

関東地方整備局管内の河川・湖沼におけるダイオキシン類調査に基づく中川・綾瀬川の結果の考察について

DIOXIN INVESTIGATIONS IN RIVERS AND WETLANDS UNDER THE CONTROL OF KANTO REGIONAL DEVELOPMENT BUREAU, MLIT, AND STUDY ON DIOXIN BEHAVIOR IN NAKAGAWA AND AYASE RIVER BASIN

高橋厚¹・増崎優子²・齋藤明子³・小林勝也⁴・清水孝男⁵
Atsushi TAKAHASHI, Yuko MASUZAKI, Akiko SAITOU, Katsuya KOBAYASHI
and Takao SHIMIZU

^{1,2}正会員 いであ株式会社 環境創造研究所 (〒421-0212 静岡県焼津市利右衛門1334-5)

³非会員 国土交通省 関東地方整備局 関東技術事務所 (〒270-2218 千葉県松戸市五香西6-12-1)
(現) 国土交通省 関東地方整備局 荒川下流河川事務所

⁴正会員 国土交通省 関東地方整備局 関東技術事務所 (〒270-2218 千葉県松戸市五香西6-12-1)
(現) 国土交通省 関東地方整備局 下館河川事務所

⁵非会員 国土交通省 関東地方整備局 関東技術事務所 (〒270-2218 千葉県松戸市五香西6-12-1)

MLIT has investigated dioxins in first-class rivers from 1999. The nationwide investigation in 2016 showed that dioxin concentrations in ten sites were higher than the monitoring-required concentration, and six sites were from Nakagawa and Ayase River. Therefore, study was conducted to clarify the causes of high concentrations of dioxins in these rivers. As a result, there were strong correlations ($r > 0.8$) between dioxins detected in the river water and the water quality parameters (SS and VSS), organic contaminants absorbed to suspended matter. The high components of herbicides used in the past was shown from the results of composition analysis of dioxin congeners. Therefore, it is presumed that herbicide residues from rice cultivation in these river basins were agitated when irrigating paddy fields, diffused and suspended in the water, and flowed into the river water through agricultural water channel, causing the high dioxin concentrations.

Key Words : Dioxins, Nakagawa river, Ayase river, High concentration, Cause investigation

1. はじめに

国土交通省では、「ダイオキシン類対策特別措置法」で規定されているダイオキシン類について、平成11年度から全国一級水系で継続的に調査を実施している。平成28年度調査では、全国で水質10地点が要監視濃度（環境基準の1/2以上）を超過したが、そのうち関東地方整備局管内では中川及び綾瀬川（以下、「中川・綾瀬川」という）の6地点が該当している¹⁾。

中川・綾瀬川の河川水質中ダイオキシン類が、管内他河川と比較して高濃度であることは、従前の調査結果か

らも知られていた。一方で、関東地方整備局河川部では、有識者による外部精度管理委員会を設置してダイオキシン類の精度管理の検証を実施しているが、この委員会の中でも原因は不明とされ、課題として指摘されていた。

