

## 河川水中のダイオキシン類濃度特性について (第3報)

長野真紀、嶋崎みゆき\*、中田高史、上田精一郎

### Characteristics of Dioxins in River Waters (III)

Maki Nagano, Miyuki Shimazaki, Takashi Nakata, Seiichiro Ueda

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いる。<sup>1-2)</sup>2010年度は新たに寄藻川、桂川、伊美川及び田深川において同様の調査を行い、ダイオキシン類濃度特性について解析したところ、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すことが認められた。また、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、田植え時期に土壌中から流出し、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。<sup>3-5)</sup>

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。<sup>6)</sup>

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、水質の常時監視に係る行政施策を講ずるうえでの参考資料を得ることを目的として調査を行うこととし、2010年度は4河川において調査を行った。

図1に示すように4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、2010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。なお、伊美川及び田深川における4月の調査試料は、2011年4月に採取した。調査地点は図1に、調査河川の概要を表1に示した。

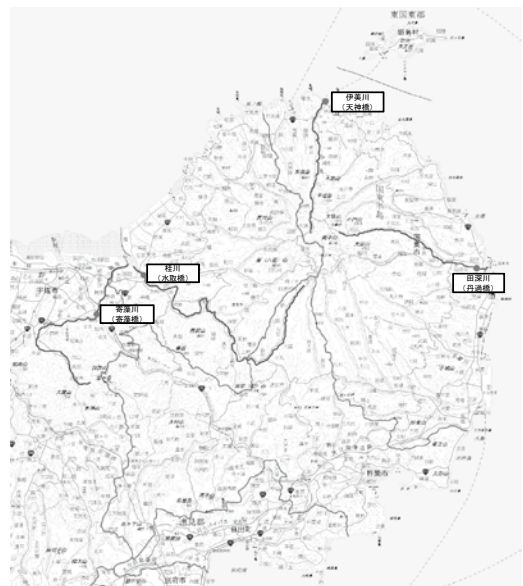


図1 調査地点図

#### 方 法

##### 1 調査地点及び調査頻度

\* 豊肥保健所

表 1 調査河川の概要

河川名	幹川流路延長 (m)	流域面積 (km <sup>2</sup> )
寄藻川	17,120	89.6
桂川	29,457	138.8
伊美川	13,637	22.3
田深川	14,073	41.6

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。

## 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及び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 4 河川における毒性等量の最高値は、田

深川 (丹過橋) の 2.1pg-TEQ/L (6 月) と環境基準値を超えた値であった。調査期間中における河川別の最高値及び最低値は、それぞれ寄藻川 (寄藻橋) は 0.63pg-TEQ/L (8 月)、0.27pg-TEQ/L (10 月)、桂川 (水取橋) は 0.70pg-TEQ/L (7 月)、0.18pg-TEQ/L (4 月)、伊美川 (天神橋) は 0.76pg-TEQ/L (6 月)、0.19pg-TEQ/L (4 月、5 月) 及び田深川 (丹過橋) は 2.1pg-TEQ/L (6 月)、0.15pg-TEQ/L (10 月) であった。(表 2、表 3、図 2) なお、田深川における最高値は環境基準値 (1pg-TEQ/L) を超えているが、調査期間 7 か月の平均値は 0.53pg-TEQ/L で、環境基準適合性の評価の年平均値と比較すると、環境基準を満たしている。毒性等量と SS については、田深川で強い相関が認められたが、その他の河川は相関関係が認められなかった。

(図 3) 採取時期の SS 変動は 6 月から 8 月にかけて極大を示したが、田深川は 6 月に顕著に高い SS を示した。(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、6 月は各地点とも 10 日間雨量が 3 mm 以下と他の月に比べて非常に少ない雨量を記録している。

