

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

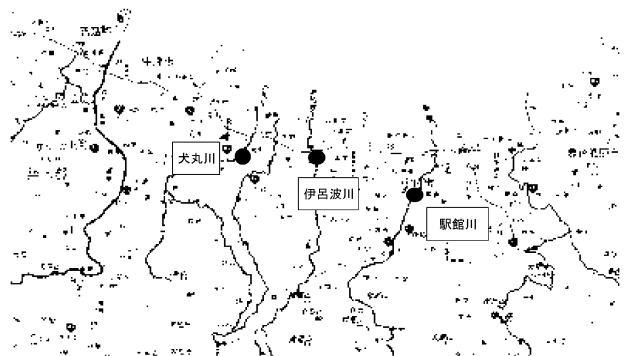


図1 調査地点図

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

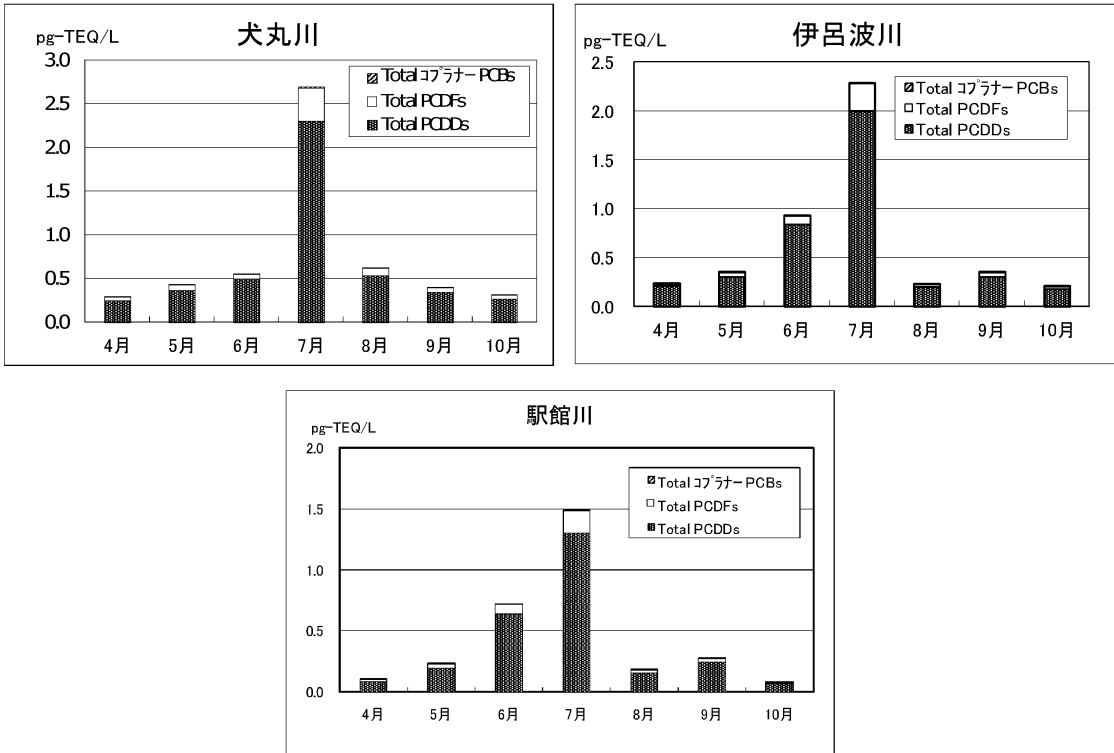


図2 毒性等量

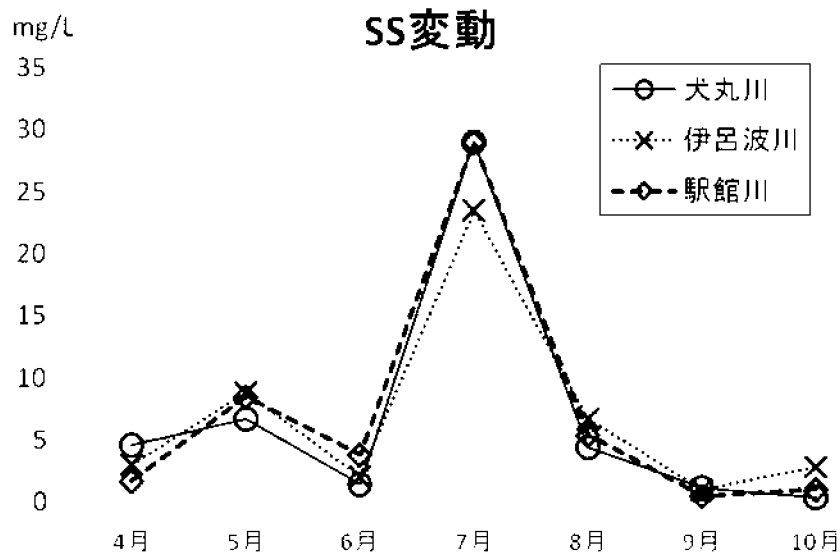


図3 SS変動

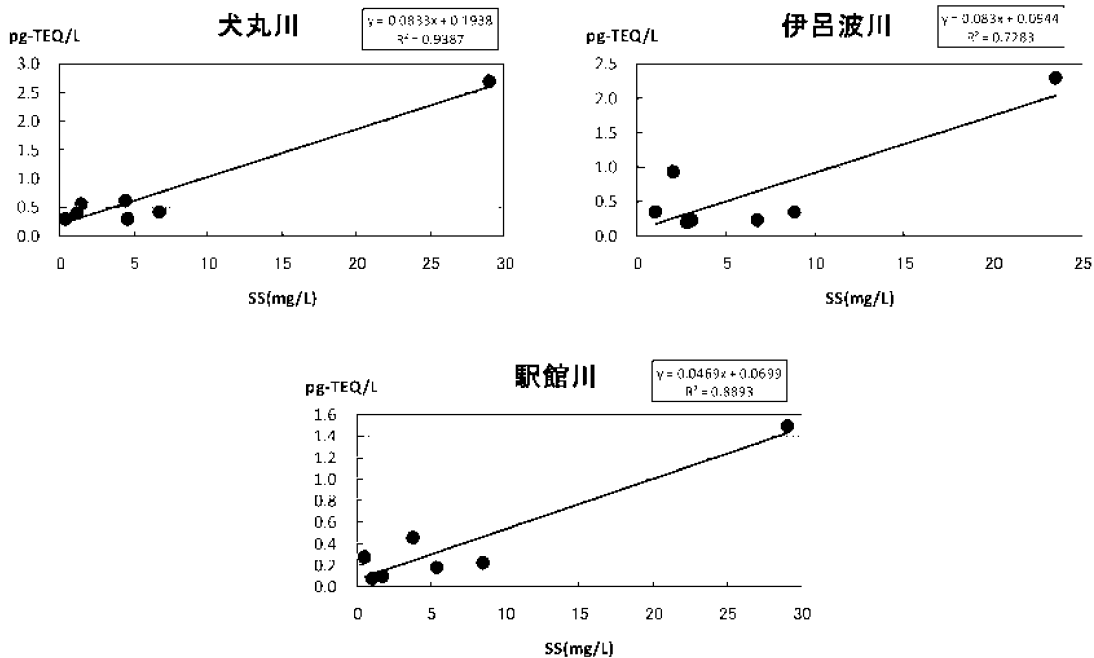


図4 毒性等量とSSの相関

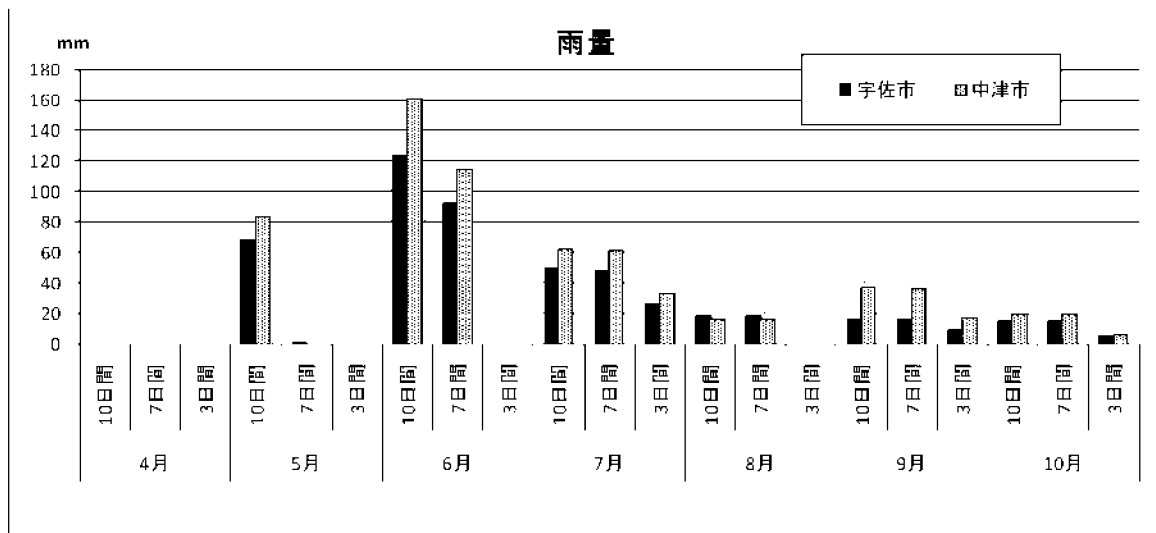