そこで本稿では以下の3点に着目し、中川・綾瀬川の河川水中のダイオキシン類が全国でもなぜ特に高濃度なのかについて、その原因解明を試みた。

- ・この2河川の要監視濃度を超過する地点が常態化したものか、過年度からのダイオキシン類濃度の経年変化、季節変化について。

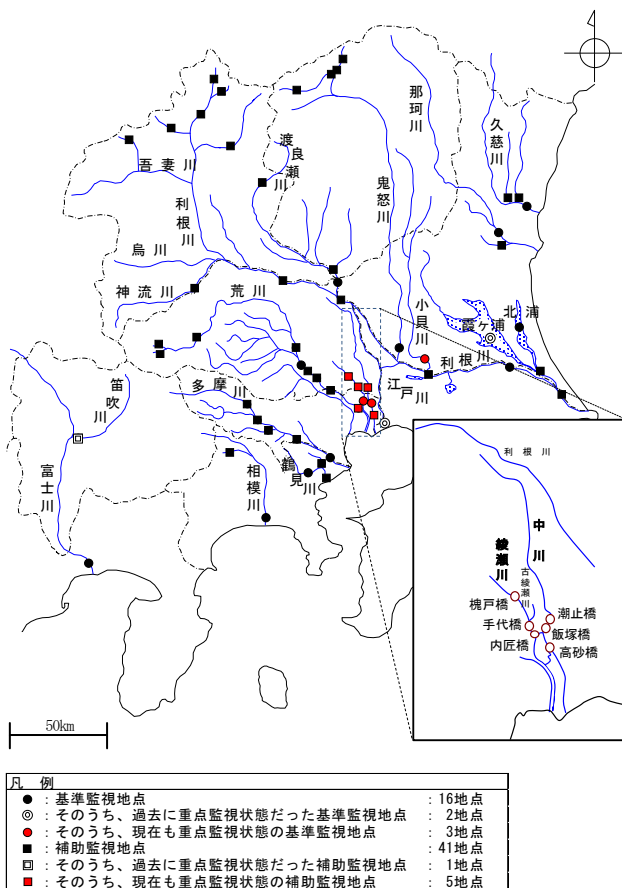


図-1 関東地方整備局のダイオキシン類調査地点図

- ・ダイオキシン類は水への溶解度が低く、環境中では通常有機物質に吸着して存在する性質が既知となっているため、本件との関連性とその有機物質について、
- ・これらダイオキシン類の性質や発生濃度の経年変化の状況を基にした、発生供給源あるいは濃度上昇に関係する要因の確認と周辺環境について。

2. 関東地方整備局のダイオキシン類調査の概要

関東地方整備局では、ダイオキシン常時監視マニュアルに基づいて、平成11年度より図-1に示す地点で調査を実施しており、基準監視地点は年1回、補助監視地点は3年に1回、過去の調査結果で環境基準値の1/2（要監視濃度）を超過した地点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。

平成28年度の水質調査におけるダイオキシン類濃度は、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、平成28年度調査の平均値

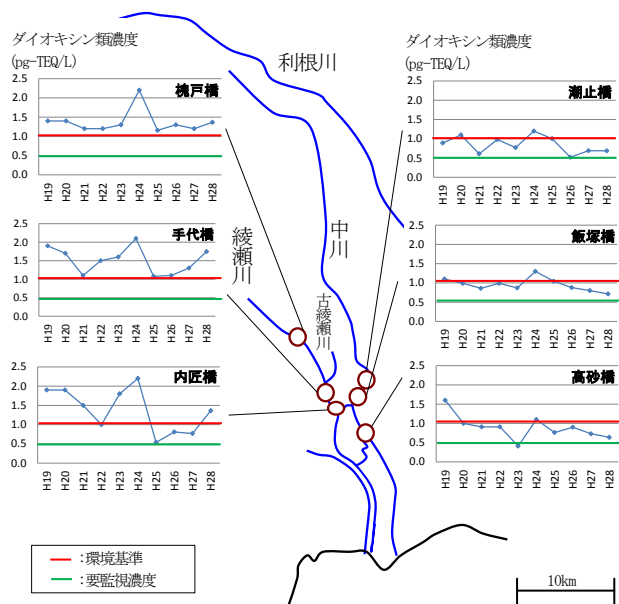


図-2 中川・綾瀬川の重点監視地点におけるダイオキシン類濃度の経年変化

は0.28pg-TEQ/Lであった。

一方、平成28年度の底質調査におけるダイオキシン類濃度は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く、平均値は3.4pg-TEQ/gであった。

3. ダイオキシン類の現状及び課題

(1) ダイオキシン類の経年変化

図-2に重点監視地点（年4回調査）に指定されている、中川・綾瀬川の6地点について、過去10カ年の調査結果を示す。その結果、中川・綾瀬川では過去何年にもわたって軒並み要監視濃度を超過しており、また、河川水中のダイオキシン類濃度はほとんど変化していないことが分かった。

次に、図-3に過去10カ年の同族体組成比について確認したところ、下流の内匠橋や高砂橋でDL-PCBsの割合が若干増えているものの、上流と下流でほとんど差はなく、OCDDが50%以上を占めていること、また、その割合は過去からほとんど変わっていないことが分かった。

河川、湖沼及び沿岸底質中のダイオキシン類は、禁止される1990年代までに、水田の除草目的で使用されたペンタクロロフェノール（以下、PCPという）及びクロロニトロフェン（以下、CNPという）製剤中の不純物として含まれていた一部異性体に大きく影響を受けていることが報告されており²⁾、PCPは主にOCDD/FやHpCDD/Fsといった塩素数が多い異性体が、CNPは主に1,3,6,8-TeCDDや1,3,7,9-TeCDDといった塩素数の少ない異性体が不純物として含まれていたことが報告されている³⁾。

