

米ノ津川流域におけるダイオキシン類の調査結果

山 下 一 巳 赤 崎 昭 一 清 原 拓 二
深 江 一 男 川 元 孝 久

1 はじめに

ダイオキシン類については、平成11年7月12日ダイオキシン類対策特別措置法が制定され、人の健康の保護に関する項目として新たに環境基準が設定された。

ダイオキシン類の常時監視調査も、法施行後3年以上が経過し、これまで本県の公共水域における測定結果もかなり蓄積されてきている。その結果、本県は全水域とも全国の平均に比較するとかなり低いレベルにある。

その中でも、毎年北薩の米ノ津川流域にある基準点のダイオキシン類の濃度を本県の他の水域と比較すると、やや高いレベルで推移していることから、今回はこれまでの測定結果を整理したうえで、その背景調査を実施した。また、分析方法の一例として、JIS K0312による方法が環境水のダイオキシン類の分析の公定法として定められているが分析にかなりの手間や時間がかかることから、これを迅速、簡素化するために各文献等^{1), 2)}で発表されている公定法に準じた前処理方法を試験的に導入し、補足地点を含めた河川水及び底質を短時間で分析した結果も併せて報告する。

2 調査方法

2. 1 調査対象水域

県北に位置する米ノ津川流域

2. 2 調査時期

平成12年10月25日、平成13年8月1日

平成14年8月21日、平成15年6月11日

2. 3 調査項目及び分析方法

2. 3. 1 調査項目

pH, SS, 透視度, 含水率, 強熱減量,
ダイオキシン類

2. 3. 2 分析に使用する主な機器類

固相抽出装置：エムポアディスクC18FFを使用した
GL Sciences社製連続吸引式

高速溶媒抽出装置：DIONEX社製ASE300

ガラス製シリカゲルチューブ (Silicagel glasstube)
：Supelco社製 Lc-Si

二層式ガラス製活性炭チューブ (Carboxene glasstube)
：Supelco社製 Carboxen1016, Carboxen1000

高分解能GC/MS：Micromass社製 Autospec NTS

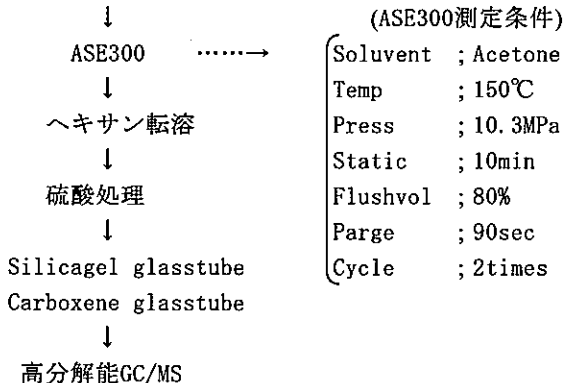
3 分析操作及び装置の測定条件

3. 1 固相抽出装置、高速溶媒抽出装置の抽出

試料約16LをエムポアディスクC18FFを用い、固相抽出し、1～2日間風乾させた後、ASE300の99mLセルに移し、下記のフロー、条件で抽出測定を行った。

アセトン抽出のためかなりの夾雑物を含有していることから、ヘキサン転溶を行い定容し、硫酸処理、シリカゲルカラム処理、活性炭カラム処理の工程を経て、クリーンアップを実施し、高分解能GC/MSで測定した。

固相抽出 (水質), 底質



3. 2 ガラス製シリカゲルチューブ及び二層式ガラス製活性炭チューブの使用法

当初市販のPP, PE製カートリッジを使用したけれども水試料の場合検出下限の関係から最終液量を20μLまで

濃縮するため、Co-PCBの測定時のクロマトにかなりの妨害があり使用を断念し、自作したガラス製シリカゲルチューブと二層式ガラス製活性炭チューブを使用した。なお、市販品としてガラス製は販売されている。

使用法としてまず、Supelco社製 Le-Si 2g+10%硝酸銀シリカゲル1gを充填した10mLのガラス注射器（ガラス製シリカゲルチューブ）と Carboxen1016, 200mgと Carboxen1000, 100mgを充填したガラス製活性炭チューブを連結し、10mLのガラス製シリカゲルチューブに試料を負荷し、その上に溶媒展開用の200mLのガラス注射筒を取り付け減圧槽でヘキサン50mLを流下させる（Fr1）。次にガラス製シリカゲルチューブをはずし、ガラス製活性炭チューブに10~20%DCMヘキサン30mLを流す。この時PCBのジオルト体が約25%程度溶出する（Fr2）。次に、ガラス製活性炭チューブを逆さに取り付けトルエン100mLを流下させ、目的のダイオキシン、コプラナーPCBを溶出させる（Fr3）。

