

山口県における水環境中のダイオキシン類組成の特徴

山口県環境保健センター

谷村俊史, 角野浩二, 下尾和歌子, 田中克正, 恵本佑, 佐々木紀代美, 神田文雄

Profile of Dioxins in Water Environment in Yamaguchi Prefecture

Toshifumi TANIMURA, Kouji KAKUNO, Wakako SHITAO, Katsumasa TANAKA,
Yu EMOTO, Kiyomi SASAKI, Fumio KOUDA
Yamaguchi Prefectural Institute of Public Health and Environment

はじめに

ダイオキシン類の人体への摂取経路は、大部分が食物由来であり、日本ではその中でも魚介類からの摂取割合が大きいことが知られている¹⁾。そのため水環境中のダイオキシン類の汚染状況とその挙動を明らかにすることは非常に重要である。

今回、山口県において実施しているダイオキシン類の環境調査のうち水環境に関する結果をとりまとめ、ダイオキシン類の濃度レベルと組成の特徴について解析を行った。

調査方法

公共用水域の環境基準点において、水質および底質を年 1 回採取し、水質については JISK0312 (工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法)、底質については「ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル」(環境省)に従いダイオキシン類を分析した。なお、調査地点は年度により異なるが、河川 5 地点、湖沼 3 地点および海域 4 地点は、同一地点を継続して調査している。

解析には、ダイオキシン類の毒性等価係数の見直しが行われた 2008 年度以降、3 カ年の測定データを使用した。

結果と考察

1 ダイオキシン類の濃度レベル

山口県における水環境中のダイオキシン類の濃度レベルの概要は、表 1 に示すとおりである。

表 1 水環境中のダイオキシン類濃度の概要(2008~2010)

区 分	検体数	最小値	最大値	平均値
水質				
河川	22	0.056	0.23	0.085
湖沼	12	0.056	0.17	0.072
海域	22	0.055	0.099	0.064
底質				
河川	22	0.16	2.8	0.43
湖沼	12	2.7	26	14
海域	22	0.16	23	7.6

※ 単位 水質：pg-TEQ/L 底質：pg-TEQ/g
水質および底質の環境基準値は、それぞれ 1 pg-TEQ/L

と 150 pg-TEQ/g であり、全ての検体が環境基準値以下であった。

また、水質では河川、湖沼および海域とも地点間の差は比較的小さかったが、底質では地点間の差が大きく、特に海域では最小と最大では 100 倍以上の違いがみられた。これは、海域では調査地点によって底質の性状が、砂質からシルト質まで大きく異なっていることが、その一因と考えられた。

次に、継続調査地点におけるダイオキシン類濃度(各区分ごとの平均値)の経年変化を、図 1~2 に示す。

水質および底質のいずれにおいても、ダイオキシン類濃度に大きな変動はなく、横ばいで推移している。

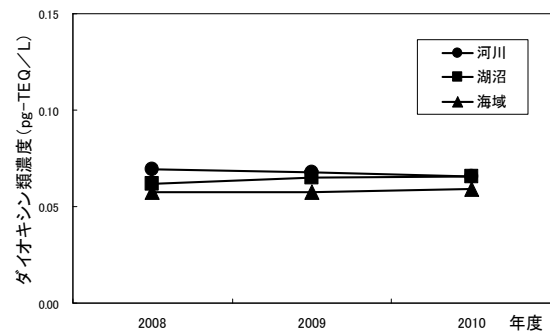


図 1 水質中ダイオキシン類濃度の経年変化

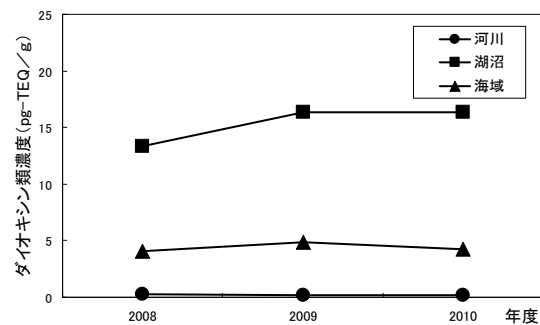


図 2 底質中ダイオキシン類濃度の経年変化

2 ダイオキシン類の構成割合

水質および底質中のダイオキシン類総濃度(TEQ)に占める、PCDDs、PCDFs および DL-PCBs の構成割合を表 2～3 に示す。

水質では、調査地点によらず構成割合はほぼ類似しており、PCDDs と PCDFs の合計で 95%以上を占め、DL-PCBs の寄与は僅かであった。

底質においても概ね水質と同様の傾向を示したが、調査地点間の差がやや大きい結果となった。特に海域では、PCDFs の占める割合が他に比べて大きい傾向がみられた。なお、水質とほぼ同様に PCDDs と PCDFs で 90%以上を占めており、DL-PCBs の寄与は小さかった。

表 2 ダイオキシン類の構成割合(水質)