図-3の結果をみると、CNPを由来とするTeCDDsと

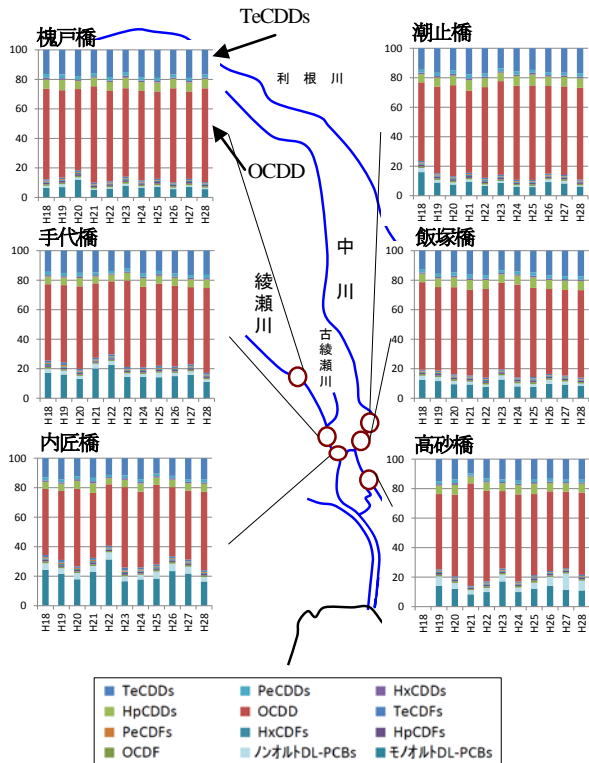


図-3 中川・綾瀬川の重点監視地点におけるダイオキシン類同族体組成比の経年変化 (H18~H28)

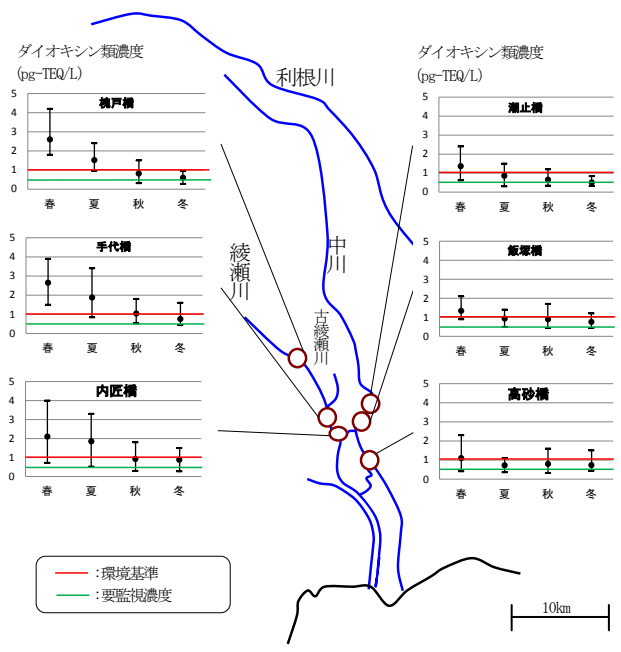


図-4 中川・綾瀬川の重点監視地点におけるダイオキシン類濃度の季節変化

PCPを由来とするOCDDがいずれの地点も同族体比の大半を占めることから、中川・綾瀬川は今も、過去に使用された水田除草剤由来の不純物に影響を受けており、また、CNPよりPCPの影響が大きいことが分かった。

