

関東管内の河川・湖沼におけるダイオキシン類調査について

齋藤 明子

関東技術事務所 環境技術課 (〒270-2218 千葉県松戸市五香西6-12-1)

国交省所管の試料採取地点である綾瀬川及び中川の各調査地点について、ダイオキシン類の一斉調査が開始された1999年以降、毎年多くの地点で環境基準値を超過しており、現在も継続している。

本稿では、中川・綾瀬川の水質中ダイオキシン類が、なぜ他の河川と比較して高濃度なのかについて、過去のダイオキシン類や一般項目の結果をとりまとめつつ、河川の特徴などについて考察したものである。

キーワード ダイオキシン類、中川・綾瀬川、重点監視地点、同族体

1. はじめに

ダイオキシン類とは、「ダイオキシン類対策特別措置法」で定義されているPCDD、PCDF、コプラナーPCB（あるいはDL-PCB）の化合物をまとめてダイオキシン類と総称している。ダイオキシン類の特徴として無色の固体であり、油や脂肪に等によく溶けるため、体内に取り込まれると蓄積されやすいといった特徴を持っている。また、非常に強い毒性をもっており、1兆分の1gといった超微量濃度の分析精度を求められる物質である。

そのため、ダイオキシン類の分析には、極微量物質をより正確に計量し、その計量証明結果の信頼性を確保する計量法特定計量事業者認定（MLAP）を受けた機関で計量する必要がある。

2. ダイオキシン類の特徴

(1) ダイオキシン類とは

ダイオキシン類とは、「ダイオキシン類対策特別措置法」で定義されているものは、ポリ塩化ジベンゾーパラジオキシン(以下、PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン(以下

PCDF)及びコプラナーポリ塩化ビフェニル(以下、コプラナーPCB)の3種類の化合物群が対象物質をまとめてダイオキシン類と総称している。

ダイオキシン類は自然由来の物質として存在することではなく、人為的にかつ非意図的に産出したものである。例えば、除草剤に由来するものや、焼却に由来するもの、工業の化学合成で副次的に発生するものがある。

ダイオキシン類に変化する可能性がある除草剤は、現在は生産及び使用が禁止されているものの、過去に使用されて土壤中に蓄積されているもの（PCP 製剤や CNP 製剤等）が、農業用水等を経由して環境水に流出することが推定¹⁾されている。また、塩素を含む有機系化合物、例えばプラスチック樹脂等は低温で燃焼するとダイオキシン類に変化することが、一般的知見となっている。最近の焼却炉は高温処理のため、以前よりもダイオキシン類の発生が抑えられているが、焼却灰にはダイオキシン類が含まれることがある。

ダイオキシン類は図-1のように、基本的には炭素で構成されるベンゼン環（図-1の六角形部分）2つが、酸素（図-1の○）で結合して、それに塩素が付いた構造をしている。図-1の1～9及び2'～6'の位置には塩素又は水素が付いているが、塩素の数や付く位置によっても形が変わるので、PCDDは75種類、PCDFは135種類、コプラナーPCBは十数種類の仲間があり、そのうち、毒性があると見なされているものは29種類である。毒性を

