

9

調査研究

(1) 報 文

- 1) 大分県におけるマダニの分布状況及びマダニからのリケッチアの検出（第2報）…………… 19
- 2) 河川水中のダイオキシン類濃度特性について（第4報）…………… 23
- 3) 異性体指標法による河川水中ダイオキシン類発生源寄与の推算について…………… 30

大分県におけるマダニの分布状況及びマダニからのリケッチアの検出(第2報)

小河 正雄、加藤 聖紀、本田 顕子、田中 幸代

The Distribution of Ticks in Oita Prefecture and Detection of Rickettsiae from the Ticks (II)

Masao Ogawa, Miki Kato, Akiko Honda, Sachiyo Tanaka

Key word : 日本紅斑熱 Japanese spotted fever, リケッチア ジャポニカ *Rickettsia japonica*, マダニ tick

要 旨

2008年から2011年にかけて国東市、杵築市、臼杵市、津久見市、佐伯市の5市7地点で旗振り法により3属5種284個体のマダニを採取した。マダニの種類は、フタトゲチマダニ、タカサゴチマダニ、キチマダニ、タカサゴキララマダニ、ヤマトマダニであり、優占種はフタトゲチマダニとタカサゴチマダニであった。全個体についてリケッチア遺伝子を検索したところ、フタトゲチマダニから高率(108/207個体)に紅斑熱群リケッチア遺伝子が検出され、大部分がLONであった。タカサゴキララマダニ4個体中2個体から *Rickettsia tamurae* の遺伝子が検出された。*Rickettsia japonica* は検出されなかった。

はじめに

我が国で紅斑熱群リケッチア症の患者が最初に発見されたのは1984年、馬原らによってであり、日本紅斑熱と命名された¹⁾。その病原体は *Rickettsia japonica* (以下、*R. japonica*) であり、マダニが保有し、ヒトを刺咬することによって感染する²⁾。症状は発熱、発疹、刺し口であり、つつが虫病と類似する。その後、日本のマダニ類からは *R. helvetica*³⁾、*R. tamurae*⁴⁾ などのリケッチアが検出されており、ヒトへの病原性が疑われている。

日本紅斑熱患者は関東以西で増加傾向であり、九州でも近年、熊本県、鹿児島県、宮崎県、長崎県で毎年報告されている(図1、図2)。大分県では2004年に患者が1名報告されているが、その後報告は無く、病原体の分布は不明である。

我々は、日本紅斑熱の感染予防に資するため県内のマダニの種類、及び分布、リケッチアの保有状況を調査したので報告する。

材料及び方法

1 調査期間と調査地区

2008～2009年は、臼杵市佐志生、津久見市釜戸、佐伯市上浦町蒲戸崎の県南地域3ヶ所でマダニの採取を行った⁵⁾。2010年は杵築市藤川、国東市安岐町吉松中村、国東市国東町上小原の国東地域3ヶ所で、2011年は佐伯市蒲江町竹野浦河内でマダニの採

取を行った。

2 マダニの採取法

70cm×70cmの白いフランネル布と約1mの棒で旗を作成し、植生上のマダニを採取する旗振り法でマダニを採取した。成虫、若虫と一部の幼虫をピンセットで旗から回収し、小試験管に入れて研究室に持ち帰った。マダニは、70%エチルアルコールで保存し、実体顕微鏡で同定を行った。

3 PCR検査

マダニからのDNA抽出は、QIAamp DNA Mini Kit (QIAGEN) を用いた。リケッチア遺伝子の検出は、マダニのクエン酸合成酵素A (*giltA*) 遺伝子を標的としたStenosらのプライマー及びプローブを用い、リアルタイムPCR法で行った⁶⁾。リケッチアの遺伝子が検出された検体について、Hiraokaらの方法で *giltA* を標的としたPCRを実施し⁷⁾、そのPCR産物をダイレクトシーケンス法で遺伝子解析し、分子系統樹解析でリケッチアの同定を行った。

結 果

1 マダニ相

フタトゲチマダニ、タカサゴチマダニ、キチマダニ、タカサゴキララマダニ、及びヤマトマダニの3

属5種、284個体を採取した(表1)。最も多く採取されたのがフタトゲチマダニで79.2%を占め、全地点で採取された。次いでタカサゴチマダニが23.6%と多く、4地点で採取された。

2 マダニの保有するリケッチア

フタトゲチマダニ207個体中108個体から紅斑熱群リケッチア遺伝子が検出された。このうち39個体の遺伝子配列を決定し同定すると、32個体がLON、国東町の3個体が*Rickettsia felis*類似株、臼杵市の3個体がGenotype IVであった。LONの保有率は地域により異なり、国東地域では保有率が平均9.5%であるのに対し、県南地域では平均64.9%と高かった。

その他、タカサゴキラマダニ4個体中2個体から紅斑熱群リケッチア遺伝子が検出され、いずれも*Rickettsia tamurae*であった。タカサゴチマダニとキチマダニから紅斑熱群リケッチア遺伝子が検出されたが遺伝子解析できず、種は不明であった。ヤマトマダニから紅斑熱群リケッチア遺伝子は検出されなかった。

考 察

大分県と豊後水道を隔てた愛媛県では、ミカン畑での農作業中に日本紅斑熱に感染した例が多いと推定されている⁸⁾。大分県は、愛媛県と地理的に近く、瀬戸内気候で環境条件が似ているため、ミカン畑が多い県南地域と国東地域でマダニの調査を行った。県南地域(臼杵市、津久見市、佐伯市)では3属4種のマダニが採取され、フタトゲチマダニとタカサゴチマダニが大部分を占めるマダニ相であった。国東地域(国東市、杵築市)では2属4種のマダニが採取され、フタトゲチマダニが大部分を占めるマダニ相であった。

日本紅斑熱の病原体である*R. japonica*は、ヤマアラシチマダニ、フタトゲチマダニ、キチマダニ、タカサゴチマダニ等から分離、又は検出された報告がある⁹⁾。特にヤマアラシチマダニからの分離・検出例は広島県、愛媛県、高知県、福岡県、長崎県、熊本県、宮崎県、鹿児島県と西日本で広範囲に報告されており、日本紅斑熱の主要な媒介マダニと推定される¹⁰⁻¹⁴⁾。今回の調査地では、ヤマアラシチマダニは採取されず、これが本県での日本紅斑熱患者が少ない要因の一つと考えられた。フタトゲチマダニからの*R. japonica*分離・検出例は、高知県、

宮崎県、鹿児島県で報告されている。今回及び前回の調査で、フタトゲチマダニは最も多く採取され、紅斑熱群リケッチアを高率に保有していることが明らかとなったが、その大部分はフタトゲチマダニに多いLONであり、一部に*Rickettsia felis*類似株、とGenotype IVが検出された。*R. japonica*は検出されなかった。本県で、フタトゲチマダニが日本紅斑熱の媒介種となる可能性は低いと思われた。キチマダニは杵築市で3個体採取されたのみであり、保有する紅斑熱群リケッチアの種別は不明であった。タカサゴチマダニからも紅斑熱群リケッチアは検出されたが種別は不明で、*R. japonica*は検出されなかった。

これらの結果により、県南地域及び国東地域では日本紅斑熱患者が発生する可能性は極めて低いであろう。今後は、海岸から離れた地域でのマダニの調査が必要である。

参 考 文 献

- 1) 馬原文彦、古賀敬一、沢田誠三、谷口哲三、重見文雄、須藤恒久、坪井義昌、大谷明、小山一、内山恒夫、内田孝宏：わが国初の紅斑熱リケッチア感染症、感染症学雑誌, 59, 1165-1172 (1985)
- 2) Uchida T., Uchiyama T., Kumano K., Walker D.H.: *Rickettsia japonica* sp. nov., the etiological agent of spotted fever group rickettsiosis in Japan. Int. J. Syst. Bacteriol., 42, 303-305 (1992)
- 3) 高田伸弘、石畝 史、藤田博巳：福井県で初めて確認され血清学的に*R. helvetica*感染が示唆された症例、病原微生物検出情報, 27, 40-41 (2006)
- 4) Pierre-Edouard Fournier, Nobuhiro Takada, Hiromi Fujita and Didier Raoult: *Rickettsia tamurae* sp. nov., isolated from *Amblyomma testudinarium* ticks, International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 56, 1673-1675 (2006)
- 5) 小河正雄、加藤聖紀、人見徹、本田顕子：大分県におけるマダニの分布状況及びマダニからのリケッチアの検出(第1報)、大分県衛生環境研究センター年報, 37, 19-23 (2009)
- 6) Stenos, J., Graves, R. S. and Unsworth, B. N.: A highly sensitive and specific real-time PCR assay for the detection of spotted fever and typhus group rickettsiae., Am. J. Trop. Med.

Hyg., 73(6), 1083-1085 (2005)

- 7) Hiraoka, H., Shimada, Y., Sakata, Y., Watanabe, M., Itamoto, K., Okuda, M. and Inokuma, H. : Detection of rickettsial DNA in Ixodid tick recovered from dogs and cats in Japan, J. Vet. Med. Sci., 67 (12), 1217-1222 (2005)
- 8) 稲荷公一、大瀬戸光明、近藤玲子、山下育孝、豊嶋千俊、井上博雄：愛媛県におけるマダニの分布状況及びマダニからの *Rickettsia japonica* の検出, 愛媛県衛生環境研究所年報, 7, 5-12 (2004)
- 9) 藤田博巳、高田伸弘：マダニ類から検出されるリケッチアの多様性, 「ダニと新興再興感染症」SADI組織委員会, 129-139 (2007), 全国農村教育協会
- 10) 島津幸枝, 高尾信一, 谷澤由枝: 広島県における日本紅斑熱患者の発生状況, 病原微生物検出情報, 31, 131-132 (2010)
- 11) 山本正悟、千々和勝巳、藤田博巳、片岡丘、田原研司、御供田睦代、大瀬戸光明、萩野和正、川端寛樹：福岡県の紅斑熱患者発生地における媒介マダニの調査, 九州衛生環境技術協議会抄

録, 32, 84-85 (2006)