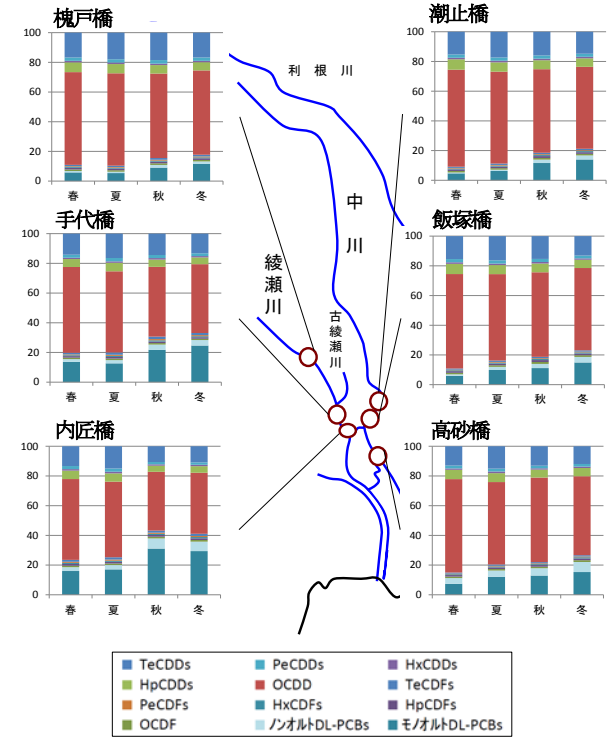


図-5 中川・綾瀬川の重点監視地点におけるダイオキシン類同族体組成比の季節変化

(2) ダイオキシン類の季節変化

調査期ごとの違いについて確認するため、地点ごとに過去10カ年の結果を季節ごとに平均し、ダイオキシン類濃度の比較を行ったものを図-4に示した。

その結果、春期・夏期の調査結果の方が秋期・冬期のもより総じて高く、特に綾瀬川では2倍から3倍近く高濃度であった。

その理由として、5月から8月はかんがい期に当たり、水田に残留している除草剤由来の不純物が、この時期河川に流入してダイオキシン類濃度に影響を与えることが知られていることから⁴⁾、同様の傾向が続いているものと推察された。

次に、調査期ごとに同族体組成比を比較したものを図-5に示した。その結果、上流から下流まで季節に応じた同様のパターンを示しており、その大部分はOCDDが占め、TeCDDsの割合は1年を通じてほぼ変化がなかったことがわかった。また、濃度が低くなる秋期・冬期はOCDDの割合が減少する一方、モノオルトDL-PCBsの占める割合が増加し、手代橋と内匠橋ではその傾向が顕著であった。

その理由として、かつて底質で暫定除去基準を超過するPCBの汚染により浚渫が行われ⁵⁾、現在も相対的にDL-PCBsが高い古綾瀬川からの流入の影響があること、また、秋期・冬期は非かんがい期のため水田由来のOCDD濃度が減少した結果、特に水量が多い下流の地点において、相対的にDL-PCBsの割合が増えたものと考えられた。

表-1 関東地方整備局の平成28年度調査のダイオキシン類濃度と一般分析項目の相関係数及び回帰式

	関連項目	ダイオキシン類	回帰式
水質	SS	0.88	$y = 0.0646x - 0.1193$
	VSS	0.84	$y = 0.3503x - 0.2264$
	濁度	0.62	$y = 0.1358x - 0.0173$
	TOC	0.44	$y = 0.2853x - 0.0593$

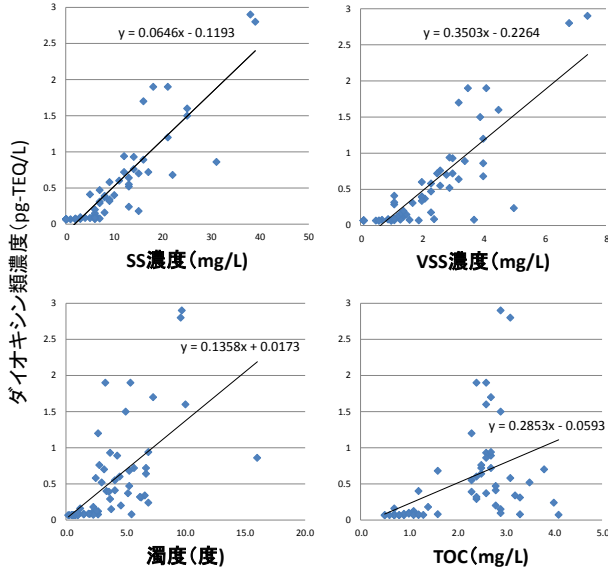


図-6 関東地方整備局の平成28年度調査のダイオキシン類濃度と一般分析項目の相関関係

4. 河川水中のダイオキシン類と有機物質の関係

(1) 関東地方整備局の平成28年度調査結果の解析結果
 ダイオキシン類は水に難溶性であり、河川水中ではほとんどが懸濁物質（有機物質）に吸着すること、その95%前後が懸濁態として計測されることが報告されている⁴⁾。そこで、関東地方整備局の平成28年度の調査結果について、河川水中の有機物質とダイオキシン類の関係性を確認するため、4つの一般分析項目（SS, VSS, 濁度, TOC）と、ダイオキシン類濃度との相関関係を求めた。結果を表-1及び図-6に示す。