図5 雨量

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

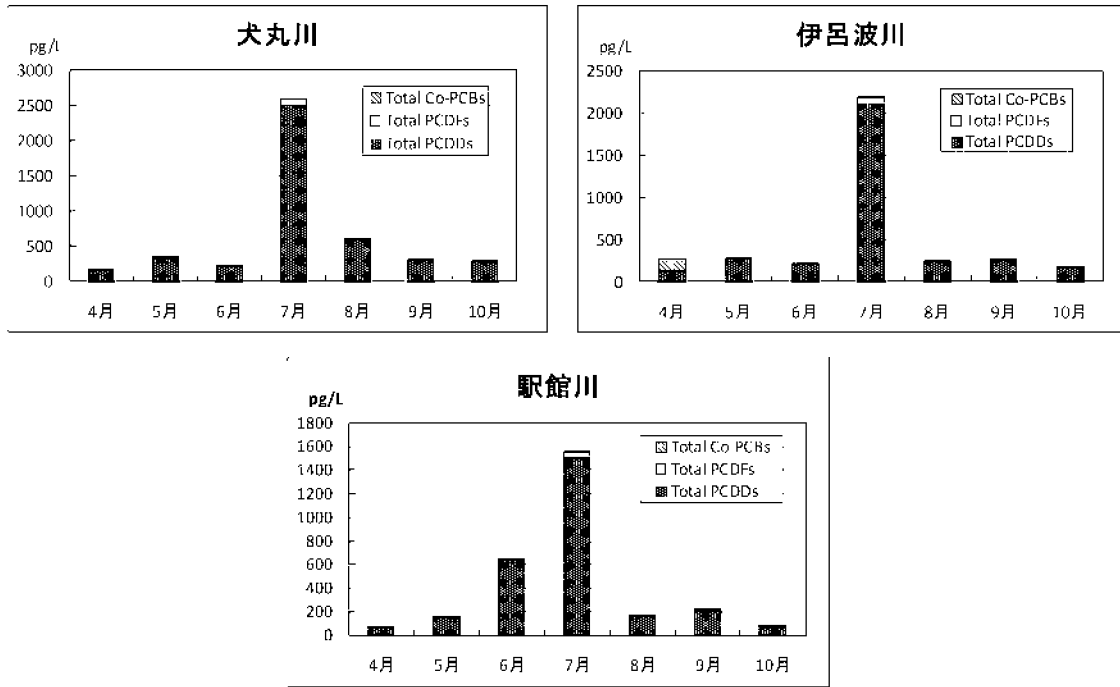


図6 ダイオキシン類濃度

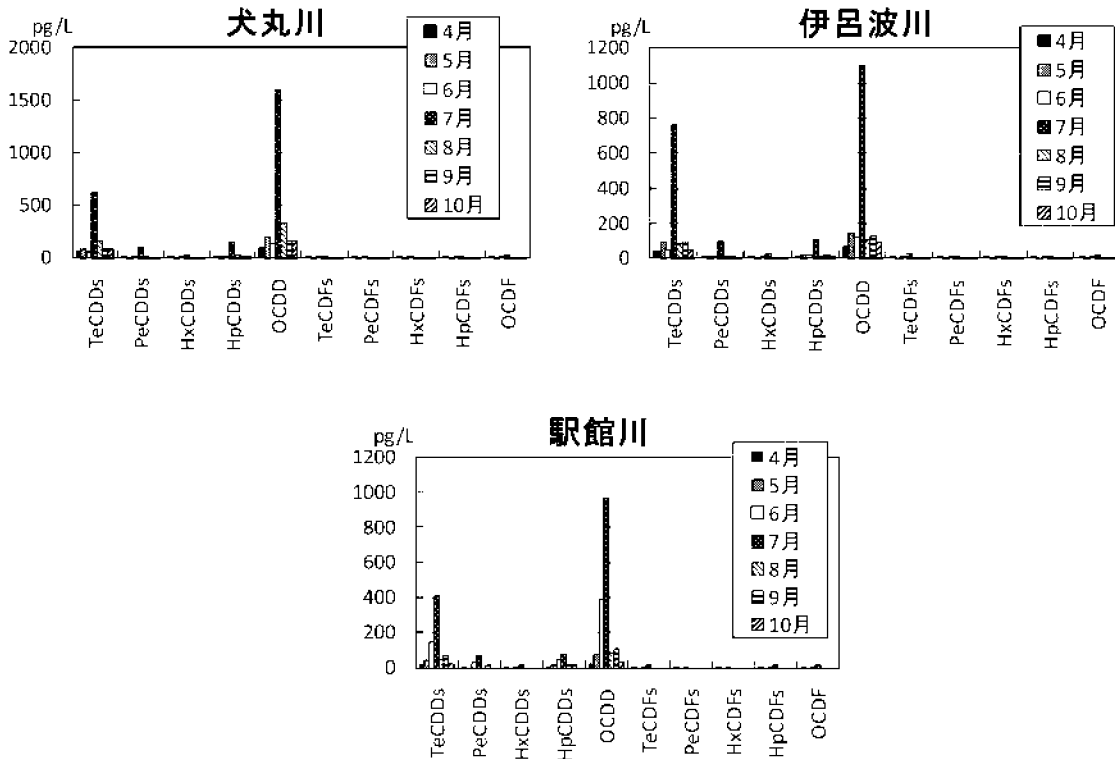


