

香川県の河川・海域における PCDD/Fs の分布と同族体組成

(平成 13-15 年度調査結果)

Homologue Profiles of PCDD/Fs in Rivers and Sea in Kagawa Prefecture
(Fiscal Year 2001-2003)

鈴木佳代子 石川英樹 山本 務

Kayoko SUZUKI Hideki ISHIKAWA Tsutomu YAMAMOTO

*大津和久 **西岡信浩

Kazuhisa OTSU Nobuhiro NISHIOKA

I はじめに

河川水から輸送されたダイオキシン類が東京湾に堆積しているという報告^{1) 2)}があるように、水は河川から海域に連続して流れており、河川と海域の関係を調査することは、ダイオキシン類の環境動態を理解する上で重要であると考えられる。

前報³⁾では、平成 13 年度から 15 年度に実施したダイオキシン類環境監視調査の結果を用いて、県内の河川及び海域における Co-PCBs の分布状況を調べ、その異性体組成から Co-PCBs の起源の推定を試みた。その結果、Co-PCBs の起源の多くは PCB 製品に由来することや、河川と海域の Co-PCBs 異性体組成は類似していることから、海域の Co-PCBs は河川の影響を受けている可能性があることなどを報告した。

一方、ダイオキシン類のうち PCDD/Fs の起源は、主として過去に除草剤として使用された PCP, CNP 製剤や燃焼系由来といわれている^{4) 5)}。

PCP (Pentachlorophenol) 製剤は、1960 年代から 1970 年代初めに水田の除草剤として使用され、1990 年に農薬登録が失効した。PCP 製剤に代わって、CNP (1, 3, 5-trichloro-2-(4-nitrophenoxy)benzene) 製剤が 1970 年代に主に使用されるようになったが、1994 年に製造・販売が中止され、1996 年に農薬登録が失効した⁶⁾。

PCP 製剤からは、主に OCDD/F や HpCDD/Fs といった塩素数が多い異性体が検出され、CNP 製剤では、1, 3, 6, 8-TeCDD や 1, 3, 7, 9-TeCDD といった塩素数の少ない異性体が不純物として含まれていることが報告^{7) 8) 9) 10) 11)}されている。

また、2, 3, 4, 7, 8-PeCDF などの PCDFs は燃焼、焼却過程で生産されるといわれているなど、同族体組成が起源毎に特徴的であり、これを利用して環境試料における PCDD/Fs の起源の推定が可能であることが報告⁷⁾されている。

そこで、今回は、PCDD/Fs についても同様に、県内の河川及び海域における分布状況を調べ、PCDD/Fs の同族体組成から PCDD/Fs の起源の推定を試みたのでその結果を報告する。

II 調査方法

1 調査期間及び調査地点

平成 13 年度～15 年度に調査した香川県内のダイオキシン類環境監視調査地点 (高松市内の河川を除く) のうち、河川底質 15 地点と同地点の河川水質及び、海域底質 20 地点と同地点の海域水質。(河川、海域とも、底質と水質は同時に調査したものではない。)

* (財) 香川県下水道公社 **環境森林部 廃棄物対策課 直島環境センター

表1. 調査地点

河川	調査地点名	海域	調査地点名
東讃海域に流入する河川	馬宿川 (川湊橋)	東讃海域	T-1
	湊川 (湊川橋)		T-2
	津田川 (河口潮止上)		T-3
	鴨部川 (鴨部川橋)		T-4
	伝法川 (北山浄水場上)		T-5
	安田大川 (馬木橋)		T-6
備讃瀬戸海域(東)に流入する河川	香東川上流 (岩崎橋)		T-8
	本津川上流 (学校橋)		T-11
	綾川 (雲井橋)	T-12	
備讃瀬戸海域(西)に流入する河川	金倉川 (水門橋)	備讃瀬戸海域	B-1
	桜川 (金比羅橋)		B-8
	弘田川 (潮止水門上)		B-9
	高瀬川 (詫間町水道取水口)		B-10
燧灘に流入する河川	財田川下流 (江藤橋)		B-11
	一の谷川 (豊橋)		B-12
燧灘東部海域			Hu-1
			Hu-3
			Hu-5

