

# 県内河川におけるダイオキシン類の分布状況及び発生由来の推定

赤崎いずみ・岩切淳・関屋幸一・中村公生・祝園秀樹・富山幸子  
徳山和秀<sup>\*1</sup>・富山典孝<sup>\*2</sup>・迫昭男<sup>\*3</sup>・森下敏朗<sup>\*4</sup>

## Distribution of Dioxins in River Water in Miyazaki Prefecture and Estimation of their Sources

Izumi AKAZAKI, Jun IWAKIRI, Kouichi SEKIYA, Kimio NAKAMURA, Hideki IWAIZONO, Sachiko TOMIYAMA, Kazuhide TOKUYAMA, Noritaka TOMIYAMA, Akio SAKO, Toshiro MORISHITA

### Abstract

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and dioxin like polychlorinated biphenyls (Co-PCBs) in river water at 90 points in Miyazaki Prefecture were investigated. The values of toxic equivalent (TEQ) were ranged in 0.010 ~ 0.58 pg-TEQ/L (0.057 pg-TEQ/L in average), and satisfied the environmental quality standard.

PCDDs/PCDFs homologue compositions and Co-PCBs isomer compositions were analyzed to estimate the contamination sources. As a result, it was suggested that quality of river water were influenced by agricultural chemicals (CNP, PCP) and the PCB products. In addition, influence of incineration were observed at a few points.

Key words : PCDDs/PCDFs, Co-PCBs, river water, contamination source

### はじめに

当所では、平成 14 年度から県内河川水におけるダイオキシン類の測定を行っている。平成 18 年度までに 58 河川 90 地点の測定を行い、県内全域のほぼ全ての環境基準点におけるデータが蓄積された。平成 14, 15 年度の調査結果については、ダイオキシン類異性体の構成比率を解析し報告したが<sup>1)</sup>、今回は、県内全域における河川水のダイオキシン類の汚染状況を把握する目的で、14, 15 年度のデータも合わせ県内河川におけるダイオキシン類の分布状況をまとめた。また、ダイオキシン類異性体の構成比率を利用し、その発生由来の推定を試みたのでその概要を報告する。

### 調査方法

#### 1 調査地点

宮崎県内の 58 河川 90 地点 (20 水系)

#### 2 調査期間

平成 14 年 4 月～平成 19 年 3 月

#### 3 分析方法

河川水約 20 L をガラス瓶に採取し、日本工業規格(JIS) K 0312(1999, 2005)に準拠して、ポリ塩化ジベンゾ-*p*-パラジオキシン(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)、コプラナーポリ塩化ビフェニル(Co-PCBs)を測定した。ダイオキシン類は毒性等価係数が設定されている 29 異性体に加え、塩素数が 4 以上の計 148 異性体について測定を行った。分析機器及び分析条件は前報<sup>1)</sup>と同様である。

#### 4 解析方法

ダイオキシン類の毒性等量及び実測濃度を用

環境科学部 <sup>\*1</sup>現 都城保健所 <sup>\*2</sup>現 環境管理課 <sup>\*3</sup>現 延岡保健所 <sup>\*4</sup>現 (財)宮崎県産業支援財団

いて解析を行った。ダイオキシン類の発生由来としては、ごみ焼却等の燃焼系、農薬クロロノフロフェン(CNP)及び農薬ペンタクロロフェノール(PCP)の不純物、塩素漂白、PCB 製品等があげられるが、それぞれの媒体で特徴的な同族体・異性体のパターンを示すことが知られており<sup>2)-4)</sup>、主成分分析や重回帰分析を用いた発生由来の推定について報告されている<sup>5)-9)</sup>。今回、その手法を用いて発生由来の推定を行った。PCDDs/PCDFs と Co-PCBs とでは発生由来が異なることを考慮し、それぞれに同族体・異性体の組成比を求め解析した。発生由来のデータは、燃焼系は当所において平成 14 年度から 18 年度において測定した県内廃棄物焼却炉等の排ガスデータを用い、その他は文献値<sup>10),11)</sup>を用いた。