- 12) 山本正悟、平野学、山口顕徳、松尾繁、八尋俊輔、田原研司、片岡丘、古屋由美子、本田俊郎、御供田睦代、岩切章、三浦美穂、藤田博巳、高田伸弘、矢野康弘、川端寛樹、安藤秀二、岸本壽男：九州地域におけるリケッチア感染症の実態調査－日本紅斑熱の患者発生状況および宮崎県、長崎県、熊本県の患者発生地における媒介マダニの調査－, 厚生労働科学研究費補助金 リケッチア感染症の国内実態調査及び早期診断体制の確立による早期警鐘システムの構築 平成19年度総括・分担研究報告書, 99-107 (2008)
- 13) 松本一俊、八尋俊輔、松尾 繁、原田誠也、山本正悟、本田俊郎、安藤秀二：熊本県における日本紅斑熱患者の急増, 病原微生物検出情報, 31, 134-135 (2010)
- 14) Shinichi Noda, Susumu Yamamoto : Detection of Japanese spotted fever rickettsiae DNA from ixodid ticks in Osumi Peninsula of Kagoshima Prefecture, Japan, Medical Entomology and Zoology, 57 (4), 273-277 (2006)

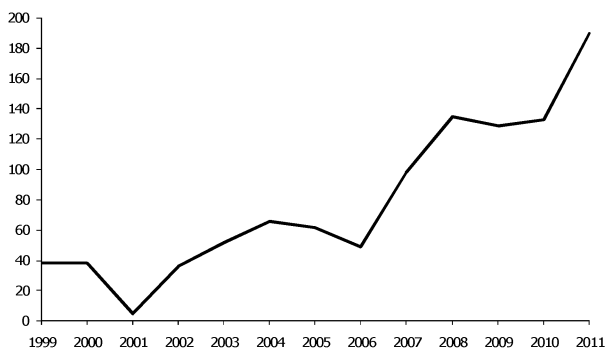


図1 日本紅斑熱患者の年別届出状況



図3 マダニの採取地点

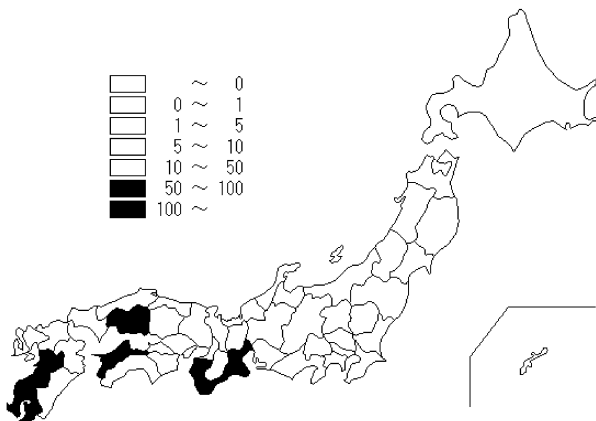


図2 日本紅斑熱患者の都道府県別届出状況 (2006-2011年)

表1 採取されたマダニの種類

採取年	採取地	フタトゲチマダニ	タカサゴチマダニ	キチマダニ	タカサゴキララマダニ	ヤマトマダニ	計
2009	臼杵市 佐志生	29	13	0	0	1	43
2008-2009	津久見市釜戸	11	48	0	4	0	63
2009	佐伯市 上浦町蒲戸崎	51	5	0	0	0	56
2010	杵築市 藤川	17	1	2	0	1	21
2010	国東市 安岐町吉松中村	16	0	0	0	2	18
2010	国東市 国東町上小原	29	0	0	0	0	29
2011	佐伯市 蒲江町竹野浦河内	54	0	0	0	0	54
	計	207	67	2	4	4	284

図4 マダニからの紅斑熱群リケッチア検出状況

マダニの種類	採取地	検査数	陽性数	保有率(%)	リケッチアの種類	(同定数)
フタトゲチマダニ	国東市国東町上小原	29	3	10.3	<i>R. felis</i>	3
	国東市安岐町吉松中村	16	1	6.3	<i>R. sp. LON</i>	1
	杵築市藤川	17	2	11.8	<i>R. sp. LON</i>	1
	臼杵市佐志生	29	10	34.5	Genotype IV	3
	津久見市釜戸	11	7	63.6	<i>R. sp. LON</i>	2
	佐伯市上浦町蒲戸崎	51	38	74.5	<i>R. sp. LON</i>	17
	佐伯市蒲江町竹野浦河内	54	47	87.0	<i>R. sp. LON</i>	12
タカサゴチマダニ	杵築市藤川	1	0	0.0		
	臼杵市佐志生	13	0	0.0		
	津久見市釜戸	47	3	6.4		
	佐伯市上浦町蒲戸崎	5	2	40.0		
タカサゴキララマダニ	津久見市釜戸	4	2	50.0	<i>R. tamurae</i>	2
ヤマトマダニ	国東市安岐町吉松中村	2	0	0.0		
	杵築市藤川	1	0	0.0		
	臼杵市佐志生	1	0	0.0		
キチマダニ	杵築市藤川	3	1	33.3		
	計	284	116	40.8		

河川水中のダイオキシン類濃度特性について (第4報)

長野 真紀、伊賀上 美紗、中田 高史、上田 精一郎、鈴木 龍一

Characteristics of Dioxins in River Waters (IV)

Maki Nagano, Husa Igagami, Takashi Nakata, Seiichiro Ueda, Ryuichi Suzuki

Key words : ダイオキシン類 dioxins, 毒性等量 toxicity equivalency quantity, 河川水 river water

要 旨

県内の河川水中における年間のダイオキシン類濃度変動等の特性を調査した事例はなく、2008年度から県内15の中小河川において河川水中のダイオキシン類濃度特性について調査を行ってきた。¹⁻³⁾ 2011年度は新たに犬丸川、伊呂波川及び駅館川において同様の調査を行ったところ、2010年度の報告と同様に、6月から7月の田植え時期に河川水中のダイオキシン類濃度が一時的に上昇する傾向を示し、同族体組成比パターンは、水田農薬由来のパターンに類似していることが認められた。このことから、過去に使用された水田除草剤に不純物として含まれていたダイオキシン類が、田植え時期に土壤中から流出し、河川水中ダイオキシン類濃度の極大を示す原因となっている示唆を得た。

はじめに

河川水中のダイオキシン類濃度の田植えによる一時的な上昇、または過去に使われた除草剤に不純物として含まれていたダイオキシン類が河川水のダイオキシン類濃度に寄与しているという報告は、以前からいくつもなされている。⁴⁻⁶⁾

当センター年報においても犬丸川において田植え時期に、河川水中のダイオキシン類濃度が一時的に上昇傾向を示すことを報告した。⁷⁾

2008年度以降は、他の河川において田植え時期に河川水中のダイオキシン類濃度がどのように変動するか、その特性を明らかにすることにより、水環境行政の一助となることを目的として調査を行うこととし、2011年度は3河川において調査を行った。

方 法

1 調査地点及び調査頻度

表1に示すように3河川において感潮域直上流の地点を各河川1地点ずつ選定し、2011年4月から10月の7か月間に毎月1回、河川水を採取した。調査地点は図1に、調査河川の概要を表1に示した。

表1 調査河川の概要

河川名	幹川流路延長 (m)	流域面積 (km ²)
犬丸川	23,812	76.5
伊呂波川	18,511	82.1
駅館川	175,126	389.5

備考1 平成7年度河川海岸表(大分県)による。

備考2 流域面積は支川を含む。

備考3 駅館川には津房川を含む

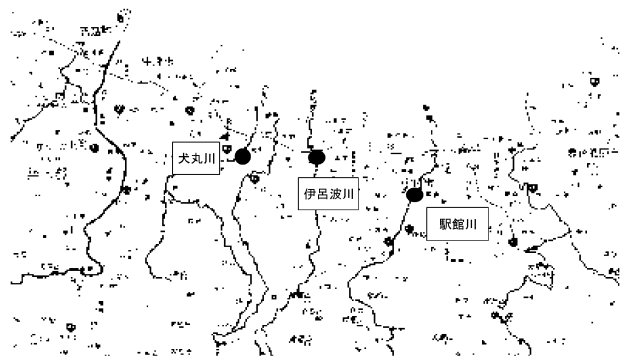


図1 調査地点図

2 分析方法

ダイオキシン類は、「工業用水・工場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) に定める方法により分析測定し、ダイオキシン類を定量解析した。また、併せて pH、SS、電気伝導率を測定した。

結 果

1 毒性等量及び SS との相関

調査した3河川における毒性等量の最高値は、3河川とも環境基準値(1pg-TEQ/L)を超えた。しかし、環境基準適合性の評価の年平均値と比較すると、調査期間7か月の平均値は、0.76pg-TEQ/L(犬丸川)、0.66pg-TEQ/L(伊呂波川)、0.40pg-TEQ/L(駅館川)であり、環境基準を満たしている。

調査期間中における河川別の最高値及び最低値は、それぞれ、犬丸川(古川橋)は2.7pg-TEQ/L(7月)、0.30pg-TEQ/L(4月)、伊呂波川(高津橋)は2.3pg-TEQ/L(7月)、0.21pg-TEQ/L(10月)、駅館川(川部大橋)は1.5pg-TEQ/L(7月)、0.080pg-TEQ/L(10月)であった。(表2、表3、図2)

毒性等量とSSについては、いずれも7月に極大(図2、図3)を示し、3河川とも相関関係が認められた。

(図4)各調査地点近傍の気象観測所における採取前3日間、7日間及び10日間の雨量を見ると、7月は3日間雨量が30mm前後、7日間及び10日間雨量は50mm前後を記録していた。(図5)

表2 調査結果概要

調査地点	調査月日	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月
		2011/4/6	2011/5/19	2011/6/3	2011/7/1	2011/8/11	2011/9/5	2011/10/6
犬丸川 (古川橋)	毒性等量 (pg-TEQ/L)	0.30	0.43	0.56	2.7	0.62	0.40	0.31
	SS (mg /L)	4.6	6.7	1.4	2.9	4.4	1.1	0.4
	pH	9.2	8.2	7.8	7.5	7.6	7.1	7.6
	EC (μs /cm)	277.0	199.7	154.7	132.3	159.9	155.3	144.8
伊呂波川 (高津橋)	毒性等量 (pg-TEQ/L)	0.24	0.36	0.93	2.3	0.24	0.35	0.21
	SS (mg /L)	3.0	8.8	2.0	23.5	6.7	1.0	2.8
	pH	9.1	8.2	7.6	7.4	7.5	7.5	7.21
	EC (μs /cm)	154.3	165.0	144.5	140.9	154.9	143.2	136.0
駅館川 (川部大橋)	毒性等量 (pg-TEQ/L)	0.10	0.23	0.46	1.5	0.18	0.28	0.080
	SS (mg /L)	1.7	8.5	3.8	2.9	5.4	0.5	1.0
	pH	7.8	8.3	7.3	7.3	8.6	7.2	6.9
	EC (μs /cm)	187.4	153.1	123.0	105.7	136.7	108.3	136.8