持つ「ダイオキシン類」の中では2,3,7,8の位置に塩素が付いた四塩素化合物(2,3,7,8-TeCDD)が最も毒性が高いと評価されている。

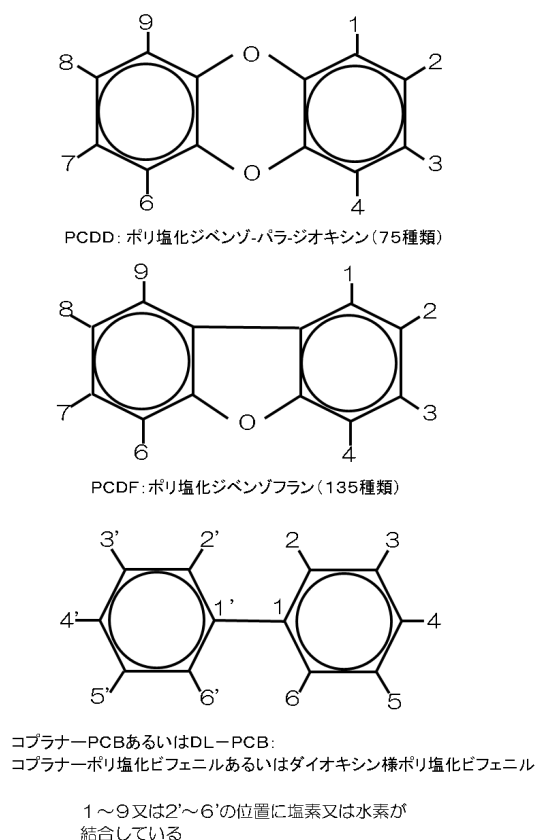


図-1 ダイオキシン類の構造式

(2) 化学的特徴

ダイオキシン類は一般に無色の物質であり、熱に強く酸などの他の物質などと反応しない難分解性の性質を有している。ただし、太陽光の紫外線で徐々に分解されるといわれている。

また、水には非常に溶けにくく、油や脂肪等には良く溶けるため、体内に取り込まれると、蓄積されやすいといった特徴がある。

(3) 濃度と毒性について

ダイオキシン類分析は、“pg(ピコグラム:10⁻¹² 乗g(1兆分の1g))”という超微量濃度の分析精度が要求される。水質分析ではpg/Lで、底質分析ではpg/g(底質分析では風乾土を用いるため、報告値は乾泥換算)と表記する。

ダイオキシン類は、その構造の差により個々の化合物ごとに毒性の強さが異なり、そのためダイオキシン類として全体の毒性を評価する場合には、それらを合計して考える手段が必要である。そこで最も毒性が強い2,3,7,8-TeCDDの毒性を「1」として、毒性を有する他の

ダイオキシン類に相対的な係数を持たせ、これに実測濃度を掛け合わせるにより換算する。

前述の係数は一般には毒性等価係数(TEF: Toxic Equivalency Factor)と呼ばれ、これらTEFを用いて求められたダイオキシン類の濃度を毒性等量(TEQ: Toxic Equivalent)濃度と呼んでいる。通常ダイオキシン類の測定結果は、実測濃度とTEQ濃度の両方を示して報告する。

「ダイオキシン類」の毒性(表-1参照)に関して、動物実験を通じて種々の急性および慢性毒性が報告されているが、人に対して同様なことが観察されるか否かはわかっていない。また、意図的に作られる物質ではなく、実際に環境中や食品中に含まれる量は超微量であるので、日常生活の中で摂取する量により急性毒性が生じることはないと考えられている。

表-1 いろいろな猛毒性物質²⁾

天然物	半数致死量※ (g/kg)	人工物
ボツリヌス菌毒素	10 ⁻⁹	
破傷風菌毒素	10 ⁻⁸	
スナギンチャクの毒	10 ⁻⁷	
赤痢菌毒素	10 ⁻⁶	ダイオキシン (2,3,7,8-TeCDD)
フグ毒	10 ⁻⁵	サリン
	10 ⁻⁴	
	10 ⁻³	マスタードガス
ニコチン	10 ⁻²	青酸カリ
カフェイン	10 ⁻¹	DDT (殺虫剤)
	1	

※) 半数致死量: ねずみ(ラットやマウス)に与えたときに半数のねずみが死亡する量

(4) 分析方法

水質においては、日本工業規格「工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法 JIS K0312:2008」に則り、また、底質においては「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」³⁾に則り分析を行っている。

(5) 精度管理

ダイオキシン類が環境中に存在する濃度は極微量であるため、調査にあたっては「ダイオキシン類調査における品質管理マニュアル」⁴⁾に従い、試料採取や分析における精度管理の確保に努めている。

(6) 環境基準について

ダイオキシン類に関する、水質、底質、土壌及び大気
の環境基準を表-2に示す。また、「河川、湖沼等におけ
るダイオキシン類常時監視マニュアル（案）」⁵⁾（以
下、常時監視マニュアル）においては、環境基準（水質：
1pg-TEQ/L、底質：150pg-TEQ/g）を超える恐れのある地
点を選定することを原則とし、河川管理の面から環境基
準値の1/2となる要監視濃度を別途定めている。要監視
濃度は、環境基準に対する安全率の2倍として設定して
おり、水質は0.5 pg-TEQ/L、底質では75pg-TEQ/gとして
いる。

表-2 ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁、水底の底質汚染を含む及び土壌汚染に係る環境基準⁶⁾

