

[重点研究の報告]

## ダイオキシン類及び内分泌かく乱化学物質等 有害化学物質に関する総合的研究

化学物質担当 廃棄物管理担当 大気環境担当 水環境担当

### 1 背景

ダイオキシン類は毒性が強く、難分解性のため環境中に残留しやすい化学物質で、ごみの焼却やパルプの塩素漂白処理に伴って発生したり、農薬製造時の不純物として農薬に混入する非意図的生成物である。この物質は排出ガス、排水などを通して大気、水、土壌などの環境中に放出され、水系に生息する生物によって濃縮されるため、最終的には人に対しても健康影響を及ぼすおそれがある。国では平成11年7月に「ダイオキシン類対策特別措置法」を公布し、ダイオキシン類の発生源対策として排出ガスや排水の基準値（排出基準）、また環境中のダイオキシン類濃度を監視する目的で大気、水質、底質、土壌の基準値（環境基準）を定めている。

埼玉県は首都圏のほぼ中央に位置し、近隣都県で発生した大量の産業廃棄物を焼却処理する業者が数多く立地していた。平成8年には、焼却施設が集中していた地域の周辺住民が、排出ガスやばい煙による健康影響を懸念し、埼玉県知事に周辺環境のダイオキシン類調査を請求した。これを受けて、埼玉県はその地域周辺の大気や土壌等のダイオキシン類調査を実施した。埼玉県のダイオキシン類対策は、これを契機に推進されていった。[1]

平成8年、シーア・コルボーンらは「Our Stolen Future(邦題:奪われし未来)」を出版し、急性毒性濃度よりもはるかに低濃度の化学物質が、野生生物の内分泌系を混乱させるおそれがあることを指摘した。これらの化学物質は「内分泌かく乱化学物質」と言われ、一般に使用されている製品にも含まれていることから、緊急の対策が必要とされた。平成10年、日本の環境庁は内分泌かく乱化学物質に関するそれまでの科学的知見や今後の対応方針等を「内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について(環境ホルモン戦略計画SPEED'98)」にまとめ、内分泌かく乱化学物質を「動物の生体内に取り組み込まれた場合に、本来、その生体内で営んでいる正常なホルモン作用に影響を与える外因性の物質」と定義した。また、内分泌をかく乱する作用が疑われる化学物質を約70種類公表し、環境濃度の把握、生物に対する化学物質の内分泌かく乱作用を確認することになった。

埼玉県では、平成11年に初めて県内の大気、水環境中の内分泌かく乱化学物質濃度を測定し、その後も河川水等の現況把握に努めている。また、平成13年には「埼玉県における内分泌かく乱化学物質問題に関する取組方針」を策定して、環境中の実態調査や生物影響等の研究を推進することになった。

その他の化学物質に関する動向では、平成8年に開催された経済協力開発機構(OECD)の会議で、化学物質排出移動量届出(PRTR)制度の導入が加盟国に対して勧告された。PRTR制度は、有害性のある多種多様な化学物質が、どのような発生源から、どれくらい環境中に排出されたか、また廃棄物に含まれて事業場の外に運び出されたかを把握、集計、公表する制度である。日本では平成11年に化学物質排出把握管理促進法が成立し、事業場等で使用している化学物質の使用量、移動量、環境放出量などを把握できるようになった。

PRTR対象物質は、人や生態系に対して有害で広く環境に存在する物質を対象とし、揮発性炭化水素、有機塩素系化合物など354物質が指定されている。この中には重金属、農薬、多環芳香族炭化水素(PAHs)も含まれており、これらの物質による環境汚染が懸念されている。

環境科学国際センターが開所した平成12年は、ダイオキシン類、内分泌かく乱化学物質、PRTR対象物質などの環境汚染対策が本格的に始まった時期である。県民の化学物質に対する不安を払拭し、正確な情報を提供するため、関連する研究は行政的に最重要課題として位置づけられていた。

### 2 研究全体の概要

#### 2.1 研究の必要性と目的

この重点研究で対象とする化学物質には、その有害性や環境動態が科学的に未解明なものも多く、適切な対策を講じるためには、基本的な情報を充実させる必要がある。一般的に化学物質は、排出ガスや排水を通して大気、水、土壌等に放出されるため、まず実際の環境中濃度やその動態を把握しなければならない。また、汚染が確認された場合

研究テーマ	平成12年度	平成13年度	平成14年度	平成15年度	平成16年度
<b>I 環境動態把握</b>					
① 埼玉県におけるダイオキシン類の大気降下挙動に関する研究	←→ (化学物質)				
② 法規制対象外施設からのダイオキシン類発生機構の解明		←→ (化学物質)			(化学物質)
③ ハイボリウムエアサンプラを応用したダイオキシン類発生源の位置特定に関する研究			←→ (化学物質)		(化学物質)
④ 大気中における焼却由来化学物質に関する研究		(廃棄物管理、化学物質、大気環境)			←→ (化学物質) 平成18年度まで
<b>II 汚染除去・修復技術</b>					
⑤ 生物を利用した土壤中ダイオキシン類低減化の検討	←→ (化学物質)				
⑥ 超臨界流体抽出・紫外線法によるダイオキシン類の無害化		←→ (廃棄物管理、化学物質)			(化学物質)
⑦ 廃菌床を用いたダイオキシン類低減化実証実験		←→ (化学物質)			(化学物質)
⑧ バイオレメディエーション技術の活用による有害化学物質汚染環境の高度浄化に関する研究	(化学物質)	←→ (化学物質)			←→ (化学物質) 平成18年度まで
<b>III 影響予測・評価</b>					
⑨ 計算化学を利用したダイオキシン類の毒性・物性予測に関する研究		←→ (化学物質)			(化学物質)
⑩ 内分泌かく乱化学物質が水圏生態系に及ぼす影響機構の解明及び保全手法の検討に関する研究	←→ (化学物質)				←→ (化学物質、水環境)

