

# 新潟平野下流域における ダイオキシン類汚染の歴史的変遷

酒井美月<sup>1</sup>・福村絹海<sup>2</sup>・梶原秀夫<sup>3</sup>・高橋敬雄<sup>4</sup>  
中平浩人<sup>5</sup>・山本正治<sup>6</sup>

<sup>1</sup>学生会員 工修 新潟大学大学院 自然科学研究科 (〒950-2181 新潟市五十嵐2の町8050)

<sup>2</sup>工修 新潟大学大学院 (〒950-2181 新潟市五十嵐2の町8050)

<sup>3</sup>工博 新潟大学大学院助教授 自然科学研究科 (〒950-2181 新潟市五十嵐2の町8050)

<sup>4</sup>正会員 工博 新潟大学教授 工学部建設学科 (〒950-2181 新潟市五十嵐2の町8050)

<sup>5</sup>医博 新潟大学大学院講師 医歯学総合研究科 (〒951-8510 新潟県新潟市旭町通一番町757)

<sup>6</sup>医博 新潟大学大学院教授 医歯学総合研究科 (〒951-8510 新潟県新潟市旭町通一番町757)

新潟市にある鳥屋野潟で湖底堆積物を採取し、堆積年代とダイオキシン類の測定を行った。鳥屋野潟の底質には高濃度のダイオキシン類が堆積しており、そのピークは1968年(301pg-TEQ/g)であった。1960年代始めから1970年代半ばの堆積層では、底質の環境基準値(150pg-TEQ/g)を上回った。主成分分析を用いて汚染要因の抽出を試みたところ、水田除草剤のPCP、CNPと焼却、PCB製品の影響が明らかになった。それぞれの寄与率では毒性等価濃度の大半をPCP、CNP起源の汚染が占めており、co-PCBの起源はほとんどがPCB製品であった。これら発生源となった化学物質は現在使用されていないが、現在の水系の汚染も過去の化学物質の利用に大きな原因があることが明らかになった。

**Key Words :** PCDD/DFs and co-PCB, sediment core, time trend and source, principal component analysis

## 1. はじめに

ダイオキシン類とは、ポリ塩化ジベンゾジオキシン(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)およびコプラナーPCB(co-PCB)の物質の総称である。ダイオキシン類は、その強い急性毒性、慢性毒性や環境中での蓄積性などから社会的関心の高い物質である。

環境中への排出源として、焼却炉からの排ガス・焼却灰や、紙パルプの漂白<sup>1)</sup>などが注目され、発生抑制対策がとられてきた<sup>2)</sup>一方で、日本では環境中に現在堆積しているダイオキシン類の中に、過去に使用された農業に起源するダイオキシン類が含まれていることが明らかになっている<sup>3)</sup>。とくに水田除草剤として使用されていたCNP、PCPなどの農業には、高濃度のダイオキシン類が含まれており<sup>4)</sup>、水田土壌を汚染すると同時に、土粒子に吸着して河川に流出し、水域に多く堆積していることが考えられる。

新潟平野は広大な米作地帯を抱える水田除草剤の

多消費地域である。そのため、とくに下流域では、土壌汚染や、土壌の河川への流出による水域汚染が懸念される。水域における汚染は魚介類などに影響を与える。またそれらを食物として摂取することで人体への曝露が起こる。とくに日本人の食品からのダイオキシン類摂取のうち魚介類摂取によるものは約8割を占めている<sup>5)</sup>。そのため環境中におけるダイオキシン類汚染のなかで、水域における汚染の状況を調べることは特に重要であると考えられる。

本研究では市街地と農地の混在地域からの水を集める鳥屋野潟(とやのがた、新潟市)で湖底堆積物試料を採取し、その分析結果から水域においてダイオキシン類による汚染が過去から現在にかけてどのように変化しているかを把握する事を試みた。ダイオキシン類のうちTEFを有し、毒性を持つとされているものは一部であるが、本研究では毒性を持たないとされるものについても分析を行うことで発生源を明らかにするとともに、濃度に占める各発生源の割合を推定した。

