

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。

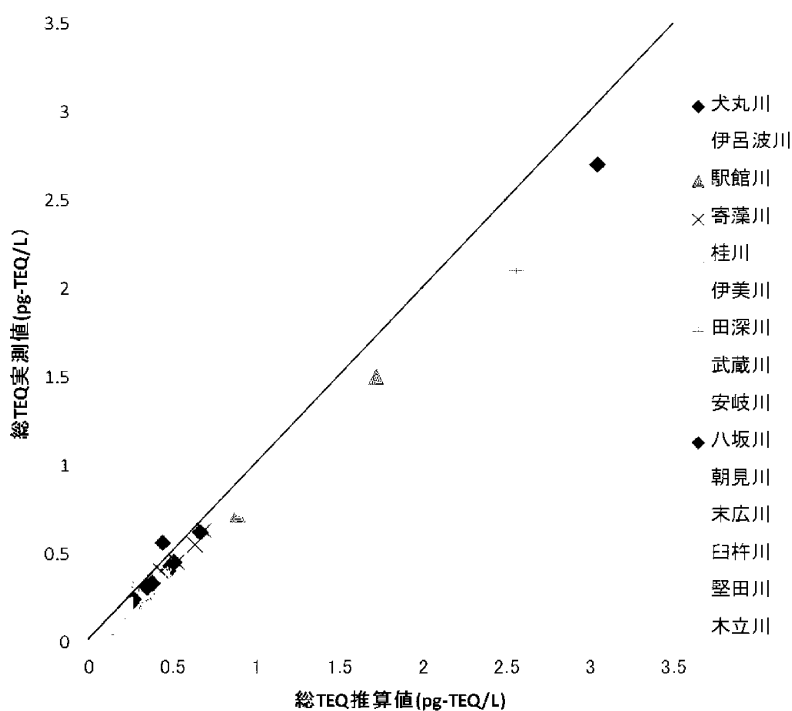


図1 総TEQの推算値と実測値

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。