2 測定方法及び分析方法

- ・告示(平成11年環境庁告示第68号)
- ・工業用水・工業用排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法(JIS K 0312)
- ・ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル(平成12年3月 環境庁)

III 調査結果

1 河川水質・底質中のPCDD/Fs実測濃度の分布

河川水質及び底質中のPCDD/Fs実測濃度の分布状況を図1に示す。

河川水質中のPCDD/Fs実測濃度は、18~690pg/L, 平均約155 pg/Lで、一の谷川が最も高かった。

河川底質中のPCDD/Fs実測濃度は、86~16000 g/g, 平均約2100 pg/gで、桜川が16000 pg/g, 弘田川が10000 pg/gと他の地点に比べて濃度が高かった。河

川水質・底質ともに河川の上流にあたる地点では濃度が低い傾向が見られたが、これは河川底質のダイオキシン類濃度が上流より下流の方が高くなっているという報告¹²⁾と一致した。

また、粒径75 μ m未満の粒子の細かい底質中にダイオキシン類が多く存在するという報告¹³⁾があるが、これと同様に河川底質が泥状のときにPCDD/Fs実測濃度が高く、砂や小石が多い底質は実測濃度が低い傾向が見られた。桜川の底質の強熱減量は約13%, 弘田川は約10%で他の河川に比べて高く、強熱減量が高いとダイオキシン類も高いという報告¹³⁾とも一致していた。

