

福岡市の公共用水域における水質・底質中ダイオキシン類調査結果

山下紗矢香・豊福星洋・戸渡寛法・宇野映介・松尾友香

福岡市保健環境研究所環境科学課

Survey on Dioxins and dioxin-like compounds in Water and Bottom Sediments in Public Water of Fukuoka City

Sayaka YAMASHITA, Seiyo TOYOFUKU, Hironori TOWATARI, Eisuke UNO and Yuka MATSUO

Environmental Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

福岡市ではダイオキシン類対策特別措置法が施行されたことを受け、公共用水域におけるダイオキシン類の測定を行ってきた。今回、平成13年度から平成26年度までの結果をまとめたところ、水質については博多湾より河川において毒性等量が高く、底質については河川より博多湾において毒性等量が高いことが分かった。また、底質については毒性等量と強熱減量の間に相関関係があることが分かった。

Key Words : ダイオキシン Dioxin, ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン PCDD, ポリ塩化ジベンゾフラン PCDF, コプラナーPCB co-PCB, 海水 sea water, 河川水 river water, 底質 bottom sediment

1 はじめに

ダイオキシン類の発生源としては、主にごみ焼却による燃焼が挙げられるが、その他にも製鋼用電気炉、たばこの煙、自動車排ガス等、様々な発生源が存在する。また、かつて使用されていたPCBや一部農薬に不純物として含まれていたものが環境中に蓄積されている可能性も示唆されている¹⁾。

日本におけるダイオキシン類の排出量は年々減少しているものの、平成25年度PRTRデータによると、届出排出量・移動量合計 1,809g-TEQ/年、そのうち公共水域への排出量は1,066mg-TEQ/年であった。

全国規模での環境中ダイオキシン類調査については、平成9年度から大気汚染防止法に基づき調査が実施されているほか、平成10年度には「ダイオキシン類全国緊急一斉調査」により大気、公共用水域水質・底質、地下水質および土壌について、平成11年度には「平成11年度公共用水域等のダイオキシン類調査」で公共用水域水質・底質および地下水質について調査されてきた²⁾。

平成12年1月にダイオキシン類対策特別措置法が施行されて以降、全国的に大気、公共用水域水質・底質、地下水および土壌のダイオキシン類に係る調査が行われて

いる。福岡市でもダイオキシン類について継続的に調査を行っているが、今回、平成13年度から平成26年度までの公共用水域水質・底質について調査結果をまとめたので報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点および調査日

水質試料については平成13～19年度までは6月および12月、平成20～21年度は5月および12月、平成22～26年度は5月および11月の年2回調査を行った。調査は福岡市内河川および博多湾の環境基準点のうち図1に示す17地点とした。なお、平成26年度調査について、5月は図1に示す17地点から休也橋と飛石橋を除いた15地点で調査を行い、11月はさらに博多湾3地点を除いた12地点で調査を行った。

底質試料については毎年8月に年1回サンプリングを行った。調査地点は水質と同様に図1に示す地点である。なお、底質試料についても平成26年度は図1に示した17地点から休也橋と飛石橋を除いた15地点で調査を行った。