## 2. 研究方法

湖沼や海洋の底にはかつて流入河川水や海洋水中に含まれていた汚染物質が土壌粒子とともに堆積している。一定の速度で堆積が起こるような地点の底質を垂直に円筒状に切り出し（底質コア）、これを水平層状にスライスし、年代と汚染物質の濃度を分析することにより、過去から現在にかけての水中の汚染物質濃度を知ることが出来る。ダイオキシン類は光による分解を受けることがわかっているが、光の届きにくい底質中ではダイオキシン類が長期にわたり安定して存在しており、年代ごとに堆積した底質に様々な情報が保存されていると考えられる<sup>6)</sup>。

本研究では、新潟平野の河川下流域におけるダイオキシン類汚染の状況を把握するために、新潟に多く存在する「潟」を対象として調査を行った。潟とは元来外海と分かれてでき、細い水路で海に通じている湖沼のことであり、新潟には数多く存在している。対象としている鳥屋野潟は河川の途中にあり湖沼のようになっているため、河川水中の懸濁物質が沈降、堆積しやすくなっている場所である。そこで、潟の底質のダイオキシン類を測定することで、水域の年代ごとの汚染状況を明らかにしようと考えた。

### (1) 調査地点の概要

調査地点である鳥屋野潟を図-1に示す。信濃川水系の下流に位置する鳥屋野潟は、信濃川、阿賀野川、小阿賀野川と日本海に囲まれた輪中地帯である亀田郷の中心にあり、郷内でもっとも海拔が低いことから、郷内の集水池となっている。

亀田郷は東西に12km、南北約11kmの略正方形の土地であり、面積は11,150haである。鳥屋野潟は東西4km、南北1km、周辺12kmで面積は140haである。亀田郷の2/3はゼロメートル地帯であり、かつては常習的な湛水地域であったが、1941年に始まった土地改良事業により建設された、栗の木排水機場によって郷内が乾田化された。1964年の新潟地震で栗の木排水機場が被害を受け、復旧事業により親松排水機場が新設された。現在、鳥屋野潟に流れ込んだ水は、鳥屋野潟の南辺に沿ってマイナス4mまで掘り下げられた排水路を西に流れ、親松排水機場から信濃川に排水されている。

亀田郷内の土地利用は水田、畑が4,660ha、その他（都市域）が6,490haとなっている。前者は鳥屋野潟以南に位置し、後者は鳥屋野潟以北のJR新潟駅を中心とする都心部と、その周辺の近年急激に都市化した地域を含んでいる。鳥屋野潟は亀田郷内の都市排水と

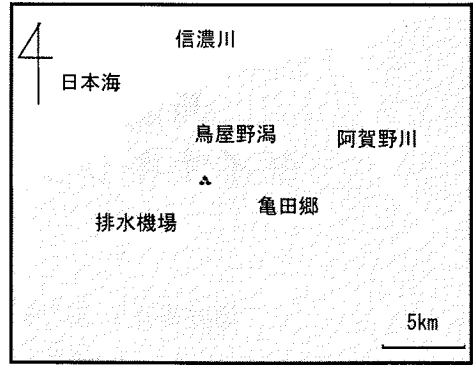


図-1 底質コア採取地点

農村排水の両方が流入しており、富栄養化などの水質の悪化が懸念されていたが、下水道の普及から都市部からの排水の流入は少なくなっている。また、都市部に接する水空間としての重要性が高く評価されつつある。

### (2) 試料の採取

試料の採取は2000年12月に行った。汚染の経年変化を明らかにするためには底質が層状に堆積していることが重要であることから、浚渫が行われていない場所を試料採取地点として選定した。ダイバー2名が潟の中に入って、内径20cmの亚克力製のパイプを人力で鉛直に底質に打ち込み引き上げることで、約80cmの長さの底質コアを得た。採取された試料は2cmの層厚にスライスして、年代解析とダイオキシン類の分析用試料とした。

