古綾瀬川における底質中ダイオキシン類の濃度分布と汚染の特徴

細野 繁雄, 大塚 宜寿, 蓑毛康太郎, 王 効挙, 杉崎 三男, 河村 清史*

埼玉県環境科学国際センター (〒347-0115 埼玉県加須市上種足914)

*埼玉大学大学院理工学研究科 (〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保255)

[平成23年12月5日受付, 平成24年6月4日受理]

Distribution and Characterization of Dioxins in Sediments of the Furuayase River

Shigeo HOSONO, Nobutoshi OHTSUKA, Kotaro MINOMO, Kokyo OH,
Mitsuo SUGISAKI and Kiyoshi KAWAMURA *Center for Environmental Science in Saitama
(914 Kamitanadare, Kazo, Saitama 347-0115)* Graduate School of Science and Engineering, Saitama University
(255 Shimookubo, Sakura, Saitama, Saitama 338-8570)

[Received December 5, 2011; Accepted June 4, 2012]

Summary

We measured the concentrations of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in sediments of the Furuayase River, located in the southeast part of Saitama Prefecture, Japan. Surface and core sediment samples were collected at 27 sites at 50 m intervals upstream and downstream of the Matsue-shinbashi Bridge. Dioxin concentrations in toxic equivalents (TEQ) in surface sediment at 9 sites located within the area 300 m upstream and 200 m downstream of the bridge exceeded the Japanese environmental standard for sediment. Dioxin concentrations in sliced core samples collected from lower sediment layers were generally higher than concentrations in samples collected from upper layers. The homologue profiles in the samples collected at upstream sites differed from those in the samples collected at downstream sites, suggesting that the bridge piers at the saddle of the riverbed affected the flow and diffusion of surface sediment in the river. Extremely high concentrations of 1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDF were detected in some samples, mainly those collected upstream of the bridge. These congeners were found in the lower layers of sediment, and the contamination in the lower layers sediment may have resulted from the long-term influence of drainage from upstream drainage ditches.

Key words: river sediment, PCDDs, PCDFs, congener profile, 1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDF

1. はじめに

埼玉県南東部の低地を流れる綾瀬川の支川の古綾瀬川では、平成10年度に環境庁（当時）が実施したダイオキシン類重点調査¹⁾において、松江新橋地点で採取した底質から、当時としては国内最高濃度のダイオキシン類（720 pg-TEQ/g）が検出された。その後、平成14年7月には、底質の環境基準（150 pg-TEQ/g）が告示²⁾され、同施行通知³⁾により、基準超過時の措置として、水への溶出及び巻き上げ等の低減対策の実施が規定された。また、対策内容の検討にあたって汚染の面的広がり及び深度について汚染範囲を確定する必要が明記された。

これを受け、埼玉県は、平成15年1月に関係行政機関による「綾瀬川ダイオキシン類底質対策会議」を設置し、同年7月には底質試料を採取してダイオキシン類による汚染範囲の調査を開始した。汚染の概要が明らかとなった平成16年4月には、学識経験者による

「古綾瀬川底質対策検討委員会（座長：細見正明 東京農工大学大学院教授）」を設置し、汚染原因の推定や対策工法等について検討をして来ている⁴⁾。

ここでは、平成15年7月に採取した表層試料及び柱状試料の全200検体についてダイオキシン類を測定し、ダイオキシン類の濃度分布と組成の特徴を検討したので報告する。

2. 方法

2.1 調査河川

調査対象とした古綾瀬川は、埼玉県の南東部、越谷市から草加市を流れる流域面積8.87 km²、河川延長5.4 kmの一級河川である（Fig. 1）。東京湾からの距離が近いことから、潮位の影響を受ける感潮河川である。河床勾配は極めて緩く、下流部は大きく蛇行していたが、昭和30年代後半の改修により直線化された。上流部は、

Fig. 1 Location of the Furuayase River and sampling points

The sampling points are set at 50 m intervals. At the position of arrow in figure, the drainages running through an industrial area are connected to the Furuayase River.

