

水田土壤中のダイオキシン類について (第 I 報)

清原 拓二 山 下 一 巳 赤 崎 昭 一
四反田 昭二 山 野 一 幸 川 元 孝 久

要 旨

鹿児島県北薩地域の米之津川流域において、流域の水田土壤が河川の水質や底質に及ぼす影響を検討するため、水田土壤と米之津川水質・底質中のダイオキシン類濃度の実態調査を行った。その結果、水田土壤、河川の水質及び底質中には、過去に使用された水田除草剤中に不純物として含まれていたダイオキシン類の占める割合が高く、水田土壤中のダイオキシン類実測濃度は米之津川底質よりも5～15倍高い値を示した。

キーワード：ダイオキシン類、水田土壤、河川水質・底質、水田除草剤、SS

1 はじめに

ダイオキシン類対策特別措置法の施行後、日本国内の環境中へのダイオキシン類排出量は年々減少しており、2003年の推計排出量は1997年に比べ約95%削減された。一方、過去に排出されたダイオキシン類は土壤や底質等の環境中に残留していることから、河川水等のダイオキシン類濃度に影響を与えることが危惧される。

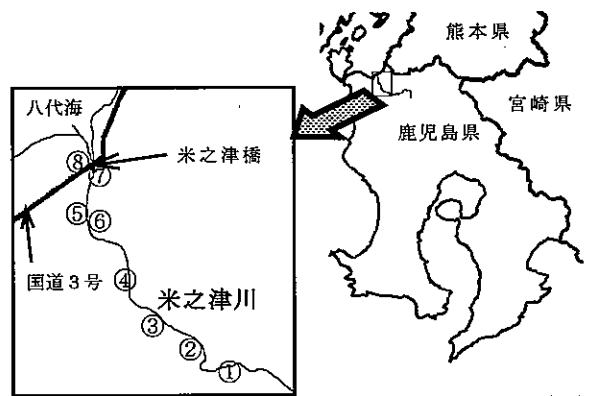
鹿児島県では、ダイオキシン類対策特別措置法に基づき、環境の状況について把握するため、大気、公共用水域の水質・底質、地下水、土壤の常時監視調査を2000年度から行っているけれども、これまで調査した全ての媒体において環境基準を満足している²⁾。しかしながら、北薩地域の米之津川の河川水では、本県の他の水系と比較して濃度がやや高いレベルにある。そこで、流域の水田土壤が流出し、河川の水質や底質に及ぼす影響を検討するため、2002年度³⁾ から米之津川周辺の水田土壤及び米之津川の水質・底質についてのダイオキシン類調査を実施し、ダイオキシン類の組成等について知見を得たので報告する。

2 調査方法

2. 1 調査対象地域

水田土壤の採取地点は図1 (①～⑧) のとおり、い

ずれも米之津川周辺の水田から採取した。米之津川の水質と底質は米之津橋付近にて採取した。



(右：米之津川の位置，左：拡大図)

図1 試料採取地点

2. 2 調査時期

2004年4月8日

2. 3 調査項目

2. 3. 1 水質

ダイオキシン類 (PCDDs, PCDFs, Co-PCBs)

pH, SS, 透視度

2. 3. 2 底質, 水田土壌

ダイオキシン類 (PCDDs, PCDFs, Co-PCBs)
含水率, 強熱減量

2. 4 分析機器類

固相抽出装置: エムポアディスクC18FFを使用した
GL Sciences社製連続吸引式
高速溶媒抽出装置: DIONEX社製 ASE300
高分解能GC/MS: Micromass社製 Autospec NTS

