

〔報 文〕

ダイオキシン類の水質環境基準値超過事例についての考察（その2）

石川県保健環境センター 環境科学部

野口 邦雅・宮田 芳昭・河本 公威
堀 秀朗・西村 久博

〔和文要旨〕

石川県内の宇ノ気川及び能瀬川では、他の公共用水域と比較して水質ダイオキシン類濃度が高い。今回、ダイオキシン類対策特別措置法に基づく常時監視10年分のデータを用いて、重回帰分析により公共用水域ごとに汚染起源を推計し、クラスター分析を行い、宇ノ気川及び能瀬川とその他の公共用水域の違いについて考察した。

その結果、宇ノ気川橋及び浦能瀬橋は、県内その他の測定地点と比較して、汚染起源のPCPの寄与率がCNPより高いことや、ダイオキシン類異性体の組成に違いが見られる。宇ノ気川橋及び浦能瀬橋のダイオキシン類濃度が高い原因として、これら要因が関わっているものと思われる。

キーワード：ダイオキシン類，河川水，環境基準，PCP，CNP

1 はじめに

石川県内の宇ノ気川及び能瀬川では、他の公共用水域と比較して水質ダイオキシン類濃度が高く、平成14年度及び平成19年度に両河川とも水質環境基準値（1 pg-TEQ/L以下）を超過している。平成19年度には、これら河川を対象に詳細調査を実施し、その調査結果を基に汚染起源を推計した結果、過去に水田農薬として使用されたペンタクロロフェノール（PCP）やクロロニトロフェン（CNP）の不純物として含まれているダイオキシン類の寄与が高いことが示唆された¹⁾。

しかし、県内どの公共用水域の流域にも水田は存在しており、水田農薬不純物の影響はあると考えられるが、ほとんどの公共用水域で水質環境基準を達成している。

今回、ダイオキシン類対策特別措置法に基づく常時監視が10年経過したことから、これら10年分のデータを用いて、重回帰分析により公共用水域ごとに汚染起源を推計し、クラスター分析を行い、宇ノ気川及び能瀬川とそ

の他の公共用水域の違いについて考察したので報告する。

2 測定地点，試験方法等

2・1 調査地点

石川県内の公共用水域については30地点でダイオキシン類の常時監視を実施しているが、今回は石川県が実施している22地点を対象に検討した。測定地点を図1に、水系、河川名及び測定地点名を表1に示す。

2・2 調査期間

平成12年度～21年度の10年間の常時監視データを用いた。

なお、毒性等量（TEQ）の算出にあたっては、1997年に世界保健機構（WHO）より提案された毒性等価係数（TEF）（WHO-TEF1998）を用いた。

2・3 試験方法

ダイオキシン類の試験方法については日本工業規格K0312に準じて行った。標準品と試薬、前処理操作及びGC/MS測定は既報¹⁾のとおりである。

Examples of Excesses of Water Environmental Standards for Dioxins (Part2). by NOGUCHI Kunimasa, MIYATA Yoshiaki, KAWAMOTO Tomotake, HORI Shuhroh and NISHIMURA Hisahiro (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Dioxins, River water, Environmental standards, Pentachlorophenol (PCP) and Chloronitrophen (CNP)



図1 常時監視による水質ダイオキシン類測定地点

表1 水系、河川名及び測定地点

種別	水系	河川名	測定地点名
河川	大聖寺川	本川	塩屋大橋
		旧川	松島橋
	新堀川	動橋川	葦切橋
		八日市川	猫橋
	梯川	前川	浮柳新橋
	倉部川	本川	倉部大橋
	大野川	津幡川	住ノ江橋
		能瀬川	浦能瀬橋
		宇ノ気川	宇ノ気川橋
	羽咋川	本川	羽咋大橋
		子浦川	雁田橋
	米町川	本川	川尻橋
	御祓川	本川	藤橋二号橋
			仙対橋
	河原田川	本川	いろは橋
湖沼	町野川	本川	明治橋
	若山川	本川	吾妻橋
	新堀川	柴山潟	柴山潟中央
	梯川	木場潟	木場潟中央
	大野川	河北潟	河北潟中央
海域	加賀沿岸海域		白山市笠間沖
		七尾湾	南湾中央部

