

1. 5. 環境化学

有機地球化学研究分野における環境化学の位置付けを明確に定義することは困難であるが、「ある有機分子が地球環境中でどのように発生し、どのように変質しながらどのような媒体中を移動し、最終的にどのように蓄積もしくは消滅し、その結果何が起こるのかを明らかにする学問の中で、対象とする有機分子が人為的 (Anthropogenic) すなわち人間活動により環境中にもたらされるもの、あるいはその有機分子の挙動が人間 (あるいは生物) 活動に何らかの影響を及ぼすもの」、という説明はそれほど大きく間違っていないように思える。対象となる人為起源有機化合物は、例えばジクロロジフェニルトリクロロエタン (DDT) やポリ塩化ビフェニル (PCB) といったように、人間にとって有益 (農薬・殺虫剤, 絶縁材・熱媒体等) である一方で人間および生物にとって有害 (急性毒性, 発がん性等) なものを対象とする場合が多い (Schwarzenbach et al., 2003). 天然すなわち人間活動に起因せずに環境中にもたらされた有機化合物が人間および生物に影響を与えるものの例は多くないかも知れないが、例えばカビ毒の一種であるアフラトキシンの環境中での挙動は重要な関心事であるし (IARC, 2002), また植物が放出する揮発性有機化合物 (VOC) が大気中で化学反応を起こし粒子化することが、大気中の粒子状物質 (エアロゾル) の発生源の中で無視できない割合を占めているという例もある (Laothawornkitkul et al., 2009; Hoyle et al., 2011). いずれにせよ、人間 (あるいは生物) 活動と何らかの形で関連する有機化合物の地球環境中における挙動を明らかにするためには、その有機化合物の生成機構、その構造と物性、空気・水・土壌・その他媒体間の分配挙動・反応性、さらには生体内での各種反応等を知る必要があり、そのためには化学、物理学、生物学、地質学、陸水学、海洋学、薬学、農学、大気科学、水文学等といった学問に加え、化学工学、都市工学、工業技術等の工学的知識も必要となり、極めて学際的な研究領域であると言える (Schwarzenbach et al., 2003). 従って、本稿で取り上げる例はこれらの幅広い研究領域のうちのほんの一部であることをご理解いただきたい。なお、本稿で個別に取り上げた有機化合物の構造式を Fig. 1 に示す。

上述の DDT や PCB は非常に有用な物質だったため、アメリカをはじめ先進諸国において 1940 年代から製造・使用が急増したが、1950~60 年代にはその有害性が数多く報告されたため、1970 年代には多くの国で製造の禁止や使用の制

限がなされるようになった。このため、これらの環境中への大量放出は 1960 年代をピークとしてその前後 10~20 年程度の時間的範囲内に収まる。この一連の推移は堆積速度の速い湖沼堆積物コアなどでは顕著に見ることができる。例えばオンタリオ湖堆積物コア中の DDT 類や PCB 類の堆積速度の鉛直プロファイルは、米国内 DDT 生産量や PCB 販売量の推移と明確に一致していた (Eisenreich et al., 1989)。なおこれら DDT や PCB などのいわゆる残留性有機汚染物質 (Persistent Organic Pollutants: POPs) は、製造・販売規制から数十年が経過した現在においても様々な環境中で検出されている (例えば, Endo et al., 2005; 小林ら, 2008)。

