

# 学位論文全文に代わる要約 Extended Summary in Lieu of Dissertation

氏名： 先山孝則  
Name

学位論文題目： 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  
Title of Dissertation 発生源の解析に関する環境化学的研究

学位論文要約：  
Dissertation Summary

## 1. 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す結果となった。特にレイチェル・カーソンの著書「Silent Spring (沈黙の春)」が1960年代に出版され、環境中に残留したDDT(Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane)などの有機塩素系農薬が、食物連鎖を通して野生生物に高濃度で蓄積し、悪影響を与えていることが明らかになると、化学物質の乱用によって引き起こされる環境問題が社会的に大きく注目されるようになった。我が国は、これまで公害の時代とも言われる戦後の高度経済成長期に化学物質による痛ましい健康被害が発生し、多くの人々に甚大な被害を及ぼして苦しめてきた経験を持つ。そして、この教訓から化学物質管理のために様々な法整備が進められ、近年では明らかな健康被害が生じるケースはほとんど見られなくなってきた。しかし、我々の身のまわりから危険な化学物質の脅威がなくなったわけではなく、たびたび食品や環境中から様々な有害化学物質が見つけれられては話題となっている。記憶に新しいところでは、1990年代後半に巻き起こったダイオキシン類による環境汚染問題があるだろう。

ダイオキシン類は、農薬やPCBのように工業製品として生産された化学物質ではなく、様々な産業活動によって非意図的に生成される物質である。この物質は、古くから動物に対して強い毒性を示すことが知られていた。そして、1970年代後半に廃棄物の焼却に伴って非意図的に発生することが報告されたことをきっかけに、国際的に最も注目される環境汚染物質の一つとされてきた。我が国でも、少数の研究者により早くから国内のダイオキシン類汚染が指摘されていたものの、国や自治体による大規模な実態調査は行われず、汚染実態に関する情報が不足する状況にあった。その様な中、一部の報道でダイオキシン汚染が取り上げられたことがきっかけとなり国民の不安が募った結果、人々の日常生活では特に目立った影響が出ていなかったにも関わらず、1990年代後半には大きな社会問題へと発展していった。そして、国や研究機関による本格的な調査が進められ、ついに2000年にダイオキシン類対策の一層の推進を図るために「ダイオキシン類対策特別措置法」が施行されるに至った。

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。

## 2. 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

### 2-1. ダイオキシン類対策特別措置法施行前の汚染概要

我が国では、1990年頃から様々な環境問題の報道が増えるに連れ、ダイオキシン類による環境汚染に対しての社会的関心が高まってきていた。こうした社会情勢を背景に、大阪市においてもダイオキシン類による環境汚染の実態把握と発生源対策が急務であると考えられ、その対応が強く求め

られている状況にあった。そこで筆者らは、大阪市の委託調査研究事業を通じて、1997年に大阪市内の大気、土壌、水質環境の調査を実施し、ダイオキシン類汚染対策のための基礎情報収集を開始し、ダイオキシン類対策特別措置法施行前の都市域における汚染状況を明らかにした。

試料は、大阪市内の図1-1に示す地点で採取し、高分解能GC-MS(HRGC-HRMS、Micromass社製 Autospec)を用いて、分解能10000以上でポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン(PCDDs)とポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)の濃度を測定した。なお、ダイオキシン類の毒性当量(TEQ)はI-TEFを用いて算出した。

調査の結果、大気では、ダイオキシン類濃度が夏期(8月)で平均 $0.82\text{pg-TEQ/m}^3$  ( $0.37\sim 1.7\text{pg-TEQ/m}^3$ )、冬期で平均 $0.72\text{pg-TEQ/m}^3$  ( $0.16\sim 2.4\text{pg-TEQ/m}^3$ )であり、年平均 $0.77\text{pg-TEQ/m}^3$ であることが分かった。そして、夏期調査で4地点、冬期調査で2地点、年平均値で2地点が、当時の「大気環境指針値( $0.8\text{pg-TEQ/m}^3$ )」を超過していた。また、各地点の季節間でのダイオキシン類濃度の差は、 $1.0\sim 2.3$ 倍あったが、環境庁の調査で示された「夏期に比べて冬期でダイオキシン類濃度が高い」といった一定の傾向は見られなかった。さらに、市内北東部でダイオキシン類が最高濃度を示したが、日間変動が大きく、試料採取日より3~4倍の濃度差が見られた。検出されたダイオキシン類の異性体組成から、いずれの地点においても大気中のダイオキシン類は燃焼系発生源からの影響が大きいと推定された。

土壌では、ダイオキシン類濃度が平均 $4.6\text{pg-TEQ/g-dry}$  ( $2.6\sim 7.2\text{pg-TEQ/g-dry}$ )であり、環境庁が「ダイオキシンリスク評価検討会報告書(1997)」の中で暴露量評価に用いた都市域の土壌濃度( $20\text{pg-TEQ/g-dry}$ )の約 $1/3\sim 1/8$ 程度であった。また、土壌中のダイオキシン類は、隣接した地点の大気と濃度には相関が見られなかったものの、異性体組成が同様に燃焼系発生源と類似しており、これらの発生源から大気を経由して蓄積されたものであることが示唆された。

表層水中では、ダイオキシン類濃度が平均 $0.21\text{pg-TEQ/L}$  ( $0.0027\sim 0.57\text{pg-TEQ/L}$ )であり、海域に比べて市内河川域で濃度が高い傾向があった。これは、河川域での底質粒子の巻き上げと海域での粒子の沈降に起因すると予想された。また、ダイオキシン類の異性体組成は、概ね燃焼系由来の組成を示していたが、PCDDsで上流からの影響と見られる農薬由来の成分が確認された。

ムラサキガイからは、表層水と類似したダイオキシン類異性体が検出された。その濃度はM-1、M-2でそれぞれ $0.39$ 、 $1.1\text{pg-TEQ/g-wet}$ であり、大阪港関門付近のM-1に比べて市内河川の影響が大きい河口域のM-2で2.8倍高い濃度が検出された。

以上の結果から、大阪市内の水圏環境中のダイオキシン類の汚染実態と、これらのダイオキシン類への陸上からの主な流入減と考えられる土壌環境中のダイオキシン類汚染の実態の概要が把握できた。そして、大気や土壌など陸上の環境媒体中のダイオキシン類は、いずれも燃焼系発生源に由来するものであり、市内全域に分布していることが明らかになった。水系のダイオキシン類は陸上の燃焼系発生源に由来するものに加え、上流域から流入する農薬不純物の存在が示唆された。

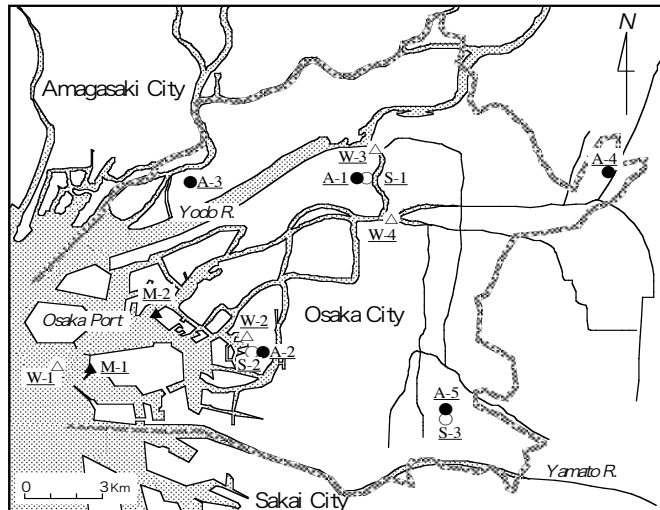


図 1-1. 試料採取地点

● : 大気 ○ : 土壌 △ : 水質 ▲ : ムラサキガイ

## 2-2. ダイオキシン類対策特別措置法施行時の土壌汚染の実態

我が国では、ダイオキシン類対策特別措置法の施行にともない、全国でダイオキシン類の汚染状況の常時監視が本格的に開始された。大阪市内においては、1997年度から大気、水質、土壌、ムラサキガイの調査を開始し、1999年度からは底質を加えた環境モニタリングを行ってきた。そして、ダイオキシン類対策特別措置法施行後の2000年度からは、その規模を拡大して調査を行っている。筆者らの大阪市立環境科学研究所のグループでは、大阪市の行政調査として、これらの調査を実施してきた。そこで本研究では、1998~2000年度に大阪市内で実施した調査の結果を用いて、ダイオキシン類による都市域の土壌汚染の実態とその特徴について考察を行った。

調査は、大阪市域を2kmメッシュに分け、メッシュ毎に1~2カ所、計63カ所の公園または小中学校から表層5cmまでの土壌を採取した。試料は、「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル(環境庁, 2000)」に準拠して分析し、PCDDsとPCDFsに加えて、コプラナーPCBs(Co-PCBs)を測定した。また、TEQは1998年にWHOから提案され、施行時のダイオキシン類対策特別措置法で定められた毒性等価係数(TEF)を用いて算出した。

調査の結果、大阪市域の土壤中ダイオキシン類濃度は、平均4.1pg-TEQ/g-dry(中央値1.5pg-TEQ/g-dry、範囲0.092~39pg-TEQ/g-dry)であり、いずれの地点においても平成11年環境庁告示第68号による土壤環境基準(1000pg-TEQ/g-dry)および調査指標(250pg-TEQ/g-dry)の値を大きく下回っていた。また、旧環境庁の調査や全国の自治体の常時監視調査の結果と比較すると、大阪市域の土壤中ダイオキシン類濃度レベルは国内の平均的な濃度範囲にあることが分かった。さらに、大阪市域における土壤中のダイオキシン類濃度分布を地図状にプロットすると、濃度が高い地点と都市ゴミ焼却工場との位置的な関係は見られなかった(図2-1)。そして、ダイオキシン類濃度が10pg-TEQ/g-dry以上であった7地点の内、5地点が市境界付近の地点(メッシュ番号:C-2、C-3、G-2、J-4、H-10)であったが、土地利用状況との関係も見られなかった。

ダイオキシン類の成分組成(図2-2)を見ると、実測濃度では全ての地点でPCDDsに比べてPCDFsの占める割合が小さくなる傾向があった。一方TEQsでは、概ねPCDDs=PCDFs>Co-PCBsの関係があった。また、TEQsに占めるCo-PCBsの割合は、半数以上の地点(63%)で10%以下であり、その割合が50%を超える地点が3地点あった。これらの地点では、土壤中ダイオキシン類濃度が10pg-TEQ/g-dryを越えており、PCB製剤由来の汚染が疑われた。さらに土壤中のPCDDsとPCDFsは、いずれの地点においても八塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン(OctaCDD)が最も優先的な同族体であったが、異性体組成の特徴は燃焼系発生源由来のダイオキシン類の組成と酷似しており、市内の大気中ダイオキシン類の組成とも一致することから、燃焼系発生源から大気へと排出されたダイオキシン類が土壌へと降下、堆積したと考えられる。しかし、大阪市内には都市ゴミ焼却場だけでなく大小の燃焼系発

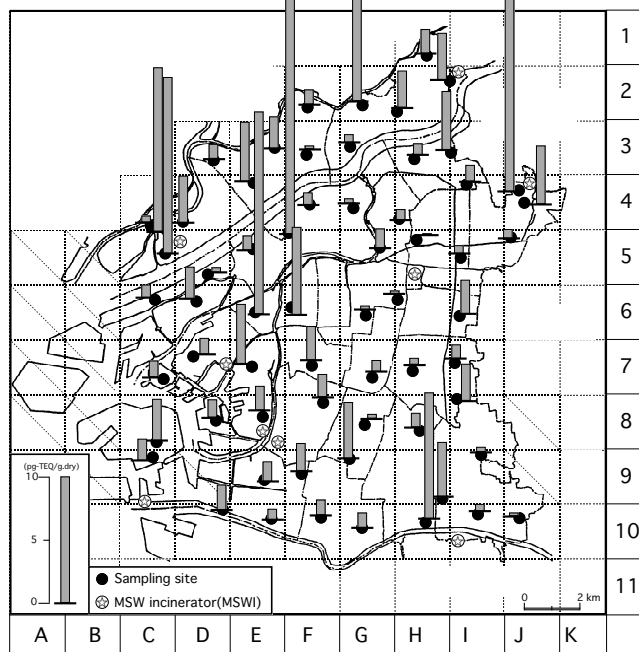


図2-1. 大阪市域の土壤中ダイオキシン類の濃度分布

源が近接して多数存在すると予想されることから、特定の施設と関連づけるのは難しいと考えられる。一方Co-PCBsでは、いずれの地点においても#118がもっとも優先的で、ついで#105が#118の約1/2を占める組成をしていた。また、Non-Ortho PCBsでは#77>#126>#169の関係が見られ、カネクロール等のPCB製剤でのCo-PCBs成分の存在比率と類似していた。以上のことから大阪市内の土壌は、いずれの地点においても燃焼系発生源からのダイオキシン類とPCB製剤による汚染の影響を受けていることが示唆された。

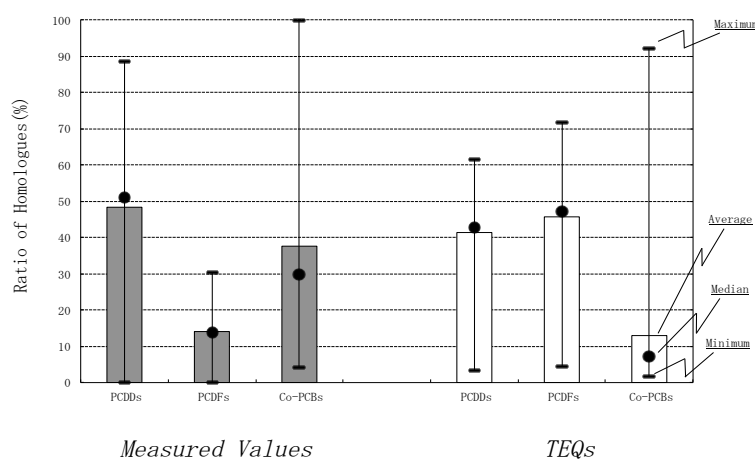


図2-2. 土壤中ダイオキシン類に占める各化合物の割合

### 2-3. ダイオキシン類対策特別措置法施行後の水環境汚染の実態

大阪市では、ダイオキシン類対策特別措置法の施行に伴い、2000年度から市域における大気、水質、底質、土壌及び地下水の常時監視調査を行っており、筆者らが中心となって測定と解析を行ってきた。環境省は、これらの常時監視調査を毎年「ダイオキシン類に係る環境調査結果」としてとりまとめ公表する中で、2010年度には全国で大気、土壌、地下水の環境基準が達成できたが、水質と底質では未だ環境基準を超過する地点がみられている。このように急速にダイオキシン類の発生源対策が進む中においても水環境中のダイオキシン類濃度は十分に減少しているとはいえない。