(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
		2010/4/8 2011/4/4	2010/5/20	2010/6/9	2010/7/8	2010/8/18	2010/9/6	2010/10/7
寄藻川 (寄藻橋)	毒性等量 (pg-TEQ/L)	0.40	0.31	0.46	0.55	0.63	0.30	0.27
	SS(mg/L)	8.5	4.9	1.6	5.3	18.9	7.0	3.8
	pH	7.5	7.4	7.0	7.0	7.4	7.3	7.5
	EC(μ S/cm)	166.2	190	176.8	127.1	241	434	500
桂川 (水取橋)	毒性等量 (pg-TEQ/L)	0.18	0.44	0.39	0.70	0.28	0.35	0.30
	SS(mg/L)	1.7	9.1	5.8	4.4	1.7	10.9	4.9
	pH	7.8	7.5	7.1	7.3	7.6	7.2	7.5
	EC(μ S/cm)	143.9	139.3	1221	124.8	393	5850	689
伊美川 (天神橋)	毒性等量 (pg-TEQ/L)	0.19	0.19	0.76	0.30	0.32	0.26	0.22
	SS(mg/L)	1.5	5.8	4.1	3.7	3.3	3.0	2.5
	pH	7.4	7.4	7.1	7.3	7.5	7.2	7.0
	EC(μ S/cm)	272	190.8	248	176	247	264	247
田深川 (丹過橋)	毒性等量 (pg-TEQ/L)	0.26	0.33	2.1	0.43	0.20	0.27	0.15
	SS(mg/L)	0.4	4.2	12.7	4.6	2.3	1.2	1.1
	pH	7.8	7.5	7.4	7.5	7.7	7.2	7.1
	EC(μ S/cm)	173.6	128.5	190.6	147.9	197.3	203	191.1

備考 伊美川及び田深川の4月の結果は2011/4/4採取試料のデータを表す。

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
寄藻川 (寄藻橋)	PCDDs	0.32	0.25	0.38	0.47	0.51	0.24	0.22
	PCDFs	0.066	0.052	0.071	0.082	0.11	0.055	0.044
	コプラナー PCBs	0.0086	0.0056	0.0086	0.0016	0.0017	0.0036	0.0035
	ダイオキシン類	0.40	0.31	0.46	0.55	0.63	0.30	0.27
桂川 (水取橋)	PCDDs	0.15	0.36	0.33	0.60	0.23	0.28	0.25
	PCDFs	0.024	0.080	0.057	0.10	0.044	0.063	0.047
	コプラナー PCBs	0.0026	0.0046	0.0046	0.0017	0.0016	0.0057	0.0036
	ダイオキシン類	0.18	0.44	0.39	0.70	0.28	0.35	0.30
伊美川 (天神橋)	PCDDs	0.15	0.15	0.67	0.26	0.28	0.22	0.18
	PCDFs	0.025	0.035	0.081	0.032	0.036	0.032	0.031
	コプラナー PCBs	0.0097	0.0071	0.0092	0.0082	0.0072	0.0060	0.0088
	ダイオキシン類	0.19	0.19	0.76	0.30	0.32	0.26	0.22
田深川 (丹過橋)	PCDDs	0.23	0.28	1.9	0.37	0.17	0.23	0.12
	PCDFs	0.029	0.049	0.25	0.055	0.026	0.042	0.022
	コプラナー PCBs	0.0036	0.0046	0.0056	0.0046	0.0036	0.0036	0.0016
	ダイオキシン類	0.26	0.33	2.1	0.43	0.20	0.27	0.15

