

九州の一級河川における ダイオキシン類の監視状況について

古賀 忠直¹・糸山 国彦²・片岡 稔温³

^{1・2}九州地方整備局 九州技術事務所 品質調査課（〒830-8570 福岡県久留米市高野 1-3-1）

³九州地方整備局 河川部 河川環境課（〒812-0013 福岡県福岡市博多区博多駅東 2-10-7）

ダイオキシン類対策特別措置法（以下、ダイオキシン法）が平成 11 年 7 月に制定され翌年の 1 月に施行された。ダイオキシン法の施行に伴い九州の河川においても平成 11 年度から直轄の河川やダムにおいてダイオキシン類の調査を行ってきた。ここでは、ダイオキシン類の環境中の排出量の変化と要因、九州の地域性について分析し今後の調査に生かすことを目的としている。

キーワード：ダイオキシン類、農薬、一級河川

1. ダイオキシン類とは

ダイオキシン類は PCDDs、PCDFs、DL-PCBs の総称であり（図 1 参照）、200 種類を超える異性体を有している。この中で毒性を持つ異性体は 29 種類とされている。

ダイオキシン類は燃焼の過程で非意図的に生成される化学物質であり、難分解性であることから環境中に残留することが広く知られている。日本での環境調査で検出されるダイオキシン類の主な発生源は①ゴミ焼却場や特定工場等からの燃焼ガス、②農薬（PCP）、③農薬（CNP）、④PCB 製品の 4 種類と推定されている¹⁾。このうち、②、③、④は製造、販売、使用が禁止されているが、過去に使用したものが環境中に残留し、汚染源となっている。

2. ダイオキシン法制定の背景と国土交通省の対応

平成 11 年に、「所沢産野菜ダイオキシン報道」が大きな社会問題となってダイオキシン類対策特別措置法が施行され、規制強化や環境基準の設定など対策が進められてきた。

国土交通省でも全国の一級河川直轄管理区間においてダイオキシン類の水質・底質中の実態を把握するとともに、河川における今後の監視や汚染除去方策等の在り方について検討資料を得ることを目的として平成 11 年度から毎年「全国一級河川におけるダイオキシン類に関する実態調査」を実施してきた。

3. ダイオキシン類の排出量

ダイオキシン法に基づく調査では、特定工場等の主要な発生源から排出されるダイオキシン類は近年大幅に減少していることが確認されており、平成 29 年度の調査結果は 106～107g-TEQ/年であった。これは平成 15 年度から約 72 %減少している³⁾。

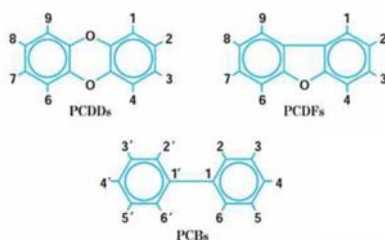


図 1 ダイオキシン類の化学構造式²⁾

また全国で実施されている環境調査では、大気、公共用水域水質、公共用水域底質において平成12年度からダイオキシン類は減少傾向にある⁴⁾。

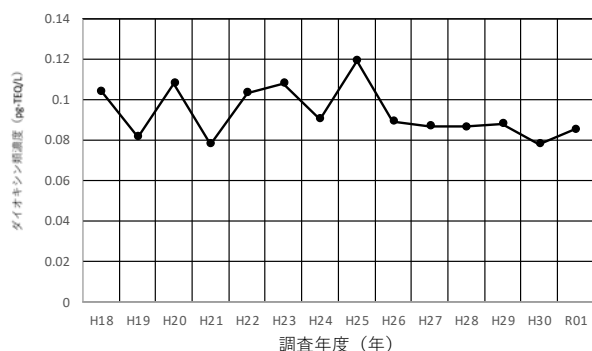
4. 九州の一級河川におけるダイオキシン類の監視状況

九州の一級河川は全部で20河川あり、それぞれに基準監視地点及び補助監視地点が設けられている。

(1) 水質におけるダイオキシン類濃度の推移

基準監視地点（全20地点）におけるダイオキシン類の平均値の推移は表1に示すとおりであり、環境基準の1.0pg-TEQ/Lに比べ調査開始以来約0.1pg-TEQ/L程度であり、ほとんど変化が無い。

