

氏名	細野 繁雄
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記号番号	博理工乙第238号
学位授与年月日	平成28年9月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	ダイオキシン類による埼玉県内都市河川の底質汚染の特徴と特異な組成を持つ発生源の特定
論文審査委員	委員長 准教授 王 青躍 委員 連携教授 木幡 邦男 委員 准教授 藤野 毅 委員 教授 門野 博史

論文の内容の要旨

埼玉県南東部の低地を流れる古綾瀬川では、平成10年度に環境庁（当時）が実施したダイオキシン類重点調査において、松江新橋地点で採取した底質から当時としては国内最高濃度のダイオキシン類（720pg-TEQ/g）が検出された。その後、平成14年に底質の環境基準（150pg-TEQ/g）が告示され、基準超過時の措置として、水への溶出及び巻き上げ等の低減策を実施することが同施行通知により規定された。また、対策内容の検討にあたっては、汚染の面的な広がりに加え、深度についても汚染範囲を確定する必要性が明記された。

本研究は、環境中に排出されたダイオキシン類が蓄積される底質を対象に、ダイオキシン類による汚染範囲を確定する調査を実施し、特異な組成を持つダイオキシン類の存在を確認したことに始まり、特異な組成を標識として河川への流入経路及び事業場を特定し、ダイオキシン類生成経路を推定してその蓋然性を評価するまでの一連の成果をまとめたものである。

第1章では、埼玉県のダイオキシン類による環境汚染問題について、経過を概説した。また、本研究で主に対象とする環境媒体であり、環境に排出されたダイオキシン類が最終的に集積する底質について、国内の汚染事例を紹介し、汚染の原因あるいはその推定結果、並びに一部の河川で実施された汚染対策について概説した。

第2章では、古綾瀬川のダイオキシン類による底質の汚染範囲を確定するため、汚染が確認されている松江新橋を中心に、50m間隔で配置した27ヶ所の調査地点で採取した表層底質試料、並びに同地点で柱状に採取し10cmごとに切り分けた底質試料、全200検体についてダイオキシン類を測定し、濃度分布及び汚染の特徴を明らかにした。

汚染範囲は松江新橋を挟んだ上流と下流に存在し、ダイオキシン類濃度は表層に比べて下層で高濃度となる地点が多く存在した。さらに、ダイオキシン類の組成が、松江新橋の上流と下流で異なることを見いだした。上流側汚染範囲には、1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDFがTeCDFsに対して高率を占める特異な組成のダイオキシ

ン類が存在し、汚染範囲の上流に接続する水路の影響が予想された。

第3章では、汚染範囲の上流に接続する水路において、降雨時の水路水におけるダイオキシン類を測定し、同水路を通じて古綾瀬川に流入するダイオキシン類によって、底質汚染が継続する可能性を評価した。また、ダイオキシン類の組成を、古綾瀬川の底質に確認されたダイオキシン類と比較した。

水路水のダイオキシン類濃度は、全て水質環境基準を超過し、一部は排水基準を超過した。調査時の降雨の間に、古綾瀬川に流入したダイオキシン類量は $68 \mu\text{g-TEQ}$ と推定された。同時に流入したSS量 (570 kg) から求めたSSあたりのダイオキシン類濃度は、 120pg-TEQ/g に達し、降雨状況等によって底質環境基準濃度を超過する可能性が残ることを明らかにした。また、水路水に検出されたダイオキシン類における1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDFのTeCDFsに対する比は、水路が接続する上流よりも明らかに高いことから、同水路が特異な組成を持つダイオキシン類の流入経路となっていることを確認した。

第4章では、水路の流域に立地する化学系の工場から、放流水、排水処理施設内の汚泥等を採取してダイオキシン類を測定し、特異な組成のダイオキシン類発生源事業場の特定を試みた。

調査した1工場の下水放流水及び排水処理装置内の汚泥から、1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDFを特徴とするダイオキシン類を確認した。同工場の製造品から、写真薬中間体として利用された2,4,6-トリクロロフェニルヒドラジン (TCPH) を原因物質と想定し、TCPHの試薬に含有されるダイオキシン類を調査して、TCPHの合成過程で特異な組成のダイオキシン類が生成することを確認した。さらに、ダイオキシン類の生成経路を提案し、中間生成物 (PCB155) の存在を確認して、経路の妥当性を評価した。ただし、TCPHに含まれるダイオキシン類には、TEQに影響する異性体がほとんど含まれず、TEQ濃度に与える影響は限定的と判断された。

