

学位論文要旨 Dissertation Abstract

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
Title of Dissertation 環境動態と発生源の解析に関する環境化学的研究

学位論文要旨：
Dissertation Abstract

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な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。

まず、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た。とくに土壌では、地理的濃度分布が発生源の位置や土地利用状況とは関係ないこと、燃焼系発生源と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。さらに水環境調査により、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。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。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顕れつつあることが確認された。

次に、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。さらに、大阪湾から太平洋に至る海域の水質・底質調査を行った結果、水質・底質ともに外洋に至る過程でダイオキシン類濃度が減少する傾向があり、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溶存態と懸濁態に分けて採取し、それぞれのダイオキシン類を分析した結果、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($\delta^{15}\text{N}$)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。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。

さらに、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。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。本手法は後に国土交通省の精度管理マニュアルに採用された。

最後に、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。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。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。

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。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。