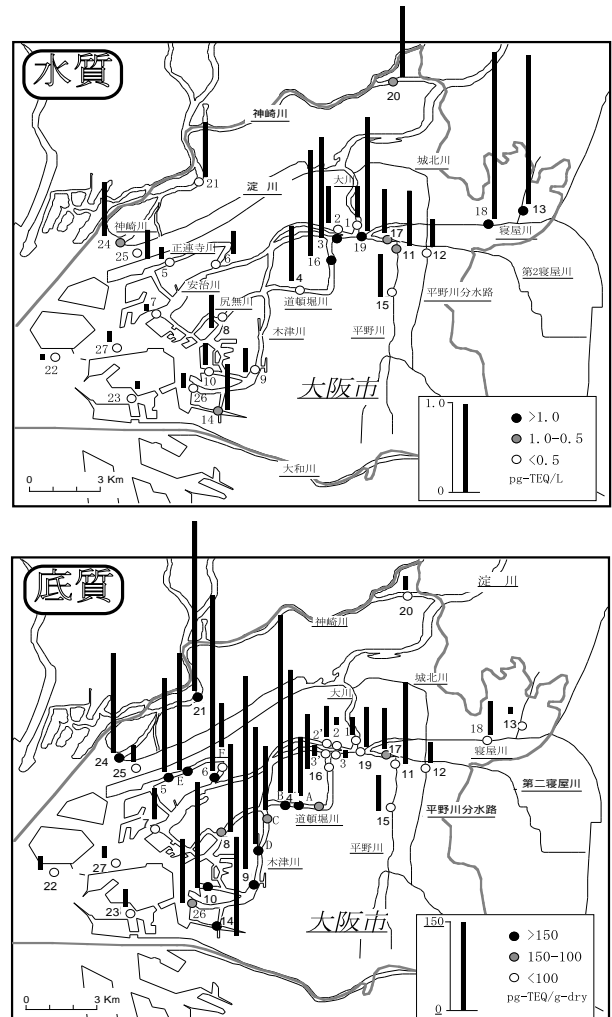


図 1. 大阪市内の水質および底質中ダイオキシン類の濃度分布 (2000-2002 年度調査の平均濃度)

オン濃度上昇により懸濁物に吸着する割合が増加するとともに、流速低下により底質に沈降することで水質濃度が低下すると考えられた。一方底質では、ダイオキシン類が吸着した懸濁物が堆積するため、汽水域において濃度が上昇すると推察された。

さらに、これまでの常時監視調査地点における水環境モニタリング調査の結果から、大阪市域のダイオキシン類濃度は2000年から2011年にかけて概ね減少傾向にあり、発生源対策の効果が現れつつあることが確認された。

III ダイオキシン類の環境動態に関する研究

大阪市やその周辺で実施した広域的な大気および水域のモニタリング調査の結果に基づき、ダイオキシン類の環境動態について詳細に解析・考察した。

大阪市内で実施した植物を指標とした大気モニタリング調査では、植物が長期的な大気汚染レベルの変化を把握するのに有効な媒体であるとともに、大気中のガス態のダイオキシン類を蓄積していることが明らかとなった。

そして、大阪湾から太平洋に至る海域の調査から、水質と底質のダイオキシン類濃度は、外洋に至る過程とともに減少する傾向があり、特に底質は大阪湾の湾奥から東部で濃度が高くなる分布を示すことが分かった。また、大阪湾中央部で大量の水質試料を採取し、溶存態と懸

濁態のダイオキシン類に分けて分析した結果、毒性当量(TEQ)ベースで80%が懸濁態に存在していることが明らかとなった。したがって、陸域からの流入したダイオキシン類は、粒子とともに沿岸部近くで沈降する傾向が強く、湾外へは拡散しにくいことが推察された。