### 調査結果及び考察

#### 1 河川水のダイオキシン類濃度及び毒性等量

ダイオキシン類の測定結果の概要を Table 1 に示す。90 地点の実測濃度は 0.15 ~ 410pg/L (平均 38pg/L)、毒性等量は 0.010 ~ 0.58pg-TEQ/L (平均 0.057pg-TEQ/L) であった。毒性等量については全ての地点において環境基準値 1pg-TEQ/L 以下を達成していた。また、環境省の行った平成 14 年度から 18 年度環境調査結果の全国平均値 0.23 ~ 0.29pg-TEQ/L と比較しても低い値であった (Fig.1)。

Fig.2 に県内河川のダイオキシン類実測濃度分布状況及び、毒性等量が環境基準の 1/10 (0.1pg-TEQ/L)を超えた地点を示す。0.1pg-TEQ/L を超えた地点は 90 地点中 8 地点であった。比較的河口に近い下流域が実測濃度、毒性等量共に高い傾向にあった。

毒性等量を水系別に見ると、広渡川水系(4 地点)、耳川水系 (3 地点) は全地点において低い値であった。五ヶ瀬川水系(20 地点)は河口の 1 点を除き全て低い値であった。沖田川水系は調査を行った 3 地点とも、比較的高い値であった。大淀川水系(30 地点)、一ツ瀬川水系(8 地点)、福島川水系(7 地点)は地点によってばらつきが見られた。他の水系については地点数が少ないため傾向は把握出来なかった。また、実測濃度については毒性

Table 1 Summary of dioxins concentration

	PCDDs	PCDFs	Co-PCBs	Total	TEQ
	(pg/L)			(pg-TEQ/L)	
Maximum	400	22	22	410	0.58
Minimum	0	0	0.15	0.15	0.010
Mean	32	1.9	3.2	38	0.057
Median	8.9	0.43	1.5	12	0.031

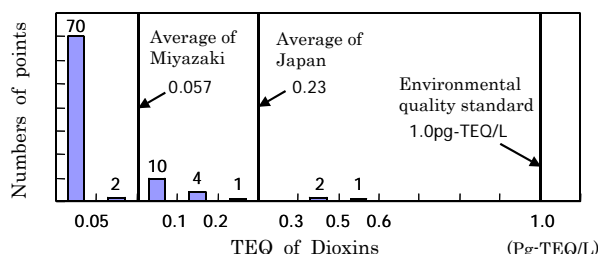


Fig.1 Histogram of TEQ of dioxins

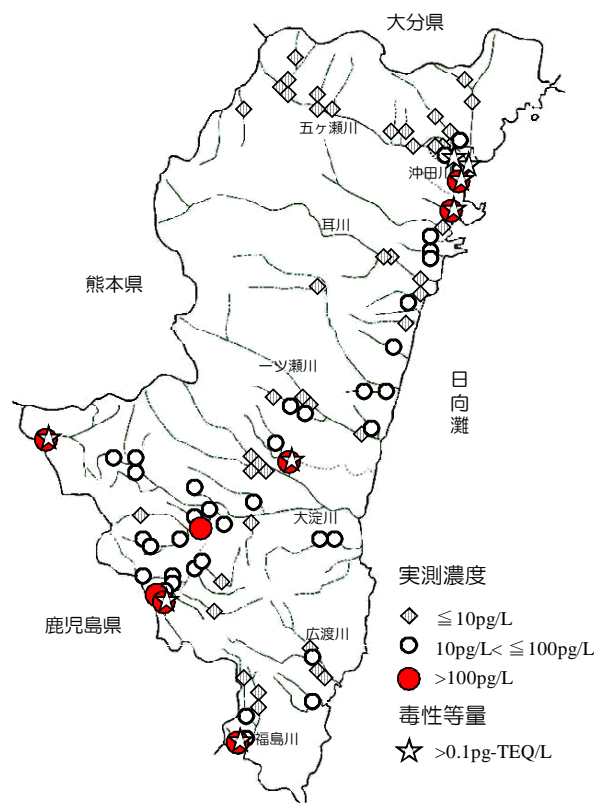


Fig.2 Distribution of dioxins concentration in river water in Miyazaki Prefecture

等量とほぼ同様の傾向を示した。

#### 2 PCDDs, PCDFs, Co-PCBs の構成比率

90 地点における PCDDs, PCDFs, Co-PCBs の構成比を求めたところ、PCDDs の構成比が最も高い地点が 78, PCDFs が 1, Co-PCBs が 11 であ

った。また、PCDFs の構成比が 10 %を超える地点は 4 地点のみであり、ほとんどの地点で PCDDs >> Co-PCBs ≧ PCDFs の関係が認められた。構成比率については、河川水系における傾向は見られなかった。