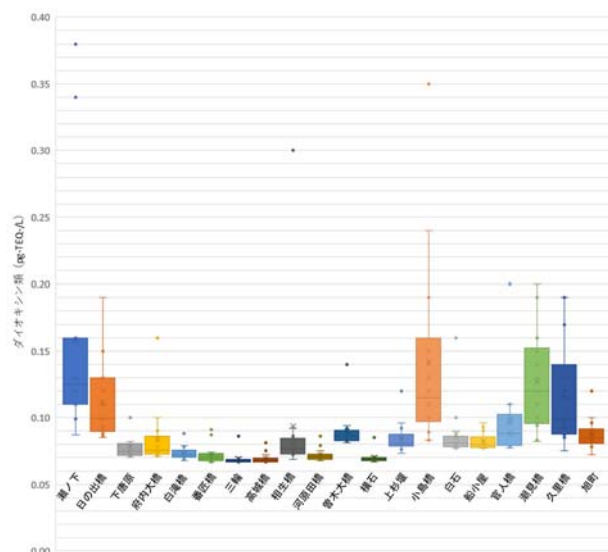
表1 ダイオキシン類の平均値推移（水質）



(2) 観測箇所別のダイオキシン類の濃度（水質）

過去の基準監視地点での調査結果を箱ひげ図にて表2に整理した。この結果、相対的に濃度が高い地点は潮見橋（六角川）、瀬ノ下（筑後川）、小島橋（白川）、日の出橋（遠賀川）、久里橋（松浦川）で確認された。