さらに底質に移行・残留したダイオキシン類が、底層食物連鎖を通して生物に蓄積される過程について、石川県七尾湾をモデル水域として調査し、その生物濃縮性を評価した。この調査では、水生生物の胃内容物や体内の窒素同位体比(^{15}N)を用いて各生物の栄養段階を推定するとともに、それら生物種に蓄積しているダイオキシン類の濃度との相関を解析した。その結果、底層食物連鎖においては、ほとんどのダイオキシン類異性体が濃縮されず、コプラナーPCBs(Co-PCBs)のみが濃縮されることが判明した(図2)。したがって、底質から水生生物へのダイオキシン類の移行は限定的であり、水域へのダイオキシン類負荷の低減が魚介類汚染の防止と改善につながることを示唆された。

IV ダイオキシン類の発生源解析手法の確立と測定データの精度管理に関する研究

ダイオキシン類の異性体組成情報を活用した発生源解析や測定データの精度管理に関する応用研究にも取り組んだ。

まず、主なダイオキシン類発生源の一つとして知られる水田除草剤クロルニトロフェン(CNP)中の詳細なダイオキシン類異性体組成を調査した。未開封製品を分析した結果、原料に由来する83種のダイオキシン類異性体が確認されたが、最も毒性の強い2,3,7,8-TeCDDは検出されなかった。また、濃度や成分組成は製品製造年代で変化し、原料純度向上と製造工程改良など努力が窺えた。

次に、大阪市内の常時監視調査において、水質でダイオキシン類濃度が高い傾向にあった市内河川上流域で詳細調査を行い、濃度分布や成分組成から汚染要因の推定を行った。その結果、成分組成を用いたクラスター分析により、高い水質濃度と周辺底質の関連性が明らかとなり、汚染箇所の絞り込みのための情報を得ることができた。さらに発生源の異性体組成情報に基づき、ケミカルマスバランス法を用いて各地点の水質・底質に対する汚染要因(廃棄物焼却炉、製造炉、農薬、PCB製剤)の寄与率を解析した結果、高濃度水域では廃棄物焼却炉の寄与率が大きく、低濃度水域では農薬の寄与率が大きいことが明らかとなった(図3)。

そして、これらの発生源解析や環境調査で集積したダイオキシン類の成分組成情報に関する知見を活用し、新たな環境測定データの精度管理手法を考案した。本手法は国土交通省の精度管理マニュアルに採用された。

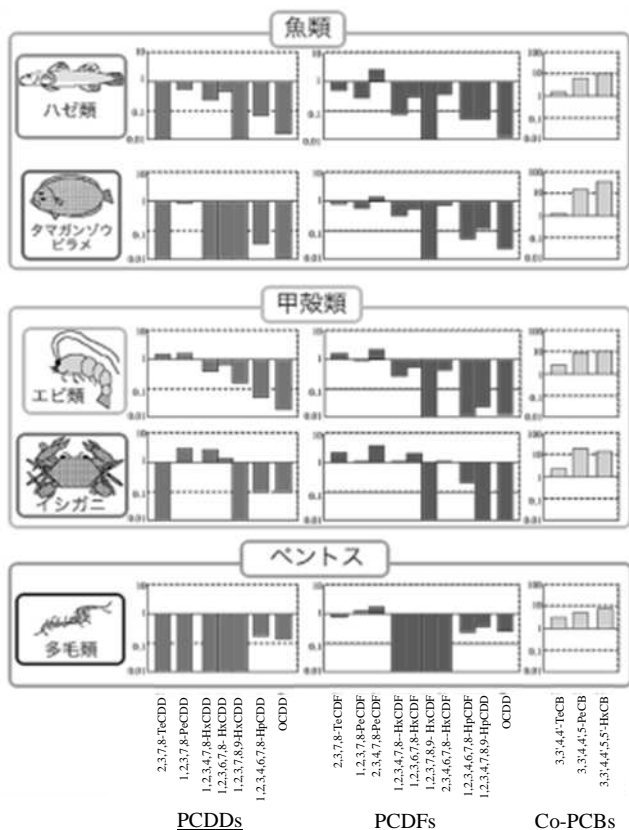


図2. 主な生物種におけるダイオキシン類異性体別の底質に対する濃縮率(倍)