図7 同族体別PCDDs, PCDFs濃度

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)

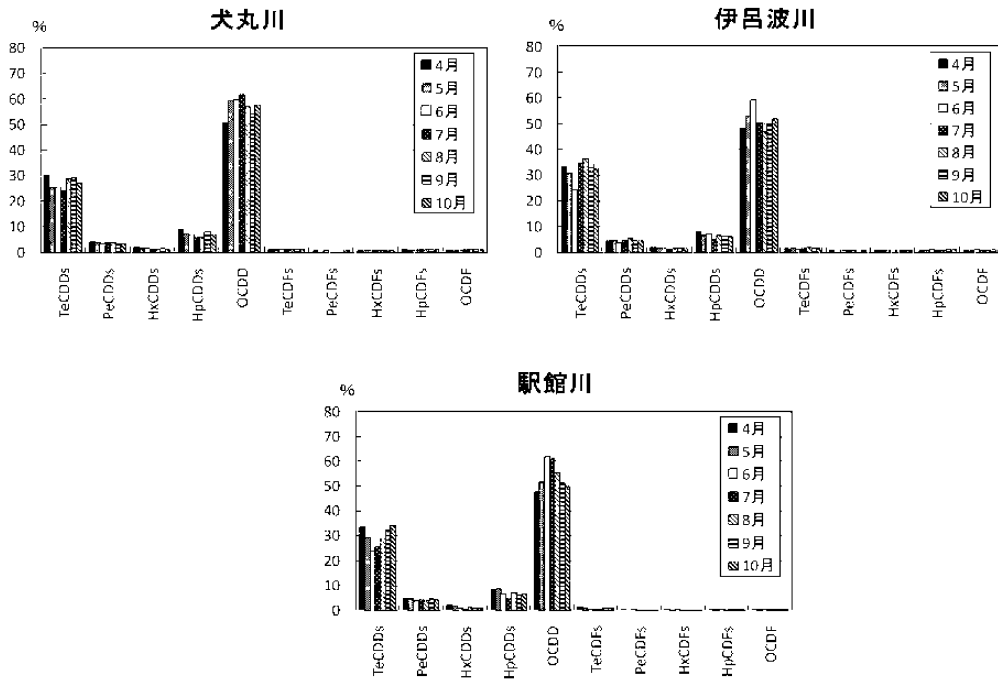


図8 同族体組成パターン

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）