

流域特性に着目した土壌・底質中ダイオキシン類分布とその挙動の推定

京都大学 環境質制御研究センター 学生会員 ○佐藤圭輔, 鈴木祐麻, 金秀眞, 兼松正和, 朴白洙
 京都大学 環境質制御研究センター 正会員 清水芳久, 服部一美
 株式会社 日吉 非会員 中村昌文
 滋賀県 琵琶湖研究所 非会員 横田喜一郎

1. はじめに

近年, 世界各地において微量有機汚染毒性物質(以下, MOP)の検出事例が多く報告され, 汚染レベルの高い場所ではその動向が注視されている。流域を対象にした当該物質群のモニタリング指向も強くなり, 汚染レベルを示す代替指標の開発や GIS などの環境情報を利用した汚染ポテンシャルの空間マッピングなど幅広く研究が行われている。

MOP は一般に疎水性であることから, 大気, 土壌, 底質, 水の各相において粒子に収着した状態で存在し, 化学・生物学的な分解を受けながら主に水流がドライビングフォースとなってゆっくりと輸送される。従って, 大気以外の系で MOP が隣地の流域に自然輸送されることは考えにくく, 表層土壌や底質には流域毎の特性が強く反映されることが推測される。本研究では, これを実証するために, 琵琶湖流域の中で流域特性の大きく異なる二つの流域(野洲川流域, 安曇川流域)を選択し, 各流域において表層土壌, 河川底質及び河口底質のサンプリング調査を行った。また, 分析・測定項目として, MOP の代表格と言われるダイオキシン類(以下, DXNs)を選定した。当該物質を選定した理由としては, 分解性が非常に低いことから面源負荷の挙動を推測する指標物質として適当であること, 起源の推定がある程度可能(主な起源は焼却由来と農薬由来)であることなどが挙げられる。

本研究では上述の流域調査から得られる成果を通して, 三つの目的を設定した。第一に土地利用毎の DXNs 濃度を分析し, 両流域における空間分布を比較すること, 第二に DXNs 分布に与える土壌特性(粒径分布と有機炭素(OC)含有率)の影響を解析し, 流域特性との関連性を評価すること, 第三に流域圏における DXNs の空間挙動を推定することとした。

従来の研究では, 流域圏全体を対象に DXNs の汚染を評価・解析した例は少なく, それに必要なサンプル数を定量分析することも困難であった。その理由の一つに, DXNs の煩雑な分析法が挙げられる。公定法(HRMS/MS 法)による DXNs の定量には, 1 検体当たり数万～数十万円のコストと数週間程度の時間・労力を要するため, その結果, 調査地点数は最低限に限られてきた。そこで, 本研究では CALUX Assay による DXNs

の簡易分析法を利用した。紙面の関係で詳細は省くが, 公定法に比べてコスト, 労力及び分析時間を大幅に節約できるとともに, 分解能(1 pgTEQ/g 程度)も高く, 公定法による定量値(TEQ 濃度)との良い相関が確認されている。

2. 対象流域の概要と調査・分析方法

本研究で対象にした野洲川流域と安曇川流域の位置を後述の図 5 に, 土地利用など各流域の特性を表 1 にまとめた。野洲川流域は少しずつ都市化・農地化が進んでおり, 安曇川流域のそれと比較すると水田の面積割合や流域人口などで違いが歴然としている。また, 野洲川流域には本川にダムや堰が多数あり, 平均的なスロープも緩やかであるなど安曇川流域とは対照的である。

表 1 流域特性の比較

	野洲川流域	安曇川流域
土地利用割合	60 %	91 %
森林	20 %	3 %
水田	1/150	1/300
平均スロープ	4	0
ダム・頭首工の数	385 km ²	305 km ²
流域面積	20 万人	2.5 万人
流域人口		

表 2 試料数の内訳 (H13-15)

