

氏名	蓑毛 康太郎
博士の専攻分野の名称	博士 (工学)
学位記号番号	博理工甲第 855 号
学位授与年月日	平成 23 年 9 月 16 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Estimation of TEQ of dioxins in environmental samples and evaluation of their pollution sources on the basis of five indicative congeners (5つの指標異性体による環境試料中ダイオキシン類の TEQ の推計と汚染原因の評価)
論文審査委員	委員長 教授 河村 清史 委員 連携教授 坂本 和彦 委員 准教授 王 青躍 委員 准教授 藤野 毅

論文の内容の要旨

ダイオキシン類 (ポリクロロジベンゾパラジオキシン (PCDDs)、ポリクロロジベンゾフラン (PCDFs) およびダイオキシン様ポリクロロビフェニル (DL-PCBs)) は強毒性の難分解性化学物質で、世界中を汚染している。日本は世界で最もダイオキシン類を排出していた国の一つで、1990 年代には廃棄物焼却炉から排出されるダイオキシン類が社会問題となった。国を挙げた対策が功を奏し、排出量は大幅に削減されたものの、ストック汚染の問題は未だ解決されていない。環境の汚染源を推定する技術は、効果的な対策を講じるためにも重要である。ダイオキシン類の汚染源推定は、これまで、異性体プロファイルを基にした多変量統計解析が用いられてきた。しかしながら、多変量解析は多数の測定データ、複雑な計算、特別な技術が必要で、取り扱いが難しいといった問題があった。そこで、本学位論文では、ダイオキシン類の汚染源を簡便に推算する技術を提案した。

日本国内におけるダイオキシン類の汚染源は、燃焼工程の副生成物、ペンタクロロフェノール (PCP) 製剤、クロロニトロフェン (CNP) 製剤および PCB 製品であると言われている。そこで、これら汚染源データ (燃焼、PCP、CNP および PCB について、それぞれ試料数 $N = 96$ 、 10 、 16 および 28) を解析し、各汚染源について毒性等量 (TEQ、WHO が 2006 年に提案した毒性等価係数 (TEF) を基に算出したもので、WHO-2006 TEQ と称する) と相関の高い異性体「指標異性体」を探索した。その結果、5つの指標異性体、2,3,4,7,8- ペンタクロロジベンゾフラン、1,2,3,4,6,7,8- ヘプタクロロジベンゾパラジオキシン、1,2,3,7,8- ペンタクロロジベンゾパラジオキシンおよび IUPAC 番号 #126 と #105 番のペンタクロロビフェニルが見出された。さらに、これら 5つの指標異性体の濃度から、各汚染源に由来する TEQ を推算する方法を開発した。この方法を「指標異性体法」と名付けた。指標異性体法を国内で採取された様々な環境媒体の測定結果に適用したところ、妥当な推算結果が得られた。大量の測定データと複雑な計算を必要とする多変量統計解析と異なり、指標異性体法で必要なのは 5つの指標異性体濃度のみであり、1 検体でも推算を行うことができる。

指標異性体法をダイオキシン類の環境動態解析に適応した。国内の水田は、かつて広範に使用されていた除草剤である PCP と CNP に由来するダイオキシン類で汚染されている。そのため、収穫後の水田で行われている稲藁の焼却により、土壤中のダイオキシン類が大気中へ移行することが懸念される。そこで、水田で行われている稲藁焼却で生じる煙を採取し、その中に含まれているダイオキシン類を分析した。指標異性体法による解析から、稲藁煙中のダイオキシン類は、両製剤の影響を強く受けていることが示された。さらに、水田土壤中ダイオキシン類の煙への影響を明らかにするため、稲藁、稲藁の煙および水田土壤中の PCDDs/PCDFs/DL-PCBs の同族体プロファイルを比較した。その結果、稲藁焼却の過程で生成されるダイオキシン類の量は比較的少なく、稲藁煙中のダイオキシン類は、主に、稲藁表面に付着した水田土壤に由来するものと稲藁中に取り込まれた大気に由来するものによることが示された。以上から、稲藁の焼却は、水田土壤中のダイオキシン類を大気へと移行させる一つの駆動力となっていることが明らかになった。

指標異性体法を水環境にも適用した。埼玉県を流れる綾瀬川は、国内で最もダイオキシン類によって汚染されている河川の一つである。そこで、綾瀬川の河川水試料を毎月1回1年間連続して採取し、ダイオキシン類を分析した。河川水試料の TEQ は、 $0.26 \sim 7.0 \text{ pg-TEQ L}^{-1}$ の範囲（平均は $2.7 \text{ pg-TEQ L}^{-1}$ ）で、12 検体中 8 検体が水質の環境基準（ $1.0 \text{ pg-TEQ L}^{-1}$ ）を超過した。また、灌漑期である 5 月から 8 月に高い値を示した。水試料中のダイオキシン類はほとんどが懸濁物質（SS）中に存在し、灌漑期にはダイオキシン類濃度の高い SS が流入していた。指標異性体法による解析から、PCP 製剤が綾瀬川河川水の TEQ に対して大きく寄与していた。TEQ の上昇とともに、PCP および CNP 製剤の TEQ 寄与割合は増加し、灌漑期には両製剤による寄与がほとんどを占めた。以上から、とくに灌漑期において顕著であるが、両除草剤に由来するダイオキシン類の影響を受けた灌漑水が流入し、綾瀬川河川水中のダイオキシン類濃度を高くしていることが示された。