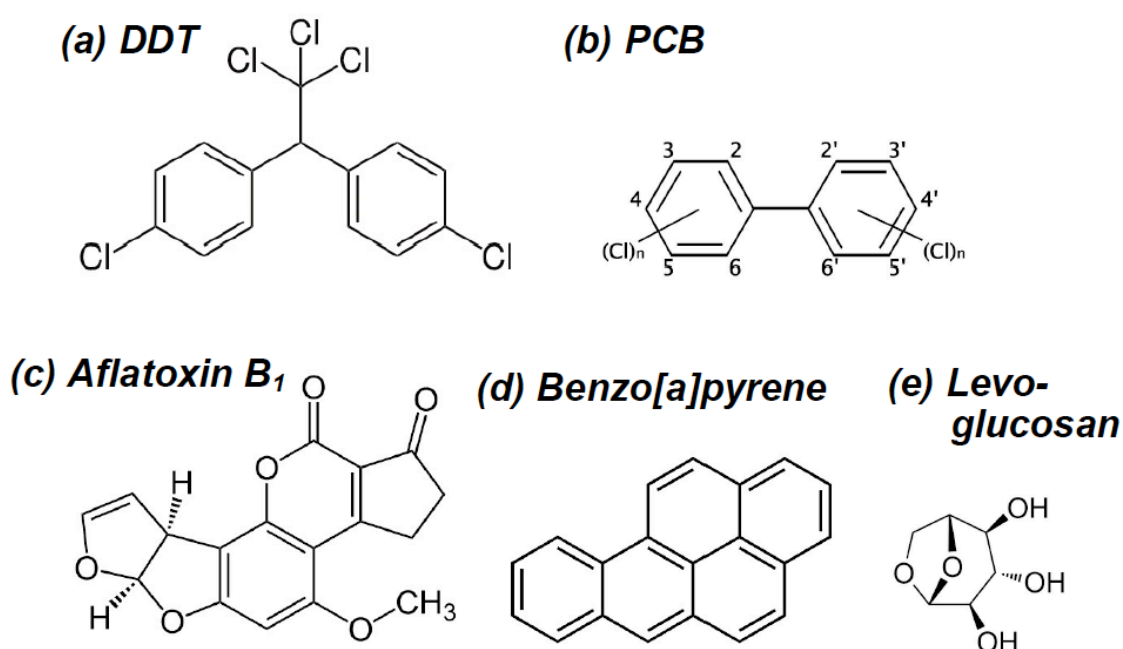


Fig. 1 環境有機地球化学研究において対象とされる有機化合物の例. (a) DDT, (b) PCB, (c) アフラトキシン, (d) ベンゾ[a]ピレン (代表的な PAH), (e) レボグルコサン.

環境有機地球化学の研究分野において様々な有機分子を測定する意義としては、大きく分けて次の 2 つのケースが考えられる。1 つ目は、個々の有機分子によりそれぞれ毒性や発がん性などの有無や程度が異なるため、より詳細かつ確からしい有害性を評価するために、対象試料から可能な限り多くの有機分子を測定したい場合である。例えば PCB や多環芳香族炭化水素類 (PAH) 等はその同族体・異性体構造により有害性が顕著に異なるため (IARC, 2010; USEPA, 2010), PCB 類や PAH 類として多数の化合物を測定するケースが多い。2 つ目は、特定の起源やプロセスにおいて特定の有機化合物が特異的に生成 (あるいは消

滅) することを利用して、環境試料中のこれらの指標分子 (molecular marker) を測定することで、その特定の起源やプロセスが主要なものであったかを推定する場合である。その一例としては、レボグルコサン (1,6-anhydro- β -D-glucose) が環境試料中のバイオマス燃焼指標物質として有用であることが示されている (Simoneit et al., 1999)。PAH 類の相対組成も発生源に特徴的であったり、化合物毎の相対的安定性が異なることからその起源推定やプロセス解析によく用いられるが、その一方で PAHs の相対組成は発生時の燃焼条件のわずかな違いによって著しく変化するほか、PAHs の相対組成が環境中で変化することもあることから PAHs の相対組成による発生源推定を否定的に論じている例もある (Greenberg, 1997; Zhang et al., 2005; Katsoyiannis et al., 2011; Tobiszewski and Namieśnik, 2012)。このように、有機分子をその起源推定やプロセス解析に用いる場合は、その根拠や適用範囲の妥当性を十分に検討する必要があると言える。有機化合物の組成のみでは解析な困難な場合には、分子レベルの同位体比を同時に測定して多次的に解析を行うことが有効な場合もある (Okuda et al., 2002a, 2002b, 2002c)。この他にもユニークな取り組みとして、海洋を漂流するプラスチック片には様々な有機化合物が吸着しており、海岸に漂着したプラスチック片を使って全世界的に POPs をモニタリングするプロジェクトが行われている (International Pellet Watch; <http://www.pelletwatch.org/>)。さらにプラスチック片が遠隔地への有害化学物質の輸送媒体となったり、プラスチック片を誤飲した生物の体内組織への化学物質の移行の原因となったりすることも明らかにされている (Mato et al., 2001; Tanaka et al., 2013)。

本稿では環境有機地球化学の研究分野のほんの一部しか紹介できなかったが、環境問題の解決に向けて有機分子がその重要なカギを握っているケースは数多く存在していると考えられ、今後のさらなる研究の進展が期待される。