第5章では、前章で推定したダイオキシン類の生成経路において、中間にPCB155が生成することから、同様の反応によってポリ塩化ターフェニルが生成すると想定し、同工場の排水処理施設内の汚泥や底質試料、並びにTCPHの試薬についてPCTを測定した。

9塩化ターフェニルのクロマトグラムには、特異的に高濃度の単一ピークが確認された。このピークは、トリクロロベンゼンジアゾニウム塩の3量化により生成したPCTであると判断され、提案したダイオキシン類の生成経路の妥当性を追認することができた。

第6章で、第2から第5章の結果を総括した。

論文の審査結果の要旨

当学位論文審査委員会は、当該論文の発表会を平成28年7月25日に公開で開催し、約35分の発表の後に、本論文に関する詳細な質疑を行い、論文内容を審査した。

ダイオキシン類による環境汚染は、ダイオキシン類対策特別措置法の施行に伴う発生源対策により着実な改善が図られ、かつてのようにマスコミを賑す甚大な汚染は見られない。ただし、ダイオキシン類は難分解性で環境中に長期間残留するため、一旦、環境に放出された後は環境中を移動し、最終的に底質に蓄積されることとなる。一方で、ダイオキシン類の底質中の濃度が環境基準を超過した場合には、水への溶出や巻上げを低減する措置の実施が求められている。

埼玉県南東部の低地を流れる古綾瀬川では、平成11年に実施した環境庁（当時）の調査から環境基準を超過する底質の汚染が確認されたことから、低減措置の方法を検討するため、埼玉県は平成15年に汚染範囲の確定調査を実施した。当学位論文では、汚染範囲の確定調査で採取した底質試料のダイオキシン類を測定し、その濃度分布や組成の解析から、汚染源の特定に至る一連の研究の成果を取りまとめた。以下に、当学位論文の主要な内容を示すとともに、学位論文審査の結果を要約する。

1. 底質中ダイオキシン類の濃度分布と組成の特徴

古綾瀬川の汚染範囲確定調査は、環境庁の調査において環境基準を超過するダイオキシン類が検出された松江新橋を中心に、上・下流650mの範囲に50mの間隔の調査地点を配置し、表層底質試料および柱状試料を採取して実施した。

底質環境基準（150pg-TEQ/g）を超過する汚染の範囲は、松江新橋の上流と下流に分かれて分布し、また多くの地点で底質の表層よりも下層の濃度が高く、最下層からは土壤環境基準（1,000pg-TEQ/g）を超過する地点も確認された。さらに、表層試料だけでなく下層試料においても、松江新橋の上流と下流でダイオキシン類の組成が異なり、松江新橋を支える河床の鞍部により、長期間に亘って底質の移流、拡散が阻害されていると判断された。特に、上流側の底質試料の多くから、高濃度の1,3,7,8-/1,3,7,9-テトラクロロジベンゾフラン（1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDF）を特徴とする特異な組成を持つダイオキシン類が検出された。この特徴を持つダイオキシン類が検出された範囲の上流には工業団地を流下する水路が接続しており、この水路を通じて特異な組成を持つダイオキシン類が流入したと推定された。

2. 特異な組成を持つダイオキシン類の流入経路の特定

特異な組成を持つダイオキシン類の流下が予想された水路では、通常時の水路水に検出されるダイオキシン類の濃度は十分に小さく、特異な組成のダイオキシン類も検出されていない。ただし、降雨時の水路水は、流域を洗った雨水の流入や、水路内堆積物の流出により、通常時に比べ流下するダイオキシン類量が大幅に増加し、その組成も異なる可能性がある。調査は、水路が古綾瀬川に接続する直前のマンホールにおいて、降雨時の水路水を採取して行った。

降雨時に水路を流下するダイオキシン類の濃度は、水質環境基準（1pg-TEQ/L）を大幅に上回り、一部は排水基準（10pg-TEQ/L）を超過した。また、最終的に沈降して底質を形成するSSの単位重量あたりのダイオキシン類濃度は120pg-TEQ/gに達し、底質環境基準を下回ったものの降雨状況により変化することから、環境基準を超過する底質の汚染が継続している可能性は否定できないと判断された。また、降雨時の水路水からは、底質に確認されたと同じ高濃度の1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDFを特徴とする特異な組成を持つダイ