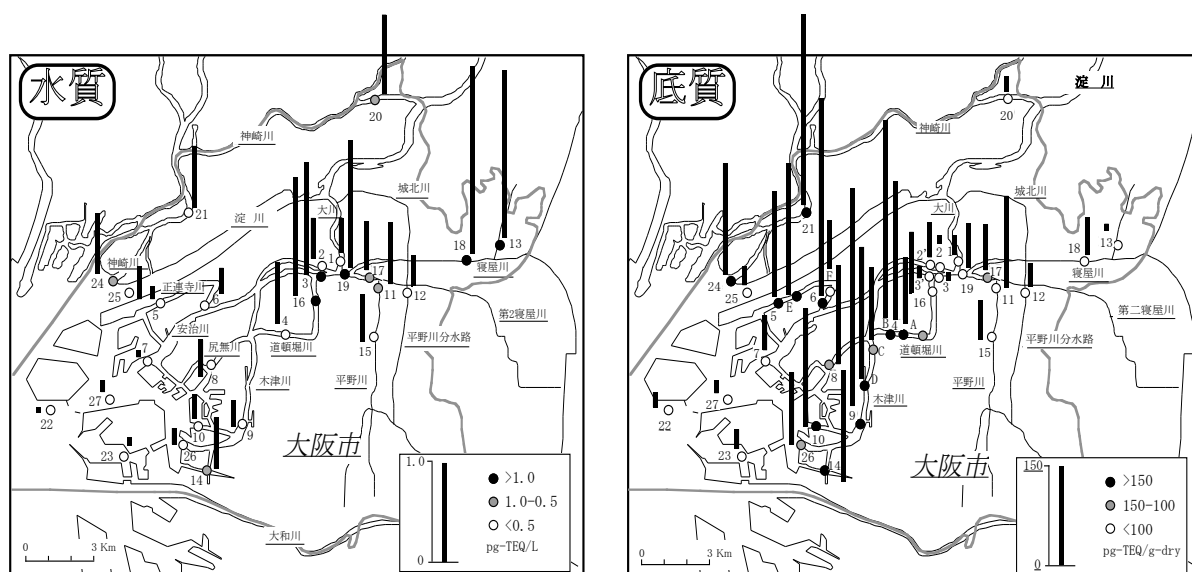


図 3-1. 大阪市内の水質および底質中のダイオキシン類分布 (2000-2002 年度調査の平均濃度)

状況であった。また、大阪市域の河川は、勾配が小さく、周辺の都市域を流れる河川の最下流に位置する上に、大阪湾の潮位の影響を受ける感潮河川でもある、そのため、上流からの影響を長く受ける状況にあることから、大阪市の水環境においては効率的な対策を進めるためにもできるだけ詳細な汚染実態を把握する必要があると考えられた。そこで筆者らは、このような地理的な要因をふまえて、2000～2011年度に行った水質および底質の調査結果を基に大阪市域における水環境中のダイオキシン類の汚染実態と法規制後の変化について解析した。

大阪市では、2000年度より河川域21地点と海域6地点の計27地点の水質および底質の調査を行ってきた。水質調査は、年1～6回の頻度で各地点100L以上の試料を採取した。また、底質は、原則として、水質試料と同じ地点または近傍の採泥が可能な地点で年1回試料を採取した。採取した試料は、「工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法 (JIS K 0312)」(日本工業規格, 1999)、「水道原水及び浄水中のダイオキシン類調査マニュアル」(厚生労働省, 1999)、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(環境庁, 2000)などに準拠して分析し、ダイオキシン類濃度を算出した。なお、ダイオキシン類の毒性等量(TEQ)は、2007年度までは1998年にWHOから提案された毒性等価係数(TEF)、2008年以降は2006年にWHO/IPCSから提案されたTEFを用いてそれぞれ算出した。

調査を開始してまもなく、大阪市内の水環境中ダイオキシン類の濃度分布の傾向が明らかとなった(図3-1)。水質では、河川上流部でダイオキシン類濃度が高く、下流に行くにしたがって低下する傾向があった。特に神崎川上流(St.20)や寝屋川上流(St.13, St.18)で水質濃度が高く、その影響が下流にまで及んでいることが窺えた。一方、底質中のダイオキシン類濃度は、汽水域に位置する神崎川下流(St.21, 24)や正連寺川(St.5, E)、尻無川(St.6)、木津川(St.9, D)、木津川運河(St.10)、住吉川(St.14)、道頓堀川(St.4, B)などで高く、水質でダイオキシン類濃度が高い傾向にあった河川上流部(St.13, 18, 20)での濃度は低い傾向があった。また、河川河口(St.7, 25)から港湾域(St.22, 23, 27)にかけての地点では、水質・底質ともに、ダイオキシン類濃度が低くなる傾向があった。大阪市内河川は、感潮河川であるため、大阪湾の満潮時には汽水域を含む大阪市域の広い範囲で逆流が発生して河川水が滞留し、特に汽水域では海水が流入して塩素イオン濃度の著しい上昇が発生する。このことから、本調査で明らかとなったように河川の流下にもなって水質中のダイオキシン類濃度が低下するのは、河川水で運ばれてきたダイオキシン類が汽水域での塩素イオン濃度の上昇に伴う塩析効果の増加により、水中有機物とともに懸濁物質に吸着する割合が上昇し、さらに河川水の滞留や流速の低下により懸濁物質とともに底質へと沈降したため

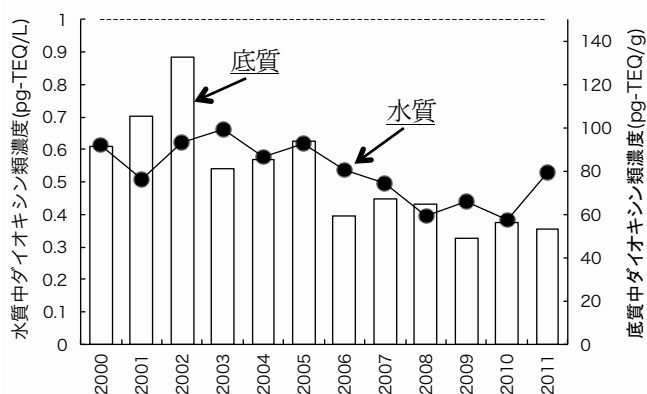


図 3-2. 大阪市内の水質および底質中の平均ダイオキシン類濃度の経年変化



であると予想された。そして、流れの速い上流域では懸濁物質の沈降が少ないため底質中のダイオキシン類濃度が低くなる一方、懸濁物質の沈降する割合が増加する汽水域の広い範囲で底質濃度が上昇していると考えられた。また、ダイオキシン類が吸着している懸濁物質の多くが汽水域で沈降するため、河口域から港湾域に掛けての水域では、水質、底質ともにダイオキシン類濃度が低下したものと考えられる。

そして、大阪市内域の水質及び底質では、ダイオキシン類を構成する3種の化合物の存在割合が、実測濃度でおおむねCo-PCBs>>PCDDs>PCDFsの関係がみられ、TEQへの寄与率では一貫した傾向はみられなかった。さらに、PCDDsとPCDFsでは、いずれの媒体においてもOCDDがPCDDsで最も優先的な同族体であり、ほとんどの地点で異性体組成が燃焼系発生源と類似していた。しかし、一部の地点の底質において、他とは異なった特徴的なダイオキシン類の成分組成がみられた。

2000～2011年度に継続して調査してきた地点における水質および底質中のダイオキシン類濃度は、経年的に概ね減少傾向を示しており、それぞれの環境基準を超過する地点数も減少しつつあった(図3-2)。これは、大阪市および周辺地域におけるダイオキシン類の発生源対策の効果が顕れてきていることを示していると考えられた。

### 3. ダイオキシン類の環境動態に関する研究

#### 3-1. 植物をモニタリング指標とした汚染調査と環境解析研究

植物は、葉の表面にワックス層を有し、大気中に存在するダイオキシン類などの脂溶性の汚染物質を蓄積することが知られている。多くの研究者が、このような機能を利用して様々な大気中の有機塩素化合物のモニタリングに植物を利用している。国内では、摂南大学の宮田らのグループが、大阪府下を中心とした調査により、クロマツに蓄積されているダイオキシン類濃度は地理的な大気の滞留や拡散を反映していると結論づけている。愛媛大学の東條らは、大気中のダイオキシン類が植物葉中に濃縮され、蓄積したダイオキシン類が落葉に伴って土壤中へと移行する可能性も指摘している。このように、植物は陸上環境において大気中のダイオキシン類が土壤へと移行する上で重要な経路であるとも考えられる。

そこで筆者らは、植物が大気や土壤と同様に陸上環境でのダイオキシン類の挙動を考える上で重要な環境媒体であると考えて、大阪市内で植物のモニタリング調査を行ってきた。ここでは、これらの調査結果を元に各媒体に蓄積されているダイオキシン類を比較し、陸上環境でのダイオキシン類挙動について解析した。

試料は、1997～2000年に大阪市内の5地点から植物、大気、土壤を採取した。植物試料としては、常緑広葉樹で市内全域の公共施設周辺に広く植樹されているクスノキ葉を採取した。

調査した地点の植物と近傍の大気中のダイオキシン類濃度を比較すると、地点-3で植物濃度の変化がやや遅れるものの、いずれの地点においても経時的に概ね減少傾向を示していた(図4-1)。大気濃度は、濃度が比較的低かった地点-1を除く地点において、ダイオキシン類による環境汚染が大きな社会的問題として取り上げられた1997年度から急激な低下を示し、概ね $0.1\sim 0.2\text{pg-TEQ/m}^3$ に落ち着く傾向が見られた。また、植物中のダイオキシン類濃度も若干の遅れがあるものの大気濃度の低下傾向に連動して、 $20\sim 40\text{pg-TEQ/g-dry}$ に落ち着く傾向が見られる。これら植物と大気の間には一定の分配平衡を成立していることを示していると考えられる。また、植物中の濃度が平衡に達するまでに一定の時間が必要であり、発生源からの影響を積分化・平均化する期間が、大気に比べて長くなる。このため、植物の濃度変化は、大気に比べて若干遅れる傾向を示すものと考えられた。このことから、植物は、調査時の気象状況や近傍の発生源の稼働状況により引き起こされる大気濃度の日間変動の影響を平均化し、近傍の大気汚染濃度の変化を良く反映することが明らかとなった。

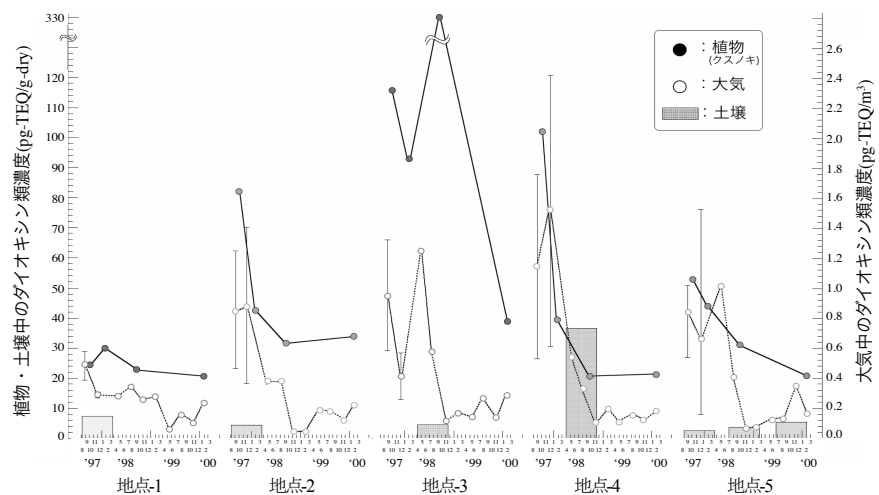


図 4-1. ダイオキシン類濃度の経年変化と地点間差

次にダイオキシン類の環境挙動を考える上での植物の役割を明確にするため、植物と大気中のダイオキシン類の濃度の比較を行った。大気中の濃度単位( $\text{pg}/\text{m}^3$ )を植物( $\text{pg}/\text{g-dry}$ )と合わせるために、文献値(理化学辞典)を用いて $20^\circ\text{C}$ 、1気圧、 $1\text{m}^3$ の大気重量を $1.205\text{g}$ として濃度換算を行って比較した。その結果、植物中のダイオキシン類濃度(TEQ)は、大気濃度の平均 $1.9 \times 10^5$ 倍(幾何平均値)であった。これらの植物と大気中のダイオキシン類の濃度比を、各同族体の沸点と比較した結果、PCDDsとPCDFsで関係直線の勾配に差が見られるものの、非常により相関関係が得られた(図4-2)。このことから、PCDDsとPCDFsは、沸点が低く、ガス化しやすい同族体ほど、大気から植物へ移行しやすいことが示唆された。よって、植物中のダイオキシン類は、主に大気中のガス態成分の濃度及び組成を反映していると考えられる。

以上の結果から、植物の葉は、大気中のガス態ダイオキシン類を濃縮し、大気中のガス態ダイオキシン類濃度を低減化させる機能を持つと考えられる。環境庁の暴露リスク評価では、ガス態のダイオキシン類の吸収率は100%として評価されている。よって、植物が大気によるダイオキシン類の暴露リスクを低減する可能性が示唆される。

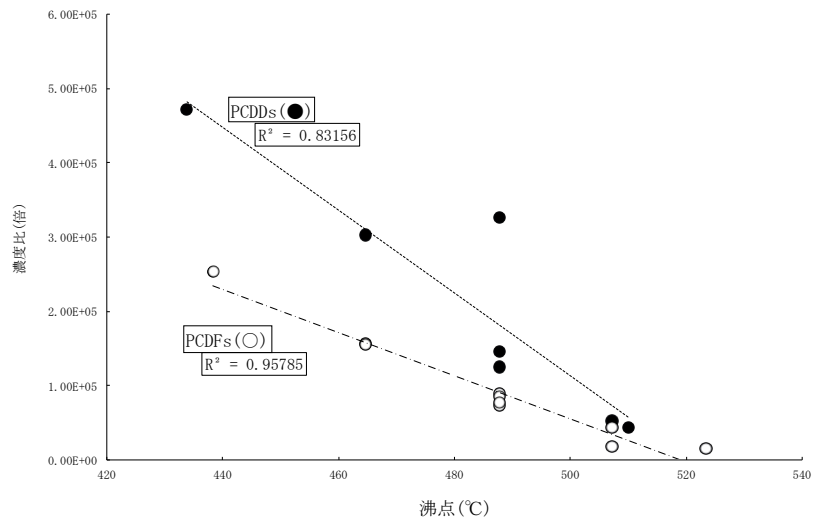


図 4-2. 植物/大気中のダイオキシン類濃度比と各化合物の沸点の関係

### 3-2. 海域におけるダイオキシン類の分布と外洋への拡散動態

陸域での様々な人為的活動により発生したダイオキシン類は、河川や大気を経由し海域へと流入する可能性がある。そして、沖合へと拡散するが、その過程については十分明らかになっていないと言い難い。そのため、貴重な水産資源が存在する沿岸漁場としても重要な大阪湾や瀬戸内海において、ダイオキシン類の流入過程や沿岸域から沖合域への拡散状況、および底質への沈降・堆積過程を解明

