

2. 河川におけるダイオキシン等微量化学物質の評価に関する研究

(1) 県内河川環境中のダイオキシン類

○村瀬 秀也、安田 裕、大平 武俊（環境科学部）

1. はじめに

ダイオキシン類は、物の焼却過程や農薬等化学物質の製造過程等で非意図的に生成される物質であり、微量ながらも環境中に広く存在しているが、極めて毒性が強いため現在最も注目を集めている化学物質である。そのため、国はダイオキシン類対策特別措置法（平成11年）に基づき大気、水質、土壌について環境基準を定め、ダイオキシン類の削減に努めているところである。

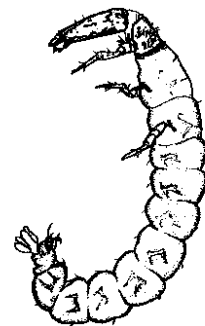
筆者らは、河川環境中のダイオキシン類に関して国立環境研究所との共同研究を行ってきており、河川に生息する水生生物に注目してきた。平成12、13年度において岐阜県内河川環境中のダイオキシン類を調査し、県内河川におけるダイオキシン類の汚染実態、ダイオキシン類の河川環境中の動態とその由来等について若干の知見を得たので報告する。

2. 調査方法

2.1 試料（調査媒体）

河川環境のモニタリングとしては河川水、底質、魚類を調査媒体とする事が多い。本調査においては、魚類としては食されることの多いアユを選び、また、アユの餌となる付着藻類、この付着藻類を食する水生昆虫等を加え、5種媒体について採取・調査を行った。なお、調査媒体であるヒゲナガカワトビケラ（以下ザザ虫と表記）は図1に示すイモムシ様の形状をしており、流下する藻類や有機物を捕集して食べる習性があり、山地溪流から平地まで広く分布するの水生昆虫である。

ヒゲナガカワトビケラ



原図 日本産水生昆虫検索図説

図1 ヒゲナガカワトビケラの形状

2.2 調査時期及び調査河川

調査は平成12年～13年の夏季に行った。調査河川は図2に示す岐阜県内の主要な6河川、長良川、木曽川、飛騨川、根尾川、庄川、宮川とし、調査媒体全てが採取、或いは入手が可能な上・中流域にて調査を行った。なお、各河川の調査年度は表1の通りである。

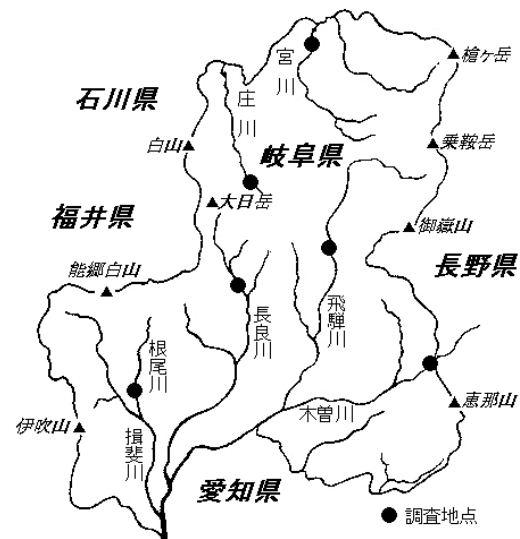


図2 調査地点

表1 河川の調査年度

調査年度	調査河川
平成12年度	長良川
	木曽川
	飛騨川
平成13年度	根尾川
	庄川
	宮川

2.3 分析方法

各試料は表2の方法にて採取、処理をおこない分析試料とした。また、抽出方法は表3の方法により行い、河川水においてはG Lサイエンス社のソックスサーモを、底質においては300ml容のソックスレー抽出器を用いた。なお、ダイオキシン類の分析は表3に示した方法で行った。

表2 試料の採取、処理の方法

検体	採取、処理の方法
河川水	10L 広口ビンに採取、持ち帰る
底質	スコップ等で採取後、現地にて2mmのふるいを通し、持ち帰り自然乾燥
付着藻類	石表面をブラシでこすり落としビンに洗い込み、上澄みを除いて持ち帰り、実験室にて砂等急速に沈殿した成分を除いた後、1000rpm/分で1分間遠心分離
ザザ虫	石表面に巣を作って生息するザザ虫をピンセット等で集め、持ち帰り秤量して袋詰め
アユ	現地漁協より入手、実験室にて解体後、筋肉部分のみホモジナイズ、秤量して袋詰め

