

学 位 論 文 題 名

Origin of Dioxins in Drinking Water and the Effect of Water Treatment for the Minimization of Dioxins

(水道水におけるダイオキシン類の起源及び、浄水処理効果に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年、様々な発生源から出るダイオキシン類の汚染は社会的関心になっており、1999年度には環境省でダイオキシン類を水道水質監視項目とし、その指針値を $1\text{pg}\cdot\text{TEQ/L}$ とした。本研究は3年間にわたり、日本全国49箇所の浄水場において、水道原水及び浄水中のダイオキシン類同族体パターン及び各同族体濃度を調査し、その結果を基にして、水道原水及び浄水中のダイオキシン類の由来、処理プロセスの機能を解析したものである。

全国49箇所(表流水44及び地下水5)の浄水場の原水及び浄水で試料を採集して調査を行った結果、原水及び浄水におけるダイオキシン類の平均値は 60.85pg/L ($0.12\text{pg}\cdot\text{WHO}\cdot\text{TEQ/L}$)及び浄水で 3.92pg/L ($0.015\text{pg}\cdot\text{WHO}\cdot\text{TEQ/L}$)であった。浄水処理場の位置によりダイオキシン類の濃度及びその除去パターンの違いが認められた。特に、地下水のダイオキシン類濃度は表流水より非常に低い濃度であることが明らかとなった。

上述の結果から水道水の耐容1日摂取量(Tolerable Daily Intake, TDI; $4\text{pg}\cdot\text{TEQ/kg/day}$)に対する寄与率は0.015%である。1997年度厚生労働省による発表された日本人の耐容1日摂取量 $2.60\text{pg}\cdot\text{TEQ/kg/day}$ の基準値に対しても水道水からの1日摂取量は、総摂取量の0.023%と非常に低いことが判明した。

浄水処理によるダイオキシン類の平均毒性等価除去率は88%であるが、2,3,7,8-TeCDFの除去率はマイナス12%である。そこで、2,3,7,8-TeCDFの濃度が増加した工程を調べるために、高度浄水処理と通常浄水処理におけるダイオキシン類の調査をした結果、高度浄水処理及び通常浄水処理ともに塩素処理により2,3,7,8-TeCDF、HxCDFs及びCo-PCBsが増加することが明らかとなった。

原水中の総ダイオキシン類濃度は KMnO_4 消費量、色度及び濁度との関連が示唆され

た。特に、濁度とダイオキシン類の濃度と関連性が高いことは、ダイオキシン類の強い親油性に起因すると考えられた。さらに、農業地域で使用したCNP及びPCPと2,3,7,8-TeCDFの増加との関連性は低く、工業地域由来と推定されるPCP、2,4,6-trichlorophenol及び自然由来が主体と考えられるE260(紫外部吸収260nmにおける吸光度)と2,3,7,8-TeCDFの増加との関連性が確認された。

PCP、2,4,6-trichlorophenol及びE260(UV absorbance at 260nm)と2,3,7,8-TeCDFの増加との関連性から、下水処理水、泥炭水、Humic acid, SP lignin, KP lignin及びパルプ排水の塩素処理を検討した結果、リグニンを含む試料からはTeCDFが増加したが、フミン質を含む試料からはTeCDFの増加は見られないことが明らかになった。また、上記の試料からダイオキシン類の前駆物質であるクロロフェノール類を測定した結果も同様にリグニンを含む試料のみ2,4,6クロロフェノールが生成された。

さらに、各異性体のクロロフェノールを塩素処理した結果、4-monochlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenolのみダイオキシン類の生成が確認された。さらに、4-monochlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenolから2,3,7,8-TeCDFが増加することが明らかにした。また、高塩素化ダイオキシン、低塩素化ダイオキシン、PCP及びCNPに塩素処理しても2,3,7,8-TeCDFの増加とは関係が無いことが明らかになった。

クラスタ分析と主成分分析により原水中のダイオキシン類の由来源を推定した結果、40地点の表流水系浄水場は農業、工業及び清浄地域の三つのグループに明確に分けられることが明らかになった。総ダイオキシン類の濃度もそれぞれ139、46及び13pg/Lであった。また、主成分分析による各グループの特徴は、グループ1ではCNP及びPCPの寄与率が42%と高い、グループ2では大気由来の寄与率が高いことが推定された。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	眞 柄 泰 基
副 査	教 授	高 桑 哲 男
副 査	教 授	渡 辺 義 公
副 査	教 授	清 水 達 雄
副 査	助教授	亀 井 翼

学 位 論 文 題 名

Origin of Dioxins in Drinking Water and the Effect of Water Treatment for the Minimization of Dioxins

(水道水におけるダイオキシン類の起源及び、浄水処理効果に関する研究)