媒 体	基 準 値
大 気	0.6pg-TEQ/m ³ 以下
水 質 (水底の底質を除く)	1pg-TEQ/L 以下
水底の底質	150pg-TEQ/g 以下
土 壌	1,000pg-TEQ/g 以下

備考)

- 1 基準値は、2,3,7,8-TeCDD の毒性に換算した値とする。
- 2 大気及び水質（水底の底質を除く。）の基準値は、年間平均値とする。
- 3 土壤中に含まれるダイオキシン類をソックスレー抽出又は高压流体抽出し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計、ガスクロマトグラフ四重極形質量分析計又はガスクロマトグラフ三次元四重極形質量分析計により測定する方法（この表の土壤の欄に掲げる測定方法を除く。以下「簡易測定方法」という。）により測定した値（以下「簡易測定値」という。）2 を乗じた値を上限、簡易測定値に 0.5 を乗じた値を下限とし、その範囲内の値をこの表の土壤の欄に掲げる測定方法により測定した値とみなす。
- 4 土壤にあっては、環境基準が達成されている場合であって、土壤中のダイオキシン類の量が 250pg-TEQ/g 以上の場合（簡易測定方法により測定する場合にあっては、簡易測定値に 2 を乗じた値が 250pg-TEQ/g 以上の場合）には、必要な調査を実施することとする。

3. 関東地方整備局管内のダイオキシン類調査結果について

(1) 概要

関東地方整備局では、常時監視マニュアルに基づいて、1999年度より図-2に示す地点で基準監視地点は年1回、補助監視地点は3年に1回、また過去の調査結果で環境基準値の1/2（要監視濃度）を超過し値を観測された地点については重点監視状態にある地点として、年4回の調査を実施している。

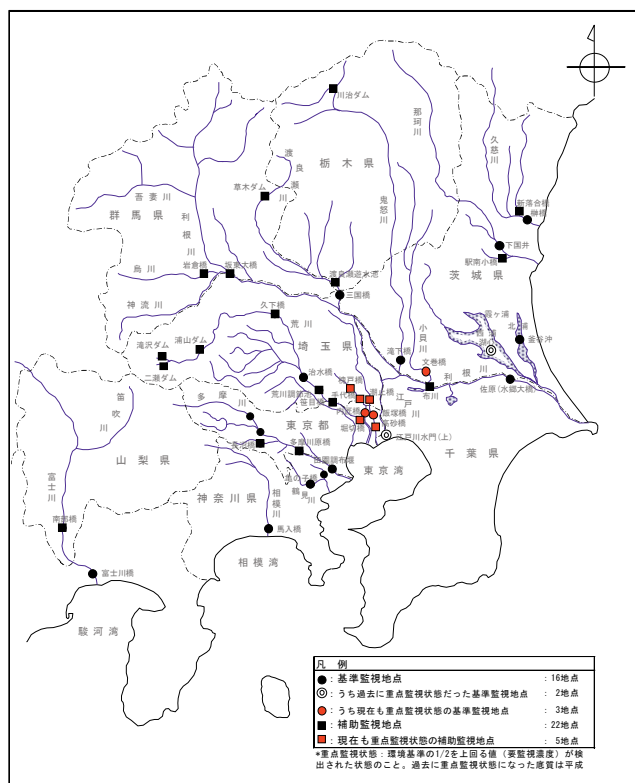


図-2 関東地方整備局管内の調査地点

(2) 調査結果

a) 調査結果概要

2016 年度の水質調査におけるダイオキシン類毒性等量は、0.067～2.9pg-TEQ/L の範囲であり、年平均値で評価すると 0.067～1.7pg-TEQ/L の範囲であった。年平均値が環境基準値 (1pg-TEQ/L) を超過した地点は、3 地点（槐戸橋、手代橋、内匠橋）、要監視濃度 (0.5pg-TEQ/L) を超過し、環境基準値を下回った地点は、3 地点（潮止橋、飯塚橋、高砂橋）であった。また、2016 年度調査の平均値は 0.28pg-TEQ/L であった。