表3 同族体別毒性等量

単位：pg-TEQ/L

調査地点	調査月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月
犬丸川 (古川橋)	PCDDs	0.25	0.36	0.49	2.3	0.53	0.34	0.26
	PCDFs	0.039	0.063	0.059	0.38	0.084	0.052	0.49
	コプラナー PCBs	0.0016	0.0067	0.0037	0.012	0.0056	0.0035	0.0036
	ダイオキシン類	0.30	0.43	0.56	2.7	0.62	0.40	0.31
伊呂波川 (高津橋)	PCDDs	0.21	0.30	0.84	2.0	0.20	0.30	0.18
	PCDFs	0.025	0.053	0.090	0.28	0.028	0.049	0.026
	コプラナー PCBs	0.0016	0.0056	0.0056	0.0086	0.0046	0.0015	0.0025
	ダイオキシン類	0.24	0.36	0.93	2.3	0.24	0.35	0.21
駅館川 (川部大橋)	PCDDs	0.088	0.20	0.64	1.3	0.16	0.24	0.070
	PCDFs	0.010	0.025	0.074	0.18	0.017	0.033	0.0092
	コプラナー PCBs	0.0025	0.0036	0.0035	0.010	0.0016	0.0026	0.0015
	ダイオキシン類	0.10	0.23	0.46	1.5	0.18	0.28	0.080

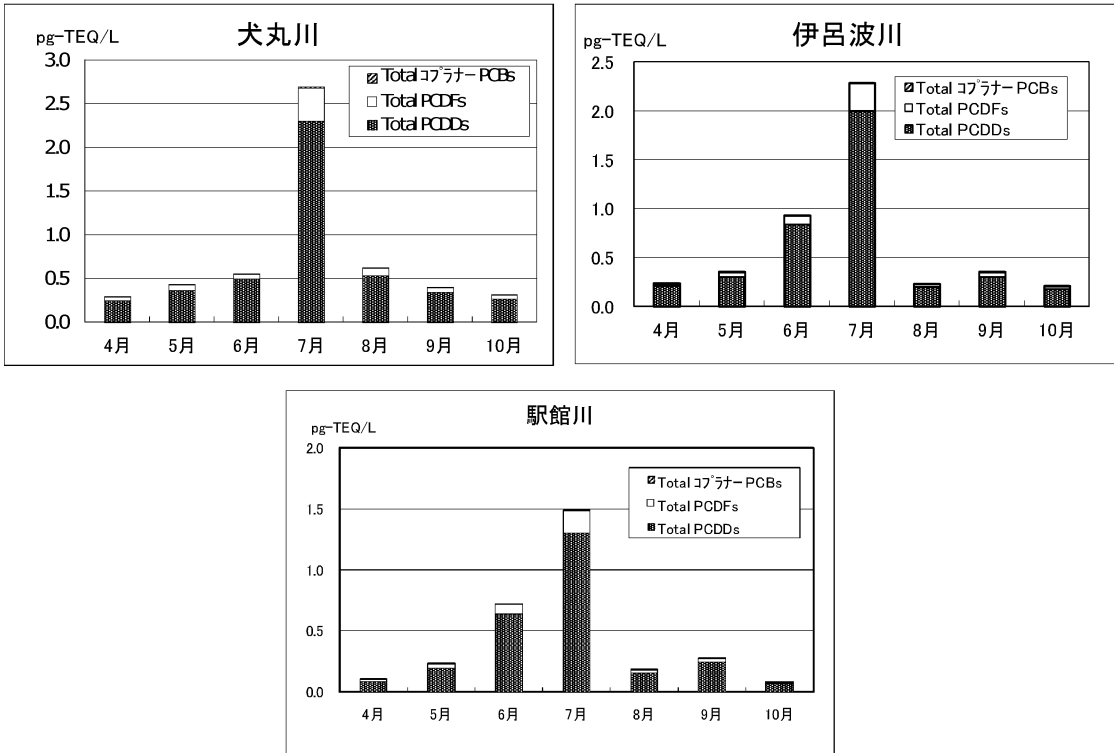


図2 毒性等量

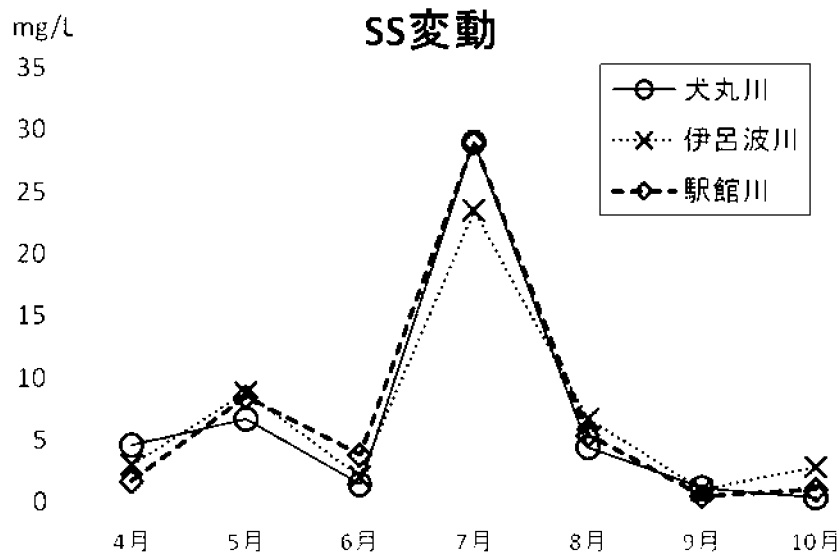


図3 SS変動

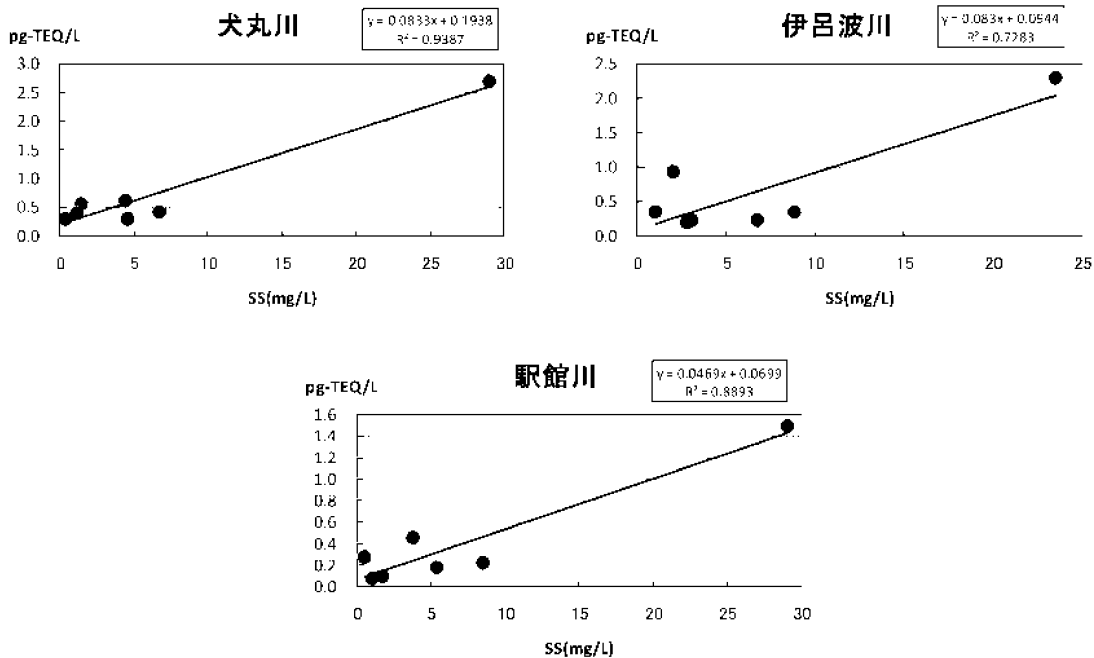


図4 毒性等量とSSの相関

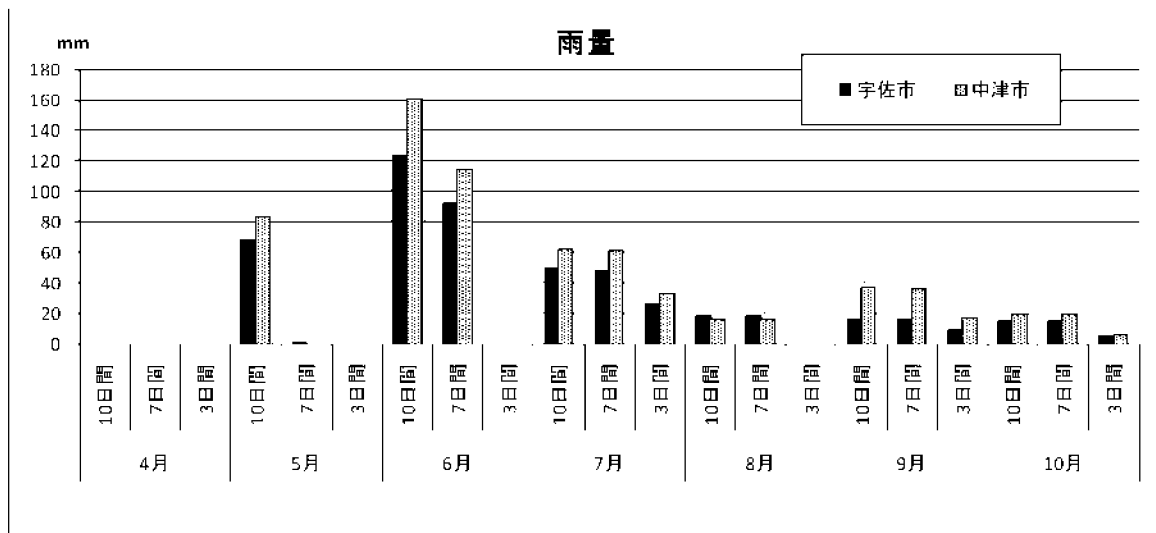


図5 雨量

2 濃度

ダイオキシン類濃度 (Total PCDDs+PCDFs+Co-PCBs (non+mono)) の最高値は、犬丸川の2600pg/L(7月)であった。調査期間中における河川別の最高値及び最低値は、それぞれ、犬丸川は2600pg/L(7月)、170pg/L(4月)、伊呂波川は2100pg/L(7月)、

