

河川水中のダイオキシン類の濃度と懸濁物質濃度との関係について

Concentration Relationship Between Dioxins and Suspended Substances in River

石川 英樹 鈴木 佳代子 大津 和久 山本 務 西岡 信浩*)

Hideki ISHIKAWA Kayoko SUZUKI Kazuhisa OTSU Tsutomu YAMAMOTO Nobuhiro NISHIOKA

要 旨

平成12年度から平成14年度までの3年間に調査した香川県下の河川水のダイオキシン類の濃度とSSとの相関関係を調べ、水中のSSがダイオキシン類の濃度にどの程度寄与しているか検討した。また、同地点で採取した河川水と底質とのダイオキシン類との異性体組成を比較し、河川水のサンプリング時に底質成分がSSとして取り込まれる可能性を考察した。

キーワード：ダイオキシン類，河川水，懸濁物質，SS，底質，相関係数

はじめに

一般にダイオキシン類の水への溶解度は非常に小さく(0.072ppb¹⁾)，そのため河川，湖沼や海域水に含まれるダイオキシン類の大部分は水中で浮遊あるいは懸濁している物質(懸濁物質)である微粒子中に存在する²⁾とされている。平成12年度から平成14年度までの3年間に調査した香川県下の河川水のダイオキシン類の濃度と懸濁物質濃度(SS)との相関関係を調べ、水中のSSがダイオキシン類の濃度にどの程度寄与するか検討した。また、採取時期は異なっているが同地点で採取した河川水と底質とのダイオキシン類との異性体組成を比較し、河

川の底質がSSとして取り込まれている可能性を考察した。

方 法

1 調査期間

平成12年4月～平成15年3月

2 調査地点

調査地点は表1に示す香川県下の23河川の環境基準点である25地点で、試料数は河川水で76件、底質試料では10件であった。(同一地点での河川水と底質のそれぞれの採取時期は同時ではない。)

表1 河川採取地点

番号	採取地点名	番号	採取地点名
<u>1</u>	馬宿川 川淵橋	2	湊川 湊川橋
3	与田川 三本松橋下	4	番屋川 番屋川大橋
<u>5</u>	津田川 河口潮止上	<u>6</u>	鴨部川 鴨部川橋
7	弁天川 弁天橋	8	牟礼川 国道11号線交差点
<u>9</u>	香東川上流 岩崎橋	<u>10</u>	本津川上流 学校橋
11	青海川 青海橋	<u>12</u>	綾川 雲井橋
13	大東川上流 富士見橋	14	大東川下流 新町橋
15	西汐入川 塩屋橋	<u>16</u>	金倉川 水門橋
17	桜川 金比羅橋	<u>18</u>	弘田川 潮止水門上
19	高瀬川 詫間町水道取水口	20	財田川上流 祇園橋
<u>21</u>	財田川下流 江藤橋	<u>22</u>	一の谷川 豊橋
23	柞田川 落合橋	24	伝法川 北山浄水場上
25	安田大川 馬木橋		

注) 下線のついた番号の採取地点で底質を採取した。

*) 環境森林部 廃棄物対策課

3 分析方法

SSはJIS K 0102に拠った。ダイオキシン類(ポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン(PCDDs)及びポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)は全異性体, コプラナーPCBs類(Co-PCBs)は12異性体)は, 告示(平成11年環境庁告示第68号)によるもので, 河川水試料にあっては固相抽出後, トルエンソックスレー抽出し, 硫酸処理した後, カラムクリーンアップ(シリカゲル及びアルミナ)処理を行った。底質試料にあっては風乾処理後2mmのふるいを通した後乳鉢で粉碎し, トルエンソックスレー抽出し, 以下河川水試料と同様に処理した。測定はHRGC/HRMS(日本電子製 JMS-700D)を用いた。

4 調査方法

(1) 水質調査方法(昭和46年環水管第30号)

(2) 水質モニタリング方式効率化指針(平成11年環水企186号, 環水規第163号)