	野洲川流域	安曇川流域
森林	22	24
水田	18	10
畑	6	0
その他	7	0
河川底質	13	10
河口底質	55	15

各流域における項目別の試料数内訳を表 2 に示した。採取地点については, 後に述べる結果の図 1 を参照されたい。表層土壌の採取方法は, 環境省「DXNs に係る土壌調査暫定マニュアル」に従った。また, 河川底質, 河口底質については表層数 cm, 10cm コアがそれぞれ採取された。

採取した試料は, 凍結乾燥後, 先に述べた CALUX Assay を用いて DXNs の定量を行い, 併行して粒径分布と OC 含有率を測定した。粒径分布は, 超音波篩い振とう器(UIS250L)と孔径 2,000, 500, 250, 106 および 53 μm のステンレス製篩(JIS Z8801)を用いて, OC 量は全有機体炭素計(TOC-5000A)と固体試料燃焼装置(SSM-5000A)を使用して測定された。

3. 分析の結果と考察

野洲川 安曇川両流域における DXNs の空間分布を図 1 に, 試料項目別の平均 DXNs 濃度を図 2 にそれぞれ示した。これらの図から水田だけでなく森林にも, 非常に高濃度の DXNs が蓄積されていることが明らかとなった。また, 河川・河口底質の DXNs は, 表層土壌に比べて低い値で分布していた。

キーワード 河川・河口底質, 表層土壌, ダイオキシン類分布, 流域特性, 有機炭素量, バイオアッセイ
 連絡先 〒520-0811 大津市由美浜 1-2 環境質制御研究センター TEL:077-527-6221 Mail:sato@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp

本研究では、DXNs に影響する土壌特性として、粒径分布と OC 含有率を測定した。ここでは特に図示しないが、試料別に代表粒径を分析した結果、粒径が小さくなるほど DXNs を多く含む、つまり比表面積が増大するほど DXNs も増加するといった一般的な議論と変わらない結果が得られた。

一方、OC 含有率については、両流域において DXNs との間に特徴的な関係が見られた。

図 3a, 図 3b に示すように、両流域ともに森林においては OC 含有率と DXNs との間に強い相関が見られた。これは焼却場から飛散する DXNs が大気を通して森林に供給される系(焼却由来)を表しており、図 3 に示された線形性は長期間にわたる DXNs の大気-森林土壌間のフラクションが一定であることを示している。加えて両流域の回帰直線の傾きが異なる理由は、図 5 を用いて説明が可能である。森林における DXNs の起源(焼却施設)は、野洲川流域近傍の方が圧倒的に多く、また大気の DXNs もそれを裏付ける結果となっている。

水田については、OC 含有率が低いにも関わらず高い DXNs 濃度を検出した(図 3)。これは、焼却由来に加えて、過去に散布された農薬(PCP, CNP)の副生成物による影響(農薬由来)が卓越していることを示している。

河川底質については、OC 含有率と DXNs とともに低く、DXNs を多く含む小さな粒子は、降雨による流出の際に、より下流へ運ばれていることが予測された。河口底質については、両流域ともに表層土壌と河川底質の中間付近に分布していた(図 4a, 図 4b)。これは河川から流入した懸濁物質の多くが河口付近で沈降しているためであり、より高濃度の DXNs を含む一部の粒子はさらに下流の琵琶湖あるいは、海域にまで輸送されている可能性が示唆された。また、野洲川流域における河