140pg/L(4月)、駅館川は1600pg/L(7月)、59pg/L(4月)であった。(表4、表5、図6)

3河川とも OCDD の濃度がダイオキシン類濃度の最高値を示した月において濃度上昇が顕著だった。(図7)

表4 同族体別濃度 (1)

単位: pg/L

調査地点	調査月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月
犬丸川 (古川橋)	PCDDs	160	330	210	2500	580	300	280
	PCDFs	6.3	11	7.5	90	21	12	11
	コプラナー PCBs	4.3	6.3	5.7	11	4.3	2.8	4.7
	ダイオキシン類	170	340	220	2600	610	320	300
伊呂波川 (高津橋)	PCDDs	130	270	200	2100	230	250	160
	PCDFs	5.5	10	7.5	83	9.2	10	6.5
	コプラナー PCBs	3.1	4.3	3.6	4.4	3.3	2.3	2.0
	ダイオキシン類	140	290	210	2100	240	260	170
駅館川 (川部大橋)	PCDDs	55	140	610	1500	150	200	57
	PCDFs	2.0	5.0	17	43	4.5	7.4	2.1
	コプラナー PCBs	1.8	3.1	2.7	6.3	3.6	3.2	1.8
	ダイオキシン類	59	150	630	1600	160	210	61

表5 同族体別濃度 (2)

単位: pg/L

調査地点	調査月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月
犬丸川 (古川橋)	TeCDDs	51	86	55	620	170	91	80
	PeCDDs	7.3	12	7.6	99	23	11	10
	HxCDDs	3.6	5.1	2.8	27	6.7	4.2	3.2
	HpCDDs	15	25	15	150	35	26	20
	OCDD	86	200	130	1600	340	170	170
	TeCDFs	2.0	3.2	2.2	21	5.8	3.3	3.0
	PeCDFs	0.79	1.3	0.88	8.2	2.2	1.1	1.2
	HxCDFs	0.90	1.6	1.1	11	2.9	1.7	1.3
	HpCDFs	1.4	2.4	1.7	23	5.5	3.2	2.7
	OCDF	1.2	2.4	1.7	28	4.9	3.2	3.1
	Total PCDDs + PCDFs	170	340	210	2600	600	310	290
伊呂波川 (高津橋)	TeCDDs	46	87	49	760	85	89	55
	PeCDDs	6.4	13	7.9	100	12	12	7.8
	HxCDDs	2.7	4.2	2.9	24	3.1	3.5	2.1
	HpCDDs	11	18	15	110	15	16	10
	OCDD	67	150	120	1100	110	130	88
	TeCDFs	2.1	3.9	2.3	31	3.7	4.0	2.1
	PeCDFs	0.72	1.4	0.91	12	1.2	0.53	0.92
	HxCDFs	0.62	1.4	1.1	8.5	1.1	1.1	0.78
	HpCDFs	0.99	2.0	1.6	15	1.7	2.1	1.4
	OCDF	1.0	1.9	1.7	17	1.6	2.4	1.3
	Total PCDDs + PCDFs	140	280	210	2100	240	260	170
駅館川 (川部大橋)	TeCDDs	19	44	150	410	44	69	20
	PeCDDs	2.8	7.4	25	68	6.2	10	2.5
	HxCDDs	1.2	2.7	6.7	15	2.2	2.8	0.68
	HpCDDs	4.7	13	42	77	11	14	4.0
	OCDD	27	77	390	970	84	110	29
	TeCDFs	0.79	1.6	4.8	13	1.4	2.8	0.81
	PeCDFs	0.27	0.63	1.8	5.3	0.56	0.27	0.28
	HxCDFs	0.23	0.71	2.0	5.0	0.62	0.85	0.26
	HpCDFs	0.36	1.1	3.7	9.4	1.0	1.7	0.42
	OCDF	0.35	0.96	4.6	10	0.95	1.8	0.37
	Total PCDDs + PCDFs	57	150	630	1600	150	210	59

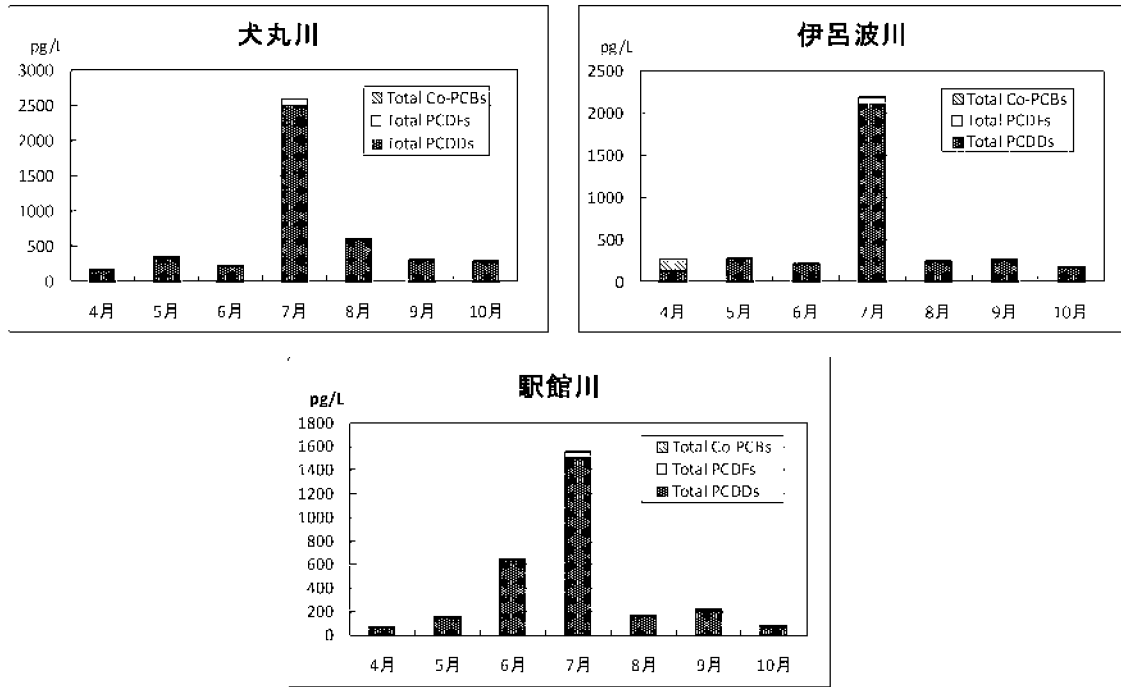


図6 ダイオキシン類濃度

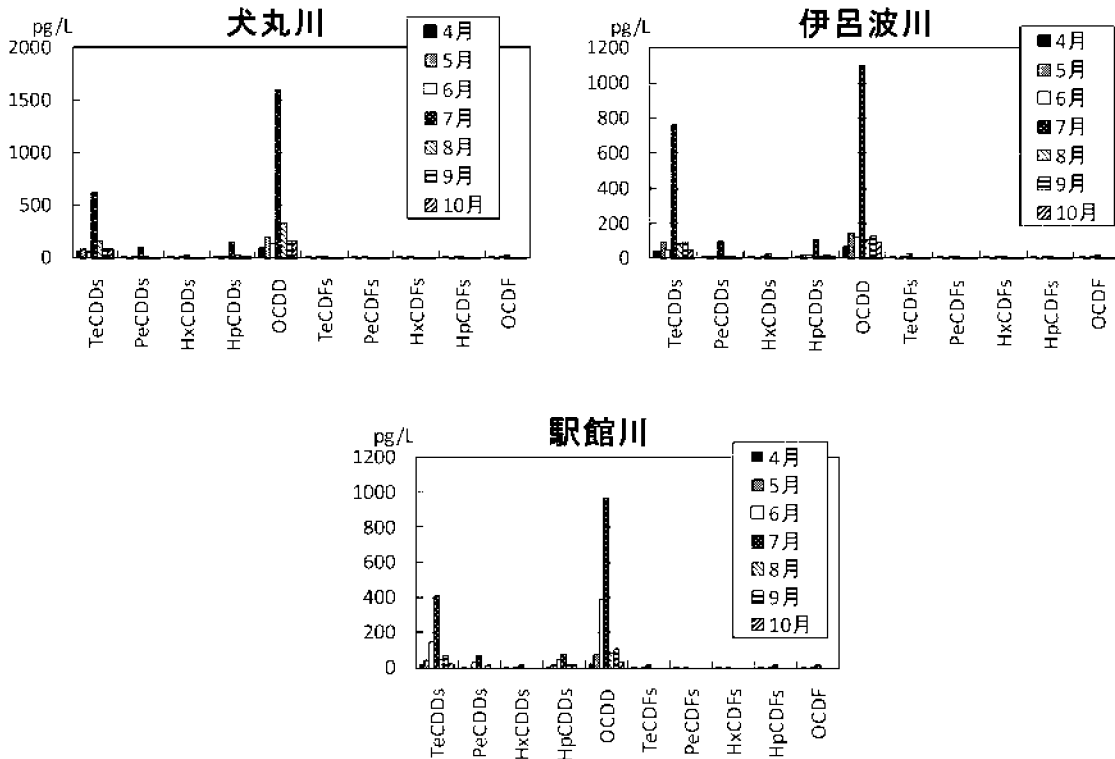


図7 同族体別PCDDs, PCDFs濃度

3 同族体組成

同族体組成比は、各河川とも月ごとの顕著な変動はほとんど認められず、3河川とも OCDD が 50 ~

60%程度で最も比率が高かった。次いで TeCDDs が 30%と高かった。(図8)

