

諏訪・天竜地域を中心とした環境化学物質の循環・変換過程とヒト・生態系への影響及びその対策に関する研究—2

藤井恒男¹・藤縄克之¹・花里孝幸²・那須民江³・藤居良夫¹・宮原裕一²

¹信州大学工学部・²信州大学山地水環境教育研究センター

³名古屋大学大学院医学系研究科

An integrated study on circulation and chemical reaction of environmental pollutants and its influence on human body and ecosystem in Suwa-Tenryu area - 2

Tsuneo Fujii¹, Katsuyuki Fujinawa¹, Takayuki Hanazato², Tamie Nasu³, Yoshio Fujii¹, Yuichi Miyabara²

¹Faculty of Engineering, Shinshu University

²Research and Education Center for Inlandwater Environment, Shinshu University

³Graduate School of Medicine, Nagoya University

Keywords: 諏訪・天竜地域, 環境化学物質, 循環, 変換, 吸着, ヒト・生態系への影響
Suwa-Tenryu area, environmental chemicals, circulation, chemical reactions, adsorption,
influence on human body and ecosystem

1. はじめに

環境化学物質は水流により地表及び地下を移動する過程において、土壌や水中の粘土鉱物や微生物により化学変化をおこす。環境汚染に関わる化学物質の中には、その循環過程や循環過程における化学変化、生態系へ与える影響が未だ不明な物質が多く、水道源水の浄化手段や下水処理方法などが確立されていないものが多い。本研究グループでは、諏訪・天竜地域における環境化学物質の循環・変換過程およびヒト・生態系への影響を明らかにし、その無害化対策を講ずることを目的としている。そのために、環境化学物質の簡易分析法の確立およびその浄化法の開発を視野に入れて、次の3つの研究課題を追求している。

①地表及び地下における物質循環の解明：土木工学手法を中心として、環境化学物質の地表水と地下水汚染過程の解明とその汚染防止法を追求する。

②循環における吸着・化学変化の解明：化学的手法を中心として、環境化学物質の化学反応による無害化経路の探索を主として行う。

③ヒト・生態系への影響の解明：医学的・生物学的手法を中心として、環境化学物質が i) 魚類やミジンコなど水生生物の生殖機能に及ぼす影響に対する総合毒性の評価、ii) ヒトに及ぼす影響に対する公衆衛生学的な評価を行う。

各グループメンバーは研究課題①、②については長野（信州大学工学部）、③については諏訪（信州大学山地水環境教育研究センター）及び名古屋（名古屋大学大学院医学系研究科）を中心に精力的に研究を進めている。以下に研究成果の概要を報告する。

2. 各研究メンバーの研究成果

2-1. ベンゼン誘導体の光分解（藤井）

ベンゼン誘導体は様々な工業製品に使われており、工場や廃棄物処分場では環境汚染防止のために適切な処理が必要となる。ベンゼン誘導体の無害化処理方法としては光による分解が有効であるが、その反応機構は未知な点が多く、完全無害化を行うためにはその詳細を明らかにすることが重要である。今年度は内分泌

攪乱化学物質（環境ホルモン）としての疑いがあるフタル酸エステルとその類似物質である安息香酸エステルの光分解について研究を行った。

2-1-1. 安息香酸エチルの光反応

有機エステルの光化学反応は、対応するアルデヒドやケトンの光化学反応ほどは知られていない。反応の途中過程は生成物の種類や収量に影響すると予想されるので、気相光化学の研究は基礎的な光化学反応性を決定付けるのに有力であると考えられる。これまでの研究により、気相中の安息香酸メチルは 240 nm の光励起により、りん光を発することが報告されている。このりん光スペクトルは 1728 cm^{-1} の $>\text{C}=\text{O}$ 基の振動のプロGRESSIONをもち、これは気相におけるベンズアルデヒドのスペクトルと一致する。安息香酸エステル誘導体は光照射によりりん光を発し、発光収量は長いアルキル鎖に置換された時に減少する。これは Norrish Type II の収率が Norrish Type I に対して増加するためである。そこで、本研究ではアルゴンマトリックス中に単離した安息香酸エチルに光を照射するとどのような反応を起こすかについて研究を行った。また、光分解のメカニズムを明らかにするために、Gaussian Program を用いて安息香酸エチル、ベンズアルデヒドの基底・励起状態におけるエネルギー計算を行った。