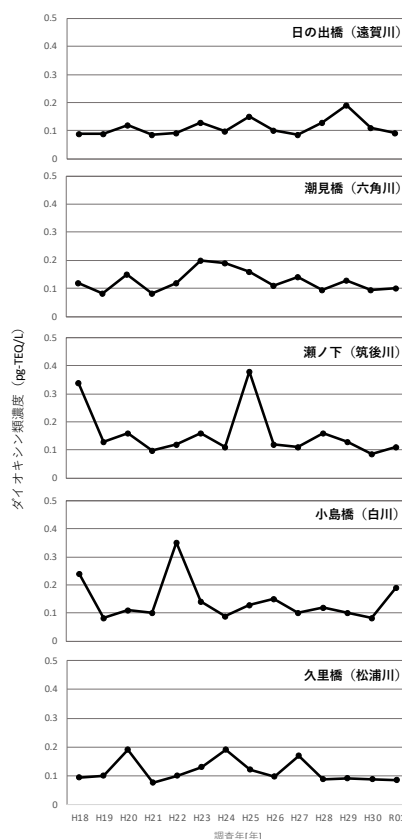
表2 観測箇所別のダイオキシン類（水質）



(3) 観測箇所別のダイオキシン類の推移

相対的に濃度の高い地点におけるダイオキシン類濃度の推移を表3に示した。水質においては経年的な変化はなく、突発的に高い年が確認される。

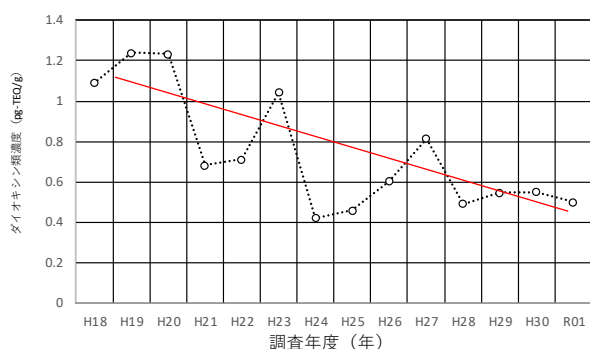
表3 観測箇所別のダイオキシン類の推移（水質）



(4) 底質におけるダイオキシン類濃度の推移

表 4 に示すとおり、環境基準の 150pg-TEQ/g に比べ調査開始以来、150pg-TEQ/g を大きく下回り、経年的に漸減している。

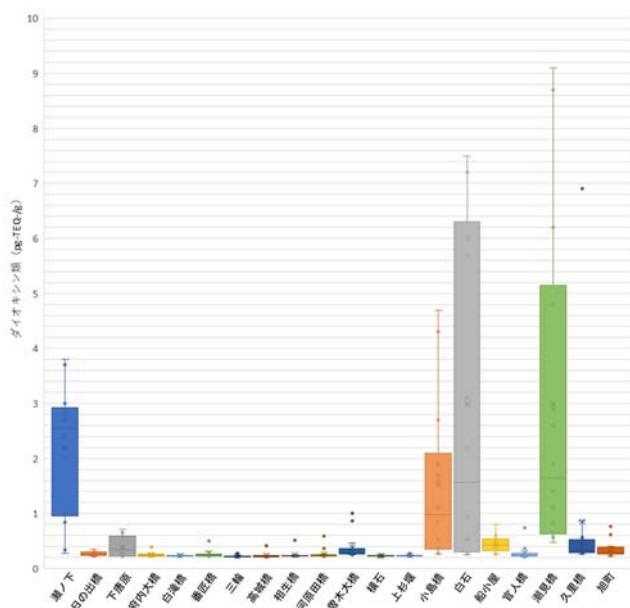
表 4 九州の一級河川におけるダイオキシン類の平均値の推移（底質）



(5) 観測箇所別のダイオキシン類の濃度（底質）

過去の基準監視地点の調査結果を箱ひげ図にて表 5 に整理した。全箇所環境基準 (150pg-TEQ/g) を大幅に下回っている。その中で相対的に濃度が高い地点は潮見橋（六角川）、瀬ノ下（筑後川）、小島橋（白川）、白石（菊池川）で確認された。

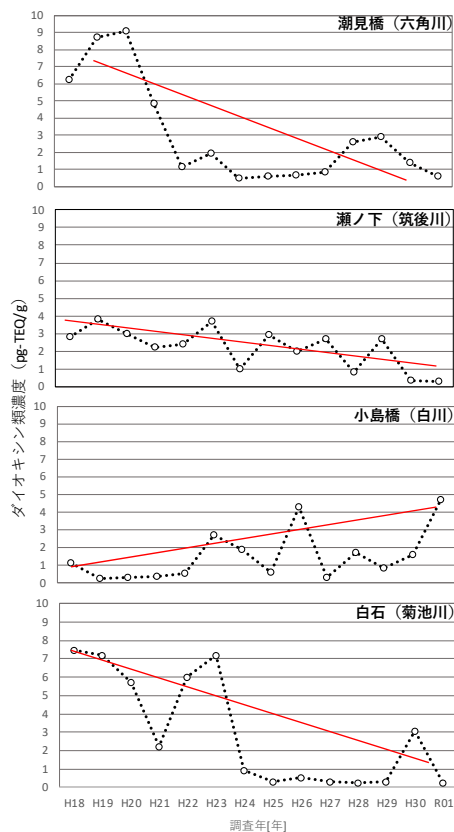
表 5 観測箇所別のダイオキシン類の濃度



(6) 観測箇所のダイオキシン類の推移（底質）

九州の一級河川において相対的に濃度の高い地点におけるダイオキシン類濃度の推移を表 6 に示した。底質においては特に潮見橋（六角川）、白石（菊池川）で経年的に漸減していることを確認した。

表 6 観測箇所別のダイオキシン類の推移（底質）



5. 評価結果の分析

(1) 調査位置とダイオキシン類について

調査地点の位置とダイオキシン類の検出される傾向について図 2 にまとめる。この結果、底質で比較的ダイオキシン類が高い地点は、有明海に流入する河川に多く、水質で比較的高い地点は、流域が佐賀県、福岡県を流れる河川に多い傾向であった。