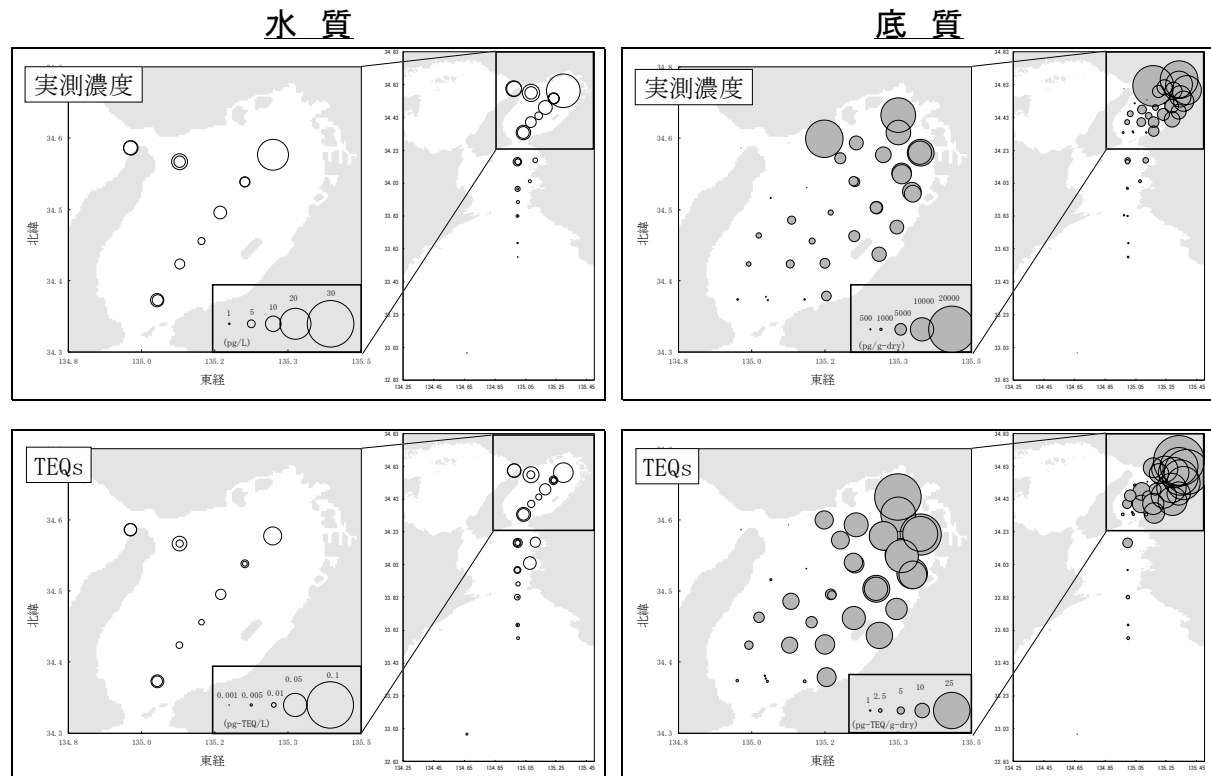


図 5-1. 各海域の水質および底質中のダイオキシン類の濃度分布

することは、効果的なダイオキシン類環境放出量削減対策立案のための基礎的情報になると考えられる。そこで筆者らは、2000～2002年に(独)水産総合研究センター瀬戸内海区水産研究所と共同で大阪湾から太平洋に至る海域の水質と底質を調査し、陸域から大阪湾へのダイオキシン類の流入・拡散動態について考察した。

調査の結果、水質・底質ともに、大阪湾奥でダイオキシン類濃度が最も高く、紀伊水道から太平洋に至る過程で濃度が減少する傾向があった(図5-1)。また、大阪湾内の表層底質中ダイオキシン類の濃度分布は、湾西部に比べ湾奥から湾東部にかけて濃度が高く、流れの速い開口部付近(明石海峡、友ヶ島水道)で濃度が低くなる傾向があった。さらに、大阪湾中央部で5,500Lの水質試料を採取し、懸濁態と溶存態に分けて分析した結果、ダイオキシン類(TEQ)の80%が懸濁態として存在していることが分かった。このことから、水中では大部分のダイオキシン類が粒子に吸着して存在しており、陸域から大阪湾へ流入したダイオキシン類は、これらの粒子とともに湾内の底質に沈降して湾外へは拡散しにくいことが示唆された。

次に、表層水の塩分濃度と水質および底質のダイオキシン類を比較したところ、表層水中のダイオキシン類濃度は塩分の上昇に伴って減少する傾向がわずかに見られるものの、明確な相関関係は見られなかった( $r^2=0.24$ )。一方、底質中のダイオキシン類は、大阪湾内で水中の塩分が高い地点ほど濃度(TEQ)が減少する傾向があった(図5-2)。海水中の塩分は、陸域からの河川水(淡水)の影響が小さくなるほど高くなることから、この結果は大阪湾沿岸の陸域から河川水を介して海域に流入したダイオキシン類が、沿岸部で底質へと速やかに沈降して留まっていることを示しており、塩分の高い沖合海域には流出しにくいことを裏付けていた。また、底質中のダイオキシン類は、有機物含量の指標と考えられる強熱減量(IL)と正の相関関係があった。

さらに、塩分とダイオキシン類の成分組成の関係を見ると、塩分が30を越える比較的沖合の水質では、Co-PCBsにおいて燃焼系発生源の傾向を示す成分の比率が著しく上昇する傾向があった。一般に、大気中のダイオキシン類の成分組成は、水や底質に比べ燃焼系発生源の影響を強く反映する。そのため、この結果は、沖合海域ほど、大気経由で拡散、輸送される燃焼起源のCo-PCBsの割合が、相対的に増加することを示していると考えられた。すなわち沖合海域へのダイオキシン類の輸送は、沿岸から離れるほど、水経由よりも大気経由の割合が増加すると推察される。

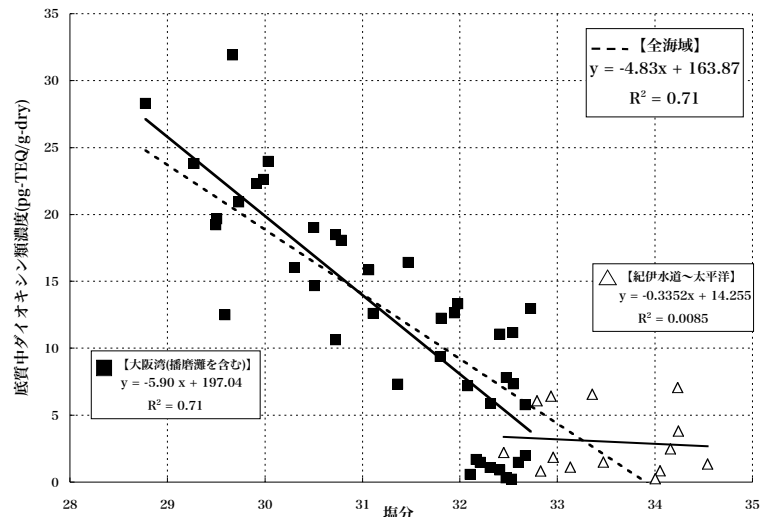


図 5-2. 底質中ダイオキシン類濃度と表層水中の塩分の関係

### 3-3. 食物連鎖を通じたダイオキシン類の蓄積過程に関する研究

海域の底質に沈降・堆積した疎水性有害化学物質の多くは、生物濃縮されやすい特徴を持ち、底層食物連鎖を通して高次栄養段階の魚類に移行・濃縮されることが懸念される。特にダイオキシン類は、底質中で非常に安定に長期間分解されず存在することが知られており、底質が水圏生態系に対する二次汚染源になる可能性について評価することは重要な課題である。そこで本研究では、環境省地球環境研究総合推進費により水産庁中央水産研究所と日本海区水産研究所と共同で、食物連鎖を通じたダイオキシン類の蓄積における底質の寄与を明らかにするための調査を行った。まず、同海域における水生生物の食物連鎖構造及び栄養段階順位を推定し、各生物に蓄積されているダイオキシン類濃度と比較することで、底質から生物へのダイオキシン類の濃縮率や蓄積される化合物種の差について明らかにした。さらに、イソゴカイを用いた飼育実験により、底質から食物連鎖系へのダイオキシン類の移行・濃縮機構を評価した。

試料採取が容易で魚介類の生物学・生態学的な情報が揃っている石川県七尾湾をモデル水域に設定し、1995～1997年に表層水、底質及び水生生物試料を採取した。魚類、ベントス、小型の甲殻類は個体全体を、軟組織の分離採取が可能な大きさの甲殻類については軟組織のみを測定試料とした。さらに比較対照水域として東京湾と大分沖の周防灘から、1995～1996年に底質と底層食物連鎖の最上位に位置すると考えられるヒラメまたはカレイを採取した。これらの生物試料に関しては可食部(筋肉)のみを測定試料とした。また、底質から生物へのダイオキシン類の濃縮機構を実証するため、大阪湾から採取した汚染底質と市販の海砂を混合して作成した底質を用いてイソゴカイの飼育実験を行い、

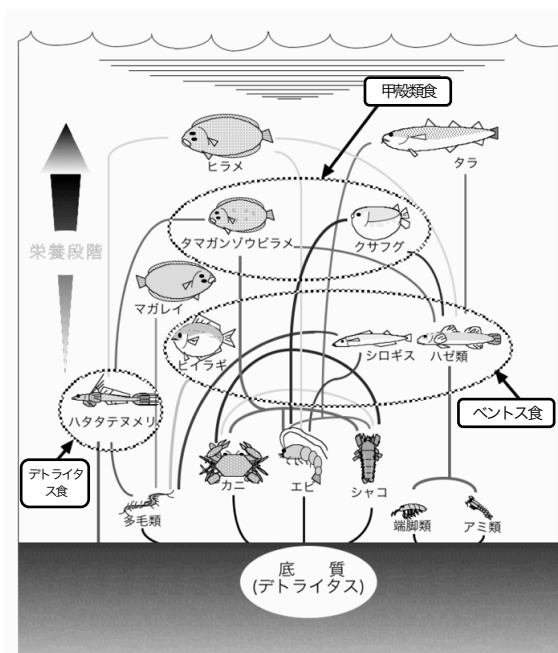


図6-1. 胃内容物から推定した  
モデル水域の底層食物連鎖

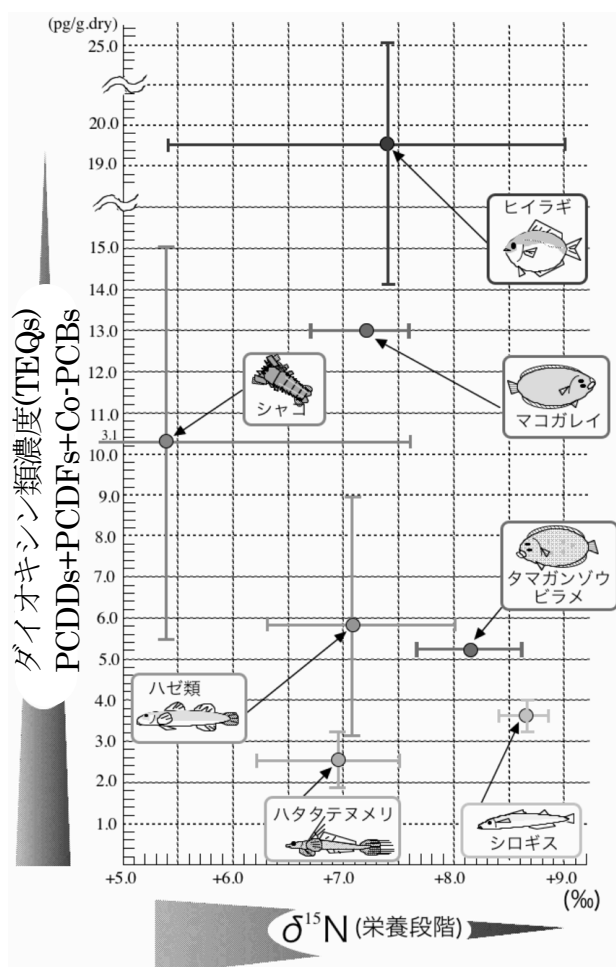


図6-2. 窒素同位体比( $\delta^{15}\text{N}$ )と  
ダイオキシン類濃度(TEQ)の関係

飼育実験開始直前と開始後4週間目と8週間目の底質とゴカイを試料として分析した。

調査の結果、モデル水域のダイオキシン類濃度は、表層水で0.019～0.023pg-TEQ/L、底質で3.7～17pg-TEQ/g-dry、魚類で0.40～10pg-TEQ/g-wet、甲殻類で0.79～3.4pg-TEQ/g-wet、イカ・タコ類で2.0～2.5pg-TEQ/g-wet、多毛類で0.70pg-TEQ/g-wetであった。また、日本海区水産研究所の調査により、これらモデル水域で採取した魚介類の胃内容物から底層食物連鎖構造を推定された(図6-1)。さらに、窒素同位体の存在比( $\delta^{15}\text{N}$ )が食物連鎖構造を反映するとされていることから、各生物における $\delta^{15}\text{N}$ も測定した。その結果、各魚の $\delta^{15}\text{N}$ から推定した栄養段階が胃内容物で推定した栄養段階順位を良く反映していることが明らかになった。

そこで、 $\delta^{15}\text{N}$ とダイオキシン類の蓄積濃度を比較したところ、ダイオキシン類は栄養段階上位のものほどダイオキシン類が濃縮されるといった傾向は見られなかった(図6-2)。一方、今回の調査では、ヒラギやマコガレイといった底質中のデトライタスとともに多毛類を主に餌とする魚種や、甲殻類、イカ・タコ類で蓄積濃度が高い傾向が見られることから、水生生物のダイオキシン類蓄積濃度は栄養段階順位

より、むしろ生物種もよる食性や生態の違いに左右される傾向があった。

次に底質に対する各生物でのダイオキシン類濃度(TEQ)を乾重量ベースで比較したところ、魚類では0.27～3.7倍、イカ・タコ類では1.5～2.3倍、甲殻類では1.5～2.3倍、多毛類では0.46倍であった。そして、全ての生物種においてCo-PCBsが濃縮される傾向(>2.8倍)にあるのに対し、PCDDsでは逆に底質に比べ生物組織中の濃度

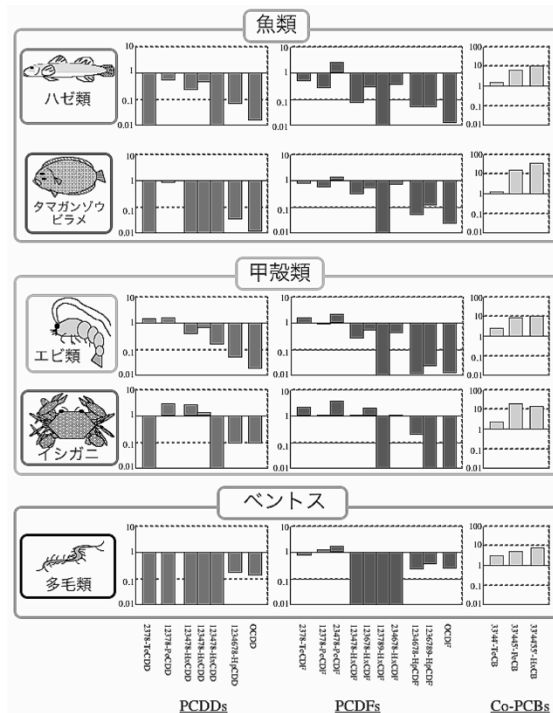


図6-3. 主な生物種におけるダイオキシン類  
異性体別の底質に対する濃縮率(倍)

が低くなり、希釈される傾向があった。また、PCDFsは、生物種によって差はあるものの、概ね濃縮も希釈もされないことが明らかになった。そして、これらの傾向は特に魚類で顕著であった。さらにTEFを有する異性体毎の濃縮傾向を比較したところ、PCDDsとPCDFsでは限られた異性体しか濃縮されないのに対し、Co-PCBsはいずれの異性体も濃縮され、置換塩素数が多い異性体ほど濃縮されやすい傾向があった(図6-3)。

比較対照水域である東京湾と周防灘の底質中のダイオキシン類濃度は、それぞれ14~42pg-TEQ/g-dryと5.1~9.2pg-TEQ/g-dryであり、東京湾では工業地帯が密集する地域に近い地点ほど高く、その濃度は七尾湾の約2~10倍であった。一方、周防灘のダイオキシン類濃度は、東京湾に比べて低く、七尾湾北湾と同レベルであった。そして、生物試料では、東京湾のヒラメで0.21~3.2pg-TEQ/g-wet、周防灘のマコガレイで0.22~0.37pg-TEQ/g-wetのダイオキシン類が検出され、両海域でPCDDsとPCDFsの濃度差はなかったが、Co-PCBは周防灘のマコガレイに比べ、東京湾のヒラメで濃度が高かった。また、両海域とも、底質ではダイオキシン類濃度(TEQs)に占めるCo-PCBsの割合が約15%以下であるのに対し、魚ではTEQsの約80%以上をCo-PCBsが占めていた。これら比較対象水域の試料を七尾湾と同様に乾重量あたりのダイオキシン類濃度で比較し、底質からの濃縮率を調べた結果、同海域の魚においてもモデル海域(七尾湾)の魚で見られたのと同様にPCDDsやPCDFsがほとんど濃縮されず、Co-PCBsのみが濃縮されるといった傾向があった。そして、比較対照水域で採取した底層食物連鎖の頂点に位置すると考えられる魚では、ダイオキシン類が特に濃縮され難いということが示唆された。