2 海域水質・底質中のPCDD/Fs実測濃度の分布

海域水質及び底質中のPCDD/Fs実測濃度の分布状況を図2に示す。

海域水質中のPCDD/Fs実測濃度は、0.37~33 pg/L,

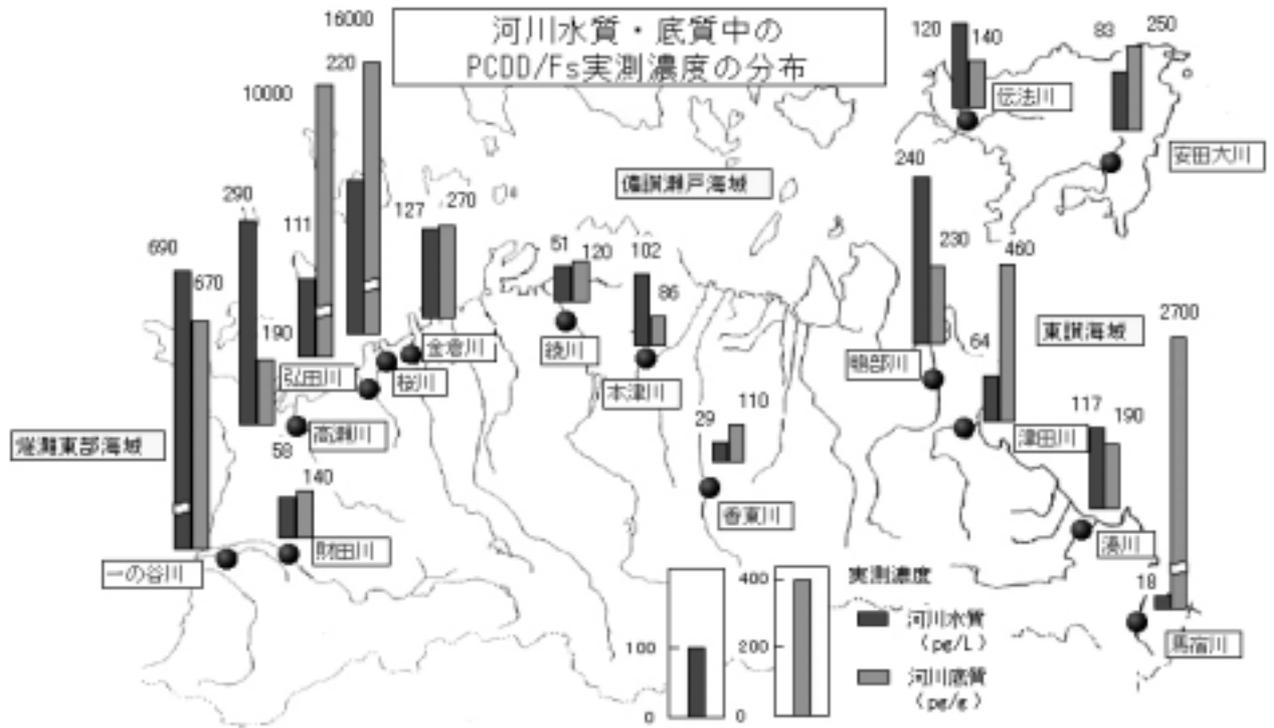


図1. 河川水質・底質中のPCDD/Fs実測濃度の分布

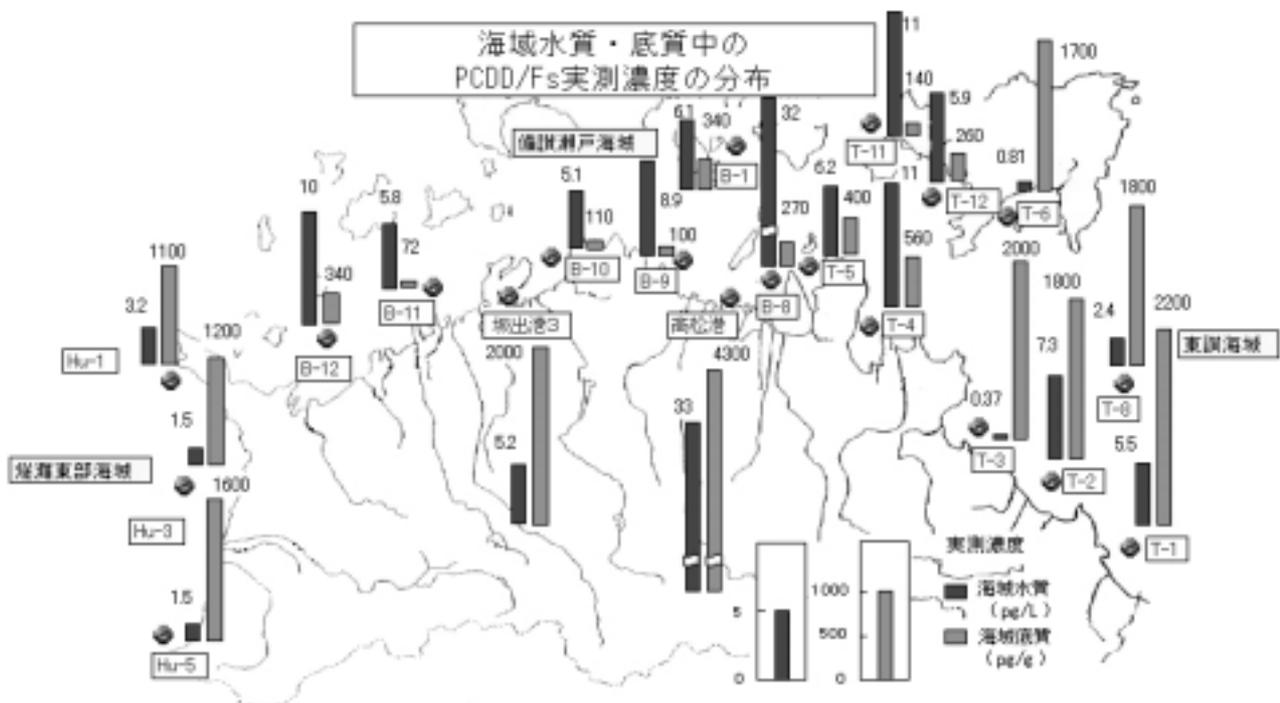


図2. 海域水質・底質中のPCDD/Fs実測濃度の分布

平均約8.1 pg/Lで、高松港とB-8が高かった。

海域底質中のPCDD/Fs実測濃度は、72~4300 pg/g、平均約1100 pg/gで、高松港が4300 pg/gと最も高かった。海域別に見ると東讃海域や濠洲東部海域が高く、港を除く備讃瀬戸海域は全体に低い傾向が認められた。

3 海域と河川の水質・底質中のPCDD/Fs実測濃度の関係

東京湾では、河川水のほうが湾内の海水よりダイオキシン類濃度が数倍高く、ダイオキシン類が河川水により輸送されて河口部などの沿岸域に堆積したと報告^{1) 2)}されている。大阪市内の水域では、河川を通じてダイオキシン類が流入し、汽水域で底質に沈降、堆積しているという報告¹⁴⁾もある。そこで、県内の海域と河川の水質及び底質中のPCDD/Fs実測濃度の関係について調べてみた。