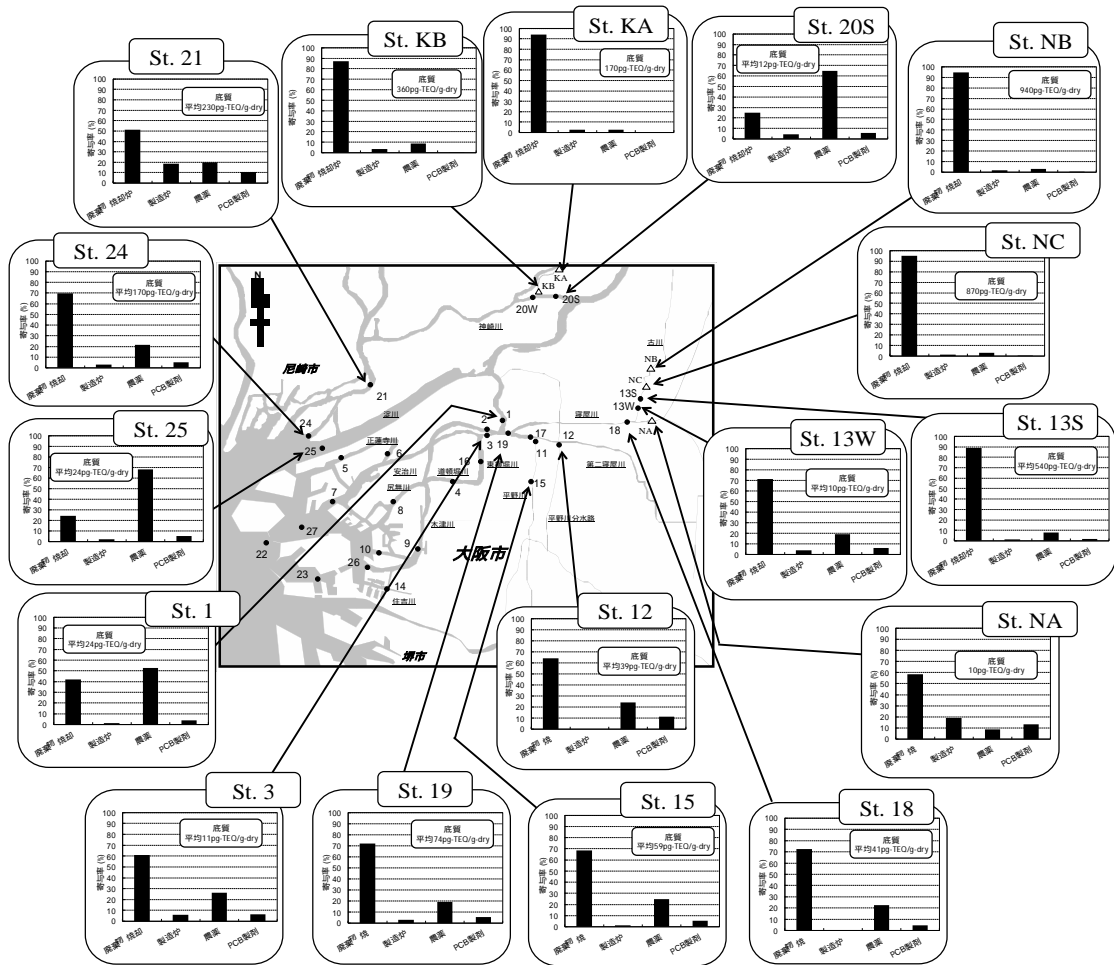


図 3. 大阪市内河川流域のダイオキシン類(TEQ)への発生源寄与率(底質)

