

玉川上水におけるダイオキシン類濃度上昇 原因の検討

佐々木啓行 津久井公昭 吉岡 秀俊 飯村 文成 佐々木裕子

要 旨

都内にある玉川上水において水のダイオキシン類濃度が1pg-TEQ/lを超えた。玉川上水のような明確な汚染源の影響が考えられない水域で、ダイオキシン類濃度上昇が起こる原因を調べるために、水、土壌、底質、落ち葉の4種類の測定を行った。

その結果、水中のダイオキシン類の大部分が懸濁物質(SS)に存在しており、SSが多くなると底質のダイオキシン類濃度がそれほど高くなくても水のダイオキシン類濃度がかなり上昇することが確認された。また、土壌が水中に崩落している状況や、落ち葉の堆積の有無による土壌のダイオキシン類濃度の相違、環境大気と落ち葉の異性体パターンの類似などから、環境大気 落ち葉 土壌 底質 水へのダイオキシン類の移行経路が存在することが示唆された。

キーワード: ダイオキシン類, 水質, 土壌, 底質, 落ち葉, 懸濁物質(SS)

Study on the cause of the increase of dioxins in water in the Tamagawa waterworks

Hiroyuki Sasaki, Takaaki Tsukui, Hidetoshi Yoshioka,
Fuminari Iimura and Yuko Sasaki

Summary

The concentration of dioxins in water in the Tamagawa waterworks in Tokyo has been over 1pg-TEQ/l. In order to investigate the cause of that in the stream that had no clear contamination source, the concentration of dioxins and homologue/isomer pattern in water, soil, sediment and fallen leaves were evaluated.

As a result, most of dioxins in water existed in suspended solids (SS). As the dioxin levels of sediment were not particularly high, the concentration of dioxins in water seemed to become high in the case of augment of SS. And the soil on the shore looked like drop into the water and dioxin levels in soils were observed different with or without fallen leaves. Furthermore, individual patterns of dioxins in the media such as air and fallen leaves indicated that the dioxins were transported as follows; air leaves soil sediment water.

Key words: dioxins, water, soil, sediment, fallen leaves, suspended solids (SS)

1 はじめに

わが国では人体へのダイオキシン類の暴露の約60%が魚介類経由であることが知られている。魚介類の食物連鎖の媒体である水系の汚染は、最終的に人間の暴露につながるため非常に重要である。そのため、河川や湖沼において水のダイオキシン類濃度が高くなることは重大な問題となるが、どのような状況で濃度上昇が起こるのかはよく分かっていない。

環境中に存在するダイオキシン類は多種多様な発生源に由来していると考えられ、我が国においては、主な発生源としては燃焼過程、PCB 製品、PCP や CNP といった除草剤、塩素漂白過程などがある。工業排水の流入のあった河川においては、PCB 製品や塩素漂白過程由来のダイオキシン類による汚染が報告されている¹⁾。また、農用地からの流入がある河川や湖沼などにおいては、除草剤の不純物としてのダイオキシン類による水や底質の汚染が報告されている²⁾。

これらの例と異なり、明確な汚染源が存在しない場合になぜ水のダイオキシン類濃度上昇が起こりうるのか、起こるとすればどういう機構で起こるのかを調査することは、非常に重要である。そこで、本調査においては、明確な汚染源の影響が考えられない玉川上水における水のダイオキシン類濃度上昇について、水に含まれる懸濁物濃度、底質・土壌のダイオキシン類濃度、さらに玉川上水沿いの落ち葉のダイオキシン類濃度や異性体パターンとの関連によって原因及びダイオキシン類の由来を調査したので報告する。

2 調査方法

(1) 玉川上水について

調査を行った小平監視所より下流の玉川上水は、下水の高度処理（砂ろ過・オゾン処理）水のみが水源として放流されており、他の水源からの水や排水の流入がない。なお、放流水のダイオキシン類濃度は非常に低いことが報告されている³⁾。