調査の結果、河川水質は、海域水質のPCDD/Fs実測濃度の平均の約19倍と、濃度が高いことから、東京湾や大阪市内の水域と同様にPCDD/Fsが、河川を通して海域まで輸送され、沿岸海域に沈降・堆積したものと推測される。

瀬戸内海は、21水系の1級河川と640水系の2級河川が流入しており、その流入量は年間553億トンに達するといわれている¹⁵⁾ことから、河川水からの沿岸海域への流入は無視できないものと考えられる。

河川と海域の関係を海域別に見ると、河川水質・底質のPCDD/Fs実測濃度が高い一谷川が流入している濠洲東部海域では、沿岸海域の底質のPCDD/Fs実測濃度も高い傾向が認められた。

東讃海域では、河川水質のPCDD/Fs実測濃度が高い鴨部川付近の沿岸海域で水質の実測濃度が高く、また、河川水質の実測濃度は低いが底質の実測濃度が高い馬宿川が流入する沿岸海域では、底質の実測濃度が高い傾向にあった。

備讃瀬戸海域では、高瀬川、弘田川、桜川、金倉川など河川水質・底質とも実測濃度が高い河川が流入している西部沿岸海域の水質の実測濃度は高かったが、底質は実測濃度が低かった。

備讃瀬戸東部海域では、水質の実測濃度は高い傾

向にあったが、高松港や坂出港3のような港の底質を除く底質の実測濃度は低かった。この海域では綾川、本津川、香東川の3つの河川の実測濃度しか測定していないため、河川と海域との関係はよくわからなかった。

このように海域別に見てみると、河川から流入したPCDD/Fsが、沿岸海域のPCDD/Fs実測濃度に影響を及ぼしていると考えられる場合もあったが、それだけでは説明できない場合もあり、海域のPCDD/Fs実測濃度に影響を及ぼす要因が他にもあるものと推測された。

瀬戸内海は干満の差が大きく、平均潮差は東部で1~3m、西部で3~4mあり、そのために強い潮流を生じることが知られている¹⁵⁾。潮流の方向と強さは時間によって変化しているが、潮流の強くなる場所と弱くなる場所が存在する。図3¹⁶⁾、図4¹⁷⁾に示すように、瀬戸内海の潮流が強くなる場所では、海域底質の含泥率が低く、潮流が弱くなる場所では、底質の含泥率が高い傾向にあり、底質の含泥率が高いところは、底質のPCDD/Fs実測濃度(図2)も高い傾向にあることがわかった。

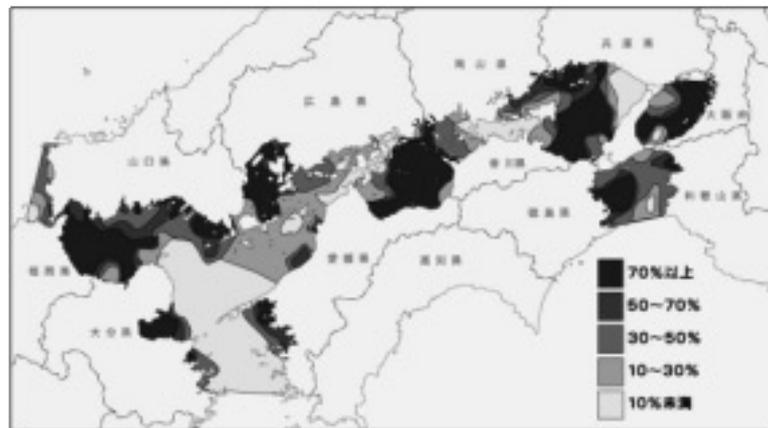
このことから、潮流の強さや海域底質の含泥率は、海域底質のPCDD/Fs実測濃度に影響を及ぼす要因の一つではないかと考えられた。

水中のPCDD/Fsはほとんどが懸濁物質に吸着されて存在しており、徐々に底質へ沈降・堆積していくといわれている^{8) 18)}。備讃瀬戸海域のような潮流が強くなる海域では、底質の含泥率が低く、PCDD/Fs実測濃度も低い傾向にあった。このような海域では、河川から流入してきたPCDD/Fsを含む粒子は、底質に沈降・堆積するよりも、潮流によって他の海域に流されていく方が多いため、備讃瀬戸海域では底質のPCDD/Fs実測濃度が低くなったのではないかと推測された。

