

学位論文審査の結果の要旨

| | |
|------|--|
| 氏名 | 先山 孝則 |
| 審査委員 | 主査 高橋 真 副査 多田 邦尚 副査 光延 聖 副査 石橋 弘志 副査 山口 晴生 |

論文名

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

審査結果の要旨

残留性有機汚染物質（POPs）は、難分解性で高蓄積性、長距離移動性、有害性を併せ持ち、地球規模での汚染拡大やヒトの健康への悪影響が懸念されている。2004年にはPOPsを国際的に廃絶・削減する目的で「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs条約）」が発効され、DDTなどの有機塩素系農薬やポリ塩化ビフェニル（PCBs）、ダイオキシン類などの12物質群が規制対象となった。また、わが国では、1990年代にダイオキシン類による環境汚染が大きな社会問題となり、2000年には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」が施行された。このような背景のなか、ダイオキシン類による汚染実態を把握するための各種環境モニタリングの実施とともに、その発生源対策や汚染の拡大防止を目的とした詳細な発生源解析や環境動態の解明が求められてきた。そこで本研究では、産業活動が活発で人口密度が極めて高い大阪市等の都市環境を対象として、包括的な環境モニタリングを実施し、ダイオキシン類をはじめとするPOPsによる環境汚染の実態を把握するとともに、それら物質の環境動態と発生源について解析、考察した。また、環境中のPOPs変成体や新規候補物質を対象とした分析法開発などを行い、潜在的な化学物質汚染の実態解明に関する調査研究を実施した。得られた研究成果の概要は、次のようにまとめられる。

まず、大阪市におけるダイオキシン類汚染の行政調査の結果をまとめ、ダイオキシン類対策特別措置法が施行される前後の土壌・水質・大気における汚染の実態とその地理的分布および経時的变化について解析している。その結果、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を明らかにした。さらに水環境では、水質中のダイオキシン類濃度が河川上流部で高く、下流ほど低くなる一方、底質濃度は、汽水域で高く、河川上流部や港湾域で低い傾向があることを指摘した。またそれらの結果から、水環境中のダイオキシン類は河川水を介して流下し、塩分濃度の上昇する汽水域で懸濁物に吸着するとともに、流速低下により底質に沈降・堆積すると推察した。加えて、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を確認した。

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・考察している。大阪市域の大気および植物を対象とした

モニタリング調査では、植物の葉が大気中のガス態ダイオキシン類の長期的な濃度変動を反映しており、大気汚染の監視媒体として有用な指標となることを示唆した。さらに、大阪湾から太平洋に至る海域の水質・底質調査では、海水中のダイオキシン類濃度は、河口・沿岸域から外洋域に向けて急激に減少すること、大阪湾中部の海水では、ダイオキシン類の 80% (TEQ ベース) が懸濁態に存在していること、などを明らかにした。また、それらの結果から、陸域からの流入したダイオキシン類の多くは、粒子とともに沿岸部近くで沈降し、外洋域への拡散は限定的であることを指摘した。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調査、解析した結果、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 のみが濃縮されることを明らかにした。従って、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指摘した。

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を実施している。とくに、水質でダイオキシン類濃度が高い傾向にあった大阪市内の河川上流域で詳細調査を行い、得られた結果をクラスター分析およびケミカルマスバランス法で解析することにより、ダイオキシン類の負荷源として、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類の寄与率が大きいことを解明した。また、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異性体プロファイル等に関する情報を整理・活用することで、新たな環境測定データの精度管理手法を考案・確立した。

加えて、潜在的な化学物質汚染に着目した調査研究では、甲状腺ホルモンかく乱性が指摘される水酸化 PCB (OH-PCB) について底質と水生生物を対象とした調査を行い、それぞれの試料から多様な構造の OH-PCB を検出するとともに、底質中の OH-PCB 濃度は平均 24ng/g-dry で PCB 濃度の平均 5.2% に相当することを明らかにした。また、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過程について、ガスクロマトグラフ質量分析計および *in vitro* バイオアッセイ DR-CALUX を用いた解析を行い、2,3,7,8-TeCDD 類似物質の生成があることや、熱分解物がダイオキシン様の毒性ポテンシャルを有することを確認した。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、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て多様な環境媒体にその汚染が広がっていることを日本で初めて明らかにした。

以上、本研究により、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が明らかとなるとともに、測定データの精度管理や発生源解析に有用な新たな手法論が確立された。これらの研究成果は、実際の環境行政や関連の研究機関において貴重な基礎情報や解析・評価ツールとして活用されており、わが国の環境保全や住民の健康リスク管理に貢献するものとなっている。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 候補物質による汚染拡大など、潜在的な化学物質汚染の進行を指摘した点も、今後の環境計測学・環境化学の発展に寄与する先駆的な成果といえる。

本学位論文の公開審査会は、平成 29 年 2 月 4 日に愛媛大学農学部で開催され、口頭発表と質疑応答が行われた。引き続き学位論文審査委員会を開いて本学位論文の内容を審査した。その結果、本学位論文に記載された研究成果は、新規性と学術性が高く、その内容は農学（環境計測学・環境化学）に関連する学問領域において高く評価されることから、審査委員全員一致して、博士（農学）の学位を授与するに値するものと判定した。