また、上水の両側は落葉広葉樹の並木となっており、川岸及び川底には落ち葉が堆積している。

(2) 試料採取

試料採取は平成14年8月と12月に行った。採取地点は玉川上水の図3に示した地点において、及び採取試料は水・底質を8月に、土壌・落ち葉を12月にそれぞれ採取

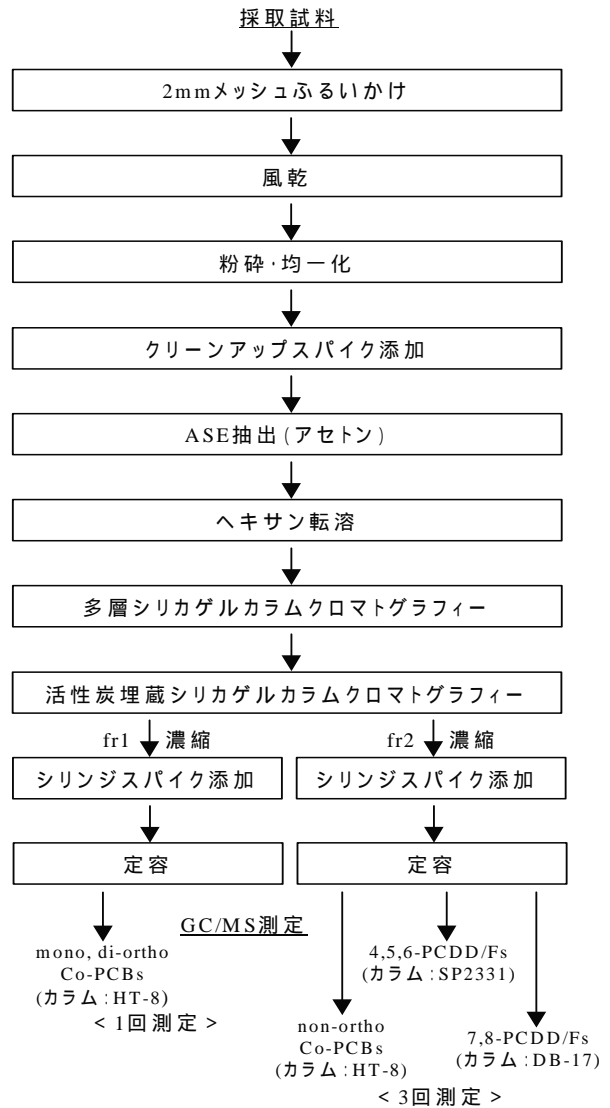


図1 ダイオキシン類の分析フロー（土壌・底質）

した。採取方法は、底質・土壌はステンレス製のシャベル、水はステンレスピーカー、落ち葉はピンセットと手袋を用いて、試料瓶にそれぞれ採取した。

(3) 分析

水は、石英ろ紙でろ過をしたのちに、エムポアディスクを通して固相抽出操作を行った。水中でのダイオキシン類の存在形態を明らかにするため、ろ紙（懸濁態）とエムポアディスク（溶存態）を別々にソックスレー抽出し、抽出液を得た。

土壌・底質は2mmメッシュのふるいにかけて、風乾を行ったのち、粉碎して均一化し、試料とした。

落ち葉（ケヤキ、サクラ、クヌギ、コナラなど）は同

様に、風乾を行ったのちに細かく切り、均一化し、試料とした。

底質・土壌・落ち葉の各試料は、高速溶媒抽出装置（ASE）によりアセトンで抽出し、抽出液を得た。

各媒体の抽出液は、ヘキサン転溶し、以降はそれぞれの媒体のダイオキシン類測定マニュアルに準拠して精製を行った。精製・濃縮後、高分解能 GC/MS（HP6890 / JEOL JMS-700、SIM 法、分解能 10,000 以上）で測定した。検量線溶液、内標準溶液、GC/MS の測定条件については既法⁴⁾に従った。土壌・底質の分析フローを図 1 に示した。