4 結果及び考察

4.1 米ノ津川流域における各媒体の測定結果

米ノ津川流域における各媒体のダイオキシン類分析は過去3年間外部委託しており、2,3,7,8体以外の置換異性体のダイオキシン類の測定結果がほとんどないことから、ダイオキシン類の濃度が高く測定された原因が農薬系、燃焼系、漂白系のいずれによるものか、その寄与率がどれぐらいなのか起源を推定する手段が少ない。また、種々の媒体中のダイオキシン類の環境動態を理解するため、媒体間（大気、水質、底質、土壌等）の循環濃度を最終的に把握することが一番望まれるところである。

これまでの測定結果をもとに、各媒体毎のダイオキシン類濃度について考察した。表1に平成12年度から14年度の米ノ津橋における、河川水及び底質中の測定結果を示す。通常ダイオキシン類は河川水中の懸濁物質にほとんどが吸着されていると言われており、SSとTEQからその傾向がわずかに伺える。

表1 米ノ津橋の測定結果

	水質	底質	水質	底質	水質	底質
採取日	H12. 10. 25	H13. 8. 1	H14. 8. 21			
気温	23.5℃	31.5℃	25.5℃			
水温	23.0℃	27.6℃	27.2℃			
透視度	-	79	63			
pH	-	7.1	7.4			
SS	6	9	10			
TEQ	0.16	0.60	0.18	0.30	0.30	0.68

(注) TEQの単位は水質pg-TEQ/L, 底質pg-TEQ/g

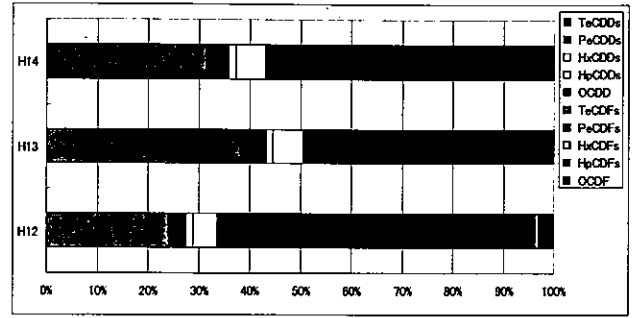


図1-1 河川水と同族体組成

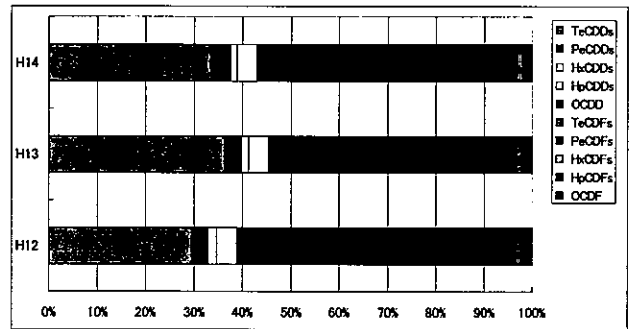


図1-2 底質と同族体組成

図1-1に河川水、図1-2に底質の同族体の組成比を示す。各媒体とも同族体の中でTeCDDsとOCDDの寄与が大きいが、これは除草剤のCNPやPCPなどに起因する異性体濃度によるものであり、通常の河川水質及び底質の組成構成と同様な傾向である。

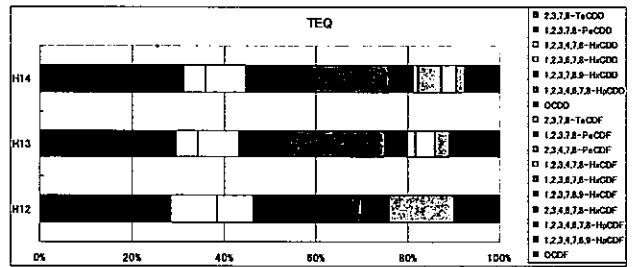


図2-1 河川水のTEQ測定結果

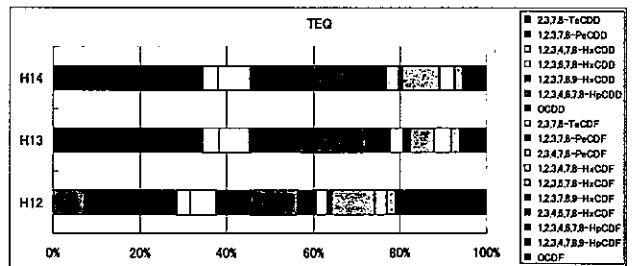


図2-2 底質のTEQ測定結果

次に、図2-1に河川水、図2-2に底質の2,3,7,8-異性体のTEQへの寄与率を示す。河川水ではCNP由来による1,2,3,7,8-PeCDD, PCP由来による1,2,3,4,6,7,8-HpCDDの寄与率が大きく、また、CNPやPCPの両方に由来してい