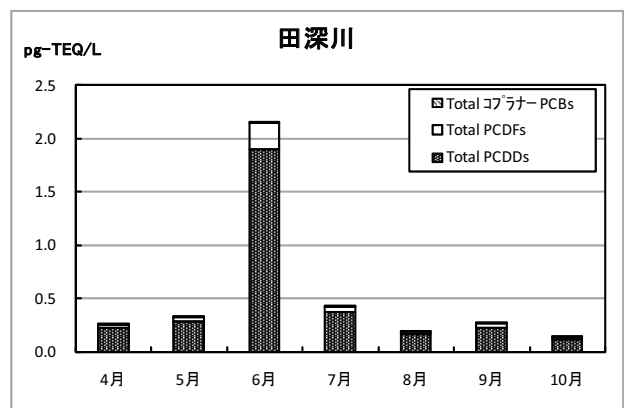
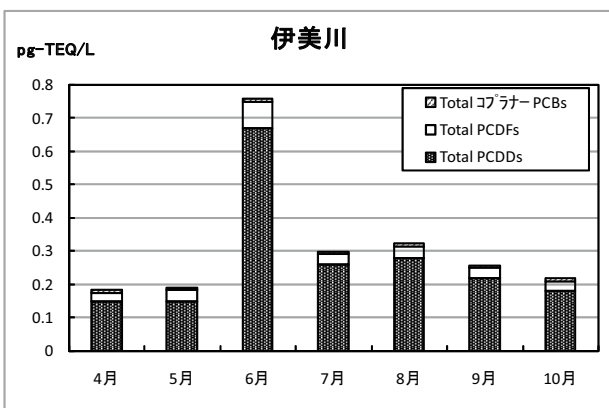
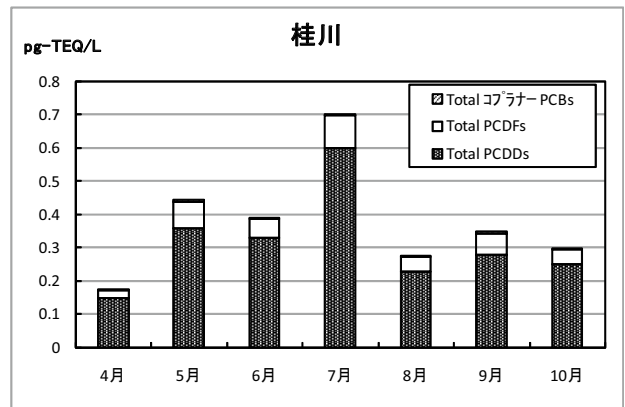
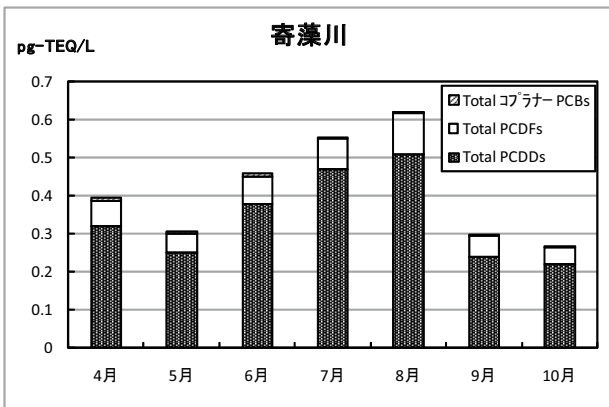