安息香酸エチルの可能性のある反応経路を図 1 に示す。5 K の低温でキセノンランプ、YAG レーザー(266 nm)、水銀ランプを照射した安息香酸エチルは、ベンズアルデヒドに一致するピークをもつことが IR スペクトル測定により示された。この反応による生成物の

フラグメントとみられるいくつかのピークも確認された。照射後のスペクトルでアルデヒド基の C-H 伸縮モードとみられるピークが確認できることから、安息香酸エチルは Norrish Type I 反応によりベンゾイルラジカルを生じ、同時に H 原子を引き抜くことでベンズアルデヒドを生成すると予測できる（反応経路 D）。しかしこれは主反応であり、 3000 cm^{-1} より高波数に多くの未確認のピークが存在することから Norrish Type II 反応などの可能性もある（反応経路 A）。また、安息香酸エチルに YAG レーザー(266 nm)を照射して発光スペクトルを観測したところ 395、420 nm にピークが測定され、ベンズアルデヒドのりん光スペクトルと一致した。GC/MS 分析を用いた生成物の同定ではベンズアルデヒドと一致するピークがみられ、マスペクトルもベンズアルデヒドと一致した。

安息香酸エチルは 266 nm の光照射により三重項状態に項間交差した後に Norrish Type I 反応が起こりベンズアルデヒドを生成し、りん光を発する反応機構が計算からも支持された。

2-1-2. フタル酸ジメチルとシクロヘキサンとの光分解反応

フタル酸エステル類は内分泌攪乱物質と疑われている。そのため、この物質の無機化は重要で至急の課題となっている。本研究ではフタル酸ジメチルの光分解反応について研究を行かない、無触媒条件下でキセノン光によって分解できることを見出した。この分解反応は溶媒極性に依存することがわかった。さらに、溶媒として用いたシクロヘキサンもキセノン光により分