2・4 汚染起源の推計方法

本稿では、ダイオキシン類の起源はPCP、CNP及び燃焼起源の3種類のみと仮定し、PCP及びCNP中のダイオキシン類は益永ら²⁾のデータを、燃焼起源のダイオキシン類は石川県内5箇所の廃棄物焼却施設の排出ガスの実測データを使用した。これら想定汚染起源と常時監視のデータ（10年間の平均値）を用いて、下記のモデル³⁾により重回帰分析を行った。なお、今回の重回帰分析には32異性体に限定して解析を行ったが、32異性体以外の異性体からも発生源の寄与に関する情報が得られる可能性があることから、これら情報をできるだけ解析に反映させるため、PCDDs、PCDFsの8同族体データも解析に使用した。

$$y_k = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot x_{ik} + \varepsilon_k$$

y_k ：常時監視によるk異性体・同族体の実測濃度

x_{ik} ：i汚染起源のk異性体・同族体濃度

β_i ：i汚染起源の偏回帰係数

β_0 ：説明不可のバックグラウンド値

ε_k ：ランダム誤差

重回帰分析により得られた回帰式（ $y = b_0 + b_{PCP} \cdot x_{PCP} + b_{CNP} \cdot x_{CNP} + b_{燃焼起源} \cdot x_{燃焼起源}$ ）の β_i の推定値 b_i から $\sum b_i \cdot x_{ik}$ を算出して汚染起源別の寄与率を推計した。

2・5 クラスタ分析

ダイオキシン類各異性体の組成比率（各異性体の濃度の総和に占める比率）を用いてクラスタ分析（標準ユークリッド距離、ウォード法）を行った。

3 結果と考察

3・1 ダイオキシン類濃度

過去10年間の常時監視による水質ダイオキシン類濃度の傾向について、図2及び表2に示す。

これまでに水質環境基準を超過したのは、平成12年度の雁田橋（1.4pg-TEQ/L）、平成14年度の宇ノ気川橋（2.3pg-TEQ/L）及び浦能瀬橋（1.2pg-TEQ/L）、平成19年度の宇ノ気川橋（1.5pg-TEQ/L）及び浦能瀬橋（2.2pg-TEQ/L）である。図2に示すとおり、宇ノ気川橋及び浦能瀬橋は他の測定地点と比較してダイオキシン類濃度が高い状態にある。また、この2地点の下流に位置する河北潟中央がこの2地点に次いでダイオキシン類濃度が高い。なお、雁田橋は一時的に水質環境基準の超過は見られたが、平均値は0.43pg-TEQ/Lであった。

なお、これまでの報告^{1), 4), 5)}では水質のダイオキシン類濃度とSSには高い相関が見られており、今回の常時監視においても、概ねSSが高い場合には水質のダイオキシン類濃度も高い傾向が見られる。