逆に、港や潮流が弱くなる海域では、河川から輸送されてきたPCDD/Fsを含む粒子がゆっくり沈降・堆積するため、沿岸海域の底質のPCDD/Fs実測濃度が高くなったのではないかと推測された。

図3. 瀬戸内海の潮流¹⁶⁾

(海上保安庁海洋情報部：潮汐・潮流リアルタイム情報より)

図4. 底質の含泥率¹⁷⁾

(環境省：瀬戸内海環境管理基本調査 平成3~8年より)

4 河川及び海域の水質・底質中のPCDD/Fs同族体組成

PCDD/Fsの起源は、主として過去に除草剤として使用されたPCP、CNP製剤や燃焼系由来といわれている⁴⁾。PCP、CNP製剤の同族体組成は、清家らや益永らによって調査されており、それぞれ特徴があることが知られている⁷⁾¹⁹⁾。

そこで、河川と海域の関係をさらに詳しく調べるために、河川及び海域の水質・底質中のPCDD/Fs同族体組成を調べ、河川は流入する海域別(表1参照)に、海域はそれぞれの海域別に分けて同族体組成を求め、図5に示した。清家らのデータ⁷⁾

を用いて求めたPCP、CNP製剤の同族体組成も比較のために図6に示した。

図6に示すように、PCP製剤は、OCDDが約60%を占めるなど高塩素化物が多く、CNP製剤はTeCDDsが約90%を占めていた。

河川及び海域の水質・底質のPCDD/Fs同族体組成は、平均するとOCDDが約50%、TeCDDsが約20%を占めていることから、東京湾の底質¹⁾¹⁸⁾などと同様に、PCP製剤とCNP製剤の両方の影響を受けているものと考えられる。

