

河川底質中におけるダイオキシン類の濃度レベル及び濃度分布に関する調査研究

木口 倫・小林貴司・和田 佳久・斉藤 勝美

要 旨

秋田県の主要河川である米代川、雄物川及び子吉川を対象に、底質中におけるダイオキシン類の濃度レベル及び濃度分布とその濃度組成のパターン比較による発生源の推定に関する調査研究を行った。調査の結果、ダイオキシン類の毒性当量は、底質環境基準値を大幅に下回っていた。源流から河口地点までのダイオキシン類の実測濃度は、米代川及び雄物川河口地点での濃度が他の地点に比べて高く、ダイオキシン類が河口地点に蓄積・残留されていることが明らかとなった。また、ダイオキシン類の実測濃度レベルは、国内の主要河川とほぼ同じかやや低く、汚染レベルは低いものと推察された。ダイオキシン類の濃度組成比のパターンは、源流地点のものでは大気降下物に類似し、源流を除く地点のものでは水田除草剤農薬の不純物に類似しており、3河川の底質中におけるダイオキシン類の発生源は、大気降下物及び過去に使用された水田除草剤農薬の不純物に由来することが明らかとなった。

1. はじめに

ダイオキシン類（ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン：PCDDs、ポリ塩化ジベンゾフラン：PCDFs及びコプラナーポリ塩化ビフェニル：Co-PCBs）は、微量でも人の生命及び健康に重大な悪影響を与える可能性が懸念されている¹⁾。このため、ダイオキシン類による環境の汚染防止やその除去等を目的に「ダイオキシン類対策特別措置法」が平成11年7月に公布され²⁾、ダイオキシン類の排出ガス及び排出水に係る排出基準が設定された。また、平成11年12月には、大気の汚染、水質の汚濁及び土壌の汚染に係る環境基準が告示され³⁾、さらに14年7月には底質の汚染に係わる環境基準も告示された⁴⁾。こうした法律の整備によってダイオキシン類の排出施設の排出基準検査や環境中におけるダイオキシン類の本格的なモニタリング調査が全国的に実施されるようになった。本県でも環境基準や排出基準の適否の判定を主体に、平成12年度から一般環境の大気、水質・底質及び土壌中のダイオキシン類のモニタリング調査が開始され、平成13年度から廃棄物焼却場等の特定施設の排出ガスや排出水中のダイオキシン類の排出基準検査が開始された。ダイオキシン類による環境汚染を低減するには、環境基準や排出基準の適否の判定を主体としたこれらの調査は重要な要素の一つ

である。しかしながら、効果的な諸対策を講ずるには、これらの調査に加えてダイオキシン類の環境中における濃度レベル及び濃度分布の評価と発生源の推定が重要な意味をもつと考えられる。

これまで、本県にはダイオキシン類の分析施設や分析機器はなく、分析測定技術を確立できる状況にはなかった。しかし、平成14年3月には環境センター八橋分室内に「ダイオキシン類分析棟」が整備され、14年度には底質及び土壌中のダイオキシン類の分析開始に向けた分析機器の調整、分析法の確認作業が行われ、底質及び土壌中におけるダイオキシン類の分析測定技術が確立された。こうした状況を踏まえ、環境中のダイオキシン類の濃度レベル及び濃度分布と発生源の推定に関する調査研究を早急にスタートさせる必要があると考えた。そこで、平成15年度から16年度にかけて、多様な発生源からの汚染の影響が蓄積・残留していると考えられる河川底質中のダイオキシン類の濃度レベル及び濃度分布の評価とその濃度組成のパターン比較による発生源の推定に関する調査研究を行った。ここでは、その結果について報告する。

2. 調査対象河川

本研究では、秋田県を代表する1級河川の米代川、

雄物川及び子吉川を調査対象河川とした（図 1）。3 河川はそれぞれ、その源流から流下の途中で大小様々な支流を合わせて日本海へと注いでいる。表 1 に 3 河川の概要を示す。3 河川のうち、米代川と雄物川は東北地方でも有数の大規模河川である。子吉川はそれらに比べて河川延長ではおよそ半分、流域面積ではおよそ 4 分の 1 であり、やや小規模な河川である。3 河川の流域面積を合わせると本県面積のほぼ 9 割を占めている。