※括弧内は、研究を担当したグループ名

図1 研究テーマと実施年度

は、発生源や環境中の化学物質を綿密にモニタリングしたり、多角的な解析を加えて汚染状況を的確に判断することが重要である。次に、汚染された環境を修復するための手法、例えば有害化学物質の分解、無害化や汚染除去技術の開発等に関する研究が必要になる。さらに、環境汚染を未然に防止することも一つの重要な対策であるため、対象とする化学物質の毒性や物性を予測したり、生物影響等を調べて環境に与えるリスクを事前に評価しなければならない。

以上のことを鑑みると、この重点研究の目標はダイオキシン類など有害化学物質の「環境動態把握」、「汚染除去・修復技術」、「影響予測・評価」となる。本章では、これら3分野の研究を総合的に推進するため、平成12年度から平成16年度の間に開始した10件の研究テーマについて概説する。

## 2.2 研究体制と研究課題

図1は、この重点研究の研究テーマ、実施年度及び研究担当グループを示している。化学物質担当は全ての研究に携わっているが、必要に応じて廃棄物管理担当、大気環境担当、水環境担当と協力する体制をとった。

「環境動態把握」の分野では、大気から地面へのダイオキシン類の降下挙動(①)、「ダイオキシン類対策特別措置法」の規制対象外事業所からダイオキシン類が発生した要因の調査、解析(②)、大気中ダイオキシン類の発生源を探索する手法の開発(③)に関する研究を実施した。また、廃棄物焼却施設の排出ガスが周辺大気に移行する様子を多種多様な化学物質から解析する研究(④)は、平成18年度まで実施する予定である。

「汚染除去・修復技術」の分野では、ダイオキシン類等の汚染対策として、生物濃縮を利用した土壌処理法に関する

研究(⑤)、廃棄物焼却施設から発生する灰の無害化処理を目的とした研究(⑥)、土壌汚染現場での直接浄化を目的とした研究(⑦)を実施した。植物、微生物等を組み合わせた土壌浄化法の研究(⑧)は、平成18年度まで実施する予定である。

「影響予測・評価」の分野では、ダイオキシン類の紫外線による分解を計算化学により予測する研究(⑨)、内分泌かく乱化学物質が水生生物等へ与える影響を把握するための研究(⑩)を実施した。

## 2.3 研究成果、行政への貢献等

本重点研究はダイオキシン類を中心に構成されているが、対象とする媒体は大気、水、土壌、排出ガス、排水など多岐にわたるため、個々の研究はバラエティに富んでいる。

「環境動態把握」の分野では、発生源や環境中の化学物質濃度の把握、解析が主な研究内容であった。特に全国的にも高いダイオキシン類濃度を観測した地域では、詳細な調査を実施することにより、県民に必要な情報を提供できた(①)。また、ダイオキシン類対策特別措置法の対象施設を新たに追加する上で参考になった研究もあった(②)。新たに開発した大気中ダイオキシン類の発生源探索装置は、行政の依頼を受けて、様々な地域における汚染源の絞り込みに活用されている(③)。廃棄物焼却炉の排出ガスには、様々な化学物質が含まれている。これらの化学物質の挙動を多角的に解析し、総合的に評価することで、周辺環境への影響を的確に判定できることが期待される(④)。

「汚染除去・修復技術」の分野では、生物の機能を活用した研究事例が多かった。土壌中ダイオキシン類の生物濃縮に関する研究では、低減効果の面で実現困難と判断した。

しかし、ダンゴムシやミミズといった生態系の下層に位置する動物中のダイオキシン類濃度を測定した研究は少ないため、貴重なデータとして有用である(⑤)。飛灰から抽出したダイオキシン類は、紫外線照射により脱塩素化を起こした。今回研究した無害化技術は、小規模な処理施設に適用できる可能性が提示された(⑥)。本来利用価値の乏しい廃菌床を土壌浄化に使うという試みは、廃棄物の有効利用、低コストという面から評価できる。この研究は、民間企業との共同研究に発展した(⑦)。また、植物と微生物を組み合わせた新しい土壌浄化方法では、ペレニアルライグラスとエノキタケの菌液の組合せが土壌中ダイオキシン類の低減に最適であった。この方法は広域的な汚染土壌処理への発展が期待できる(⑧)。

「影響予測、評価」の分野では、計算化学という斬新な手法を用いて、ダイオキシン類の分解挙動を予測し、実測値との整合性を確認した。この方法を用いれば、新たな化学物質が問題になったときに、その毒性を論理的に判断し、県民に速やかに情報提供できる(⑨)。内分泌かく乱化学物質に関する研究では、ノニルフェノールのリスクが県内の河川で最も高いことがわかった。この物質に対する水生生物への影響を詳細に調べたところ、県内の河川水レベルの濃度では顕著な生物影響は見られなかった。しかし、河川底質には、高濃度のノニルフェノールが蓄積しているため、水生生物に対する影響が懸念される。また、河川底質中のノニルフェノール削減に関する室内実験を行ったところ、曝気処理が有効であった。なお、研究の一環として実施した鴨川調査では、ノニルフェノール汚染に係わる排出事業所を特定でき、行政による指導も行われた(⑩)。

## 2.4 今後の展望

現在、ダイオキシン類問題は一時期に比べて危機的状況を脱している。埼玉県内のダイオキシン類発生量は平成9年に比べて10分の1以下になり、環境大気中のダイオキシン類濃度も環境基準を超過することはほとんどない。しかし、水環境(水質、底質)では、一部の河川流域で環境基準を超過する事例がある。また、ダイオキシン類は土壌や底質などに蓄積しやすく、これらの媒体中では汚染が長期間継続すると考えられる。このようなストック汚染対策として、現在土壌等の汚染を無害化または低減化する処理技術の開発が課題となっている。しかし、既存の方法は経済性や安全性に問題があるため適用事例は少なく、汚染物をドラム缶などに長期間保管しなければならないケースがほとんどである。そのため、ダイオキシン類の低減化技術に関する研究は、今後さらに進展するものと考えられる。