ほとんど宅地化されており、水田等の耕地がわずかに残る程度である。中流部もほとんどが宅地であるが、一部、工場が散見されるようになり、下流部は草加八潮工業団地内を流れ、綾瀬川に合流している。下流部の底質からは、暫定除去基準（10 ppm）を超過するPCBの汚染が確認され、昭和58～59年に浚渫・除去工事が行われている³⁾。

2. 2 試料採取

試料は、平成15年7月に、環境省の施行通知³⁾及び国土交通省のマニュアル（案）⁶⁾に準拠して採取した。松江新橋（No.14）を中心に、上流、下流それぞれ650 m（延長1.3 km）の範囲について、50 m間隔に配置した27地点を調査地点とした（Fig. 1）。表層試料は、各調査地点でステンレス製の柄杓を用い、横断方向の中心及び中心と両岸の中間点の3ヶ所で採取し、混合して1試料とした。また、柱状試料は、各調査地点の最も底質が堆積している場所において、長さ3 m、直径10 cmのアクリルパイプをダイバーが人力により挿入して採取した。現地において、表層10 cmを除き、その下層を10 cmごとに切り分けて、それぞれを1試料とした。

試料採取地点の内、No.2及びNo.14は橋梁の下にあたり、河床は橋脚を支える鞍部となっていることから河床が高く、底質の堆積が少なかったことから、表層試料のみの採取となった。

2. 3 測定方法

2. 3. 1 試薬

ポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン（PCDDs）、ポリ塩化ジベンゾフラン（PCDFs）及びダイオキシン類様PCB（DL-PCBs）の標準物質はWellington製、溶媒は全て関東化学（株）製のダイオキシン類分析用を使用した。6 mol/L塩酸及び濃硫酸は和光純薬工業（株）製の精密分析用、ワコーゲルDX、44 %硫酸シリカゲル、10 %硝酸銀シリカゲルは和光純薬工業（株）製のダイオキシン類分析用、活性炭シリカゲルは関東化学（株）製の活性炭分散シリカゲルを使用した。石英繊維製の円筒ろ紙は、東洋濾紙（株）製を加熱処理して使用した。

2. 3. 2 試料の調製及び前処理

採取した試料は、ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル⁷⁾に準拠して調製した。採取した試料は、風乾後に目開き2 mmのフル

イに通し、20 gを秤量して円筒ろ紙に分取した後、トルエンを用いて24時間、ソックスレー抽出した。抽出液を定容後、一部を分取してクリンアップスパイク500 pg（OCDD、OCDFは1,000 pg）を添加した。濃縮してn-ヘキサンに転溶後、濃硫酸及び44 %硫酸シリカゲルを用いて処理し、硝酸銀シリカゲルカラムに負荷してn-ヘキサンで溶出した。溶出液を濃縮して活性炭シリカゲルカラムに負荷し、n-ヘキサンで洗浄した後、トルエンを用いてダイオキシン類を溶出した。トルエン溶出液にシリジンスパイク500 pgを添加し、50 µLに濃縮して検液とした。

円筒ろ紙に試料を分取すると同時に、恒量した磁性ろつばに試料5 gを秤量して分取し、底質調査方法（昭和63年3月環水管第127号）に従って乾燥減量及び強熱減量を算出した。算出した乾燥減量を用いて、円筒ろ紙に分取した試料量を補正した。

2. 3. 3 GC/MS測定

ダイオキシン類の測定は、HRGC-HRMS（Agilent HP6890-JEOL JMS-700）を用い、分解能を10,000以上としたロックマス方式によるEI-SIM法で行った。キャピラリーカラムは、Te～HxCDDs/Fsの測定にCP-Sil88 for Dioxin（長さ60 m、内径0.25 mm、膜厚0.1 µm；Varian製）、HpCDDs/Fs、OCDD/F及びDL-PCBsの測定にはDB-5 ms（長さ60 m、内径0.25 mm、膜厚0.25 µm；Agilent製）を使用した。

測定対象は、このGC/MS条件で分離される全ての異性体とした。毒性等量の算出も上記マニュアル⁷⁾に準拠し、TEFにはWHO 1998を使用してTEQを算出した。ただし、汚染範囲確定のための調査であることから、環境省の施行通知³⁾に従い、定量下限未満の数値は0として処理した。

3. 結果及び考察

3. 1 ダイオキシン類濃度の分布

表層試料27検体、柱状試料173検体のダイオキシン類濃度を、強熱減量とともにTable 1に示す。

表層試料のダイオキシン類濃度は、松江新橋を挟むNo.8～No.13及びNo.16～No.18の9地点で環境基準を超過し、最高濃度はNo.9の390 pg-TEQ/gであった。

柱状試料のダイオキシン類濃度も、表層試料が環境基準を超過し

Table 1 Distribution of dioxins and ignition loss levels in sediment

The value of each cell shows dioxins concentration (pg-TEQ/g) in upper section and ignition loss (%) in lower section within the parenthesis. The colored cells show the layers with dioxins concentration exceeded the environmental standard for sediment.