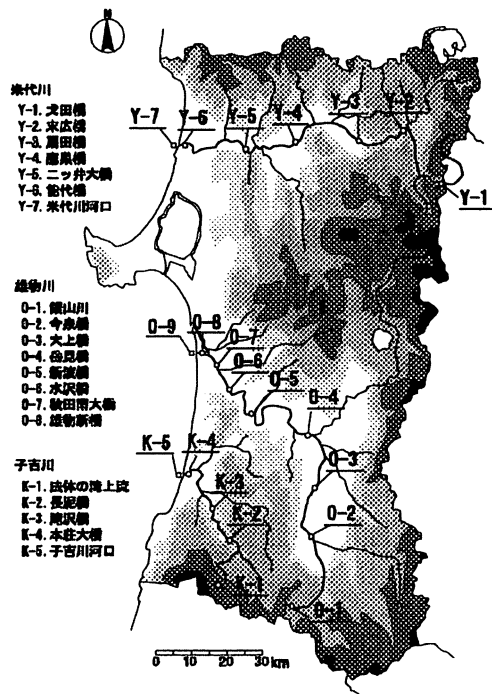


図 1 調査対象河川と試料採取地点

表 1 調査対象河川の概要

	米代川	雄物川	子吉川
河川延長 (km)	136	133	61
流域面積 (km ²)	4,152	4,951	1,190
森林面積 (%)	89	73	88
その他面積 (%)	11	27	12
水田面積 (km ²)	268	791	118
畑地面積 (km ²)	87	118	28

3 河川の源流域は集落の全くみられない山奥の森林地帯である。上流域は盆地や山麓の平地で、集落が点在する稲作地帯である。中流域は、米代川では大館市や鷹巣町等、雄物川では大曲市、横手市等の市街地が点在する稲作地帯である。なかでも、雄物川中流域は県内有数の稲作地帯として名高い横手盆地がある。子吉川の中流域は、小規模な集落が点在する稲作地帯である。3 河川の下流域は平野部の稲

作地帯で、河口付近には商工業地や住宅地が密集している。特に、雄物川河口付近には県都の秋田市がある。

3. 試料採取

試料採取は、平成 15 年 7 月から 8 月にかけて行った。採取地点は、米代川では 7 地点、雄物川では 9 地点及び子吉川では 5 地点とした（図 1）。底質試料の採取は、源流～上流域及び中流域ではスコップ又はエクマンバージ型グラブ採泥器を用い、下流域及び河口地点ではエクマンバージ型又はスミス・マッキンタイヤー型グラブ採泥器を用いて行った。

4. 測定方法

分析試料は、採取した底質試料を室温で清浄空気により風乾後、ふるい分けを行ったものを用いた。分析試料からのダイオキシン類の抽出には、高速溶媒抽出装置（ASE200、ダイオネクス製）を用いた。ダイオキシン類の同定及び定量は、抽出液に内標準物質を添加し、硫酸処理、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製、活性炭分散シリカゲルクロマトグラフィーによる精製・分画操作をした後、高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析計（GC/高分解能 MS、JMS-700D、日本電子製）を用いて行った。試料採取、抽出液の精製・分画及び GC/高分解能 MS 測定までの分析操作は、ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル⁵⁾にもとづいて実施した。

5. 調査結果と考察

5.1 ダイオキシン類の濃度レベル

表 2 に米代川、雄物川及び子吉川から採取した底質試料中におけるダイオキシン類の毒性当量（TEQ）と実測濃度を示す。ダイオキシン類は底質試料の全てから検出されており、本県の河川底質中に常在していることが明らかとなった。しかしながら、ダイオキシン類の毒性当量は底質環境基準値の 150 pg-TEQ/g-dry を大幅に下回るもので、人の健康を保護するうえで問題となるレベルではなかった。河川ごとにみると、米代川及び雄物川における底質試料中のダイオキシン類の毒性当量は、河口地点を除き 0.32～0.52 pg-TEQ/g-dry の範囲で地点間の違い