釜灘東部海域を除いた海域及び河川の水質・底質のPCDD/Fs同族体組成は、いずれもOCDDが約50%

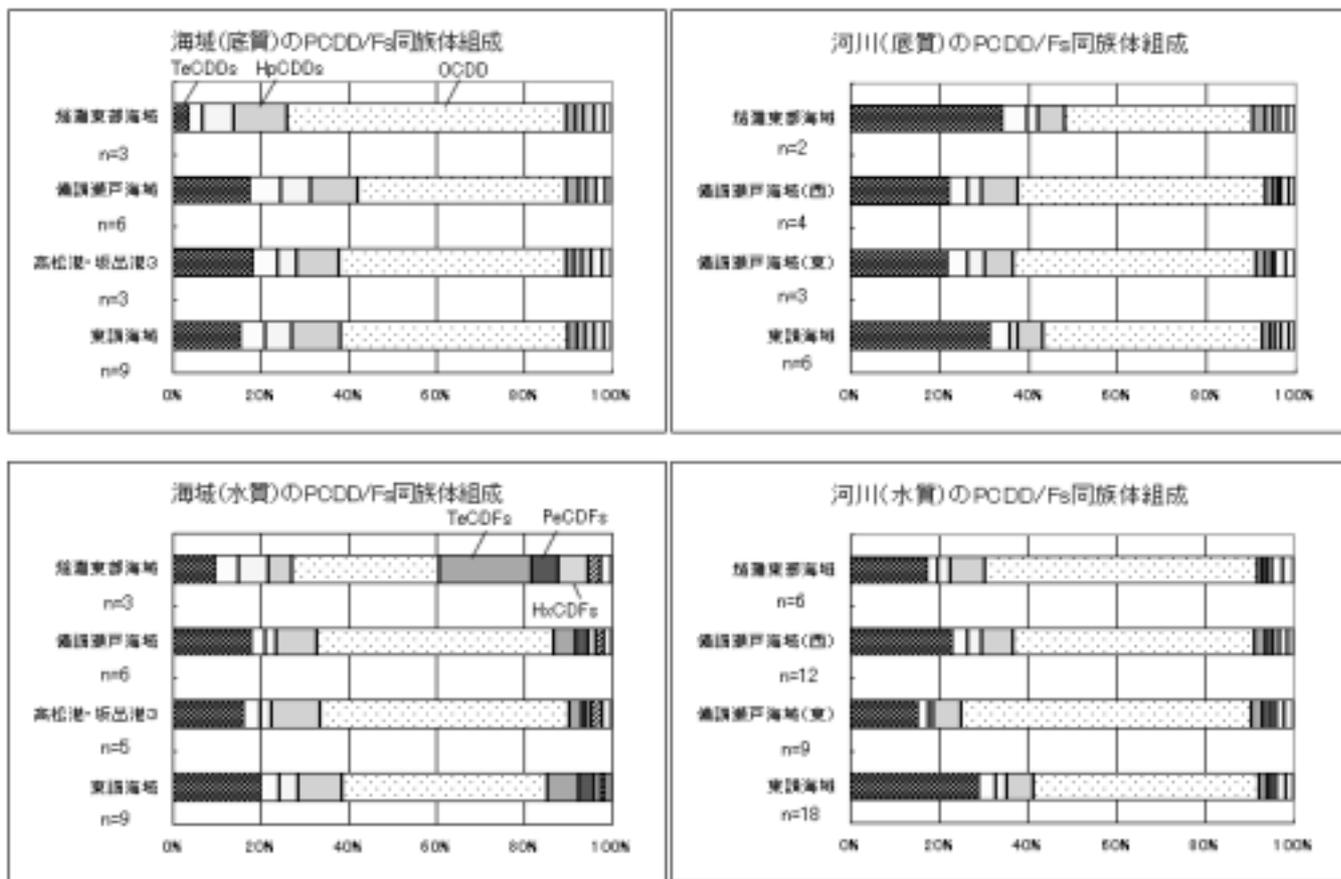


図5. 河川及び海域の底質・水質中のPCDD/Fs同族体組成
(海域別, 河川は流入する海域の平均)

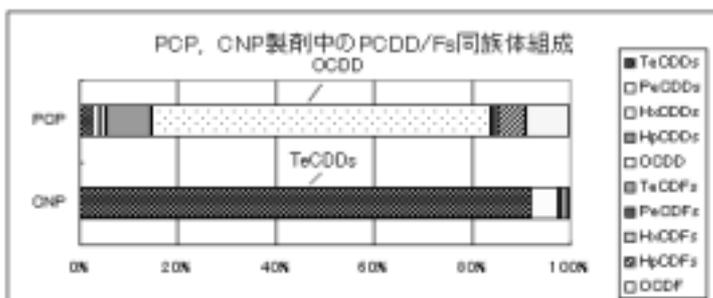


図6. PCP, CNP 製剤中のPCDD/Fs同族体組成

*清家らのデータ⁷⁾の平均より

程度を占めており、次いで TeCDDs, HpCDDs の順となっているなど、ほぼ同様の組成比を示していることから、海域は河川の影響を受けているのではないかと考えられる。

燧灘東部海域の水質の TeCDDs は、約 10% と他の海域に比べて低く、TeCDFs や PeCDFs などの PCDFs

の占める割合が高いが、OCDD は低いという特徴がみられた。燧灘東部海域の底質も TeCDDs が 4%、OCDD が 64% と他の海域とは異なる特徴があった。PCDFs は、燃焼・焼却過程で生成されると考えられており⁷⁾、燧灘東部海域では流入する河川以外の影響を受けている可能性があると考えられる。

IV まとめ

1 河川と海域のPCDD/Fs実測濃度の関係を調べた結果、河川水質のPCDD/Fs実測濃度は、海域水質の実測濃度の約19倍と、濃度が高いことから、PCDD/Fsが河川を通して海域まで輸送され、沿岸海域に沈降・堆積したものと推測される。

2 沿岸海域の底質のPCDD/Fs実測濃度は、潮流の影響を受けていると考えられ、潮流の弱くなる海域では、底質のPCDD/Fs実測濃度が高くなり、潮流の強くなる海域では実測濃度は低くなる傾向が認められた。

3 河川・海域のPCDD/Fsの起源は、過去に除草剤として使用されたPCP、CNP製剤に由来するものと考えられるが、燐灘東部海域のように、河川以外の影響を受けている可能性があると考えられる海域もあった。