3 分析操作及び装置の測定条件

3. 1 水質

試料約16LをエムポアディスクC18FFを用いて, 固相抽出し, 2日間風乾させた後, ASE300の66mLセルに移し, 図2の手順, 条件で分析を行った。

3. 2 底質, 水田土壌

試料適量をASE300の66mLセルに移し, 図2の手順, 条件で分析を行った。

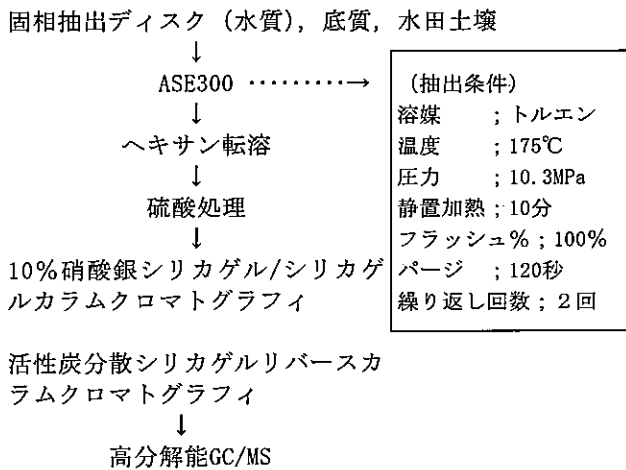


図2 分析手順及び条件

4 結果及び考察

4. 1 米之津川の水質・底質中ダイオキシン類濃度

表1に米之津川(米之津橋)の水質・底質中ダイオキシン類濃度等の調査結果を示す。2004年4月の調査では, 水質はこれまでの測定値の範囲内であったのに対し, 底質は過去5年間で最も高かった。ダイオキシン類は非極性物質であるため, 水に溶けにくく, 有機物等の粒子状物質に付着しやすい。今回調査した底質は, 2003年12月の調査結果に比べて, 強熱減量が大きく, 有機物を多く含んでいたため, ダイオキシン類濃度が高いと考えられたが, 更にデータを蓄積し検討していく必要がある。しかも, 河川水のSS (C_{SS} (mg/L))と水質中のダイオキシン類実測濃度 (C_{Diox} (pg/g))には相関性を認めた(図3)。以下に相関式と相関係数を示す。

相関式: $C_{Diox} = 28.6 \times C_{SS} - 75.5$

相関係数: 0.889

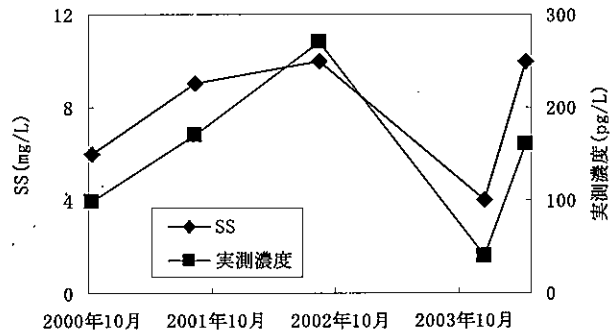


図3 河川水のSSと水質中ダイオキシン類実測濃度の比較

4. 2 米之津川周辺の水田土壌中ダイオキシン類濃度

測定結果を表2に示す。水田土壌中のダイオキシン類実測濃度は39000~110000pg/gであり, 地点によって差異を認めた。しかも, 今回調査した底質中のダイオキシン類実測濃度の, 5~15倍高い値を示した。

表1 米之津川の水質・底質の測定結果

調査年月日	2000. 10. 25	2001. 8. 1	2002. 8. 21	2003. 12. 5	2004. 4. 8	
気温 (°C)	23.5	31.5	25.5	19.4	16.8	
水温 (°C)	23.0	27.6	27.2	18.4	19.1	
pH	-	7.1	7.4	7.9	7.2	
SS (mg/L)	6	9	10	4	10	
透視度 (cm)	-	79	63	>100	54	
水質中の ダイオキシン類濃度	実測濃度 (pg/L)	99	170	270	39	160
	毒性当量 (pg-TEQ/L)	0.16	0.18	0.30	0.047	0.13
含水率 (%)	-	-	-	22.7	57.1	
強熱減量 (%)	-	-	-	3.3	15.4	
底質中の ダイオキシン類濃度	実測濃度 (pg/g)	570	290	700	2600	7100
	毒性当量 (pg-TEQ/g)	0.60	0.30	0.68	2.5	6.1

表2 米之津川周辺の水田土壌の測定結果

試料名	土壌①	土壌②	土壌③	土壌④	土壌⑤	土壌⑥	土壌⑦	土壌⑧	
含水率 (%)	29.7	33.5	37.1	37.1	32.3	26.6	21.5	29.4	
強熱減量 (%)	6.80	7.78	7.61	8.38	7.35	5.15	5.64	6.59	
水田土壌中の ダイオキシン類濃度	実測濃度 (pg/g)	46000	110000	61000	39000	90000	73000	39000	76000
	毒性当量 (pg-TEQ/g)	31	54	43	29	66	43	18	77