フィールド調査で、多毛類が底質中に存在するダイオキシン類を底層食物連鎖へと移行させる重要な役割を持つと考えられたため、イソゴカイ(*Perinereis nuntia* var *brevicirris*)を用いてダイオキシン類の取り込み実験(飼育実験)を行った。飼育実験では、底質とゴカイを入れた容器を常時海水に曝し、1日1回、餌を少量与えて、4週間目と8週間目にイソゴカイと底質のダイオキシン類濃度を測定した。そして、乾重量あたりの濃度を比較し、底質からのダイオキシン類の濃縮率を調べた。その結果、イソゴカイでのダイオキシン類の濃縮率は、TEQで0.42~1.1倍であり、PCDDsやPCDFsはほとんど濃縮されず、Co-PCBsが若干濃縮される傾向が窺えた。また、暴露後4週間目に比べ8週間目のイソゴカイで濃度(濃縮率)の低下が見られたが、実験期間中にイソゴカイの体重が増加したことから、これは成長に伴う体重希釈効果による影響の可能性が考えられた。以上のことから、底質中のダイオキシン類が食物連鎖へと移行される最初の段階であるベントスにおいては、短期間では異性体による選択性がなく、一定レベル取り込まれるものの、栄養段階上位の生物種への移行・蓄積は、Co-PCBsを除けば、顕著に進まないことが示唆された。

## 4. 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

### 4-1. 水田除草剤クロルニトロフェン中ダイオキシン類の成分組成について

過去に使用されてきた農薬類には、不純物としてダイオキシン類を含むものがあつた。それらの多くは、塩化フェノールを原料とする農薬であり、1970~1980年代に国内で水田除草剤として広く使用されてきたクロルニトロフェン(Chlornitrofen: CNP)もその一つで、ダイオキシン類として1,3,6,8-TeCDDや1,3,7,9-TeCDD、2,4,6,8-TeCDFが含まれていることが知られている。CNPは、ジフェニルエーテル系有機塩素農薬のひとつであり、2,4,5-三塩化フェノール(TrCP)と

-塩化ニトロベンゼンを原料として製造され、製造過程で2,4,5-TriCPに起因するダイオキシン類が副生成すると考えられている(図7-1)。そのため、国内の土壌や底質からは、CNP由来と考えられるダイオキシン類成分が頻繁に検出されているが、Masunagaら(1999)はCNP中に毒性の強い2,3,7,8位塩素置換異性体の存在を報告し、環境中に残留するダイオキシン類濃度(TEQ)の大きな割合を占めている可能性を指摘した。このことから、環境中のダイオキシン類の発生源寄与率の推定や環境動態を解明する上で、大きな汚染源の一つと考えられる水田等に散布された農薬製剤中に含まれるダイオキシン類を主成分のみならず微量成分も含めて明らかにすることは非常に重要であると考えた。そこで筆者らは、CNPを主成分とする除草剤であるMO乳剤の未開封製品を入手し、製品中の一塩素化から八塩素化までのダイオキシン類の詳細な異性体組成を調査し、年代によるダイオキシン類組成と濃度の変化を明らかにした。

分析した試料は、1982年、1983年、1985年に三井東圧化学(株)で製造され、三井化学(株)の倉庫で保存されていた未開封のMO乳剤(CNP:20.0%含有)、各1品である。試料は、10%アセトン/ヘキサン溶液に溶解し、精製操作を施した後、分解能10,000以上に設定したHRGC-HRMSにより、一塩素化以上のPCDDsとPCDFsを測定した。

測定の結果、MO乳剤からは1,3,6,8-, 1,3,7,9-TeCDDを主成分とする83種のダイオキシン類異性体が検出された。そして、各同族体の主成分は、PCDDsの二塩化物で1,3-, 2,7/2,3/2,8-, 1,8-DiCDD、三塩化物で1,3,6-, 1,3,7-, 1,3,8-, 1,3,9-TrC

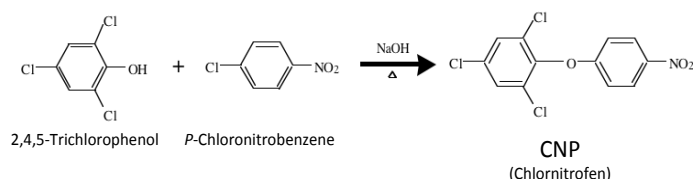


図 7-1. 除草剤 CNP の製造方法



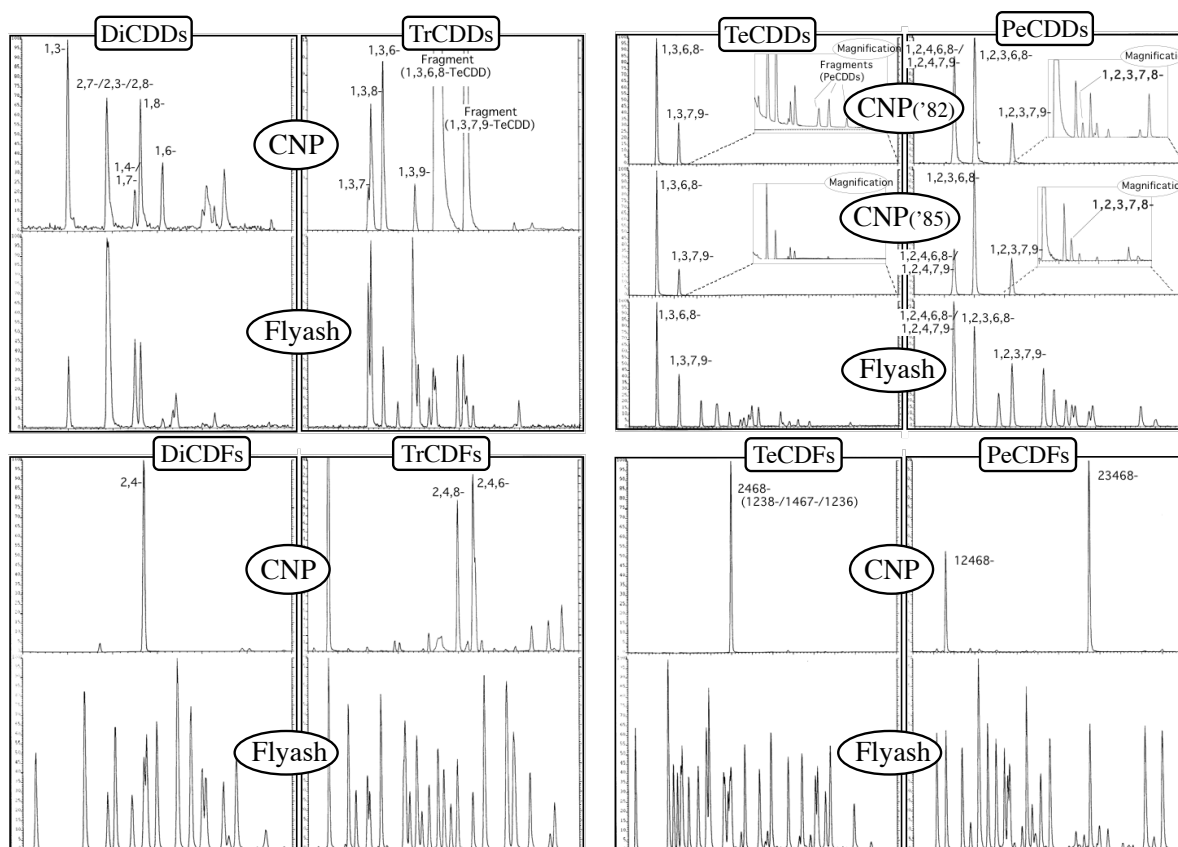


図 7-2. MO 乳剤(CNP)と飛灰(Flyash)中のダイオキシン類異性体組成 (2-5 塩素化物)

DD、四塩化物で1,3,6,8-と1,3,7,9-TeCDD、五塩化物で1,2,4,6,8-/1,2,4,7,9-、1,2,3,6,8-、1,2,3,7,9-PeCDD、六塩化物で1,2,3,4,6,8-/1,2,4,6,7,9-/1,2,4,6,8,9-、1,2,3,6,7,9-/1,2,3,6,8,9-、1,2,3,6,7,8-HxCDDであり、PCDFsでは、2,4-DiCDF、2,4,8-、2,4,6-TrCDF、2,4,6,8-TeCDF、1,2,4,6,8-、2,3,4,6,8-PeCDF、1,2,3,4,6,8-、2,3,4,6,7,8-HxCDFが、それぞれの優先的な成分であった。これら検出された主成分以外の異性体は、2,4,6-TrCPをクロロベンゼンから製造する段階で生じた他の塩化フェノール類に由来していると推察できた。また、このダイオキシン類の異性体組成は、燃焼系パターンとは明らかに違い、環境試料中のPCDDs/DFsの起源を推定する上で有効な情報となると考えられた(図7-2)。さらに、全ての製品で最も濃度が高かった異性体は、1,3,6,8-TeCDでCNP有効成分中の濃度として590~3,700 $\mu\text{g/g}$ であり、次いで1,3,7,9-TeCDDと2,4-DiCDFが有効成分中の濃度でそれぞれ140~1,300 $\mu\text{g/g}$ と0.97~62 $\mu\text{g/g}$ であった。そして、今回の調査で検出された2,3,7,8位塩素置換異性体は限られており、最も毒性の強い2,3,7,8-TeCDDは検出されず、最も濃度が高い2,3,6,7,8-HxCDDの濃度は0.0025~0.077 $\mu\text{g/g}$ で、主成分である1,3,6,8-TeCDDと比べて非常に低いことが分かった。また、CNP中のダイオキシン類濃度は製造年代によって異なっており、1985年製の製品では、1982年製の製品と比べて総濃度で約1/7、TEQで約1/9に減少していた。

ダイオキシン類の成分組成も製造年により差があり、1985年製の製品では、1,3,6,8-、1,3,7,9-TeCDDや2,4-DiCDFなどの主成分以外の成分は明らかに減少しており、同族体組成も大きく変化していることが分かった。さらに、ダイオキシン類の異性体組成は、4~7塩素化のPCDDで製造年により差が見られたが、PCDFsでは全ての塩素化物において大きな変化は見られなかった。また、主成分である1,3,6,8-TeCDDに対する2,3,7,8位塩素置換異性体の比率も、最も新しい製品で大きく減少していた(図7-3)。これらのダイオキシン類の成分組成の変化は、原料の純度向上と製造工程改良によるものであると推定された。しかし、PCDFsと1~3塩素

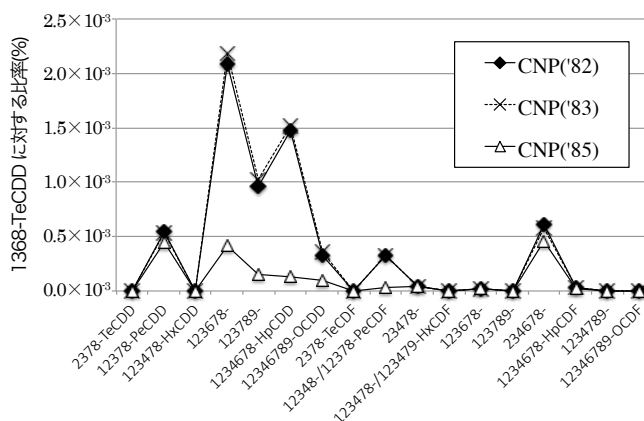


図 7-3. 1,3,6,8-TeCDD に対する 2,3,7,8 位塩素置換異性体の比率

化のPCDDsの異性体組成は年代による変化が小さいため、CNP中のダイオキシン類組成を特徴付けるものであると考えられる。よって、本研究で示した低塩素化物を含めた詳細な異性体情報は、ダイオキシン類の起源の推定や挙動の解明に有効な情報となると考えられる。

#### 4-2. ダイオキシン類の異性体組成情報を用いた発生源解析

2000年度より実施してきた「ダイオキシン類対策特別措置法」に伴う大阪市内の水環境中ダイオキシン類の常時監視調査の中で、大阪市域の水質では河川上流から汽水域、海域にかけて濃度が低下し、底質では汽水域で最も濃度が高く、河川上流や海域で濃度が低くなる分布を示すことが明らかになった。この結果を受けて、ダイオキシン類濃度が高い汽水域の底質については、各水域管理者によって汚染浄化対策(浚渫など)の検討が進められてきたが、より効率的に市内の汚染対策を進めるためには、河川上流域での取り組みが急務であると考えられた。特に大阪市内河川上流域に位置する寝屋川上流の徳栄橋(古川)と今津橋(寝屋川)、神崎川上流の小松橋では、これまでの調査で水質中ダイオキシン類濃度が環境基準を超過する頻度が高く、問題の改善が認められない状況にあったことから、上流を管轄する大阪府等と連携して原因究明や対応を進める上で、ダイオキシン類の発生源解析と汚染要因の解明が求められていた。そこで、2004年度に大阪市内河川上流域で発生源解明のための詳細調査を実施し、高濃度汚染地点でのダイオキシン類の成分組成を解析するとともに、現地の地理的状況を踏まえて大阪市域での水環境中ダイオキシン類の汚染要因(発生源寄与率)の推定を行った。

詳細調査の結果、神崎川上流に流入する番田水路内の水質中のダイオキシン類濃度は、白鳥橋(St.KA)で4.7pg-TEQ/L、北江口橋(St.KB)で4.5pg-TEQ/Lと両地点とも水質環境基準値(1pg-TEQ/L)を超えており、市域内での濃度の上昇は見られなかった(図8-1)。そして、神崎川合流後の小松橋(St.20W)では、0.72pg-TEQ/Lと水質環境基準値以下であったことから、番田水路の水質を介して神崎川へダイオキシン類が流入していることが確認された。さら

に、番田水路内の底質中のダイオキシン類濃度は、白鳥橋(St.KA)で170pg-TEQ/g-dry、北江口橋(St.KB)で360pg-TEQ/g-dryであり、底質環境基準(150pg-TEQ/g-dry)を超えていたが、いずれの地点も底質の堆積は非常に少なかった。このことから、市外から水質と共に流入したダイオキシン類は、番田水路内ではほとんど沈降せず、大部分が河川水と共に市内下流部へと運ばれていると考えられた。

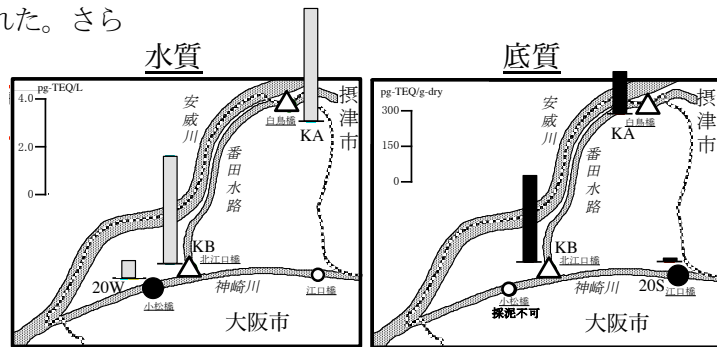


図8-1. 神崎川上流でのダイオキシン類濃度分布

一方、寝屋川上流域の7月の詳細調査では、水質中のダイオキシン類濃度が寝屋川の万代橋(St.NA)で0.93pg-TEQ/L、今津橋(St.18)で0.54pg-TEQ/Lであった(図8-2)。また、古川では葭田橋(St.NB)が1.1pg-TEQ/L、徳栄橋(St.13W)が0.51pg-TEQ/Lであり、いずれも上流ほど濃度が高い傾向があった。さらに12月の詳細調査では、古川の葭田橋(St.NB)の水質中ダイオキシン類濃度が3.2pg-TEQ/Lで、徳栄橋(St.13W)と今津橋(St.18)の濃度がそれぞれ3.9と1.3pg-TEQ/Lであり(万代橋St.NAは調査せず)、寝屋川と比べて古川で水質中のダイオキシン類濃度が高い傾向があった。そして、同水域の底質中ダイオキシン類濃度は、寝屋川の万代橋(St.NA)と今津橋(St.18)では低かったが、古川の中茶屋橋(St.13S)、古川大橋(St.NC)、葭田橋(St.NB)には環境基準を大幅に超過する底質が堆積していることが明らかとなり、これらの底質が同水域の水質中のダイオキシン類汚染要因として疑われた。また、底質中のダイオキシン類濃度は古川で上流に行くほど高くなる傾向があることから、上流の市外域にさらに高濃度のダイオキシン類を含有する底質が存在している可能性が疑われた。