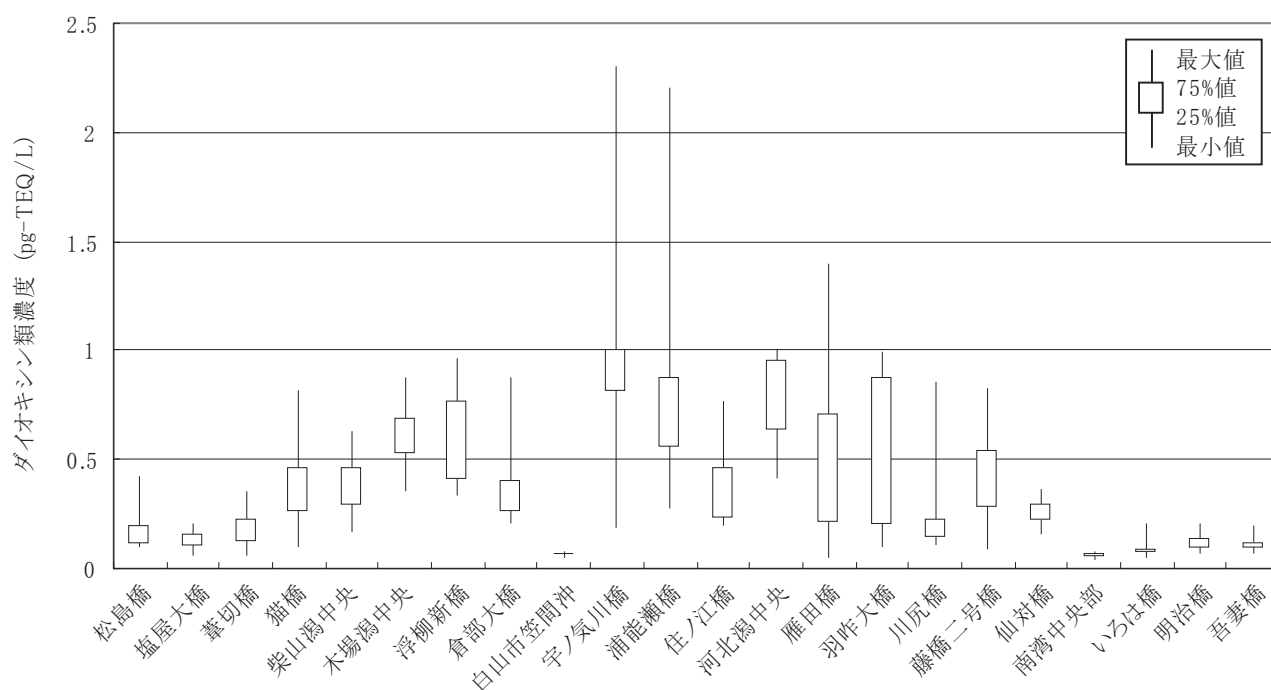


図2 過去10年間の水質ダイオキシン類常時監視結果

表2 過去10年間の水質ダイオキシン類常時監視結果

測定地点名	ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/L)			SS (mg/L)
	最大値	最小値	平均	
松島橋	0.42	0.098	0.19	8.0
塩屋大橋	0.21	0.060	0.12	6.1
葦切橋	0.35	0.060	0.17	6.7
猫橋	0.82	0.097	0.36	5.7
柴山潟中央	0.63	0.17	0.36	13
木場潟中央	0.88	0.35	0.57	14
浮柳新橋	0.96	0.33	0.53	14
倉部大橋	0.88	0.21	0.40	15
白山市笠間沖	0.076	0.046	0.063	4.2
宇ノ気川橋	2.3	0.19	0.97	7.6
浦能瀬橋	2.2	0.28	0.82	6.9
住ノ江橋	0.77	0.20	0.36	6.8
河北潟中央	1.0	0.41	0.75	19
雁田橋	1.4	0.053	0.43	7.0
羽咋大橋	0.99	0.10	0.44	9.8
川尻橋	0.86	0.11	0.27	8.6
藤橋二号橋	0.83	0.091	0.38	6.8
仙対橋	0.36	0.16	0.26	12
南湾中央部	0.075	0.037	0.055	3.8
いろは橋	0.21	0.050	0.086	4.5
明治橋	0.21	0.070	0.12	7.3
吾妻橋	0.20	0.071	0.11	8.3

* 年平均値を集計した。

3・2 ダイオキシン類異性体組成の特徴

毒性等価係数が定められている29異性体と汚染源の推定のために測定した3異性体（1, 3, 6, 8-TeCDD, 1, 3, 7, 9-TeCDD及び1, 2, 7, 8-TeCDF）について、これらの組成を各異性体の濃度の総和に占める比率で比較

したものを図3に示す。

各地点ともPCPの不純物として含まれている異性体（1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD, OCDD等）やCNPの不純物として含まれている異性体（1, 3, 6, 8-TeCDD, 1, 3, 7, 9-TeCDD等）が高い比率で検出されている。