ダイオキシン類として、ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン（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。なお、Co-PCBs については毒性等価係数のある 12 種に 2 つのジオルト体を加えた 14 種を測定した。

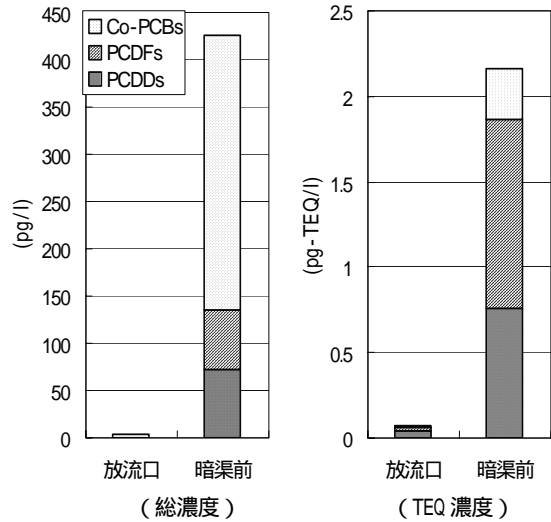


図 2 水のダイオキシン類濃度

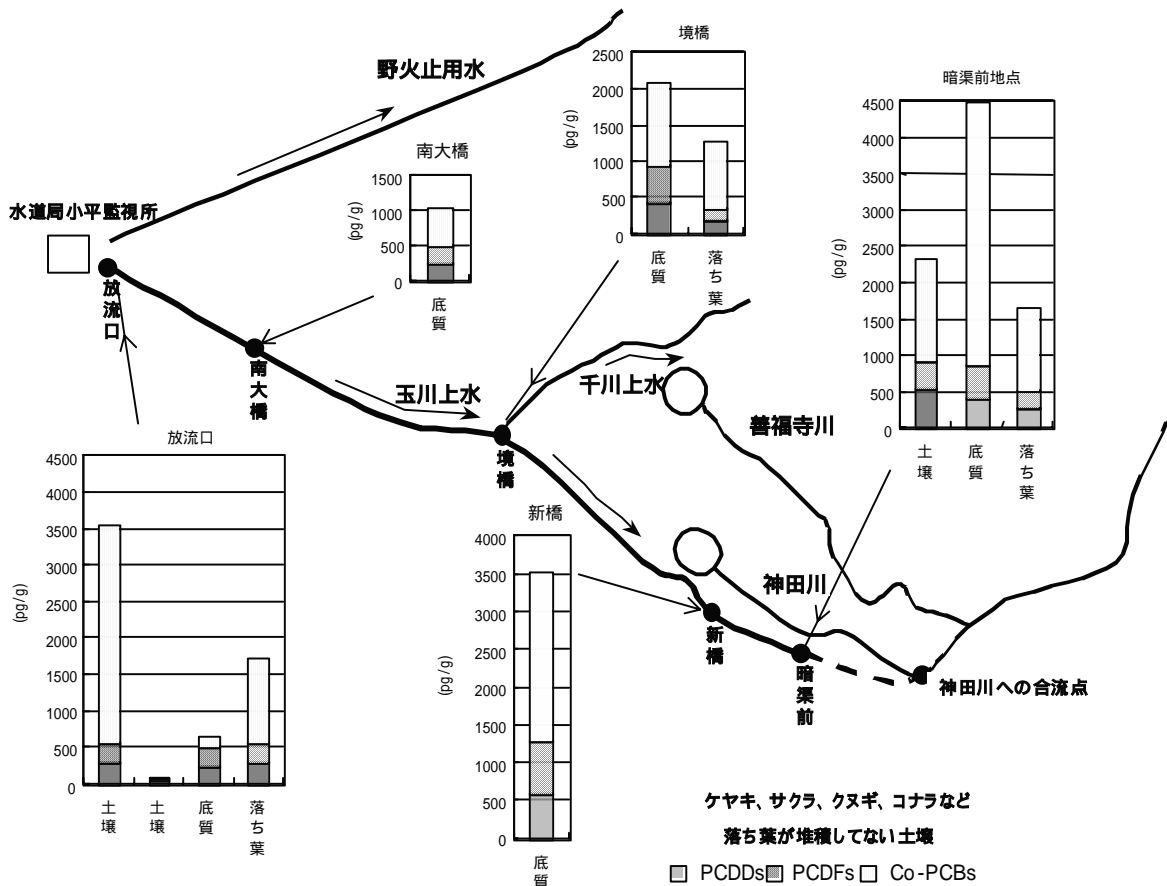


図 3 各調査地点のダイオキシン類濃度

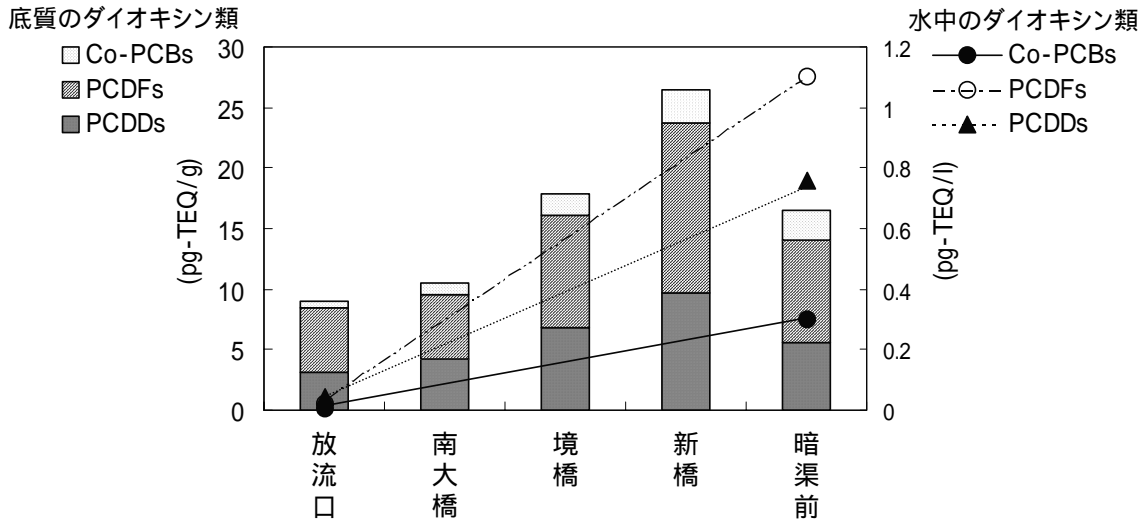


図4 水・底質の上流から下流へのTEQ濃度変化

3 結果と考察

図2に調査地点の最上流である放流口と最下流である暗渠前の2地点における水のダイオキシン類濃度を示した。暗渠前地点における濃度は2.2 pg-TEQ/lであった。一方、放流口地点における濃度は0.07 pg-TEQ/lと非常に低く、汚染は流下している間に起きていることが確認された。

図3に調査地点及び土壌・底質・落ち葉の総ダイオキシン類濃度結果を、図4に放流口から暗渠前までの底質及び水のTEQ濃度を示した。

底質のダイオキシン類総濃度については下流ほど濃度が上昇した。TEQ濃度についても、中流まで上昇した以降はやや上下があるものの、上流より中流以降のほうが高かった。底質の外観については、調査区間の上流の底質は砂利に近い状態であるのに対し、下流にいくほど赤土や植物の残骸による泥分が格段に多くなった。底質の性状、兩岸の土壌が露出し浸食されていること、放流水が非常に低濃度なことを踏まえると、下流の底質ほど上水に崩落した土壌からのダイオキシン類の影響を受けていると推定される。