表 2 底質中のダイオキシン類の毒性当量と実測濃度

河川名 地点名 地点記号	米代川							雄物川									子吉川				
	戈田橋	末広橋	扇田橋	鷹巣橋	ニッ井大橋	能代橋	米代川河口	銀山川	今泉橋	大上橋	岳見橋	新波橋	水沢橋	秋田南大橋	雄物新橋	雄物川河口	法体の滝上流	長泥橋	滝沢橋	本荘大橋	子吉川河口
	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	O-1	O-2	O-3	O-4	O-5	O-6	O-7	O-8	O-9	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5
TEQ ^a (pg-TEQ / g-dry)	0.35	0.38	0.33	0.52	0.33	0.37	5.4	0.36	0.32	0.33	0.33	0.32	0.34	0.33	0.32	4.0	0.46	2.2	1.9	1.9	0.68
PCDDs/PCDFs実測濃度 ^b (pg / g-dry)																					
TetraCDDs	9.0	51	23	130	41	70	1700	1.9	20	53	47	43	73	68	41	1400	1.6	230	280	670	200
PentaCDDs	1.2	6.2	3.1	16	5.2	8.6	210	-	2.0	7.1	5.0	4.7	7.2	7.6	4.4	210	-	34	37	88	22
HexaCDDs	2.2	1.3	0.4	3.3	1.3	1.8	49	0.5	0.3	1.1	0.5	-	1.4	0.9	0.4	36	2.7	13	15	14	9.0
HeptaCDDs	3.5	5.6	2.7	25	3.1	6.8	210	2.3	2.0	3.2	3.7	2.3	3.9	3.0	1.8	160	3.0	19	29	39	17
OctaCDD	11	40	16	230	22	41	1100	11	10	19	18	13	18	16	10	1200	9.8	91	150	280	66
PCDDs Total	27	100	45	400	73	130	3300	16	34	83	74	63	100	96	58	3000	17	390	510	1100	310
TetraCDDFs	0.86	4.3	1.2	7.3	1.9	3.7	80	0.82	1.0	3.2	2.1	1.9	3.3	3.0	1.8	72	1.3	21	15	32	11
PentaCDFs	- ^c	0.67	0.2	1.8	0.3	0.76	24	0.18	0.1	0.5	0.4	0.3	0.6	0.6	0.3	20	1.0	8.0	3.8	8.3	3.2
HexaCDFs	0.1	-	-	0.2	-	-	18	0.1	-	-	-	-	-	-	-	16	1.3	5.0	2.0	5.3	1.2
HeptaCDFs	0.6	0.5	0.5	1.2	0.4	0.9	26	1.1	0.2	0.5	0.5	0.4	0.7	0.6	0.3	26	1.4	3.8	2.9	8.1	2.0
OctaCDF	0.3	0.6	0.4	1.5	0.5	1.0	20	0.5	-	0.5	0.5	0.3	0.6	0.8	-	22	0.9	2.9	2.4	6.3	1.3
PCDFs Total	1.9	6.1	2.3	12	3.1	6.4	170	2.7	1.3	4.7	3.5	2.9	5.2	5.0	2.4	160	5.9	41	26	60	19
PCDDs/PCDFs Total	29	110	48	420	76	130	3400	18	36	88	78	66	110	100	60	3200	23	430	540	1200	330
Co-PCBs実測濃度 ^b (pg / g-dry)	3.1	30	11	31	12	17	220	22	11	8.1	9.5	6.8	12	8.9	3.5	110	4.2	110	29	57	34

a) 毒性当量 b) 同族体濃度の算出にあたっては、異性体の分析値が検出下限値以上で定量下限値未満の場合にはその値を用いて合計し、異性体の分析値が検出下限値未満の場合にはゼロとして計算した。

c) 同族体に属するすべての異性体の分析値が検出下限値未満であったもの。

はみられなかった。これに対して、河口地点では 4.0～5.4 pg-TEQ/g-dry の範囲で、その他の地点の底質試料に比べ 1 桁オーダーが高かった。一方、子吉川では、源流地点、上流～下流地点及び河口地点における底質試料中でのダイオキシン類の毒性当量はそれぞれ、0.46、1.9～2.2 及び 0.68 pg-TEQ/g-dry と上流～下流地点で高く、米代川及び雄物川とはやや異なる特徴がみられた。