2016 年度の底質調査におけるダイオキシン類毒性等量は、0.21～25pg-TEQ/g の範囲であり、環境基準値（150pg-TEQ/g）及び要監視濃度（75pg-TEQ/g）を超過する地点はなかった。また、本調査の平均値は 3.4pg-TEQ/g であった。

b) 一般項目との関係性

ダイオキシン類の毒性等量及び実測濃度に対する、一般分析項目（SS、VSS、濁度、TOC）の相関関係を図-3～10に示し、それぞれの相関関係から求めた相関係数を表-3に示す。

表-3 より、水質のダイオキシン類濃度（毒性等量及び実測濃度）と SS 及び VSS の 2 項目において、相関係数が 0.8 以上の強い相関がみられ、水質試料中のダイオキシン類のほとんどが懸濁粒子由来であることが示唆された。

また、濁度との相関においても、0.6以上の弱い相関が得られた。その他の項目では、ダイオキシン類との間に相関は見られなかった。

表-3 一般分析項目とダイオキシン類との相関係数

関連項目		毒性等量 (毒性換算後)	実測濃度 (毒性換算前)
水 質	SS	0.8883	0.8781
	VSS	0.8462	0.8379
	濁度	0.6205	0.6293
	TOC	0.4347	0.4561

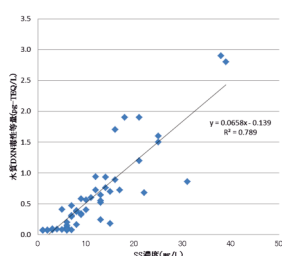


図-3 SS とダイオキシン毒性等量の相関

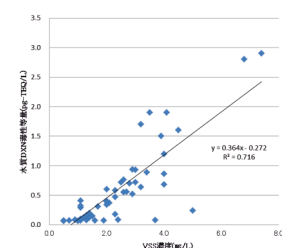


図-5 VSS とダイオキシン毒性等量の相関

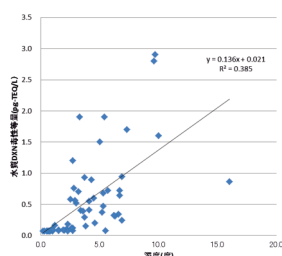


図-7 濁度とダイオキシン毒性等量の相関

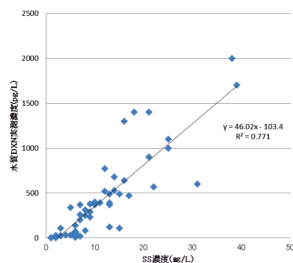


図-4 SS とダイオキシン実測濃度の相関

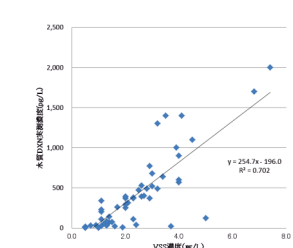


図-6 VSS とダイオキシン実測濃度の相関

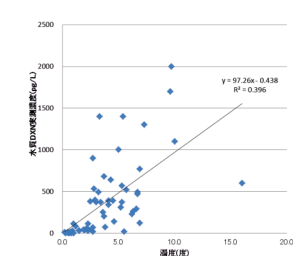


図-8 濁度とダイオキシン実測濃度の相関

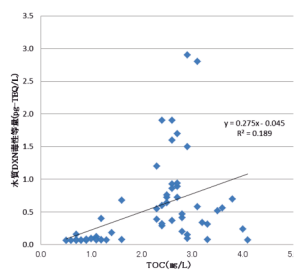


図-9 TOCとダイオキシン毒性等量の相関

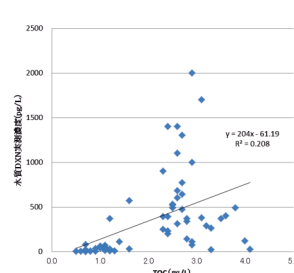


図-10 TOCとダイオキシン実測濃度の相関

c) 重点監視地点の結果

重点監視調査地点（四期調査）に指定されている河川のうち中川、綾瀬川、荒川の7地点の過去6年の調査結果を図-11に示す。

これにより、中川及び綾瀬川では過去何年にもわたって、河川水中のダイオキシン類濃度がほとんど変化していないことが明らかであった。

2016年度の重点監視調査地点は、8地点で調査されている。以下に、特に濃度の高い中川・綾瀬川6地点の調査期毎の結果を詳細に示し、過去10年の平均値と比較しながら、季節変化を調査した。