図2 毒性等量

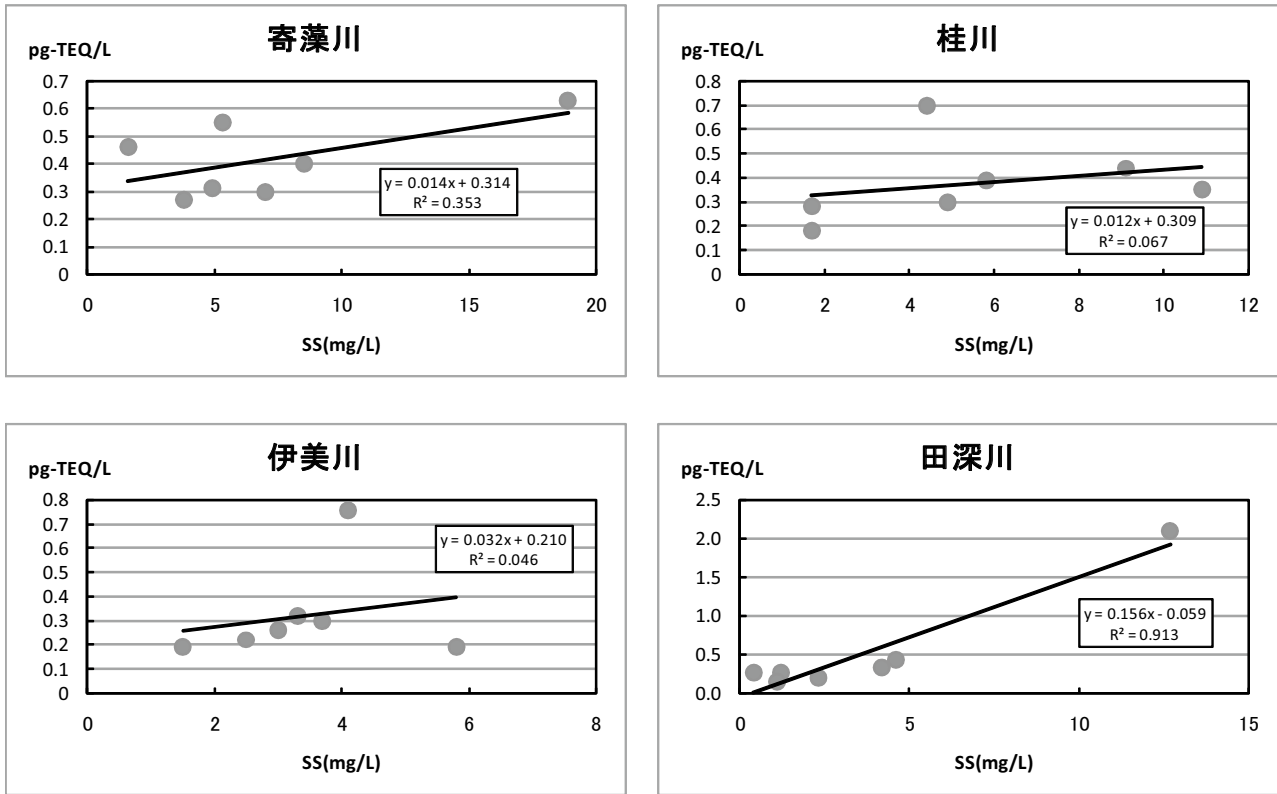


図3 毒性等量とSSの相関

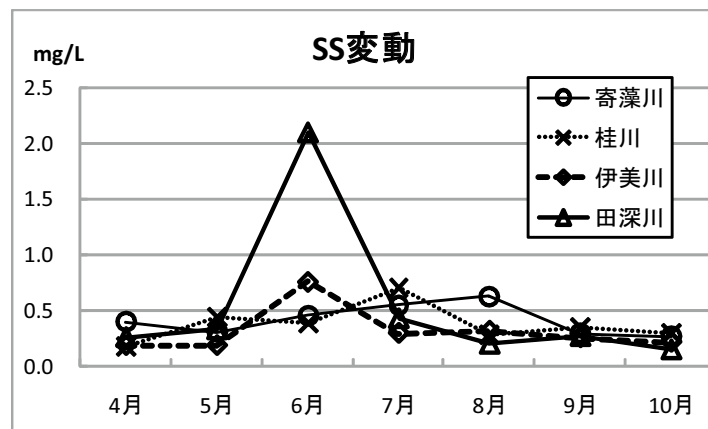


図4 SS変動

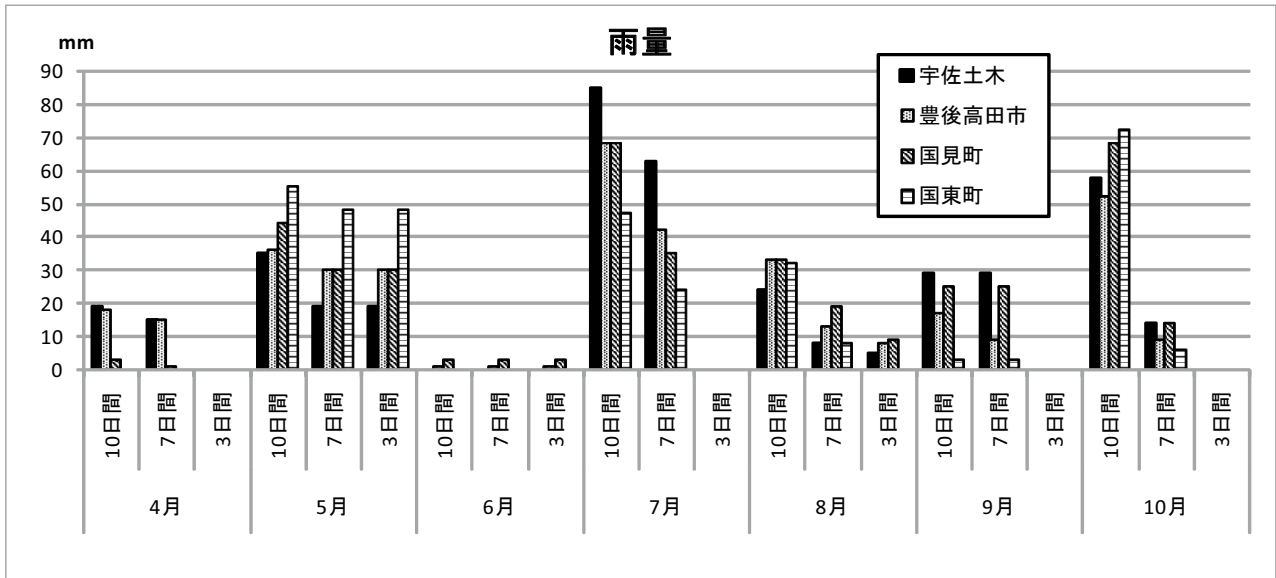


図5 雨量

## 2 濃度

ダイオキシン類濃度 (Total PCDDs+Total PCDFs+Total Co-PCBs) の最高値は、田深川の1659pg/L (6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、それぞれ寄藻川

は538pg/L (8月)、231pg/L(10月)、桂川は602pg/L(7月)、139pg/L(4月)、伊美川は640pg/L(6月)、128pg/L(4月)及び田深川は1659pg/L(6月)、93pg/L(10月)であった。(表4、表5、図6)

同族体別の濃度はダイオキシン類濃度の最高値を示した月において4河川ともOCDDの濃度上昇が

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
寄藻川 (寄藻橋)	PCDDs	320	220	320	450	510	230	220
	PCDFs	12	9.1	12.0	18	21	9.4	8.2
	コプラナーPCBs	4.8	3.5	3.0	3.3	7.0	3.8	2.6
	合計	337	233	335	471	538	243	231
桂川 (水取橋)	PCDDs	130	340	290	570	210	240	210
	PCDFs	5.8	14	10	25	8.9	11	8.8
	コプラナーPCBs	3.6	6.1	5.8	7.1	4.9	6.8	4.7
	合計	139	360	306	602	224	258	224
伊美川 (天神橋)	PCDDs	82	130	600	240	250	190	140
	PCDFs	4.0	5.4	16	7.1	8.6	7.3	5.0
	コプラナーPCBs	43	23	24	25	25	16	44
	合計	128	158	640	271	283	214	190
田深川 (丹過橋)	PCDDs	110	280	1600	300	150	190	86
	PCDFs	4.6	9.1	53	12	5.2	7.6	3.3
	コプラナーPCBs	5.2	4.1	5.8	4.5	5.8	5.7	3.3
	合計	120	293	1659	317	161	203	93

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
寄藻川 (寄藻橋)	TeCDDs	120	65	82	110	170	76	73
	PeCDDs	18	10	15	24	26	12	11
	HxCDDs	4.8	3.0	4.8	6.4	7.8	3.4	2.9
	HpCDDs	16	14	25	32	32	14	14
	OCDD	160	130	200	270	280	130	120