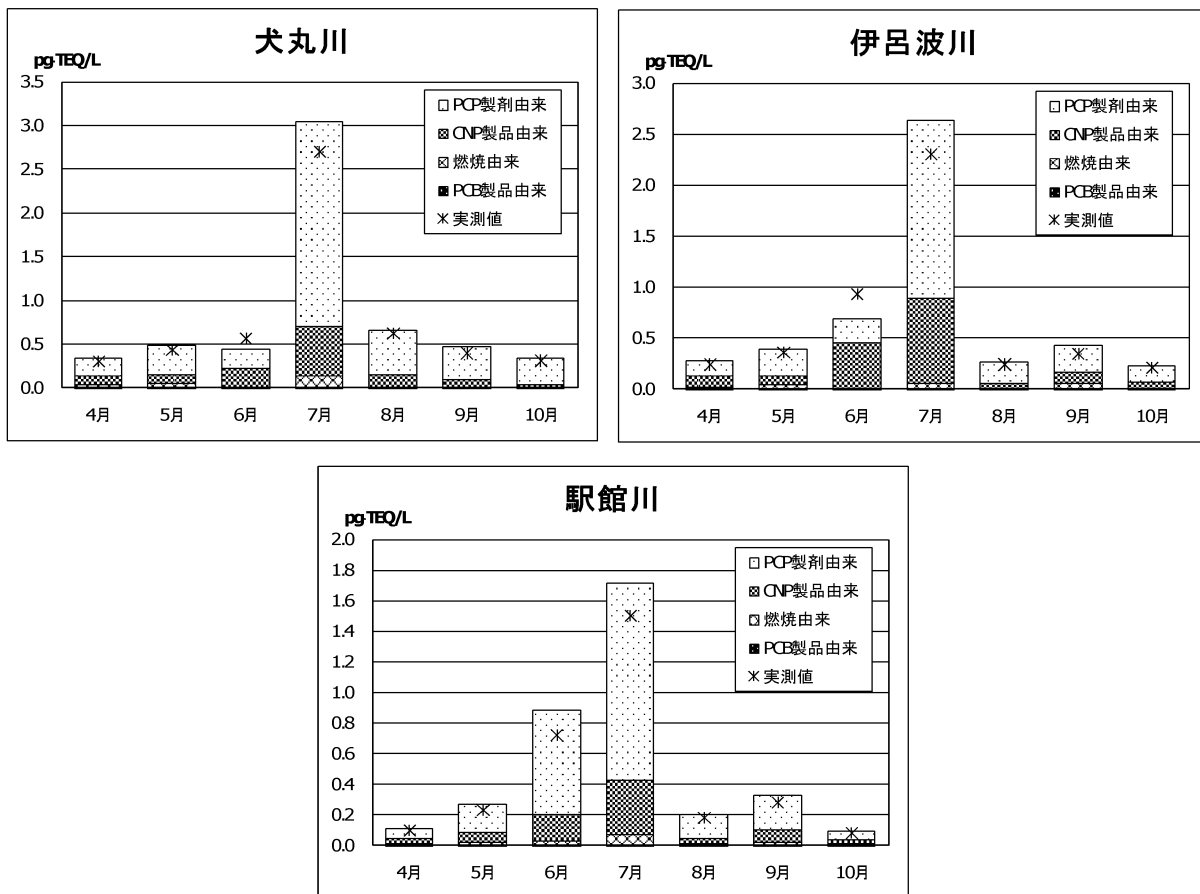


図2 2011年度調査における河川の解析結果

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。

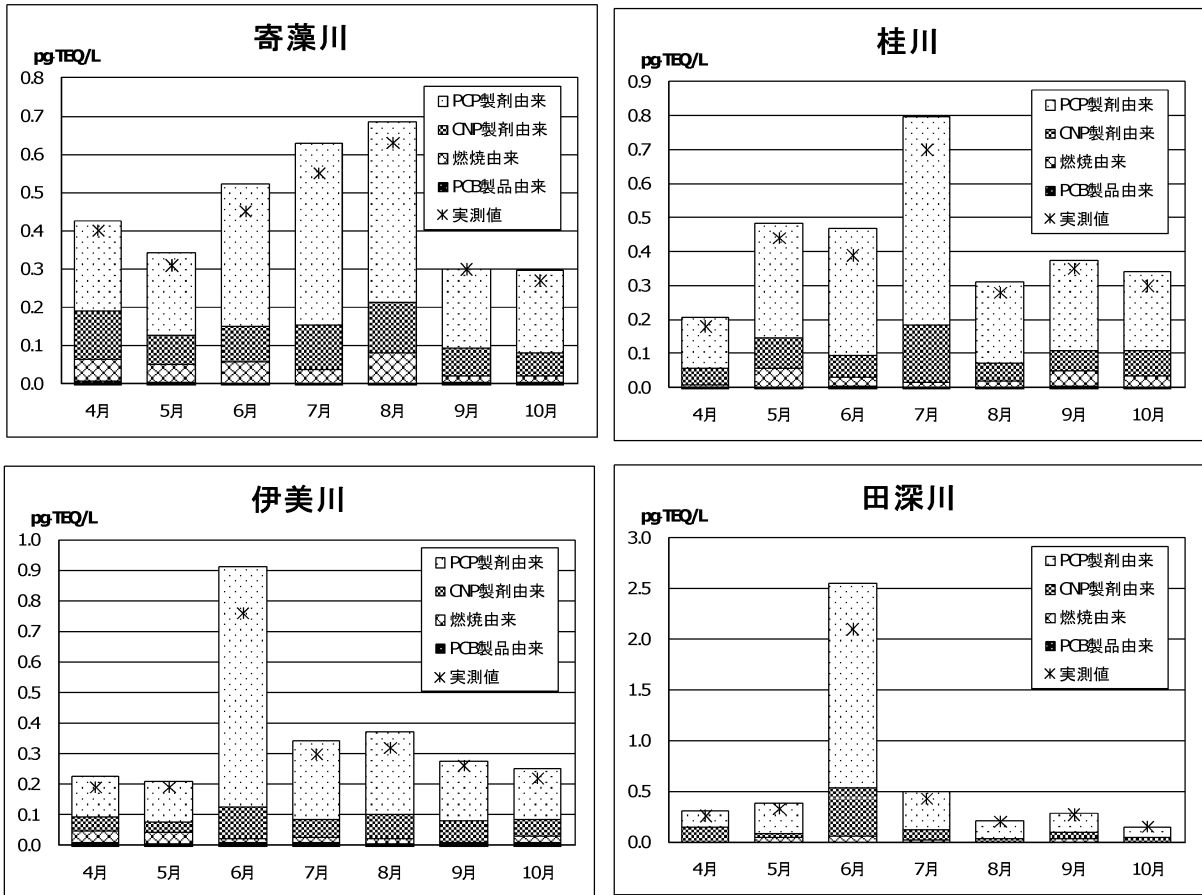


図3 2010年度調査における河川の解析結果