3・3 汚染起源の推計

ダイオキシン類異性体組成の特徴より水田農薬不純物の影響が大きいと推定されることから、汚染起源としてPCP, CNP及び燃焼起源を想定し、重回帰分析によりそれぞれの汚染起源の寄与率を推計した。

重回帰分析の結果を表3に示す。得られた回帰式の決定係数（ R^2 ）は0.830～0.995であった。南湾中央部のみ0.830と低く、PCP, CNP及び燃焼起源以外の影響があるものと思われる。偏回帰係数の検定の結果はすべて危険率5%で有意であった。

重回帰分析により汚染源を推計した結果を図4に示す。いずれの地点ともPCPとCNPの寄与率合計が80%以上、塩屋大橋及び南湾中央部を除けば90%以上を占めており、農薬不純物の寄与が高いことを示している。PCPとCNPの寄与率の比較では、宇ノ気川橋及び浦能瀬橋はPCPの寄与率が高く、60%前後である。その他の測定地点では川尻橋、河北潟中央及び南湾中央部がCNPよりPCPの寄与率が高い。前述の5地点以外の調査地点はPCPよりCNPの寄与率が高く、倉部大橋及び白山笠間沖はCNPの寄与率が80%以上である。

PCPとCNPの寄与率の差を生じさせる要因として土地改良事業があげられる⁴⁾。PCPは1960年前後から使用

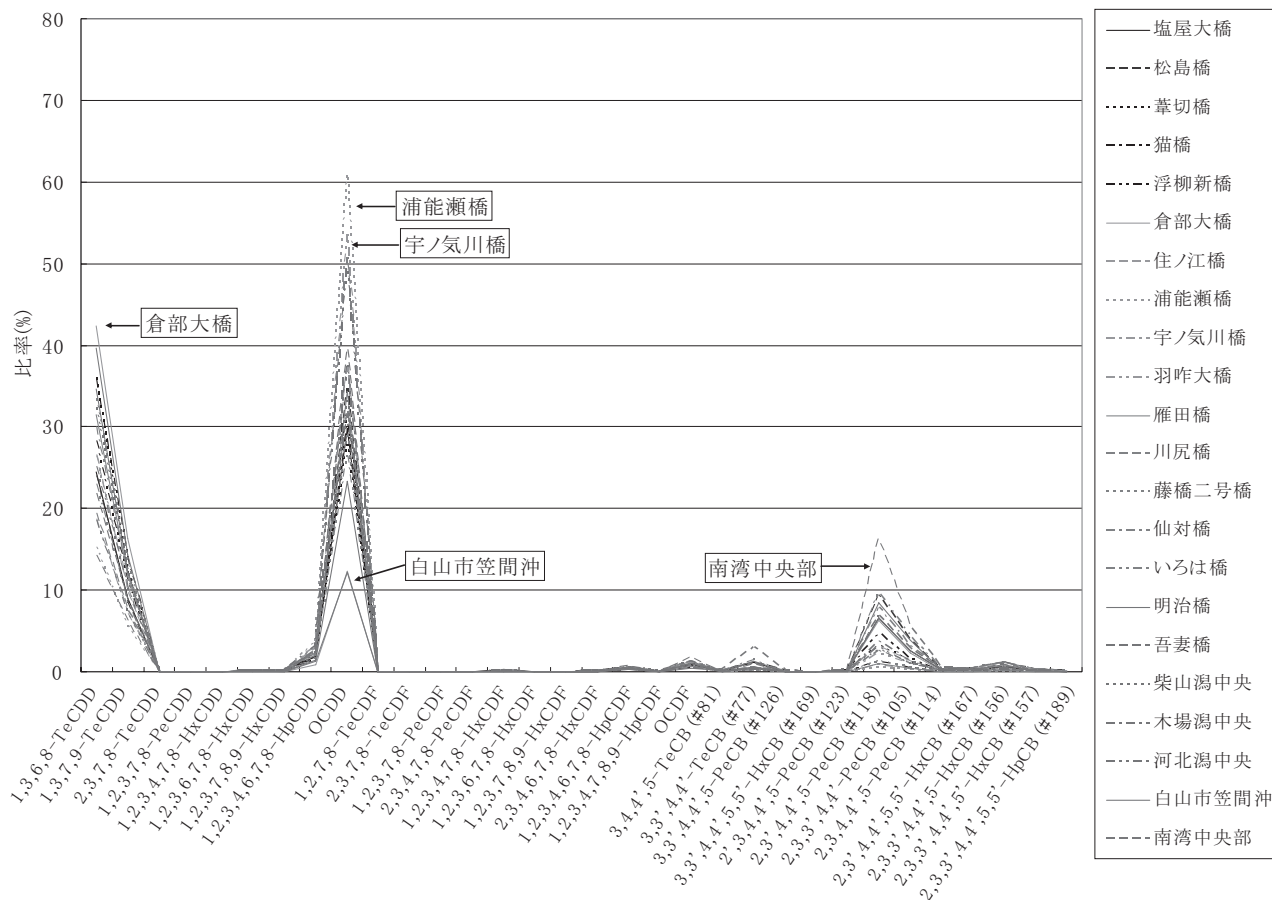


図3 ダイオキシン類異性体組成

表3 重回帰分析結果

測定地点名	偏回帰係数 (t値)						決定係数 R ²
	b _{PCP}		b _{CNP}		b _{燃烧起源}		
塩屋大橋	0.309	(21.8)	0.282	(21.8)	0.151	(5.66)	0.976
松島橋	0.621	(18.9)	0.488	(21.9)	0.0818	(1.32)	0.960
葦切橋	0.538	(28.7)	0.792	(62.2)	0.0568	(1.60)	0.993
猫橋	1.61	(34.5)	2.24	(71.0)	0.154	(1.74)	0.995