る1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDDの寄与もみられた。

底質でも水質と同様1, 2, 3, 7, 8-PeCDD, 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDDの寄与率が大きく、次に1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDDの寄与がみられた。

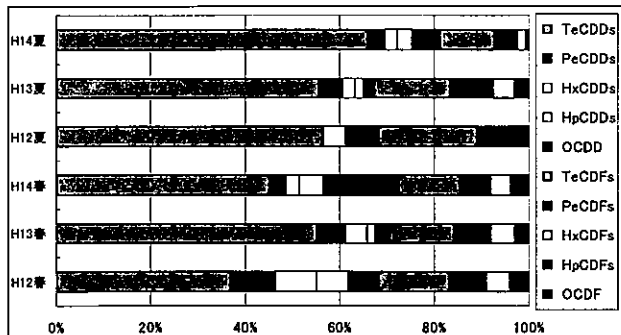


図3-1 流域付近の春～夏季の大気中同族体組成

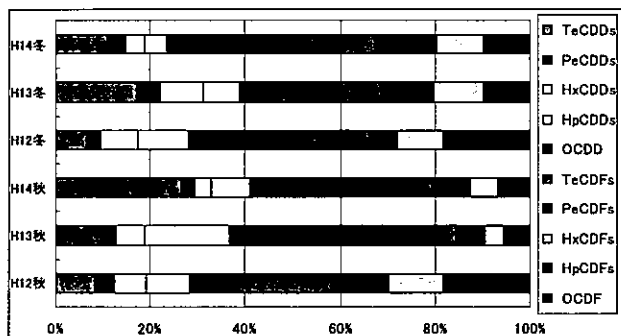


図3-2 流域付近の秋～冬季の大気中同族体組成

また、過去3年間米ノ津川流域付近で実施している環境大気のダイオキシン類測定結果から排ガスなど固定発生源による水系への影響を間接的に推測した。図3-1に春～夏季、図3-2に秋～冬季の大気中同族体組成を示す。全体的な傾向として春季から夏季の同族体の中ではTeCDDsの寄与がかなり大きく、秋季から冬季ではOCDD, TeCDFsの寄与がやや大きくなっている。

図3-1の現象については、一般的に大気中のダイオキシン類は粒子態中心の分布であることが知られていることや「水田地域では田植え前の田おこしによる水田土壌の大気拡散が原因であるという報告」³⁾、「水田地域においては大気試料中の異性体組成比が土壌のものと類似しているという報告」⁴⁾などから土壌粒子の大気飛散が原因ではないかと推察される。また、図3-2の現象については、全てのダイオキシン類の組成がある程度存在することから排ガスなど燃焼由来による通常の大気環境のパターンである。

4.2 簡易迅速前処理法のクロマト分画及び回収試験

簡易迅速前処理法のクロマト展開及び添加回収は3.2の方法により行い、試料負荷と同様にクリーンアップ標準液500pgを、10mLのガラス製シリカゲルチューブに負荷しクロマト展開を行い、分画をFr1+Fr2とFr3に分けて50μLまで濃縮し、GC/MSに1μL注入した。

回収率試験結果を表2に示す。回収率は概ね70~120%と良好であった。

表2 回収率 (%) 試験結果

クリーンアップス パイク 500pg 添加 (¹³ C-)	Hexane 50mL Fr 1	20%DCM 30mL Fr 2	Toluene 100mL Fr 3
2, 3, 7, 8-TeCDD	-	-	87
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	-	-	90
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	-	-	82
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	-	-	79
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	-	-	91
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	-	-	100
OCDD	-	-	91
2, 3, 7, 8-TeCDF	-	-	83
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	-	-	84
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	-	-	85
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	-	-	82
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	-	-	78
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	-	-	83
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	-	-	86
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	-	-	87
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	-	-	91
OCDF	-	-	89
#81	-	-	93
#77	-	-	95
#126	-	-	118
#169	-	-	118
#123	8	-	79
#118	7	-	81
#105	6	-	89
#114	9	-	86
#167	3	-	95
#156	8	-	87
#157	7	-	86
#189	3	-	93
#170	25	-	69
#180	25	-	70