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。

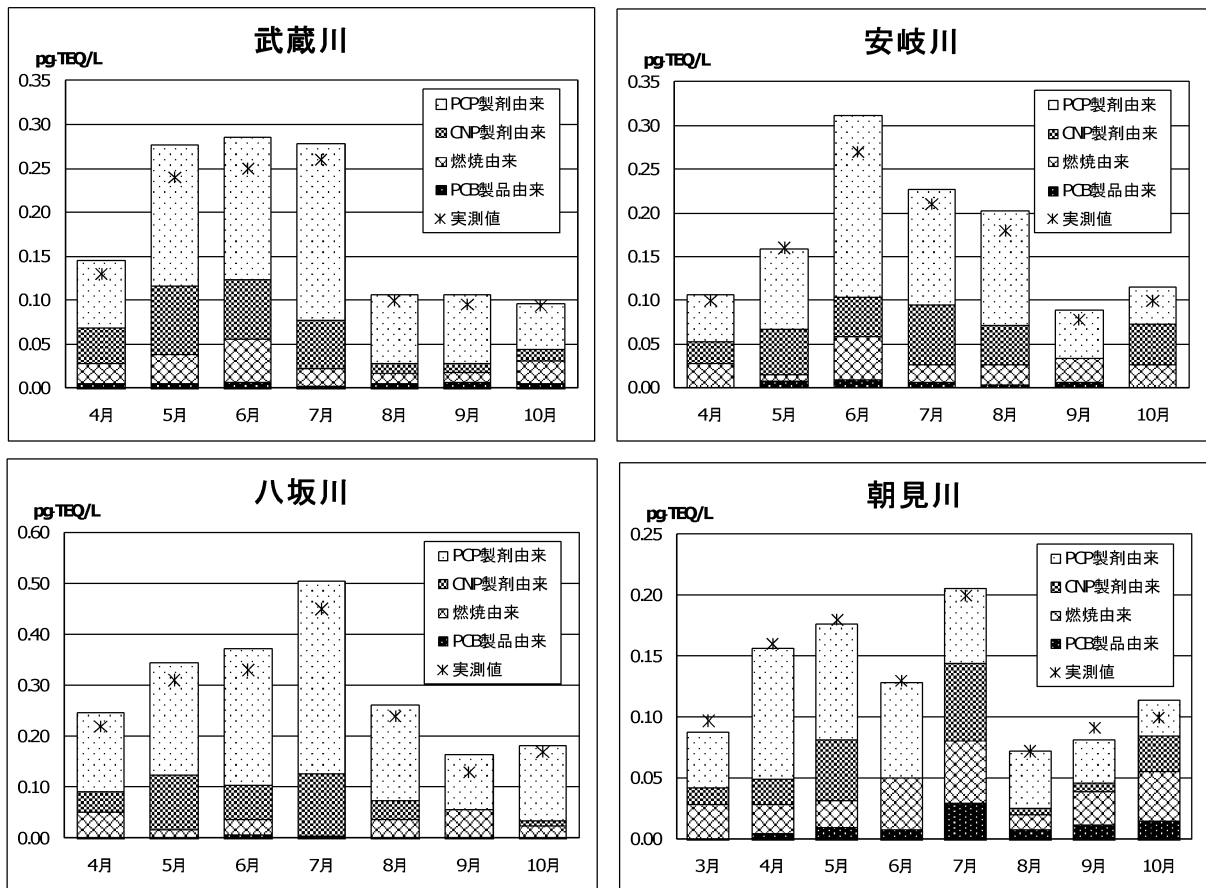


図4 2009年度調査における河川の解析結果

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。