4. 3 PCDDs, PCDFsの同族体及びCo-PCBsの実測濃度の組成比

表3に各媒体のPCDDs, PCDFsの同族体及びCo-PCBs実測濃度を、図4にそれらの組成比を示す。実測濃度の傾向は全体的には、水田土壌でPCDDs ≧ PCDFs > Co-PCBs, 水質及び底質でPCDDs ≧ PCDFs ≒ Co-PCBsとなった。いずれの媒体においても、PCDDsがダイオキシン類濃度の90%以上を占めており、その大部分がTeCDDsとOCDDであつ

た。水田土壌では、TeCDDsの割合が高いのに対し、水質と底質ではOCDDの割合が比較的高く、またCo-PCBsの割合が数%程度占めていた。一方、水質と底質の組成は非常によく類似しており、前述した河川水のSSとダイオキシン類濃度の良好な相関関係から、河川水のダイオキシン類の供給源は、底質の巻き上げであることが推察された。

表3 PCDDs, PCDFs及びCo-PCBsの同族体濃度

	土壌① (pg/g)	土壌② (pg/g)	土壌③ (pg/g)	土壌④ (pg/g)	土壌⑤ (pg/g)	土壌⑥ (pg/g)	土壌⑦ (pg/g)	土壌⑧ (pg/g)	底質 (pg/g)	水質 (pg/L)
TeCDDs	30000	85000	30000	19000	59000	51000	28000	38000	1800	41
PeCDDs	3300	10000	4200	1600	5200	6300	4100	4500	210	4.8
HxCDDs	280	580	460	330	700	470	270	810	82	1.8
HpCDDs	1200	1600	2400	2200	2500	1500	560	3700	330	7.9
OCDD	9200	12000	20000	15000	19000	9600	4100	24000	4100	93
TeCDFs	1200	3000	1400	610	1600	1500	1000	1400	71	3.2
PeCDFs	260	660	330	150	440	400	260	410	37	1.7
HxCDFs	120	170	220	190	360	240	95	430	38	1.1
HpCDFs	240	260	460	310	670	450	150	860	51	1.2
OCDF	170	280	430	320	680	380	130	780	44	0.92
non-ortho PCBs	13	11	7.5	15	14	73	7.2	38	27	0.70
mono-ortho PCBs	92	62	75	120	130	740	90	390	270	6.8

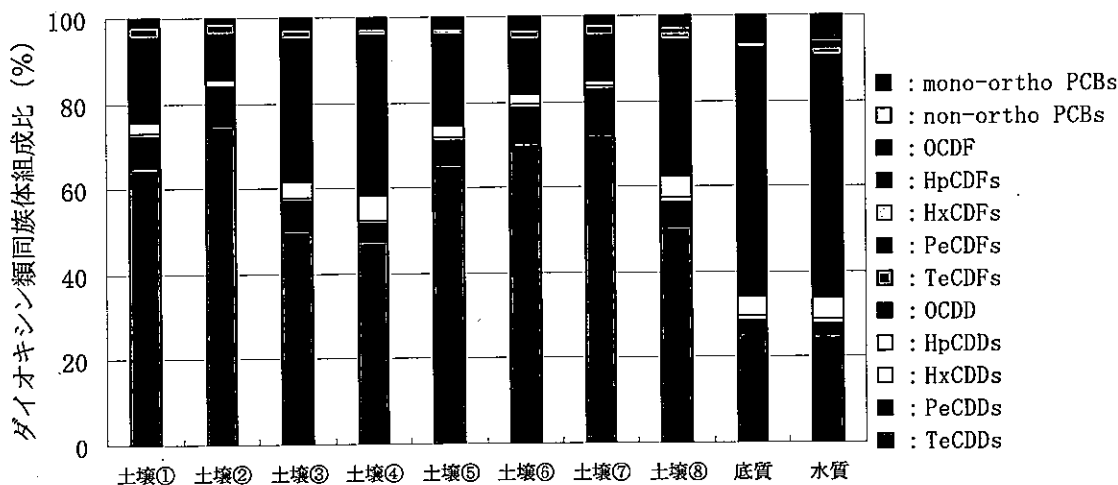


図4 PCDDs, PCDFs及びCo-PCBs同族体の組成比 (実測濃度)