浮柳新橋	1.87	(20.9)	1.96	(32.3)	0.256	(1.51)	0.977
倉部大橋	0.61	(9.93)	2.52	(60.5)	0.201	(1.73)	0.991
住ノ江橋	1.17	(30.4)	0.968	(37.3)	0.102	(1.41)	0.985
浦能瀬橋	4.30	(37.1)	1.27	(16.1)	0.124	(0.565)	0.979
宇ノ気川橋	5.37	(38.0)	2.22	(23.1)	0.281	(1.05)	0.982
羽咋大橋	1.68	(35.3)	1.41	(43.5)	0.151	(1.67)	0.989
雁田橋	1.39	(36.8)	1.47	(57.7)	0.103	(1.45)	0.993
川尻橋	1.41	(37.4)	0.646	(25.3)	0.0814	(1.14)	0.983
藤橋二号橋	1.20	(30.5)	1.66	(62.0)	0.154	(2.06)	0.993
仙対橋	0.638	(17.2)	0.849	(33.7)	0.121	(1.72)	0.977
いろは橋	0.232	(17.0)	0.196	(21.1)	0.0403	(1.56)	0.955
明治橋	0.296	(18.9)	0.503	(47.3)	0.0636	(2.14)	0.987
吾妻橋	0.314	(27.3)	0.198	(25.4)	0.0351	(1.61)	0.957
柴山潟中央	1.36	(27.3)	1.56	(56.5)	0.120	(1.55)	0.992
木場潟中央	2.29	(29.0)	1.85	(34.5)	0.216	(1.44)	0.983
河北潟中央	3.08	(36.0)	1.37	(23.5)	0.177	(1.09)	0.981
白山市笠間沖	0.0488	(8.24)	0.186	(46.3)	0.0288	(2.57)	0.985
南湾中央部	0.0318	(10.3)	0.0166	(7.90)	0.0089	(1.51)	0.830