### (3) 分析方法

#### a) 年代解析<sup>7)</sup>

鉛210法により年代解析を行い、セシウム137法でクロスチェックを行って各層の堆積年代を測定した。

#### b) ダイオキシン類分析

ダイオキシン類の分析は「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」<sup>8)</sup>を参考に行った。

分析用試料は分析まで冷凍保存し、2週間以上風乾させたのち乳鉢ですりつぶしたものを10~35g用いた。この試料に内標準物質を添加した後、トルエンを用いてソックスレー抽出(16時間)を行った。底質試料は硫黄分を多く含んでいることから、抽出の際に銅片を加え硫黄分の除去を行った。抽出後、クリーンアップ操作として硫酸処理、シリカゲルカラムクロマトグラフ操作、活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を行った。これらの操作によってクリーンアップされた試料を、ガスクロマトグラフ質量分析法によって測定した。

ダイオキシン類の検出には高分解能GC/MS(日本

電子製 JMS-700) を用いた。PCDD/DFs では 4~8 位塩素置換体を測定対象とし、キャピラリーカラムは CPSil88 for Dioxin (4, 5, 6 位塩素置換体用), および HP5 (7, 8 位塩素置換体用) を用いた。co-PCB には DB5 を用いた。定量は内部標準法によって行い濃度を算出した。毒性は WHO-TEF (1997) を用いて毒性等量換算した。

PCDD/DFs には塩素の置換した位置によって、4~8 位塩素置換体であわせて 136 種の物質が存在する。そのそれぞれをここでは congener と呼ぶ。また塩素の置換数が同じものをまとめて同族体と呼ぶ。co-PCB は 4 から 7 の塩素が置換した PCB の同族体中に 12 種の congener が存在し、塩素のついている位置によって、4 種の non-ortho 体と 8 種の mono-ortho 体にわけられる。

定量と濃度算出の際に、PCDD/DFs ではクロマトグラム上で複数の congener が重なったピークとして検出されるものがあるため、本研究では 136 の congener を 108 のピークとして定量し<sup>9)</sup>、congener あるいは congener グループの濃度を算出した。co-PCB では個々の congener が確認できたため、12congener を個別に分離定量した。

ダイオキシン類の分析は PCDD/DFs で 16 試料、co-PCB では 15 試料について行った。対応する年代と分析対象物質を年代測定の結果と合わせ表-1 に示す。

### 3. 結果と考察

#### (1) 年代測定<sup>7)</sup>

年代測定の結果を表-1 に示す。平均重量堆積速度は、0.315g/cm<sup>2</sup>/年であった。堆積速度は、0-2cm 層の条件では、1.270cm/年であった。鉛 210 法による測定結果と、セシウム 137 法による測定結果がよく一致した。セシウム 137 からのガンマ線の強度に時代による変化が反映されており、原水爆実験などの影響を顕著に示していた。その結果から層に乱れはないものと判断できた。よって正確な年代解析が行われたと言える。

#### (2) ダイオキシン類測定

##### a) 回収率

回収率は前処理操作が適切に行われているか確認をするための目安となる値である。回収率は各同族体ごとに計算される。試料に先立って、標準物質のみを用いて行った空試験の回収率は、範囲 68~98%、平均 90%であった。試料の回収率の範囲、平均および標準偏差は PCDD/DFs で 33~122%、75±18%、co-PCB

表-1 年代測定結果と測定対象物質

層(cm)	堆積年数	西暦	PCDD/DFs	co-PCB
0-2	0.8	1999	○	○
2-4	2.5	1998	○	○
4-6	4.5	1996	○	○
6-8	6.6	1993	○	○
8-10	8.9	1991	○	○
10-12	11.3	1989	○	○
14-16	16.1	1984	○	○
18-20	20.6	1979	○	○
22-24	25.1	1975	○	○
24-26	27.3	1973	○	○
28-30	31.7	1968	○	○
30-32	33.9	1966	○	○
34-36	38.5	1961	○	○
38-40	43.4	1957	○	○
44-46	50.1	1950	○	○
48-50	54.4	1946	○	—