Site	Surface sample	Core sample (Depth:cm)												
		10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100	100-110	110-120	120-130	130-140
No.1	7.6 (3.3)	25 (5.2)	7 (4.7)	5.7 (4.9)	12 (5.3)									
No.2	2.5 (2.5)													
No.3	7.3 (2.0)	690 (18)	390 (15)											
No.4	19 (4.1)	37 (4.0)	240 (12)	170 (13)	150 (11)	160 (14)	42 (5.7)							
No.5	110 (18)	110 (23)	150 (6.0)	170 (15)	200 (15)	200 (11)	180 (16)	360 (14)	420 (21)	260 (16)	64 (6.0)	78 (17)		
No.6	35 (4.4)	88 (3.7)	16 (2.9)	63 (4.8)										
No.7	150 (7.4)	240 (12)	240 (10)	140 (5.4)	160 (7.9)	190 (5.3)	210 (5.7)							
No.8	250 (16)	350 (17)	500 (23)	360 (16)	250 (16)	340 (16)	270 (8.1)	200 (8.8)	230 (9.3)	430 (8.0)				
No.9	390 (19)	290 (16)	440 (17)	590 (24)	170 (11)	150 (10)	98 (7.0)	29 (2.8)	63 (1.6)	49 (3.8)				
No.10	270 (21)	300 (23)	330 (22)	310 (22)	360 (27)	350 (21)	360 (18)	490 (19)	120 (9.4)	46 (6.4)	43 (6.6)			
No.11	240 (19)	170 (23)	310 (24)	310 (24)	360 (25)	290 (24)	350 (21)	390 (17)	370 (17)	110 (7.8)				
No.12	180 (25)	210 (25)	240 (25)	210 (20)	250 (23)	230 (23)	250 (19)	220 (15)	110 (6.7)	230 (8.9)	340 (12)	750 (13)	1800 (14)	830 (12)
No.13	260 (24)	370 (22)	260 (22)	340 (18)	160 (8.6)	570 (10)	1000 (13)	830 (11)	970 (11)	1600 (11)	370 (3.6)	2100 (8.0)		
No.14	57 (4.3)													
No.15	44 (4.2)	110 (6.0)	220 (18)	170 (20)	310 (9.2)	560 (14)	520 (10)	140 (8.9)						
No.16	260 (11)	160 (8.2)	250 (16)	260 (20)	210 (14)	260 (22)	370 (27)	380 (35)	1800 (19)	1000 (19)				
No.17	280 (10)	140 (10)	170 (18)	270 (25)	270 (28)	280 (27)	220 (32)	220 (28)	250 (39)	1000 (27)	1400 (24)			
No.18	210 (22)	390 (26)	310 (25)	310 (25)	400 (28)	450 (25)	310 (28)	150 (20)	100 (8.3)					
No.19	71 (8.6)	130 (17)	160 (15)	210 (13)	260 (19)	140 (17)	190 (21)	210 (23)	100 (11)	900 (16)	1400 (26)			
No.20	79 (9.1)	7 (6.1)	77 (6.0)	60 (6.8)	16 (4.5)									
No.21	100 (7.0)	110 (10)	130 (12)	200 (17)	7.9 (8.2)	9.7 (6.4)	20 (10)							
No.22	120 (15)	40 (5.4)	32 (8.8)	9.4 (7.5)	0.39 (8.6)									
No.23	15 (4.8)	8.1 (2.4)	12 (3.8)	190 (8.0)	10 (16)	170 (25)								
No.24	12 (3.3)	170 (7.7)	210 (9.4)	11 (11)										
No.25	58 (6.9)	82 (5.0)	87 (9.0)	260 (30)	310 (34)	430 (40)	300 (37)							
No.26	89 (9.4)	180 (20)	280 (30)	330 (34)	410 (37)	620 (21)								
No.27	76 (4.7)	11 (3.9)	4.3 (2.8)	10 (3.7)										