一方、毒性等量に占める各組成の比率をみたところ、ほとんどの地点で PCDDs > PCDFs > Co-PCBs の関係が認められ、6 地点のみ PCDDs よりも PCDFs の比率が高く、また Co-PCBs が毒性等量に占める比率はどの地点も小さかった。毒性等量が比較的高かった沖田川水系は 3 地点とも PCDFs の比率が高かった。

### 3 PCDDs/PCDFs の発生由来推定

#### 1) PCDDs/PCDFs の同族体組成比

本解析にあたっては、PCDDs/PCDFs の合計濃度が 1pg/L 以上あった 83 地点を対象とした。PCDDs/PCDFs の合計濃度を 1 とし、それぞれの同族体の濃度から組成比を求めた。Fig.3 に示すとおり、同族体組成比について 83 地点を平均すると、TeCDDs 及び OCDD が突出して高いパターンとなった。地点ごとに見てみると、T4CDDs の比率が高いパターン、OCDD の比率が高いパターン、TeCDDs と OCDD の両方の比率が高いパターンの 3 グループに分かれ、また、一部の地点で他の地点よりも比較的 PCDFs の比率が高いパターンも見られた。

#### 2) 主成分分析

PCDDs/PCDFs の同族体組成比について主成分分析を行った。主成分分析には「Excel アドイン工房」<sup>12)</sup>の主成分分析アドインソフトを用いた。解析は河川水のデータに加え、PCDDs/PCDFs の発生由来として推定される農薬 CNP、PCP 及び燃焼系由来として排ガスのデータを対象とした。得られた結果を Table 2 に示す。固有値が 1 以上の主成分が 3 つ得られた。主成分負荷量より、主成分 1 は、正が燃焼系由来成分 (PCDFs)、負が農薬由来成分 (TeCDDs, OCDD) と考えられ、主成分 2 は、正が農薬 PCP 由来成分 (OCDD, HpCDDs, OCDF)、負が農薬 CNP 由来成分 (TeCDDs, PeCDDs) と考えられた。主成分 3 の成分 (TeCDDs ~ HpCDDs) の由来は不明であった。

主成分 1 と 2 についての散布図を Fig.4 に示

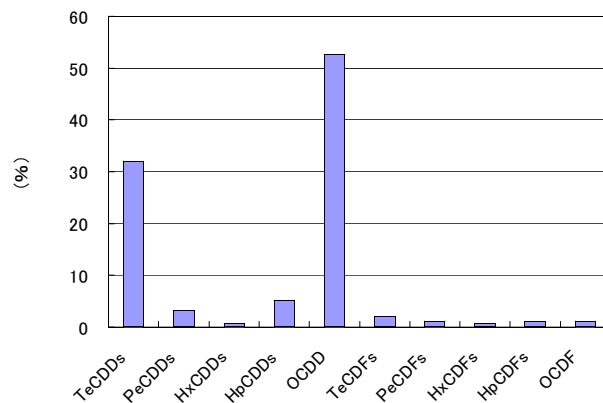


Fig3 Average constituent ratios of PCDDs/PCDFs

Table 2 Results of principal component analysis of PCDDs/PCDFs

Variable	Amounts of load for principal component		
	PC1	PC2	PC3
TeCDDs	-0.533	-0.550	0.401
PeCDDs	0.181	-0.696	0.543
HxCDDs	0.626	-0.154	0.412
HpCDDs	0.186	0.714	0.445
OCDD	-0.628	0.655	-0.219
TeCDFs	0.734	-0.431	-0.228
PeCDFs	0.657	-0.226	-0.537
HxCDFs	0.882	0.023	-0.137
HpCDFs	0.756	0.497	0.217
OCDF	0.441	0.627	0.261
Eigenvalue	3.651	2.626	1.346
Contribution	36.51	26.26	13.46
Cumulativ contribution	36.51	62.78	76.23