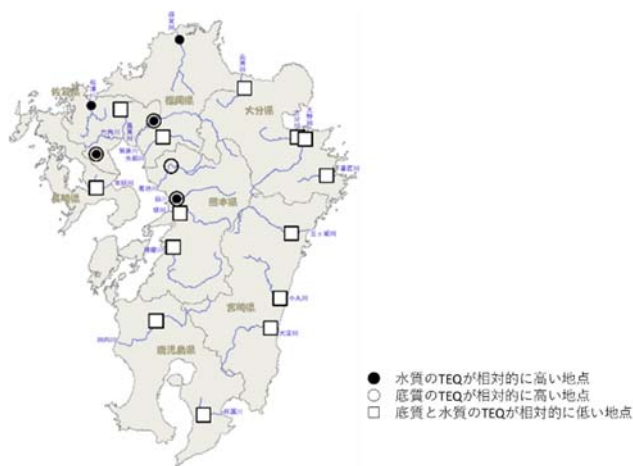
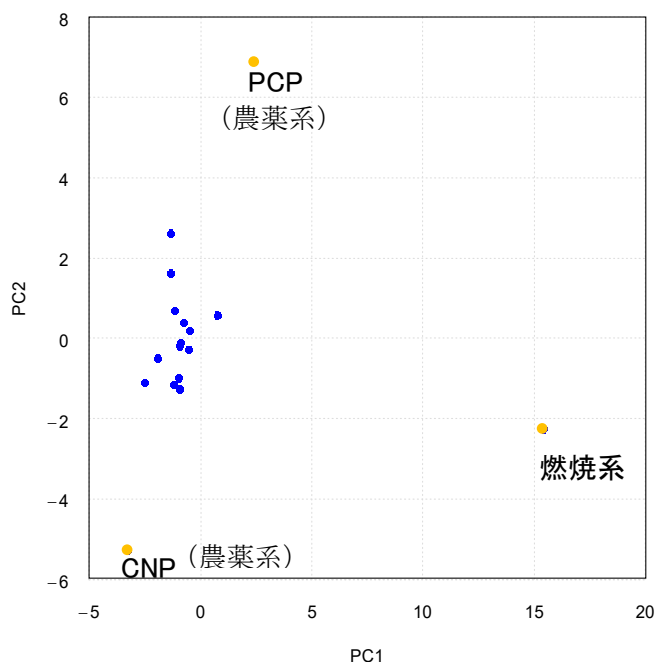


図 2 調査地点の位置及びダイオキシン類の検出傾向

(2) 発生要因の推定

ダイオキシン類の発生源を推定することは、対策を立てたり、今後の傾向を予測する上で重要であり、複数の手法が提案されている^{5) 6)}。今回は主成分分析法を用いて PCDDs/PCDFs の異性体組成比率が、燃烧系、農薬 (PCP、CNP) のいずれの発生要因と類似しているかを推定した。この結果、九州の一級河川での調査結果は多くの地点が燃烧系に比べ、農薬 (PCP、CNP) が要因である可能性が示された。例として、小島橋 (白川) の底質の分析結果を表 7 に示す。この結果、小島橋 (白川) の底質は年によって多少の変化はあるが、PCP もしくは CNP 寄りの組成であることが示唆される。なおダイオキシン類の調査結果において、今回の分析結果と同様に、主な発生要因が農薬 (PCP もしくは CNP) である事例は宍道湖 (島根県)⁷⁾、福岡県⁸⁾や秋田県⁹⁾等、全国で多数報告されている。

表 7 主成分分析結果 (小島橋 (白川))