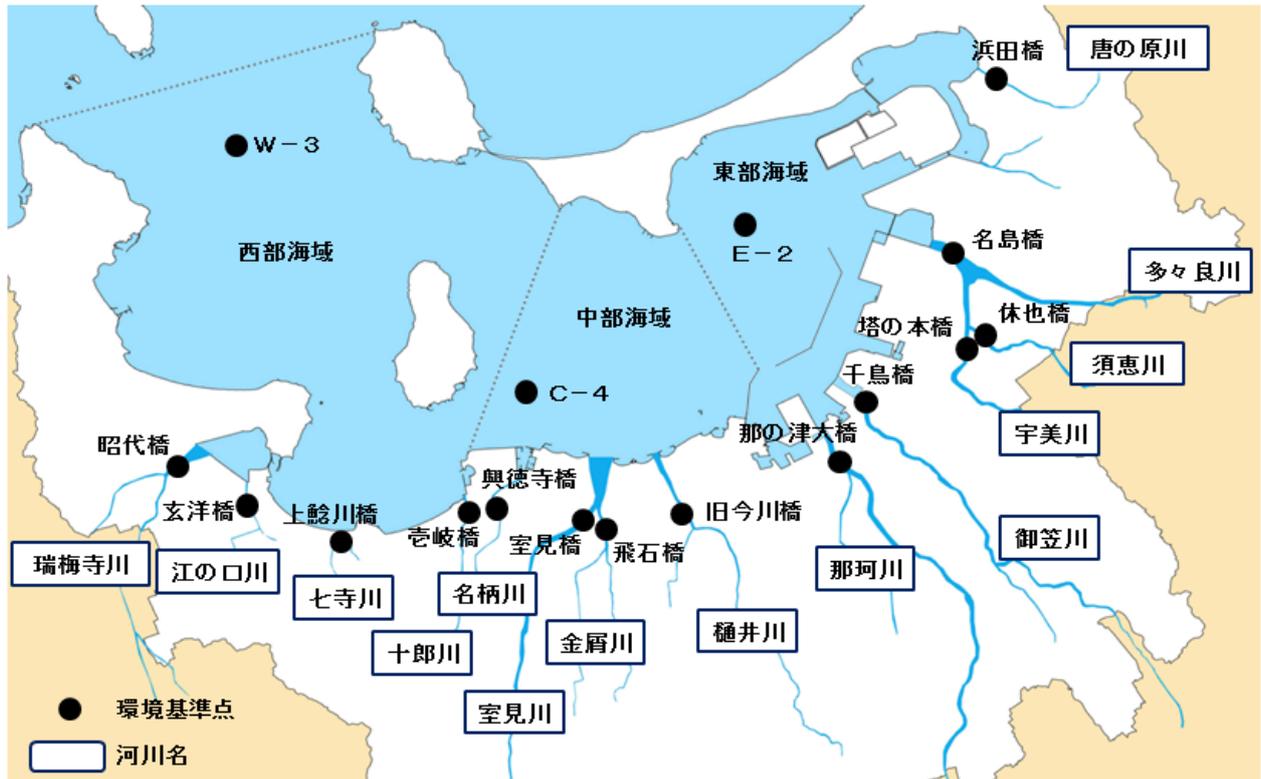


図1 調査地点図

2.2 測定方法

水質試料については JIS K 0312 工業用水・工場排水中のダイオキシン類測定方法に従い、底質試料については「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル³⁾」に従い測定を行った。

3 調査結果および考察

3.1 ダイオキシン類毒性等量の推移

3.1.1 水質におけるダイオキシン類毒性等量推移

平成 13 年度から平成 26 年度におけるダイオキシン類毒性等量(TEQ)の推移を図 2 に示す。値は博多湾および河川それぞれ全ての測定地点の平均値を用いた。なお、毒性等価係数(TEF)については平成 13 年度から平成 19 年度までは平成 10 年に WHO より提案された TEF 値(WHO 1998 TEF)を、平成 20 年度以降は平成 18 年に WHO より提案された TEF 値(WHO 2006 TEF)を用いた(表 1)。

河川については平成 16 年度までは夏季に高くなる傾向が見られるが、平成 17 年度以降は季節による変化は見られなくなった。平成 13 年度から平成 23 年度にかけて減少傾向にあったが、その後横ばいで推移し濃度変化は見られなくなった。博多湾については季節変動は見られなかったが、平成 13 年度から平成 14 年度にかけて減少傾向にあり、それ以降は横ばいとなった。どの年度にお

いても博多湾が河川より濃度が低い結果となっていた。

平成 13 年度から平成 26 年度まで環境基準(年平均 1pg-TEQ/L)を超過した地点はなかった。また、平成 25 年度ダイオキシン類に係る環境調査結果²⁾によると、公共用水域水質については全国 1,537 地点で調査を行った結果、平均 0.19pg-TEQ/L となっている。福岡市における平成 25 年度の調査結果は平均 0.14pg-TEQ/L であり、全国平均を下回る結果であった。

山崎らの報告⁴⁾では、ダイオキシン類毒性等量と SS には相関係数 0.758(寄与率 0.575)と相関が見られるが、福岡市の平成 13 年度から平成 26 年度までのダイオキシン類毒性等量と SS の相関係数は 0.54(寄与率 0.29)と低い値であった。(図 3)