次に、各調査地点の試料間でのダイオキシン類組成の類似性を見るため、各試料におけるダイオキシン類濃度(TEQ)への成分寄与率を用いてクラスター分析を実施した(TEFを持つ29成分、合併後の距離計算はウォード法、原データの距離計算は基準値のユークリッド距離で解析)。

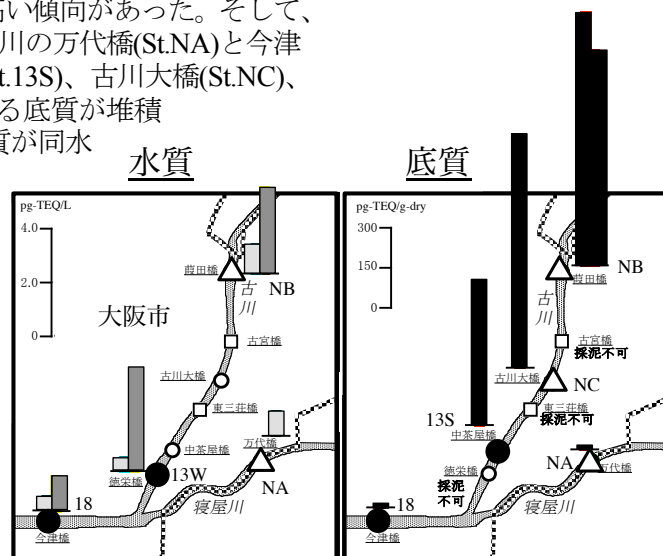


図8-2. 寝屋川上流域でのダイオキシン類濃度分布

(様式5) (Style5)

その結果、神崎川上流の水質と番田水路の底質における各成分のTEQ寄与率の傾向は、類似していることが分かった(図8-3 左)。しかし、番田水路が合流前の底質(St.20S)と水質とは関連性が低いことから、同水域で水質中のダイオキシン類濃度が高濃度となった原因は、番田水路からの影響が大

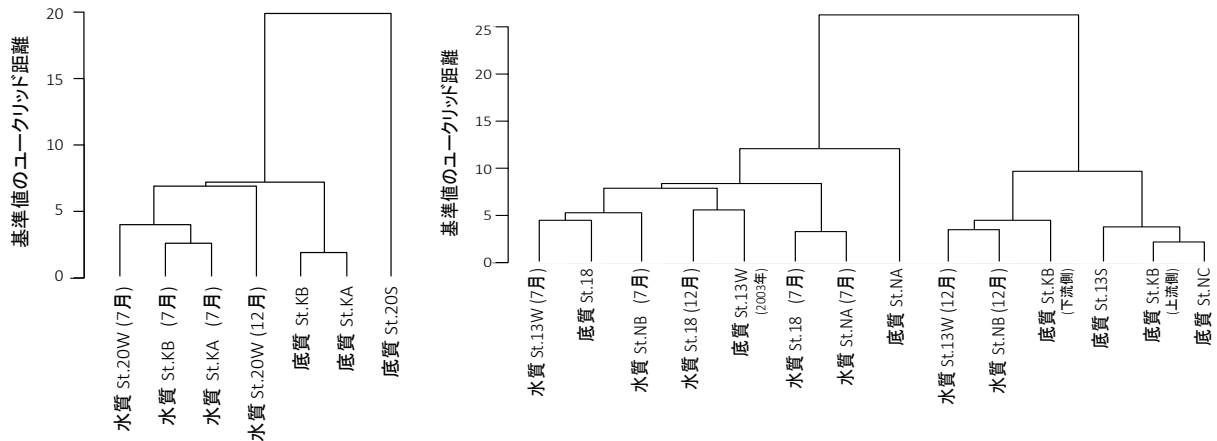


図 8-3. ダイオキシン類成分の TEQ 寄与率によるクラスター分析結果  
：(左) 神崎川上流、(右) 寝屋川上流および古川

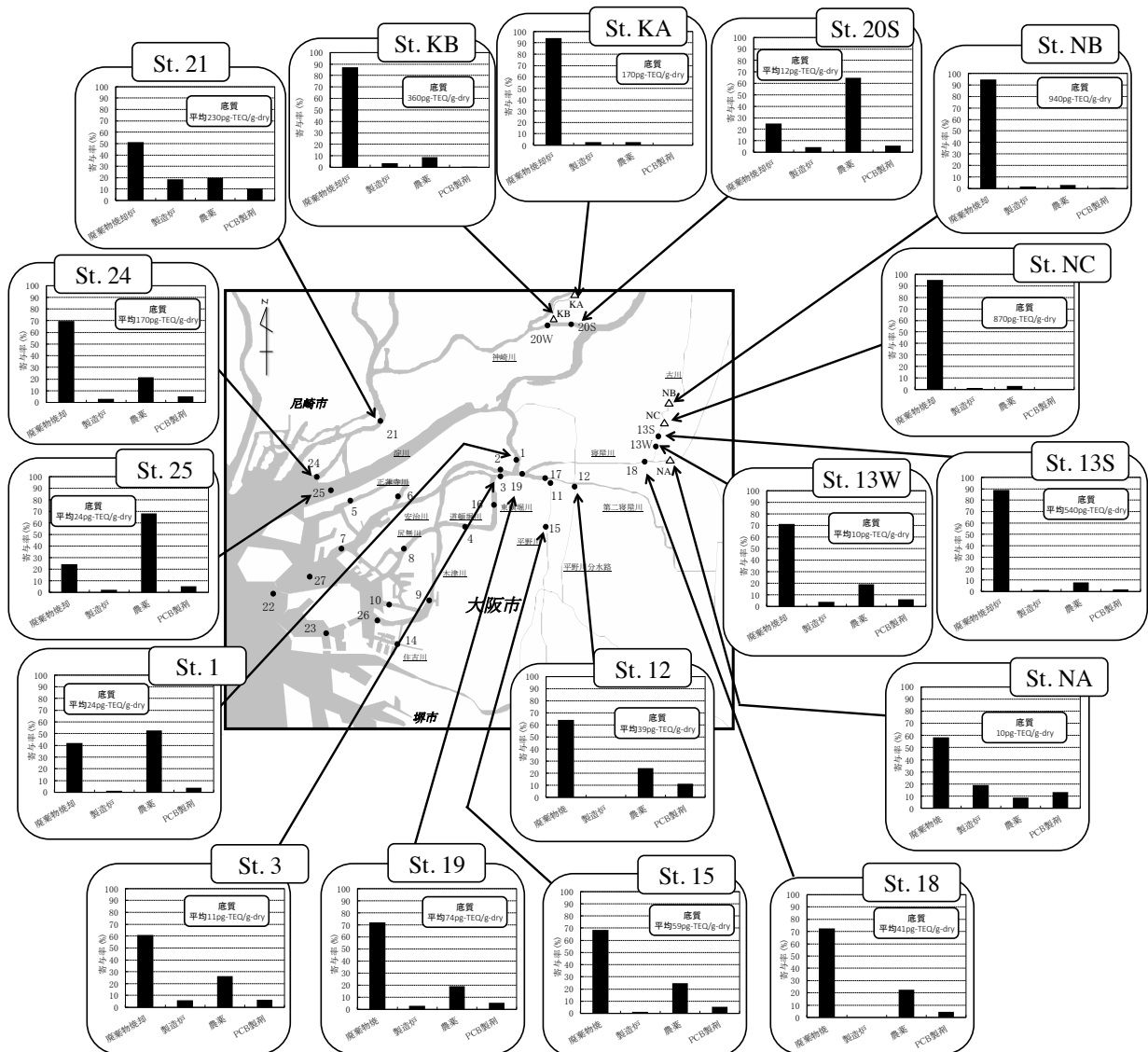


図 8-4. 大阪市内河川流域のダイオキシン類(TEQ)への発生源寄与率(底質)

きいと考えられた。また、今回調査した大阪市内域の番田水路には、ほとんど底質が堆積していなかったため、この付近に堆積している底質よりも番田水路のさらに上流から流入してきた水質の影響の方が大きいと考えられ、上流域での調査が求められる結果となった。一方、寝屋川上流では、濃度が低かった7月の水質試料は古川下流や寝屋川本川の濃度が低い底質とTEQ寄与率の傾向が近かったが、ダイオキシン類濃度が高い12月の古川の水質試料は古川上流の底質試料とTEQ寄与率の傾向が類似していた(図8-3 右)。このことから、同水域で水質のダイオキシン類濃度が高くなる場合には、周辺に堆積している高濃度のダイオキシン類を含む底質の巻き上げが原因と考えられる影響を強く受けている可能性が示唆された。

これら水質と底質中のダイオキシン類の成分組成を用いて、ケミカルマスバランス(Chemical Mass Balance : CMB)法による発生源寄与率の推定を行った。このCMB法は、発生源と環境試料の化学種の成分組成から、発生源の寄与率を推定する方法であり、1970年代に考案された環境汚染の解析手法である。今回の発生源寄与率の推定には、有効分散最小二乗法を用いて計算するUS.EPA公認ソフトである「CMB8」を日本語版Microsoft Excel用マクロに移植した「CMB8J」を用いた。また、寄与率を求めた発生源の分類は、一般廃棄物と産業廃棄物の焼却炉を「廃棄物焼却炉」とし、PCPとCNPを「農薬」、製鋼用電気炉とアルミニウム製造炉を「製造炉」、カネクロール製品を「PCB製剤」とし、負の発生源寄与を除去して計算した。

計算の結果(図8-4)、神崎川上流に流入する番田水路の2地点(St.KA、St.KB)は、ダイオキシン類濃度への発生源寄与率がいずれの媒体においても同じ傾向を示し、廃棄物焼却炉が85%以上の寄与率であった。しかし、番田水路流入前の江口橋(St.20S)の底質では農薬の寄与率(57%)が最も大きかった。また、番田水路からの水質の影響は、神崎川下流(St.21、St.24)の水質や底質まで及んでいることが窺えた。

さらに寝屋川流域では、寝屋川(St.NA、St.18)および古川(St.NB、St.13W)から下流にかけての調査地点の水質のダイオキシン類濃度(TEQ)への発生源寄与率は、いずれの調査においても同様の傾向を示し、寝屋川(St.NA、St.18)および古川(St.NB、St.13W)で廃棄物焼却炉が50%以上を占め、他の発生源からの寄与率は小さいという結果になった。一方、寝屋川の下流に流入する平野川分水路(St.12)や平野川(St.15)、大川(St.1)の水質中のダイオキシン類は、農薬からの寄与率が廃棄物焼却炉より高くなる傾向があり、これは流域や上流における発生源の存在状況の違いを表していると予想された。さらに、これらの河川が合流した後の調査地点(St.19、St.3)では、廃棄物焼却炉からの寄与率の方が高くなる傾向が見られ、市内の水質は寝屋川上流や古川からの影響が大きい可能性が窺えた。そして、これらのダイオキシン類は寝屋川や古川を通して市外から流入していると考えられた。また、古川の底質では、ダイオキシン類濃度が特に高かったSt.13より上流の地点(St.13、NC、NB)で廃棄物焼却炉からの寄与率が90%以上を占めており、神崎川上流の番田水路の底質と同様に、大阪市周辺の底質汚染の主な原因は廃棄物焼却炉によるものであると考えられた。

#### 4-3. ダイオキシン類の異性体組成情報を活用した測定データの精度管理に関する研究

ダイオキシン類による環境汚染に対して社会的関心が高まるとともに、様々な調査が数多く行われてきた。2000年1月にはダイオキシン類対策特別措置法が施行され、ダイオキシン類分析への需要が一層高まりとともに、その測定データの信頼性が強く求められてきた。しかし、ダイオキシン類の分析手順は、非常に複雑で時間がかかり、多くの人の手を介する場合が多いため、データの精度管理手法が問われている。現在使用されているJISやマニュアル類には、精度管理規定が設けられているが、増大するダイオキシン類分析の需要の中で各分析機関が十分な内部精度管理を行なうことは容易なことではない。仮に誤った結果が報告された場合、対策にかかる時間や費用に多大な影響を与えることにもなりかねない。よって、報告されるデータについては、依頼者と受託者の双方で信頼性の確保に努めることが重要であるといえる。

筆者は、平成10年度ダイオキシン類緊急全国一斉調査(環境庁)に関わって、非常に数多くのダイオキシン類測定データを精査する機会に恵まれた。その中で筆者らは、これまでに経験した発生源や環境の調査の中で集積してきた知見を利用して精査作業を進め、ダイオキシン類の成分組成情報を活用して測定データの精度管理に利用できる手法を考案した。ここでは、このような大規模調査の中で報告される非常に数多くの測定データから効率よく精査すべきデータを抽出するための方法を確立するまでの過程と、同調査で測定機関から報告されたデータに対して適用した結果について述べる。

通常、国や自治体などが実施する大規模なダイオキシン類調査においては、外部の測定機関を利用するケースが多い。そして、測定を請け負った測定機関は、内部精度管理を行った上でダイオキシン類の測定結果をマニュアル類に記載された形式に従って報告する。その時に、測定結果と共に結果の信頼性を証明するために、定量下限値や回収率、GCクロマトグラム等の資料を提出するケースが多い。測定依頼者は、これらの資料を元にデータの信頼性を再度確認することとなるが、当時、その手順や確認するポイントは統一されておらず、精査作業担当者の経験に任せられている状況であった。また、

大掛かりな調査の場合には、十分な経験や知識を持った作業差であったとしても、測定結果毎に詳しく資料を点検することは非常に困難であると言える。そこで、測定結果表から異常と思われる結果を抽出する簡便な方法が必要と考え、検討を進めることとした。

まず、各調査媒体において特別な汚染が存在しない限りにおいては検出されるダイオキシン類濃度が一定の濃度範囲に収まると考えて、特異データの抽出を実施することとした。あわせて、ダイオキシン類の成分組成も一定の傾向を示すものと考え、PCDDs、PCDFs、Co-PCBsの各実測濃度の構成比と同族体組成を数値化して、統計処理により特異データを抽出した。これらの方法により、ある程度特異データを抽出できたが、抽出されたデータが測定手法上の問題に起因する異常値であるか、あるいは特異なダイオキシン類の汚染源からの影響を反映するものかなど、詳細な要因を確認するためには、結局、測定機関から提出された定量下限値や回収率、GCクロマトグラム等の膨大な資料を確認する作業が必要となり、さらに特異データを絞り込んで行く必要があった。そこで、ダイオキシン類が発生源により特徴的な異性体組成を示すことに着目し、データの精査作業に利用することを検討した。