Bs で 30~102%、62±16%であった。参考としたマニュアル<sup>8)</sup>によると回収率は 50~120%の範囲内に収めることとされている。PCDD/DFs で 16 試料のうち回収率が 50%を下回っている同族体がある試料が 1957, 1966, 1968 年の 3 試料あった。co-PCB では 15 試料のうち 1957 から 1973 年の 5 試料に 50%を下回る同族体が存在した。

これら回収率が範囲外であった試料についても 30~130%の範囲には収まっており、内部標準法が機能し定量値の補正が行われていると考えられた。そのため、これらの回収率が範囲外の試料についても毒性等価濃度の算出および以降の解析を行うこととした。

##### b) 毒性等価濃度

毒性等価濃度を表-2、PCDD/DFs、co-PCB 別の経年変化を図-2 にそれぞれ示す。PCDD/DFs の濃度範囲は 7.72~298pg-TEQ/g、平均値 110pg-TEQ/g であった。co-PCB の濃度範囲は 0.12~9.9pg-TEQ/g、平均値 4.27pg-TEQ/g であった。鳥屋野潟の底質は PCDD/DFs、co-PCB ともに環境省が行った調査<sup>10)</sup>と比較して、高い濃度であることがわかった。1961~1975 年にかけての 5 層では底質の環境基準値である 150pg-TEQ/g を

表-2 毒性等価濃度と環境省の調査との比較

	PCDD/DFs	co-PCB	ダイオキシン類 (pg-TEQ/g)
鳥屋野潟	7.72~298	0.12~9.9	7.84~301
全国 (H13) <sup>10)</sup>	—	—	0.012~540
新潟 (H13) <sup>10)</sup>	—	—	0.072~40

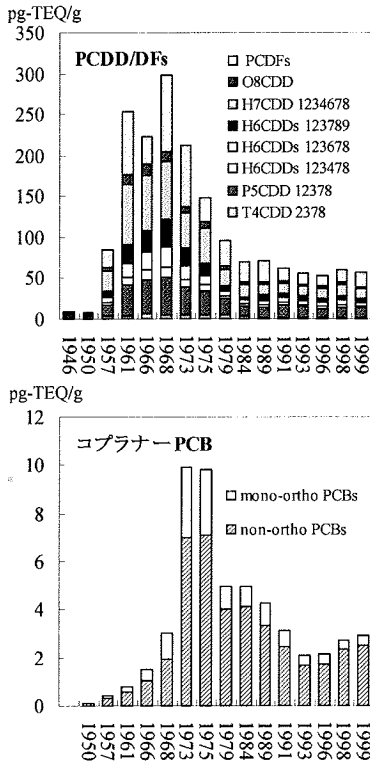


図-2 毒性等価濃度の経年変化

上回った。また、co-PCB のダイオキシン類の毒性等価濃度に占める割合は、0.3~6.0%とあまり大きくなかった。

経年変化を見ると、PCDD/DFs は 1950 年代後半から濃度が急激に上昇し 1968 年をピークに減少に転じていた。毒性等価濃度の大半を PCDDs が占めていた。co-PCB は 1960 年代後半から濃度が上昇し、PCDD/DFs より少し遅れて 1970 年代半ばをピークに減少に転じていた。どの年代の試料に関しても co-PCB 濃度の大半を non-ortho PCBs が占めており、1970 年代から現在にかけて、その割合は増加していた。

PCDD/DFs、co-PCB とともに 1990 年以降の濃度の推移はほぼ一定であり、ダイオキシン類の流入が現在も続いていることが示された。

### (3) 汚染起源の推定

ダイオキシン類は発生源によりその同族体・congener の組成が異なることが知られている。一般に燃焼起源のものはほぼ全ての congener を含むが<sup>11)</sup>、有機塩素化合物の合成に伴うものは、それぞれ特徴的な組成を持っている。このことから、ダイオキシン類の同族体・congener を詳細に分析すれば、その組成の違いから汚染源の推定が可能となる。底質試