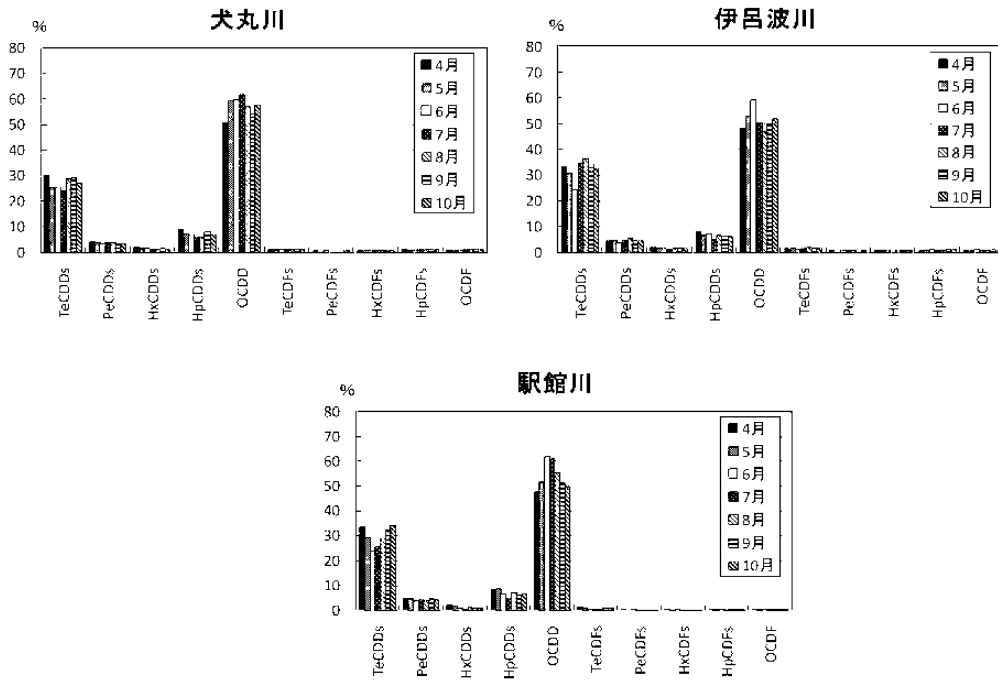


図8 同族体組成パターン

考 察

毒性等量及びダイオキシン類濃度は、3河川とも田植え時期に一時的に上昇傾向を示した。(図2、6、7)

また、PCDDs及びPCDFs同族体別濃度を比較すると、3河川とも田植え時期にOCDDの濃度上昇が顕著に見られた。(図7)

毒性等量とSSの相関については、3河川全てで相関関係が認められた。(図3)

同族体組成比パターンは環境省が2001年度に実施した田植え時期の水田排水調査の同族体組成比パターンと類似しており⁸⁾、組成比は調査期間を通して顕著な変動は見られなかった。(図8)ただ、各河川ともOCDDの比率が最高を示した月はTeCDDの比率も上昇する特徴が見られた。

また、犬丸川は中津市、駅館川と伊呂波川は宇佐市を主な流域としているが、3河川における同族体組成パターンは、いずれもOCDDは50～60%程度、TeCDDsは30%程度を占めており、地域差は認められなかった。(図8)

以上のことから、2003～2004年度にかけて犬丸川で行った調査及び2008～2010年度までに行った調査結果と同様に、過去に使用された水田除草剤に不純物として含まれていたダイオキシン類が、田植え時期に土壤中から流出し、河川水中ダイオキシン類濃度の極大を示す原因となっている示唆を得た。

参 考 文 献

- 1) 上田精一郎、長野真紀、二村哲男：大分県衛生環境研究センター年報，河川水中のダイオキシン類濃度特性について，21-28（2008）
- 2) 上田精一郎、長野真紀、二村哲男：大分県衛生環境研究センター年報，河川水中のダイオキシン類濃度特性について，24-32（2009）
- 3) 長野真紀、嶋崎みゆき、中田高史、上田精一郎：大分県衛生環境研究センター年報，河川水中のダイオキシン類濃度特性について，27-35（2010）
- 4) 飯田勝彦、加藤陽一：水田土壌中のダイオキシン類の河川水への影響，神奈川県環境科学センター業務報告，67-69（2004）
- 5) 吉澤正ら：千葉県公共用水域ダイオキシン類常時監視結果の特徴と問題点，千葉県環境研究センター年報，3,171-175（2003）
- 6) 安田裕、村瀬秀也、大平武俊：岐阜県内河川環境中のダイオキシン類，岐阜県保健環境研究所報，11,9-14（2003）
- 7) 上田精一郎、二村哲男、久枝和生、佐々木清：大分県衛生環境研究センター年報，河川水中のダイオキシン類濃度について，19-22（2004）
- 8) 環境省環境管理局水環境部土壌環境課農薬環境管理室：水田等農用地を中心としたダイオキシン類の排出実態調査結果について（2002）

異性体指標法による河川水中ダイオキシン類発生源寄与の推算について

伊賀上 美紗、長野 真紀、上田 精一郎、鈴木 龍一

Estimation of Pollution Sources of Dioxins in River Waters Using Indicative Congeners

Fusa Igagami, Maki Nagano, Seiichiro Ueda, Ryuichi Suzuki

Key words : ダイオキシン類 dioxins, 指標異性体 indicative congeners,
河川水 river water, 汚染源 pollution source

要 旨

当センターにおいて実施した2008～2011年度の調査研究において県内の中小河川水中のダイオキシン類濃度は、田植え時期に上昇が見られ、ダイオキシン類の同族体組成比から農薬由来であることが示唆されたことを報告した。^{2)～5)}今回、2008～2011年度の調査研究の結果を基に、ダイオキシン類の発生源寄与率について、異性体指標法を用いて推算したところ、農薬由来が優位であることがわかったので、報告する。また、田植え時期は農薬由来の異性体濃度が上昇することによりダイオキシン類濃度が上昇していることの示唆を得た。

はじめに

国内におけるダイオキシン類の主な発生源は、燃焼、PCB製品、PCP製剤、CNP製剤の4つと言われている。河川中のダイオキシン類濃度は、主に過去に水田除草剤として使用されたPCP製剤およびCNP製剤中に不純物として含まれていたダイオキシン類によるものであるが、燃焼・焼却過程からの寄与も認められる。¹⁾

2008～2011年度の調査研究において県内の中小河川における田植え時期のダイオキシン類濃度及び組成変動の特性実態を報告した。特に、田植え時期にダイオキシン類濃度の上昇が見られ、環境省による実態調査結果の農薬中のダイオキシン類の同族体組成比から農薬由来であることが示唆された。⁶⁾今回、2008～2011年度に行った調査研究を基に、異性体指標法を用いて、河川ごとの発生源寄与率を求めた。

方 法

異性体指標法は、各発生源試料の測定結果において、実濃度が総TEQと相関性の高い異性体を探索し、各発生源の指標異性体を選択して、これらの指標異性体の実測濃度を用いて各発生源に由来するTEQを推算するものである。各発生源の指標となる異性体（以下指標異性体という）は次のとおりである。燃焼由来、PCP製剤由来およびCNP製剤由来の指標異性体は、それぞれ2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDDおよび1,2,3,7,8-PeCDDである。PCB製品由来の指標異性体は3,3',4,4'-PeCB（#126）と2,3,3',4,4'-PeCB（#105）の2異性体である。

この推算は2段階のステップを踏んで行う。指標異性体は、対応する発生源以外の発生源試料においても検出されるため、第1段階として各発生源に由来する指標異性体の濃度を、5つの指標異性体の実測濃度から、式1を用いて推算する。第2段階として、式1で得られた各発生源に由来する5つの指標異性体の推算濃度から、式2を用いて対応する発生源に由来するTEQを得る。総TEQは4つの発生源に由来するTEQの合計と考えられるため、指標異性体法による総TEQ^{Total}は式3で表される。¹⁾

$$C_{\text{Combustion } 2,3,4,7,8\text{-PeCDF}} \begin{pmatrix} C_{2,3,4,7,8\text{-PeCDF}}^{\text{燃焼}} \\ C_{\#126\text{-PeCB}}^{\text{PCB}} \\ C_{\#105\text{-PeCB}}^{\text{PCB}} \\ C_{1,2,3,4,6,7,8\text{-HpCDD}}^{\text{PCP}} \\ C_{1,2,3,7,8\text{-PeCDD}}^{\text{CNP}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.03 & -0.00471 & -2.16 \times 10^{-6} & -6.41 \times 10^{-4} & -0.0679 \\ -0.825 & 1.00 & 1.73 \times 10^{-6} & 5.41 \times 10^{-4} & 0.0545 \\ -0.639 & 0.00292 & 1.00 & 3.98 \times 10^{-4} & 0.0422 \\ -3.62 & 0.0166 & 7.60 \times 10^{-6} & 1.00 & 0.239 \\ -0.330 & 0.00151 & 6.93 \times 10^{-7} & -0.00151 & 1.02 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{2,3,4,7,8\text{-PeCDF}} \\ C_{\#126\text{-PeCB}} \\ C_{\#105\text{-PeCB}} \\ C_{1,2,3,4,6,7,8\text{-HpCDD}} \\ C_{1,2,3,7,8\text{-PeCDD}} \end{pmatrix} \dots\dots\dots \text{式1}$$

$$\begin{pmatrix} TEQ^{\text{燃焼}} \\ TEQ^{\text{PCB}} \\ TEQ^{\text{PCP}} \\ TEQ^{\text{CNP}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/0.673 \times C_{2,3,4,7,8\text{-PeCDF}}^{\text{燃焼}} \\ 0.116 \times C_{\#126\text{-PeCB}}^{\text{PCB}} + 1.13 \times 10^{-4} \times C_{\#105\text{-PeCB}}^{\text{PCB}} \\ 1/29.2 \times C_{1,2,3,4,6,7,8\text{-HpCDD}}^{\text{PCP}} \\ 1/0.742 \times C_{1,2,3,7,8\text{-PeCDD}}^{\text{CNP}} \end{pmatrix} \dots\dots\dots \text{式2}$$

$$TEQ^{\text{Total}} = TEQ^{\text{燃焼}} + TEQ^{\text{PCB}} + TEQ^{\text{PCP}} + TEQ^{\text{CNP}} \dots\dots\dots \text{式3}$$

2008～2011年度に行った調査研究における県内中小河川の測定結果に異性体指標法を適用し、各発生源の指標異性体の実測濃度から求めた各発生源由来のTEQを求め、発生源寄与を推算した。

解析対象は2008～2011年度の調査研究試料（河川水質試料計107検体）とした。

結果及び考察

1 総TEQの推算値と総TEQの実測値の比較

2008～2011年度の調査研究における河川水質試料のデータを異性体指標法によって解析したところ、総TEQの推算値は0.020～3.1pg-TEQ/Lの広い濃度範囲で実測の総TEQと概ね一致し、異性体指標法が使用できることを確認した。なお、これらのデータの中には指標異性体の実測濃度が検出下限未満のものも含まれている。