(3) 値の算出について, SSは1 mg/ℓ未満の試料を0 mg/ℓとした。ダイオキシン類の濃度では, 検出下限値未満の場合, 毒性等量(TEQ)にあっては検出下限値の1/2を用いたが, 実測濃度では0として算出した。

結果および考察

1 河川水中のSSとダイオキシン類の異性体別のTEQとの相関

河川水のダイオキシン類のTEQとSSとの関係を表2に, その散布図を図1に示した。ダイオキシン類のTEQとSSとの相関係数は $R = 0.6936$ で有意の相関(危険率0.01)が認められた。

表2 河川水中のSSとダイオキシン類の異性体別のTEQとの相関係数

ダイオキシン類の種類	相関係数(R)	最大値	最小値	平均値	標準偏差
ダイオキシン類 (pg-TEQ/ℓ)	0.6936*	1.9	0.079	0.36	0.36
PCDDs (pg-TEQ/ℓ)	0.6293*	1.5	0.041	0.21	0.24
PCDFs (pg-TEQ/ℓ)	0.6473*	0.59	0.031	0.13	0.13
Co-PCBs (pg-TEQ/ℓ)	0.6403*	0.076	0.0050	0.019	0.017
SS (mg/ℓ)		31	0	6.8	6.5

n = 76, *: 危険率0.01

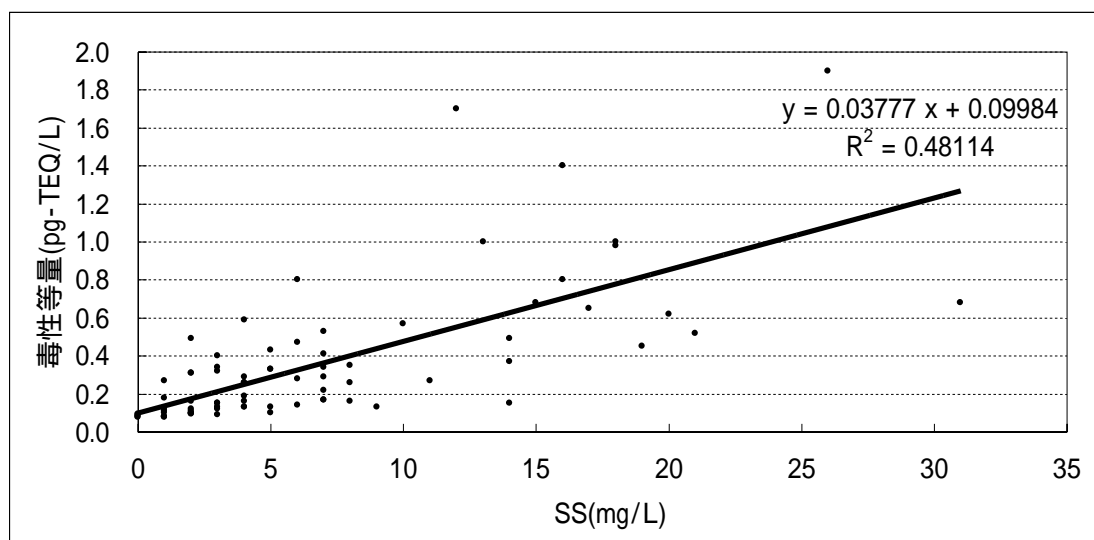


図1 河川水のSSとダイオキシン類のTEQとの散布図

また、ダイオキシン類の3種類の分子構造体であるPCDDs、PCDFs及びCo-PCBsごとのTEQとSSとの相関係数はいずれも0.62以上(危険率0.01)の高い値を示した。

表3にはSSと実測濃度での同族体別のダイオキシン類との相関係数を示した。全ダイオキシン類の実測濃度に対するSSとの相関係数は0.7484で、有意な(危険率0.01)相関を示した。構造体別に比較すると、PCDDsはいずれの塩素数でも高い相関(危険率0.01)が認められた。PCDDsやPCDFsは個々の異性体別の相関係数よりもその実測濃度の相関