た地点を中心に基準を超過していた。また、下層で高濃度となる地点が多く、表層試料が環境基準以下であっても、下層で環境基準を超過する地点が多数認められた。柱状試料のダイオキシン類濃度は173検体中118検体が環境基準を超過しており、一部は土壤環境基準(1,000 pg-TEQ/g)を超過して、最高濃度は2,100 pg-TEQ/gに達した。

今回採取した柱状試料では、その最下層においても環境基準を超過する地点が多く、汚染深度を確認することはできなかった。このため、平成17年度に、3mまで柱状試料を採取して追加調査を行い、汚染深度を確定した。その結果、汚染深度は、最大で260cm(No.17及びNo.19)まで達していた⁴⁾。

3. 2 ダイオキシン類濃度と強熱減量の関係

今回調査した底質では、合計200検体の64%が環境基準を超過

していた。底質中のダイオキシン類濃度は、試料の性状に影響されることが知られている^{6,8)}ことから、採取した試料の性状について整理した。

試料の臭気は、油臭が132検体、薬品臭が52検体と、事業系の影響を予想される臭気が大部分を占めていた。強熱減量は、10%以上が125検体と過半数を占め、20%以上も59検体に上り、総じて高い傾向にあった。強熱減量はダイオキシン類濃度と相関が高いと報告されている⁹⁾ことから、強熱減量とダイオキシン類濃度の関係を確認した(Fig. 2)。全試料を対象とした場合(Fig. 2(a))、相関係数は0.297であり、1%の有意水準(限界値に対応する相関係数は0.182)で有意な低い正の相関が認められた。相関の低さは、最下層及びその付近の試料で回帰直線より上方に大きくずれる傾向が見られるためであり、これらの試料ではDL-PCBs濃度が極端に高い特徴があった。古綾瀬川の底質は、暫定除去基準を超過する

PCBの汚染により浚渫が行われている。DL-PCBs濃度の高い最下層及びその付近の試料は、浚渫されずに残された底質であり、浚渫後に堆積した底質との違いが相関性を低下させている可能性が疑われた。そこで、DL-PCBs濃度が500,000 pg/gを超過する下層の試料を除き、改めて相関を確認した (Fig. 2 (b))。相関係数は0.702に上昇し、1%の有意水準で有意な高い正の相関が認められた。強熱減量は、ダイオキシン類濃度を推定する上で有効な指標であることが確認された。

3. 3 PCDDs, PCDFs 及び DL-PCBs の濃度と TEQ の関係

3. 3. 1 表層試料

調査地点別に、PCDDs 及び PCDFs の同族体組成、並びに DL-PCBs の異性体組成を、PCDDs, PCDFs 及び DL-PCBs に由来する TEQ とともに Fig. 3 に示す。

PCDDs 濃度 (Fig. 3 (a)) は、No.1 から流下に従って徐々に増加し、No.8 ~ No.13 ではほぼ一定 (20,000 ~ 28,000 pg/g) で推移した。橋脚によって川幅が狭められるために流速が速く、底質が堆積しにくい No.14 とその下流の No.15 では、試料が砂であったことから一旦低下し、No.16 から再び増加した。PCDDs 濃度は、No.18 で 50,000 pg/g を上回る最大値を記録して以降急激に低下し、変動しながら 10,000 pg/g 前後からそれ以下で推移した。PCDDs に由来する TEQ も、増減の傾向は PCDDs 濃度に従うものの、No.9 の

170 pg-TEQ/g を最高に No.8 ~ No.13 で高く、PCDDs 濃度が最高となった No.18 の 64 pg-TEQ/g を大きく上回った。PCDDs 濃度と PCDDs の示す TEQ の関係は、松江新橋の上流と下流で明らかに異なっており、PCDDs 濃度に比較して PCDDs の示す TEQ は、概して上流で大きく、下流では小さい傾向が認められた。PCDDs 濃度に占める TeCDDs の割合は、松江新橋より上流に比べ下流で高い傾向にあること (Fig. 4), CNP に由来するダイオキシン類^{10, 11)} に特徴的な、TEF を持たない 1,3,6,8- 及び 1,3,7,9-TeCDD が、TeCDDs 濃度の 90 % 以上を占めることが原因となっている。