図-12～16は、中川・綾瀬川の6地点の内、比較的濃度の高い5地点の2016年度の観測値と過去10年の平均値を四期毎に比較したものであるが、重点監視地点の中川・綾瀬川の2016年度の成果は、環境基準値(1.0pg-TEQ/L)を超過したのは、春期の潮止橋、春期、夏期の槐戸橋、内匠橋、春期、夏期、冬期の手代橋の4地点であった。また、要監視濃度(0.5pg-TEQ/L)以上、環境基準値以下の結果となったのは、夏期の潮止橋、飯塚橋の全四期、高砂橋の春期、秋期、槐戸橋の秋期、冬期、内匠橋の冬期と全地点で要監視濃度を超過していた。

特に手代橋の春期調査及び夏期調査では、環境基準値の2倍近い毒性等量であり、手代橋および内匠橋では環境基準値の3倍近い毒性等量であった。過去10年の平均毒性等量と比較すると、6地点ともに春期調査及び秋期調査で過去10年の平均毒性等量より低い傾向となったが、夏期調査及び冬期調査では過去10年の平均毒性等量より高い傾向となった。また、手代橋の冬期調査においては過去10年で最も高い毒性等量となった。また、いずれの調査地点においても、一部の調査時期を除いて毒性等量の変動幅が1.0pg-TEQ/L以上を変動している時期が多いため、今後も環境基準値を超える高い水準の毒性等量が検出されると推察される。

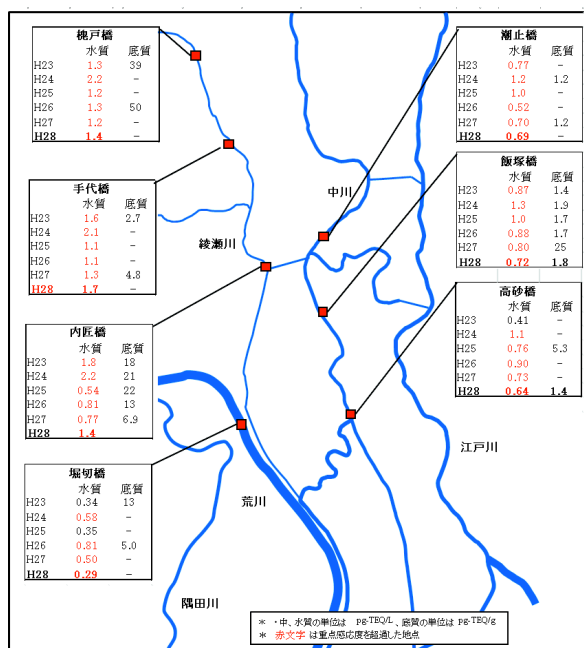


図-11 重点監視地点(中川・綾瀬川・荒川)のダイオキシン類経年結果

5地点におけるダイオキシン類の同族体組成比は、図-12～16の下図で判るとおり、上流から下流まで季節に応じた同様の組成パターンを示した。その組成比の大部分はOCDDに占められており、TeCDDの割合は一年を通じてほぼ変化がなかった。加えて、冬期に向かってOCDDの割合が減少する一方で、モノオルト体PCBの占める割合が増加する傾向を示し、内匠橋の秋期調査と冬期調査ではその傾向が顕著であった。