表3 試料の抽出・分析方法

検体	抽出方法	調査方法
河川水	固相吸着・トルエン還流抽出法	ダイオキシン類に係る水質調査マニュアル
底質	16時間トルエン・ソックスレー抽出法	ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル
付着藻類	1 mol KOH エタノールによるアルカリ分解法	ダイオキシン類に係る水生生物調査暫定マニュアル
ザザ虫		
アユ		

3. 結果及び考察

3.1 ダイオキシン類の濃度

県内河川のダイオキシン類に関する実態を評価するため、図3にダイオキシン類濃度（Total PCDDs+PCDFs+co-PCBs）を示した。総ダイオキシン類濃度について見ると、各媒体の平均値は、河川水約25pg/L、底質約25pg/g、付着藻類約60pg/g、ザザ虫約650pg/g、アユ約100pg/gであり、ザザ虫が最も高かった。また、河川について比較すると、アユを除く媒体で長良川が最も高く、庄川、宮川等その他の河川が低かった。この傾向は底質と付着藻類で顕著に現れた。アユについては全ての河川について比較的同等レベルの汚染状況にあった。次に、各組成（PCDDs、PCDFs、co-PCBs）について見ると、底質、付着藻類においてはPCDDs+PCDFsの濃度がco-PCBs濃度より高い傾向にあり、アユにおいてはそのほとんどがco-PCBsによるものであった。何れの河川においても、各媒体ともco-PCBs濃度の変動

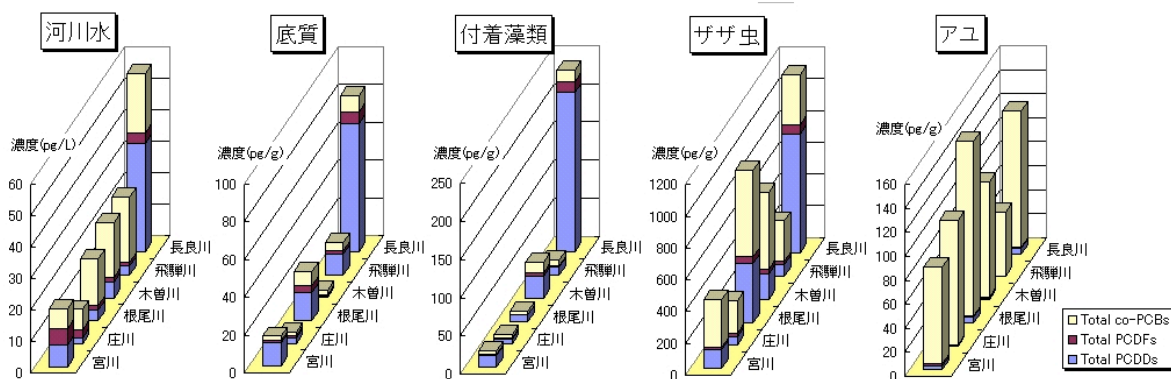


図3 ダイオキシン類（PCDDs+PCDFs+co-PCBs）の濃度

幅は2～4倍程度であり、PCDDs 濃度の20～60倍と比較して小さく、各河川のダイオキシン類濃度の違いはPCDDs濃度に負うところが大きかった。なお、アユにおいてはダイオキシン類のほとんどがco-PCBsに負うところが大きく、当てはまらなかった。生物試料においてはザザ虫が高く、付着藻類は低いなど、河川間の濃度に開きがあったが、アユの濃度はザザ虫と付着藻類の間であって、ダイオキシン類のほとんどがco-PCBsであり、河川間の差が極めて少なかった。すなわち、ダイオキシン類の汚染状況は、PCDDs、PCDFsは流域環境により異なり、co-PCBsは地域、流域差が比較的少ない状態にあることを示唆しているものと考えられた。また、生物試料においては高等生物(動物)になるほどco-PCBsを濃縮する傾向にあるように見受けられた。

3.2 毒性当量 (TEQ) と寄与率

ダイオキシン類汚染の評価は毒性当量(TEQ)にて行われるので、図4にダイオキシン類毒性当量(Total PCDDs+PCDFs+co-PCBs)を、図5にその寄与率について示した。