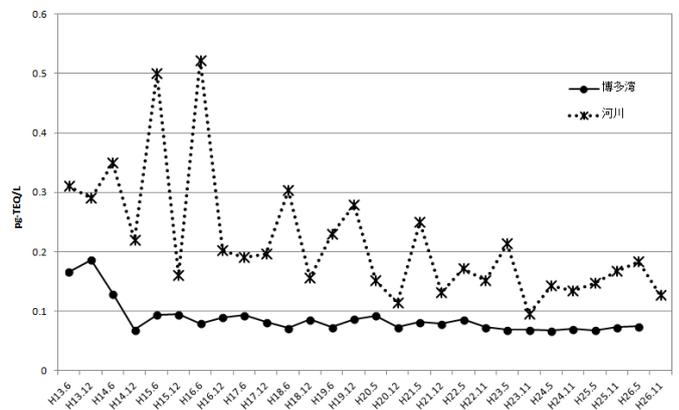


図2 水質におけるダイオキシン類毒性等量推移

表 1 TEF 値

化合物名	TEF値			
	(WHO 1998 TEF)	(WHO 2006 TEF)		
PCDD	2,3,7,8-TeCDD	1	1	
	1,2,3,7,8-PeCDD	1	1	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01	
	OCDD	0.0001	0.0003	
PCDF	2,3,7,8-TeCDF	0.1	0.1	
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.03	
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.3	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01	
	OCDF	0.0001	0.0003	
	co-PCB	3,4,4',5'-TeCB	0.0001	0.0003
		3,3',4,4'-TeCB	0.0001	0.0001
		3,3',4,4',5'-PeCB	0.1	0.1
3,3',4,4',5,5'-HxCB		0.01	0.03	
2,3,3',4,4'-PeCB		0.0001	0.00003	
2,3,4,4',5'-PeCB		0.0005	0.00003	
2,3',4,4',5'-PeCB		0.0001	0.00003	
2,3,4,4',5'-PeCB		0.0001	0.00003	
2,3,3',4,4',5'-HxCB		0.0005	0.00003	
2,3,3',4,4',5'-HxCB		0.0005	0.00003	
2,3',4,4',5,5'-HxCB		0.00001	0.00003	
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB		0.0001	0.00003	

3.1.2 底質におけるダイオキシン類毒性等量推移

平成 13 年度から平成 26 年度までの底質におけるダイオキシン類毒性等量(TEQ)の推移を図 4 に示す。値は博多湾および河川それぞれ全ての測定地点の平均値を用いた。

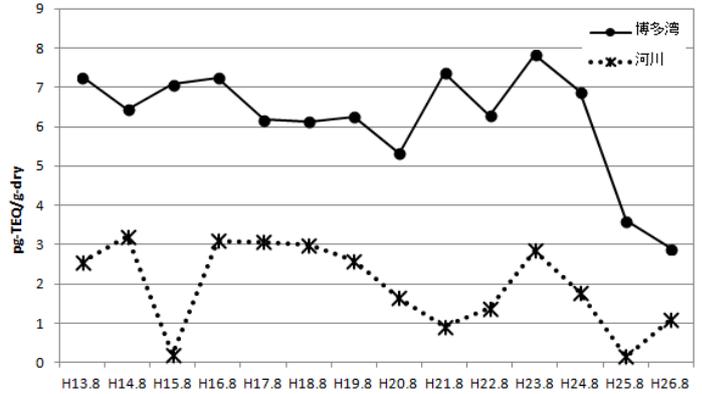


図 4 底質におけるダイオキシン類毒性等量推移

底質は水質に比べて測定回ごとのバラつきが大きくなっていった。また、底質においては博多湾が河川より濃度が高く、水質とは異なる傾向を示した。

平成 25 年度ダイオキシン類に係る環境調査結果²⁾によると、公共用水域底質については全国 1,247 地点で調査を行った結果、平均 6.7pg-TEQ/g-dry であった。福岡市の平成 25 年度測定結果は平均 0.76pg-TEQ/g-dry であり、全国平均を下回る結果であった。また、平成 13 年度から平成 26 年度まで環境基準(年平均 150pg-TEQ/g-dry)を超過した地点はなかった。

ダイオキシン類毒性等量と強熱減量について相関を調べたところ、平成 13 年度から平成 26 年度まで全地点における相関係数は 0.77(寄与率 0.59)であり正の相関があった(図 5)。有機物の多い底質にダイオキシン類は吸着されやすいものと考えられる。