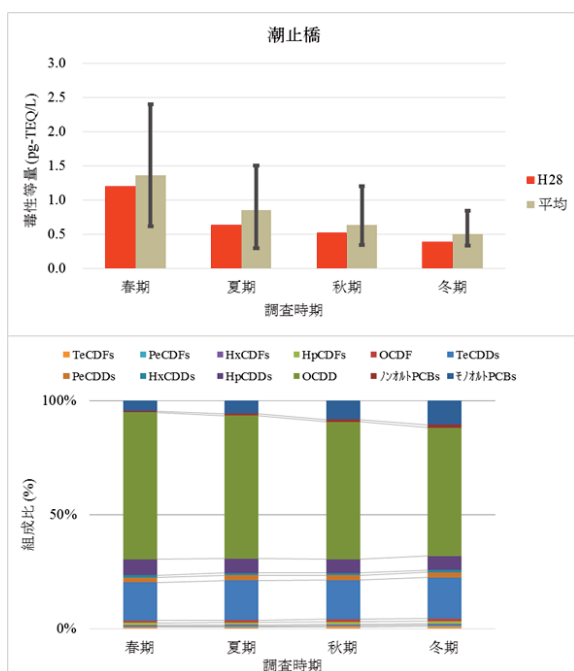


図-12 潮止橋における季節変化

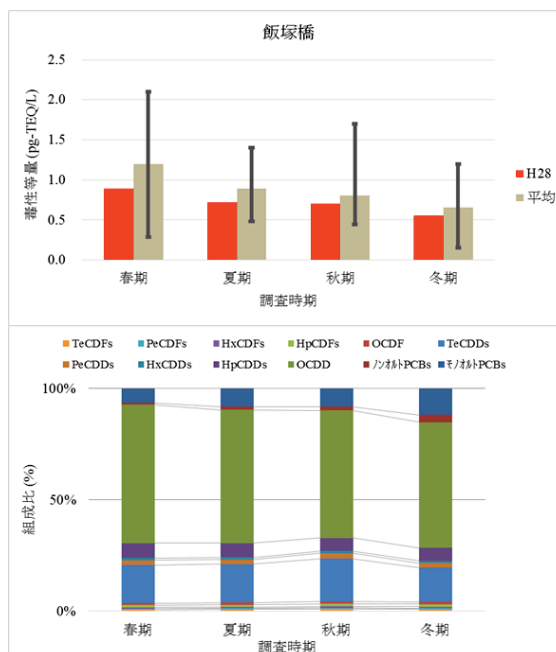


図-13 飯塚橋における季節変化

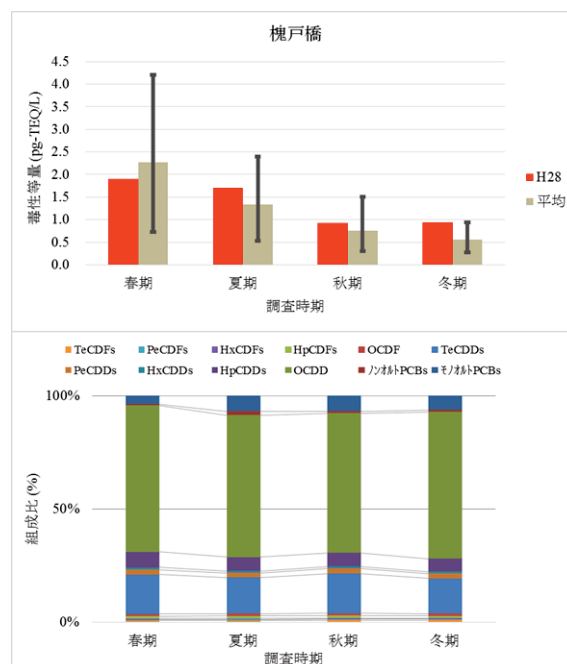


図-14 梶戸橋における季節変化

4. 中川・綾瀬川の地域的特徴から見るダイオキシン濃度の高い理由

中川・綾瀬川が関東地方整備局管内で突出して、ダイオキシン類濃度が高い原因として、その地域特性があげられる。その特徴は以下のとおりである^{7),8)}。

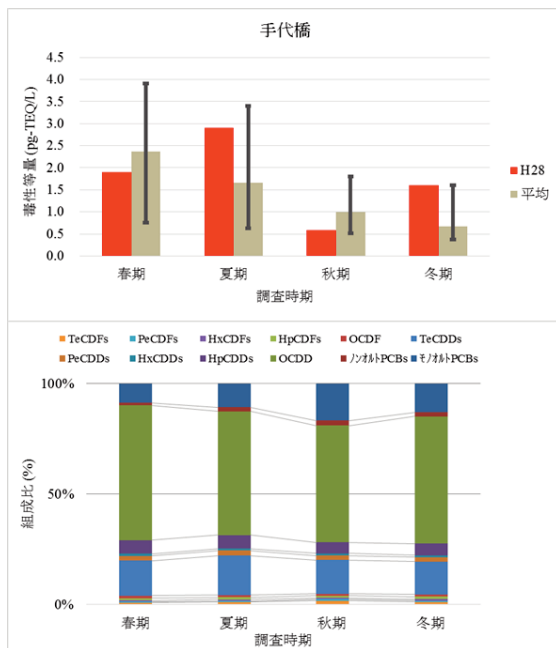


図-15 手代橋における季節変化

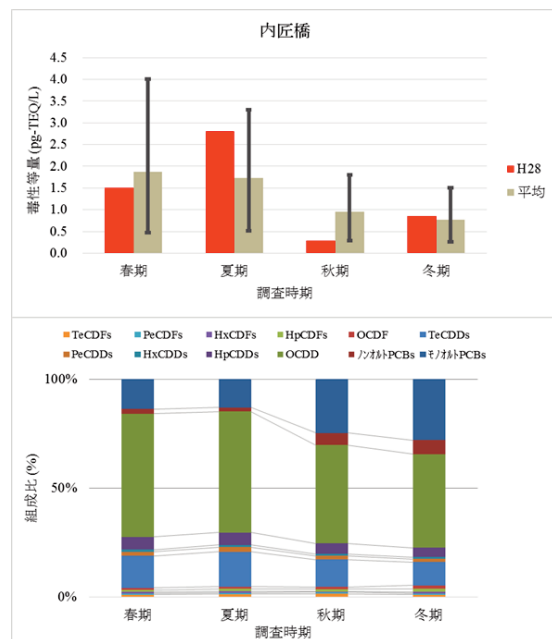


図-16 内匠橋における季節変化

1. 山地などの自然水源に乏しく、農業用水の還元水が重要なウェイトを占めている。
2. 典型的な低平地河川であり、流域の上流部には農耕地を有しているため、灌漑期には利根川等から取水された農業用水の落水により流量は比較的豊かであるが、非灌漑期は落水が極端に低下する。
3. 年間降水量は約 1,300mm で全国平均値（約 1,800mm）と比べて少ない。
4. 全区間を通じて河床勾配が緩やかな河川である。
5. 本川下流部に堰を有さないため、下流域の広い区間で干満の影響を受ける。

このような特徴に加え、ダイオキシン濃度の高い時期が春期に集中し、ダイオキシン類が懸濁物質と高い相関を持ち、更にその同族体組成の大きな部分でかつて使用されていた除草剤の不純物であるとされている OCDD が占めていることを鑑みると、中川・綾瀬川におけるダイオキシン類濃度が高くなる原因として、代掻き期に攪拌された土粒子が河川水に混合されて流下しているため⁹⁾と考えられる。