また、毎年ダイオキシン類の発生源が新たに判明し、ダイオキシン類対策特別措置法の特設施設に追加されていることから、潜在的なダイオキシン類発生源の特定についても、今後検討すべき課題である。

国の内分泌かく乱化学物質対策は、「環境ホルモン戦略

計画SPEED'98」で得られた成果を踏まえて、リスクコミュニケーションへの適用や新たな生物影響評価手法の開発など、新たな施策展開を迎えている。県内には生物に影響する濃度の内分泌かく乱化学物質が検出される環境も存在するため、今後も必要に応じて監視等を継続すべきである。

PRTR制度に基づいて集計した年間環境放出量から、PRTR対象物質の環境濃度レベルを精度良く予測する手法はまだ確立されていない。化学物質の環境濃度がある程度正確に予測できて、はじめてリスクコミュニケーションが可能となる。そのため、これらの化学物質の発生源、環境中濃度データなど、必要と思われる情報を網羅したデータベースを構築し、その運用方法を検討する必要がある。

現在、世界中で使用されている化学物質は、10万種類を越えるとも言われている。しかし、住民が知り得る情報は通常ごくわずかであり、「化学物質に関する情報がない、少ない」という状況は、住民の不安や不信感を高めることになる。従って、我々は研究等を通して、化学物質についての必要な情報を随時入手するとともに、積極的な情報開示に努める義務がある。県民が安全で安心な生活を実現するため、今後も化学物質に関する環境問題解決に向けて、真摯に取り組んでいきたい。

## 3 個別研究課題の概要

### 3.1 環境動態把握

#### ①埼玉県におけるダイオキシン類の大気降下挙動に関する研究

王効挙、野尻喜好、細野繁雄(化学物質担当)

ダイオキシン類の大気降下は、発生源である廃棄物焼却炉から生態系に移行する過程で重要なルートの一つである。本研究では、埼玉県内の工業地域及び農村地域の各1地点にけるダイオキシン類の大気降下量について、経月変化及び同族体・異性体構成等を比較し、それぞれの特徴を把握することを目的とした。

農村地域及び工業地域における全調査期間(1年間)を通じたダイオキシン類の日平均降下量は、毒性等量(TEQ)

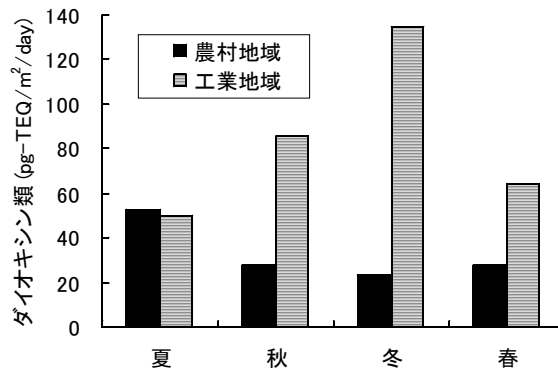


図2 季節別のダイオキシン類の降下フラックス

それぞれ33及び83pg-TEQ/m<sup>2</sup>/day、実測濃度ではそれぞれ3,300及び5,300pg/m<sup>2</sup>/dayであった。農村地域におけるダイオキシン類の降下量は、工業地域より低かったが、両地点とも1998年の全国平均値(21pg-TEQ/m<sup>2</sup>/day)を上回っていた。季節別のダイオキシン類降下量は、秋季から冬季にかけて農村地域では低下するのに対し、工業地域では増加する傾向にあり、降下挙動に違いが見られた(図2)。農村地域では降雨量による影響を、工業地域では調査地点が焼却施設を有する工業団地の近傍に位置することから、風向による影響を受けたものと考えられる。また、ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)の同族体構成は、調査期間を通じて農村地域では八塩化ジベンゾパラジオキシン(OCDD)の割合が、工業地域では工業団地内の焼却施設の影響を受け、四～六塩化ジベンゾパラジオキシン及び四～六塩化ジベンゾフランの割合が高くなる傾向が見られた。コプラナPCBsの構成は、両地点ともPCB製剤に由来する異性体の割合が高く、あまり違いが見られなかった。[2]-4]

## ②法規制対象外施設からのダイオキシン類の発生機構の解明

杉崎三男、細野繁雄、大塚宜寿、蓑毛康太郎(化学物質担当)

ダイオキシン類の水質環境基準を超過した河川について、その原因を究明するため、流域に立地する事業所の排水を調査した。その結果、「ダイオキシン類対策特別措置法」対象外事業所の排水からダイオキシン類が検出された。ダイオキシン類の発生原因を明らかにするため、平成13～14年度は貴金属回収事業所、平成14～15年度はドラム缶再生事業所を対象として、工程水等を含む詳細調査を実施した。

貴金属回収事業所では、貴金属回収工程を詳細に調査した。そこで取り扱っている貴金属は銀、金、白金で、そのほとんどは廃触媒である。貴金属回収工程には銀回収工程(硝酸溶解処理)と金・白金回収工程(王水、硫酸溶解処理)がある。各工程の排出ガス洗浄水や工程水を分析した結果、塩素源のない銀回収と金・白金回収硫酸処理の工程水からダイオキシン類が検出された。従って、貴金属回収事業所の排水に含まれるダイオキシンは、回収処理工程の化学反応によるものではなく、回収原料である廃触媒に由来するものと推察された。その後、環境省では「担体付き触媒から金属を回収する施設の精製施設等」をダイオキシン類対策特別措置法の対象施設に追加している。