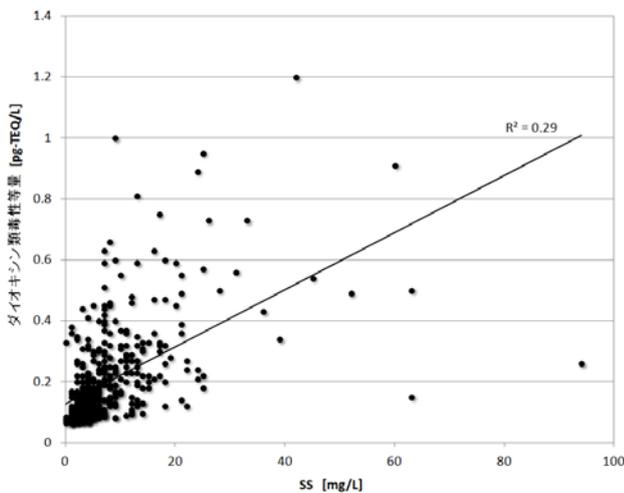


図 3 ダイオキシン類毒性等量と SS の相関関係

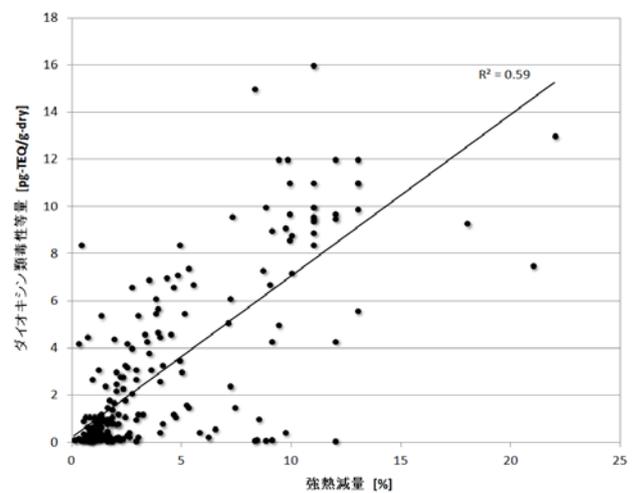


図 5 ダイオキシン類毒性等量と強熱減量の相関関係

ダイオキシン類が環境中に排出されてからの移動経路は、大気→降下ばいじん→水域・土壌→底質または水域・土壌→底質となることが知られている⁵⁾。そのため、河川水中のダイオキシン類は有機物の多く存在する河口部および博多湾の底質へ移行すると考えられる。その結果、水質においては博多湾よりも河川で濃度が高く、底質においては河川よりも博多湾で濃度が高くなったと考えられる。

3.2 ダイオキシン類濃度の推移

3.2.1 水質におけるダイオキシン類濃度の推移

博多湾および河川における水質中 PCDDs, PCDFs および co-PCBs の濃度推移を図 6 および図 7 に示す。PCDDs については博多湾では平成 13 年度より濃度変化がほぼ見られないにもかかわらず、河川においては測定毎に大きく変動していた。PCDFs について、河川については PCDDs と似た挙動を示しているものの、博多湾については平成 13 年度から平成 14 年度にかけて濃度の低下が見られ、その後は横ばいとなっていた。co-PCBs については、博多湾、河川ともに平成 13 年度から平成 14 年度にかけて大きく濃度が低下する傾向を示していた。

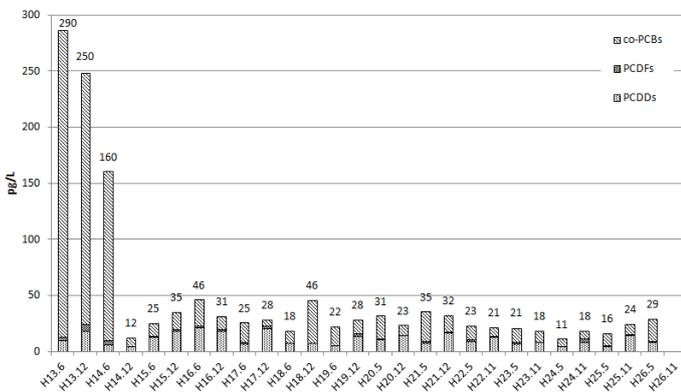


図 6 博多湾水質におけるダイオキシン類濃度推移

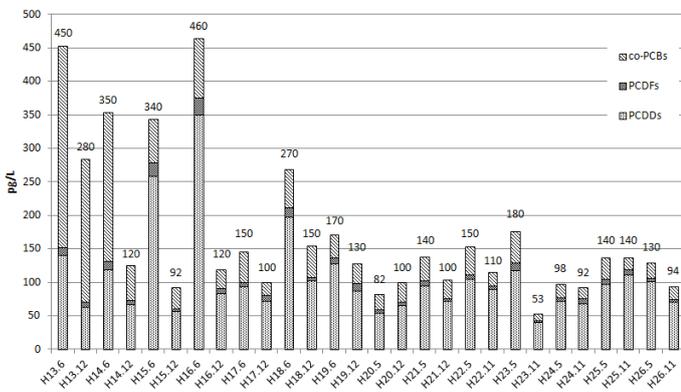


図 7 河川水質におけるダイオキシン類濃度推移

PCDDs, PCDFs および co-PCBs の各割合を図 8, 9 に示す。博多湾においては co-PCBs が主成分となっているが、河川においては PCDDs が主成分となっており、河川と博多湾では成分が異なっていることが分かった。博多湾における co-PCBs の割合は河川における co-PCBs の割合よりも 20 ポイント程度高くなる傾向にあった。