底質試料中のダイオキシン類の実測濃度については、PCDDs が 16～3300 pg/g-dry、PCDFs 及び Co-PCBs はそれぞれ 1.3～170 及び 3.1～220 pg/g-dry であり、3 河川のいずれも PCDDs のオーダーが 1～2 桁高かった(表 2)。PCDDs のなかでは、TetraCDDs 及び OctaCDD の濃度が高く、ダイオキシン類の実測濃度の大部分を占めていた。調査地点ごとにみると、ダイオキシン類の実測濃度は、3 河川のいずれも上流地点(Y-1, 0-1, K-1)で最も低く、27～41 pg/g-dry の範囲であった。これに対して、米代川と雄物川の河口地点(Y?7, 0?9)及び子吉川の下流地点(K?4)ではダイオキシン類の実測濃度が最も高く、1100～3300 pg/g-dry の範囲であった。特に、米代川及び雄物川

河口地点での濃度は他の地点に比べて 1～2 桁高く、ダイオキシン類が河口地点に蓄積・残留されているものと推察される。3 河川の底質試料中におけるダイオキシン類の実測濃度を日本国内の主要河川でのダイオキシン類の調査結果⁶⁾と比較すると、ほぼ同じか 1 桁オーダーが低く、本県の 3 河川底質中におけるダイオキシン類の汚染は、日本国内の主要河川と比べて低いレベルにあると推察される。

5.2 ダイオキシン類の発生源

3 河川底質中のダイオキシン類の濃度組成比を用いてダイオキシン類の発生源の推定に関する検討を行った。濃度組成比は、同族体では TetraCDDs/CDFs～OctaCDD/CDF までの各濃度の合計を基準に算出した。異性体では TetraCDDs～HexaCDDs 及び TetraCDFs～HexaCDFs については各同族体濃度を基準に算出し、HeptaCDDs～OctaCDDs 及び HeptaCDFs～OctaCDF については、HeptaCDDs と OctaCDD 及び HeptaCDFs と OctaCDF の各濃度の合計をそれぞれ基準にして算出した。