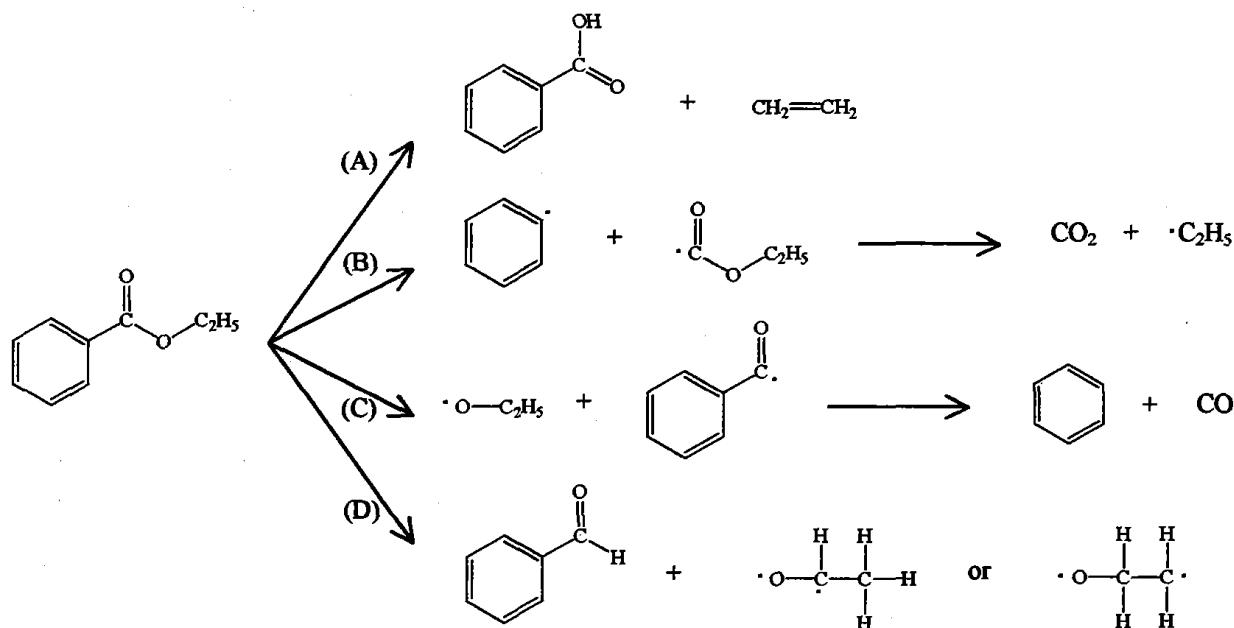


図 1 安息香酸エチルの反応経路

解し、これらの反応は酸素濃度に依存することがわかった。これらの反応の反応機構について検討を行う。

通常キセノンランプ（浜松ホトニクス、L2273、150 W）を光源として用いた。その光強度は 334 nm と 200 nm でそれぞれ 5×10^{-6} と 2.5×10^{-7} Einstein/min と見積もられた。器具として石英セルおよび石英レンズを用いた。光源からの赤外線を除去するために水フィルターを用いた。試料溶液はキセノン光照射中常に攪拌させた。一定時間照射後、UV-Vis 吸収スペクトルとガスクロマトグラフ質量分析（GC/MS）測定を行った。

図 2 にフタル酸ジメチルの水溶液（ 1×10^{-4} mol/L）にキセノン光を照射して得られた吸収スペクトルを示す。キセノン光照射によりフタル酸ジメチルの吸光度は徐々に減少し、240 分の光照射後にはほとんど分解していることがわかった。他の溶媒（シクロヘキサン、エタノール）でも、フタル酸ジメチルは部分的に分解し、さらに溶媒の酸化物（ケトン類とアルデヒド類）が観測された。これらの結果は、溶液中の酸素分子がフタル酸エステルの光分解反応に関与していることを示している。

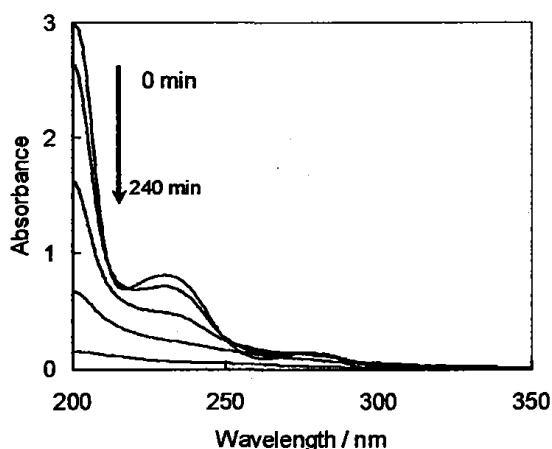


図 2 水中におけるフタル酸ジメチルのキセノン光照射にともなう UV-Vis 吸収スペクトルの変化

さらにシクロヘキサンのキセノン光照射による吸収スペクトルの変化を観測した。200 nm 付近の吸収はシクロヘキサン中の酸素濃度に依存することから、シクロヘキサンと酸素との錯体によるものであることがわかった。キセノン光照射によるシクロヘキサノールとシクロヘキサノンの生成を確認した。また、シクロヘキサノンの光分解生成物である、5-ヘキサノールおよびケテンの生成を GC/MS 測定で確認した。さらに 180 分の照射で 220 nm 付近に構造を持つ新しい吸収が現

れた。これらの反応はいずれも酸素濃度の増加で促進された。シクロヘキサノンの光反応においても酸素濃度の増加とともに 220 nm の吸収が強くなったことから、この吸収はシクロヘキサンと酸素との反応生成物であると考えられる。

2-2 製材残滓による揮発性有機化合物の浄化（藤縄）

近年、ベンゼン、ジクロロメタン(DCM)などの揮発性有機化合物(VOC)による土壌・地下水汚染が深刻な問題となっており、汚染浄化には時間と莫大な費用がかかるため、迅速かつ安価な簡易浄化法が必要とされている。そこで、揮発性有機化合物が地中の有機物に吸着されることに着目し、入手が容易で、かつ低コストである製材残滓のおがくず、バークを浄化剤に用いて揮発性有機化合物に対する浄化能力を調べた。まず、バッチ試験によっておがくず・バークの DCM・ベンゼンに対する吸着特性を調べ、ついで、吸着量の経時変化を吸着速度式によって定量化した。

以下は本研究で得られた知見である。

- 1) バッチ試験の結果、おがくず・バークは DCM・ベンゼンの溶液中総量の 50%以上を吸着することが分かり、おがくず・バークは簡易浄化剤として利用できることが明らかになった。
- 2) 平衡時の DCM・ベンゼンのおがくず・バークへの吸着量と溶液濃度との関係は線形となり、ヘンリー型吸着等温式で表現できることが分かった。ついで、この平衡吸着等温式を用いて非平衡型吸着速度式を構築し、パウエル共役勾配法を用いてパラメータを算出し、そのパラメータを用いた非平衡型吸着速度式から算出した吸着量計算値を実験値と比較したところ、よく一致した。

