

要旨

近年、わが国におけるダイオキシン類[ポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)、及びコプラナーPCB(Co-PCBs)]による環境及び人体汚染の実態が明らかにされ、これらの物質による生態系やヒトへの影響が懸念されている。ダイオキシン類は、発ガン性や生殖毒性など微量ながら強い毒性を示し、また高い残留性や蓄積性をもつことより、人体への影響が懸念されている。日本においては、廃棄物処理における焼却処理の割合が諸外国に比べて高いことや、過去に大量に使用された水田の除草剤にダイオキシン類が含まれていたことから、ダイオキシン類による影響やその対策の評価が必要とされている。

また現在、ダイオキシン類の汚染の拡大防止や低減化が大きな社会的関心事となり、わが国では、1999年7月に「ダイオキシン類対策特別措置法」が公布され、大気、水質及び土壌等の環境基準を制定し、排出削減対策等を講じてきた。このように、ダイオキシン類に対して、法整備及び技術的対策がなされ、排出削減に伴い環境汚染の拡大防止及び低減化が促進されている。

これらの背景を踏まえて、第1章では、ダイオキシン類に関する既存の研究による成果とその問題点についてまとめ、本研究の目的について述べた。

既存の研究による問題点として、環境水中のダイオキシン類について利用できるデータが少ないことが挙げられる。これは、一般に環境水中におけるダイオキシン類はその濃度がpg/Lオーダーと低く、検出が困難であることが主な原因である。しかし、ダイオキシン類の場合、主要な人体汚染経路は食事であり、暴露量全体の約90%を占めると言われるが、わが国においてはさらにそのうち約60%が魚介類を介した摂取であると言われている。

このような観点から、水環境におけるダイオキシン類汚染の実態について知ることは非常に重要であると考えられる。

そこで本研究では、環境水中のダイオキシン類について測定し、

- ①その存在量や存在形態、濃度変動要因など、その挙動についての情報を得ること
 - ②ダイオキシン類の異性体組成の情報から、その発生源についての情報を得ること
- の二つを目的として設定した。

また、環境水の中でも対象とする媒体には、

- ①現在の汚染の状況を知ることができること
 - ②その存在量を見積もることにより、海洋へのダイオキシン類の供給量がわかること
- の二つの理由により、河川を選択した。

しかし、環境水中のダイオキシン類の測定においては、その分析方法でさえ、入手可能な情報が少ない。本研究のこのような目的を達成する為には、まず、最も適した試料採取方法と分析方法について検討することから始めなければならない。その上で、また本研究の目的に即したデータの解析方法についても検討していく必要がある。これらの理由から、

第2章で河川水中ダイオキシン類の分析方法についての検討を行った結果について述べた。

その結果、河川水中における濃度は低く、大容量の試料採取が必要であることが分かった。そのため、高速に濾過を行える方法の検討、もしくは装置の入手が必要であると考えられた。また、河川水中ダイオキシン類の発生源について知見を得るために、発生源として考えられる大気沈着物、下水処理場放流水などについて分析する必要があると考えられた。

研究対象物質についても第2章において決定した。本研究では挙動、発生源についての情報を得ることを目的としているので、できるだけ多くの異性体情報を得ることが望ましく、ポリ塩化ジベンゾパラダイオキシンとポリ塩化ジベンゾフランの二つについては、1から8塩素化のカラムで分離する全ての異性体を対象とした。また、毒性等価量として算出する場合、現在の水質の環境基準値はコプラナーPCBを合わせた値として1pg-TEQ/Lと定められているため、毒性等価係数が定められている12種のコプラナーPCBについても研究対象とした。合わせて222の異性体を本研究における対象物質とした。

試料のクリーンナップについては、桜井(1996)、小倉(2001)の方法をそのまま適用することができると考えられた。ただし、抽出の一部分について検討を行なう必要がある。また、1-3塩素化の異性体についての分画条件の設定が必要となった。また、研究対象物質のすべてを測定するために、最も適したGCカラムの液相について検討を行なった。