係数の方が大きくなっていった。逆にCo-PCBsではSSと実測濃度との相関係数の方が、TEQ値に換算した値との相関係数よりも小さくなっていった。異性体ごとにTEFを持つ場合と全同族体の場合について、実測濃度とSSとの相関係数の比較を、表4にPCDDs、表5にPCDFsを示した。表6にはCo-PCBsについて各塩素置換数ごとに実測濃度とSSとの相関係数の比較を、ノンオルトとモノオルトもあわせて示した。また、表4、5、6の結果をそれぞれ図2、3、4にグラフとして示した。

表3 河川水中のSSと実測濃度での同族体別ダイオキシン類との相関係数

ダイオキシン類の種類	相関係数 (R)	平均値 (pg/l)	最大値 (pg/l)	最小値 (pg/l)	標準偏差 (pg/l)	変動係数 (CV)
T4CDDs	0.6909*	34	150	0.90	32	0.95
P5CDDs	0.7224*	5.6	24	0	5.7	1.03
H6CDDs	0.5857*	3.8	38	0	6.0	1.58
H7CDDs	0.7389*	12	57	0.45	13	1.09
O8CDD	0.6950*	89	460	2.8	94	1.05
全PCDDs	0.7422*	140	660	5.0	140	0.97
T4CDFs	0.5425*	3.4	11	0	2.7	0.81
P5CDFs	0.4972*	2.5	13	0	2.5	1.00
H6CDFs	0.6840*	1.9	10	0	2.3	1.18
H7CDFs	0.6938*	3.2	18	0.15	3.6	1.13
O8CDF	0.6214*	2.8	20	0	3.5	1.26
全PCDFs	0.7009*	14	66	0.41	13	0.93
全PCDDs + 全PCDFs	0.7399*	160	730	6.2	150	0.97
全Co-PCBs	0.5638*	17	89	0	19	1.11
全ダイオキシン類	0.7484*	170	800	11	170	1.00

n = 76, *: 危険率0.01

表4 PCDDsにおけるTEFを持つ場合と全同族体の場合の異性体別の実測濃度とSSとの相関係数の比較

PCDDs	相関係数 (R)	
	TEFを持つ場合	全同族体の場合
T4CDD (1種)	0.2362**	0.6909
P5CDD (1種)	0.5377*	0.7224
H6CDD (3種)	0.4685*	0.5857
H7CDD (1種)	0.7417*	0.7389
O8CDD (1種)	0.6950*	0.6950

注: ()内の数字はTEFを持つ同族体の数, n = 76,
*: 危険率0.01, **: 危険率0.05

表5 PCDFsにおけるTEFを持つ場合と全同族体の場合の異性体別の実測濃度とSSとの相関係数の比較

PCDFs	相関係数(R)	
	TEFを持つ場合	全同族体の場合
T4CDF (1種)	0.1828	0.5425*
P5CDF (2種)	0.5759*	0.4972*
H6CDF (4種)	0.6644*	0.6840*
H7CDF (2種)	0.7254*	0.6938*
O8CDF (1種)	0.6214*	0.6214*

注：()内の数字はTEFを持つ同族体の数，n = 76，*：危険率0.01

表6 Co-PCBsの塩素置換数別の実測濃度とSSとの相関係数の比較

Co-PCBs	相関係数(R)
T4CB (2種)	0.3716*
P5CB (5種)	0.5643*
H6CB (4種)	0.5813*
H7CB (1種)	0.5461*
ノンオルト (4種)	0.4087*
モノオルト (8種)	0.5707*