次に、土壌濃度を見ると、放流口地点の落ち葉が堆積していない場所の土壌では1.0 pg-TEQ/gであったのに対し、落ち葉が堆積した土壌は21 pg-TEQ/gと大きく異なった。落ち葉の有無がダイオキシン類濃度に影響することが示唆されたため、土壌、落ち葉など各媒体について、図5にPCDD/Fの同族体組成を、図6にCo-PCBsの異性体組成をそれぞれ比較した。

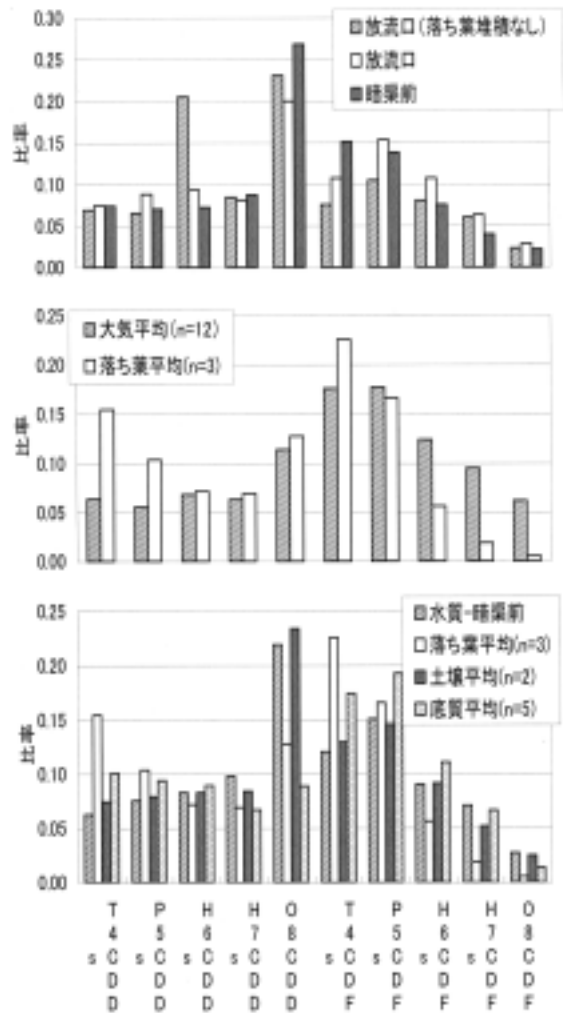


図5 各媒体におけるPCDD/Fs同族体組成比較

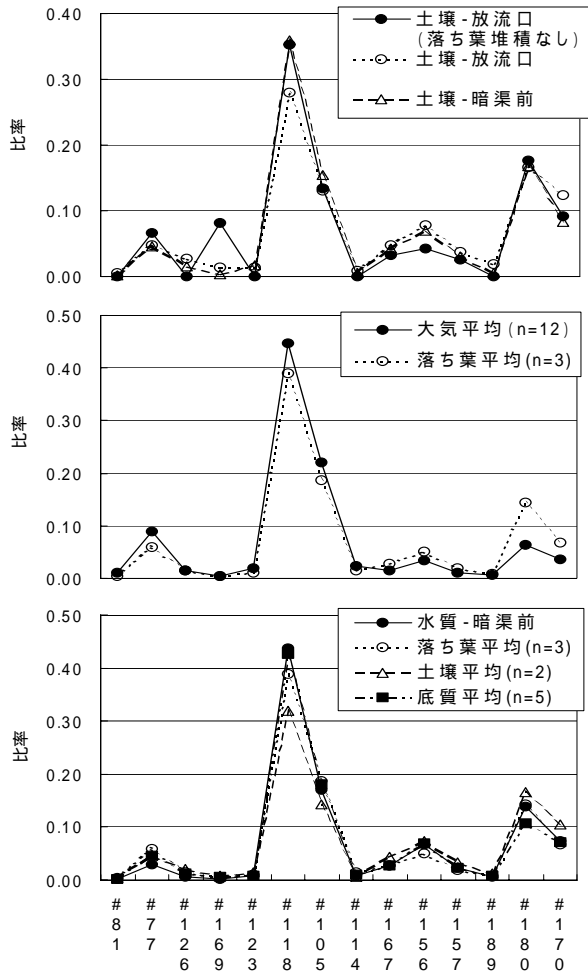


図6 各媒体におけるCo-PCBs異性体組成比較

その結果、土壌の組成は落ち葉とかなり類似していた。そのため、落ち葉の有無でダイオキシン類濃度が大きく異なったこと、落ち葉の堆積した放流口と暗渠前の土壌濃度・組成が類似していたこと、調査区間の玉川上水の土壌はほぼすべて落ち葉が堆積した状態であることなどから、土壌のダイオキシン類は落ち葉から移行してきたものがあると推定された。

また、落ち葉の組成を環境大気組成⁵⁾と比較すると、よく一致していた。植物の葉はダイオキシン類を沈着/吸収すると報告されており⁶⁾、落ち葉のダイオキシン類は大気由来である可能性が高い。さらに、大気、落ち葉と土壌、底質、水の組成パターンも、いずれも概ね一致していた。土壌中には大気から湿性・乾性降下により移行するダイオキシン類もあるが⁷⁾、本調査地点では落ち葉が介在した媒体間(環境大気(落ち)葉 土壌 底質 河川水)の移行がかなりあると推定された。