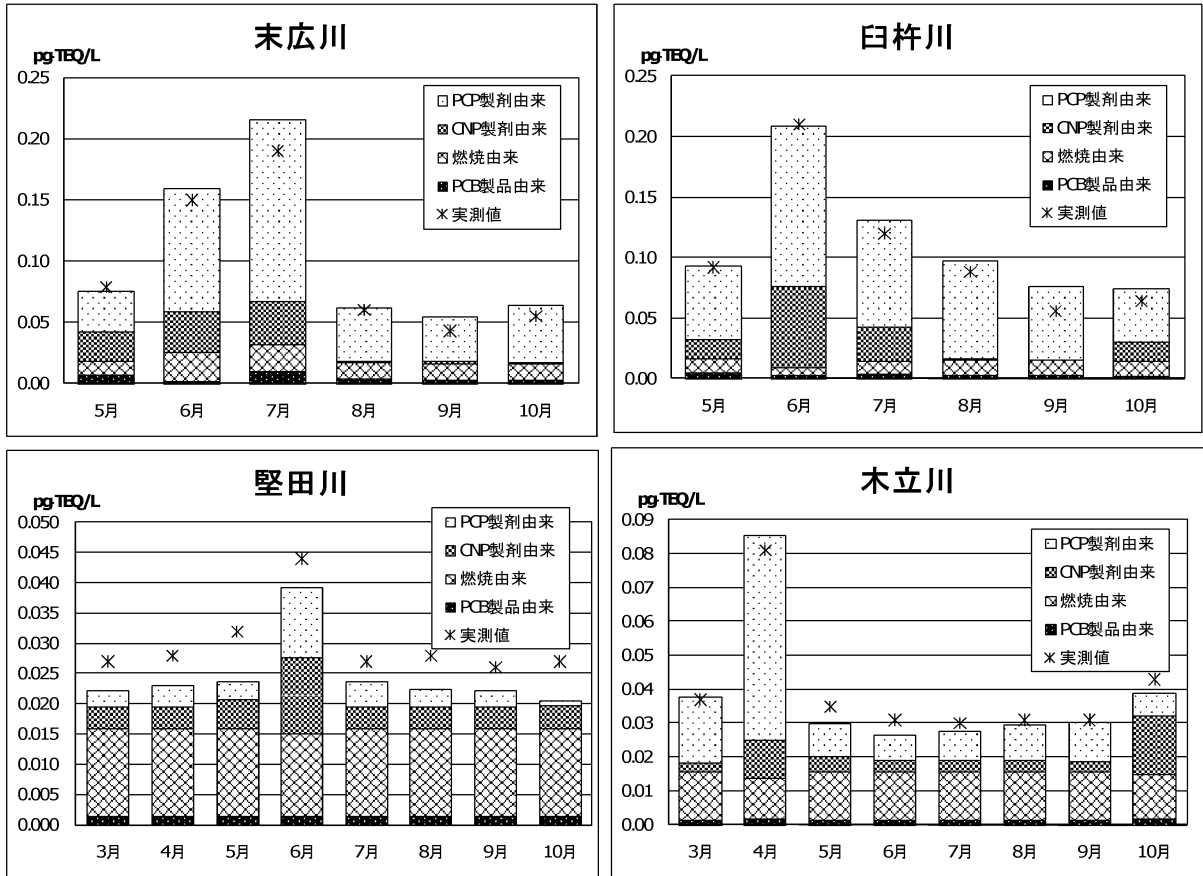


図5 2008年度調査における河川の解析結果

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

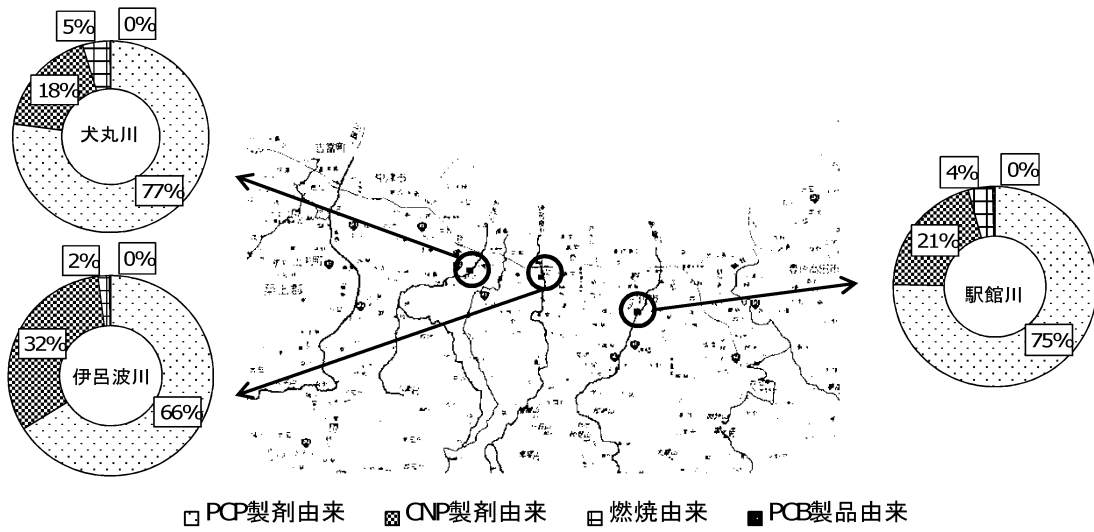


