

学 位 論 文 題 名

Study on Partition Behavior of Hydrophobic Organic Pollutants in Humic Aggregate Systems

(腐植物質会合体系における疎水性有機汚染物質の分配挙動に関する研究)

学位論文内容の要旨

人間および産業活動の活発化に伴い多種多様な有機物質が環境中に排出され、それらの中には発癌性や内分泌攪乱作用を有するものも存在している。これらの有害性を示す物質の多くは、疎水性であり生体に蓄積されやすいことから、疎水性有機汚染物質（HOPs）と呼ばれている。環境中に排出された HOPs は、微生物や植物をはじめとする生体への蓄積によって生体濃縮を繰り返し、最終的に食物を通して人体への暴露を引き起こし得る。このため、環境中へ排出された HOPs の生体への暴露経路やそのリスクを正確に把握することが重要な課題となっている。HOPs の生体への暴露やリスクは、HOPs 自身の物理的・化学的性質とともに環境中における様々な共存物質との相互作用に基づいた動態に強く依存する。特に、天然有機高分子電解質である腐植物質は、水および土壌環境中に最も広く分布した共存物質であり、HOPs の環境中での動態や運命に重要な役割を果たすことが報告されてきた。従って、HOPs の生体への暴露経路の解明やそのリスク評価をしていくには、HOPs と腐植物質との相互作用を定量的に解明していくことが不可欠であると考えられる。

一方で、腐植物質は、不均質な化学構造を持つ混合物であるにも関わらず親水基と疎水基とが共存する両親媒性物質として振る舞い、臨界ミセル濃度（CMC）において擬似ミセル会合体を形成することが知られている。また、実環境において、このような会合体は、ヘミミセルやアドミセル様の吸着膜として土壌粒子上の有機相を形成していることが提唱されており、土壌環境中における HOPs の物質移動を決定付けている因子であると考えられる。しかしながら、腐植物質会合体と HOPs との相互作用を定量的に解明した報告例はこれまでに殆どなく、腐植物質会合体の役割には不明瞭な点が多い。

本研究は、腐植物質会合体と HOPs との相互作用の定量的な評価・解析を目的に、腐植物質の会合挙動を調査するとともにその会合体への HOPs の分配と粘土鉱物上に吸着した腐植物質への HOPs の分配を平衡論的観点に基づいて評価・検討したものである。

本論文は、5 章から構成されている。第 1 章では、HOPs による環境汚染とその環境中での動態、そして腐植物質についての役割を概説し、本研究の目的とその概要について記述した。第 2 章では、高分子弱酸である腐植物質の界面活性や会合体形成の pH 依存性を表面張力測定と溶解度上昇法により調査した。また、腐植物質の疎水性度と酸解離平衡との関連から、腐植物質の会合体形成についての検討を行った。第 3 章では、HOPs に対する腐植物質会合体の可溶化能を定量的に評価するために、腐植物質の会合体形成に相分離モデルを仮定し、水相－会合体相間におけるクロロベンゼン類の分配係数を算出した。第 4 章では、粘土鉱物に腐植物質を吸着させた複

合体を調製し、これへのピレンの分配挙動を平衡論に基づき解析し、吸着態腐植物質へのピレンの分配係数を算出した。また、溶存腐植物質との分配係数の比較や異なる起源の腐植物質との比較から吸着態腐植物質の膜様構造について議論するとともにその環境中での HOPs の役割について検討した。第 5 章では、本研究を総括した。

以下に、第 2 章から第 4 章までの概要を述べる。

第 2 章では、高分子弱酸である腐植物質の界面活性や会合体形成の pH 依存性を表面張力測定と溶解度上昇法により調査した。その結果、pH を 7 から 4 へと低下するにつれ、腐植物質の表面張力曲線は、低濃度側へ移行していくことが見出された。また、CMC を pH に対してプロットした時、S 字状の関係が見出され、特に pH 5 から 6 の間で著しく CMC が低下することが新たに見出された。さらに、この様な CMC の変化は、腐植物質の疎水性パラメーター (pC_{20} : 純水の表面張力を 20 mNm^{-1} 低下させるのに必要な腐植物質の濃度) の変化と良い一致を示すことが確認され、腐植物質が酸解離性の両親媒性物質として振舞うことが見出された。