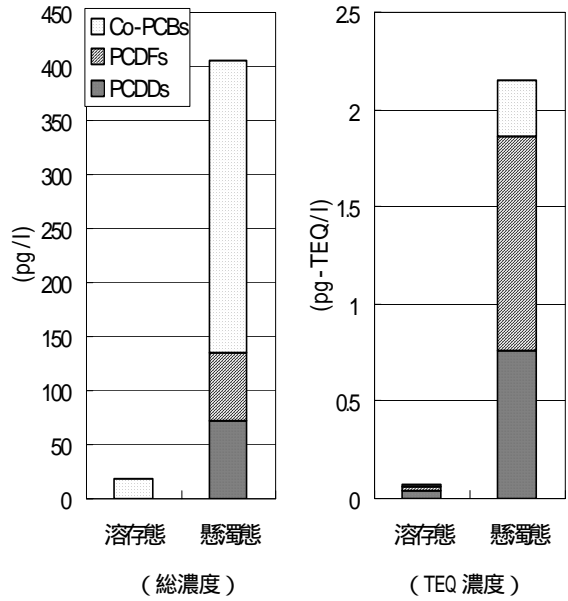


図7 暗渠前地点における水中のダイオキシン類の存在形態

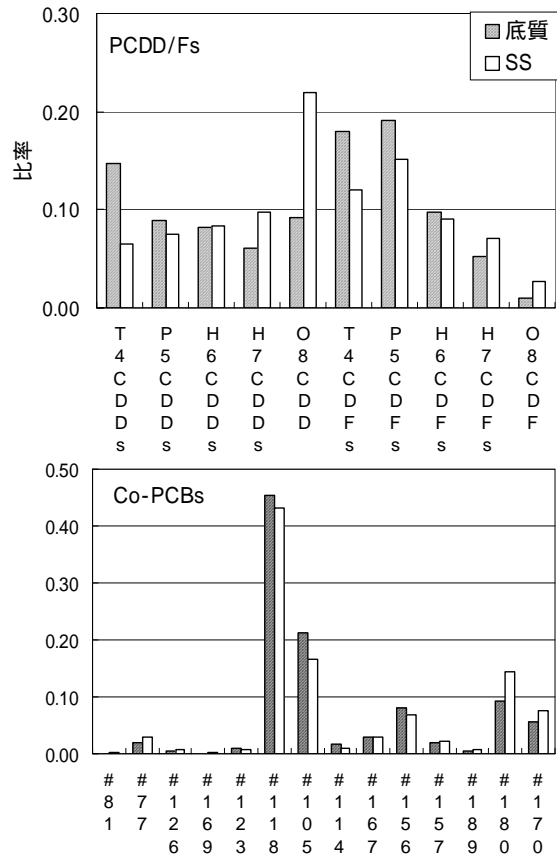


図8 暗渠前地点の底質とSSのダイオキシン類組成の比較

次に、水のダイオキシン類濃度上昇の原因を明らかにするため、暗渠前地点における水中のダイオキシン類の溶存態と懸濁態それぞれの濃度を比較した。その結果を図7に示す。ここで、溶存態はエムポアディスクに吸着したダイオキシン類を、懸濁態はろ紙に残った残さに含まれていたダイオキシン類として扱った。溶存態濃度0.08 pg-TEQ/l、懸濁態濃度2.1 pg-TEQ/l となり、ダイオキシン類の95%以上が懸濁態として存在していることがわかった。

暗渠前地点における水中のSS濃度は51 mg/l とかなり高い値であった。そこで、SS 当たりのダイオキシン類濃度を計算すると、約8000 pg/g となり、底質と比較して2倍弱程度であった。また、暗渠前地点の底質とSSの同族体組成(図8)を比較すると、T4CDDs と O8CDDに違いはあるものの、かなり類似していた。このことから、底質の粒径の細かく軽いものにダイオキシン類が多く吸着し、水中にまき上がりSSになっていると推測される。

東京都環境局が毎年調査している結果⁸⁾においても、SS濃度が高いときにダイオキシン類濃度が高い傾向が得られている。玉川上水では、放流口地点におけるSSが2.6 mg/l に対し、暗渠前地点のSSは51 mg/l と通常の河川と比べてもかなりSS濃度が高かった。このことから、玉川上水の下流においてダイオキシン類濃度が高いのは、特定の汚染源に起因するのではなく、環境大気から移行してきたダイオキシン類が、底質まで移行し、河床の状況などからSSとして巻き上げられた結果と推定された。

4 おわりに