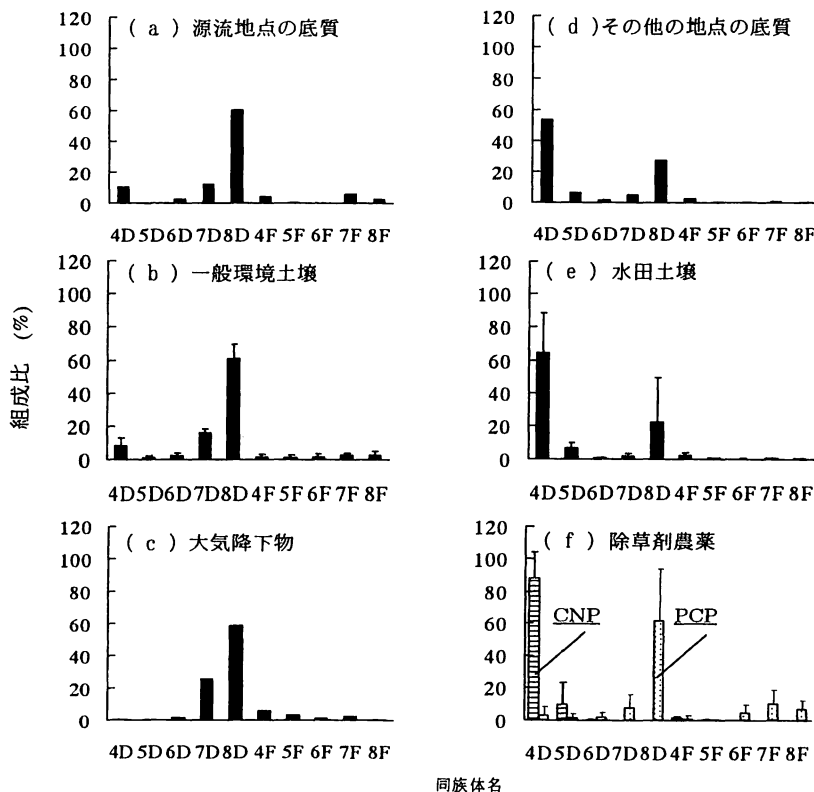


図2 同族体組成比のパターン比較

(a) 雄物川源流地点, (b) 源流地点を除く地点, Ref. 7, (c) Ref. 8, (d) 平均値, (e) 平均値, Ref. 10, (f) CNP: クロロニトロフェン, PCP: ペンタクロロフェノール, Ref. 11. 4D/F: TetraCDDs/CDFs, 5D/F: PentaCDDs/CDFs, 6D/F: HexaCDDs/CDFs, 7D/F: HeptaCDDs/CDFs, 8D/F: OctaCDD/CDF. 組成比(%) = 各同族体濃度 / (PCDDs+PCDFs の濃度) × 100.

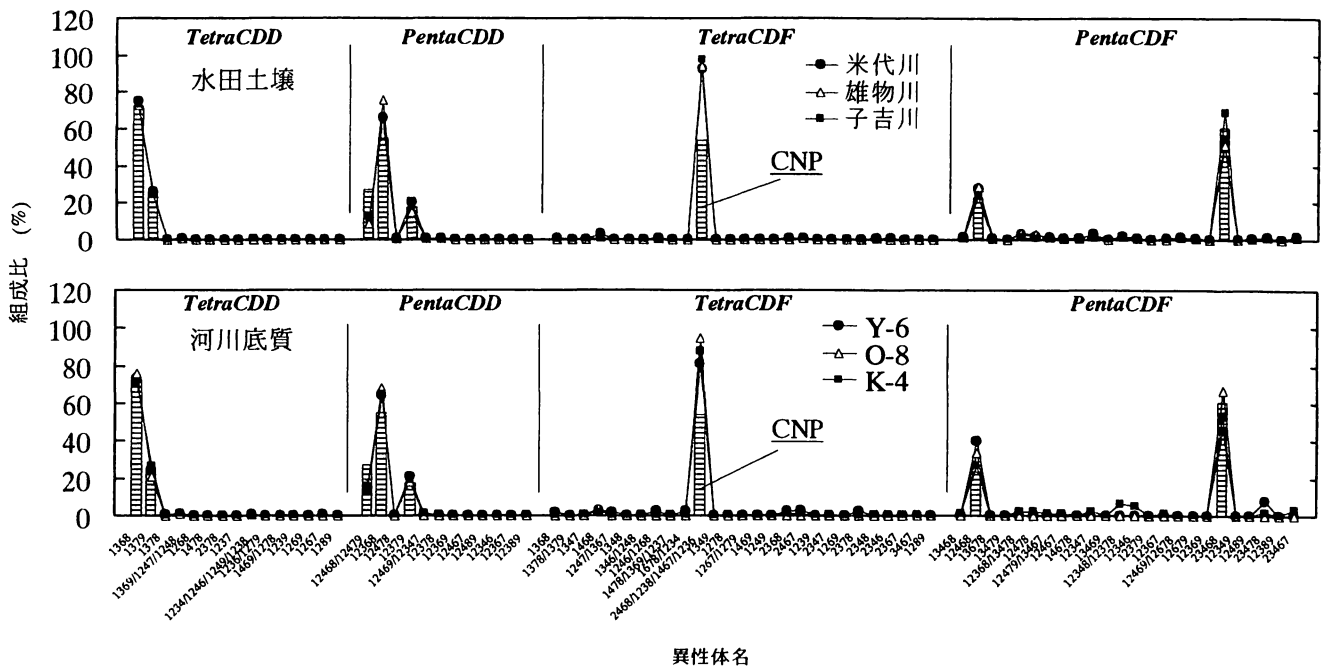


図3 水田土壌及び河川底質中の異性体組成比のパターン比較 (Tetra～PentaCDDs/CDFs)

水田土壌：米代川，雄物川，子吉川流域の平均値 (Ref. 10)．河川底質：下流地点 Y-6，O-8，K-4．図中の棒グラフ：除草剤クロロニトロフェン (CNP) 中ダイオキシン類の主要異性体の組成比 (Ref. 11)．TetraCDDs/CDFs～PentaCDDs/CDFs の組成比 (%) = 各異性体濃度 / 各同族体濃度合計 × 100．