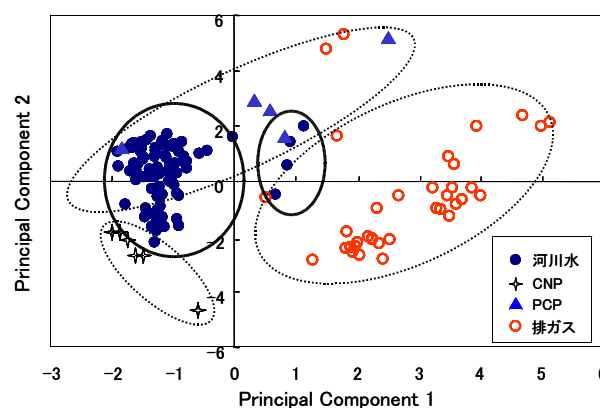


Fig.4 Principal component scores of PCDDs/PCDFs (PC1 vs PC2)

す。ほとんどの河川水は主成分 1 で負の方向に分布し農薬由来が推定され、正の値を示し燃焼系由来が推定されたのは 4 地点のみであった。また、主成分 2 は正から負の方向に分布した。各地点で

得られた主成分2の得点を-1.0以下, 0.8以上, 0.8から-1.0と分類したところ, ほとんどの地点で同族体組成比から求めたグループ分けと一致し, それぞれ, 農薬 CNP の影響が強い地点, 農薬 PCP の影響が強い地点及び農薬 CNP と PCP 両方から同程度の影響がある地点と推察された. Fig.5 に主成分分析の結果から推察された地点ごとの発生由来を示す. 農薬 CNP の影響が強い地点と農薬 PCP の影響が強い地点で, 若干のかたよりが見られた. 農薬 CNP, PCP はともに水田除草剤であり, これらの結果は, 過去の使用履歴を反映しているものと推察された. また, 燃焼による影響があると推察されたのは, 県北の一部の地点であった.

### 3) 発生由来寄与率推定

各発生由来の寄与率を推定するため, 重回帰分析をおこなった. 重回帰分析は市販の表計算ソフト Excel を用いた. 発生由来としては燃焼系, 農薬 CNP 及び農薬 PCP の3要素から構成されると仮定した. 得られた回帰係数からそれぞれの寄与率を求めた. 各地点ごとに推定された寄与率を, 主成分分析の結果得られたグループごとに平均した結果を Fig.6 に示す. 主成分分析で農薬 CNP の影響が強いと推察された14地点のグループは, 農薬 CNP の寄与率が66%, 農薬 PCP の影響が強いと推察された27地点のグループは, 農薬 PCP の寄与率が76%, 農薬 CNP と PCP 両方からの影響があると推察された38地点のグループは, CNP の寄与率が30%, PCP の寄与率が59%であった. また, 燃焼系由来があると推察された4地点のグループでは, 燃焼系の寄与率が50%であり, この結果からも83地点中4地点は, 農薬とともに燃焼にも影響を受けていることが推察された.

## 4 Co-PCBs の発生由来推定

### 1) Co-PCBs の異性体組成比

本解析にあたっては, Co-PCBs の合計濃度が1pg/L以上あった57地点を対象とした. Fig.7に示すとおり, 異性体組成比について57地点を平均すると, Co-PCBs のうち#118の比率が最も高く, 次いで#105, #77, #156, #167の順で検出されるパターンであった. すべての地点で同様のパターンが見られた.