注：()内の数字はTEFを持つ同族体の数，n = 76，*：危険率0.01

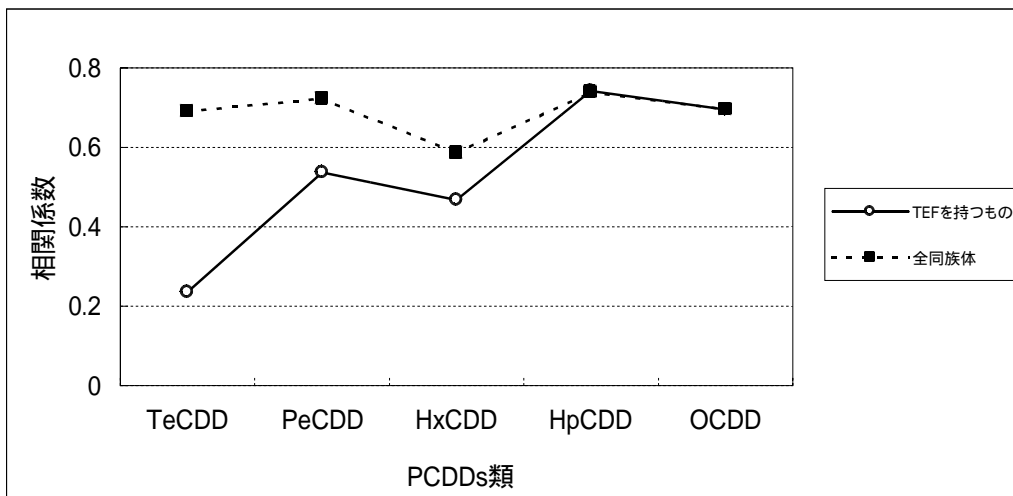


図2 PCDDs (実測濃度) とSSとの相関

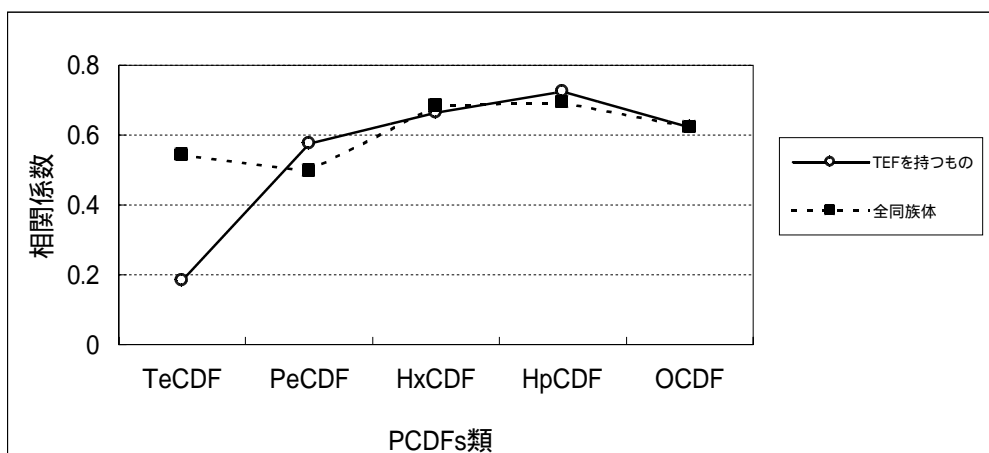


図3 PCDFs (実測濃度) とSSとの相関

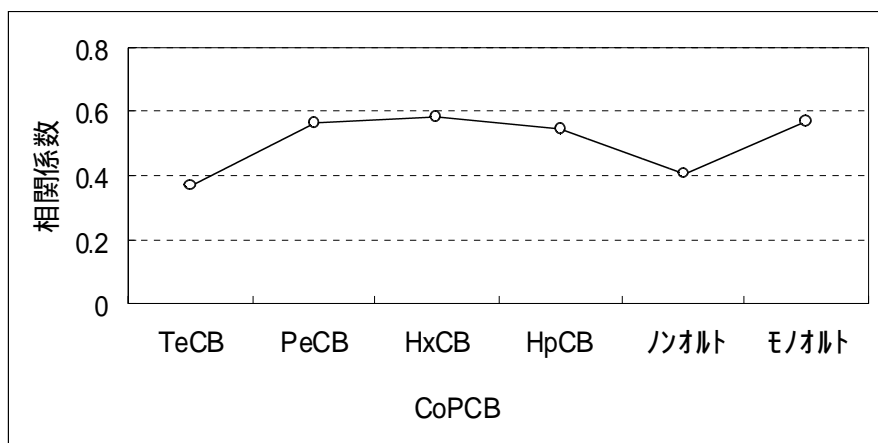


図4 Co-PCBs (実測濃度) とSSとの相関

PCDDsでは異性体間でSSとの相関係数のばらつきが少なかったが、PCDFsやCo-PCBsではばらつきが大きかった。TEFを持つ場合、塩素置換数が増加すると共にSSとの相関が良くなる傾向が見られた。しかし、PCDDsやPCDFsの全同族体の場合ではこのような傾向は見られず、Co-PCBsも4塩素置換体以外の塩素数のものよりも相関係数が低い、5塩素以上の置換体では、PCDDsやPCDFsのように塩素置換数の増加とともに相関係数が大きくなる傾向はみられなかった。

塩素数が増加すれば疎水性が増し¹⁾、SSとの親和性が増加するため、高塩素置換化合物ほど相関係数が大きくなると推定できる。TEFを持つ場合はPCDDsとPCDFsでは必ず2, 3, 7, 8位に塩素が存在するため一定の分子構造を持ち、塩素数の増加

による疎水性の増加が線形の関係を生じ、塩素数の増加と共にSSとの相関係数が大きくなったのだと推定できる。しかし、全同族体では様々な置換位置に塩素が存在するため、TEFを持つ場合と比較すると分子構造が一定の状態ではなく、塩素数の増加によって線形に疎水性が増加しないのではないかと推定される。