ドラム缶再生事業所で扱うドラム缶には、クローズド缶とオープン缶があり、国内では新缶と同程度の量が再生されている。ドラム缶の再生方法は溶剤や界面活性剤等による洗浄方式と焼却炉でドラム缶を焼く焼却方式に分けられる。本研究では、焼却方式でドラム缶を再生している事業所を詳細に調査した。その結果、排出ガス洗浄水と焼却処理後に缶洗浄水が流入する処理原水から、高濃度のダイオキシン類

が検出された。また、これらの水のダイオキシン類同族体構成は、排出ガスの組成と同様であった。従って、ドラム缶再生事業所では、缶内残留物や缶塗料の焼却処理によってダイオキシン類が発生したと考えられる。[5],[6]

## ③ハイポリウムエアサンブラを応用したダイオキシン類発生源の位置特定に関する研究

蓑毛康太郎、大塚宜寿、野尻喜好(化学物質担当)

ダイオキシン類対策特別措置法により環境中のダイオキシン類濃度の常時監視が義務づけられ、基準値超過の際は原因調査が求められている。本研究では、風向別および時間帯別に大気試料を採取することで発生源に関する情報が得られると考え、風向別及び時間帯別にハイポリウムエアサンブラを作動させる装置を作製し、調査を行った。

平成14年秋、さいたま市岩槻区南部地域において、公定法による7日間連続採取と並行して、調査地点が廃棄物焼却炉密集地域の風下となる北西風時に大気試料を採取した。毒性等量は、連続採取で1.0pg-TEQ/m<sup>3</sup>、北西風時採取で0.44pg-TEQ/m<sup>3</sup>となり、風向によって濃度差が生じることが確認された。同族体構成を比較すると、北西風時採取では廃棄物焼却炉の排ガスと類似しており、連続採取とは異なっていた。このことから、北西風時採取では廃棄物焼却炉排ガスの影響を受けた大気を捕集できたと考えられる。また、廃棄物焼却炉以外に大気中ダイオキシン類濃度を高くする原因があると推察された。

そこで、平成15年秋には同地域で、風向別(北西風、静穏、それ以外)及び時間帯別(3～9時、9～15時、15～21時、21～3時)に大気試料を採取した。この調査では高い濃度は観測されず、風向別、時間帯別のいずれも毒性等量に顕著な差は現れなかった。廃棄物焼却炉の排ガスの影響も平成14年に比べると小さかった。しかし、静穏時に採取した試料と15～21時に採取した試料の同族体構成は、他の試料とは異なり、平成14年の連続測定で観測された同族体構成と類似していた。このことから、静穏時、15～21時、及び平成14年の連続測定で得られた同族体構成は、同じ汚染源によるものと考えられた。[7]-10]

## ④大気中における焼却由来化学物質に関する研究

倉田泰人、磯部友護(廃棄物管理当)、野尻喜好、大塚宜寿、蓑毛康太郎(化学物質担当)、唐牛聖文(大気環境担当)

本研究は現在継続中である。そのため、ここでは本研究の背景、目的、平成16年度に行った調査の概要を述べる。

当センターでは、平成12～15年度に廃棄物管理担当で行った自主研究「焼却処理に関する研究」において、木くずを電気炉で燃焼させた時の発生ガス中に、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンやアルデヒド類、PAH類、アザアレーン類など揮発性有機化合物を含む多くの化学物質が含まれることを見出している。また、大気環境担当で平成12～14年度に行った自主研究「廃棄物焼却炉から排出される化学物質濃度の特性」において、実際の廃棄物焼却施設の

排ガス中に含まれる揮発性有機化合物類の組成や濃度は、概して燃焼温度により変化することがわかった。

平成9年8月、廃棄物焼却施設からのダイオキシン類の排出を抑制するため、800℃以上での燃焼、助燃装置の設置、排ガス処理設備の設置、集塵機に流入するガスの温度がおおむね200℃以下、排ガス中の一酸化炭素が100ppm以下など、施設の構造と維持管理の基準が強化された。これらの基準は段階的に適用され、平成14年12月以降はすべて適用されている。そのため、平成9年以前に比べて現在では、燃焼温度を含む燃焼状態や排ガス処理方法などが異なる施設が多く、排ガス中の化学物質の組成や濃度が変化すると予想される。

県内には現在も多くの廃棄物焼却施設が存在する。そこで本研究では、廃棄物焼却施設の排ガス中に含まれる各種化学物質の排出状況および焼却施設周辺大気への移行状況の把握を目的としている。

平成16年度は、廃棄物焼却施設の排ガス中に含まれると考えられる化学物質のうち、大気汚染防止法が定める有害大気汚染物質234種から主に選定し、さらに選定した化学物質と同時に測定できる化合物も、可能な限り調査対象とした。即ちダイオキシン類、揮発性有機化合物(VOC)、PAH類、アザアレーン類、アルデヒド類、ケトン類、クロロベンゼン類、金属及びその化合物等を調査対象項目とした。

### 3.2 汚染除去、修復技術

#### ⑤生物を利用した土壌中ダイオキシン類低減化の検討

蓑毛康太郎、大塚宜寿、茂木守(化学物質担当)

生物は環境中に放出された様々な化学物質を体内に蓄積することが知られている。土壌中に拡散したダイオキシン類は通常回収困難であるが、この物質を効率よく体内に蓄積する生物を見出して汚染地域に投入すれば、低コストで簡便な土壌中ダイオキシン類処理につながる。

土壌中には様々な生物が生息しているが、本研究では日本中に広く分布し、比較的大型で土壌中を広範囲に行動するミズズ(フツウミズズ、*Pheretima communissima*)およびダンゴムシ(オカダンゴムシ、*Armadillium vulgare*)の2種に着目した。埼玉県内の4地点(工業地域、雑木林、住宅地、山林)でこれらの生物と土壌を採取し(ダンゴムシは工業地域と住宅地のみ)、ダイオキシン類濃度を測定した。