同様に、PCDFs 濃度 (Fig. 3 (b)) も、No.1 から流下に従って徐々に増加し、No.8 ~ No.13 では 10,000 pg/g 前後またはそれ以上となった。PCDFs 濃度は、No.14 及び No.15 で一旦低下し、No.16 ~ No.18 で 7,000 ~ 9,000 pg/g に増加後は、変動しながら 5,000 pg/g 未満で推移した。PCDFs に由来する TEQ も PCDFs 濃度に従って増減し、No.9 で最高値 180 pg-TEQ/g を記録した。しかし、PCDFs 濃度が No.9 に比べて充分低い No.17 においても 160 pg-TEQ/g を記録しており、PCDFs 濃度に比較して PCDFs の示す TEQ は、PCDDs の場合とは逆に、概して松江新橋より上流で小さく、下流で大きい傾向を示す地点が多く認められた。PCDFs に占める TeCDFs の割合は、全地点で 30 ~ 50 % の範囲内にあるのに対し、3.4 で詳述する 1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDF が TeCDFs に占める割合は、地点により 10 % 未満から 50 % 以上まで大きく変動し、

Fig. 2 Correlation between dioxins concentration and ignition loss; (a) for all sediment samples, (b) the samples except for high concentration of DL-PCBs (> 500,000 pg/g) in the lower layers of sediment

The horizontal line in the figure shows the environmental standard for sediment (150 pg-TEQ/g).

Fig. 3 Concentrations and TEQ for PCDDs (a), PCDFs (b), and DL-PCBs (c) in surface sediment samples

No.19のような例外はあるものの、概して松江新橋より上流で高く、下流では低い傾向が見られた (Fig. 4)。TEFを持たないこれら異性体の存在が、松江新橋を境にした PCDFs 濃度と PCDFs に由来する TEQ の関係の違いに影響している。

DL-PCBs 濃度 (Fig. 3 (c)) は、松江新橋より上流に比べ下流で高濃度となる傾向があり、ダイオキシン類濃度が環境基準を超過した松江新橋より下流の No.16 ~ No.18 では 100,000 pg/g を超過し、上流で環境基準を超過した No.8 ~ No.13 の 2 倍以上となった。DL-PCBs の異性体組成は、全地点で #118 が若干高めではあるものの、全体に KC-400 と類似しており、DL-PCBs 濃度と DL-PCBs に由来する TEQ の関係には、松江新橋の上流と下流による違いは認められなかった。

3. 3. 2 柱状試料

表層の汚染範囲は、松江新橋より上流及び下流に分かれて分布することから、汚染範囲の中央付近に位置し、同一深度まで試料を採取することができた上流の No.10 及び下流の No.17 を例に、柱状試料における PCDDs 及び PCDFs の同族体組成、並びに DL-PCBs の異性体組成を、PCDDs、PCDFs 及び DL-PCBs に由来する TEQ とともに Fig. 5 に示す。

Fig. 4 Variation in composition ratios of TeCDDs in PCDDs, TeCDFs in PCDFs and 1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDF in TeCDFs of the surface sediment samples

Fig. 5 Vertical profiles of concentration and TEQ in the core sediment samples; (a) and (d) PCDDs, (b) and (e) PCDFs, (c) and (f) DL-PCBs

PCDDs 濃度は、No.10 (Fig. 5 (a)) では深度 80 cm まで徐々に増加し、最高値 33,000 pg/g を記録した後、急激に低下した。一方、No.17 (Fig. 5 (d)) では、No.10 に比べて全体に高く、深度に従って最下層まで増加する傾向にあり、70 ~ 80 cm では 180,000 pg/g と極端な高濃度を記録した。PCDDs に由来する TEQ は、No.10 では最深部を除き、PCDDs 濃度に比較して総じて高く、これに対して No.17 では明らかに低くなっていた。PCDDs 濃度に占める TeCDDs の割合 (Fig. 6) は、松江新橋より上流の No.10 に比べ、下流の No.17 で高い傾向があり、表層試料と同様の理由に起因している。