またCo-PCBsについては、2つのベンゼン環の回転にPCDDsやPCDFsの場合より自由度があるため、塩素数の増加によって線形に疎水性が増加しないのではないかと推定される。これらの推定は今回の76試料の結果から得られたもので、今後得られる多数のデータを比較検討して、さらに検証する必要があると思われる。

2 河川水と底質とのダイオキシン類の組成類似性

SS成分に底質が含まれる可能性を考察するため、採取時期は異なるが同一地点で採取した河川水と河川底質の10地点の試料について、それぞれのダイオキシン類の実測濃度での異性体構成を比較した。同一地点の河川水と底質について、それぞれのダイオキシン類の全濃度に対する各同族体ごとの比率を求め、各異性体ごとに河川水と底質について、この平均値との差を平均値で除して得られる比率を算出した。異性体の種類がPCDDsとPCDFsがそれぞれ5種、Co-PCBsを1種として合計11種について、河川水と底質の一方について、上記で得られた各々の異性体の比率の絶対値の総和(以下、差異度と称す)を求めると、パーセント単位で最低が0、最大が1100になる。今回の10地点の場合、この差異度は55~678の範囲にあった。今回、差異度が55(TEQ 0.12pg/l, SS 1mg/l)と最も小さかった試料の異性体構成図を図5に、これとTEQやSSの値がよく似ているが差異度が273(TEQ 0.10pg/l, SS 1mg/l)の試料の場合を図6に、差異度が最大の678(TEQ 0.079pg/l, SS 1mg/l)の試料の場合を図7に示した。