総ダイオキシン類 (TEQ) における各媒体の平均値は河川水約 0.1 pg-TEQ/L、底質、アユともに約 0.1pg-TEQ/g、付着藻類約 0.4pg-TEQ/g、ザザ虫約 1 pg-TEQ/g であった。河川水、底質、アユについて平成11年度ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果に照らして評価すると、いずれも非汚染地域に該当した。河川について比較すると、アユを除き長良川が概して高く、その他の河川が低くなった。この傾向は底質と付着藻類に強く現れたが濃度ほど顕著でなかった。アユは全ての河川が比較的同レベルにあるが、根尾川、庄川、宮川が比較的高かった。次に、各組成(PCDDs、PCDFs、co-PCBs)のTEQ寄与率を見ると、底質、付着藻類はそのほとんどがPCDDs+PCDFsに寄与しており、ザザ虫、アユにおいては付着藻類を食し、co-PCBsを積極的に濃縮するところからco-PCBsによる寄与率が増加していた。

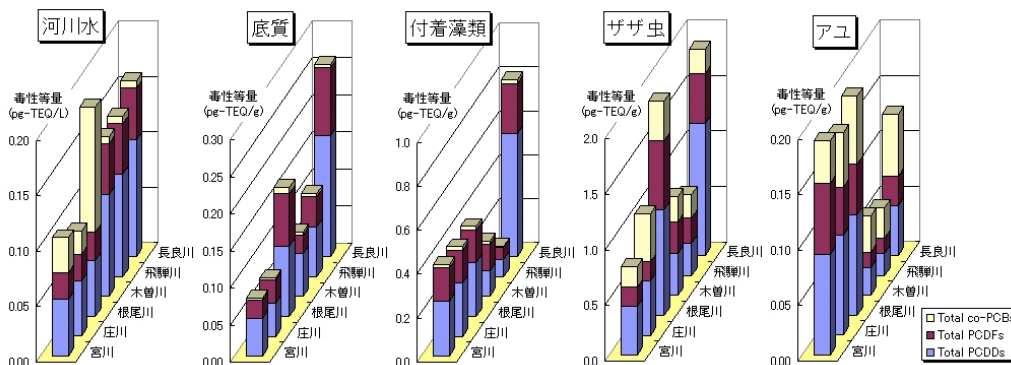


図4 ダイオキシン類(PCDDs+PCDFs+co-PCBs)の毒性当量

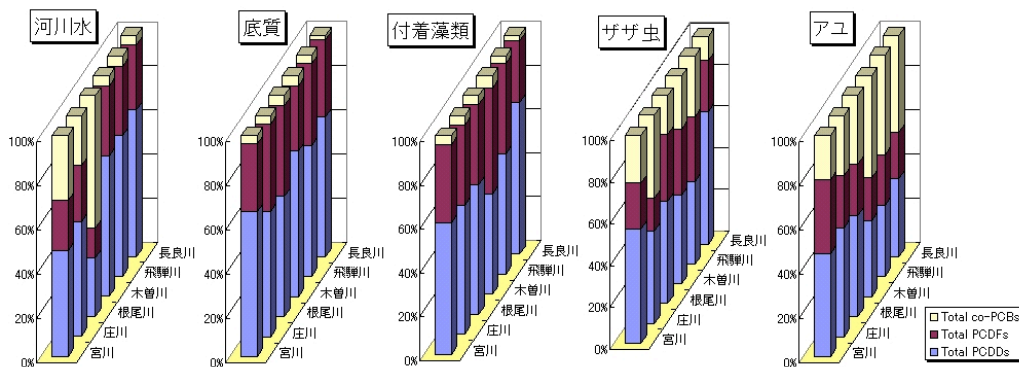


図5 ダイオキシン類の毒性当量寄与率(PCDDs、PCDFs、co-PCBs)

3.3 ダイオキシン類の同族体組成とダイオキシン類の由来

河川におけるダイオキシン類の挙動を見るため、図6に長良川、根尾川における各媒体の同族体組成を示した。何れの河川においても T4CDDs、O8CDD、mono-ortho PCBs、di-ortho PCBs の比率が高い傾向にあったが、T4CDDs については底質より付着藻類、ザザ虫の方が高く、O8CDD においては底質における比率が最も高く、付着藻類、ザザ虫で低かった。co-PCB においてはザザ虫からアユへと高等生物（動物）或いは食物連鎖の上位の生物ほど比率が高くなる傾向にあった。これらの傾向は飛騨川、木曾川、庄川、宮川など他の河川にも共通して見受けられた。