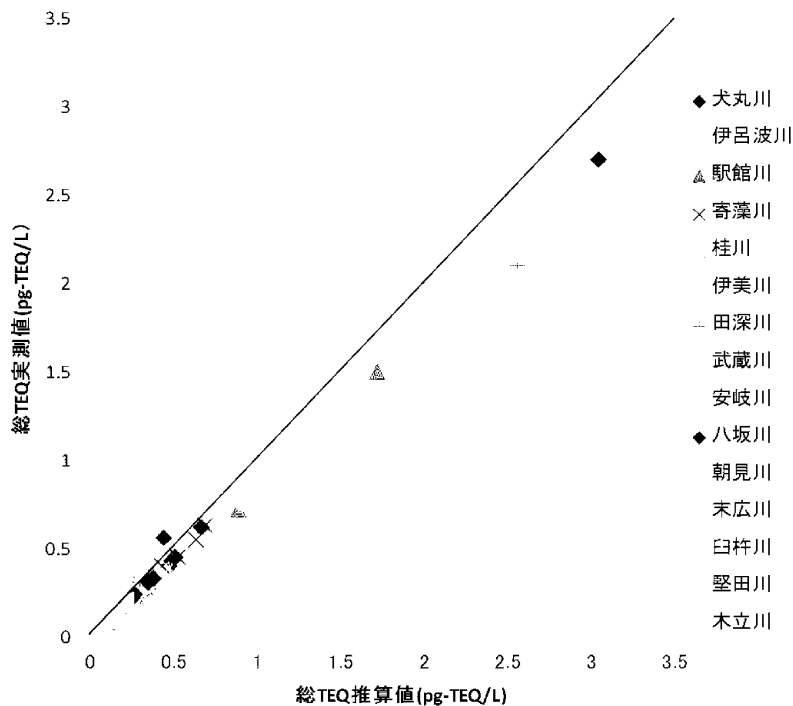


図1 総TEQの推算値と実測値

2 2011年度調査結果に基づく推算結果

犬丸川、伊呂波川及び駅館川における発生源別に推算した毒性等量の経月変化を図2に示した。

犬丸川、伊呂波川及び駅館川は、田植え時期にダイオキシン類濃度が環境基準値(1pg-TEQ/L)を超える極大を示すことは、本年報で報告している。²⁾異性体指標法を適用した結果、調査した全ての月においてPCP製剤由来の寄与が最も大きく、ダイオキシ

ン類濃度(毒性等量)の上昇と共にPCP製剤由来の毒性等量も上昇していることがわかった。これらのことから田植え時期にダイオキシン類濃度が上昇する要因は、過去に使用されたPCP製剤由来によるものと示唆された。なお、図2に示すとおり、CNP製剤由来の毒性等量も増加していることから、CNP製剤も使用されていたものと考えられる。

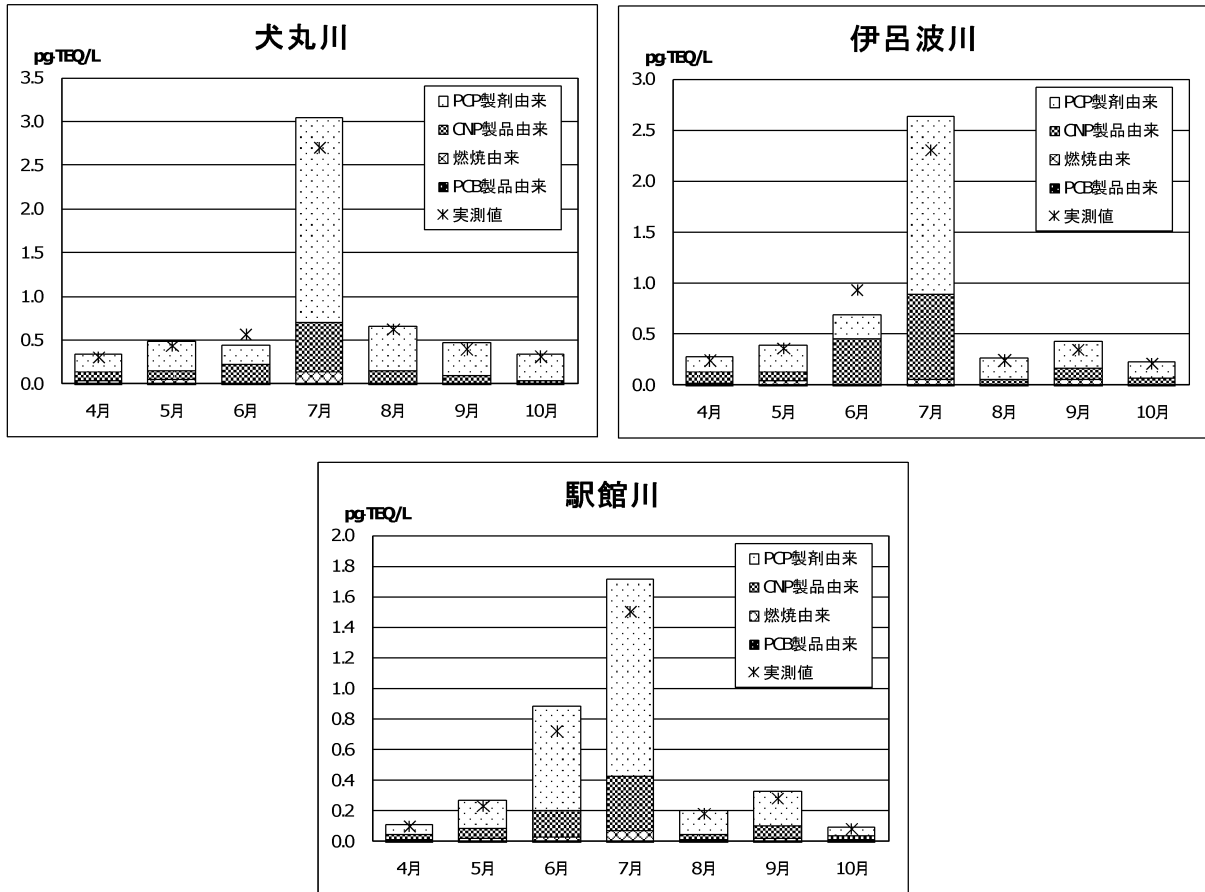


図2 2011年度調査における河川の解析結果

3 2010年度調査結果に基づく推算結果

寄藻川、桂川、伊美川及び田深川における発生源別に推算した毒性等量の経月変化を図3に示した。

寄藻川、桂川、伊美川及び田深川は、調査した

全ての月においてPCP製剤由来の寄与が最も大きく、田植え時期にダイオキシン類濃度が上昇する要因は、2011年度に調査した3河川と同様に、過去に使用されたPCP製剤によるものと示唆された。

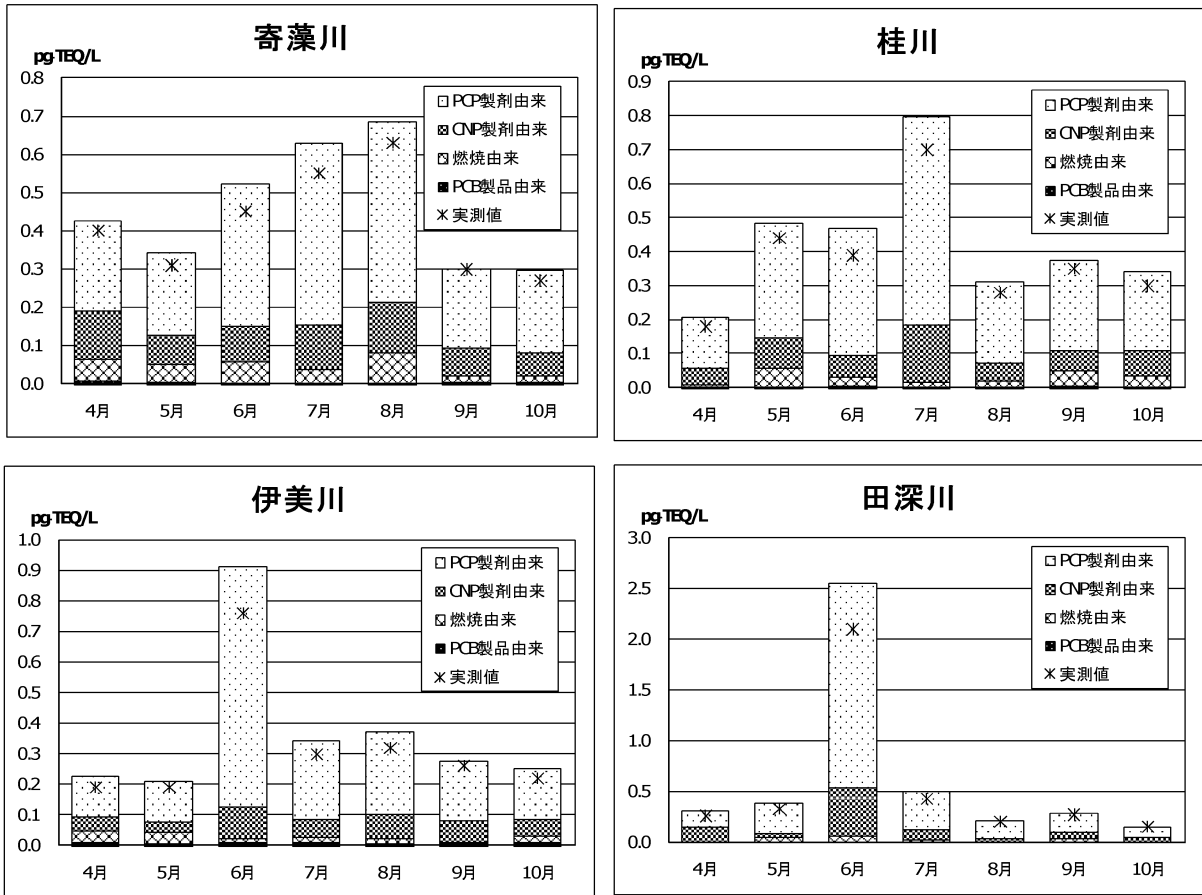


図3 2010年度調査における河川の解析結果

4 2009年度調査結果に基づく推算結果

武蔵川、安岐川、八坂川及び朝見川における発生源別に推算した毒性等量の経月変化を図4に示した。

武蔵川、安岐川及び八坂川は、PCP製剤由来の

寄与が最も大きいことが示唆された。朝見川は、CNP製剤由来の寄与が最も大きい、全体的に燃烧由来の寄与が他の河川に比べやや大きく、ダイオキシン類濃度の上昇はPCP製剤とCNP製剤及び燃烧由来の寄与によるものと考えられる。