次に、水田土壌と水質・底質に関して、PCDDs, PCDFs 及びCo-PCBsの各同族体の異性体組成比（実測濃度）を、図5～13に示す。この中で、1,3,6,8-TeCDD, 1,3,7,9-TeCDD, OCDD（図4）、2,4,6,8-TeCDF等が特異的に高かった。これらの異性体は、過去に使用された水田除草剤のPCPやCNPに不純物として含まれていた⁴⁾との報告があり、米之津川周辺の水田においても、これらの除草剤が過去に使用されていたことを示唆された。また、水質と底質のPCDDs異性体組成は、水田土壌と非常によく類似しており、水質及び底質のPCDDsに関しては、水田土壌の影響が大きいと考えられる。しかし、図4の全体の組成を比較すると、水田土壌と水質・底質に明らかな差異が見られることから、今後この原因について追究していきたい。一方、水質と底質のPCDFsの組成比は、PCDDsと比較して水田土壌との類似性が低いことから、水田土壌以外の汚染源が考えられた。Co-PCBsに関しては、#118>#105>#77≒#156の順となり（図13）、一部を除き、水田土壌よりも底質中のダイオキシン類濃度の方が高かった。

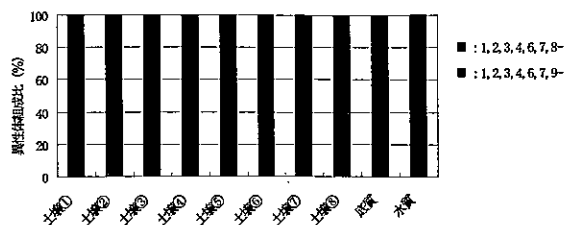


図8 HpCDDs異性体組成比

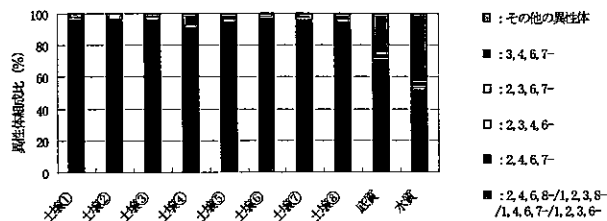


図9 TeCDFs異性体組成比

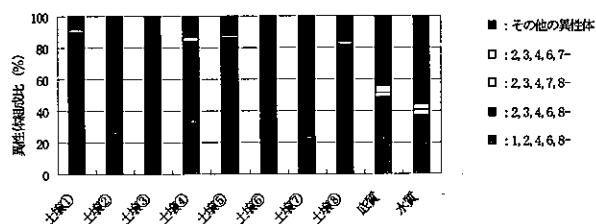


図10 PeCDFs異性体組成比

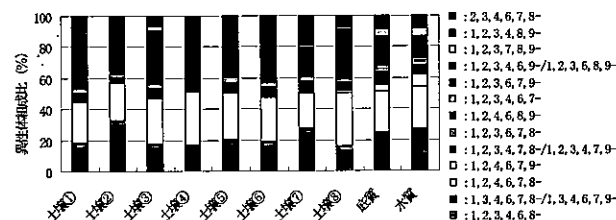


図11 HxCDFs異性体組成比

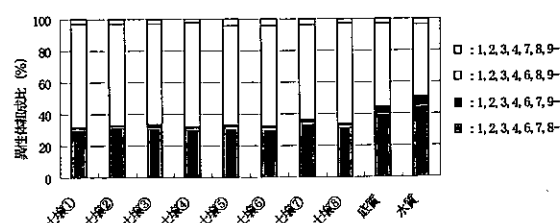


図12 HpCDFs異性体組成比

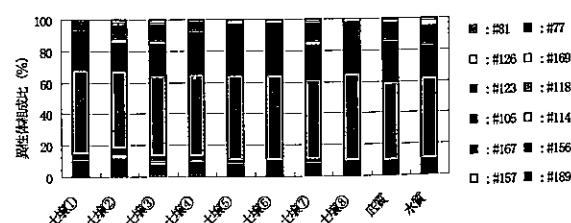


図13 Co-PCBs異性体組成比

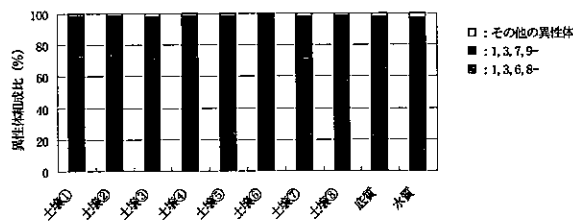


図5 TeCDDs異性体組成比

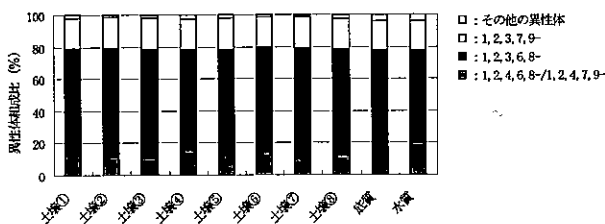


図6 PeCDDs異性体組成比

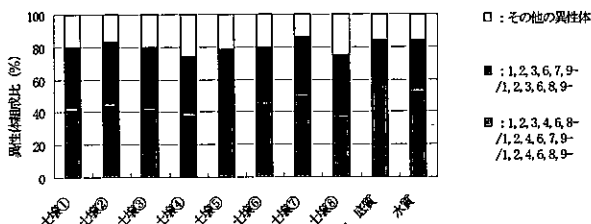


図7 HxCDDs異性体組成比

5 まとめ

- 1) 米之津川周辺の水田土壌中ダイオキシン類の実測濃度は、米之津橋底質の5～15倍高い値を示した。
- 2) 河川水のSSと水質中のダイオキシン類濃度の相関性が高いことや、水質と底質のダイオキシン類同族体及び異性体組成比の類似性から、水中のダイオキシン類の供給源は、水中に巻き上げられる底質であると考えられた。
- 3) 水田除草剤(PCP, CNP)由来のダイオキシン類(1, 3, 6, 8-TeCDD, 1, 3, 7, 9-TeCDD, OCDD, 2, 4, 6, 8-TeCDF等)が、水田土壌、河川の水質と底質中のダイオキシン類濃度に占める割合が高かったことから、米之津川流域において除草剤が過去に使用され、こ