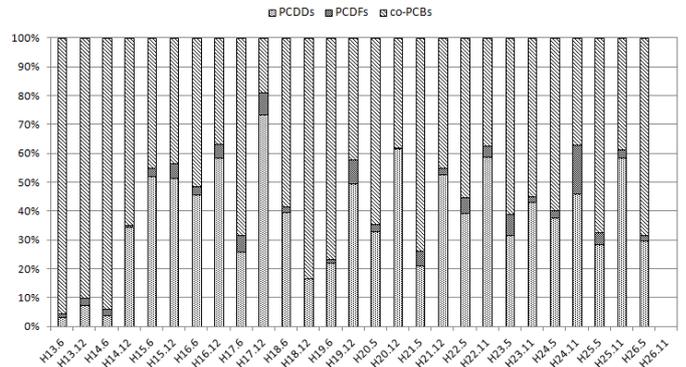


図 8 博多湾水質におけるダイオキシン類の割合の推移

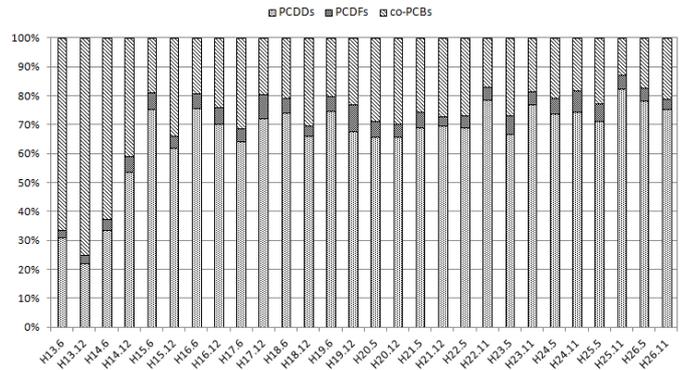


図 9 河川水質におけるダイオキシン類の割合の推移

3.2.2 底質におけるダイオキシン類濃度の推移

博多湾および河川における底質中 PCDDs, PCDFs および co-PCBs の濃度推移を図 10, 11 に示す。博多湾、河川ともに測定毎に変動が大きくなっていった。水質においては平成 13 年度から平成 14 年度にかけて濃度低下が見られたにもかかわらず、底質においては同様な変化は見られなかった。また、水質とは異なり合計濃度は河川より博多湾で高くなった。また、PCDDs, PCDFs および co-PCB の各割合を図 12, 13 に示すが、博多湾と河川における各組成の割合はあまり変わらず、ともに PCDDs が 50% 以上占めていた。

3.3 各調査地点における PCDDs/PCDFs 同族体比

3.3.1 水質における PCDDs/PCDFs 同族体比

水質におけるダイオキシン類の異性体組成を調べるために各調査地点における PCDDs および PCDFs の同族体の濃度比を調べた(図 14)。図 6 および図 7 に示したとおり、博多湾と河川では PCDDs および PCDFs 濃度には大