採取した生物中のダイオキシン類濃度は、生息地の土壌中ダイオキシン類濃度に応じて増減する傾向にあった。PCBが含まれる土壌をミズズに暴露すると、PCBの取り込みが20日程度で平衡に達するという報告もあることから、ミズズ体内へ取り込まれるダイオキシン類も無制限でなく、周辺環境に応じた適当な濃度で平衡に達すると予想される。

得られた結果から試算すると、汚染土壌200L中のダイオキシン類を2割削減するには、10kgの汚染されていないミズズの投入・回収を60回も繰り返す必要がある。また、ダンゴムシに関しても同様で、土壌処理におけるこれらの生物の実用

化は不可能であると判断された。

ダイオキシン類の異性体構成を見ると、ミズズと土壌は類似していたが、ダンゴムシはこれらとは異なり、2,3,7,8-四塩化ジベンゾパラジオキシンや2,3,7,8-四塩化ジベンゾフランなどの割合が高く検出された。従って、ダンゴムシではミズズに比べて毒性の強いダイオキシン類を選択的に体内に蓄積することが示唆された。[11]

#### ⑥超臨界流体抽出・紫外線法によるダイオキシン類の無害化

倉田泰人(廃棄物管理担当)、杉崎三男、大塚宜寿(化学物質担当)

ダイオキシン類は、様々な発生源から環境へ放出されている。特に日本では廃棄物の焼却による排出割合が高く、平成9年時点では全体の9割程度と推定されていた。これを受けて、国は焼却施設の改善や運転管理基準の見直しを進め、焼却炉排ガス中のダイオキシン類濃度は低減化してきた。現在、ダイオキシン類の基準値が焼却炉排出ガスや燃えながら、事業所排水等に設定されているが、それを超過した場合、必要に応じて基準値以下に濃度を下げる措置がとられる。

本研究は、特に高濃度のダイオキシン類が含まれるとされる焼却施設の飛灰中含有量を低減化させる技術の開発を目指したものである。さらに、その技術がダイオキシン類で汚染された土壌へ適用できるか検討した。この研究では、2つの技術を組み合わせてダイオキシン類汚染物の無害化技術としている。1つは二酸化炭素を用いた超臨界流体抽出法で、汚染物からダイオキシン類等の有害化学物質を除去する目的で採用した。もう1つは、抽出したダイオキシン類等に紫外線を照射して分解・無害化させる技術である。

飛灰中のダイオキシン類を超臨界流体抽出法により抽出する場合、抽出温度、抽出圧力、モディファイヤー添加の有無、塩酸による前処理の有無が抽出量に影響した。さらに、ダイオキシン類を抽出する条件下では、飛灰に含まれるクロロベンゼン類、クロロフェノール類、多環芳香族炭化水素類も同時に抽出されることが分かった。

飛灰から抽出したダイオキシン類は、紫外線照射によって脱塩素化反応を起こし、毒性等量が急速に低下した。クロロベンゼン類、クロロフェノール類も同様に紫外線で分解することから、抽出した有害化学物質の無害化には、紫外線照射が有効であった。

ダイオキシン類で汚染された土壌も超臨界流体抽出技術による抽出が可能だった。

汚染物からダイオキシン類を抽出する場合のコストは処理施設の規模に比例する。この技術は小規模での無害化技術として使用できる可能性があると考えられた。[12]

#### ⑦廃菌床を用いたダイオキシン類低減化実証実験

杉崎三男、茂木守、王効挙(化学物質担当)

白色腐朽菌から分離した酵素は、ダイオキシン類等の汚染物質を分解する能力を持つことが知られている。従って、

白色腐朽菌に属するシイタケ、マイタケ等は、ダイオキシン類等の有機汚染物質も分解する可能性がある。本実証実験では、キノコの人工栽培後に不用となる廃菌床を使い、土壤中に存在するダイオキシン類の濃度レベルを低減化する手法を検討した。

平成12年度は、廃菌床で土壤を挟み込むサンドウィッチ法で施用した。廃菌床を施用しない圃場では、ダイオキシン類濃度はほとんど変化しなかったが、マイタケ、エノキタケ、ヒラタケの廃菌床を施用した圃場では、3ヶ月後のダイオキシン類濃度は9～17%減少した。使用した菌種によるダイオキシン類低減能力には、差が認められなかった。このことから、廃菌床によるダイオキシン類の低減化は可能であるが、更にその効率を高める方法を模索する必要がある。

平成13年度は、マイタケとエノキタケの廃菌床を用い、平成12年度と同じ圃場で同様に実験した。低減化効率向上のため、実験途中で新しい廃菌床に交換し、農業用ビニールフィルムと廃菌床の間に空間を作った。また、途中散水も実施した。土壤中ダイオキシン類濃度の減少率は2ヶ月後で4～14%であった。また、施用開始1ヶ月後に、上層廃菌床を交換しても低減効果は変わらなかった。なお、散水は廃菌床内部の通気性を阻害し、圃場内部に結露を発生させるため、アオカビ等の雑菌が増殖し、廃菌床の菌糸活性を低下させると考えられた。

平成14年度は、廃菌床内部の通気性を良くするため、棚板上に圃場を設置し、マイタケの廃菌床と農業用ビニールフィルムの間に空間を作った。この施用方法は、廃菌床の菌糸活性を長く維持でき、3ヶ月後でも菌糸が生長して土壤中に侵入し、廃菌床と土壤が癒着する状態が見られた。実験開始70日後まで廃菌床を交換しなかった圃場では、ダイオキシン類濃度の減少率が9%程度だったが、実験開始34日後に上層廃菌床を交換した2つの圃場では、ダイオキシン類濃度が15～20%減少した。

これらの実証実験から、廃菌床を用いて土壤中ダイオキシン類濃度を減少させることは、ある程度可能であった。しかし、廃菌床の菌糸活性の維持及びダイオキシン類削減効果の向上など、実用化に向けての課題は多い。[13]-15]