	TeCDFs	3.7	2.7	3.0	5.2	6.5	2.9	2.6
	PeCDFs	1.8	1.2	1.4	2.1	2.6	1.3	0.97
	HxCDFs	1.7	1.3	1.7	2.5	2.8	1.3	1.1
	HpCDFs	2.5	2.1	3.1	4.1	4.7	2.1	1.9
	OCDF	2.2	1.9	2.7	3.6	4.2	1.8	1.6
	合計	331	231	339	460	537	245	229
桂川 (水取橋)	TeCDDs	37	71	52	150	53	52	56
	PeCDDs	5.6	11	8.8	24	7.7	9.4	8.3
	HxCDDs	2.0	4.3	4.6	7.4	3.1	4.0	3.1
	HpCDDs	10	23	27	42	17	19	16
	OCDD	77	230	190	350	130	150	130
	TeCDFs	1.9	3.1	2.4	8.1	2.6	2.7	2.6
	PeCDFs	0.65	1.5	1.0	2.6	0.98	1.3	1.0
	HxCDFs	0.81	1.9	1.4	3.1	1.2	1.6	1.2
	HpCDFs	1.3	3.4	2.7	5.6	2.1	2.5	2.0
	OCDF	1.1	3.6	2.7	5.3	1.9	2.4	1.9
	合計	137	353	293	598	220	245	222
伊美川 (天神橋)	TeCDDs	18	37	85	56	72	50	38
	PeCDDs	2.6	4.8	14	7.4	8.2	6.6	4.8
	HxCDDs	1.9	1.9	9.3	3.3	3.5	2.8	2.2
	HpCDDs	9.3	8.9	56	17	18	13	11
	OCDD	51	75	430	150	150	120	87
	TeCDFs	1.3	1.9	4.0	2.5	3.2	2.2	1.8
	PeCDFs	0.50	0.73	1.6	0.87	0.95	0.81	0.63
	HxCDFs	0.48	0.72	2.1	0.93	1.1	1.0	0.67
	HpCDFs	0.88	1.1	4.3	1.4	1.8	1.7	0.97
	OCDF	0.92	0.90	4.3	1.4	1.4	1.5	0.90
	合計	128	133	611	241	260	200	148
田深川 (丹過橋)	TeCDDs	22	46	250	71	34	46	20
	PeCDDs	3.6	7.1	46	11	4.9	7.3	2.7
	HxCDDs	2.2	3.3	22	4.8	2.6	2.9	1.4
	HpCDDs	11	20	130	25	13	13	6.6
	OCDD	75	200	1200	190	100	120	56
	TeCDFs	1.3	2.3	9.5	3.3	1.6	2.2	0.92
	PeCDFs	0.59	0.96	4.5	1.3	0.62	0.91	0.39
	HxCDFs	0.69	1.1	7.0	1.7	0.78	1.1	0.49
	HpCDFs	1.1	2.3	15	2.6	1.1	1.8	0.79
	OCDF	1.0	2.4	17	2.8	1.1	1.6	0.71
	合計	120	285	1701	314	160	197	90