オキシシン類が検出され、調査水路が河川への流入経路となっていると確認された。

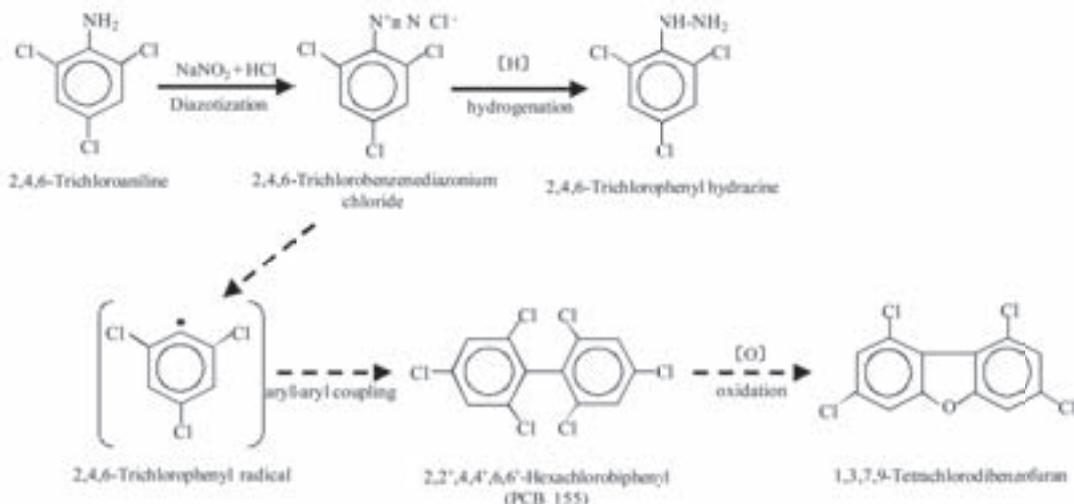
3. 特異な組成を持つダイオキシシン類の発生源の特定と生成経路の推定

調査水路が、特異な組成を持つダイオキシシン類の流入経路と判断されたことから、水路の流域に立地し、ダイオキシシン類を発生する可能性を考慮して選択した工場の排水および排水処理装置内の汚泥等を採取して、特異な組成を持つダイオキシシン類の発生源を特定する調査を実施した。

調査した工場のうち、医薬品や化学薬品を製造する1つの工場の排水や排水処理施設内の汚泥から、高濃度の1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDFを特徴とする特異な組成を持つダイオキシシン類が検出されたことから、この工場が発生源であると判断した。この工場では、塩素系芳香族化合物として、写真薬中間体の2,4,6-トリクロロフェニルヒドラジン(2,4,6-TCPH)を製造していたことから、2,4,6-TCPHの製造工程で1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDFが副生したと推定し、試薬として市販されている2,4,6-TCPHに不純物として含まれるダイオキシシン類を調査した。試薬中に、1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDFを確認したことから、2,4,6-TCPHの製造工程により特異な組成のダイオキシシン類が生成したと断定した。

2,4,6-TCPHは、2,4,6-トリクロロアニリンをジアゾ化し、水素化して合成される(下図実線)。ジアゾニウム塩は反応性が高く、有機合成における重要な中間体となっており、遷移金属との反応によりフェニルラジカルを生じることから、ラジカルの2量化によりPCBが生成し、酸化されてTeCDFが生成する経路(下図破線)を推定した。高濃度の1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDFを検出した試料中に、推定した反応の中間体であるPCB 155を高濃度で検出し、推定した経路の妥当性を確認した。さらに、ラジカルの3量化によって生成する9塩化ターフェニルの存在が確認されたことから、推定した経路の妥当性が裏付けられた。

本研究は、埼玉県南東部を流れる都市河川の古綾瀬川を対象に、その底質に検出された1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDFを特徴とするダイオキシシン類を指標として、ダイオキシシン類の流入経路、発生源工場、写真薬中間体の製造工程を発生源として特定するに至った一連の調査をとりまとめた。合成実験による実証には至らなかったものの、ジアゾニウム塩を経由する写真薬中間体の合成において、ジアゾニウム塩から生じたフェニルラジカルの2量化によるPCBを経由したTeCDFの生成経路を推定し、中間に生成するPCB、さらに3量化による9塩化ターフェニルの存在を確認して、推定した経路の妥当性を検証した。



Plausible pathway for generation of 1,3,7,9-tetrachlorodibenzofuran by-product in the synthesis of 2,4,6-trichlorophenylhydrazine

限定された地域の調査ではあるものの、塩素を含むジアゾニウム塩からダイオキシン類の生成を解明したことにより、染料や顔料、精密化学製品など、ジアゾニウム塩を利用する様々な合成過程において、同様にダイオキシン類が生成する可能性が示唆され、地域を限定しない広範に亘る課題の提起に至っている。

当学位論文に関わる内容を4編の学術誌（Journal of Water and Environmental Technology（2編）、環境化学（2編））にすでに公表し、また5編の関連学術誌論文が掲載されている。