#### ⑧ バイオレメディエーション技術の活用による有害化学物質汚染環境の高度浄化に関する研究

王効挙、杉崎三男、細野繁雄(化学物質担当)

近年、さまざまな有害物質による土壤汚染が顕在化しており、対応する浄化技術の研究開発が急がれている。そこで本研究では、低コストで環境への負荷が少なく、広範囲の土壤汚染への適用が可能な、植物-微生物の組合せによる浄化システムの構築を目的とした。

最初に、市販の微生物剤の適用性について評価した。入手した6種類の製剤について、多環芳香族炭化水素(PAHs)の分解試験を行った。2週間の培養で80%以上のPAHsを分解した2種類の製剤が有効であったが、汚染サイトへ適用するには多量の製剤を必要とすること、製剤が比較的高価

(40,000～50,000円/kg)であることから、低コストな技術とはなり得ないと判断された。このため、入手が容易で培養が可能な木材腐朽菌(キノコ)について、色素(New coccine、RBBRなど6種類)の脱色試験を実施した。エノキタケ、マイタケ、ブナシメジ及びエリンギの4種類が脱色能を有し、特にエノキタケの脱色能が高かった。次に、植物-微生物による浄化システムを構築するため、植物-微生物の組合せ数種類を、ダイオキシン類で汚染された土壤に適用して評価した。試験した植物は、いずれの組合せも汚染土壤で良好に生長したが、中でもペレニアルライグラス-エノキタケの組合せが最も良好で、土壤中の微生物数も大幅に増加した。また、ダイオキシン類の低減率は、今回の結果では約40%で、試験した組合せでは最高の効果を示した。

本研究で構築した植物-微生物の組合せによる浄化システムは、有害化学物質で広範囲に汚染された土壤の修復に際し、低コストで環境に優しい技術を提供できる可能性を示す結果となったが、実用化には、さらに除去効率を向上させることが課題である。[16]-24]

#### 3.3 影響予測、評価

##### ⑨ 計算化学を利用したダイオキシン類の毒性・物性予測に関する研究

大塚宜寿、養毛康太郎、杉崎三男(化学物質担当)

県では、ダイオキシン類無害化等研究推進連絡会議を設置し、有害なダイオキシン類の無害化研究に取り組んできた。この中に紫外線を用いたダイオキシン類の分解に関する研究がある。ダイオキシン類の異性体は個々の毒性等価係数を有するため、紫外線の照射によって異性体の構成が変化すると、試料の毒性等量が増加する可能性がある。しかし、ダイオキシン類は異性体が多く、すべての異性体の光分解性は報告されていなかった。そのため、紫外線照射によるダイオキシン類の毒性等量の変化はこれまで推定できなかった。そこで、本研究ではダイオキシン類の各異性体の光分解性を計算化学で予測し、光照射による試料の毒性等量の変化を推定することを目的とした。

OCDDのヘキサン溶液に波長254nmあるいは312nmの紫外線を照射し、照射によるPCDDsの濃度変化を調べることに、OCDD、七塩化ジベンゾパラジオキシン(HpCDD)の分解反応速度定数を算出した。これらの結果に加えて、OCDD、HpCDDの半経験的分子軌道計算および密度汎関数計算で得られた各数値から、波長254nmの紫外線を照射した場合のPCDDsの塩素-水素置換光分解反応速度定数、及び骨格構造の変化による分解の反応速度定数を推算する方法を提案した。

すべてのPCDDsの異性体について半経験的分子軌道計算および密度汎関数計算を行い、得られた各数値と提案した方法を用いて各反応の反応速度定数を推算した。得られた反応速度定数は、図3に示すように、OCDDのヘキサン溶液に254nmの紫外線を照射した実験の結果を良好に再現することができた。

このように、実験的に得ることが困難なダイオキシン類の各異性体の物性値などについて、いくつかの異性体の実測値が得られれば、実測値の得られていない異性体の値も計算化学を利用して予測できる可能性がある。[25],26]

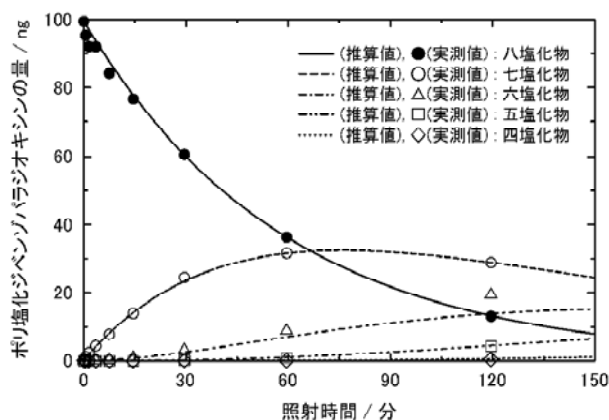


図3 ヘキサン中での八塩化ジベンゾパラジオキシンに波長254nmの紫外線を照射した際の光分解(照射強度  $4.2 \times 10^{-7} \text{ E s}^{-1} \text{ dm}^{-3}$ 、光路長 0.51cm)

#### ⑩内分泌かく乱化学物質が水圏生態系に及ぼす影響機構の解明及び保全手法の検討に関する研究

茂木守、野尻喜好、細野繁雄(化学物質担当)、田中仁志、長田泰宣、金主鉉、石山高(水環境担当)

埼玉県内の都市河川は、内分泌かく乱化学物質(EDCs)の検出頻度が高く、そこに生息する生物への影響が懸念されている。そこで、都市河川の水圏生態系において、リスクの高いEDCsをスクリーニングにより特定し、水圏生態系を構成する主要な生物への影響(急性毒性、内分泌かく乱作用)を調べると共に、これらの物質の汚染削減対策を検討した。