通常、ダイオキシン類濃度が高い場合、明確な汚染源があると考えられてきた。しかし、本事例により、大気・土壌・底質のダイオキシン類濃度が標準的な濃度であり、特定の汚染源がない河川においても、SS分が増加することで水のダイオキシン類濃度の上昇が起こり得ることが示された。したがって、環境基準超過に際しては、SS濃度等の、調査時や調査場所の状況を考慮して、原因究明を行う必要があると考えられる。

謝辞

本調査は、旧環境評価部広域監視課、多摩環境事務所環境改善課、杉並区の協力を得て行った。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 飯村文成ら：都内運河におけるダイオキシン類の堆積状況、東京都環境科学研究所年報2002、pp.105-112(2002)
- 2) 清家伸康ら：松山平野における底質中ダイオキシン類の分布と挙動、環境化学、12(1)、pp.89-96(2002)
- 3) 東京都：「東京都ダイオキシン類対策取組方針」に基づく平成12年度事業実施結果及び平成13年度実施予定事業、(2001)
- 4) 吉岡秀俊ら：環境大気中のダイオキシン類のガス・粒子分配、東京都環境科学研究所年報2002、pp.20-30(2002)
- 5) 吉岡秀俊ら：環境大気中のダイオキシン類のガス・粒子分配、大気環境学会誌、投稿中
- 6) 東條俊樹ら：松山平野における植物中のダイオキシン類について、5th International Conference on Environmental Chemistry、46-47(1996)
- 7) 大島明子ら：環境大気中のダイオキシン類汚染(3) - 湿性・乾性降水物、第11回環境化学討論会講演要旨集、410-411(2002)
- 8) 東京都環境局ホームページ、
http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/kansi/dioxin/dio_pcdd.htm