区分	水 域 名	構成割合 (%)		
		PCDDs	PCDFs	DL-PCBs
河川	錦川	65.9	29.5	4.7
	島田川	74.0	22.5	3.6
	榎野川	72.1	24.0	3.8
	厚東川	70.6	25.5	3.9
	阿武川	67.1	28.5	4.4
湖沼	菅野湖	71.4	24.8	3.8
	小野湖	70.6	25.5	3.9
	阿武湖	68.7	27.2	4.2
海域	広島湾西部	64.6	30.5	4.8
	徳山湾	65.3	30.0	4.8
	三田尻湾・防府	68.1	27.6	4.4
	響灘及び周防灘	70.0	25.9	4.1

※ 継続調査地点の 2010 年データ

表 3 ダイオキシン類の構成割合(底質)

区分	水 域 名	構成割合 (%)		
		PCDDs	PCDFs	DL-PCBs
河川	錦川	69.3	26.4	4.3
	島田川	70.8	25.6	3.6
	榎野川	72.1	24.8	3.1
	厚東川	69.9	26.2	3.8
	阿武川	70.8	25.4	3.9
湖沼	菅野湖	70.8	26.9	2.3
	小野湖	77.7	20.5	1.8
	阿武湖	78.4	20.6	1.0
海域	広島湾西部	61.2	33.0	5.8
	徳山湾	53.0	38.0	9.0
	三田尻湾・防府	55.6	42.4	2.1
	響灘及び周防灘	37.5	59.9	2.6

※ 継続調査地点の 2010 年データ

3 底質中 DL-PCBs の異性体パターンと発生源の推定

DL-PCBs のダイオキシン類濃度(TEQ)に対する寄与は、

上記のとおり小さかったが、これは DL-PCBs の各異性体の毒性等価係数が概して小さいためで、実測値では高濃度で検出されている異性体も多くみられた。特に湖沼や海域の底質では、その傾向が顕著であった。図 3～5 に河川、湖沼および海域での底質中の DL-PCBs 異性体濃度の例を示す。

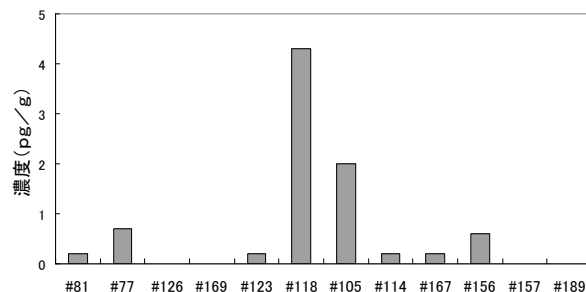


図 3 底質中の DL-PCBs 異性体濃度(錦川)

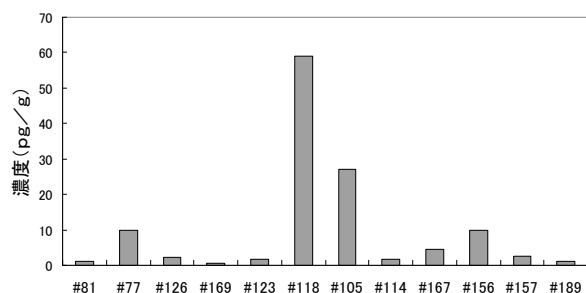


図 4 底質中の DL-PCBs 異性体濃度(小野湖)

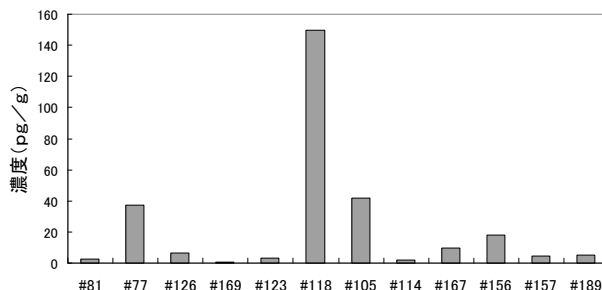


図 5 底質中の DL-PCBs 異性体濃度(徳山湾)

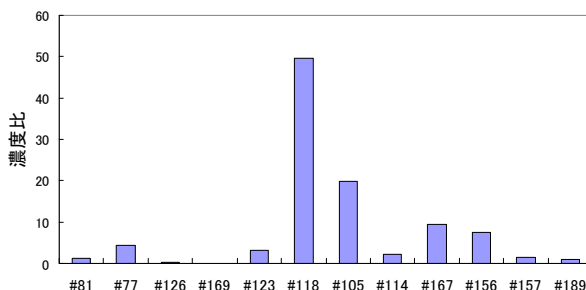


図 6 KC-MIX の DL-PCBs 異性体濃度比

底質中 DL-PCBs の異性体濃度は、調査地点により大きな違いがみられたが、各地点ともモノオルト体の#118 が最も高濃度で検出されており、2 番目が同じくモノオルト体