本研究によって、おがくず・バークによる DCM・ベンゼン汚染水の浄化特性が明らかになったことにより、今後、汚染修復現場などでの活用が期待される。

2-3 諏訪湖流域におけるエコトープとその評価（藤居）

環境アセスメントの生態系評価、地域の自然環境の解析・評価、自然再生事業などにおいて、エコトープなどの基本的な自然環境情報を整備することが求められている。しかし、現在、GIS などで利用できるデジタル化された地域特性に関する基本情報が少なく、その基本情報の整備状況自体も地域によってばらつきがあり、また、使用する主題図の種類や縮尺にも違いがあるなど多くの問題を抱えているため、自然環境情報

は、地域や都市の計画、まちづくりの中でまだ活かされておらず、住民にわかりやすいデジタルマップなどでの情報提供が進んでいない。そこで、自然環境情報の整備が進んでいない諏訪湖流域を対象として、GISを利用したエコトープマップの作成を行い、諏訪湖流域の景観生態学的特性を検討した。

2-3-1. データの整備

ここでは、エコトープマップ作成の基盤となる環境要素を地形、地質、植生とした。これらの主題図を活用して基図を作り、地域の典型的な生態系を抽出するための環境類型区分を行った。とくに、既存のデータの凡例を使いやすい形で整理・統合した。地形、地質の主題図は土地分類基本調査（5万分の1、長野県）を使用して、GISで利用可能な基図を作成した。また、各凡例の表現を検討し、それぞれの関連性や生物生息空間としての視点を考慮して新たに再区分を行い、地形区分図と地質区分図を作成した。植生の主題図は環境省の自然環境GISを使用して、自然度を様々な生態系の指標となる基盤環境としての植生の類型区分として採用した。

2-3-2. フィジोटープマップとエコトープマップの作成

地形区分と地質区分を重ね合わせて、フィジोटープマップを作成した。さらに、植生図をオーバーレイしてエコトープマップを作成した。この場合、最終的なエコトープマップをより簡略化するために、生物学的に意味を持たないエコトープや面積の小さなエコトープについては統廃合を行った。

2-3-3. 景観構造の分析

諏訪湖流域の地形・地質の景観を構成するフィジोटープと、その上で展開される人の活動状態を示す土地利用データを用いて、土地利用における景観構造の空間的特性を分析した。分析の単位として、ここでは、各フィジोटープをランドスケープ、土地利用タイプをクラスとする空間規模における景観構造を検討した。土地利用データについては、人工衛星データ（地球観測衛星 Terra の ASTER データ（2001 年 5 月 31 日撮影））を用いて土地被覆分類を行い、その土地被覆図を土地利用データとして用いた。ここでは、市街地と緑被地（針葉樹、広葉樹、水田、草地、畑地）を対象として分析した。

2-3-4. まとめ

最終的に 38 種類のエコトープが得られた。このようなエコトープマップを用いることにより、将来の環境アセスメントの早い段階で、地域の自然環境の大まか

な把握や注目種の絞り込みなどが可能になる。さらに、デジタルデータの開発・整備が進むにつれて、従来の紙ベースの地図では不可能であった機能をエコトープマップにもたせることができ、都市・地域のエコシステムを理解し、現在全国的に展開されている都市再生、自然再生に関する様々な事業をより高度に支援することができるものと考えられる。また、景観構造の分析により、現在までの人の活動状態の反映として、土地利用のパッチ構造が把握でき、これらの情報は、地域に固有な自然環境を重視した土地利用計画の策定に利用することができる。今後、過去のデータを活用して、景観構造の時間的・空間的な変化を抽出・分析していくことは、将来の環境保全を考える資料になる。このように、景観構造を定量化する方法論は、人間の開発行為による自然破壊を最小化、あるいは事前予防するための手段として活用できると考えられる。