4. 3 簡易迅速前処理法による測定結果

米ノ津川流域の採水地点を、サンプリングした測定結果を表3-1~2に示す。表3-1で米ノ津橋、六月田橋でのダイオキシン類測定結果 (TEQ) は、従来よりやや高い値を呈し環境基準値 1 pg-TEQ/Lに近い値を示した。これはサンプリングに問題があると考えられる。この時期、この地は稲作が盛んなため河川の敷カ所に井堰きを設けることから、河川水の引き込みや水田の代掻きの土壌泥水が、一部河川に流出するなどして定常状態でなかったことが原因と考えられる。

表3-2の底質の結果も、米ノ津橋ではこれまでの測定結果に比べるとやや高い値が測定されたが原因は水質と同様である。なお、井堰きが六月田橋のすぐ下流、春日橋の上流に設置されており、六月田橋の底質は礫が多くサンプリングできなかった。

表3-1 米ノ津川流域の水質測定結果

	米ノ津橋	六月田橋	春日橋	上流
採取日	H15. 6. 11	H15. 6. 11	H15. 6. 11	H15. 6. 11
気温	27.0℃	27.5℃	30.6℃	28.8℃
水温	24.8℃	24.7℃	24.6℃	25.0℃
透視度	50	57	85	74
pH	7.1	7.0	8.5	7.6
SS	7	<1	1	2
TEQ	0.52	0.89	0.31	0.73

(注) TEQの単位は水質pg-TEQ/L

表3-2 米ノ津川流域の底質測定結果

	米ノ津橋	春日橋	上流
性状	泥砂	砂	砂泥
含水率%	31	22	23
強熱減量	3.5	2.4	2.6
TEQ	1.7	0.20	0.28

(注) TEQの単位は底質pg-TEQ/g

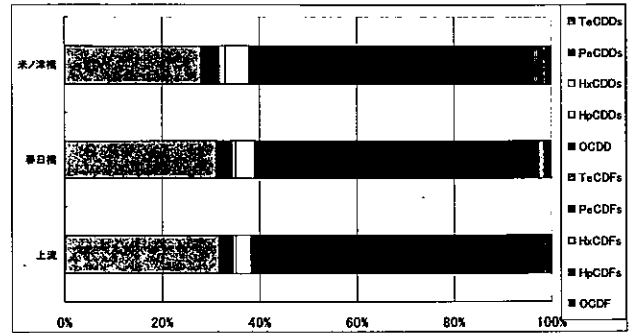


図4-2 米ノ津川流域底質の同族体測定結果

同族体組成を図4-1~2に示す。今回の各地点の河川水及び底質の測定結果と過去3年の米ノ津橋を比較すると、概ね同様の傾向を示しており、TeCDDsとOCDDの寄与が大きく、ほとんど差異を認めなかった。

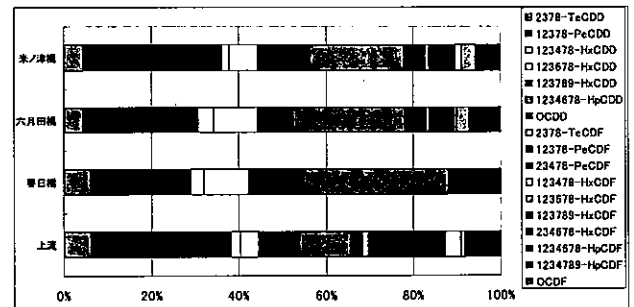


図5-1 米ノ津川流域水質のTEQ測定結果

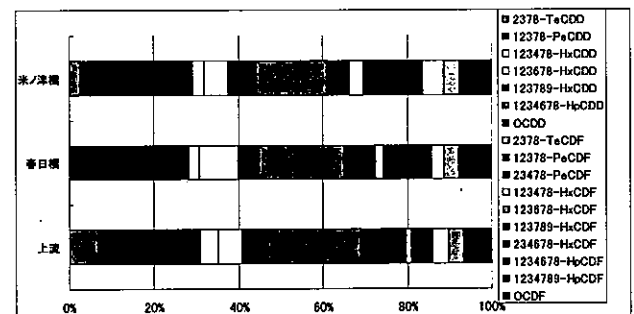


図5-2 米ノ津川流域底質のTEQ測定結果

異性体別TEQを図5-1~2に示す。今回の各地点の河川水及び底質の測定結果と過去3年を比較すると、これまでと同様1, 2, 3, 7, 8-PeCDDと1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDDの寄与が大きく、次に1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDDの寄与も見られることから、水質及び底質間の相互移流が示唆された。