自由度はいずれも37である。

され1990年に農薬登録が失効し、CNPは1960年後半から使用され1996年に農薬登録が失効している。国内におけるPCP及びCNPに由来するダイオキシン類総量の推定⁶⁾を図5に示す。1970～71年を境にPCPからCNP由来の汚染へと移行したことが把握できる。このように、PCPからCNP由来の汚染の変遷と水田の土地改良（実施時期、覆土の履歴等）によりPCPとCNPの寄与率に差を生じさせるものと考えられる。

PCPの不純物として含まれている異性体（1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD）は毒性等価係数が定められており、CNPの不純物として含まれている異性体（1,3,6,8-TeCDD, 1,3,7,9-TeCDD）は毒性等価係数が定められていないことか

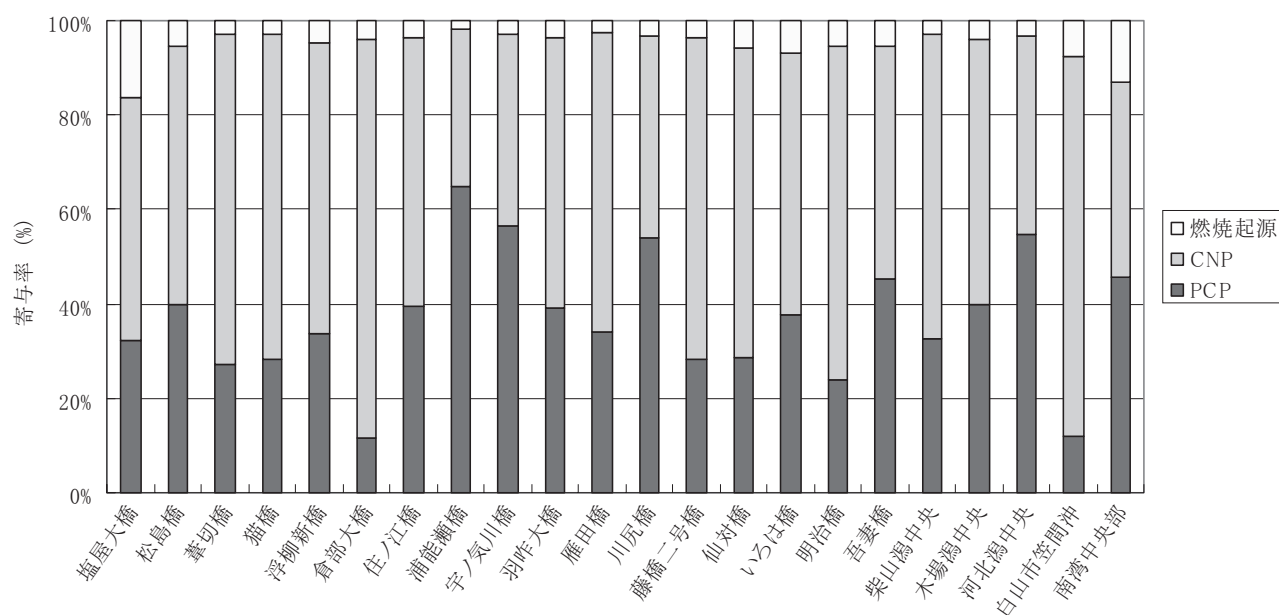
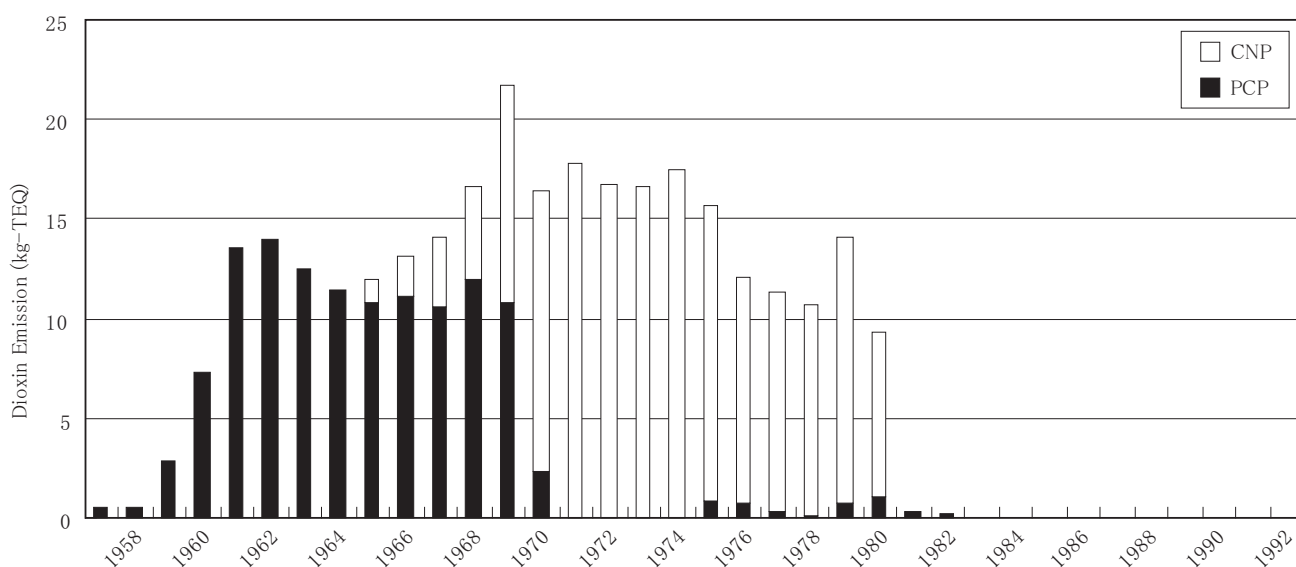