PCDFs 濃度も、PCDDs と同様に、No.10 (Fig. 5 (b)) では深度 80 cm まで徐々に増加し、最高値 22,000 pg/g を記録した後、急激に低下した。No.17 (Fig. 5 (e)) も、深度 60 cm までは徐々に増加したが、以降低下して 80 cm で極小となった後、90 cm 以深で急激に増加して最下層で最高値 29,000 pg/g を記録した。PCDFs に由来する TEQ は、PCDFs の同族体組成がいずれの深度でも類似していることから、No.10、No.17 とともに PCDFs 濃度に追従するように推移しており、松江新橋の上流と下流における PCDFs 濃度と PCDFs の示す TEQ の関係には、PCDDs ほど明確な違いが見られない。また、PCDFs 濃度に占める TeCDFs の割合 (Fig. 6) も、No.17 の深度 30 ~ 60 cm において約 30 % に低下した他は、総じて 50 % 前後を占めており、類似していた。しかし、1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDF が TeCDFs に占める割合 (Fig. 6) は、No.10 では 70 cm まで 50 % を上回る高率で推移した後に低下し、80 cm 以降で 25 % 前後に達

したのに対し、No.17 では 90 cm まで 25 % 前後で推移した後、5 % 以下にまで低下しており、松江新橋の上流で高く、下流で低い傾向にあることが確認された。

DL-PCBs 濃度は、No.10 (Fig. 5 (c)) では、50 ~ 60 cm 及び 80 ~ 90 cm で 70,000 pg/g と若干高くなるものの、40,000 ~ 50,000 pg/g の範囲で推移した後、90 cm 以深で低下した。異性体組成は、全ての深度で類似しており、DL-PCBs に由来する TEQ は DL-PCBs 濃度に追従して推移している。No.17 (Fig. 5 (f)) では、30 ~ 40 cm で 300,000 pg/g と若干高くなるものの、60,000 ~ 100,000 pg/g の範囲で推移した後、90 cm 以深では 1,500,000 pg/g まで急上昇した。この深度は、暫定除去基準 (10 ppm) を超過する PCB 汚染⁵⁾によって、浚渫が行われた深度に相当すると考えられる。異性体組成は、全ての深度で類似しており、DL-PCBs の示す TEQ は DL-PCBs 濃度に追従して推移した。

3. 4 特異な異性体組成と分布

今回調査した古綾瀬川の底質では、1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDF が特異的に高濃度で検出される試料が相当数存在した。表層試料 No.10 を例に、TeCDFs の特異なマスプロトグラムを Fig. 7 に示す。1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDF のピークは、キャピラリーカラムに DB-17 を用いた測定により、ほとんどを 1,3,7,9-TeCDF が占めることを確認した。

国内におけるダイオキシン類の主な発生源は、ごみ焼却等の燃焼・加熱工程であるが、その他にも塩素漂白工程、農業製造過程に含まれる不純物など、多様な発生源があるとされている^{12,13)}。中でも、底質に対して影響が大きいと考えられる排水に係るダイオキシン類の特定施設には、ダイオキシン類対策特別措置法施行令により、パルプの塩素漂白施設や各種の製造に係る排ガス処理施設などの 17 施設、並びに、これら施設の排水を処理する下水道終末処理施設及びその他の処理施設が指定されているが、高濃度の 1,3,7,9-TeCDF を特徴とするダイオキシン類の発生源については、報告が見あたらない¹⁴⁾。そこで、1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDF が TeCDFs に占める濃度の割合を全試料について算出し、高い割合を示す地点の分布から流入位置の推定を試みた (Table. 2)。1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDF が TeCDFs に占める割合の高い地点は、松江新橋の上流、地点 No.5 から No.13 に多く分布し、深度は最下層付近にまで達していた。また、1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDF が TeCDFs に占める割合の高い地点の多くが、ダイオキシン類の底質環境基準を超過していた。

調査した範囲の古綾瀬川は感潮域にあり、河床勾配も極端に小さ

Fig. 6 Variation in composition ratios of TeCDDs in PCDDs, TeCDFs in PCDFs and 1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDF in TeCDFs of the core sediment samples

Fig. 7 Specific mass chromatogram of TeCDFs in surface sediment sample No.10

Composition ratio of 1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDF in TeCDFs is 58 %.