第 3 章では、腐植物質の会合体形成に対して一般的な界面活性剤系に適用されてきた相分離モデルを仮定し、水相-会合体相間におけるクロロベンゼン類 (CBs) の分配係数を溶解度上昇法により評価した。その結果、腐植物質会合体による CBs の見かけの溶解度は、CMC 以上で直線的に上昇すること、およびこの直線の傾きが CBs のオクタノール/水分配係数の増加とともに上昇することが見出された。このことから、CBs が腐植物質会合体へ疎水性相互作用による相分配によって可溶化すること、そして水相-会合体相間での CBs の分配係数は相分離モデルを仮定することにより評価し得ることが明らかになった。さらに、溶存有機炭素濃度 (DOC) に基づく算出の結果、腐植物質会合体への CBs の分配係数は、SDS ミセルの約 1/5 程度であることが新たに見出された。

第 4 章では、粘土鉱物に腐植物質を吸着させた複合体を調製し、これへのピレンの分配挙動を平衡論に基づき解析し、吸着態腐植物質へのピレンの分配係数を算出した。その結果、ピレンの複合体への分配は、腐植物質の吸着量とともに増加した。また、この様なピレンの分配は被覆率を考慮したモデルによってシミュレートできることが明らかになった。また、吸着態腐植物質へのピレンの分配係数は、溶存腐植物質との分配係数の 4 – 11 倍大きいことが明らかになり、腐植物質は粘土鉱物に吸着することでピレンに対する親和性を増大させることが明らかになった。さらに、この分配係数が腐植物質の芳香族性ではなく分子量に依存したことから、この分配係数の増大が腐植物質の粘土鉱物への吸着に伴う会合体状の膜形成によるものであることを支持する結果を得た。

以上本研究では、腐植物質の形成する会合体への HOPs の分配挙動の定量的解析法とともに、腐植物質会合体が環境中での HOPs の物質移動に対する決定的な遅延因子であることを提案した。これらの成果は、土壤環境中における HOPs の物質移動の予測やその生体へのリスク評価、さらには HOPs の浄化技術開発における基礎データとしての貢献が期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 田 中 俊 逸
副 査 教 授 中 村 博
副 査 教 授 松 田 冬 彦
副 査 助 教 授 長 尾 誠 也

学 位 論 文 題 名

Study on Partition Behavior of Hydrophobic Organic Pollutants in Humic Aggregate Systems

(腐植物質会合体系における疎水性有機汚染物質の分配挙動に関する研究)

人間および産業活動の活発化に伴い多種多様な有機物質が環境中に排出され、それらの中には発癌性や内分泌攪乱作用を有するものも存在している。これらの有害性を示す物質の多くは、疎水性であり生体に蓄積されやすいことから、疎水性有機汚染物質 (HOPs) と呼ばれている。環境中に排出された HOPs は、微生物や植物をはじめとする生体への蓄積によって生体濃縮を繰り返し、最終的に食物を通して人体への暴露を引き起こし得る。このため、環境中へ排出された HOPs の生体への暴露経路やそのリスクを正確に把握することが重要な課題となっている。HOPs の生体への暴露やリスクは、HOPs 自身の物理的・化学的性質とともに環境中における様々な共存物質との相互作用に基づいた動態に強く依存する。特に、天然有機高分子電解質である腐植物質は、水および土壌環境中に最も広く分布している共存物質であり、HOPs の環境中での動態や運命に重要な役割を果たすことが報告されている。従って、HOPs の生体への暴露経路の解明やそのリスク評価のためには、HOPs と腐植物質との相互作用を定量的に解明していくことが不可欠である。腐植物質は、親水基と疎水基とが共存する両親媒性物質として振る舞い、臨界ミセル濃度 (CMC) において擬似ミセル会合体を形成することが知られている。実環境において、このような会合体は、ヘミミセルやアドミセル様の吸着膜として土壌粒子上の有機相を形成しており、土壌環境中における HOPs の物質移動を決定付けている因子であると考えられる。しかしながら、腐植物質会合体と HOPs との相互作用を定量的に解明した報告例はこれまでに殆どなく、腐植物質会合体の役割には未だ不明瞭な点が多い。