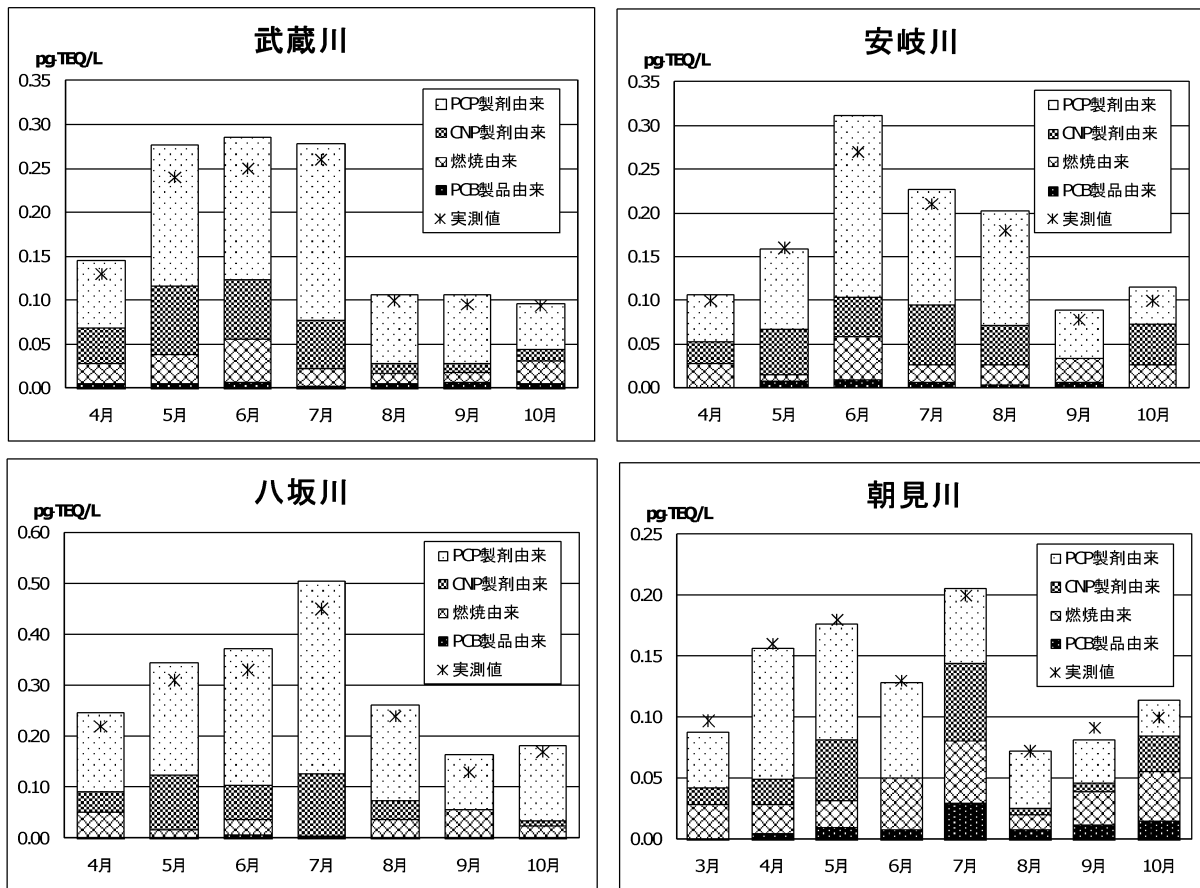


図4 2009年度調査における河川の解析結果

5 2008年度調査結果に基づく推算結果

末広川、臼杵川、堅田川及び木立川における発生源別に推算した毒性等量の経月変化を図5に示した。

末広川及び臼杵川は、CNP製剤由来の寄与があるものの、ダイオキシン類濃度上昇にはPCP製剤由来の寄与が最も大きく、ダイオキシン類濃度上昇する要因は過去に使用されたPCP製剤によるもの

と示唆された。堅田川及び木立川は、全体的にダイオキシン類濃度が低いためPCB製品由来の寄与が大きくなっているが、ダイオキシン類濃度上昇の主な要因としては、堅田川はPCP製剤由来及びCNP製剤由来、木立川はPCP製剤由来の寄与が大きいことが示唆された。なお、木立川流域では、早期米の作付けが多く、4月が田植え時期となっているため、ダイオキシン類濃度が4月に極大を示している。

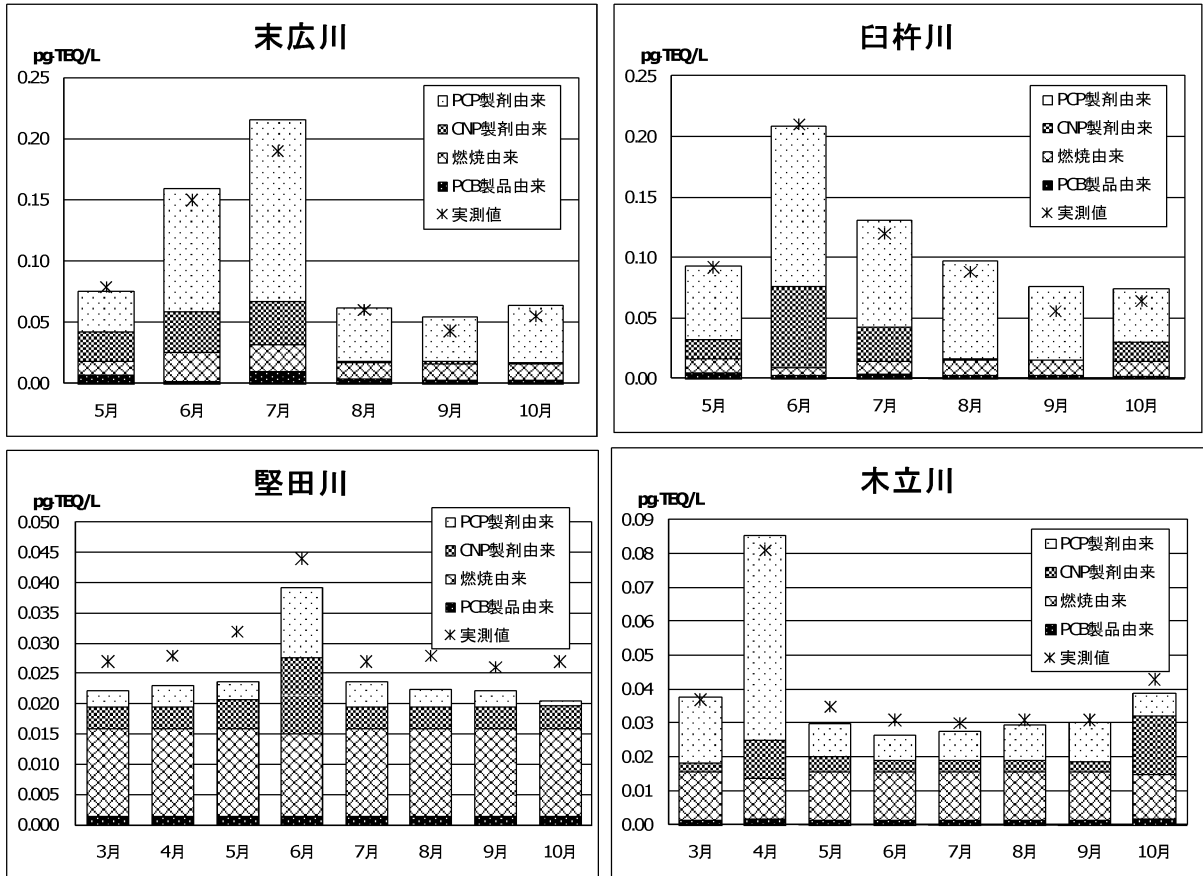


図5 2008年度調査における河川の解析結果

2008～2011年度に調査を行った15河川のダイオキシン類濃度が極大を示した要因を表1に示した。また、ダイオキシン類濃度が極大を示す月の発生源別寄与の割合を表2及び図6～9に示した。

過去の調査研究で示唆されたとおり、田植え時期

に極大を示す原因は農薬（主にPCP製剤）由来によるものであり、今回、異性体指標法を用いて発生源寄与を求めた結果、河川毎に発生源寄与における特徴を把握することができた。

表1 調査河川のダイオキシン類濃度の極大要因

年度	河川名	主な寄与要因
2011	犬丸川	PCP 製剤
	伊呂波川	PCP 製剤
	駅館川	PCP 製剤
2010	寄藻川	PCP 製剤
	桂川	PCP 製剤
	伊美川	PCP 製剤
	田深川	PCP 製剤
2009	武蔵川	PCP 製剤
	安岐川	PCP 製剤
	八坂川	PCP 製剤
	朝見川	PCP 製剤、CNP 製剤及び燃焼由来
2008	末広川	PCP 製剤
	白杵川	PCP 製剤
	堅田川	PCP 製剤及び CNP 製剤
	木立川	PCP 製剤

表2 ダイオキシン類濃度が極大を示す月の発生源別寄与率

年度	河川名	極大を示した月	寄与率 (%)			
			PCP 製剤由来	CNP 製剤由来	燃焼由来	PCB 製品由来
2011	犬丸川	7月	77	18	4.5	0.15
	伊呂波川	7月	66	32	1.8	0.25
	駅館川	7月	75	20	3.9	0.37
2010	寄藻川	8月	69	19	12	0.02
	桂川	7月	77	21	1.6	0.21
	伊美川	6月	86	12	1.2	1.0
	田深川	6月	79	19	2.5	0.075
2009	武蔵川	6月	57	23	17	2.3
	安岐川	6月	67	15	16	3.0
	八坂川	7月	75	25	0.0	0.79
	朝見川	7月	30	31	25	14
2008	末広川	7月	69	17	10	4.3
	白杵川	6月	64	32	2.6	1.5
	堅田川	6月	29	32	34	3.7
	木立川	4月	71	13	14	1.9