また、全国的においても、以下にあげる中川・綾瀬川流域の特殊な土地利用にダイオキシン類濃度が高い原因があると考えられる。

中川水系内に見沼代用水や葛西用水においては、各用水内で反復利用が行われるとともに、見沼代用水支線の騎西領用水、中島用水の還元水が大落古利根川を通じて葛西用水下流域で再度利用されるという、用水間における有機的な反復利用体系¹⁰⁾が確立している。特に環境基準を超過して汚染された土壌でなくとも代掻き期における農業用水の反復利用により、少しずつダイオキシンを蓄積させ、結果として中川・綾瀬川のダイオキシン類濃度を引き上げている最も大きな要因として考えられる。

5. まとめ

主たる汚染源が非特定汚染源と考えられることから、今後も、継続して調査を行い、関係各所と連携をとって対処していきたい。

参考文献

- 1) 「ダイオキシンの水田からの流出・流下特性」農環研ニュースNO. 56 (2002年10月)
- 2) 環境省：「ダイオキシンってなあに？」より
- 3) 平成21年3月 環境省水・大気環境局水環境課
- 4) 国土交通省河川局河川環境課 平成20年4月
- 5) 国土交通省河川局河川環境課 平成17年3月
- 6) 改正 環境省告示第11号、平成21年3月31日
- 7) 中川（中川・綾瀬川）河川維持管理計画【国土交通大臣管理区間編】（平成 24 年 3 月国土交通省関東地方整備局江戸川河川事務所）
- 8) 利根川水系 中川・綾瀬川ブロック河川整備計画（県管理区間）（平成 18 年 4 月埼玉県）
- 9) 「潮位変動による古綾瀬川河川水のダイオキシン類濃度の変動」全国環境研会誌 40 巻 2 号 2015 年
- 10) 「埼玉県中川水系における農業用水の水循環と諸機能」農業土木学会誌 第 68 巻 第 2 号 (2000 年) p165-172