く、流れが緩やかである。このため、古綾瀬川に流入したSSは沈降し易く、沈降したSSを多く含む下層の水塊が、橋脚を支える河床の鞍部を超えられずに滞留したと考えられる。このため、松江新橋より上流に流入した懸濁態のダイオキシン類は、その多くが上流側に堆積することとなり、流入したダイオキシン類の特徴を強く反映した底質が形成されたと推定される。1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDFがTeCDFsに占める割合の高い地点の上流端（No.5とNo.6の間）には水路が接続しており、工業団地から排水が流入している。TeCDFsに特異な異性体組成を持つダイオキシン類の発生源が当該水路の流域に存在し、当該水路を通じて長期間に亘って古綾瀬川に流入した可能性が推察される。

この水路には、かつて流域の工場から排水が流入していたが、下水道への接続が進み、現在の水量はわずかとなっている。また、平成18年9月に県が委託により調査した同水路水のダイオキシン類濃度（未発表）は0.74 pg-TEQ/Lと環境基準を下回っており、非降雨時におけるダイオキシン類の負荷は大きくない。しかし、降雨時には、流域の地表面を洗った雨水が流入して負荷が増大すると予想される。また、水量の増加に伴って水路内の堆積物が流動し、かつての排水に由来するダイオキシン類の痕跡を確認できる可能性がある。この水路を対象に、降雨時の水路水におけるダイオキシン類の調査を実施しており、この結果については、別に報告する。

4. まとめ

汚染範囲を確定するために採取した古綾瀬川の底質200検体についてダイオキシン類を測定し、濃度の分布及び組成の特徴を調査した。以下に得られた知見を要約する。

- ① 表層の汚染範囲は、調査範囲の中央に位置する松江新橋の上流300m～50m及び下流100m～200mに2分され、最高濃度は松江新橋上流250mの390 pg-TEQ/gであった。柱状試料のダイオキシン類濃度は、表層に比べて高濃度となる地点が多く、最高濃度は表層下110～120cmで検出され、2,100 pg-TEQ/gに達した。

た。採取した最下層でも環境基準を超過する地点が多くあり、今回の調査から汚染深度を確定することはできなかった。

- ② 底質の強熱減量とダイオキシン類濃度には正の相関があり、底質試料のダイオキシン類濃度を推定するのに有効な指標であることを確認した。
- ③ 表層試料のPCDDs及びPCDFsは、松江新橋を挟んだ上流と下流で同族体の組成に違いがあり、PCDDs濃度とPCDDsに由来するTEQは、上流に比べ下流で低いのに対し、PCDFs濃度とPCDFsに由来するTEQは、上流に比べ下流で高い傾向が見られた。表層試料におけるこの傾向は、最下層付近の試料を除く柱状試料においても確認された。
- ④ 一部の試料から、1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDFが高濃度で検出された。TeCDFs濃度に対して1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDFが高率を示す範囲は、松江新橋より上流に集中し、最下層付近まで達していた。高率を示す範囲の上流端には水路が接続しており、当該水路を下流する排水の負荷が、長期間継続していると推察される。
- ⑤ 同一河川の比較的狭い範囲であるが、松江新橋の橋脚を支える河床の鞍部を挟む上流と下流において、PCDDsの同族体やTeCDFsに確認された特異な異性体の分布に違いが見られた。橋脚を支える河床の鞍部により、底質の移流が抑制された可能性が予想され、ダイオキシン類による底質の汚染原因や汚染原因位置の解明に、有用な情報を得ることができた。

要 約

埼玉県南東部を流れる古綾瀬川において、松江新橋の上・下流に50m間隔で調査地点を配置し、表層及び柱状試料を採取して、底質中のダイオキシン類の濃度分布と汚染の特徴を調査した。底質中のダイオキシン類濃度は、調査範囲の中心に位置する松江新橋を挟む9地点の表層で環境基準を超過し、汚染範囲は松江新橋の上流側300m及び下流側200mに及んでいた。柱状試料のダイオキシン類濃度は、下層ほど高濃度となる地点が多く存在した。ダイオキシン

Table 2 Distribution of composition ratio of 1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDF in TeCDFs
The value of each cell shows the composition ratios (%).