料中のダイオキシン類は各発生源から環境中に放出され、変成過程を経たものが重ね合わさったものと考えることができる。ダイオキシン類による汚染の歴史的な変遷を把握するとともに、汚染の発生源と割合を推定することが本研究での大きな目的である。そこで同族体、congener の経年変化による検討を行うとともに、多変量解析（主成分分析）の手法を適用して発生源の解析を試みた。これ以降は毒性換算していない実測の濃度（総濃度）について議論する。

#### a) 同族体分布

まず、PCDD/DFs の同族体による検討を行った。全ての年代で総濃度のほとんどが PCDDs、特に T4CDDs、H7CDDs と O8CDD で占められており、PCDFs の割合は少なかった。各年代の同族体分布は、濃度の最大となる 1968 年の堆積物では O8CDD、H7CDDs が大きな割合を占めていたが、1979 年以降になると T4CDDs と P5CDDs、T4CDFs の割合の増加がみられた。

同族体別の経年変化を図-3 に示す。T4CDDs、P5CDDs および T4CDFs は 1979 年に最大値を示し、そのほかの同族体は大半が 1966 から 1968 年に最大と

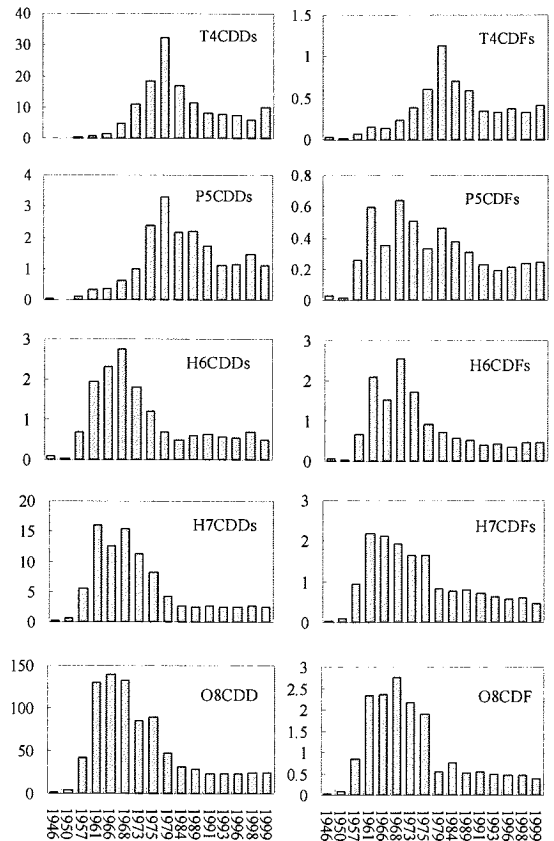


図-3 同族体別の経年変化 (ng/g)

なる経年変化を示した。この経年変化の違いから、鳥屋野潟の底質中ダイオキシン類が少なくとも二つの異なる発生源に由来していることが示唆された。

### b) congener 別の経年変化

ダイオキシン類には多くの congener が存在し、たとえば T4CDDs では、22 の congener が存在する。同族体分布による発生源の検討では T4CDDs は 1979 年に最大となる経年変化を示した。しかし T4CDDs の 22 種全ての congener が同様の経年変化を示すとは限らない。濃度の低い congener がどのような経年変化を示しているかを詳しく把握するため congener 別のデータを用いて検討を行った。

カラムによって分離した PCDD/DFs の 108 の congener、congener グループと、12 種の co-PCB について濃度の経年変化を描いた。そのパターンを観察した結果、おおまかに 4 群に分類することができた。以下に分類した congener とその経年変化について記す。また各グループに代表的な congener は図-4 に示したものと一致する。

#### グループ 1

1950 年代後半から濃度が上昇し 1970 年頃をピークに減少していた。このグループには O8CDD, H7CDDs など高塩素の congener が多く分類された。

#### グループ 2

1960 年代後半から濃度が上昇し 1970 年代後半をピークにその後減少に転じた。1368-T4CDD, 1379-T4CDD, 2468-T4CDF など、特定の congener にこの傾向が見られた。