その結果、ダイオキシン類濃度とSS, VSSの2項目において、0.8以上の強い相関がみられ、水質中のダイオキシン類のほとんどが懸濁物質（有機物質）由来であることが示唆された。

一方、濁度やTOCで強い相関が得られなかった理由として、一部試料が水溶性の有機物質などの影響を受けた可能性が考えられた。

(2) 中川・綾瀬川の一般分析項目との関係性

中川・綾瀬川の一般分析項目との関係性をみるため、

表-2 中川綾瀬川のダイオキシン類濃度と一般分析項目の相関係数及び回帰式

	関連項目	ダイオキシン類		回帰式	
		綾瀬川	中川	綾瀬川	中川
水質	SS	0.79	0.73	$y = 0.0752x + 0.0317$	$y = 0.0553x + 0.0185$
	VSS	0.70	0.52	$y = 0.3123x + 0.1643$	$y = 0.1715x + 0.3187$
	濁度	0.68	0.57	$y = 0.1421x + 0.2212$	$y = 0.0772x + 0.3236$
	TOC	0.20	0.08	$y = 0.1713x + 0.8634$	$y = 0.0395x + 0.7612$

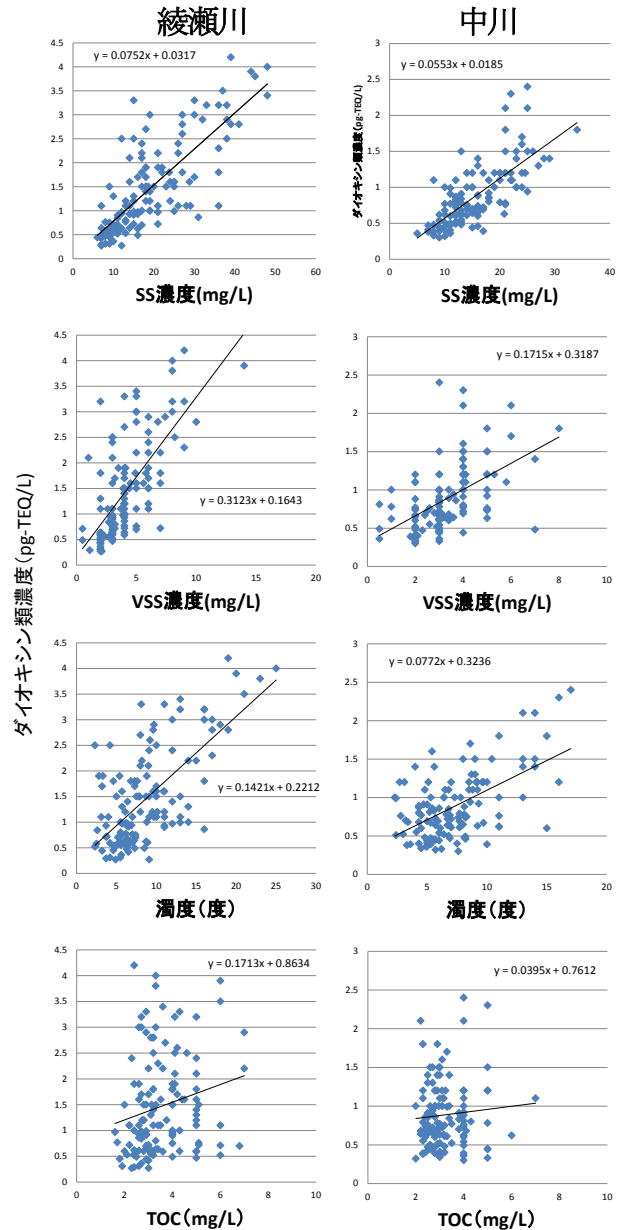


図-7 中川綾瀬川のダイオキシン類濃度と一般分析項目の相関関係

過去10カ年の結果について、河川ごとに4つの一般分析項目（SS, VSS, 濁度, TOC）と、ダイオキシン類濃度との相関関係を求めた。結果を表-2及び図-7に示す。

その結果、平成28年度調査の結果と比べてやや弱いも

の、ダイオキシン類濃度とSSの間で0.7以上の強い相関がみられる一方、中川のVSSはあまり良い相関が得られなかった。

ダイオキシン類とSSの相関から求めた回帰式によると、河川水の環境基準1pg-TEQ/Lを満たすためには、綾瀬川はSSが12mg/L、中川は17mg/Lを満たす必要がある。しかしながら、綾瀬川のSSは過年度平均が19 mg/L、中川は16mg/Lであることから、特に綾瀬川については、今後も環境基準を満たすことは難しいものと推察された。