2-4. 動物プランクトン群集における生物間相互作用に及ぼす殺虫剤影響（花里）

諏訪湖の動物プランクトン群集で優占するゾウミジンコ二種、ゾウミジンコ (*Bosmina longirostris*) とニセゾウミジンコ (*Bosmina fatalis*)、及び捕食性ミジンコ、ノロ (*Leptodora kindtii*) の殺虫剤感受性については、これまでほとんど調べられてこなかった。そこで、これらの種に対する殺虫剤カルバリルの急性毒性試験を行った。その結果、ゾウミジンコとニセゾウミジンコの 24 時間 LC50 値はそれぞれ 8.60 と 4.08 ppb となった。ゾウミジンコよりもニセゾウミジンコの方が殺虫剤感受性が高いことがわかった。諏訪湖や霞ヶ浦では、春にゾウミジンコし、夏になるとニセゾウミジンコの優占にかわる。湖ではしばしば春に比較的高濃度の農薬によって汚染されるので、春のゾウミジンコの優占には農薬汚染が影響を与えている可能性が考えられる。また、ノロの 24 時間 LC50 値は 3.48 ppb であり、この捕食者は餌生物のゾウミジンコよりも殺虫剤感受性が高いことがわかった。湖が殺虫剤によって汚染されると、ゾウミジンコよりも先にノロが殺虫剤の負の影響を受けることが予想される。そうすると、ゾウミジンコにとっては、殺虫剤汚染によって捕食者が減ることによって個体群密度を上げることになる可能性がある。

ニセゾウミジンコはノロが放出する匂い物質に反応して殻刺や吻を伸長させ、また吻の角度を変えるなどの形態変化を起こす。この形態変化は捕食者ノロの捕食を避ける効果があり、捕食回避のための適応的な反応として知られている。ニセゾウミジンコと同様に、

捕食者の匂い物質に反応して形態を変化させるダフニア(*Daphnia*)属のミジンコにおいて、低濃度の殺虫剤カルバリルが捕食者物質と複合的にミジンコの形態変化を誘導することが知られている。そこで、ニセゾウミジンコについても同様な現象が観察されるかどうかについて確かめるため、ニセゾウミジンコをノロの匂い物質と殺虫剤カルバリルに同時に曝露させて形態変化を解析した。その結果、ノロ物質に対して起こすニセゾウミジンコの形態変化をカルバリルが抑制することが示された。すなわち、ニセゾウミジンコの場合は、ダフニア属ミジンコの場合とは異なり、殺虫剤が形態変化を抑制したのである。このことは、もしニセゾウミジンコがノロと共存しているときに殺虫剤にさらされると、捕食者対策として行う形態変化が殺虫剤に抑制されてしまうため、ニセゾウミジンコはノロの捕食影響を強く受けてしまうことになる。

これらの結果は、野外の水域を汚染する殺虫剤は、動物プランクトン群集における食う一食われる関係に複雑な影響を及ぼすことを示している。

2-5. 諏訪湖における農薬モニタリング (宮原)

農薬は環境中に開放された形で使用されるため、その一部が水系へと流出することが多く報告されており、農地などから流出した農薬による水質の汚染や生態系への影響が懸念されている。一方、諏訪湖や、その流入河川において、長野県生活環境部などによって農薬の調査が行われている。しかし、季節や天候等によって検出される農薬の種類や濃度は大きく異なるため、年数回の調査では、農薬による水質の汚染や水生生物に対する影響を過小、あるいは過大評価している可能性がある。そこで、昨年度に続き、諏訪湖および諏訪湖流入河川において高頻度で長期的な農薬のモニタリングを行い、農薬の使用といった人間活動が河川や湖の水質にどのように反映されるのかを調査した。

2-5-1. 方法

試料採取： 試料採取は水田、諏訪湖湖心、諏訪湖流入河川である上川、武井田川河口部と釜口水門の計 6 地点で行った。2004 年 4 月から 7 月までは毎週、その後は隔週で試料の採取を行った。

農薬分析： 固相カートリッジ (Waters 社 : Sep pak PS-2) で回収可能で、LC/MS (ESI・ポジティブモード) で検出可能な農薬、計 20 種について定量分析を行った。水試料は GF/C でろ過後、アセトンと蒸留水でコンディショニングを行った Sep pak PS-2 カートリッジに通水した。通水後に、カートリッジを通気乾燥し、アセ