図4 重回帰分析による汚染起源推計

図5 国内におけるPCP及びCNPに由来するダイオキシン類総量の推定⁶⁾

ら、PCPの寄与率が高い場合、毒性等量（TEQ：Toxic Equivalent Quantity）で表されるダイオキシン類濃度は高くなると考えられる。

3・4 クラスター分析

各測定地点においてダイオキシン類異性体の組成が異なることから、これらデータを用いてクラスター分析し、測定地点間の類似性を求め、宇ノ気川橋及び浦能瀬橋と他の測定地点とを比較検討した。

クラスター分析の結果（樹形図）を図6に示す。宇ノ気川橋、浦能瀬橋、川尻橋及び河北潟中央は県内他の測定地点とは類似性に距離があるグループとなっている。これら測定地点は汚染起源の推計によりPCPの寄与率が

高い測定地点である。

3・5 ダイオキシン類濃度が高い原因の考察

宇ノ気川橋及び浦能瀬橋と県内他の測定地点との違いが汚染起源の推計及びクラスター分析により明らかとなった。宇ノ気川橋及び浦能瀬橋は、県内その他の測定地点と比較して、汚染起源のPCPの寄与率がCNPより高いことや、ダイオキシン類異性体の組成に違いが見られる。

宇ノ気川橋及び浦能瀬橋のダイオキシン類濃度が高い原因として、これら要因が関わっているものと思われる。しかし、川尻橋のように宇ノ気川橋及び浦能瀬橋と同様の傾向（汚染起源の推計及びクラスター分析の結果）を

