

博士論文の要旨

近年、我が国や一部の先進国においてダイオキシン類による環境汚染が社会的に大きな関心を集めている。ダイオキシン類は強い毒性と、高い残留性及び蓄積性を持つことから、人や生態系への影響が懸念されている。これらのことから、ダイオキシン類による環境汚染の実態把握やその対策の評価が現在必要とされている。

先進国の一般人におけるダイオキシン類の暴露量は、一般に設定されている耐容 1 日摂取量（一生涯に渡ってこの量を摂取しても、健康に悪影響が起きないと考えられる量）と同程度であると言われている。また我が国においては、一般人においてダイオキシン類暴露量全体の約 7 割が魚介類の摂取によるものであると報告されている（厚生省、1999）。そのため、我が国におけるダイオキシン類汚染の実態について知るためには、水環境における汚染の調査が最も重要であると考えられる。

本博士論文では、我が国における水環境中のダイオキシン類汚染の実態把握に寄与することを目的として行った研究について記した。

第 1 章では、研究の背景及び既存の研究による問題点について記述し、それらの内容を踏まえて本研究の目的を設定した。既存の研究による問題点としては、水環境中のダイオキシン類の汚染実態について、底質を対象とした研究例は多く存在するが、環境水を対象とした研究が非常に少ないことが上げられる。水中のダイオキシン類については濃度変動が大きいためにその検出報告例はあっても、ある水環境におけるダイオキシン類の濃度レベルや存在量などの汚染実態については十分に把握されていない。しかし、水環境中ダイオキシン類の人や生態系に対するリスクを評価するため、或いは水中における挙動を解明するためには、底質だけでなく水中におけるダイオキシン類の汚染状況の把握が必要不可欠となる。そこで、本研究では環境水を対象として水環境中におけるダイオキシン類の汚染実態及び挙動について把握することを目的として研究を行うこととした。

研究対象物質としては、1-8 塩化 PCDD/Fs の 210 全てのコンジュネーと、12 種のコプラナー PCBs を合わせた合計 222 の化合物を選択し、更に水中におけるダイオキシン類の輸送挙動に関する知見を得るために、水中のダイオキシン類については懸濁態と溶存態を分離した分析を行うこととした。

研究対象地域としては、東京湾及びその流域を選定した。東京湾流域は、我が国における人口及び産業の密集地域であり、重工業、農業を含む様々な人間活動に由来するダイオキシン類の影響を強く受けていることが考えられる。東京湾流域内の水系に直接排出された、あるいは大気経由によって流域内に沈着したダイオキシン類は、雨天時や下水処理場を経由して河川へと流入し、最終的にはこれらの河川によって東京湾まで輸送されること

が考えられる。このような地域において、環境水中のダイオキシン類の汚染実態や輸送挙動を解明することは意義のあることであると考えられた。

また、対象とする環境媒体としては、東京湾流域におけるダイオキシン類の濃度レベル及び存在量を把握するために、東京湾海水、東京湾底質、東京湾流入河川水を採用することとした。更に、燃焼由来のダイオキシン類の組成情報を入手するために、燃焼の組成に近いと考えられる大気沈着物について同時期に採取することとした。

第 2 章では、本研究における対象地域内において試料採取地点を選定し、その採取方法と分析方法、及び得られたデータについて記述した。また、得られたデータの分析精度についても考察した。

試料採取は、東京湾海水及び底質については、湾奥、湾中央、湾口の 3 地点を選択し、それぞれ 3 回の採取を行った。また、東京湾流入河川については、最も主要な（流量の多い）6 河川である江戸川、中川、荒川、隅田川、多摩川、鶴見川を選択し、3-7 回の採取を行った。大気沈着物については、横浜国大にて 7 回の採取を行った。

分析方法については基本的には既存の方法を参考としつつ、本研究における目的及び試料の形態に対しての最適化と簡略化を行った方法を適用した。本研究により得られたデータは、回収率、定量下限値、ブランク濃度の観点から考えて非常に良好な結果であった。また、同一試料の分析クロスチェック（国際インターキャリブレーション）に参加した結果からも、本研究によるダイオキシン類の分析精度は十分に高いものであることが示された。

第 3 章では、第 2 章で得られた実測データに基づいて、東京湾及び東京湾流入河川におけるダイオキシン類の濃度分布、濃度変動、及び存在形態などの汚染実態や、水環境中における挙動の把握を行った。

測定した全ての河川水試料について、ダイオキシン類合計濃度は 120-4800 pg/L（平均 880 pg/L）の範囲にあった。また、これを合計 TEQ（毒性等価量）濃度に換算すると、0.12-3.1 pg-TEQ/L（平均 0.85 pg-TEQ/L）の範囲にあった。この値は行政による全国や東京都内の環境水中ダイオキシン類の調査結果と比べて高く、特に中川、荒川、隅田川の 3 つの河川は平均 TEQ が環境基準値を上回る結果となった。

東京湾海水試料においては、ダイオキシン類合計濃度及び合計 TEQ は 23-250 pg/L（0.018-0.24 pg-TEQ/L）の範囲にあり、河川水と比べてその濃度・TEQ は低く、環境基準値を超えるような地点は存在しなかった。また、濃度・TEQ 共に江戸川、中川、荒川、隅田川の河口が集中している湾奥の試料採取地点において最も高濃度であり、湾の外へと行くに従って（湾奥→湾中央→湾口）濃度が低くなる傾向が見られた。このことから、東京湾海水中ダイオキシン類の主な供給源はこれらの河川からの流入負荷によるものであることが考えられた。