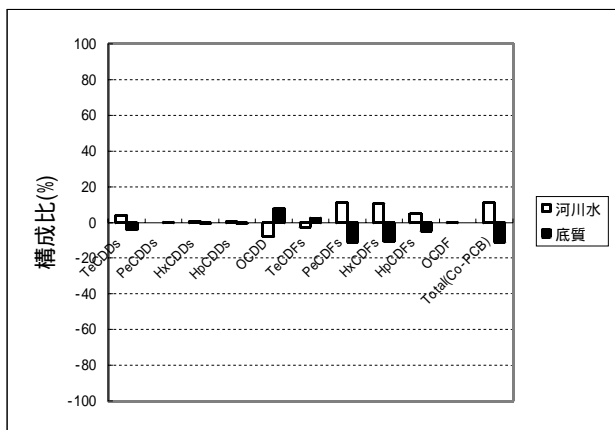


図5 差異度55の場合の異性体構成の比較

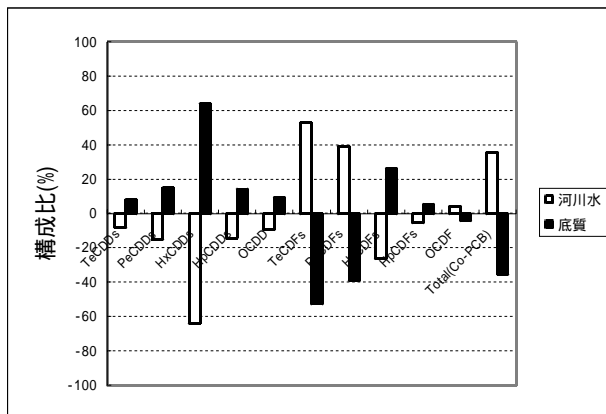


図6 差異度273の場合の異性体構成の比較

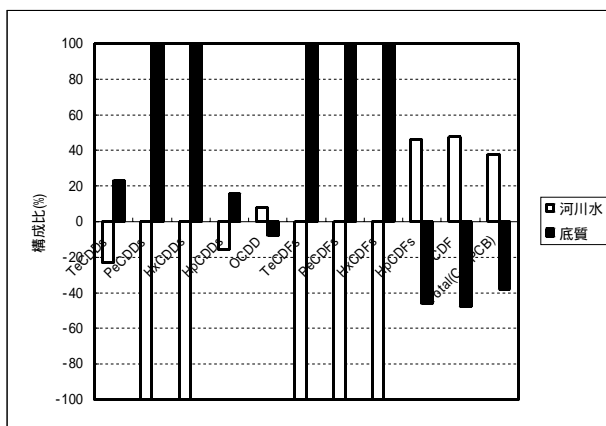


図7 差異度678の場合の異性体構成の比較

これらのグラフの異性体の構成比の正負の差が小さいほどダイオキシン類の構成が似かよっていることを示している。図7では河川水と底質の異性体の構成が大きく異なっていることがわかる。しかし、図5の場合は異性体構成比が比較的類似しており、この場合は底質成分が河川水に混入している可能性があると思われる。

ダイオキシン類の濃度とSSとの間に相関が認められることから、採水時に底質等の巻き上げによるSS分の取り込みが起こらないように十分注意する必要がある。特に、香川県は中小河川が多く、天候や季節によって水量が大きく変動する。水量が少ない時や降雨後には、採水時に底質成分の混入の可能性が考えられるため、サンプリングにあたっては十分注意する必要がある。

まとめ

- 1 平成12年度から平成14年度に調査した76検体の河川水について、ダイオキシン類の濃度（TEQ，同族体別PCDDs量，PCDFs量並びにCo-PCBs量）とSSとの相関関係を調べたところ，SSとの相関係数はTEQに対しては $R = 0.6936$ ，全濃度に対しては $R = 0.7484$ で，有意な相関（危険率0.01）が認められた。
- 2 PCDDsとPCDFsではTEFを持つ同族体だけのものよりも，全量のほうが相関係数が高くなっていたが，Co-PCBsでは逆になっていた。
- 3 TEFを持つ同族体の場合，PCDDsとPCDFsでは塩素の置換数が増えるほど相関係数が大きい傾向が見られたが，Co-PCBsでは5塩素数以上の置換体の場合にはその傾向は認められなかった。
- 4 同一地点で採取した河川水と底質の各異性体の構成比を比較したところ，良く一致した場合が認められた。この場合は底質成分が河川水に混入している可能性があると思われる。ダイオキシン類の濃度とSSとの間に相関が認められることから，採水時に底質等の巻き上げによるSS分の取り込みが起こらないように十分注意する必要がある。

平成15年10月，第30回環境保全・公害防止研究発表会において一部発表

文献

- 1) 掘込広明編：ダイオキシン汚染問題解決への展望，(有)研修社・工業技術会(株)出版，p6（1992）。
- 2) ダイオキシン類に係る大気環境濃度低減のための目標に関する検討会，環境と測定技術，Vol.24，No.11，p35 - 57（1997）。