TEQ を得るためには、TEF の定められた 29 の異性体濃度をガスクロマトグラフィ / 質量分析計（GC/MS）で測定しなくてはならない。そのため、公定法によるダイオキシン測定では異なる分離カラムを用いた GC/MS 測定を複数回行う必要があり、測定には時間がかかった。また、29 もの異性体の定量作業も時間と労力を必要とする。そこで、指標異性体を用いた WHO-2006 TEQ の簡易測定法を開発した。この簡易測定法では、5 つの指標異性体のみを測定し、指標異性体法から TEQ を推算する。1 回の GC/MS 測定で、5 つの指標異性体を他の異性体から分離できる GC 条件を探索したところ、注入口側に 10m の DB-5ms を、検出器側に 20m の DB-17ms を連結したカラムが見出された。この条件を用いて各種環境試料（大気、河川水、河川底泥、土壌）を測定し、TEQ を推算したところ、公定法による結果を良好に再現した。

論文の審査結果の要旨

当学位論文審査委員会は、当該論文の論文発表会を平成 23 年 7 月 29 日に公開で開催した。発表後の質疑も含めて論文の内容を審査した。以下に論文内容を示し、学位論文審査の結果を要約する。

ダイオキシン類（ポリクロロジベンゾパラジオキシン（PCDDs）、ポリクロロジベンゾフラン（PCDFs）およびダイオキシン様ポリクロロビフェニル（DL-PCBs））は、強毒性の難分解性化学物質である。日本は排出量が多かった国の一つで、1990 年代には廃棄物焼却炉からの排出が社会問題となった。国を挙げた対策が功を奏し、排出量は大幅に削減されたものの、ストック汚染の問題が残っている。

ダイオキシン類の汚染源を推定する技術は、効果的な対策を講じるためにも重要である。汚染源推定は、これまで異性体プロファイルを基にした多変量統計解析が用いられてきた。しかし、多数の測定データ、複雑な計算、特別な技術が必要である。そこで、本論文では、簡便な汚染源推定手法を提案し、その妥当性を評価し、さらにこの手法に基づいた簡易分析法を提案している。

第 1 章では、ダイオキシン類による環境汚染を概説し、本研究の目的及び論文構成を示している。

第 2 章では、ダイオキシン類の毒性等量（TEQ）、日本国内の主要汚染源とその異性体プロファイル、既存の汚染源推定法についてレビューしている。なお、主要汚染源は、燃焼工程の副生成物、ペンタクロロフェノール（PCP）製剤、クロルニトロフェン（CNP）製剤および PCB 製品としている。

第 3 章では、汚染源推定手法の開発について詳述している。すなわち、上述の汚染源データ（試料数 = 96、10、16 および 28）を解析し、各汚染源について TEQ と相関の高い異性体（指標異性体）を探索している。その結果、2,3,4,7,8-ペンタクロロジベンゾフラン、1,2,3,4,6,7,8-ヘプタクロロジベンゾパラジオキシン、1,2,3,7,8-ペンタクロロジベンゾパラジオキシンおよび IUPAC 番号 #126 と #105 番のペンタクロロビフェニルの 5 つを見出し、これらの濃度から、各汚染源に由来する TEQ の推定方法（指標異性体法）を開発している。国内における様々な環境媒体の測定結果に適用し、妥当な推定結果を得ている。

第 4 章では、指標異性体法の適用として、稲藁の焼却を対象としている。水田では、広範に使用された除草剤の PCP と CNP の不純物としてのダイオキシン類が残留し、稲藁焼却により大気中へ移行することが懸念されている。そこで、稲藁焼却中の煙を採取し、ダイオキシン類の分析と指標異性体法による解析を行い、煙中のダイオキシン類が両製剤の影響を強く受けていることを示している。また、水田土壤中ダイオキシン類の煙への影響を明らかにするため、稲藁、稲藁焼却煙および水田土壤中の PCDDs、PCDFs および DL-PCBs の同族体プロファイルを比較している。その結果、焼却で生成される量は比較的少なく、煙中のものは主に稲藁表面に付着した水田土壌と稲藁中に取り込まれた大気に由来することを示し、稲藁の焼却が水田土壌中のダイオキシン類を大気へと移行させることを明らかにしている。

第 5 章では、指標異性体法を水環境に適用している。国内で最もダイオキシン類濃度の高い河川の一つである埼玉県内の綾瀬川において、河川水を毎月 1 回 1 年間採取し、ダイオキシン類を分析している。TEQ は $0.26 \sim 7.0 \text{ pg L}^{-1}$ （平均 2.7 pg L^{-1} ）で、12 検体中 8 検体が水質の環境基準（ 1.0 pg L^{-1} ）を超過し、灌漑期の 5 月～8 月に高い値を示した。指標異性体法による解析から、PCP 製剤が大きく寄与していたこと、TEQ の上昇とともに PCP 製剤と CNP 製剤の寄与割合が増加し、灌漑期には両製剤による寄与が大半であったことを明らかにしている。

第 6 章では、TEQ を得るための簡易分析法を開発している。公定法では、毒性等価係数（TEF）が定められた 29 の異性体の濃度をガスクロマトグラフィ／質量分析計（GC/MS）で測定する必要があり、異なる分離カラムを用いた測定を複数回行う。また、これらの定量作業も時間と労力を必要とする。開発した簡易測定法は、5 つの指標異性体のみを 1 回で測定し、指標異性体法を適用するものである。各種の環境試料

に適用して、公定法の結果を再現できることを示している。

第7章では、本研究を総括するとともに、課題を述べている。

以上のように、本論文は、煩雑なダイオキシン類の汚染源推定において簡便な手法を提案するとともに、これが実際の場合での動態解析に活用できることを明らかにしている。また、この手法を基にした簡易分析法も確立している。これらのことから、本論文は学術的に高く評価できるとともに、実務的にも大きな意義があると評価できる。研究成果は、国際学術誌に3編掲載され、1編が国際学術誌に受理済みである。これらのことから、本論文は博士（工学）の学位論文としてふさわしくかつ価値あるものと判断した。