Site	Surface sample	Core sample (Depth:cm)												
		10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100	100-110	110-120	120-130	130-140
No.1	22	32	15	7	4									
No.2	31													
No.3	24	2	3											
No.4	21	34	22	36	11	7	10							
No.5	35	43	46	53	36	28	46	29	37	51	26	26		
No.6	32	10	35	53										
No.7	41	45	10	11	22	8	6							
No.8	45	49	40	47	45	33	9	10	11	7				
No.9	48	50	42	47	41	49	52	52	18	44				
No.10	58	56	52	55	58	57	52	44	26	22	30			
No.11	50	48	47	52	57	57	54	49	52	42				
No.12	54	47	46	44	49	48	52	47	25	19	15	8	3	6
No.13	53	47	52	43	38	9	4	4	3	2	2	2		
No.14	13													
No.15	29	13	38	35	7	5	4	8						
No.16	19	22	34	55	25	19	23	13	2	5				
No.17	18	32	28	17	24	28	33	20	21	5	3			
No.18	35	17	21	16	29	28	25	22	17					
No.19	49	37	31	18	23	29	21	22	25	4	6			
No.20	24	11	4	5	6									
No.21	16	27	32	33	25	23	7							
No.22	27	20	23	35	11									
No.23	13	5	5	8	3	17								
No.24	21	6	2	4										
No.25	13	12	27	14	15	10	13							
No.26	11	12	13	14	9	4								
No.27	7	11	9	7

類の同族体組成は、松江新橋の上流と下流で違いが見られ、橋脚を支える河床の鞍部によって、底質の移流・拡散が妨げられている状況が示唆された。また、一部の試料から1,3,7,8-/1,3,7,9-TeCDFが特異的に高濃度で検出され、この異性体の濃度が高い地点は松江新橋より上流に多く分布した。また、この異性体濃度の高い状態は下層にまで達していたことから、分布範囲の上流端に接続する水路を流下する排水の負荷が、長期間継続していると推察される。

文 献

- 1) 環境省：公共用水域に係るダイオキシン類重点調査の結果、
http://www.env.go.jp/press/file_view.php?serial=997&hou_id=1478
- 2) 環境省：ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水底の底質を含む。）及び土壌汚染に係る環境基準について（平成14年7月22日 環水企第117号・環水管第170号）
- 3) 環境省：ダイオキシン類対策特別措置法に基づく底質環境基準の施行について（平成14年7月22日 環境省告示第46号）
- 4) 埼玉県ホームページ、古綾瀬川底質ダイオキシン類対策に係る中間報告（平成17年4月）
<http://www.pref.saitama.lg.jp/page/901-20091202-16.html>
- 5) 埼玉県南部河川改修事務所：河川底質環境汚染調査業務報告書（（社）底質浄化協会）（昭和57年3月）
- 6) 国土交通省：河川、湖沼等における底質ダイオキシン類対策マニュアル（案）（平成15年6月 国土交通省河川局河川環境課）
- 7) 環境庁：ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル（平成12年3月 環境庁水質保全局水質管理課）
- 8) 服部幸和、竹中 昇、岸田真男、山本仁史、山本祐一、野中和代：神崎川水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、環境化学，**15**，795-804（2005）
- 9) 野見山晴美、水落敏朗、中村正規：福岡市内河川底質のダイオキシン類及び一般項目の経年変化とその関係、福岡市保健環境研究所報，第32号，127-130（2006）
- 10) Masunaga, S., Takasuga, T. and Nakanishi, J.: Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formations, *Chemosphere*, **44**, 873-885 (2001)
- 11) 清家伸康、大谷 卓、上路雅子、高菅卓三、都築伸幸：水田土壤中ダイオキシン類の起源と推移、環境化学，**14**，109-120（2004）
- 12) 環境省、ダイオキシン排出抑制対策検討会報告の要約（平成9年5月）
<http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/kento/dioxex0.html>
- 13) 森田昌敏、奥野年秀、浅田正三、宮田秀明、檜本 隆、増田義人、脇本忠明、安田峯生、小野田祐夫、武田信生、尾鍋史彦、山田忠男、石黒智彦：ダイオキシン汚染問題解決への展望，pp.145-163，工業技術会（1992）
- 14) 横浜国立大学：環境汚染物質の同族体・異性体組成情報データベース（横浜国立大21世紀 CEO プログラム「生物－生態環境リスクマネジメント」），http://risk.kan.ynu.ac.jp/21coe_database/