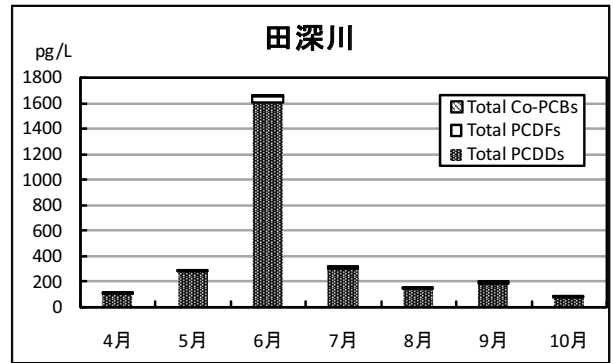
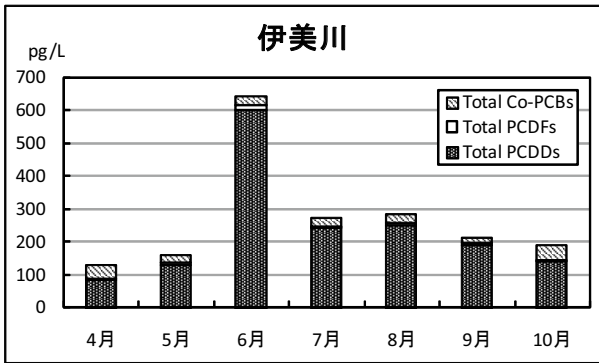
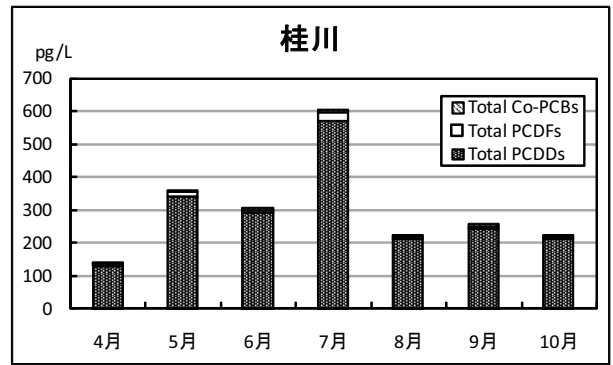
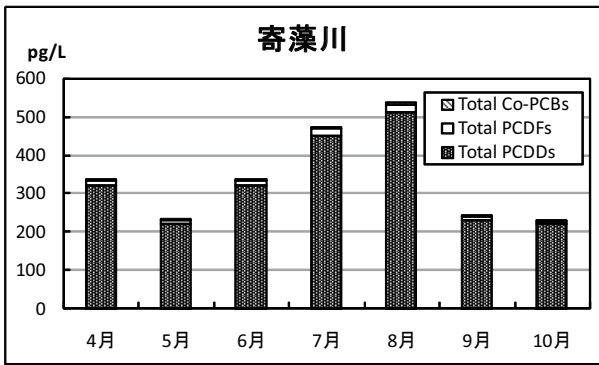