#### グループ 3

1960 年代後半から濃度が急激に上昇し、1970 年代前半にピークをもち、その後濃度が減少している。congener によって濃度の減少が急激なものや穏やかなものがあったが、ともに 1970 年代前半に最大となっていた。co-PCB の大半がこのグループに分類された。

#### グループ 4

全体的に穏やかな濃度の上昇が見られ、1980 年代から 1990 年前半をピークに、その後あまり減少が見られなかった。このグループには低塩素の PCDFs が多く分類された。分類された異性体の濃度は全体的に低かった。co-PCB のうち#169 の 6CB はこのグループに分類された。

#### その他

以上の 4 グループに分類されなかった congener は大半が濃度が低く、検出されない年代もある congener で経年変化がはっきりしないものであった。

### c) 多変量解析の適用 - 汚染要因の抽出

同族体分布と congener の経年変化に基づいた検討から、鳥屋野潟の底質はいくつかの複合的な汚染起源を持つことが示唆された。本研究ではその分析法から、1 試料につき PCDD/DFs で 108、PCB で 12 のピークが検出され、全体で 120×試料数のデータが得られる。このデータに対し主成分分析を用いて汚染の状況を支配する要因を抽出することを試みた。分析した 16 試料のうち、濃度が低く検出されないピークの多かった 1946 年、1950 年を除いた 14 試料をケース、濃度が検出されなかった congener を除いた 109 ピークの濃度を変数として用いた。相関行列による解析を行い、主成分の解釈をより鮮明にするために、基準化バリマックス法により係数ベクトルの回転を行った。主成分分析の結果を表-3 に示す。

5 つの大きな主成分が抽出され、主要な 5 成分で累積寄与率は 90% を越え、データの大半が説明された。これらの主成分について因子負荷量が 0.7 以上の高い値を示した congener と文献で報告されているダイオキシン類の発生源に関する congener 組成<sup>11)12)</sup>との比較を行った。これに、先の congener 別の経年変化の検討結果もあわせ、各主成分の解釈を行った。結果を図-4 に示す。

第一主成分は特徴的な異性体として、高塩素の PCDDs, PCDFs と高い相関があった。これら、因子負荷量が 0.7 を越える congener は経年変化のパターンでは 1968 年頃にピークをもち、グループ 1 に分類された。これらの congener は PCP に不純物として含まれていると報告されている<sup>12)</sup>異性体と一致していた。そこで PCP の県内出荷量<sup>13)</sup> (図-5, 上図) と比較したところほぼ同様の経年変化を示し、このことから PCP 起源であると解釈した。

表-3 主成分分析結果

主成分	寄与率 (%)	累積寄与率	特徴的な 異性体 (因子負荷量 > 0.7)
PC1	39.4	39.4	H6CDDs, H7CDDs, H7CDFs の大半, O8CDD, O8CDF
PC2	20.3	59.7	とくに 1368- & 1379-T4CDDs, 2468-T4CDF といくつかの P5CDDs
PC3	12.5	72.2	co-PCB の大半の congener
PC4	12.4	84.6	低塩素のフラン, H6CDFs のいくつか
PC5	6.05	90.7	因子負荷量が 0.7 以上の congener はない

第二主成分は、1368-T4CDD、1379-T4CDD、2468-T4CDF など、特徴的な congener と高い相関を持っていた。経年変化による分類ではこれらの congener は1979年にピークをもちグループ4に分類された。これらはCNPの不純物として報告されている congener<sup>12)</sup>と一致した。CNPの県内出荷量<sup>13)</sup>(図-5, 下図)と比較したところ、両者はほぼ同様の経年変化を示したので、CNP起源であると解釈した。

第三主成分は co-PCB のほとんどの congener と高い相関がみられた。経年変化は1970年代前半にピークをもつパターンとなっている。co-PCBの発生源としては、過去に使用されていたPCBを含有している製品(PCB製品)からの環境中への流出があるとされている<sup>14)</sup>。PCBは1954年から生産が開始され1970年頃をピークに大量に様々な製品に使用された。このグループの congener の経年変化はPCBの生産、使用時期とよく一致しており、PCB製品起源であると