文献

- Eisenreich, S.J., Willford, W.A. and Strachan, W.M.J. (1989) The role of atmospheric deposition in organic contaminant cycling in the Great Lakes, In *Intermedia Pollutant Transport: Modelling and Field Measurements*, Allen, D.T., Cohen, Y., Kaplan, I.R. (eds.), Plenum Press, New York, USA, pp. 19-40.
- Endo, S., Takizawa, R., Okuda, K., Takada, H., Chiba, K., Kanehiro, H., Ogi, H., Yamashita, R. and Date, T. (2005) Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences. *Mar. Pollut. Bull.* 50, 1103-1114.
- Greenberg, A. (1997) Cautionary Comments Concerning the Use of Profiles of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) for Source Apportionment, In *Geosciences and Water Resources:*

- Environmental Data Modeling Data and Knowledge in a Changing World, pp 273-280.
- Hoyle, C.R., Boy, M., Donahue, N.M., Fry, J.L., Glasius, M., Guenther, A., Hallar, A.G., Hartz, K.H., Petters, M.D., Petäjä, T., Rosenoern, T. and Sullivan, A.P. (2011) A review of the anthropogenic influence on biogenic secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.* 11, 321-343.
- IARC (2002) Some traditional herbal medicines, some mycotoxins, naphthalene and styrene, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 82, IARC, Lyon, France.
- IARC (2010) Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 92, IARC, Lyon, France.
- Katsoyiannis, A., Sweetman, A.J. and Jones, K.C. (2011) PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: Critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK, *Environ. Sci. Technol.* 45, 8897–8906.
- 小林淳・酒井美月・梶原秀夫・高橋敬雄 (2008) 水田土壌における残留性有機汚染物質(POPs)の長期的消長—秋田県米代川流域を例として—, *環境化学* 18, 81-93.
- Laothawornkitkul, J., Taylor, J.E., Paul, N.D. and Hewitt, C.N. (2009) Biogenic volatile organic compounds in the Earth system, *New Phytologist* 183, 27-51.
- Mato Y., Isobe T., Takada H., Kanehiro H., Ohtake C. and Kaminuma T. (2001) Plastic resin pellets as a transport medium of toxic chemicals in the marine environment, *Environ. Sci. Technol.* 35, 318-324.
- Okuda, T., Kumata, H., Naraoka, H., Ishiwatari, R. and Takada, H. (2002a) Vertical distributions and $\delta^{13}\text{C}$ isotopic compositions of PAHs in Chidorigafuchi Moat sediment, Japan. *Org. Geochem.* 33, 843-848.
- Okuda, T., Kumata, H., Naraoka, H. and Takada, H. (2002b) Origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese cities solved by compound-specific stable carbon isotopic analyses. *Org. Geochem.* 33, 1737-1745.
- Okuda, T., Kumata, H., Zakaria, M.P., Naraoka, H., Ishiwatari, R. and Takada, H. (2002c) Source identification of Malaysian atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons nearby forest fires using molecular and isotopic compositions. *Atmos. Environ.* 36, 611-618.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. and Imboden, D.M. (2003) *Environmental Organic Chemistry* (2nd ed.), John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F. and Cass, G.R. (1999) Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmos. Environ.* 33, 173–182.
- Tanaka, K., Takada, H., Yamashita, R., Mizukawa, K., Furuwaka, M. and Watanuki, Y. (2013) Accumulation of plastic-derived chemicals in tissues of seabirds ingesting marine plastics, *Mar. Pollut. Bull.* 69, 219-222.
- Tobiszewski, M. and Namieśnik, J. (2012) PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources, *Environ. Pollut.* 162, 110-119.
- USEPA (2010) Recommended Toxicity Equivalence Factors (TEFs) for Human Health Risk Assessments of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin and Dioxin-Like Compounds, Risk Assessment Forum, Washington, DC, USA. EPA/600/R-10/005.
- Zhang, X.L., Tao, S., Liu, W.X., Yang, Y., Zuo, Q. and Liu, Z. (2005) Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: A multimedia approach, *Environ. Sci. Technol.* 39, 9109-9114.

執筆者：奥田知明

*以下の形式で引用ください。

奥田知明（著），第1部第5章 環境化学「日本有機地球化学会監修 地球・環境有機分子質量分析マニュアル2014（暫定版）」，日本有機地球化学会，2014. <http://www.ogeochem.jp/manual.html>