図6 2011年度調査河川におけるダイオキシン類濃度が極大となる月の発生源別寄与率

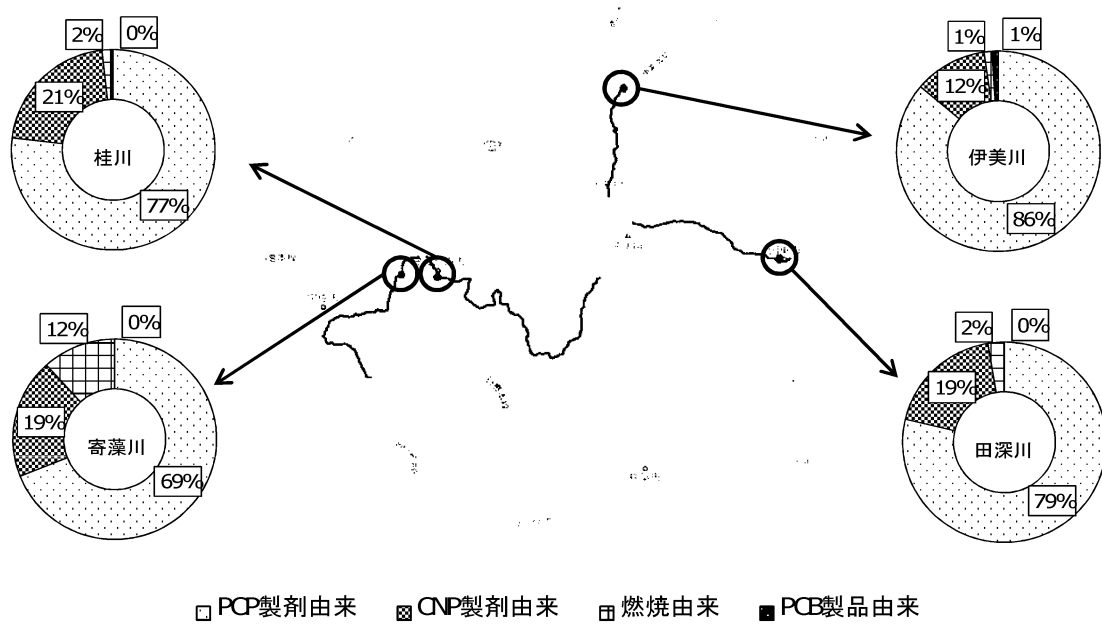


図7 2010年度調査河川におけるダイオキシン類濃度が極大となる月の発生源別寄与率

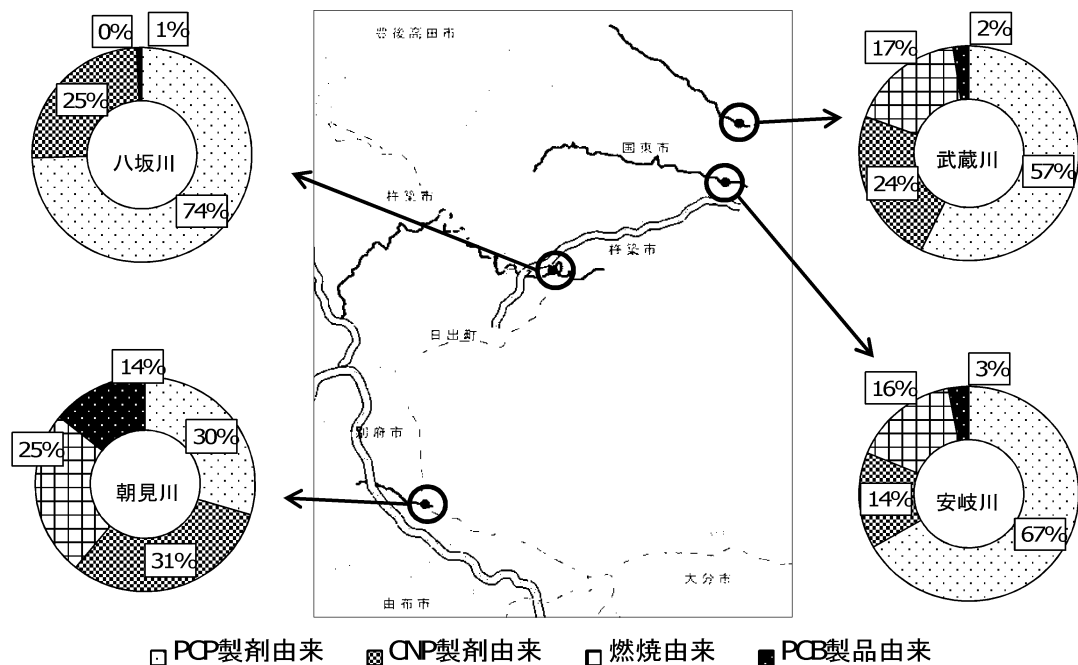