一般環境調査においては、広く環境を汚染していると考えられる発生源からの影響を受けたダイオキシン類の成分が検出されることが分かっていたため、測定機関から報告された限られた成分組成の数値化情報から全体の異性体組成を推定して、説明の付かない成分組成を示す試料を抽出する方法を検討することとした。まず、我が国で存在が確認され、異性体組成も判明しているPCDDs/DFsの給源は、燃焼系、農薬、塩素漂泊などが挙げられ、Co-PCBsの給源としては燃焼系とPCB製剤が考えられる。過去、現在の排出実態から推定すると、一般的な非生物環境試料におけるPCDDs/DFsの組成は燃焼系と農薬(CNP、PCP)、Co-PCBsの組成はPCB製剤に類似したものになると予想される。これらの前提に基づいて表9-1のような判定基準を構築し、前述した平成10年度ダイオキシン類緊急全国一斉調査(環境庁)において測定機関から報告されたデータに対して適用してみた。その結果、非生物試料(発生源試料は除く)に対しては精査すべき対象試料の絞り込みが効率よく実施できることが分かった。そして、この判定方法で抽出されたデータに関して、試料採取法、分析法、標準試料、GCインジェクションリスト、GCカラム分離、ロックマス変動、装置絶対感度、分解能、感度変動、回収率、ブランク、検量線、カラム分面試験、同位体比、クロマトグラム形状等の精査を行い、試料採取または分析過程での二次汚染や、分析操作およびGC/MS測定時の問題などの有無を確認してデータの確定作業を進めた結果、効率よく様々な測定上の問題点を発見することができた。

以上のように、従来の作業記録等による精度管理だけではなく、ダイオキシン類の成分組成情報を活用して測定データの精度管理を行うことで、データの信頼性を効率よく確保できることが分かった。また、実際のダイオキシン分析の現場においても、精度管理規定に基づく分析操作の確認だけでなく、成分組成など分析結果そのものに注意することにより、分析結果の信頼性を確保できることが分かった。そして、この手法は国土交通省(2008)の「ダイオキシン類調査における品質管理マニュアル(案)」にも採用されている。

表 9-1. 成分組成による特異データ判定基準

|  |  |
|--|--|
| <b>【一次判定基準】</b>  |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>1368-TeCDD&gt;1379-TeCDDの関係があるか? (エビは除く)</li> <li>12478-HxCDD&lt;123678-HxCDDの関係があるか?</li> <li>Co-PCBの#118が検出されているか?</li> <li>#118&gt;#105&gt;#77&gt;#126&gt;#169の関係があるか?(生物試料以外)</li> </ul>  |  |
| <b>【二次判定基準】</b>  |  |
| <b>&lt;PCDDs&gt;</b>   |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>2378-TeCDDがΣTeCDDsの5%以下か?</li> <li>12378-PeCDDがΣPeCDDsの10%以下か?</li> <li>123478-HxCDDがΣHxCDDsの10%以下か?</li> <li>123678-HxCDDがΣHxCDDsの10%以下か?</li> <li>123789-HxCDDがΣHxCDDsの10%以下か?</li> <li>1234678-HpCDDがΣHpCDDsの30～65%の範囲にあるか?<br/>(PCP汚染の影響が大きい場合はあてはまらない)</li> </ul>  |  |
| <b>&lt;PCDFs&gt;</b>   |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>2378-TeCDFがΣTeCDFsの10%以下か?</li> <li>12378-PeCDFがΣPeCDFsの10%以下か?</li> <li>23478-PeCDFがΣPeCDFsの10%以下か?</li> <li>12378-PeCDFが23478-PeCDFの50～200%の範囲にあるか?</li> <li>123478-HxCDFがΣHxCDFsの15%以下か?</li> <li>123678-HxCDFがΣHxCDFsの15%以下か?</li> <li>123789-HxCDFがΣHxCDFsの5%以下か?</li> <li>234678-HxCDFがΣHxCDFsの20%以下か?</li> <li>1234789-HpCDFがΣHpCDFsの15%以下か?</li> <li>1234678-HpCDF&gt;1234789-HpCDFの関係があるか?</li> <li>1234789-HpCDFが1234678-HpCDFの40%以下か?</li> </ul> |  |
| <b>&lt;Co-PCBs&gt;</b>   |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>Co-PCBsで#118が最大、#105が2番目の異性体か?</li> <li>#156&gt;#157&gt;#169の関係があるか?</li> <li>#126が#77の25%以下か?</li> <li>#169が#126の20%以下か?<br/>(燃焼系発生源の影響が大きい場合はあてはまらない)</li> <li>#81が#77の20%以下か?</li> <li>#105が#118の60%以下か?</li> <li>#123が#105の20%以下か?</li> <li>#157が#156の50%以下か?</li> <li>#169が#157の15%以下か?<br/>(燃焼系発生源の影響が大きい場合はあてはまらない)</li> </ul>   |  |

## 5. 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

### 5-1. 環境中でのPCBの水酸化代謝物への変成

ポリ塩化ビフェニル(PCB)は、1972年に製造が禁止されるまでに絶縁油や熱媒体などとして、国内で約54,000tが使用されており、強い毒性を持つ上、難分解性で高い生物蓄積性及び長距離移動性を有するため、POPsとして注目されている。そして、生体内に取り込まれたPCBの一部は、Cytochrome



P450の作用により体外に排泄され易い水酸化PCBへ代謝されることが知られるが、この代謝物がPCBの毒性発現機構において重要な役割を果たしていることが最近の研究で指摘されている。特に4位にOH基を持ち、その隣接位に塩素が置換する水酸化PCBの一部は、Thyroxineと化学構造が似ているため、甲状腺ホルモンの攪乱作用を有する可能性が疑われているため、生体試料について数多くの研究が行われている。一方、環境中でも水酸化PCBが生成される可能性も指摘されており、カナダのオンタリオ州南部での調査では環境水や魚、雪などから水酸化PCBが検出され、様々な環境媒体に水酸化PCBが存在することが明らかになってきた。そして、水酸化PCBに暴露された魚類で雌化の指標となるビデロジェニンが増加することも報告されており、水環境中の水酸化PCBの存在実態を明らかにすることは、環境中に残留するPCBの人の健康へ影響のみならず生態系への影響を解明する上で重要な課題であると考えられた。そこで筆者らは、比較的高濃度でPCBが残留していることが知られる都市域で、水環境中の水酸化PCBの存在実態について調査を実施し、環境中に残留するPCBが水酸化PCBへと変成する可能性について考察した。

調査の結果、2004～2006年に採取した大阪市域の海域および河川域の底質試料から、水酸化PCBと考えられる多くのピークが検出された(図10-1)。水酸化PCBは理論的に837種の異性体が存在するため、入手できた154種の標準物質では、全てのピークを同定することは出来なかったが、標準物質群とGC保持時間(RT)が近接し、同位体イオン強度比が一致するピークはすべて水酸化PCBであると考えた。そして、メチル化した水酸化PCBは、EIモードでのGC/MS測定時に、OH基が2位(Ortho位)にあると(MC/CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>、3位(Meta位)または4位(Para位)にあると(M-COC H<sub>3</sub>)<sup>+</sup>のフラグメントイオンを生成することが分かっていたため、この情報を用いて各水酸化PCBのOH基置換位置の推定を試みた。その結果、主なピークが(M-COC H<sub>3</sub>)<sup>+</sup>を有し、底質中の水酸化PCBは3位(Meta位)または4位(Para位)にOH基を持つ成分が多いと推定された。

今回、大阪市域の底質から検出された水酸化PCBの総濃度は平均24ng/g-dry (0.90～150ng/g-dry)であり(表10-1)、同族体組成はおおむねOH-TriCB、OH-TetraCB、OH-TentaCBの割合が高く、PCBとよく似た傾向を示した(図10-2)。しかし、水酸化PCBの方がPCBに比べて低塩素化物の比率がやや高い同族体組成を示したことから、水環境中では低塩素化のPCBほど速やかに水酸化PCBへと変化していると推察できた。そして、これら底質中の水酸化PCBは、環境中に残留するPCBがOHラジカルと反応して物理化学的に生成されたものが沈降したか、生物の代謝排泄物または微生物による分解生成物である可能性が考えられた。しかし、底質には太陽光が届きにくいことから、OHラジカルが反応に関与しているとは考え難い。我々は、日鉄環境エンジニアリング(株)の森田ら(2008)との共同研究において、遮光条件下でも土

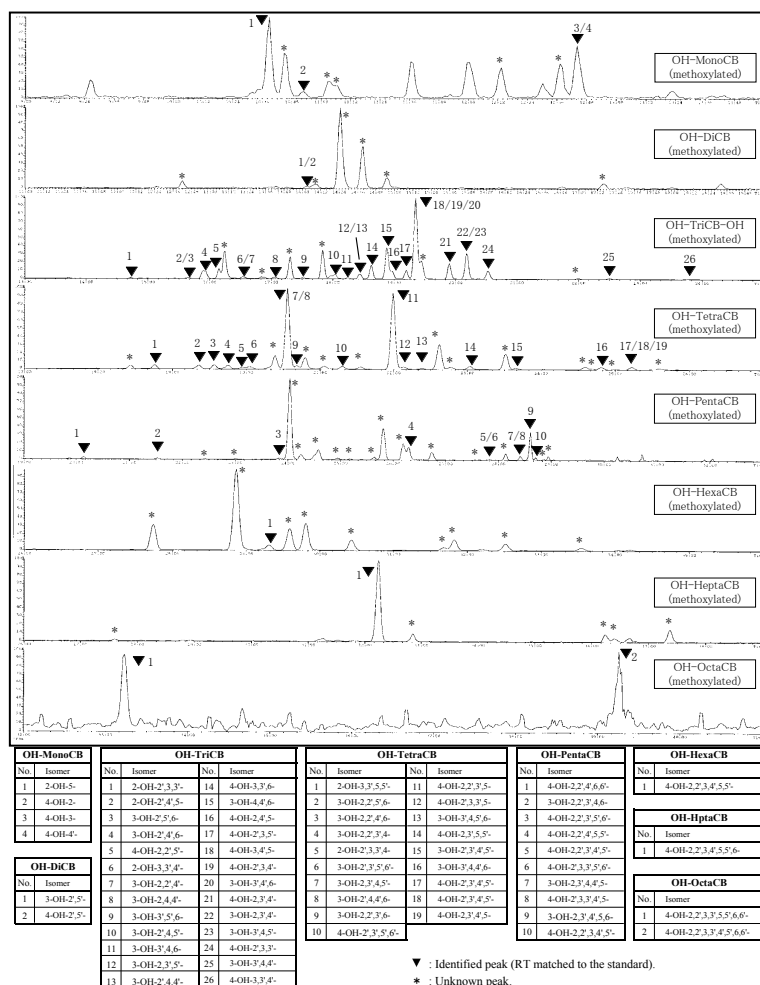


図 10-1. 底質試料から検出された水酸化 PCB (メチル誘導体化物) のクロマトグラム

表 10-1. 底質中の水酸化 PCB 濃度および PCB 濃度に対する割合

|            | Concentrations (ng/g-dry) |        |                  | OH-PCB/PCB ratios (%) |        |                |
|------------|---------------------------|--------|------------------|-----------------------|--------|----------------|
|            | mean                      | median | range            | mean                  | median | range          |
| OH-MonoCB  | 0.24                      | 0.16   | ( 0.017 - 0.71 ) | 38                    | 38     | ( 3.8 - 82 )   |
| OH-DiCB    | 1.6                       | 0.74   | ( 0.044 - 6.9 )  | 9.9                   | 5.2    | ( 1.1 - 38 )   |
| OH-TriCB   | 7.2                       | 1.4    | ( 0.36 - 41 )    | 6.2                   | 5.4    | ( 1.8 - 16 )   |
| OH-TetraCB | 8.1                       | 1.4    | ( 0.19 - 53 )    | 5.3                   | 4.6    | ( 0.66 - 15 )  |
| OH-PentaCB | 5.2                       | 1.8    | ( 0.21 - 36 )    | 6.5                   | 4.3    | ( 1.3 - 22 )   |
| OH-HexaCB  | 1.5                       | 0.33   | ( 0.016 - 14 )   | 3.4                   | 3.3    | ( 0.37 - 9.6 ) |
| OH-HeptaCB | 0.41                      | 0.14   | ( 0.024 - 3.5 )  | 2.3                   | 2.0    | ( 0.62 - 7.0 ) |
| OH-OctaCB  | 0.091                     | -      | ( - - - )        | 0.19                  | -      | ( - - - )      |
| Total      | 24                        | 6.0    | ( 0.90 - 150 )   | 5.2                   | 4.2    | ( 1.4 - 13 )   |

壤に水分を加えるとPCBから水酸化PCBへの変成が有意に進行することを見出しており、これは土壤中に存在する微生物が水酸化PCBの生成に関与していると推察している。よって、本研究で底質から検出された水酸化PCBも、微生物が生成に関与した可能性が高いと考えられた。

同様に生物試料(タチウオ、ハマチ、ムラサキガイ、ネットプランクトン)も調査した結果、全ての試料から水酸化PCBが検出された。しかし、いずれの試料からも1及び8、9塩化物の水酸化PCBは確認できなかった。また、同じ地点で採取した底質と水生生物から検出された水酸化PCB成分組成を比較すると、プランクトンは底質と比較的類似した成分組成を示したものの、ムラサキガイや魚類(ハマチ、タチウオ)は底質と明らかに異なる成分組成を示した。さらに、水生生物中で検出された主な水酸化PCBのピークも、底質と同様に[M-COC H<sub>3</sub>]<sup>+</sup>のフラグメントイオンを多く有することから、そのほとんどが3位(Meta位)または4位(Para位)にOH基を持つ水酸化PCB成分であると推定された。

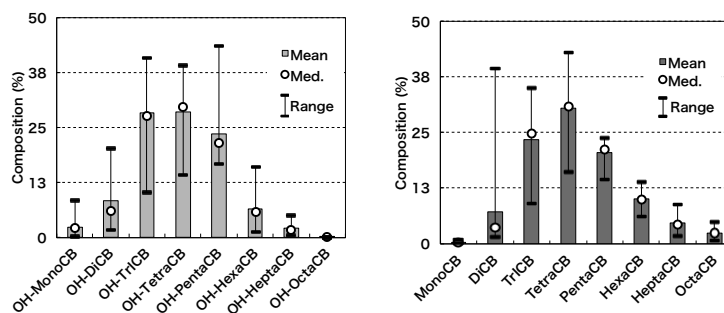


図 10-2. 底質中水酸化 PCB(左)と PCB(右)の同族体組成

## 5-2. 有機リン系農薬クロルピリホスの熱反応によるダイオキシン様物質生成の可能性

クロルピリホスは、有機リン系殺虫剤であり、中枢神経系のアセチルコリンエステラーゼ活性を阻害することにより殺虫活性を有する。また、このクロルピリホスは、農薬としての用途のほか、シロアリによる建物への被害を防止する目的で木材に塗布、浸透させる防蟻剤としても使用されていた。しかし、シックハウス症候群との関連性が示唆されたため、建築材料にクロルピリホスを使用しないことが定められたため、これまでクロルピリホスを防蟻剤として浸透された木材は、今後、廃棄物として、廃棄物処理施設に持ち込まれることが予想される。これまでにクロルピリホスを約160℃に加熱すると分解し、塩化水素、ホスゲン、リン酸化物、窒素酸化物、イオウ酸化物を含む有毒で腐食性のフュームを生じることは知られているが、熱反応によるフューム以外の生成物に関する詳細については不明な点が多いのが現状である。

2,4,5-トリクロロフェノールの熱反応により2,3,7,8-TeCDDが生成するという報告がなされて以来、焼却処理過程における化学物質の熱反応生成物については留意が必要であるということが強く認識されるようになってきた。このことから、クロルピリホスでも同様の反応が起こる可能性が考えられ、予想される熱反応生成化合物(構造I)がどのような毒性を有するかは現段階で明らかにはなっていない(図11-1)。そのため、こうした点を含めてクロルピリホスの熱処理により、高い毒性を発現する化学物質が生成する可能性について検討する必要があると考えた。そこで、これまでの経験を活用して、クロルピリホスの熱反応生成物のGC/MSによる解析と生成物の毒性試験により得られた知見についてまとめた。なお、一般的なゴミ焼却場における焼却温度は850～950℃であり、本研究で取り扱った200～300℃という温度レベルよりかなり高温であるが、燃焼管理という点から重要であると考えた。