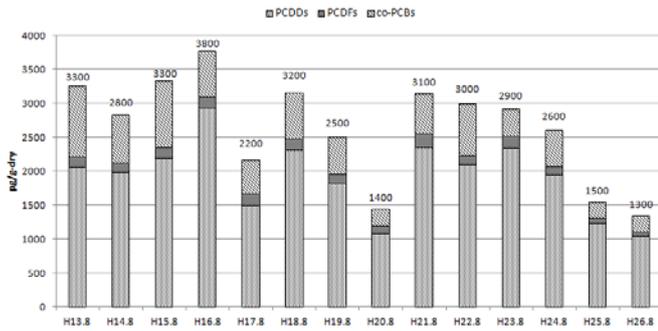


図 10 博多湾底質におけるダイオキシン類濃度推移

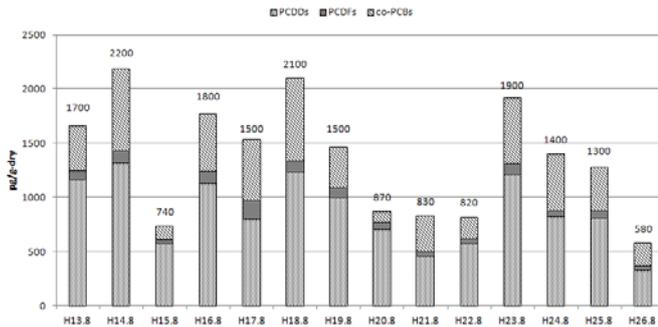


図 11 河川底質におけるダイオキシン類濃度推移

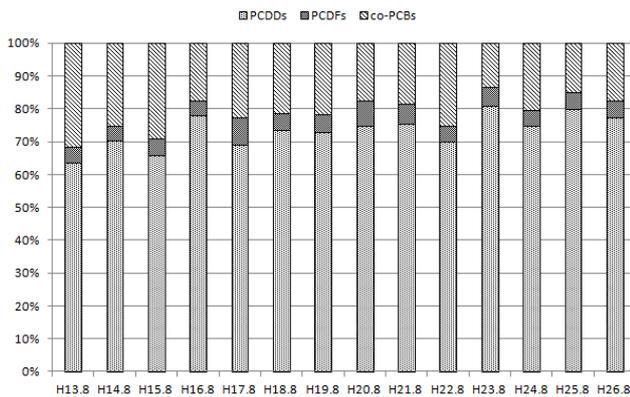


図 12 博多湾底質におけるダイオキシン類の割合の推移

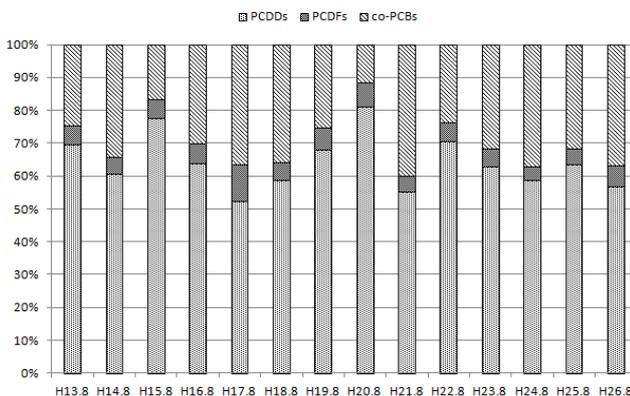


図 13 河川底質におけるダイオキシン類の割合の推移

きな差が見られていた。しかしながら、PCDDs および PCDFs の同族体濃度比は博多湾、河川ともに OCDD が最も高くなっており、次に TeCDDs が高い傾向は同じであ

り、博多湾と河川による差は現れなかった。

3.3.2 底質における PCDDs/PCDFs 同族体比

底質におけるダイオキシン類の異性体組成を調べるために各調査地点における PCDDs および PCDFs の同族体濃度比を調べた。結果を図 15 に示す。水質と同様に OCDF の割合が高くなった。しかし、水質とは異なり調査地点における差が生じた。

博多湾と河川の PCDDs/PCDFs 同族体濃度比を比べると、博多湾では河川に比べて TeCDDs の割合が低くなり、PeCDDs および HxCDDs の割合が高くなった。また、博多湾水質と底質で比較を行うと、底質では水質に比べて HpCDDs の割合が高くなった。河川については西部河川を中心に TeCDDs の割合が高くなっており、玄洋橋においては OCDD よりも TeCDDs の割合が高くなった。ダイオキシン類の排出源として、焼却施設や工場からの排ガスおよび排水、過去に使用した農薬に含まれる不純物や、過去に使用された PCBs 等が挙げられている⁵⁾。TeCDDs は過去に使用された農薬である CNP(クロロニトロフェン)製剤中の不純物として含まれていることが分かっており⁶⁾、西部地域は東部地域に比べて水田等が多いことから、底質中の TeCDDs が比較的高くなったものと考えられる。

4 まとめ

平成 13 年度から平成 26 年まで福岡市内の公共用水域においてダイオキシン類の測定を行った。博多湾水質については平成 13 年度から平成 14 年度にかけて co-PCBs 濃度が低下しており、毒性等量の低下も見られたが、平成 15 年度以降はダイオキシン類濃度および毒性等量ともに横ばいで推移した。河川水質については平成 13 年度から平成 16 年度にかけては毒性等量には季節変動があるように考えられたが、それ以降は季節による変動は見られなかった。また、博多湾、河川ともに環境基準を超過した地点は存在せず、すべての測定回において博多湾より河川の毒性等量が高い傾向にあった。