図6 ダイオキシン類濃度

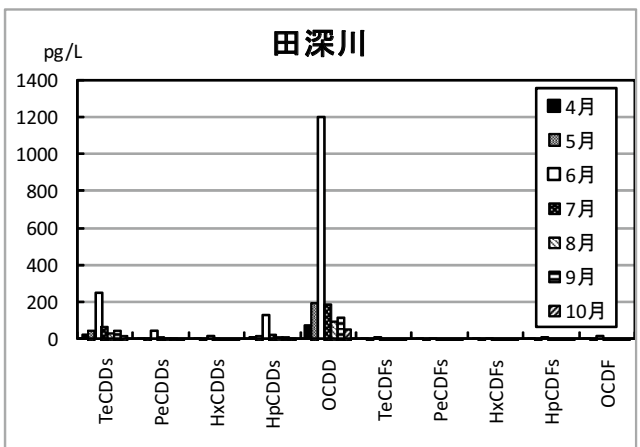
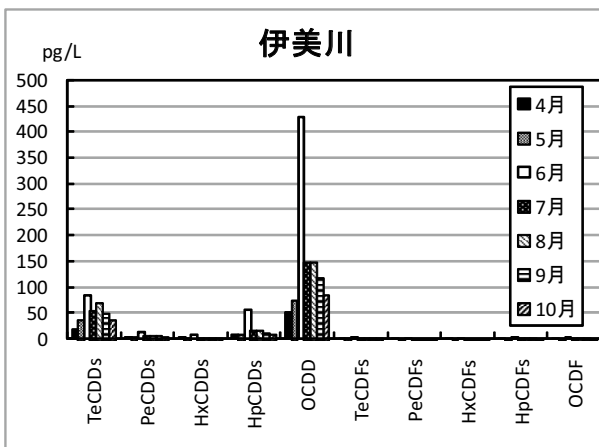
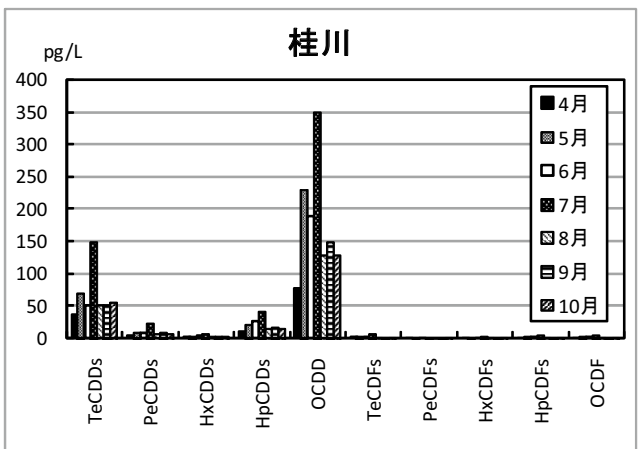
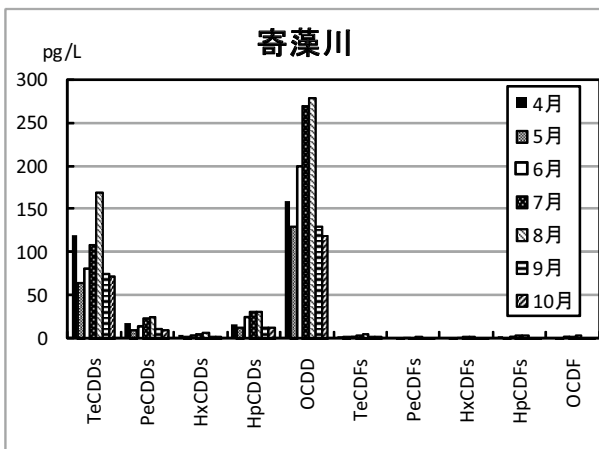


図7 同族体別PCDDs,PCDFs濃度

顕著だった。(図7)

### 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、寄藻川を除く3河川でOCDDが60%程度、寄藻川で50%程度と最も比率が高かった。次いでTeCDDsが20~30%と高かった。(図8)