トンで農薬を溶出した。これを窒素ガスで乾固し、アセトニトリルに転溶し、LC/MS (島津製作所 LCMS-2010A) を用い定量した。

2-5-2. 結果および考察

測定対象とした 20 種の農薬のうち検出された農薬は、除草剤が 5 種 (プレチラクロール、シメトリン、メフェナセツト、ジメタメトリン、メチルダイムロン)、殺菌剤が 2 種 (イソプロチオラン、イプロベンホス)、殺虫剤が 2 種 (ダイアジノン、フェノブカルブ) の計 9 種であった。このうちイソプロチオラン、シメトリンが他の農薬に比べ、高濃度かつ高頻度で検出され、それらは特に水田および水田排水の集まる武井田川で顕著であった。これらの農薬は、水田での施用時期にそれぞれ高濃度で環境水から検出されており、農薬の使用といった人為活動が、よく反映されていた。また、湖水中の農薬濃度のピークが河川水中濃度のピークに遅れて現れるなど、河川から農薬が流入し、その湖水中濃度が上昇することも明らかとなった。

3. 総括

本研究グループは、諏訪・天竜地域における環境化学物質の簡易分析法と浄化法を確立することを目指して、化学物質の循環過程、およびその循環過程における化学変化およびヒト・生態系に与える影響に関する調査・研究を進めてきた。

本年度は、特に①諏訪・天竜地域における環境化学物質の移動・循環過程を解明するための自然情報の整備、②諏訪湖における実際のモニタリング調査による環境汚染物質 (農薬) の循環過程の解明、③光および製材残滓による化学物質 (ベンゼン誘導体や VOC) の浄化、④諏訪湖の微生物間相互作用に与える化学物質 (殺虫剤) の影響、に関する基礎的研究において成果をあげることができた。

今後も各研究者の専門分野の立場からの意見を交換し協力し合うことにより、総合的な討論を行うとともに研究を進めていく予定である。

4. 研究成果

N. Tanaka, H. Nishikiori, T. Fujii, and W. N. Sisk, "Ab initio study on the $(O_2-HCl)^+$ complex", Chem. Phys. Lett., 397, 62-66 (2004).

N. Tanaka, H. Nishikiori, T. Fujii, and W. N. Sisk, "Theoretical studies on carbonyl halide-water complexes",

Chem. Phys., 306, 25-34 (2004).

錦織広昌, 田中伸明, 藤井恒男, “産業廃棄物灰による低温での環境ホルモンの分解”, セラミックスデータブック, 32, 73-75 (2004).

勝木明夫, 駒込恵里, 錦織広昌, 田中伸明, 藤井恒男, “キセノン光によるフタル酸エステル類とシクロヘキサンの光分解反応の研究”, 光化学討論会講演要旨集, 38 (2004).

錦織広昌, 中島祥博, 田中伸明, 藤松 仁, 鈴木栄二, 藤井恒男, “粘土鉱物アロフェンおよび産業廃棄物灰を用いたトリクロロエチレンの除去”, 信州大学環境科学年報, 27, 印刷中 (2005).

藤縄克之, 高橋 真, “通気帯における石油系炭化水素の毛管移動現象に関する基礎的研究”, 土木学会論文集, VII-31 (762), 69-81 (2004).

藤居良夫, 今村武, “諏訪湖流域におけるエコトープマップ作成と景観生態学的評価に関する研究”, 信州大学環境科学年報, 27, 印刷中 (2005).

T. Hanazato and H. Hirokawa, “Changes in vulnerability of *Daphnia* to an insecticide application depending on the population phase”, *Freshwat. Biol.*, 49, 402-409 (2004).

K.-H. Chang and T. Hanazato, “Diel vertical migrations of invertebrate predators (*Leptodora kindtii*, *Thermocyclops taihokuensis*, and *Mesocyclops* sp.) in a shallow, eutrophic lake”, *Hydrobiologia*, 528, 249-259 (2004).

K. -H. Chang and T. Hanazato, “Predation impact of *Leptodora kindtii* on population dynamics and morphology of *Bosmina fatalis* and *B. longirostris* in mesocosms”, *Freshwat. Biol.*, 49, 253-264 (2004).

宮原 裕一, 角田 紗代子, “諏訪湖における農薬モニタリングと生物影響評価”, 日本陸水学会第 69 回大会講演要旨集, 85 (2004).

池中良徳, 渡邊栄喜, 殷熙洙, 宮原裕一, “諏訪湖底質柱状試料から見たダイオキシン類, 多環芳香族炭化水素類の発生源に関する研究”, 第 13 回環境化学討論会講演要旨集, 162-3 (2004).