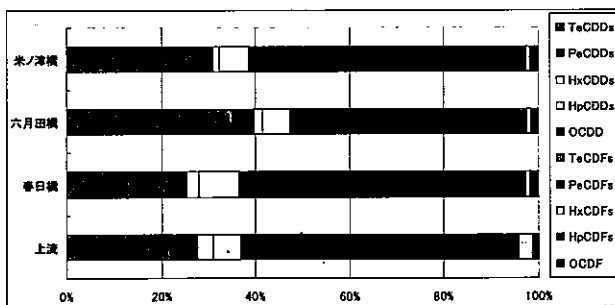


図4-1 米ノ津川流域水質の同族体測定結果

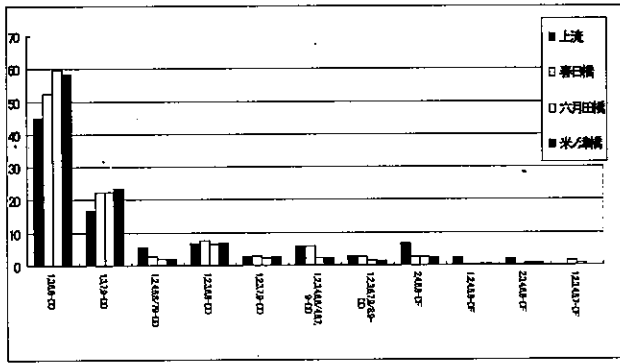


図 6-1 米ノ津川流域水質の異性体測定結果

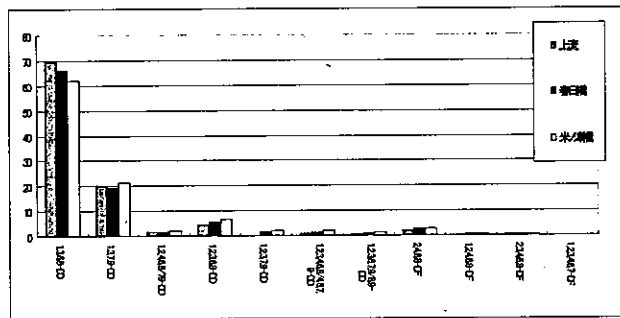


図 6-2 米ノ津川流域底質の異性体測定結果

また、米ノ津川流域水質及び底質の置換異性体の測定結果を図 6-1 ~ 2 に示す。異性体組成の解析からCNP農薬由来である 1, 3, 6, 8-DD, 1, 3, 7, 9-DD, 1, 2, 3, 6, 8-DD, 2, 4, 6, 8-DFなど特異的なパターンを認めた。この地でも過去においてかなりの農薬使用があったと考えられ、現在も引き続き水田土壌等から水質への移行、底質への蓄積、また、逆に底質から水質へのダイオキシン類を含む微細粒子巻き上げまたは溶出も繰り返されていると推察された。今後の課題として、まず流域の水田土壌の土性やダイオキシン類の濃度レベルを早急に把握し、各媒体毎にデータを集積し、様々な視点から解析をする必要がある。

5 まとめ

- 1) 米ノ津川流域の水質と底質の同族体組成には、採取時期にかかわらずかなりの類似性を認めた。
- 2) 環境大気と同族体組成は採取時期により異なることから、排ガスなど燃焼由来による水系への影響は少ないものと推察される。
- 3) サンプルング時期により濃度レベルに差異が認められることから、現在得られているデータ（年平均値）は、必ずしもその地点の平均的状況を代表する値になっていないと考えられる。よって河川のサンプルングは時期的なものを十分考慮し、その定常状態を十分把

握したうえで行うことが重要である。

- 4) J I S K0312 (1999) の公定法に準じた前処理の簡易化、迅速化方法により、短時間で河川水及び底質のダイオキシン類の濃度の把握ができた。
- 5) 米ノ津川流域のダイオキシン類は、組成比からほとんどがCNPやPCPなど過去に使用したと考えられる農薬由来の汚染を認めた。地点間では特に差異を認めなかった。

参考文献

- 1) 松村千理, 藤森一男, 他 ; 第 8 回環境化学討論会講演要旨集 202~203(1999)
- 2) 岡本拓, 広瀬浩二, 他 ; 第 9 回環境化学討論会講演要旨集 256~257(2000)
- 3) 伊丹優, 松田宗明, 他 ; 第10回環境化学討論会講演要旨集 422~423(2001)
- 4) 金松雅俊, 土佐光司, 他 ; 第 9 回環境化学討論会講演要旨集 134~135(2000)