図8 2009年度調査河川におけるダイオキシン類濃度が極大となる月の発生源別寄与率

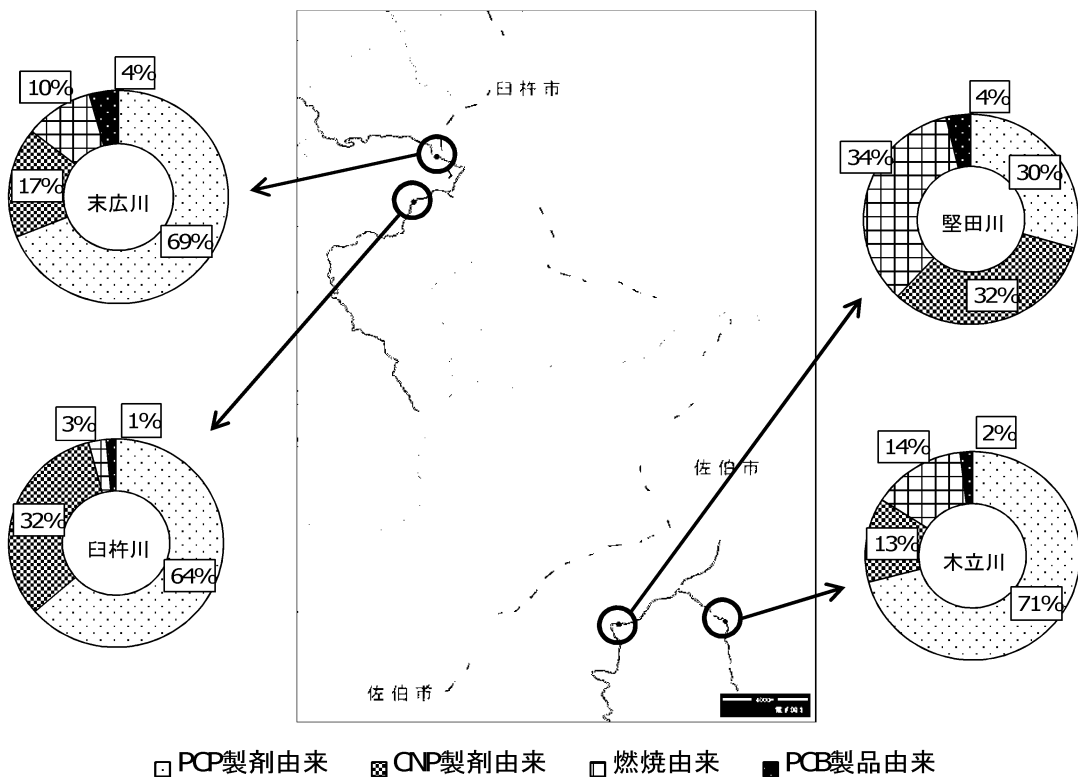


図9 2008年度調査河川におけるダイオキシン類濃度が極大となる月の発生源別寄与率

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)