(3) ダイオキシン類濃度とSSの回帰式から推察される水田土壌の影響

環境省と農林水産省による報告⁶⁾では、水田土壌中ダイオキシン類濃度は5.3～180pg-TEQ/g（平均44pg-TEQ/g）と報告されている。そこで、河川水に含まれるダイオキシン類を全て懸濁物質由来と仮定し、表-1と表-2の回帰式にSSが1000mg/Lの時の数値を当てはめて、ダイオキシン類濃度の計算を行った。

$$Y=0.0646 \times 1,000 - 0.1193 \quad (a)$$

$$Y=0.0752 \times 1,000 + 0.0317 \quad (b)$$

$$Y=0.0553 \times 1,000 + 0.0185 \quad (c)$$

その結果、関東地方整備局の平成28年度調査(a)では64pg-TEQ/g、綾瀬川(b)は75pg-TEQ/g、中川(c)は55pg-TEQ/gとなり、報告されている水田土壌中ダイオキシン類濃度の平均値と概ね一致していた。したがって、水田に含まれるダイオキシン類濃度は平成12年以降も低減しておらず、かんがい期を中心に河川に流れ込み、ダイオキシン類濃度に大きな影響を与えていることが推察された。

5. 中川・綾瀬川の周辺環境とダイオキシン類の濃度上昇要因との関係性

(1) 中川・綾瀬川の河川特性と気象条件

中川・綾瀬川が全国でもダイオキシン類濃度が高い原因として、その河川特性が複合的に影響しているものと考えられたため、以下にその特徴を示した^{7),8)}。

- 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、かんがい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、非かんがい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。

これらの特徴は、以下の理由から河川水のダイオキシン類濃度を引き上げる主な要因に成り得る。

- ① 農業用水の還元水が多いということは、主たる汚染源である水田経由のSSを増加させる可能性が高い。
- ② 非かんがい期の落水が少ないということは、河川流量が極端に低下することでSSが希釈されず、ダイオキシン類濃度を上昇させる可能性がある。
- ③ 年間降水量が少ないということは、SSが希釈されず河川に流出する。
- ④ 河床勾配が緩やかということは、河川底面にSSを堆積させる要因となり、非かんがい期においても、降雨や潮汐の影響による底質の巻き上がりにより、ダイオキシン類濃度を上昇させる可能性がある。
- ⑤ 下流部に堰を有さないということは、広い範囲で潮汐の影響を受け、底質の巻き上がり起き、結果としてSSを増大させる可能性がある。

以上から、中川・綾瀬川の持つ河川特性と気象条件は、多くの点で河川水のダイオキシン類濃度を上昇させ、要監視濃度を超過させる要因となっていることが推察された。

(2) 中川・綾瀬川の土地利用と農業用水の利用形態

峯岸ら⁹⁾によると、「中川水系は山地水源をもたない、沖積平野で緩勾配という地域条件の中で、河川の旧流路等を巧みに利用した開発や整備により、網の目のように張り巡らされた農業用排水路や地域内の河川が有機的に連携し、限られた水を最大限に有効利用する高度で広範囲な反復利用の体系が確立されている。」としている。

例えば、中川流域内の見沼代用水や葛西用水においては、水源が乏しいことから、各用水内で反復利用が行われ、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利用される。また、中川よりも上流側に位置する埼玉北部用水、櫛引用水、備前渠用水、大里用水などの農業用水においても、各用水間で反復利用され、その還元水が中川流域の水源にもなる。

このような農業用水の利用形態として非常に有効なこの手法も、河川水のダイオキシン類に対しては、用水間の反復利用により水田由来のSSを増加させ、結果として濃度を上昇させる大きな要因となっていることが推察された。

6. 中川・綾瀬川のダイオキシン類濃度の今後

綾瀬川下流では、宅地開発に伴う生活排水や下流域における産業排水の流入により、昭和55年から連続15年間、水質（BOD）が最も悪い河川となった。その後、平成7年度に「利根川水系綾瀬川水環境改善緊急行動計画（綾瀬川清流ルネッサンス21）」が策定され、平成13年には、「利根川水系綾瀬川第二期水環境改善緊急行動計画（綾瀬川清流ルネッサンスⅡ）」の対象となり、下水道や浄化施設等の整備など、流域全体で各種対策が進められた結果、BODやDO、透視度などの項目に一定の改善傾向が報告されている¹⁰⁾。