V 環境中での POPs の変成と新規 POPs 候補物質の環境動態に関する研究

将来問題となり得る潜在的な化学物質汚染を明らかにするための調査研究を実施した。

まず、環境中での PCB の変成について着目し、甲状腺ホルモンかく乱性が指摘される水酸化 PCB(OH-PCB) について、大阪市域の底質と水生生物で調査した。その結果、試料から OH-PCB と考えられる多くのピークが検出された。全てのピークを同定することはできなかったが、フラグメントイオンから環境中の OH-PCB の多くは 3 位または 4 位に OH 基を持つ成分であると推定された。また、底質から検出された OH-PCB 濃度は、平均 24ng/g-dry で、PCB 濃度の平均 5.2% に相当した。また、OH-PCB の同族体は、低塩化物の比率がやや高いものの、PCB とよく似た組成を示し、環境中での PCB の変成には微生物の関与が推察された。

次に、ダイオキシン類の前駆物質と類似した化学構造を持つ有機リン系殺虫剤クロルピリホスの熱分解生成を GC/MS を用いて調査した。その結果、2,3,7,8-TeCDD 類似物質の生成が示唆され、DR-CALUX 法による毒性評価でその生成物がダイオキシン様の毒性を有すること

が示された。よって、クロルピリホス含有廃棄物の処理時にリスクが増加する可能性が危惧された。

さらに、新規 POPs 候補とみられる塩素系難燃剤 Dechlorane Plus(DP)について、高分解能 GC/MS を用いて DP を他の有機塩素系 POPs と同時に測定する方法を確立し、関西地域の環境調査を実施した。その結果、底質・土壌・ダスト・植物などの環境媒体から広く DP が検出され、その汚染実態が日本で初めて確認された。

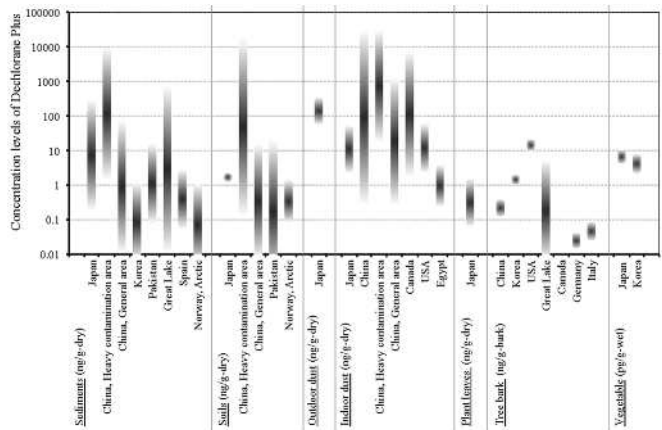


図 4. 様々な環境媒体中の DP 濃度の比較

本調査で検出された底質中の DP 濃度は、世界中の他地域と比べて高く、その他の媒体では同程度であった(図 4)。また、屋内ダストに比べて屋外試料で DP 濃度が高いことから、国内の DP 汚染源は屋外に存在すると予想された。

VI 総括

本論文でまとめたダイオキシン類に関する研究成果は、行政による環境対策に活用され、住民の健康リスク低減に貢献してきた。また、学術的にもこれまで情報が欠落していたダイオキシン類の環境動態や汚染要因の詳細を明らかにするなど新規性の高い成果をあげることができた。そして、筆者らが確立したデータ精度管理や発生源解析に関する手法は、ダイオキシン類の測定や起源推定に関する有用なツールとして実際の行政・研究機関において活用されており、関連業界においてもその成果は高く評価されている。さらに、環境中での変成による POPs のリスク増加や新たな POPs による汚染拡大など、潜在的な化学物質による環境汚染の進行を指摘した点も、今後の環境化学の発展に寄与する先駆的な成果といえる。

謝辞 本論文を作成するにあたり、終始ご丁寧なご指導とご助言を賜りました愛媛大学大学院 連合農学研究科 環境計測学研究室の高橋 真 准教授に厚く御礼申し上げます。

さらに、愛媛大学農学部在籍中から今日まで、きめ細かな研究指導を施して頂きつつ、この分野の研究の魅力と必要性を説いて導いて頂いた元愛媛大学農学部の立川 涼 教授、脇本忠明 教授、松田宗明 助手に心より感謝いたします。