ダイオキシン類は、その発生源が種々存在し、しかも非意図的に生産され環境中に排出されているとともに、それらの環境影響リスクの高いことから、その制御と管理は世界的な課題となっている。我が国においても、1999 年度に厚生省および環境庁はその一日耐容摂取量を 4pg/Kg/日とし、環境中のダイオキシン類の低減を図るための対策を講じることとした。また、環境省ではダイオキシン類を公共用水域の監視項目とし、厚生省では水道水質監視項目としてそれぞれ指針値を 1pg-TEQ/L とした。しかし、水道水を含め水環境中のダイオキシン類の存在濃度は極微量であり、そのリスク評価に高度な技術とコストが要するため、それらの挙動に関する知見は国際的に見ても非常に少ないのが実態である。

本研究はこのようなことから、国内 49 箇所の浄水場において、水道原水及び浄水中のダイオキシン類同族体パターン及び異性体濃度を調査し、その結果を基にして、水道原水及び浄水中のダイオキシン類の由来、処理プロセスの機能を解析したものである。また、水道の基幹的な処理プロセスである塩素処理におけるダイオキシン類の変化や生成についての研究を行っている。

本論文は 8 章から構成されており、その内容は以下のように要約される。

第一章では、本論文の背景、目的及び構成について記している。

第二章では、ダイオキシン類の物理化学的な特性とともに健康影響リスクや環境中の挙動について文献考察を行っている。

第三章では、全国 49 箇所(表流水 44 及び地下水 5)の浄水場の原水及び浄水で試料を採集して調査を行った結果を基に水道におけるダイオキシン類に挙動について論じている。すなわち、原水及び浄水におけるダイオキシン類の平均値は 60.85pg/L (0.12pg-WHO-TEQ/L) 及び浄水で 3.92pg/L (0.015pg-WHO-TEQ/L) である。浄水場の位置によりダイオキシン類の濃度及びその除去パターンの違いが認められる。特に、地下水のダイオキシン類濃度は表

流水より非常に低い濃度であることを明らかにしている。これらの結果から、浄水の 1 日耐容摂取量に対する平均寄与率は 0.015% である。1997 年度厚生省による日本人の 1 日摂取量 2.60pg-TEQ/kg/day に対しても水道水からの 1 日摂取量は平均 0.023% であることを明らかにしている。

第四章では、浄水処理プロセスにおけるダイオキシン類の挙動について論じている。すなわち、浄水処理によるダイオキシン類の平均毒性等価値除去率は 88% であるが、2,3,7,8-TeCDF の除去率はマイナス 12% である。そこで、高度浄水処理と通常浄水処理におけるダイオキシン類の調査をした結果、高度浄水処理及び通常浄水処理ともに塩素処理により 2,3,7,8-TeCDF HxCDF, Co-PCB が増加することを明らかにしている。

第五章では、水道原水とダイオキシン類との関係について論じている。すなわち、原水中の総ダイオキシン類濃度は KMnO_4 消費量、色度及び濁度との関連が示唆され、特に、濁度とダイオキシン類の濃度と関連性が高いことから、疎水性の高いダイオキシン類は懸濁物質に付（吸）着して存在するため、その低減化には適正な凝集沈殿濾過処理の重要性を明らかにしている。また、クロロフェノール類や紫外部吸光度高い水道原水では 2,3,7,8-TeCDF の濃度が増加が見られることを明らかにしている。

第六章では、2,3,7,8-TeCDF の増加する前駆物質に論じている。すなわち、下水処理水、泥炭水、Humic acid, SP リグニン、KP リグニン及びパルプ排水を塩素処理し、リグニンを含む試料からは TeCDF が増加するが、フミン質を含む試料からは増加しないことを明らかにしている。また、ダイオキシン類の前駆物質であるクロロフェノール類もリグニンを含む試料からのみ生成することを明らかにしている。さらに、各異性体のクロロフェノールを塩素処理した結果、4-monochlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, pentachlorophenol のみダイオキシン類の生成が確認された。さらに、4-monochlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol から 2,3,7,8- TeCDF が増加することが明らかにした。また、高塩素化ダイオキシン、低塩素化ダイオキシン、PCP 及び CNP を塩素処理しても 2,3,7,8-TeCDF の増加とは関係が無いことを明らかにしている。

第七章では、クラスタ分析と主成分分析により原水中のダイオキシン類の由来源について論じている。その結果、表流水を水道水源とする 40 カ所について、ダイオキシン類の異性体の分布特性から、農業地域、工業地域及び清浄地域の三つのグループに区分されることを明らかにしている。すなわち、それらのダイオキシン類の濃度もそれぞれ 139、46 及び 13pg/L であり、主成分分析から農業地域の水道原水では CNP 及び PCP の寄与率が 42% と高く、工業地域では大気由来の寄与率が高いことを明らかにしている。

第八章では、これらの研究成果を要約している。

これを要するに著者は、水道におけるダイオキシン類の健康影響リスクは 4 pg/Kg/日という 1 日耐容摂取量と比較すると実質的にリスクは低い、しかし、CNP 等塩素系農薬を多量に使用した農業地域やクロロフェノール類が排出される工業地域ではダイオキシン類濃度が高いことや、水道の基幹的な塩素処理プロセスで健康影響リスクの高い TeCDF が生成されることを明らかにしている。これらは、水道水の健康影響リスクを評価し、制御、管理する上で有益な知見を明にしており、都市環境工学とくに環境衛生工学に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。