EDCsは、動物の細胞内にあるエストロゲンリセプター(ER)に結合し、女性ホルモン様作用を発現すると考えられている。そのため、県内の河川で検出頻度の高いEDCs濃度と都市河川水のER結合能をELISA法により測定し、評価した。その結果、県内の都市河川で最もリスクの高いEDCsはノニルフェノール(NP)であった。

次に、NPを藻類、甲殻類、両棲類に暴露して、その影響を調べると共に、マイクロゾムを用いた影響実験を試みた。緑藻類(クラミドモナス)の生長阻害、甲殻類(オオミジンコ)の遊泳阻害におけるNPの半数影響濃度(EC50)は、どちらも  $1.8 \mu \text{ M}$  であった。両棲類(トウキョウダルマガエル)の幼生を  $0.05 \mu \text{ M}$  のNPに暴露しても性比は変わらなかったが、左右の精巣において精巣卵の出現数が偏る可能性が示唆された。NP濃度を  $0.2 \text{ ppm}$  ( $0.9 \mu \text{ M}$ ) に調製したマイクロゾムでは、2日後にヒゲナガケンミジンコ、ワムシ類が激減した。

また、NPの分解、削減方法について文献調査を行い、さらにNPは河川底質に蓄積しやすいため、底質中EDCsの簡便な削減方法を検討した。そして、NPが高濃度に蓄積した

河川底質を室内で曝気処理したところ、約1ヶ月で90%以上のNPを削減できた。

県内の都市河川水では、最高で  $5.3 \mu \text{ g/L}$  ( $0.024 \mu \text{ M}$ ) のNPが検出されているが、この濃度は  $0.05 \mu \text{ M}$  よりも低いいため、今回研究対象とした生物群への影響(緑藻類、甲殻類に対する急性毒性、両棲類に対する内分泌かく乱性)は、低いと判断できる。しかし、環境省が2001年に提示したメダカに対するNPの予測無影響濃度は  $0.608 \mu \text{ g/L}$  ( $0.0028 \mu \text{ M}$ ) であり、この数値を超えることが多い鴨川などでは、恒久的なNP低減対策が必要と思われる。また、この河川の底質中NP濃度は、最高で  $30,000 \mu \text{ g/kg-dw}$  を記録しており、河川水よりも底質による直接的、間接的な水生生物への影響が懸念される。

今後は、底質に蓄積したNPの削減対策として、室内実験で効果が得られた底質曝気処理法を実環境に適用し、水圏生態系に対するNPのリスクを低減することが望まれる。なお、本研究を進める中で、都市河川(鴨川)のNP汚染に関する事業場が特定できている。[27]-40]

#### 4 研究業績

- 1) 杉崎三男, 野尻喜好, 細野繁雄, 茂木守, 王効挙, 大塚宜寿, 蓑毛康太郎(2004)埼玉県の環境中ダイオキシン類, 埼玉県環境科学国際センター報, 4, 123-140.
- 2) 王効挙, 野尻喜好, 細野繁雄, 杉崎三男(2002)断続・長期的な環境大気中ダイオキシン類の採取方法, 環境科学会2002年会講演要旨, 104-105.
- 3) 王効挙, 野尻喜好, 細野繁雄, 杉崎三男(2002)工業地域・農村地域におけるダイオキシン類の大気降下動態, 第11回環境化学討論会講演要旨集, 398-399.
- 4) 王効挙, 野尻喜好, 細野繁雄(2003)埼玉県におけるダイオキシン類の大気降下挙動に関する研究, 埼玉県環境科学国際センター報, 3, 130-135.
- 5) 杉崎三男, 細野繁雄, 大塚宜寿, 蓑毛康太郎(2003)貴金属回収事業所からのダイオキシン類の発生について, 第12回環境化学討論会講演要旨集, 648-649.
- 6) 杉崎三男, 細野繁雄, 大塚宜寿, 蓑毛康太郎(2005)ドラム缶再生事業所からのダイオキシン類の発生について, 第14回環境化学討論会講演要旨集, 440-441.
- 7) 大塚宜寿, 蓑毛康太郎, 野尻喜好(2003)埼玉県の秋季における大気中ダイオキシン類の特異的な異性体構成, 第12回環境化学討論会要旨集, 400-401.
- 8) 蓑毛康太郎, 大塚宜寿, 野尻喜好(2003)風向別に採取した大気中ダイオキシン類, 第12回環境化学討論会要旨集, 402-403.
- 9) 蓑毛康太郎, 大塚宜寿, 野尻喜好(2005)大気中ダイオキシン類の日周変動, 第14回環境化学討論会要旨集, 406-407.
- 10) 大塚宜寿, 蓑毛康太郎, 野尻喜好(2005)稲藁の焼却で発生す