また、河川と海域のPCDD/Fs同族体組成が類似していることなどから、海域は河川の影響を受けているのではないかと考えられる。

文献

- 1) 飯村文成, 佐々木裕子, 津久井公昭, 吉岡秀俊, 東野和雄, 竹田宜人, 葛西孝司: 東京湾における魚類のダイオキシン類, PCBs 汚染, 環境化学, 12, 2, 343-352, (2002)
- 2) 飯村文成, 池田広数, 佐々木裕子, 津久井公昭, 吉岡秀俊, 安藤晴夫, 柏木宣久: 東京都内運河におけるダイオキシン類の異性体分布, 第5回日本水環境学会シンポジウム講演集, 196-197, (2002)
- 3) 鈴木佳代子, 石川英樹, 山本 務, 大津和久, 西岡信浩: 香川県の河川・海域におけるCo-PCBsの分布と異性体組成, 香川県環境保健研究センター所報, 3, 135-140, (2004)
- 4) 姚 元, 益永茂樹, 中西準子, 奥田啓司, 高田秀重: 東京湾におけるダイオキシン類汚染の歴史の変遷に関する研究, 第9回環境化学討論会講演要旨集, 278-279, (2000)
- 5) 環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室: ダイオキシン類挙動モデルハンドブック, 平成16年3月 (http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/hand/hb_005.pdf)
- 6) 農林水産省: 農薬に含まれるダイオキシン類の調査結果について, (2002) (http://www.maff.go.jp/www/press/cont/20020415press_2.pdf)
- 7) 清家伸康, 大谷 卓, 上路雅子, 高菅卓三, 都築伸幸: 水田土壌中ダイオキシン類の起源と推移, 環境化学, 13, 1, 117-131, (2003)
- 8) 益永茂樹, 桜井健郎, 中西準子: 東京湾と霞ヶ浦流域におけるダイオキシン類の収支, 横浜国立大学環境科学研究センター紀要, 24, 1-10, (1998)
- 9) 清家伸康, 松本めぐみ, 松田宗明, 河野公栄, 脇本忠明: 松山平野における底質中ダイオキシン類の分布と挙動, 環境化学, 12, 1, 89-96, (2002)
- 10) 亀田 豊, 益永茂樹, 浜田 弘, 中西準子: 稲藁のダイオキシン類と農薬汚染の変遷及びそれが日本人のPCDD/Fs摂取量に与えた影響の推定, 環境化学, 13, 2, 369-383, (2003)
- 11) 小林 淳, 梶原秀夫, 高橋敬雄: 水田地域におけるダイオキシン類と除草剤の挙動と収支, 環境化学, 14, 1, 109-120, (2004)
- 12) 佐々木啓行, 津久井公昭, 吉岡秀俊, 飯村文成, 佐々木裕子: 玉川上水におけるダイオキシン類濃度上昇原因の検討, 東京都環境科学研究所年報, 72-77, (2003)
- 13) 国土交通省: 平成12年全国一級河川におけるダイオキシン類に関する実態調査等の結果について(2001) (http://www.mlit.go.jp/river/press/200107_12/dioxin/index.html)
- 14) 先山孝則, 角谷直哉, 山本敦史, 山本耕司, 森 義明: 大阪市域の水環境中ダイオキシン類の特徴について, 第13回環境化学討論会講演要旨集, 558-559, (2004)
- 15) 岡市友利, 小森星児, 中西 弘: 瀬戸内海の生物資源と環境, p1-37, (株)恒星社厚生閣, (1996)
- 16) 海上保安庁海洋情報部: 潮汐・潮流リアルタイム情報 瀬戸内海の潮流推算 (http://www1.kaiho.mlit.go.jp/KANKYO/TIDE/curre_pred/index.htm)
- 17) 環境省「瀬戸内海環境管理基本調査」平成3～8年: 底質分布図(含泥率) (<http://www.seto.or.jp/seto/kankyojoho/sizenk>)

anky/teisituodaku.htm)

- 18) 佐々木裕子, 東野和雄, 吉岡秀俊, 蒔田茂穂: 東京の水環境における PCDDs と PCDFs の汚染, 東京都環境科学研究所年報, 45-49, (2000)
- 19) 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, 横浜国立大学環境科学研究センター紀要, 26, 1-9, (2000)