第2章で検討した方法に基づいて、第3章では東京都および神奈川県内の河川の調査を行なった結果について記した。

試料採取は河川水約100~200Lを採取し、懸濁態のダイオキシン類はガラス繊維濾紙に、溶存態のダイオキシン類はポリウレタンフォームに採取し、別々に分析を行なった。

試料採取地点は多摩川、鶴見川、引地川など6地点で述べ11回に渡って行なった。また、大気沈着物についても、同時期に横浜国大屋上にて採取した。採取した試料は内部標準物質添加後、ソックスレー抽出を行い、2種類のカラムクロマトグラフィーにより精製、分画を行った。これを高分解能GC/MSによって定性・定量を行った。

第4章では、これらの実験結果に関する考察を行なった。

本研究においては平均値0.27pg-TEQ/Lであり、0.10-0.41pg-TEQ/Lの範囲にありこれは環境省による全国公共用水域の一斉調査や神奈川県による河川調査における平均値と同程度の値であり、本研究において測定した河川は、平均的な汚染レベルであったと考えることができた。また、測定した範囲において、懸濁態の占める割合は7割から9割程度であり、TEQのほとんどが懸濁態によるものであった。co-PCBsの占める割合は1から2割程度であった。

TEQの変動を、その存在形態別に考えたとき、懸濁態の濃度は河川におけるSSの濃度と高い相関が見られ、粒子量当たりの濃度で考えたとき、その変動は小さくなった。しかし、溶存態のダイオキシン類濃度の変動は、水温やTOCなどの水中の条件との相関は低い結果になった。

次に、ダイオキシン類の濃度を同族体組成について考察した。同族体によってダイオキシン類の濃度は大きく異なり、また 2 塩素化のダイオキシンで全体の 6 から 9 割を占めていた。同族体毎の濃度には大きなばらつきがあったが、各同族体中における懸濁態、溶存態の割合については一定の傾向を示した。すなわち、塩素数の増加と共に、懸濁態の占める割合は大きくなっていき、なおか試料間によるばらつきも小さくなっていく傾向を示した。これは、塩素数の多い同族体は測定した範囲内においてそのほとんどが常に懸濁態として存在しているのに対し、塩素数の少ない同族体は、試料によって懸濁態と溶存態の分配が大きく変化したことを示している。

また、河川水の同族体組成と、同時に採取・測定した大気沈着物の同族体組成との比較を行なった。最も大きな違いとして、河川水において最も割合が高く、6 割から 9 割を占めている 2 塩素化のダイオキシンは大気沈着物、大気では数%ほどしか存在しなかった。懸濁態と溶存態の分配で示したように、塩素数の多い同族体ほど粒子に分配する傾向があることから、河川水中におけるダイオキシン類が大気沈着のみによるものであった場合、河川水や底質でこのように 2 塩素化のダイオキシンの割合が高いことを説明できない。よって同族体組成の比較により、2 塩素化のダイオキシンについては他の発生源からの寄与によるものであると示唆された。2 塩素化のダイオキシンのうち最も濃度が高かった異性体 (2,8-DiCDD) については殺菌剤として広く使用されているトリクロサンの不純物として高濃度で含まれているという報告があり、これらが水環境に流入している可能性も考えられた。

最後に本研究において分析を行った河川水と大気沈着物の組成の比較を行なった。4F、5F、6F、7F、1D、5D、6D、7D の同族体においては河川水と大気沈着物で、その組成は非常によく一致したが、2F、3F、3D、4D の同族体において違いが見られ、河川水において非常に割合が高い異性体が存在した。このうち、いくつかについては、殺菌剤の不純物として高濃度で含まれているという報告にある異性体と一致し、同族体組成での考察の結果が裏付けられた。しかし、その他の異性体については、発生源の情報がなく、発生源を推定することができなかった。

第 5 章では、本研究で得られた結果と成果についてまとめ、本論分における結論とした。

本研究により、河川水中のダイオキシン類の挙動と発生源について多くの成果をあげることができた。しかし、その一方で、水中ダイオキシン類の挙動、発生源について考察する場合、十分なデータを収集することができたとは言いがたい。また、多種多様な水環境中ダイオキシン類の発生源の情報について収集する必要があると共に、その解析方法についても更なる改善が必要である。これらについては、今後博士論文研究を行っていく上の課題としたい。