本研究は、腐植物質会合体と HOPs との相互作用の定量的な評価・解析を目的に、腐植物質の会合挙動を調査するとともにその会合体への HOPs の分配と粘土鉱物上に吸着した腐植物質への HOPs の分配を平衡論的観点に基づいて評価・検討することを試みたものである。

本論文は、5 章から構成されている。第 1 章では、HOPs による環境汚染とその環境中での動態、そして腐植物質についての役割を概説し、本研究の目的とその概要が記述されている。

第 2 章では、高分子弱酸である腐植物質の界面活性や会合体形成の pH 依存性を表面張力測定と溶解度上昇法により調査した。その結果、pH が 7 から 4 へと低下するにつれ、腐植物質の表

面張力曲線は、低濃度側へ移行していくことが見出された。また、腐植物質の CMC を pH に対してプロットした時、pH 5 から 6 の間で著しく CMC が低下することを新たに見出している。さらに、この様な CMC の変化は、腐植物質の疎水性パラメーター (pC_{20} : 純水の表面張力を 20 mNm^{-1} 低下させるのに必要な腐植物質の濃度) の変化と良い一致を示すことを確認している。これらの結果は、腐植物質が酸解離性の両親媒性物質として振舞うことを示したものであり、環境における HOPs の動態に対する pH 効果という新たな問題提起につながるものでありその意義は大きい。

第 3 章では、腐植物質の会合体形成に対して一般的な界面活性剤系に適用されてきた相分離モデルを仮定し、水相－会合体相間におけるクロロベンゼン類 (CBs) の分配係数を溶解度上昇法により評価した。その結果、腐植物質会合体による CBs の見かけの溶解度は、CMC 以上で直線的に上昇すること、およびこの直線の傾きが CBs のオクタノール／水分配係数の増加とともに上昇することを見出している。これらの結果は、CBs が腐植物質会合体へ疎水性相互作用による相分配によって可溶化されること、水相－会合体相間での CBs の分配係数は相分離モデルを仮定することにより評価し得ることを明らかにしたものである。また、溶存有機炭素濃度(DOC)に基づく算出の結果、合成の界面活性剤である SDS ミセルと比較することが可能となり、腐植物質会合体への CBs の分配係数は、SDS ミセルのものの 5 分の 1 程度であることが新たに評価された。

第 4 章では、粘土鉱物に腐植物質を吸着させた複合体を調製し、これへのピレンの分配挙動を平衡論に基づき解析し、吸着態腐植物質へのピレンの分配係数を算出するとともに、溶存態の腐植物質へのピレンの分配係数と比較されている。その結果、ピレンの複合体への分配は、腐植物質の吸着量とともに増加し、この様なピレンの分配挙動が被覆率を考慮したモデルによってシミュレートできることを明らかにしている。また、吸着態腐植物質へのピレンの分配係数は、溶存腐植物質との分配係数の 4 ～ 11 倍大きいことを示しており、腐植物質は粘土鉱物に吸着することでピレンに対する親和性を増大させることを明らかにしている。さらに、この際の分配係数が腐植物質の芳香族性ではなく分子量に依存したことから、この分配係数の増大は腐植物質の粘土鉱物への吸着に伴う会合体状の膜形成によるものであることを支持する結果を得ている。

第 5 章では、本研究の総括が行われている。

以上本研究では、腐植物質の形成する会合体への HOPs の分配挙動を、表面張力測定と疎水性汚染物質の溶解度測定の両面から定量的に解析している。それらの結果から、腐植物質会合体が環境中での HOPs の物質移動に対する遅延因子の一つであることを提案している。この研究で得られた成果は、土壤環境中における HOPs の物質移動の予測やその生体へのリスク評価、さらには HOPs の浄化技術開発における基礎データとしても大きく貢献することが期待される。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども合わせ申請者が博士(地球環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。