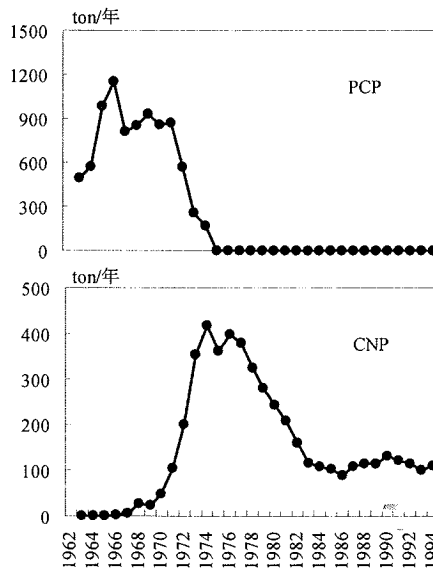


図-5 CNP, PCPの新潟県内出荷量 (ton/年)<sup>13)</sup>

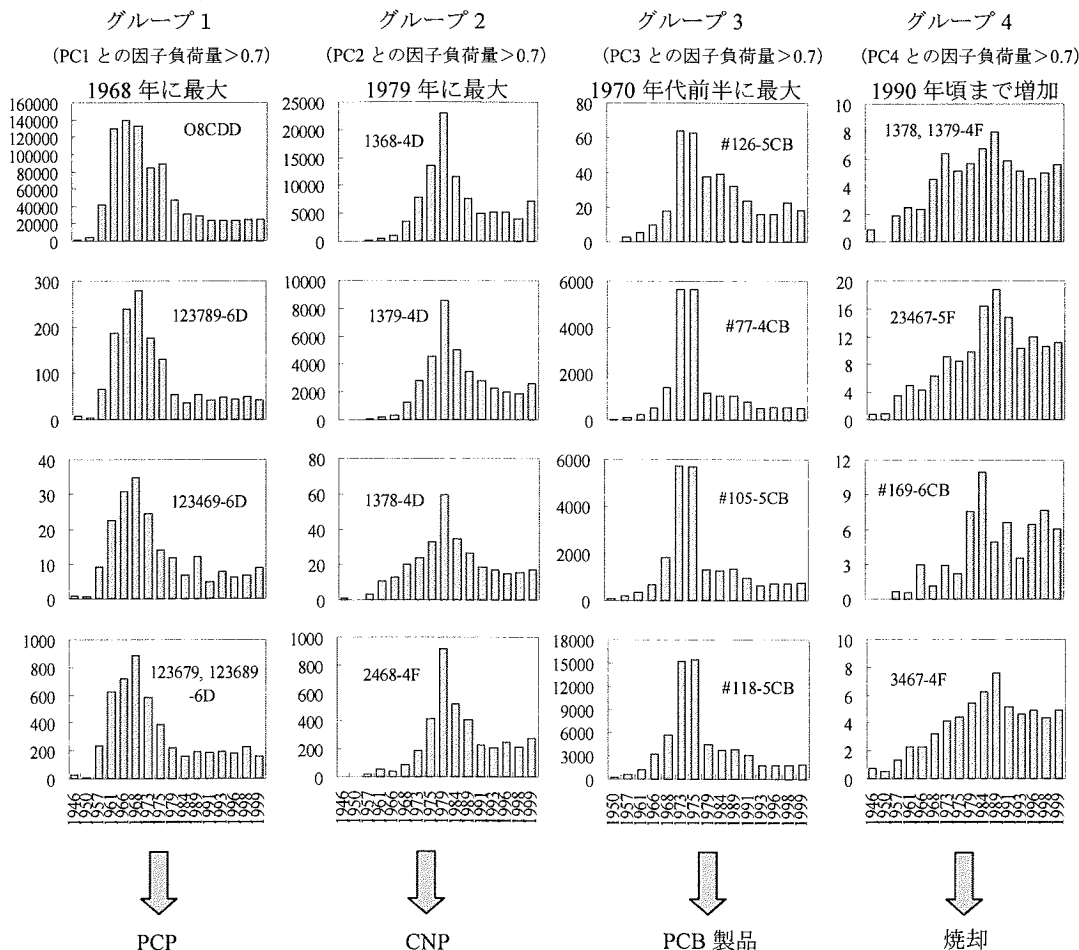


図-4 congenerの経年変化と主成分分析による発生源の解釈

解釈した。

第四主成分は特に低塩素の PCDFs の congener と高い相関を持つ特徴が見られた。経年変化は 1980 年代後半から 1990 年代前半にピークをもつパターンとなった。一般に燃焼に由来するダイオキシン類に低塩素の PCDFs が多く含まれるとの報告<sup>11)</sup>から、焼却起源と解釈した。

また、第五主成分については因子負荷量が 0.7 を越える congener はなかったが、0.6 以上の congener がいくつか存在した。それらの経年変化は上記の 4 つのパターンには分類されなかった。これらの congener については、濃度が低いためにはっきりとした経年変化が得られないか、または CNP・PCP 双方の影響を受けているなど、複合的な汚染起源を持つと考えられた。

#### (4) 発生源別寄与率の推定

主成分分析は、変数間の相関から計算された相関行列に基づく解析であったため、結果として得られた各主成分の寄与率は実際の濃度を反映していない。そこで、実際のダイオキシン類濃度に対応する各汚染起源の寄与率の算出を試みた。co-PCB の毒性等価濃度に占める割合が小さいことから、PCDD/DFs、co-PCB のそれぞれについて発生源からの寄与率の推定を行った。