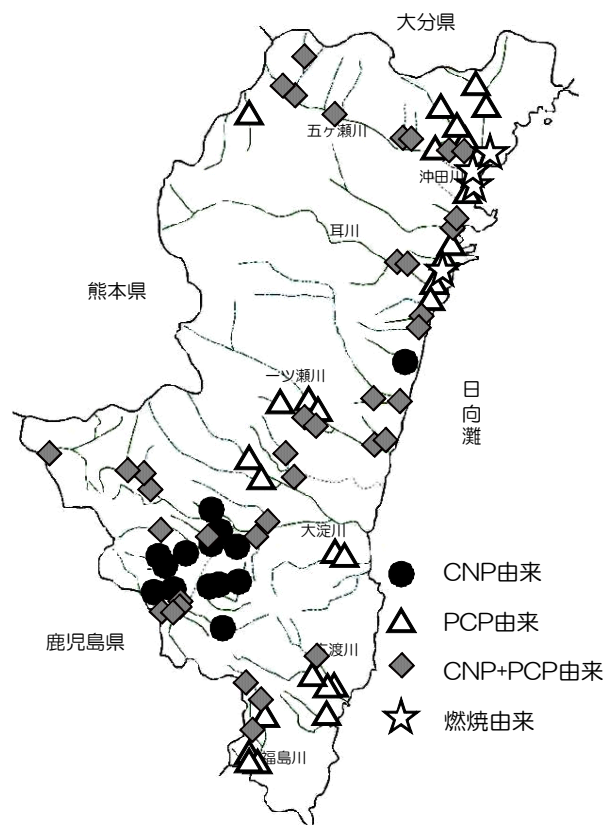


Fig.5 Estimated contamination sources of each points

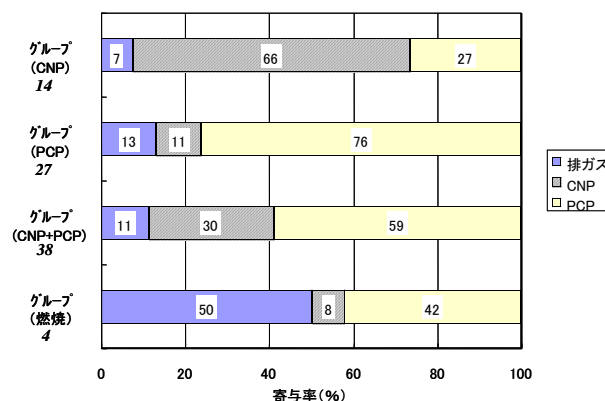


Fig.6 Source contribution by multiple regression analysis

### 2) 主成分分析

Co-PCBs の異性体組成比について主成分分析を行った. 解析は河川水のデータに加え, Co-PCBs の発生由来として推定される PCB 製品 (カネクロール) 及び燃焼系由来として排ガスのデータを対象とした. 得られた結果を Table 3 に示す. 固有値が1以上の主成分が3つ得られた. 主成分負荷量より, 主成分1は, 正が燃焼系由来成分 (#77,

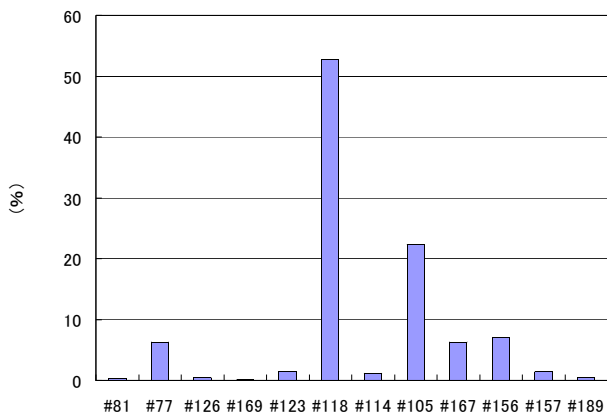


Fig.7 Average constituent ratios of Co-PCBs isomer

Table 3 Results of principal component analysis of Co-PCBs

Variable	Amounts of load for principal component		
	PC1	PC2	PC3
#81	0.845	-0.175	0.201
#77	0.606	-0.660	0.194
#126	0.907	-0.054	-0.087
#169	0.746	0.080	-0.279
#123	0.152	0.516	0.764
#118	-0.937	0.088	-0.157
#114	0.458	0.542	0.152
#105	-0.861	0.201	-0.087
#167	-0.413	0.492	0.413
#156	-0.090	0.777	-0.290
#157	0.587	0.644	-0.178
#189	0.673	0.537	-0.238
Eigenvalue	5.287	2.633	1.145
Contribution	44.06	21.95	9.540
Cumulativ contribution	44.06	66.01	75.55

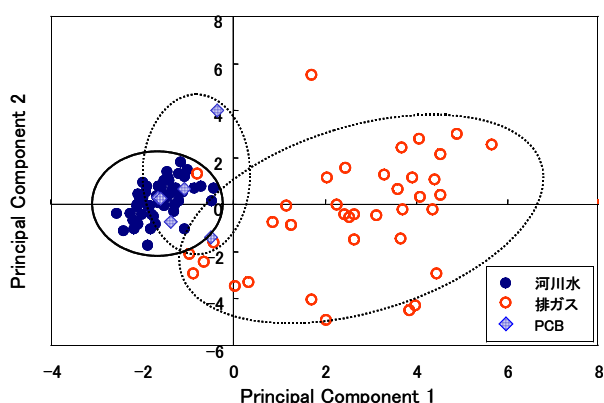


Fig.8 Principal component scores of Co-PCBs (PC1 vs PC2)

#81, #126, #169), 負が PCB 製品由来成分 (#118, #105) と考えられた. 主成分 2 の成分 (#156, #157) 主成分 3 の成分 (#123) の由来は不明であった.