ダイオキシン類各異性体の生物濃縮係数、水溶解度の違い等により、河川環境中の挙動が異なってくると言われているが、このため各媒体における同族体組成は異なってくるものと考えられる。いずれにしても河川環境中において河川水、底質、付着藻類、水生昆虫（ザザ虫）、魚類（アユ）が複雑かつ相互に影響しあっているものと考えられる。また、これらダイオキシン類の由来については T4CDDs、O8CDD、co-PCBs 各々異なり、それぞれ農薬の CNP、PCP、PCB（KC-300、KC-400 等）が考えられている。

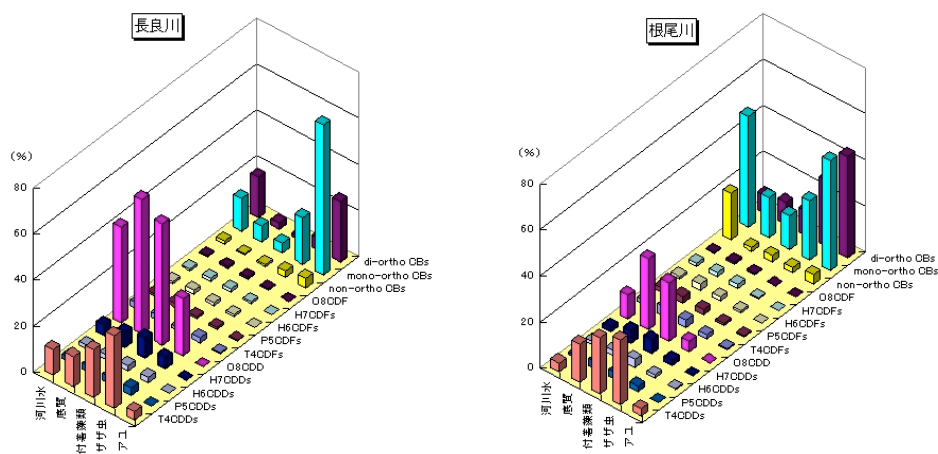


図6 長良川、根尾川における各媒体の同族体組成

4. まとめ

岐阜県内6河川5媒体の環境試料を用いてダイオキシン類の調査を行った結果、以下の知見を得た。

- 1) 総ダイオキシン類濃度は媒体ではザザ虫が最も濃度が高く、次いでアユ、付着藻類、底質、河川水の順であった。河川では長良川が最も高く、飛騨川、木曾川等他の河川は低かった。
- 2) 各河川における総ダイオキシン類濃度の違いはアユを除いて PCDDs 濃度に負うところが大きく、アユではダイオキシン類のほとんどが co-PCBs で占め、河川間で大きな差はなかった
- 3) 毒性当量(TEQ)はザザ虫でやや高い傾向にあるが、河川水、底質、アユなど非汚染域の TEQ 値であった。河川では長良川が高い傾向にあったが、河川間の差は濃度ほど顕著には見られなかった。
- 4) TEQ 寄与率は河川水、底質、付着藻類については PCDDs+PCDFs が極めて大きく、ザザ虫、アユにおいては PCDDs+PCDFs の寄与が大きいものの、co-PCBs の寄与が明らかに認められた。
- 5) 同族体組成ではアユを除き T4CDDs、O8CDD、mono-ortho PCBs、di-ortho PCBs の比率が高くアユではほとんどが co-PCBs で占めた。これらは CNP、PCP、PCB から由来すると考えられている。
- 6) 同族体組成の媒体による違いは、T4CDDs では底質からザザ虫にかけて増加、O8CDD は減少し、mono-ortho PCBs、di-ortho PCBs ではザザ虫からアユにかけて増加傾向が強く認められた。

5. 謝辞

本研究では検体入手に際し、岐阜県内の郡上、恵那、益田川、根尾川筋、庄川、宮川下流の各漁協にご協力をいただいた。関係各位に感謝致します。