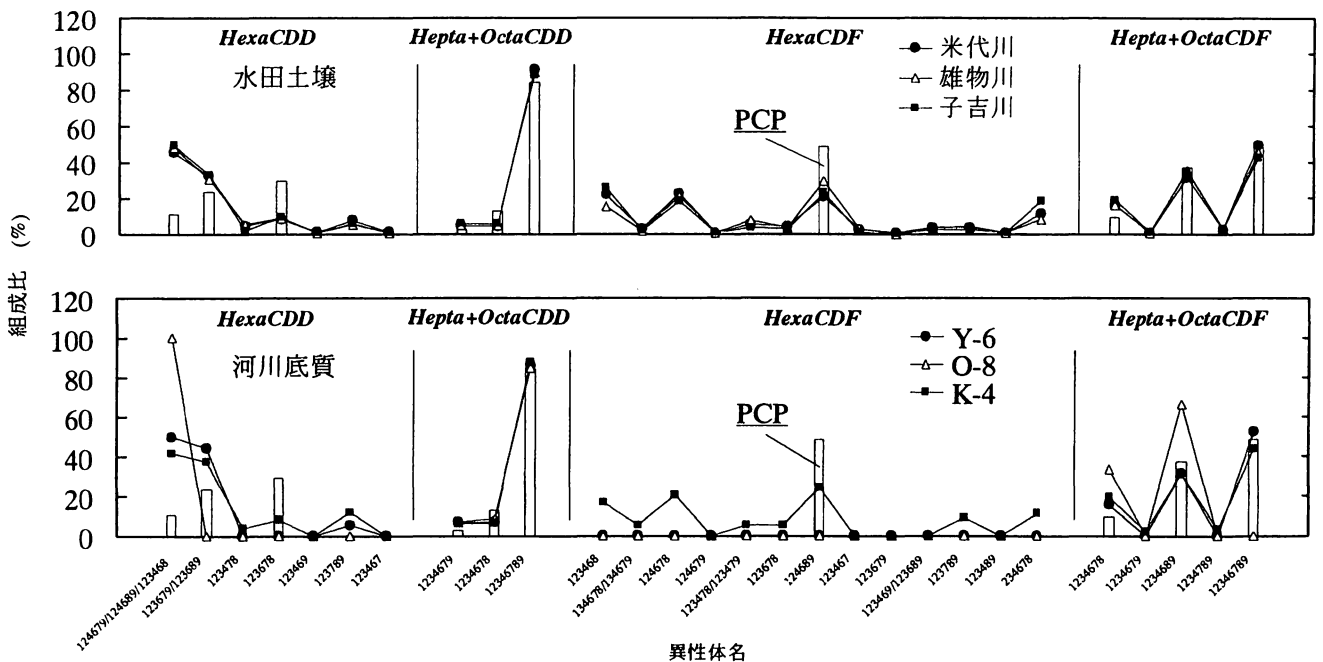


図4 水田土壌及び河川底質中の異性体組成比のパターン比較 (Hexa～OctaCDDs/CDFs)

水田土壌：米代川，雄物川，子吉川流域の平均値 (Ref. 10)．河川底質：下流地点 Y-6，O-8，K-4．図中の棒グラフ：除草剤ヘンタクロロフェノール (PCP) 中ダイオキシン類の主要異性体の組成比 (Ref. 11)．HexaCDDs/CDFs の組成比 (%) = 各異性体濃度 / 各同族体濃度合計 × 100．HeptaCDDs～OctaCDD の組成比 (%) = 各異性体濃度 / (HeptaCDDs+OctaCDD の濃度) × 100．HeptaCDFs～OctaCDFs の組成比 (%) = 各異性体濃度 / (HeptaCDFs+OctaCDF の濃度) × 100．