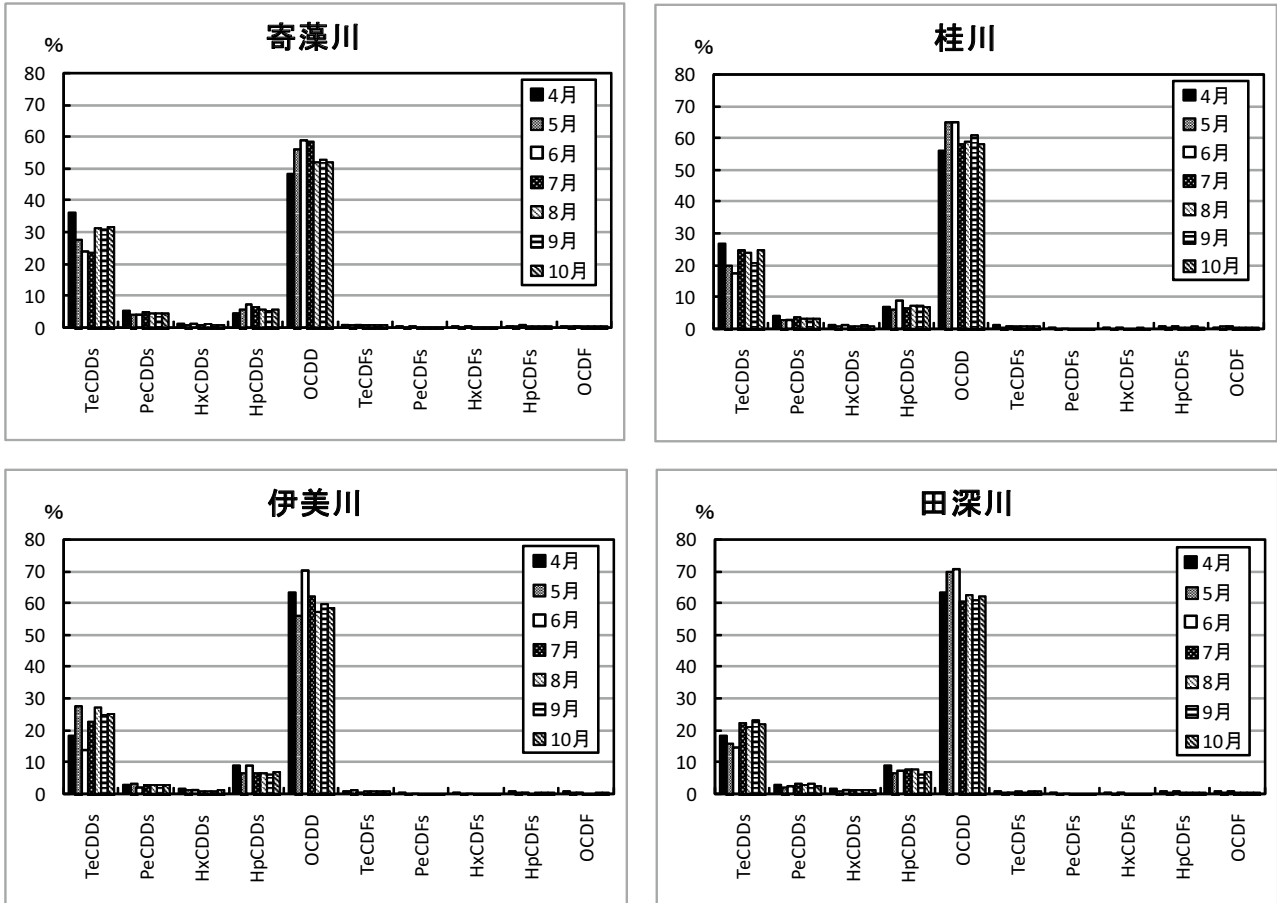


図8 同族体組成比パターン

### 考 察

毒性等量及びダイオキシン類濃度は、4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、4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、田深川において強い相関が認められたが、その他の河川については相関関係は認められなかった。(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<sup>7)</sup>、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。

4河川における同族体組成比の特徴については、宇佐市を主な流域とする寄藻川、豊後高田市を主な流域とする桂川、国東市国見町を主な流域とする伊美川、国東市国東町を主な流域とする田深川の組成比パターンは、いずれもOCDDは60%程度、TeCDDsは20~30%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) 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)
- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) 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)