底質については博多湾、河川ともに変動が大きく、水質とは異なり河川よりも博多湾の毒性等量が高い結果となった。河川同様に環境基準を超過した地点はなかった。毒性等量と強熱減量の間には相関が見られ、有機物の多い地点にダイオキシン類が蓄積しやすいものと考えられた。また、底質における PCDDs/PCDFs 同族体比を調べたところ、西部河川において TeCDDs の割合が他に比べて高くなっており、過去に使用された農薬に含まれた CNP が原因である可能性が考えられた。

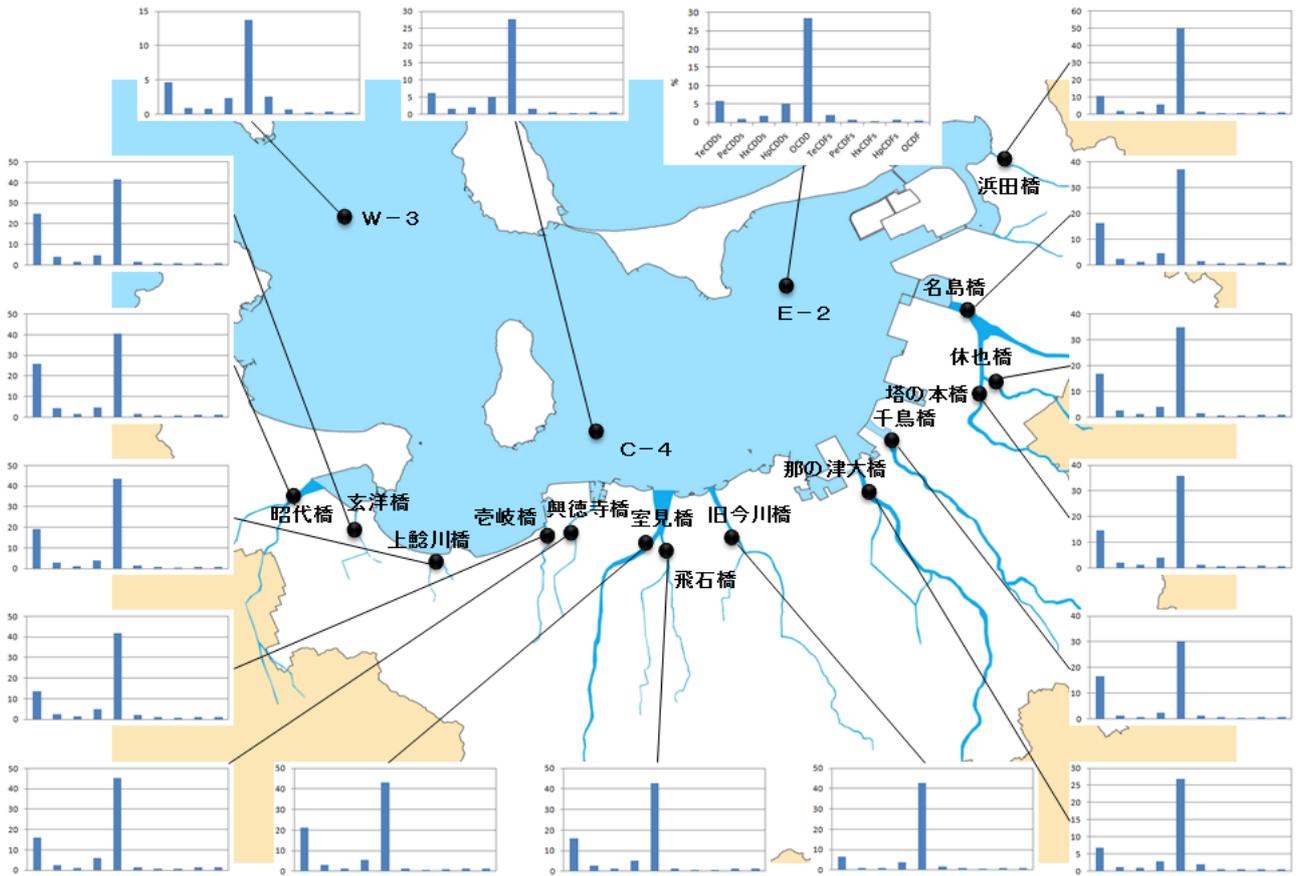


図 14 水質における各調査地点の PCDDs/PCDFs 同族体濃度比

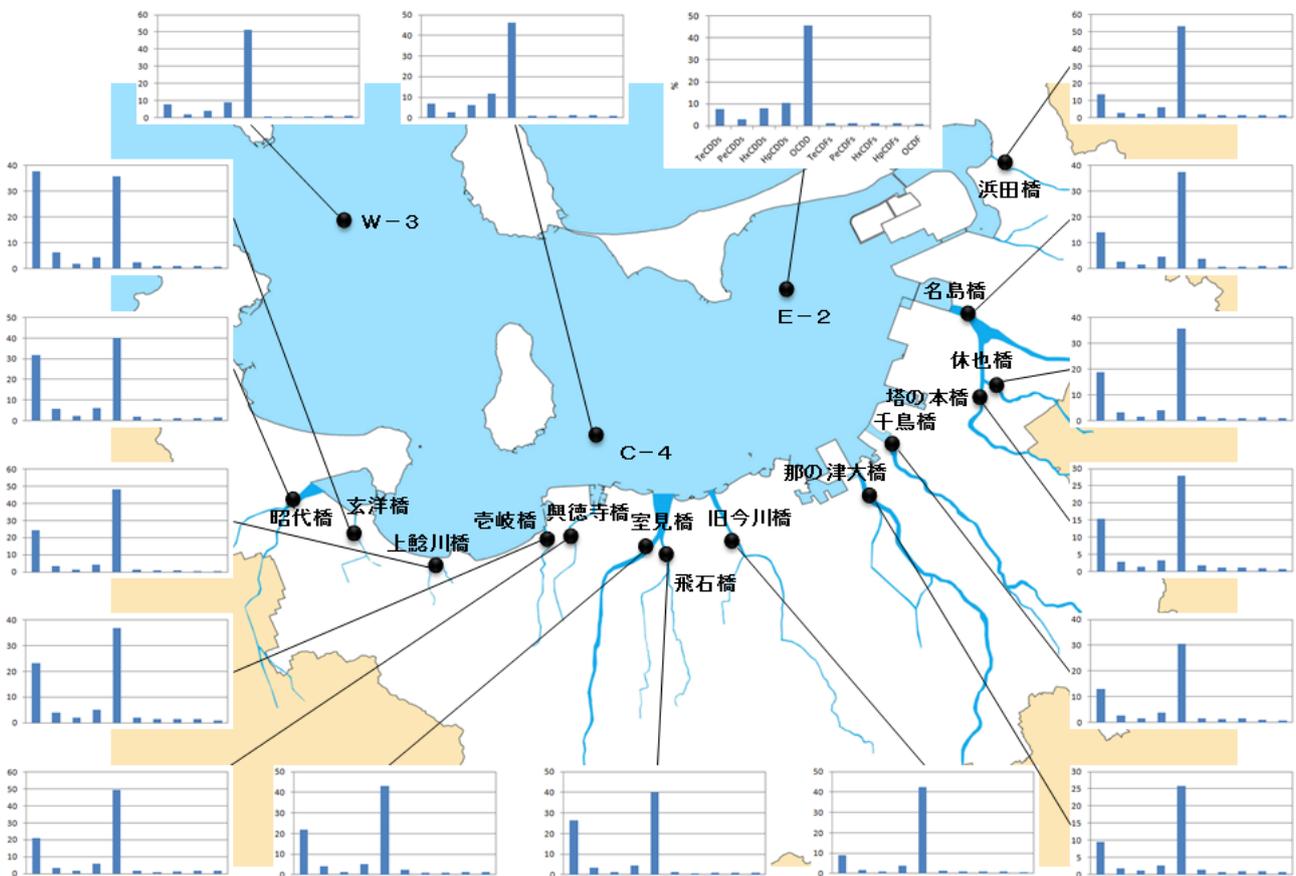


図 15 底質における各調査地点の PCDDs/PCDFs 同族体濃度比

文献

- 1) 環境省水・大気環境局総務課ダイオキシン対策室：ダイオキシン類, 2012
- 2) 環境省:平成 25 年度ダイオキシン類に係る環境調査結果, 2015
- 3) 環境省水・大気環境局水環境課：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル, 2009
- 4) 山崎正夫他：河川水中ダイオキシン類の存在形態について, 東京都環境科学研究所年報 2014 年版, 80-87, 2014
- 5) 環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室：ダイオキシン類挙動モデルハンドブック, 9-12, 2004
- 6) 清家伸康他:水田土壤中ダイオキシン類の起源と推移, 環境化学, 13, 117-131, 2003