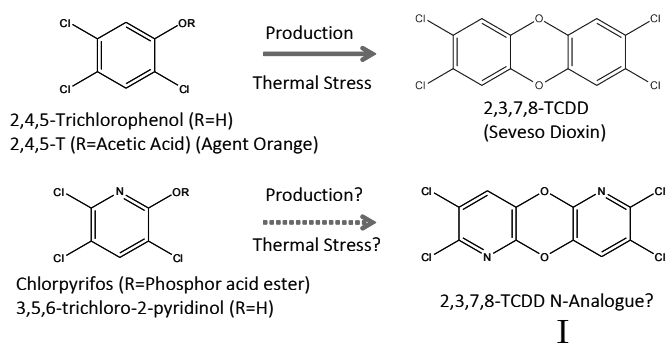


図 11-1. クロルピリホスの熱反応により生成することが予想されるダイオキシン様物質 I

まず、標準物質として販売されているクロルピリホスを380℃で15分間加熱後、精密質量スペクトルを得るために飛行時間型質量分析計(TOF/MS)を用いて、GC/MS測定を行った。GCカラムには、D B-5MSを用い、電子イオン化(EI)法で分解能5,000(50% valley)、スキャン範囲50-800でマススペクトルを測定した。測定の結果、GC保持時間(分)の4.12、4.83、6.26、9.93、12.85にピークが観測されたが、9.93分のピークはクロルピリホスによるピークであった(図11-2 a)。反応生成物のピークとして最も大きな4.83分のピークのマススペクトルは、分子式C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>NOのモノアイソトピックイオンのm/z値と合致することから、このピークはクロルピリホスからリン酸エステル部位が分解することにより生成すると考えられる3,5,6-トリクロロ-2-ピリジノールだと考えられた(図11-2 b)。また、12.85分のピークのマススペクトル(図11-2 c)で得られたピークm/z 377.8299、342.8572、307.8919はそれぞれ、分子式C<sub>1</sub>

$\text{C}_{10}\text{H}_2\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{Cl}_5\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}$ のモノアイソトピックイオンの $m/z$ 値(計算値)と良い一致を見たことから、このピークはクロルピリホスから熱分解により生じると考えられる3,5,6-トリクロロ-2-ピリジノールの二分子が脱水縮合した6塩素化ビピリジニルエーテル(構造II)あるいは窒素原子とピリジン骨格が結合した6塩素化体(構造III)で、342.8572および307.8919は塩素が脱離したフラグメントイオンピークであると予想された。

次に、クロルピリホスの熱反応における主生成物と考えられる3,5,6-トリクロロ-2-ピリジノールを基質とし、熱反応を行った場合、どのような生成物が発生するか、前項と同様の手法で検討を行った。GC/MS測定は前項と同様にG

C/TOF/MSで分析を行ったが、感度不足により明瞭な結果が得られなかったため、二重収束型の高分解能GC/MSを用いて高感度測定を行った。その結果、GC保持時間(分) 24.82、31.40、31.87、36.35、46.62に3,5,6-トリクロロ-2-ピリジノールの熱反応生成物由来と考えられるピークが観測された(図11-3 a)。GC保持時間24.82(peak 1)および31.87分(peak 3)のマススペクトルは同様であり、異性体によるピークだと考えられた(図11-3 b)。また、このマススペクトルは図11-2 cのマススペクトルとも合致することから、図11-2の物質IIあるいはIII由来のピークであると予想される。また、31.40(peak 2)および36.35分(peak 4)のピークについては、マススペクトルが同様であり、これらも異性体によるピークだと考えられた(図11-3 b)。さらに、分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2$ のモノアイソトピックイオンの $m/z$ 値(計算値)と合致することから、これらのピークはクロルピリホスの縮合反応により生成することが予想された2,3,7,8-TeCDDと類似の構造を有する物質I(図11-1)であると考えられた。この物質I由来と考えられるピークが二本あることは、生成時に中間体を経たSmiles転位が起こったことにより、異性体が形成されたと考えれば説明できる。GC保持時間46.52分(peak 5)のピークは $\text{C}_{15}\text{H}_3\text{Cl}_8\text{N}_3\text{O}_2$ の化学式である物質由来と考えられ、そこから塩素がひとつ断片化したフラグメントイオンが $m/z$  502~510のピークに相当すると考えられる。

これらクロルピリホスの熱反応生成物がダイオキシン様の毒性を有するかについて、DR-CALUX®法を用いて評価を行った。ここで用いたDR-CALUX法とは、生物細胞(ラット肝臓ガン細胞にルシフェラーゼ遺伝子を組み込んだH411E-luc細胞)により直接ダイオキシン毒性等量(TEQ)を測定する方法で、ダイオキシン様物質の簡

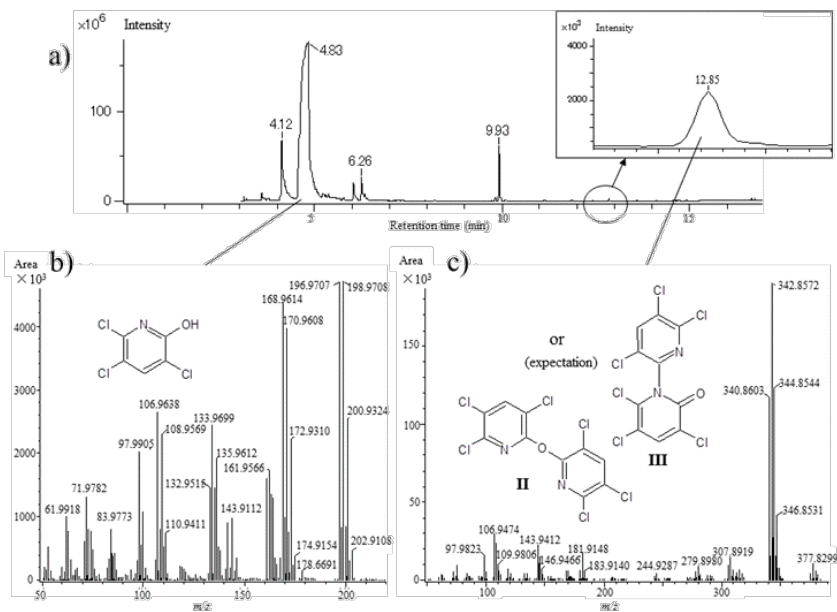


図 11-2. GC/TOF/MS を用いたクロルピリホス熱分解生成物の検索：  
クロルピリホス熱分解生成物の TIC クロマトグラム(a)と  
4.83 分(b)と 12.85 分(c)に出現したピークのマススペクトル

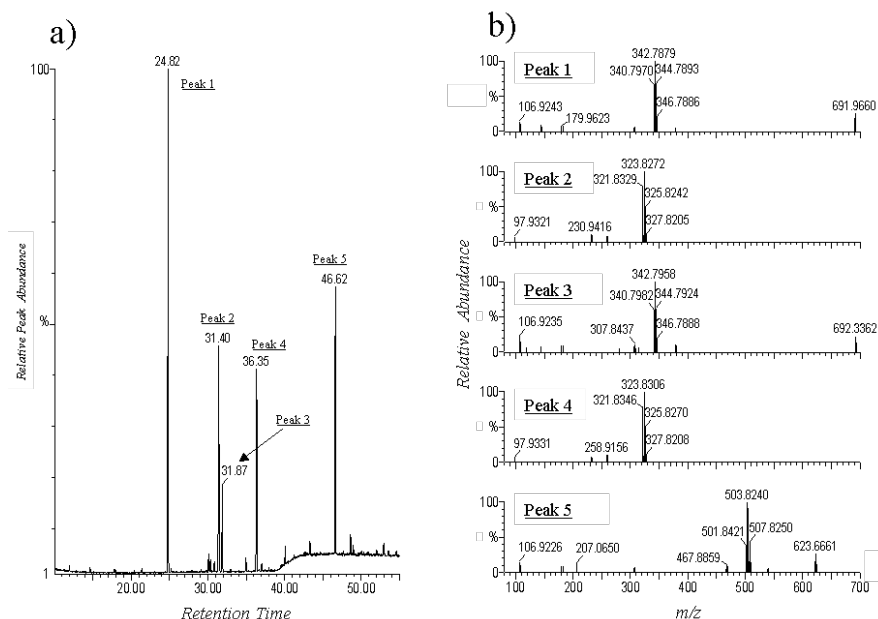


図 11-3. 3,5,6-トリクロロ-2-ピリジノール熱反応生成物の高分解能 GC/MS の測定結果：TIC クロマトグラム(a)と主なピークのマススペクトル(b)

易毒性評価にも利用されている分析法であり、ダイオキシン類が細胞内に取り込まれる時にAhレセプターを介して薬物代謝酵素を誘導することを利用し、その酵素誘導が多いほど強く発光する仕組みを持たせた細胞により、毒性の大小を評価するものである。上述のクロルピリホスおよび3,5,6-トリクロロ-2-ピリジノールの熱反応の分析において得られた溶液を評価試料とした。まず、熱反応をさせていないクロルピリホスの溶液では、TEQは定量限界値(20ng/g)以下であった。一方、300℃で反応により得られた溶液については、TEQが116ng/g、380℃では1,690ng/gと求められた。次に3,5,6-トリクロロ-2-ピリジノールについて同様に実験に用いた試料の毒性評価を行ったところ、380℃で143,000ng/gとクロルピリホスと比較して二桁高い値が得られた。この結果は、クロルピリホスの熱反応、あるいはクロルピリホスを含有する廃棄物の燃焼によりダイオキシン様の毒性を有する化合物が発生し、生物に対する毒性影響が加熱および燃焼により増加する可能性を強く示唆している。クロルピリホスの熱反応による予想生成物質Iは、2,3,7,8-TeCDDと類似した構造を有する(図11-1)。そのため、この物質Iの生成が高いTEQ値を示すひとつの要因になっている可能性があると考えられた。

以上の結果から、クロルピリホスを含有した廃棄物については燃焼処理を行う際には環境負荷の点から鑑みてさらなる検討が必要であると考えられる。

### 5-3. 塩素系難燃剤Dechlorane Plus (DP) の測定法開発と国内の環境汚染の実態

これまでの代表的なハロゲン系難燃剤が国際的に規制されることとなり、欧米では難燃剤の主流が環境対応型の無機系や有機リン系へ移行しつつあるが、これらは一般的に難燃化効率があり良くないとされることから、我が国ではまだまだハロゲン系難燃剤の需要が高い傾向にある。そのため、臭素系難燃剤の代替えとなる効率の良い難燃剤が求められており、その一つとして塩素系難燃剤のDechlorane Plus(DP)がにわかに注目され始めてきた。DPは、1960年代にMirexの代替え品として開発された製品であり、現在でも開発元であるアメリカのOccidental Chemical Corporationにより、年間450t以上生産されている。また、中国Jiangsu Anpon Electrochemical Co., Ltdでも2003年から製造が開始され、急激に生産量を増やし、最近の年間製造量は300～2,000tにも上るとされている。そのため、世界中での生産量は4,500t以上にも達すると推定されており、国内でのDPの年間需要量(2005)は500～600tあるとされている。このDPは、Hexachlorocyclopentadieneと1,5-cyclooctadieneからDiels-Alder反応を利用して生成される。そのためDPは、塩素化Norbornene骨格を有し、POPs条約対象物質として規制されているドリン類やクロルデン類などと化学構造が類似している(図12-1)。しかし、DPの毒性についてはほとんど分かっておらず、U.S.EPAが高生産量化合物に指定して製造元に対して詳しい情報の収集を要請しているが、未だに十分な情報は得られていない。

そのような中、2006年にHohらが五大湖周辺を調査し、環境中から初めてDPを検出したことにより、新たな環境汚染物質として欧米や中国を中心とした地域で様々な調査が行われ始めた。また、DPには「難分解性」、「高蓄積性」、「長距離移動性」といったPOPsとしての必須条件の3つの性質があるため、将来POPs条約対象物質の候補として取り上げられる可能性も考えられるようになってきた。しかし、筆者らが知る限り2011年時点での国内のDPに関する調査は存在しなかった。そこで、これまで国内の環境調査を実施し、DP汚染の実態把握に努めてきた。ここでは、これまでの調査結果をまとめるとともに、国内の汚染状況を国外の実態と比較して評価した。

試料は全て関西地域から収集した。屋内ダスト試料は、2011年に大阪府北部(箕面市)と兵庫県南部(神戸市)の住宅地域にある各一軒の一般的な家屋で、電化製品周辺にあった埃を手で集めるか、部屋全体からサイクロン型掃除機を用いて採取した。また、大阪府北部の同じ住宅の庭からは表層約5cmの土壌も採取した。屋外沈着物試料は、2011年に大阪市内の幹線道路沿いの建物から窓枠付着粉塵と、その周辺の路上堆積物を採取した。底質試料は、2008～2010年に大阪市域においてエクスマンバージ採泥器を用いて採取し、湿泥状態で冷蔵(4℃)保存していた4地点の表層底質を試料として用いた。また、2011年には、これらの地点を含む大阪市域の26地点から同様に表層底質を採取した。植物葉試料として、2013年に大阪府内2ヶ所(大阪市と箕面市)でスダジイ、ヒラドツツジ、キンモクセイ、クスノキ、ナツミカンの葉を採取した。併せて、野菜試料として大阪

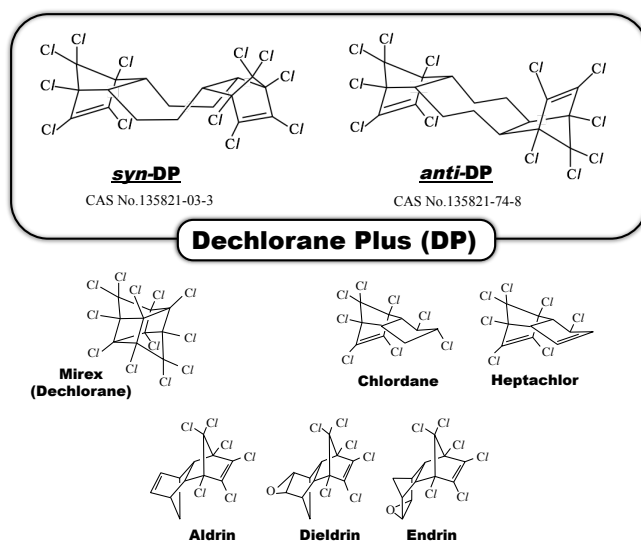


図 12-1. Dechlorane Plus と有機塩素系 POPs の化学構造



府内の店舗で大阪産の小松菜と茨城産の水菜を購入した。

試料の抽出と精製は、環境省のPOPsモニタリング調査の方法を元に、DPと有機塩素系農薬のPOPsが同時分析可能な方法を開発して用いた。また、DPは、現在、POPs条約の規制物質としては挙げられていないものの、将来、POPs対象物質の候補として取り上げられる可能性が考えられるため、高分解能ガスクロマトグラフィー/電子イオン化-質量分析法(HRGC/EI-HRMS)を用いて、POPsと同時測定を行った。なお、DPとMirexの定量イオンは271.8102とし、確認イオンを273.8072とし、装置の検出下限値(S/N=3)をそれぞれ0.5pgと0.2pgとして定量した。