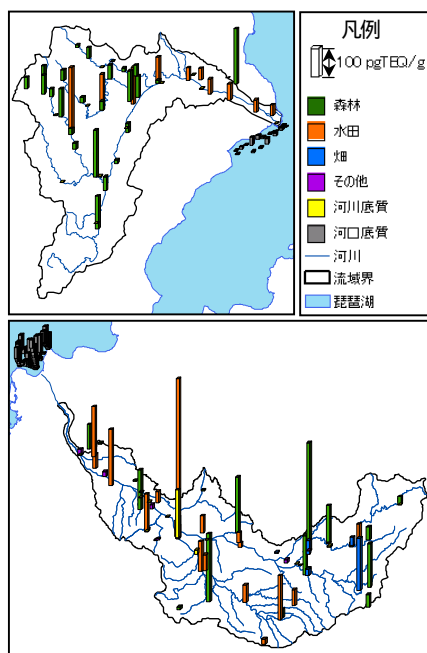


図 1 安曇川・野洲川流域の DXNs 分布

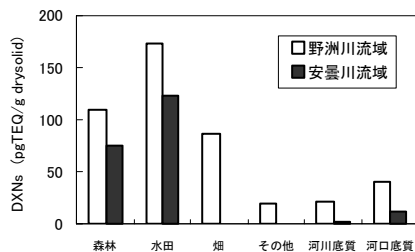


図 2 試料項目別の平均 DXNs 濃度

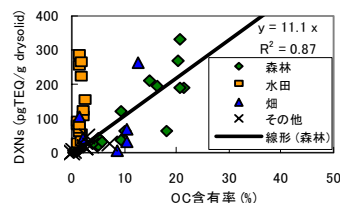


図 3a DXNs VS. OC 含有率
(野洲川流域・表層土壌)

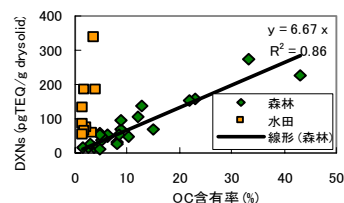


図 3b DXNs VS. OC 含有率
(安曇川流域・表層土壌)

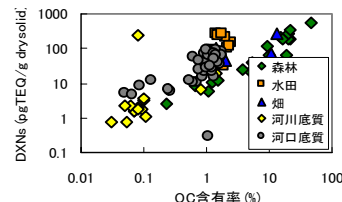


図 4a DXNs VS. OC 含有率
(野洲川流域・土壌+底質)

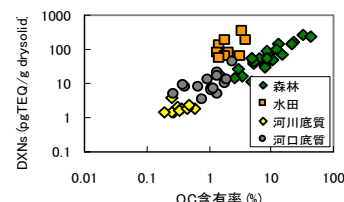


図 4b DXNs VS. OC 含有率
(安曇川流域・土壌+底質)

口底質の分布域は水田の方にシフトした結果となっているが、これは先に述べた流域特性を反映しており、これらの特性は DXNs の分布・挙動に大きな影響を与えていることが分かった。なお、公定法による DXNs の異性体・同族体分布からは、安曇川流域の河口底質につ

いては森林土壌(焼却由来)のそれに非常に近く、野洲川流域の河口底質については水田土壌(農薬由来)の影響を明らかに受けていることが確認された。

4. おわりに

本研究では、特性の異なる二つの流域を対象に表層土壌や底質を採取・分析した。その結果、水田だけでなく森林にも高濃度の DXNs が存在しているが、OC 含有率を考慮すると、それぞれ起源が大きく異なっていることが実証された。また、DXNs の大気-森林土壌間のフラクションが一定であり、森林の DXNs は大気のそれに大きく影響を受けることが分かった。一方、河口底質の DXNs には流域毎の特性が強く反映されるが、DXNs を多く含む粒子はさらに下流へ流出しているといった可能性が示唆された。今後は、河川水や底質を対象にした、異性体・同族体分布の統計学的な評価や水文・懸濁物質挙動モデルとの連携を目指している。

* 本研究は、環境省環境研究総合推進費の助成を受けて遂行したものです。ここに感謝の意を表します。

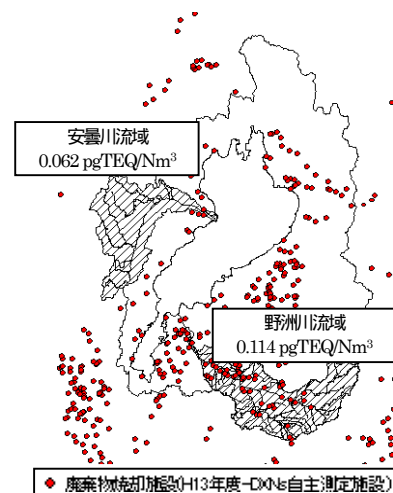


図 5 焼却施設分布と DXNs 大気濃度
(大気濃度は H11-14 の平均)