の#105であった。また、全体的にノンオルト体の濃度は、モノオルト体に比べて低い傾向にあった。

PCBsの発生源としては、過去にPCBs製品(カネクロール等)として使用されたものの他、都市ごみ焼却などの燃焼系による非意図的生成が知られている²⁾。両者のDL-PCBs異性体パターンは大きく異なるため、検出された異性体パターンから、PCBs製品および燃焼系のいずれの寄与が大きいのかを推定することが可能である。

今回の結果では、底質中のDL-PCBs異性体濃度のパターンは、いずれも図6に示すKC-MIX(KC300, KC400, KC500, KC600の等量混合物)のDL-PCBs異性体濃度のパターンと類似していた。また、燃焼系ではノンオルト体の#169の存在比が大きいとされている³⁾が、今回、ほとんど検出されていない。これらのことから、底質中のDL-PCBsは過去に使用されたPCBs製品の影響を大きく受けているものと考えられた。

過去に使用された主要なPCB製品は、KC300, KC400, KC500およびKC600の4種類であるが、これらPCB製品ごとの寄与を詳しく調べるために、ケミカルマスバランス法(CMB法)⁴⁻⁷⁾による寄与率の推定を行った。なお、DL-PCBs異性体は12種類であるが、より精度の高い解析を行うためには、ジオルト体の#170および#180を加えた14種類の異性体データの活用が有効であると報告されている⁸⁾。そこで、今回の解析では、DL-PCBsと同時に測定した#170および#180の測定データも併せて使用した。図7に継続調査地点における寄与率の算出結果(各区分ごとの平均値)を示す。各PCB製品の寄与率は、河川、湖沼および海域で大きく異なっており、特に海域ではKC600の寄与が大きい結果となった。KC600は船底塗料として広く使用されていた経緯があることから⁹⁾、これらの影響が示唆された。

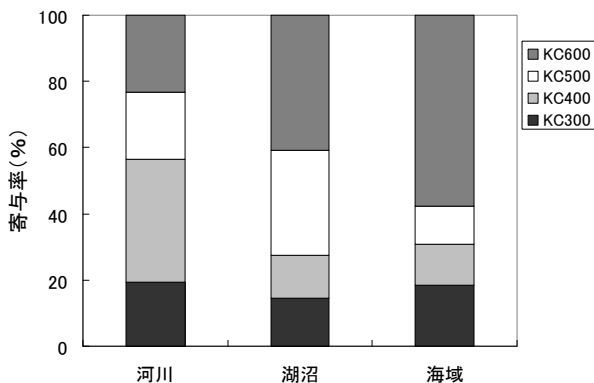


図7 継続調査地点におけるPCB製品の寄与率

なお、水質中のDL-PCBs濃度は非常に低く、また検出されない異性体も多いため、異性体パターンなどの詳細な検討は行わなかった。

まとめ

山口県における水環境中のダイオキシン類調査の結果(2008年~2010年)をとりまとめ、以下の結果を得た。

- (1) 水質および底質とも、全ての調査地点で環境基準を満足していた。
- (2) 継続調査地点での経年変化は、水質および底質ともに大きな変動はなく、横ばいで推移している。
- (3) ダイオキシン類濃度(TEQ)に対するDL-PCBsの寄与は小さく、水質で5%以下、底質で10%以下であった。
- (4) 底質中のDL-PCBsの汚染源は、主に過去に使用されたPCB製品と考えられた。また、CMB法による解析の結果、海域ではKC600の寄与が大きいものと推定された。

参考文献

- 1) 厚生労働省：平成10年度食品からのダイオキシンの1日摂取量調査(1999)
- 2) 中野武, 松村千里, 鶴川正寛, 藤森一男:起源推定におけるPCB異性体の役割, 第9回環境化学討論会, 214-215(2000)
- 3) 小倉勇:底質中コプラナーPCBの汚染要因の解析, 海洋と生物, 26, 418-425(2004)
- 4) 早狩進, 花石竜治:環境データ解析用表計算マクロの紹介と解析例(II)-CMB法解析マクロ-, 大気環境学会誌, 36, 39-45(2001)
- 5) 東野和雄, 阿部圭恵, 山本央, 橋本俊次, 柏木宣久, 佐々木裕子:ケミカルマスバランス法によるダイオキシン類の発生源寄与推計方法の検討, 東京都環境科学研究所年報, 63-68(2007)
- 6) 村野勢津子, 田中智之, 築地裕美, 吉岡英明, 小中ゆかり, 細末次郎, 國弘節, 堀川敏勝, 加納茂:広島市における底質試料中ダイオキシン類の同族体・異性体組成解析, 広島市衛生研究所年報, 29, 76-82(2010)
- 7) 二宮勝幸, 倉林輝世, 柏木宣久:横浜市水域におけるPCBの起源推定, 横浜市環境科学研究所報, 29, 70-77(2005)
- 8) 飯村文成, 池田広数, 佐々木裕子, 津久井公昭, 吉岡秀俊, 安藤晴夫, 柏木宣久:都内運河によるダイオキシン類の堆積状況, 東京都環境科学研究所年報, 105-112(2002)
- 9) 日本化学会編:PCB-環境汚染物質シリーズ, 丸善, 1980