

(第3号様式)(Form No. 3)

## 学位論文要約 Dissertation Summary

氏名 (Name) 後藤哲智

論文名: 日本沿岸におけるハロゲン化ダイオキシン類の時空間分布と発生源  
(Dissertation Title) Spatio-temporal distribution and sources of halogenated dibenzo-*p*-dioxins in Japanese coastal waters

塩素化・臭素化ダイオキシン類 (PCDD/Fs・PBDD/Fs) は、一般・産業廃棄物の焼却過程で非意図的に生成するほか、特定の農薬や工業製剤中に不純物として混在することが知られている。なかでも臭素化ジベンゾフラン (PBDFs) は、ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDE) 製剤の不純物であることが近年の調査で判明したことから、それらの使用・廃棄に伴う環境汚染の拡大と、ヒトや野生生物への曝露が懸念されている。また最近の研究では、海域における臭素化ダイオキシン (PBDDs) の天然生成が明らかとなり、沿岸性魚介類への慢性的な曝露が指摘されている。そのため、陸域及び海域で発生する多様なダイオキシン類を対象とした包括的なモニタリング調査が望まれるが、それらの汚染実態や経年変化、そして発生源に関する科学的知見はほとんど集積されていない。

そこで本研究では、人為・天然起源双方に由来するハロゲン化ダイオキシン類の時空間分布と発生源を究明するため、1) 東京湾堆積物に残留する PBDD/Fs の歴史トレンドと起源の解析、2) 瀬戸内海のイガイに蓄積する人為・天然起源ダイオキシン類の曝露実態と地理的分布の調査、3) 起源未知ダイオキシン類の探索・同定、4) 沿岸海域におけるダイオキシン生成メカニズムの推定を試みた。

### 1) PBDD/Fs 汚染の歴史トレンドと起源の解析

東京湾で採取した年代既知の堆積物試料を用いて、過去1世紀 (1895–2000年) にわたる PBDD/Fs 汚染の歴史トレンドと発生源の解明を試みた結果、堆積物から検出された PBDDs と PBDFs の時空間分布パターンは明らかに異なることが判明した。表層堆積物に残留する PBDFs の濃度は、湾奥から湾口部に向かって減少傾向を示し、この空間分布パターンは同一堆積物から検出された PBDEs の結果と類似していた。また、堆積物コアから検出された PBDFs と PBDEs の濃度は1960年代から急激に上昇し、主要異性体である1,2,3,4,6,7,8-HpBDFとBDE-209の濃度間に有意な正の相関関係が認められた。これらの結果は、PBDFsの主要な汚染源がPBDE製剤、とくにDecaBDEであることを示唆している。

一方で、表層堆積物に残留する PBDDs の濃度は湾内全域で比較的均質であった。また、堆積物コアから検出された PBDDs の濃度と異性体組成は、過去 1 世紀にわたって僅かな変動しか示さず、分析したすべての堆積層において 2,7-/2,8-DiBDDs 及び 1,3,7-/1,3,8-triBDDs が主体であった。これらの PBDD 異性体が 20 世紀初頭に堆積した深層コアから検出されたことは特筆すべきことであり、この結果は海域における PBDDs の天然生成を強く支持している。

## 2) 人為・天然起源ダイオキシン類の曝露実態と地理的分布の調査

イガイを生物指標としたモニタリング調査により、瀬戸内海沿岸には人為起源の PCDD/Fs に加え天然由来の PBDDs が遍在していることが明らかとなった。瀬戸内海東部沿岸のイガイは過去に水田除草剤として使用されたクロロニトロフェン及びペンタクロロフェノールの不純物 (1,3,6,8-/1,3,7,9-TeCDD・OCDD) に汚染されていた一方で、西部沿岸のイガイは PCDDs を上回る濃度の 1,3,7-/1,3,8-TrBDDs を高蓄積していた。以上の結果は、海産の魚介類が人為・天然起源双方に由来するダイオキシン類に複合的かつ慢性的に曝露されていることを示唆している。

## 3) 起源未知ダイオキシン類の探索・同定

二次元ガスクロマトグラフ高分解能飛行時間型質量分析計 (GCxGC-HRToFMS) を駆使して、起源未知ダイオキシン類の探索・同定を試みた結果、瀬戸内海のイガイは 2 臭素 1 塩素化ダイオキシン (DiBMoCDDs) に曝露されていることが判明した。興味深いことに、イガイから検出された DiBMoCDDs と 1,3,7-/1,3,8-TrBDDs の地理的分布パターンは概ね一致し、両化合物の濃度間には有意な強い正の相関関係が認められた。このことから、DiBMoCDDs は海洋起源のミックスハロゲン化ダイオキシンであると推察された。

## 4) 沿岸海域におけるダイオキシン生成メカニズムの推定

GCxGC-HRToFMS による網羅的スクリーニング解析により、1,3,7-/1,3,8-TrBDDs や DiBMoCDDs の生成前駆体と考えられる 6-HO-BDE-47/2'-HO-BDE-68 及び HO-TrBMoCDE が、同一地点で採取した褐藻とイガイの両検体から検出・同定された。この結果は、海藻類などの海洋生物種が、ジフェニルエーテル類の分子内環化反応を介して、特定のダイオキシンを生合成していることを暗示している。また特筆すべきことに、イガイに蓄積していた 1,3,7-/1,3,8-TrBDDs と DiBMoCDDs の濃度は、褐藻で認められた濃度の約 30 倍高値であったことから、これらのハロゲン化ダイオキシン類は天然由来の生物蓄積性化合物である可能性が高い。

人間活動に起因する気候変動や富栄養化は、ハロゲン化ダイオキシン類の生成能を有する海洋生物種の局所的な異常増殖を及ぼし、最悪の場合、海域におけるダイオキシンレベルの上昇や生態リスクの顕在化をもたらす恐れがある。したがって、人為起源に加え天然由来のダイオキシン類を対象とした包括的なモニタリング調査の継続に加え、リスク評価が今後の課題である。