(3) 農薬に関する文献調査

主なダイオキシン類の発生要因である農薬 (PCP、CNP) について既報の文献調査を行い、以下の関連する内容を整理した。

- ・堆積物コア中のダイオキシン類の起源を推定することで、日本の水域のダイオキシン類汚染は 1960 年代～1970 年代にかけて最大であり、それは除草剤の PCP と CNP に起因していたことが明らかになった。PCP と CNP 由来のダイオキシン類は現在も大半がゆっくりと流出していると見られる⁷⁾。
- ・PCP、CNP の使用履歴が判明した水田では、使用のない水田に比べ 30 倍以上のダイオキシン類が検出されており、異性体組成も使用された農薬に類似していることが確認された¹⁰⁾。
- ・PCP の年間使用量は昭和 43 年度では、九州において福岡県、佐賀県が 4～5 kg/ha/year、長崎県が 3～4 kg/ha/year、その他の県が <3 kg/ha/year であった¹¹⁾。

以上の内容から、九州管内で相対的に高い値が確認される調査地点は、河川流域で使用された農薬が他地域に比べ多く、土壌に残留することで水質、底

質から検出されていると推測された。

(4) 河床状況に関する文献調査

九州の河川における河床状況に関する既報の文献調査を行い、以下の関連する内容を整理した。

- ・九州の河川は粒径の小さい河川が多い。これらは主に有明海に流入する河川とシラス台地を流下する河川であり、有明海に流入する河川は潮位の影響により小さな粒径の河床材料が堆積していると考えられる¹²⁾。
- ・ダイオキシン類は底質や土壌において細粒画分に多く存在し、これは底質や土壌に含まれる有機物の量や質が影響していることが示唆されている¹³⁾。

以上の内容より、有明海に流入する調査地点では河床材料の粒径が細くなることによってダイオキシン類の蓄積し易い環境となっているという仮説が得られた。

(5) 底質の粒径及び強熱減量

河床材料の粒径とダイオキシン類の関係について確認する目的で、ダイオキシン類の底質試料についての粒径と強熱減量について整理した。この結果、相対的にダイオキシン類が高い地点である潮見橋（六角川）では表 8 及び表 9 に示すとおり、ダイオキシン類の濃度の推移と類似していることが確認された。このことから河床状況の変化がダイオキシン類の低下の一因と考えられる。

表 8 ダイオキシン類濃度と強熱減量の関係
(潮見橋（六角川）)

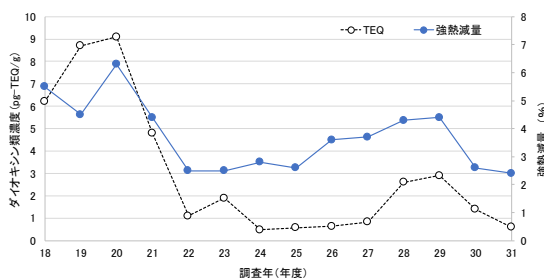
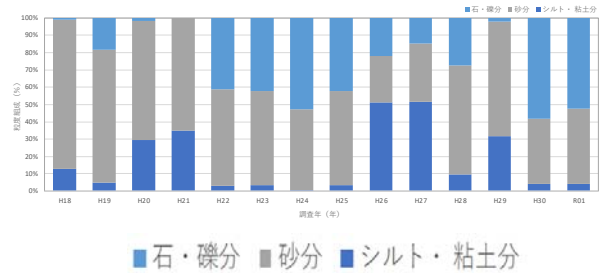


表 9 底質試料の粒径の経年的な推移
(潮見橋（六角川）)



(6) 濁度 SS

水質において突発的にダイオキシン類濃度が高い年は過去の論文から濁度 SS との関連が高いことがわかっている。¹⁴⁾

(7) 結果の分析に対する留意点

「全国一級河川におけるダイオキシン類に関する実態調査」は原則、年間を通して比較的安定した秋期での調査結果である。また底質に関しては同じ河川でも調査地点の選定が河床状況に大きく影響を与える。ダイオキシン類の発生要因や河川の特徴を考察していく上でこれらは十分に考慮すべきである。