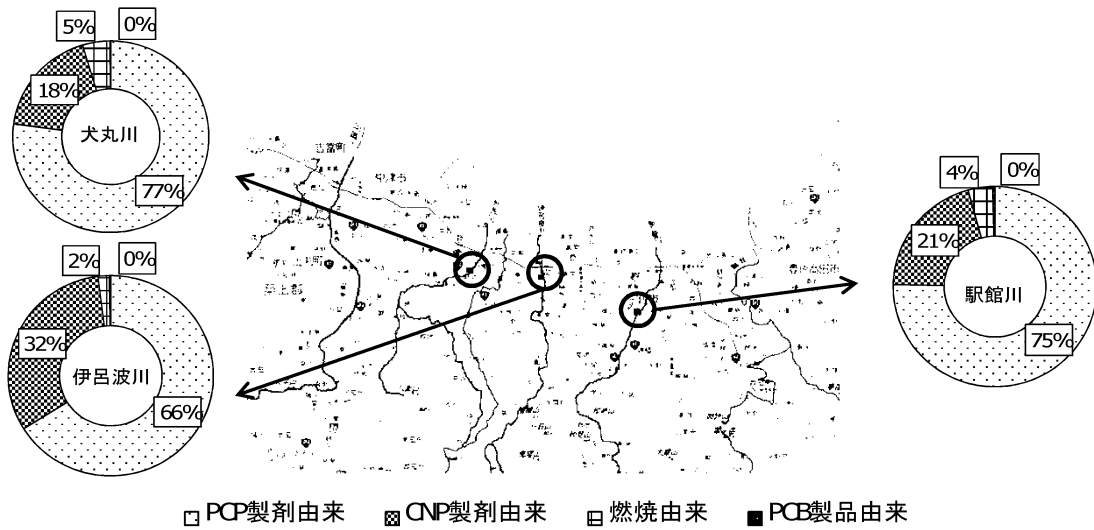


図6 2011年度調査河川におけるダイオキシン類濃度が極大となる月の発生源別寄与率

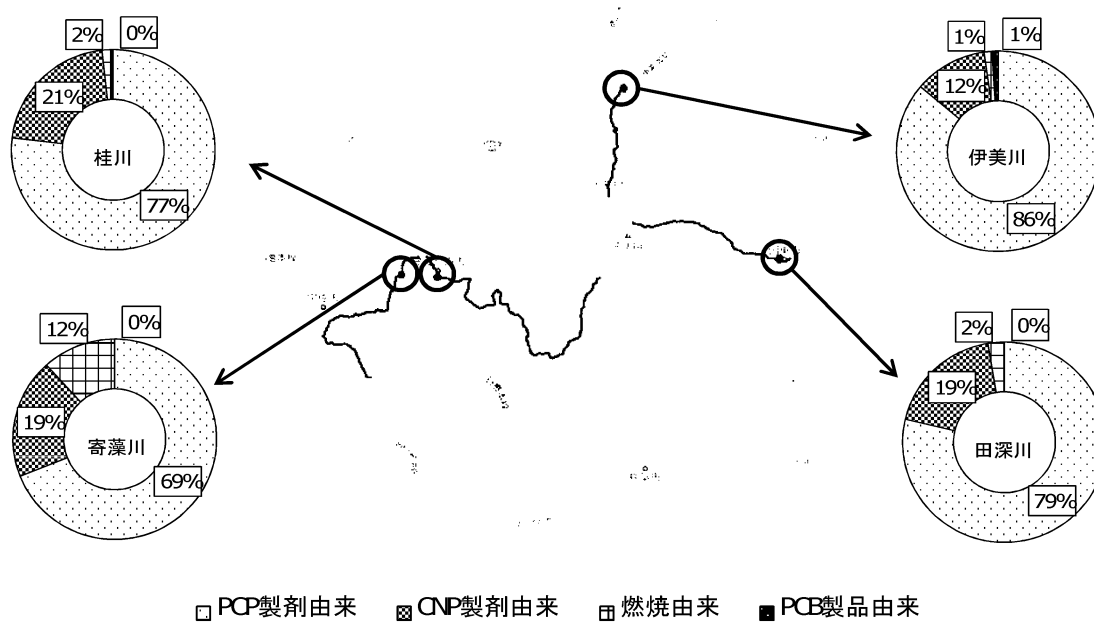


図7 2010年度調査河川におけるダイオキシン類濃度が極大となる月の発生源別寄与率

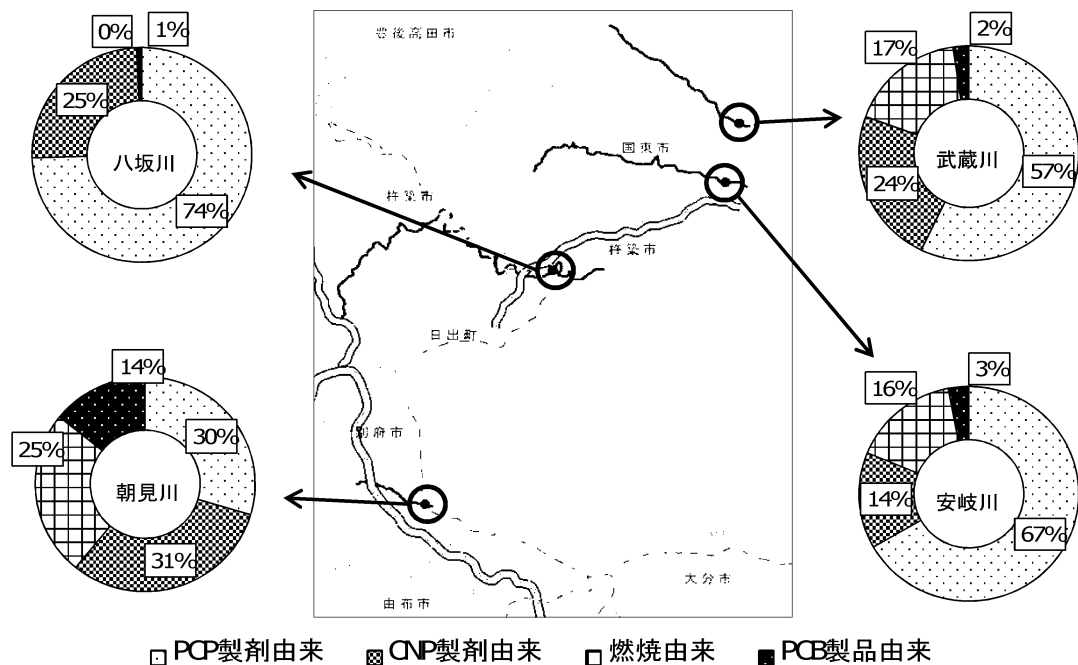


図8 2009年度調査河川におけるダイオキシン類濃度が極大となる月の発生源別寄与率

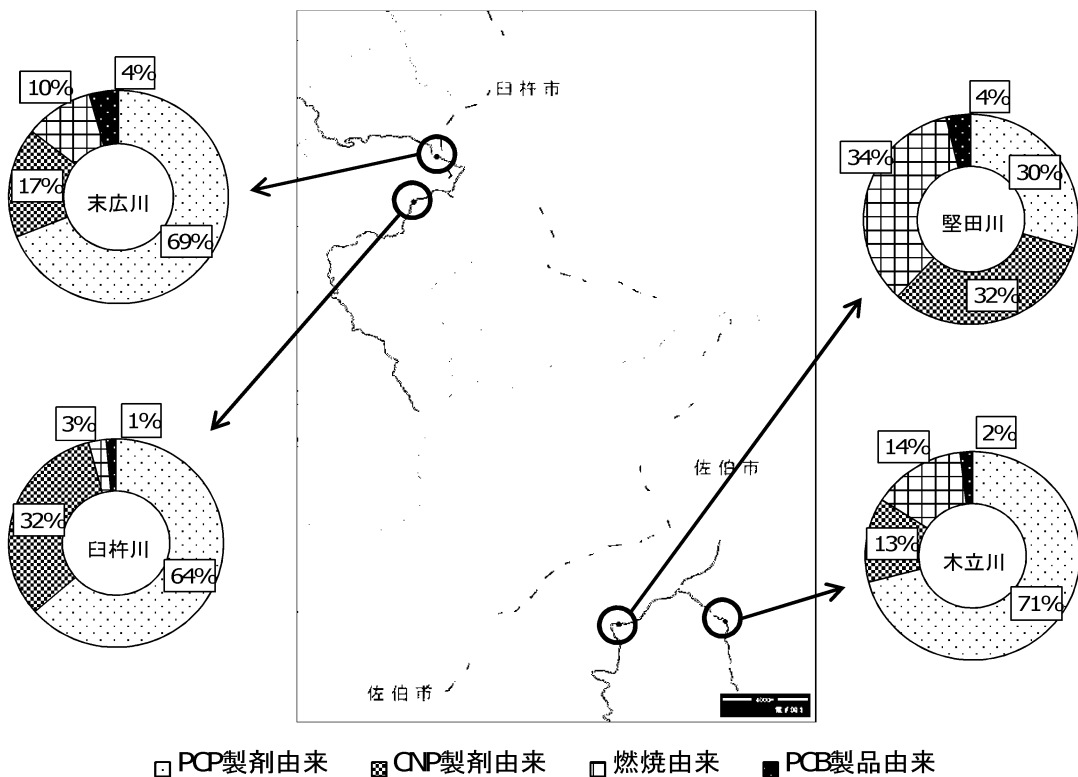


図9 2008年度調査河川におけるダイオキシン類濃度が極大となる月の発生源別寄与率

参 考 文 献

- 1) 野尻喜好, 蓑毛康太郎, 大塚宜寿: 異性体指標法によるダイオキシン類汚染源寄与の推算と分析管理への利用, 第38回 環境保全・公害防止研究発表会 講演要旨集 (2011,11)
- 2) 長野真紀, 伊賀上美紗, 中田高史, 上田精一郎: 河川水中のダイオキシン類濃度特性について(第4報), 大分県衛生環境研究センター年報23～29 (2011)
- 3) 長野真紀, 嶋崎みゆき, 中田高史, 上田精一郎: 河川水中のダイオキシン類濃度特性について(第3報), 大分県衛生環境研究センター年報27～35 (2010)
- 4) 上田精一郎, 長野真紀, 二村哲夫: 河川水中のダイオキシン類濃度特性について (第2報), 大分県衛生環境研究センター年報24～32 (2009)
- 5) 上田精一郎, 長野真紀, 二村哲夫: 河川水中のダイオキシン類濃度特性について, 大分県衛生環境研究センター年報21～28 (2008)
- 6) 環境省環境管理局水環境部土壤環境課農薬環境管理室: 水田と農用地を中心としたダイオキシン類の排出実態調査結果について (2002)