PCDDs 及び PCDFs の濃度組成比のパターンを比較した結果、同族体組成比のパターンについては源流地点（図 2 a）とその他の地点（図 2 d）のケースに類別された。源流地点のケースでは OctaCDD の組成比が他の同族体に比べて高く、本県の一般環境土壤中のパターン（図 2 b）⁷⁾や大気降下物中のパターン（図 2 c）⁸⁾と類似した。こうした組成パターンは、大気降下物の影響のみが主体と考えられる底質中でのダイオキシン類の組成パターンとも一致する⁹⁾。したがって、源流地点の底質試料中におけるダイオキシン類は大気からの汚染の影響を受けているものと推察される。これに対して、その他の地点のケースでは TetraCDDs 及び OctaCDD の組成比が他の同族体に比べて高く、水田土壌のパターン（図 2 e）¹⁰⁾や除草剤農薬の不純物のパターン（図 2 f）¹¹⁾と良く類似した。また、その異性体組成比は、PCDDs では 1,3,6,8-TetraCDD, 1,3,7,9-TetraCDD 及び OctaCDD 等が主体で、PCDFs では 2,4,6,8/1,2,3,8/1,4,6,7/1,2,3,6-TetraCDF, 1,2,3,4,6,8,9-HeptaCDF 及び OctaCDF 等が主体であった（図 3 と 4）。こうした特徴のある組成パターンは、過去に日本中の水田地域で使用されていたとされる水田除草剤の 2,4,6-trichlorophenyl 4-nitrophenyl ether (CNP: クロルニトロフェン) 及び Pentachlorophenol (PCP: ペンタクロロフェノール) に不純物として含まれていたダイオキシン類の組成パターン（図 3 と 4 中の棒グラフ）¹¹⁾と極めてよく一致する。したがって、3 河川の底質試料中でのダイオキシン類の発生源は、源流地点を除いては水田土壌、つまり農薬不純物に由来することが示唆される。

これらの結果から、本県の河川底質中のダイオキシン類は、大気降下物及び過去に使用された水田除草剤農薬の不純物に由来するものと考えられる。

6. まとめ

秋田県の主要河川である米代川、雄物川及び子吉川を対象に、底質中におけるダイオキシン類の濃度レベル及び濃度分布とその濃度組成のパターン比較による発生源の推定に関する調査研究を行った。調査の結果、次のことが明らかとなった。

1) ダイオキシン類の当毒性量は、底質環境基準値を

大幅に下回るレベルであった。

- 2) 源流から河口地点までのダイオキシン類の実測濃度は、特に米代川及び雄物川の河口地点で高く、河口付近にダイオキシン類が蓄積・残留されていた。
- 3) 3 河川底質中におけるダイオキシン類は、日本国内の主要河川と比べてほぼ同じかやや低いレベルであった。
- 4) 3 河川底質中におけるダイオキシン類の発生源は、大気降下物及び過去に使用された水田除草剤農薬の不純物に由来するものであった。

参考文献

- 1) 環境庁：ダイオキシンリスク評価検討会報告書，平成 9 年 5 月 7 日。
- 2) 総理府令第 67 号ダイオキシン類対策特別措置法（平成 11 年法律第 105 号），平成 11 年 7 月 16 日。
- 3) 環境庁告示第 68 号，平成 11 年 12 月 27 日。
- 4) 環境省告示第 46 号，平成 14 年 7 月 22 日。
- 5) 環境庁：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル，環境庁水質保全局水質管理課，平成 12 年 3 月。
- 6) 環境庁：平成 9 年度非意図的生成化学物質汚染実態追跡調査，環境庁，環境庁環境保健部環境安全課，平成 10 年 11 月。
- 7) 秋田県：平成 15 年度土壌に係るダイオキシン類常時監視結果，秋田県，平成 15 年度。
- 8) Eitzer, B.D. and Hites R.A.: Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the ambient atmosphere of Bloomington, Indiana, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1389?1395, 1989.
- 9) Czuczwa, J.M. and Hites R.A.: Airborne dioxins and dibenzofurans: sources and fates, *Environ. Sci. Technol.* **20**, 195?200, 1986.
- 10) 秋田県：平成 14 年度土壌に係るダイオキシン類常時監視結果，秋田県，平成 14 年度。
- 11) 益永茂樹・高菅卓三・中西準子：農薬中のダイオキシン類の BPX5 カラムによる全異性体分析，横浜国立大学紀要，**26**, 1?9, 2000.