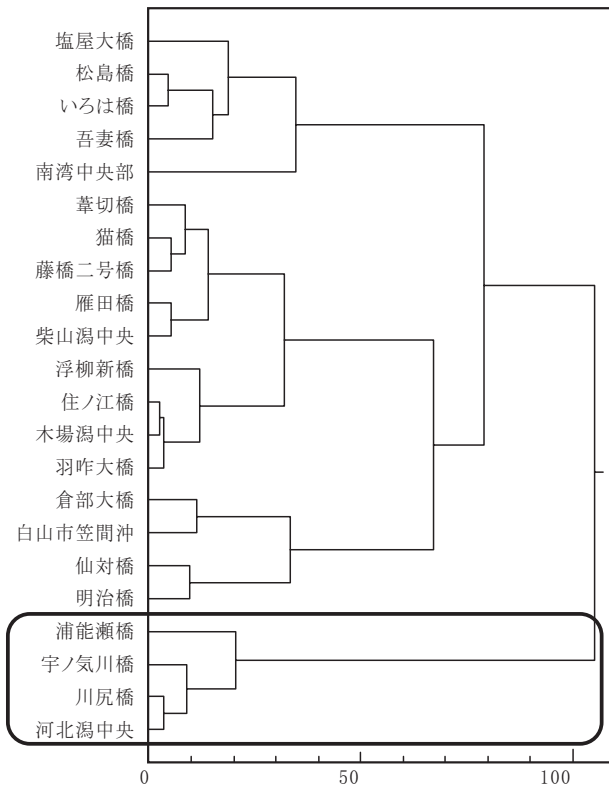


図6 クラスター分析結果（樹形図）

示す測定地点があることから、更にその他の要因が関わっているものと思われる。

その他の主な要因としては底質の巻上がり⁴⁾が考えられる。現在、SSや底質の粒度^{1), 7)}等とダイオキシン類濃度の関係について調査を進めているところである。

4 まとめ

- (1) 過去10年間の常時監視によるダイオキシン類濃度の傾向では、宇ノ気川橋及び浦能瀬橋は県内他の測定地点と比較してダイオキシン類濃度が高い状態にあった。
- (2) ダイオキシン類異性体組成の特徴から、県内の各測定地点とも水田農薬不純物の影響が示唆された。
- (3) 汚染起源の推計では、県内の各測定地点とも水田農薬不純物による汚染起源が80%以上であった。また、PCPとCNPの寄与率の比較では、宇ノ気川橋及び浦能瀬橋はPCPの占める比率が高く60%前後であった。

- (4) クラスター分析の結果、宇ノ気川橋及び浦能瀬橋は県内他の測定地点と類似性に距離があった。
- (5) 宇ノ気川橋及び浦能瀬橋のダイオキシン類濃度が高い原因として、前述（(3)及び(4)）の要因が関わっているものと思われるが、更にその他の要因が関わっているものと思われる。その他の主な要因としては、底質の巻上がり等が考えられる。

文 献

- 1) 野口邦雅, 岡 秀雄, 清水隆二, 塚林 裕, 蔵本和夫：ダイオキシン類の水質環境基準超過事例についての考察, 石川県保健環境センター研究報告書, **45**, 23-31 (2008)
- 2) MASUNAGA Shigeki, TAKASUGA Takumi and NAKANISHI Junko : Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations, *Chemosphere*, **44**, 873-885 (2001)
- 3) 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—汚染起源の推定と寄与率の試算—, 岐阜県保健環境研究所報, **11**, 9-14 (2003)
- 4) 加藤謙一, 中村朋之, 菱沼早樹子, 鈴木 滋, 斎藤善則, 橋本俊次, 柏木宣久：ダイオキシン類の発生源推定に関する研究Ⅱ（宮城県内の推定事例）, 宮城県保健環境センター年報, **23**, 65-67 (2005)
- 5) KAKIMOTO Hitoshi, OKA Hideo, MIYATA Yoshiaki, YONEZAWA Yumiko, NIIKAWA Akiko, KYUDO Hirohisa, NING Tang, TORIBA Akira, KIZU Ryoichi and HAYAKAWA Kazuichi : Homologue and isomer distribution of dioxins observed in water samples collected from Kahokugata Lagoon and inflowing rivers, Japan, *Water Research*, **40**, 1929-1940 (2006)
- 6) 清家伸康, 大谷 卓, 上路雅子, 高菅卓三, 都築伸幸：水田土壤中ダイオキシン類の起源と推移, *Journal of Environmental Chemistry*, **13**, 117-131 (2003)
- 7) 国土交通省河川局河川環境課：平成12年度全国一級河川におけるダイオキシン類に関する実態調査等の結果について（平成13年12月18日）