- るガス中のダイオキシン類, 第14回環境化学討論会要旨集, 444-445.
- 11) 養毛康太郎, 大塚宜寿, 茂木守(2003)生物を利用した土壌中ダイオキシン類低減化の検討, 埼玉県環境科学国際センター報, 3, 154-155.
  - 12) 埼玉県環境防災部ダイオキシン対策室(2003)埼玉県におけるダイオキシン類低減化・無害化等研究推進事業, 7-42.
  - 13) 埼玉県環境防災部ダイオキシン対策室(2001)埼玉県におけるダイオキシン類低減化・無害化等研究推進事業, 39-62.
  - 14) 埼玉県環境防災部ダイオキシン対策室(2002)埼玉県におけるダイオキシン類低減化・無害化等研究推進事業, 37-65.
  - 15) 埼玉県環境防災部ダイオキシン対策室(2003)埼玉県におけるダイオキシン類低減化・無害化等研究推進事業, 43-72.
  - 16) 王 効挙, 杉崎三男, 細野繁雄, 養毛康太郎(2002)バイオレメディエーション技術の活用による有害化学物質汚染環境の浄化: 市販微生物製剤によるPAHsの分解効果の検討, 第5回留日学者と21世紀中国発展国際検討会論文集, 1.
  - 17) Wang, X.J. and Chen, M.X.(2002)Decolorization of synthetic dyes by *Bacillus cereus*, 第5回留日学者と21世紀中国発展国際検討会論文集, 3-6.
  - 18) 王効挙, 李法雲, 岡崎正則, 杉崎三男(2003)ファイトレメディエーションによる汚染土壌修復, 埼玉県環境科学国際センター報, 3, 114-123.
  - 19) Li, F.Y., Fu, B.R. and Wang, X.J.(2004)Cadmium and zinc transfer from soil to plant: potential use of two mathematical models, *J. Liaoning Univ. (Natural Science Edition)*, 31(3), 193-198.
  - 20) 王効挙, 李法雲, 杉崎三男(2004)ファイトレメディエーションによる汚染土壌修復の現状と展望, 全国環境研会誌, 29(2), 13-22.
  - 21) 王効挙, 杉崎三男, 細野繁雄(2004)Decolorization of synthetic dyes by white-rot fungi from commercial mushrooms, 第13回環境化学討論会講演要旨集, 530-531.
  - 22) 王効挙, 三輪誠, 米倉哲志, 杉崎三男, 細野繁雄(2004)Effect of ectomycorrhizal fungi infection on the growth of Japanese red pine (*Pinus densiflora*) seedlings in a dioxin-contaminated soil, 第13回環境化学討論会講演要旨集, 532-533.
  - 23) 王効挙, 杉崎三男, 細野繁雄(2005)バイオレメディエーション技術の活用による難分解性有害化学物質汚染土壌の浄化に関する研究, 埼玉県環境科学国際センター報, 5, 135-140.
  - 24) Wang, X.J., Xu, H.L. and Hu, X.F.(2005)Application of phytoremediation in sustainable management of contaminated soils. *Abstract Proceedings of International Conference on Circular Economy and Regional Sustainable Development*, 96.
  - 25) Ohtsuka, N., Minomo, K., Hosono, S., Kurata, Y. and Sugisaki, M.(2001)Prediction for Photodegradation Pathways of PCDDs Using Semi-empirical Molecular Orbital Method, *Organohalogen Compounds*, 52, 405-407 and 445.
  - 26) 大塚宜寿(2003)ポリ塩化ジベンゾパラジオキシンの光分解経路の予測, 日本コンピュータ化学会2003春季年会講演予稿集, 2P02.
  - 27) 田中仁志(2000)内分泌攪乱化学物質の単細胞緑藻クラミドモナスに対する増殖影響, 第27回環境保全・公害防止研究発表会要旨集, 77.
  - 28) 須藤隆一, 田中仁志(2001)水系リスクの管理と生態系の保全, 下水道協会誌, 38(459), 38-46.
  - 29) 田中仁志, 金主鉉, 須藤隆一, 五井邦宏, 西村修, 中村省吾, 李容斗(2001)単細胞緑藻クラミドモナスの鞭毛の機能に注目した迅速なバイオアッセイ, 日本水処理生物学会誌別巻, 21, 109.
  - 30) 田中仁志, 金主鉉, 中村省吾, 須藤隆一(2002)アルキルフェノール類が単細胞緑藻 *Chlamydomonas reinhardtii* の生長に及ぼす影響, 水環境学会誌, 25(1), 39-45.
  - 31) 田中仁志, 金主鉉, 須藤隆一, 中村省吾, 西村修(2002)鞭毛藻類クラミドモナスの鞭毛機能を利用した化学物質の生長阻害毒性の迅速な予測手法の検討, 第36回日本水環境学会年会講演集, 204.
  - 32) 茂木守, 細野繁雄, 野尻喜好(2002)鴨川及びその流入水路における内分泌かく乱化学物質の濃度とそのエストロゲンリセプター結合能, 埼玉県環境科学国際センター報, 2, 119-124.
  - 33) 星崎寛人, 渡辺真利代, 田中仁志, 金主鉉, 茂木守, 須藤隆一, 西村修(2002)APs及びAPEsの *Daphnia magna* に対する影響, 日本水処理生物学会誌別巻, 22, 46.
  - 34) 茂木守, 細野繁雄, 野尻喜好(2002)河川水及び流入水中の内分泌かく乱化学物質濃度とエストロゲンリセプター結合能, 日本内分泌攪乱化学物質学会第5回研究発表会要旨集, 138.
  - 35) 田中仁志, 金主鉉, 須藤隆一, 西村修, 中村省吾(2003)アルキルフェノール類が単細胞緑藻クラミドモナスの遊泳速度に及ぼす影響, 日本水処理生物学会誌別巻, 23, 116.
  - 36) 茂木守, 細野繁雄, 野尻喜好, 河村清史(2003)幼生期のトウキョウダルマガエル生殖腺に対するノニルフェノールの影響, 日本内分泌攪乱化学物質学会第6回研究発表会要旨集, 338.
  - 37) 星崎寛人, 渡辺真利代, 渡邊定元, 田中仁志, 石山高(2004)環境水を用いたマイクロゾムによるノニルフェノールの挙動解析, 第38回日本水環境学会年会講演集, 147.
  - 38) 田中仁志, 宇津木久芳, 西村修, 中村省吾, 須藤隆一(2005)単細胞緑藻クラミドモナスの鞭毛再生による水道原水と浄水のバイオアッセイ, 第39回日本水環境学会年会講演集, 64.
  - 39) 田中仁志, 須藤隆一, 西村修, 中村省吾(2005)単細胞緑藻 *Chlamydomonas reinhardtii* と甲殻類 *Daphnia magna* の運動性に対するアルキルフェノール類の影響, 水環境学会誌, 28(5), 333-338.
  - 40) 茂木守, 細野繁雄, 野尻喜好, 河村清史(2005)曝気処理による河川底質中ノニルフェノールとその前駆物質の削減, 日本内分泌攪乱化学物質学会第8回研究発表会要旨集, 305.