主成分 1 と 2 についての散布図を Fig.8 に示す. すべての河川水が主成分 1 において負の方向に分布し, PCB 製品による由来が推定された.

### 3) 発生由来寄与率推定

発生由来として PCB 製品及び燃焼系から構成されると仮定し重回帰分析をおこなった. その結果, すべての地点で PCB 製品の寄与率を表す回帰係数は 1 に近く, 逆に, ほとんどの地点で燃焼系の寄与率を表す回帰係数が負の値を示し, Co-PCBs では燃焼系の寄与は確認されなかった.

## まとめ

県内河川水におけるダイオキシン類の分布状況及び発生由来の推定を行い, 以下の結果を得た.

- ① 県内河川のダイオキシン類はすべての地点で環境基準を達成しており, 全国平均と比較しても低い値であった.
- ② PCDDs/PCDFs の発生由来としては, すべての地点で農薬(CNP, PCP)が推定され, 燃焼系由来が推定されたのは数地点のみであった.
- ③ Co-PCBs の発生由来としては主に PCB 製品由来が推定された.

県内河川水におけるダイオキシン類の汚染状況は良好であるという結果が得られた. また, 発生由来としては, 主に過去に使用された農薬及び PCB 製品が推定され, 燃焼による影響は一部の地域を除き確認されなかった. 発生由来として推定された農薬については既に登録失効しており, 現在の使用はないが, 環境中になお残留していることが想定され, また, PCB 製品については使用・保管中での漏洩が懸念される. 現在の良好な状況を維持・向上するためには, 今後も監視モニタリングを継続していくことが重要と思われる.

## 参考文献

- 1) 徳山和秀, 迫昭男, 赤崎いずみ, 富山典孝, 関屋幸一, 青山好文: 河川水中のダイオキシン類異性体の構成比率について(平成 14 年度・15 年度), 宮崎県衛生環境研究所年報, (15)

- 94-98, (2003)
- 2) 清家伸康, 大谷卓, 上路雅子, 高菅卓三, 都築伸幸: 水田土壌中ダイオキシン類の起源と推移, 環境化学, 13(1), 117-131, (2003)
  - 3) 高菅卓三, 井上毅, 大井悦雅: 各種クリーンアップ法と HRGC/HRMS を用いたポリ塩化ビフェニル(PCBs)の全異性体詳細分析方法, 環境化学, 5(3), 647-675, (1995)
  - 4) 株式会社 三菱総合研究所, 平成 11 年度ダイオキシン類による土壌汚染の原因推定に関する基礎調査 報告書, (2000)
  - 5) 中西準子, 益永茂樹, 松田裕之編, 演習 環境リスクを計算する, 119-138, 岩波書店(東京), (2003)
  - 6) 早川健一, 谷治毅, 高月紘, 酒井伸一: 異性体分布から見たポリ塩化ビフェニル(PCBs)の発生源に関する考察-主成分分析および重回帰分析を用いて-, 環境化学, 12(1), 79-88, (2002)
  - 7) 服部幸和, 清水武憲, 岸田真男, 鎌田暁義, 高橋孝治, 田村友宣, 上堀美知子, 山本仁史: 大阪府域における河川水質・底質中ダイオキシン類の濃度分布と汚染特性について, 環境化学, 14(3), 575-585, (2004)
  - 8) 安田裕, 村瀬秀也, 太平武俊: 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)
  - 9) 岩本真二, 松枝隆彦, 黒川陽一, 大野健治, 飛石和大, 桜木建治: ダイオキシン類データベースの構築と汚染状況の解析, 環境化学, 14(4), 805-15, (2004)
  - 10) Shigeki Masunaga, Takumi Takasuga, and Junko Nakanishi: Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemicals, Chemosphere, 44 [4], 873-885, (2001)
  - 11) 野馬幸生, 石川紫, 能勢和聡, 峯戸松勝秀, 滝上英孝, 酒井伸一, 泉澤秀一, 鍋木儀郎: 保管 PCB 廃棄物の PCBs およびダイオキシン類, 環境化学, 14(3), 501-518, (2004)
  - 12) 早狩進: Excel アドイン工房, <http://www.Jomon.ne.jp/~hayakari/PCA.htm>