しかしながら、中川・綾瀬川のダイオキシン類は、生活排水や産業排水の影響よりも、水田由来の有機物質に多くの影響を受けているため、ダイオキシン類対策特別措置法が施行された2000年から現在に至るまで、改善傾向は確認されていない。

7. おわりに

本稿では国土交通省が実施するダイオキシン類調査の中で、特に濃度が高い関東地方整備局管内の中川・綾瀬川について、その原因解明を試みた。

その結果、以下に述べる事項が明らかになった。

- (1) 中川・綾瀬川の6地点について、過去10カ年の調査結果をとりまとめた結果、中川・綾瀬川では過去何年にもわたって軒並み要監視濃度を超過しており、河川水中のダイオキシン類濃度及同族体組成比は、ほとんど変化していない。
- (2) 同族体組成比の結果から、中川・綾瀬川は今も、過去に使用された水田除草剤由来の不純物に影響を受けており、いずれの河川もCNPよりPCPの影響が大きい。
- (3) 調査期ごとの違いについて確認した結果、春期・夏期の調査結果の方が秋期・冬期のものよりも総じて高いこと、同族体組成比から、上流～下流まで季節に応じた同様のパターンを示しており、その大部分はOCDDが占め、TeCDDsの割合は1年を通じてほぼ変化がない。
- (4) 河川水質中のダイオキシン類と一般分析項目との相関関係を確認した結果、SS、VSSの2項目で0.8以上の強い相関を示し、懸濁物に付着した有機物由来であり、回帰式から、水田土壌に含まれるダイオキシン類がかんがい期を中心に河川に流れ込

み、大きな影響を与えている。

- (5) この河川の特長として、自流水が自然水源に乏しく生活雑排水や農業用水の還元水に依存していること、年間降水量が少なく河床勾配が緩やかなこと、農業用水の有機的な反復利用体系という特殊性を持つことなどが、河川中のダイオキシン類濃度を引き上げる要因となっている可能性が高い。

以上より、中川・綾瀬川の河川水中のダイオキシン類濃度が全国でも特に高い理由の一端が明らかになったと考えられる。

過年度の傾向から、喫緊にこのような原因背景が解消される変化が起こるとは想定しづらく、今後も中川・綾瀬川の河川水中ダイオキシン類濃度は、低下する可能性は低いと思われるが、引き続き国土交通省関東地方整備局関東技術事務所では、本局及び所管河川事務所等の関係機関と連携をとって、継続してダイオキシン類調査を行い、対応を検討していく必要があると考えている。

参考文献

- 1) 平成28年全国一級河川の水質現況，国土交通省，2016。
- 2) Matsunaga, S, Yao, Y., Ogura, I, Nakai, S., Kanai, Y., Yamamuro, M. and Nakanishi, J. : Identifying sources and mass balance of dioxin pollution in lake Shinji basin, Japan. *Environmental Science and Technology*, 35, pp1967-1973, 2001.
- 3) Matsunaga, S, Takasuga, T.. and Nakanishi, J. : Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations. *Chemosphere*, 44, pp873-885, 2001.
- 4) Minomo, K., Ohtsuka N., Hosono, S., Kawamura, K. : Seasonal change of PCDDs/PCDFs/DL-PCBs in the waters of Ayase River, Japan : Pollution sources and their contributions to TEQ. *Chemosphere*, 85, pp188-194, 2011.
- 5) 細野繁雄，大塚宜寿，蓑毛康太郎，王効挙，杉崎三男：古綾瀬川における底質中ダイオキシン類の濃度分布と汚染の特徴，*環境化学*，22，pp89-96, 2012.
- 6) 平成12年度農用地土壌および農作物に係るダイオキシン類実態調査結果，環境省・農林水産省，2001。
- 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】，国土交通省関東地方整備局江戸川河川事務所，2012。
- 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），埼玉県，2006。
- 9) 峯岸正人，市川近雄，谷内功，大久保義美：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，pp165-172, 2000。
- 10) 綾瀬川清流ルネッサンスⅡ 平成23年度版 年次報告書，綾瀬川清流ルネッサンスⅡ地域協議会，2011。

(2018. 4. 3受付)