そして、大阪市に奉職後、様々な研究の機会を与えて頂いた元大阪市立環境科学研究所の福嶋 実 博士(現 相愛大学非常勤講師)をはじめとする職員の皆さま、ならびに関西を中心に地域に密着した環境化学研究の道を切り開かれてきた経験に基づき、適確なアドバイスや協力を惜しみなく頂いた元兵庫県環境研究センターの中野 武 博士(現 大阪大学招聘教授)と元大阪府環境情報センターの奥村為男 博士には、改めて深く感謝いたします。さらに様々な形でご支援とご協力を頂いた大阪市をはじめとする国や地方の行政機関の方々、またこれまでの共同研究を通じてたいへん有意義な経験をさせていただいた各研究機関の関係者の皆さまに対しましては、ここで改めて厚く御礼申し上げます。

付記 本稿は、著者が愛媛大学において平成 29 年 2 月 21 日に博士(農学)の学位を授与された際の論文の概要であり、その詳細は以下に掲載されている。

参考文献

- 1) 先山孝則, 福嶋 実. 水圏環境におけるダイオキシン類の汚染実態と挙動解明に関する研究. 大阪市立環科研報告 1998; **60**: 83-88.
- 2) Takanori Sakiyama, Minoru Fukushima, Takeshi Nakano. Isomerspecific Analysis of Diphenyl Ether Herbicide (CNP) for Mono- to Octa-CDD/F at Subppb Levels. *Organohalogen Compounds* 2001; **50**: 103-107.
- 3) 先山孝則, 角谷直哉, 山本敦史, 山本耕司, 森 義明, 福山丈二. 大阪市域の水環境中ダイオキシン類の特徴について. 大阪市立環科研報告 2005; **67**: 37-46.
- 4) 先山孝則. 水環境調査におけるダイオキシン類分析上の留意点. 水環境学会誌 2006; **29**(5): 243-248.
- 5) Sakiyama T, Yamamoto A, Kakutani N, Fukuyama J, Okumura T. Hydroxylated Polychlorinated Biphenyls (OH-PCBs) in the Aquatic Environment: Levels and Congener Profiles in Sediments from Osaka, Japan. *Organohalogen Compounds* 2007; **69**: 1380-1383.
- 6) 先山孝則, 中野 武. 高分解能 GC/MS 法を用いる環境中の塩素系難燃剤 Dechlorane Plus の分析. 分析化学. 2012; **61** (9): 745-754.
- 7) Sakiyama T, Weber R, Behnisch P, Nakano T. FORMATION OF THE PYRIDINE ANALOGUE OF 2,3,7,8-TCDD BY THERMAL TREATMENT OF CHLORPYRIFOS, CHLORPYRIFOS-METHYL AND THEIR MAJOR DEGRADATION PRODUCT 3,5,6-TRICHLORO-2-PYRIDINOL. *Organohalogen Compounds* 2012; **74**: 1441-1444.
- 8) Takanori Sakiyama, Yoshinori Fujimine, Takeshi Nakano. ENVIRONMENTAL LEVELS OF DECHLORANE PLUS IN JAPAN :HOW TO CONTROL THE ACCURACY OF ANALYSIS. *Organohalogen Compounds* 2012; **74**: 146-149.
- 9) 森脇 洋, 先山孝則, 矢本善也, Roland WEBER, Peter BEHNISCH, 荒川隆一, 中野 武. クロルピリホス熱反応生成物の LC/MS 及び GC/MS による分析. 分析化学 2013; **62**(10): 855-863.
- 10) 先山孝則, 中野 武. 我が国の塩素系難燃剤 Dechlorane Plus による汚染レベルについて. 環境化学 2016; **26**(2): 77-88.
- 11) 愛媛大学アーカイブ博士学位論文, https://www.ehime-u.ac.jp/data_paper/data_paper-53083/ (2017 年 6 月 1 日確認)