れらに含まれていたダイオキシン類が、水圏に供給されていることを示唆された。

参考文献

- 1) 環境省；ダイオキシン類の排出量の目録(排出インベントリー)(平成16年9月)
- 2) 鹿児島県；平成15年度環境白書(平成16年3月)
- 3) 山下一巳, 赤崎昭一, 他；米之津川流域におけるダイオキシン類の調査, 本誌, 4, 50～54(2003)
- 4) 先山孝則, 福島実, 他；第8回環境化学討論会講演要旨集 210～211(1999)

Concentrations of Dioxins in Paddy Soils (I)

Takuji KIYOHARA, Kazumi YAMASHITA, Shoichi AKASAKI
Shoji SHITANDA, Kazuyuki YAMANO, Takahisa KAWAMOTO

(Kagoshima Prefectural Institute for Environmental Research and Public Health, 18,
Jonan-cho, Kagoshima-shi, 892-0835, JAPAN)

Abstract

Concentrations of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins(PCDDs), polychlorinated dibenzofurans(PCDFs) and coplanar polychlorinated biphenyls(Co-PCBs) in paddy soils, river water and sediment collected in the Komenotsu River basin, Japan were investigated to examine the effect of the river from the paddy field. Consequently, the rate for which the dioxins had contained as impurities in herbicides accounted was high in paddy soils, river water and sediment, and the concentration of dioxins in paddy soils was 5 to 15 times as high as that of sediment in the Komenotsu River basin.

Key Words : Dioxins(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins(PCDDs), polychlorinated dibenzofurans(PCDFs), coplanar polychlorinated biphenyls(Co-PCBs)), paddy soil, river water, river sediment, herbicide, SS