今回の調査では、DPの二つの異性体についてNativeおよび<sup>13</sup>Cラベル化体の標準物質を用いて分析したが、100μg/mL(*n*-ノナン溶液)の標準物質を未開封のアンプルのまま約-25℃の冷凍庫で約1年半保存したところ、*anti*体のピーク強度は*syn*体の約20-30%程度になっていた。そこで、室温保存されていた同じ製品の同一ロット品と比較すると、低温保存していたもので*anti*体だけ濃度が減少していることが分かった。この現象は未開封のアンプルで保存していた同一ロット製品の比較により確認されたので、保存中の分解による可能性は低いと考えられる。よって、このような濃度変化は、高濃度の標準液を低温保存したために*anti*体が析出して容器壁面へ吸着し、測定用標準液として希釈したときに生じたのではないかと予想している。そのため、*anti*-DP標準液を保存する場合には、溶媒や保存温度とあわせて濃度にも注意が必要であると考えられる。

ここで開発した方法を用いて調査したすべての試料からDPが検出され、濃度が最も高かったのは屋外沈着物試料の窓枠付着粉塵(平均250ng/g-dry; 240~270ng/g-dry)であった(図12-2)。また、その試料を採取した建物周辺の路上堆積物からは、平均 110ng/g-dry (74~150ng/g-dry)のDPが検出された。他の報告で屋外沈着物としての比較データはないものの、この濃度は中国のDP製造施設周辺や電子機器廃棄物(e-waste)処理場内の土壌よりは低かった。しかし、他国のe-waste処理場周辺や一般的な地域の土壌の濃度よりは高いレベルであった。一方、一般家屋における屋内ダスト中のDP濃度は、平均13ng/g-dry (2.9~42ng/g-dry)であり、エジプトと比べると高いものの、中国のe-waste処理場付近よりは明らかに低く、中国やカナダ、アメリカで報告されているレベルとほぼ同じであった。このことから、我が国の一般家屋の室内汚染レベルは諸外国と大きな差がないと考えられた。また、これらの屋内ダストは、室内に設置されている電化製品などに含まれる難燃剤の影響を強く受けていると考えられるが、DP濃度は屋外沈着物試料より明らかに低かった。これは、国内のDP給源が主に屋外に存在している可能性を示しているのかもしれない。DPは、高電圧下で使用した場合にもトラッキングを発生させにくい性質を持つため、主に電気機器のワイヤーやケーブルなどの皮膜のポリマー樹脂の難燃剤として使用されることが知られていることから、屋外で使用されている送電線の皮膜や高電圧を必要とする電気設備、自動車部品などにもDPが使用されている可能性が考えられる。今回の屋外沈着物試料を採取した建物周辺は、都市域で交通量の多い幹線道路や送電線などが多く存在する。このことから、屋外使用されている製品が劣化し、DPを含んだ微細粉塵が窓枠に付着するか路上に堆積している可能性が予想される。しかし、今回の屋内外ダストの調査結果は非常に限られたものであるため、国内の一般的な汚染の傾向を示しているのかを判断することは難しい。また、DPがどんな製品に使用されているかについての情報は乏しいため、国内の汚染実態を把握する上において、今後、DP給源に関する調査も重要になると考えられる。

次にDP濃度が高かった試料は、河川域で採取した底質(230ng/g-dry)であり、中国のe-waste処理場近傍の貯水池底質よりは明らかに低いものの、DP製造施設付近の底質の濃度レベルに匹敵した。また、調査した底質から検出されたDP濃度は地点によって大きな差があり、平均DP濃度(33ng/g-dry)はオンタリオ湖の底質レベルよりは低かったものの、他五

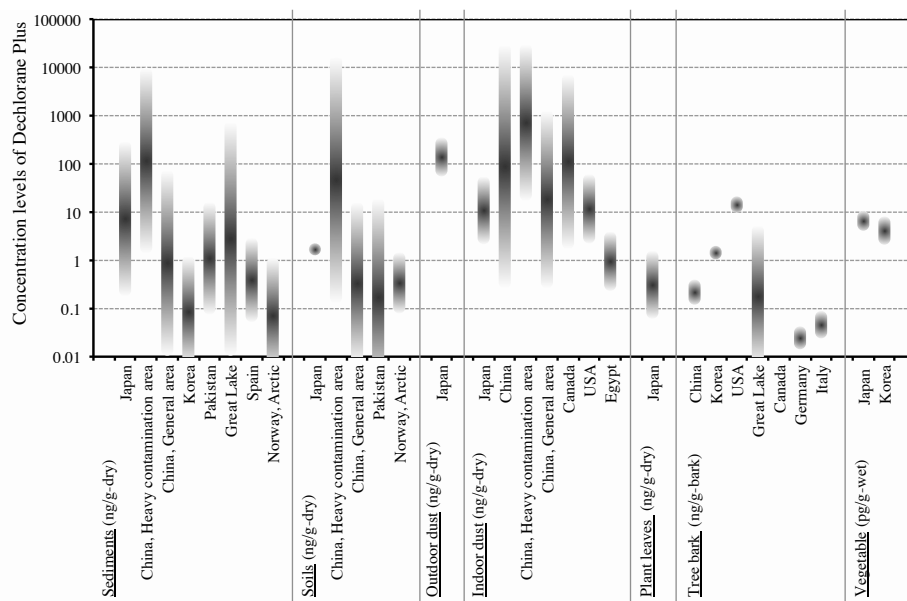


図 12-2. 我が国と諸外国の様々な環境媒体中の DP 濃度の比較



大湖や他地域の底質と比べると高いことが分かった。2011年に採取した底質の平均DP濃度を水域別に比較すると、河川域(43ng/g-dry) > 汽水域(26ng/g-dry) > 海域(5.6ng/g-dry)の関係があり、同じ水域で汽水域の底質中の濃度が高くなるダイオキシン類とは異なる分布傾向であった。ダイオキシン類が汽水域の底質で濃度が高くなるのは、上流から粒子と共に移動してきたものが汽水域で沈降して堆積した結果だと推測されていることから、DPは河川域で水系へ流入した後、あまり移動せずに偏在して残留していると考えられた。

土壌試料中のDP濃度は1.7ng/g-dryであり、DP製造工場付近やe-waste処理場周辺を除く、中国やパキスタンの工業地域など他地域の土壌とほぼ同レベルであった。しかし、今回の調査は一地点のみの結果であり、我が国の土壌中の濃度レベルを把握したとは言えず、今後さらに詳細な調査が望まれる。

植物葉試料(キンモクセイ、ナツミカン、ヒラドツツジ、クスノキ、スダジイ、それぞれの葉)からは、0.082~1.2ng-dry (24~460pg/g-wet)の濃度範囲でDPが検出された。他地域の植物調査では、植物樹皮のDP濃度の報告があるが、諸外国の樹皮中の平均DP濃度は中国で0.18~0.3ng/g、韓国で1.4ng/g、アメリカで16ng/g、五大湖周辺で0.91ng/g、ドイツで0.032ng/g、イタリアで0.067ng/gであったことから、今回調査した植物葉のDP濃度は、海外の樹皮中DP濃度と同程度であると言えた。さらに、大阪市内の屋外沈着物を採取した建物周辺で採取した植物葉の方が、箕面市内の住宅地で採取したものと比べて、やや濃度が高い傾向があり、これらの植物葉が汚染の地域差を示す可能性が示唆された。

食品として販売されていた国産の野菜と小松菜からは、それぞれ5.5pg/g-wetと8.0pg/g-wetの濃度でDPが検出された。このことから、同じ植物葉でも、野菜は樹木の葉よりDP濃度が一桁程度低いレベルであることが分かった。柿本らは、マーケットバスケット方式による食品から我が国のDP摂取量調査を実施しているが、緑黄色野菜群のDPは未検出(0.4pg/g-wet以下)であったとしている。また、他国では、Kimらが韓国の様々な食品におけるDP濃度を調査しており、野菜として調査したハクサイとジャガイモから、それぞれ $2.82 \pm 6.15$ と $4.02 \pm 8.98$ pg/g-wetのDPを検出しており、これは今回の結果とほぼ同じレベルであった。また、Wangらは中国のDP製造工場周辺で栽培されていた野菜(ネギ、レタス、ニラ、チンゲンサイ、菜の花)のDP濃度を報告しており、それらは今回の調査結果より明らかに高いレベルであった。よって、現状では我が国の野菜のDP濃度は韓国と同程度であり、その汚染レベルは高くはないと考えられた。

これら国内のDP汚染レベルを諸外国と比較すると、底質で他国よりやや高い傾向があり、その他の土壌や屋内ダスト、植物葉、野菜などでは他国と同じ程度の汚染レベルであることが分かった。しかし、屋外沈着物のDPレベルが、中国の汚染地域の底質や土壌の濃度に匹敵することから、今後さらに広い範囲で国内の汚染レベルを把握する必要があると考えられた。

今回DPを調査した試料の多くからは、Mirex(Dechlorane)も検出された。屋内ダスト試料からは平均0.016ng/g-dry (0.014~0.019 ng/g-dry)、屋外沈着物試料からは窓枠付着物で平均0.059 ng/g-dry(0.052~0.065 ng/g-dry)、路上堆積物で平均0.017 ng/g-dry (0.013~0.020ng/g-dry)、土壌試料からは0.0046ng/g-dry、底質試料からは30地点中20地点で平均0.090ng/g-dry (0.0026~0.58ng/g-dry)の濃度でMirexが検出された。このMirexの濃度は、同じ試料から検出されたDP濃度の平均0.39% (0.0087~3.4%)を占めた。これらのMirexは、日本で農薬として使用されたことがないため、試料から検出されたものは過去に難燃剤Dechloraneとして使用されたものに由来するのかもしれないが、現在も使用が継続しているDPに比べて、環境中での残留レベルは明らかに低かった。

次に、DPの異性体組成について見た。DPには、*syn*体と*anti*体の二つの異性体が存在するが、工業的に生産されているDP製品中では、*anti*体の比率(DP総濃度における*anti*体濃度の比率： $f_{anti}$ )がアメリカの製品で0.64~0.80、中国の製品で0.59~0.60と報告されており、差はあるものの製品中では常に*anti*体の比率が高くなることが分かっている。そこで、今回調査した国内の試料についてもDPの異性体組成を比較すると、製品組成と同様にほとんどの試料

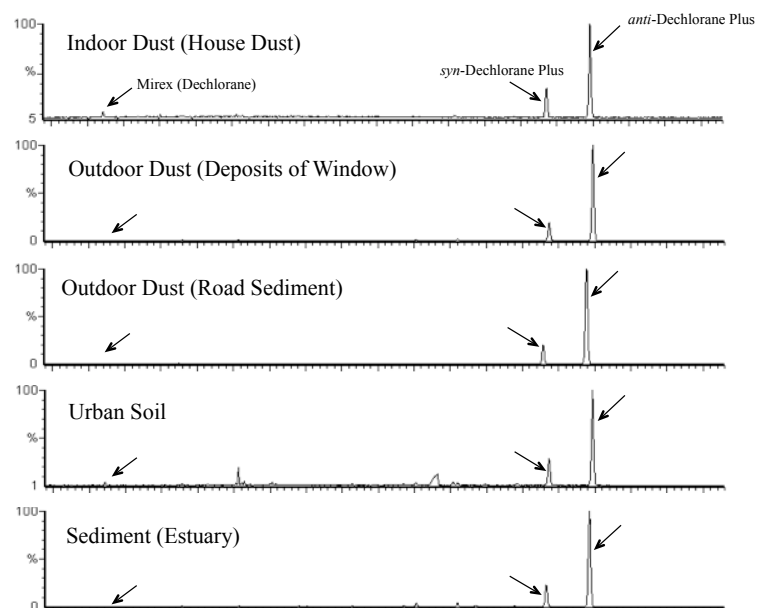


図 12-3. 環境媒体から検出された DP と Mirex のクロマトグラム

で $anti$ 体の方が高い傾向が見られた(図12-3)。屋外試料(沈着物、土壌、底質)では、 $f_{anti}$ は0.69～0.85であり、一部の試料でDP製品よりやや高い傾向があるものの、中国の底質(0.61～0.95)や土壌(0.44～0.97)、韓国の底質(0.75～0.86)、五大湖の底質(0.48～0.92)、スペインの底質(0.56～1.00)などとほぼ同様であった(図12-4)。一方、今回調査した屋内ダストの $f_{anti}$  (0.41～0.77)は、屋外試料と比べてやや低い傾向が有り、ばらつきも大きかった。中国やカナダで調査された屋内ダストの $f_{anti}$ は、それぞれ0.16～0.93と0.078～0.95であると報告されており、同様にばらつきも大きく、本調査結果と同様の傾向がある。さらに我々が調査した植物葉試料や野菜試料の $f_{anti}$ も0.59～0.80の範囲で $anti$ 体の比率がやや低くなる傾向があった。これらDPの異性体組成の差は、異性体間の物性の差により生じた挙動の違いを示している可能性がある。これまでの報告によると、発生源が少ないと考えられる汚染レベルの低い地域で環境試料中から検出されるDPは、 $syn$ 体の比率が高くなる傾向がある。一方、ある程度のDP濃度が検出されている土壌や底質においては、 $anti$ 体の比率が高くなることが報告されている。今回調査した試料においても、濃度が高い試料では $f_{anti}$ が高い傾向があった。汚染レベルの低い地域で $f_{anti}$ が低い原因としては、長距離輸送過程において大気中で $anti$ 体が光分解する可能性が指摘されている。それに対して、給源近くの土壌や底質において $anti$ 体の比率が高くなる原因の一つとして、筆者は異性体による吸着性の違いがあるのではないかと考えている。本調査を始める際の分析法の検討段階で、 $n$ -ノナン溶液として調製されたDP標準液を長期間低温保存したことにより異性体存在比に差が生じたことの原因は、 $anti$ 体のみがアンプルのガラス壁面に吸着して希釈段階で再溶解できなくなったためだと推測した。よって、環境中においても、DPの $anti$ 体の方が土壌や底質の粒子へ吸着して残留しやすく、 $syn$ 体に比べて長距離移動しにくいのではないかと予想している。しかし、このような環境中での異性体組成の変化について把握するためには、更なる調査が必要だと言えるだろう。

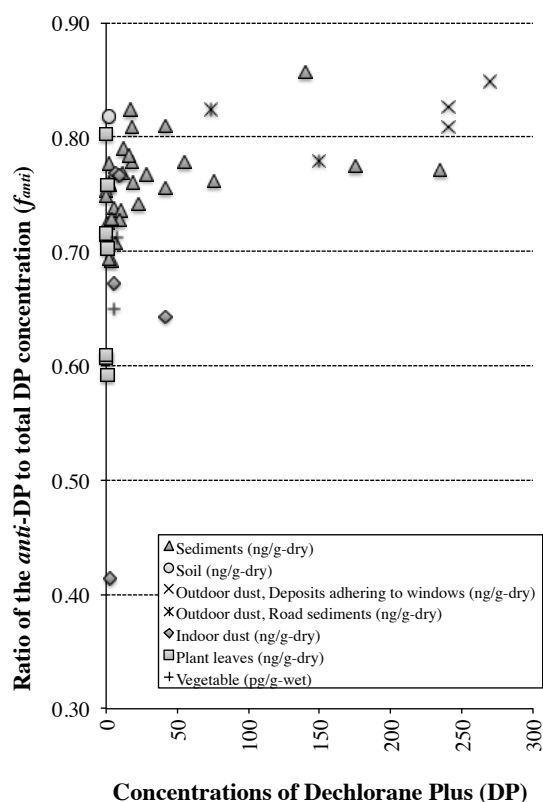


図 12-4. 環境媒体中の DP の異性体比( $f_{anti}$ )と濃度の関係

## 6. 総括

本論文は、これまでの都市域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整理した。

ここ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。

(注) 要約の文量は、学位論文の文量の約10分の1として下さい。図表や写真を含めても構いません。

(Note) The Summary should be about 10% of the entire dissertation and may include illustrations