また、ダイオキシン類に対する効率的な対策・削減のためには、発生源の情報が不可欠となる。そこで、測定した河川水試料の同族体組成、コンジェナー組成を大気沈着物試料と比較し、発生源の定性的推定を行ったところ、河川水試料中 PCDD/Fs の発生源として大気沈着（燃焼）、PCP、CNP、トリクロサンの4つが考えられた。更に重回帰分析を用いて河川水試料中ダイオキシン類の発生源寄与率を推定したところ、河川によってその発生源寄与率に明らかな違いが見られた。多摩川や鶴見川においては、燃焼由来のダイオキシン類でその TEQ のほとんど全てを説明することができたが、江戸川、中川、荒川、隅田川の4つの河川では PCP や CNP といった農薬由来のダイオキシン類の寄与が、多摩川や鶴見川に比べて高いといった傾向が見られた。河川流域における土地利用の違いが、このような発生源寄与率の違いとなって現れたものと考えられる。

第4章では、河川を経由したダイオキシン類の輸送プロセスに着目して、その輸送挙動の把握及び東京湾への輸送量の推定を行った。また、測定した大気沈着物濃度から推定した東京湾への大気沈着による負荷など、河川による輸送以外に主要と考えられる幾つかの項目についても簡単な推定を行うことで、東京湾へのダイオキシン類の負荷量の把握を行った。一方でこれらの推定結果を東京湾底質中ダイオキシン類濃度から推定した湾内におけるダイオキシン類の堆積負荷量と比較することで、東京湾における現在のダイオキシン類マスマランスについて考察し、推定した河川による流入負荷量の妥当性を検証した。

本研究により測定を行った6河川を合計した東京湾へのダイオキシン類輸送量は、懸濁態ダイオキシン類で毎年 10.3 g-TEQ/year、溶存態ダイオキシン類で 2.3 g-TEQ/year であると推定された。更にそれを第3章の考察を利用して発生源別に見積もった結果、懸濁態と溶存態を合わせた合計の輸送量 12.6 g-TEQ/year の内、燃焼発生源由来によって 8.4 g-TEQ/year、PCP 由来によって 1.1 g-TEQ/year、CNP 由来によって 0.45 g-TEQ/year、PCB 製品由来によって 1.2 g-TEQ/year が輸送されていると推定された。

しかし、本研究により推定した河川によるダイオキシン類輸送量は、既報の東京湾流域における過去のダイオキシン類の排出量及び東京湾流域に残存している予測量と比較して非常に僅かな量であることから、環境中に排出されたダイオキシン類のほとんど大部分はまだ陸地に残存していて、東京湾へは運ばれていないことが分かった。このことから、東京湾へのダイオキシン類の流入は、ダイオキシン類の排出規制が行われた今後もまだ続いていくことが予測された。

また、推定した河川からのダイオキシン類輸送量に東京湾への直接のダイオキシン類の沈着量 5.2 g-TEQ/year を足し合わせると、負荷量は 18 g-TEQ/year となり、この値は東京湾底質から推定した PCDD/Fs の年間総負荷量 20 g-TEQ/year と概ね一致した。このことから、本研究により推定した河川由来のダイオキシン類負荷量は概ね妥当な値であると考えられた。また、これらの結果より、河川により流入するダイオキシン類の量は東京湾への負荷量全体の 62%と最も主要な負荷であることが推定された。

本研究により推定された東京湾全域の底質中へのダイオキシン類堆積負荷量の値は、1990-1995年に推定された既報の値よりも低いことから、近年における東京湾へのダイオキシン類の流入負荷量に減少傾向が確認された。そのため、我が国における一般人のダイオキシン類の暴露量は少しずつ減少していくことが期待された。

第5章では、河川により東京湾へと流入したダイオキシン類の東京湾内における挙動及び濃度分布を予測するために、数値モデルを適用して得られた結果について記述した。ダイオキシン類の水系におけるリスク評価を行うためには、個々の地点における瞬間的な濃度ではなく、対象地域全域における長期間の平均的な濃度分布を把握する必要がある。しかし、ダイオキシン類はその分析に非常に多くの時間と労力を要し、特に水域の場合はその濃度変動が非常に大きいことから、実測データのみからこのような知見を得ることは非常に困難である。そこで第4章によって得られた河川によるダイオキシン類流入量の推定値をインプットデータとして、気象条件、流動、生態系、及びダイオキシン類の物理化学パラメータ等を利用したモデル解析を行い、現在の東京湾における海水中ダイオキシン類の濃度分布、及び時系列変化の予測を行うことで汚染実態の評価を行った。

モデルによる計算結果から、東京湾全域におけるダイオキシン類濃度の時系列変化や平均的な濃度分布に関する知見を得ることができた。現在の汚染状況では、最も濃度の高い湾奥において年平均値で 100-200 fg-TEQ/L 程度であり、環境基準値である 1 pg-TEQ/L (1000 fg-TEQ/L) を超えるような地点は存在しないことがわかった。また、河川から流入したダイオキシン類は湾奥から湾口へと輸送される間に、懸濁物質の沈降や湾外からの海水の流入による希釈によって希釈され、湾口における濃度は年平均で 10 fg-TEQ/L 程度と更に低い濃度になることがわかった。

これらの結果と、第4章において考察したように、現在のダイオキシン類汚染は過去の排出の影響が強く、また河川からのダイオキシン類の流入負荷量は現在減少傾向にあることから、湾内の海水中ダイオキシン類濃度も今後次第に減少していき、人や生態系に対するリスクも次第に減少していくことが期待される。今後はモデル解析によって予測された汚染状況下、特に湾内においてダイオキシン類濃度が比較的高いと推定された地点において、人や生態系へのリスクを定量的に評価することが必要であると考えられる。これらについては今後研究を行って行く上での課題としたいと考えている。

最後に第6章では、第1章から第5章までで得られた主要な知見をまとめて、本論文の総括とした。