6. 今後の取組み

ダイオキシン類調査に関しては水質汚濁防止法（S45）第 15 条（常時監視）及び第 16 条（測定計画）並びにダイオキシン法第 26 条（常時監視）で都道府県知事と協議して公共用水域の水質及び底質の調査を行っている。

これらの法律に沿って国土交通省では「河川、湖沼におけるダイオキシン常時監視マニュアル（案）」（平成 17 年策定）（以下、「ダイオキシンマニュアル」という。）を定めている。ダイオキシンマニュアルでは原則、表 10 のとおり、基準監視地点と補助監視地点について定めている。

表 10 ダイオキシンマニュアルの記載内容

	記載内容
1	補助監視地点は、必要に応じて概ね 10 年ごとに見直すものとする。基準監視地点の変更は行わない。
2	原則として、調査頻度は、基準監視地点では年 1 回、補助監視地点では 3 年に 1 回、重点監視状態にある地点では年 4 回

今回の調査結果から、継続して検出される濃度が極めて低い地点が複数確認された。発生するダイオキシン類は確実に減少しており、環境調査結果においても緩やかに減少している地点が確認された。これらを受けて、今後の急増のリスクも少ないと判断できる地点においては調査頻度や負担を減らすことで、検出される濃度が比較的高い地点の調査頻度や、補助地点の追加などを検討することでダイオキシン類に対してより有意義な調査が実施できる。このような状況より、調査開始から 20 年以上経過し、ダイオキシンマニュアルの改定も今後必要と考える。

謝辞：本論文を寄稿するにあたり、北九州市立大学環境技術研究所 門上希和夫名誉教授、福岡県リサイクル総合研究事業化センター 安武大輔研究員、佐賀大学農学部 生物環境科学科上野大介准教授には数多くの助言を頂いたので、ここに記し感謝の意を表する。

以上

参考文献

- 1) 「ダイオキシン類挙動モデルハンドブック」(平成 16 年 3 月 環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室)
- 2) 「平成 30 年全国一級河川の水質現況」(令和元年 7 月 1 日発表 国土交通省)
- 3) 「ダイオキシン類の排出量の目録(排出インベントリ) 図 1 ダイオキシン類の排出総量の推移」(平成 31 年 3 月 環境省)
- 4) 「平成 29 年度ダイオキシン類に係る環境調査結果について別表 3 継続調査地点におけるダイオキシン類の濃度(平均値)の推移」(平成 31 年 3 月 22 日 環境省)
- 5) 「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」(環境科学 Vol. 14, No. 3<pp. 575-585, 2004)
- 6) 「ダイオキシンの汚染由来を探索-CESS で開発した推定方法とその応用-」(埼玉県環境科学国際センター)
- 7) 「日本におけるダイオキシン汚染の原因とその変遷 -除草剤由来のダイオキシン類の寄与-」(廃棄物学会誌)
- 8) 「水田地域におけるダイオキシン類と除草剤の挙動と収支」(環境科学 Vol. 14, No. 1, pp. 109-120, 2004)
- 9) 「ダイオキシン類データベースの構築と汚染状況の解析」(環境科学 Vol. 14, No. 4, pp. 805-815, 2004)
- 10) 「水田土壤中に存在するダイオキシン類の給源の推定」(日本土壌肥料化学雑誌 第 77 巻 第 1 号 p. 67~71 (2006))
- 11) 「農薬による環境の汚染」(化学と生物 8, 539 (1970))
- 12) 「流域の河床材料と流下距離, 河床勾配の関係についての基礎的研究」(土木学会第 64 回年次学術講演会 (平成 21 年 9 月))
- 13) 「土壌中におけるダイオキシン類の存在形態一粒径および有機物組成とダイオキシン類量との関係」(環境化学 Vol. 15, No. 3, pp. 603-614, 2005)
- 14) 「関東地方整備局管内の河川・湖沼におけるダイオキシン類調査に基づく中川・綾瀬川の結果の考察について」(河川技術論文集, 第 24 巻, 2018 年 6 月)