##### a) PCDD/DFs

108 の congener, congener グループについてそれぞれの経年変化と、主成分分析の結果得られた因子負荷量の大きさから、PCP, 焼却, CNP, その他(混合+不明)の 4 つの発生源に分類した。それぞれの発生源の濃度を総計して得られた、発生源別の経年変化を図-6 に示す。

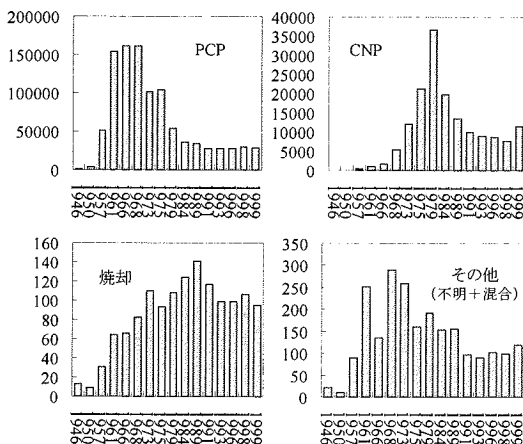


図-6 PCDD/DFs の発生源別の濃度経年変化 (pg/g)

それぞれの経年変化は、PCP 起源は 1968 年、CNP 起源は 1979 年に最大となり、その後減少に転じていた。焼却起源の経年変化は穏やかに濃度が上昇し 1980 年代から 1990 年前半をピークに、その後あまり減少が見られなかった。

図-7 に各発生源を足し合わせた総濃度の経年変化と総濃度に占める発生源からの寄与率を示す。総濃度の経年変化は、1968 年にピークを持ち、PCP 起源分と同様のパターンであった。割合をみると濃度の大半を CNP, PCP 起源が占めており、それ以外の寄与は全てあわせても 0.19~0.79%程度となっていた。

TEQ 濃度についても、2378 位塩素置換体の発生源を前述と同様の方法で推定し、起源別の経年変化を求めた。2378 位塩素置換体の発生源と推定されたのは、PCP, PCP/CNP 混合, 焼却, その他(不明)の四項目であった。経年変化と起源別寄与率の結果を図-8 に示す。TEQ 濃度では大半を PCP 起源分が占めていた。それ以外では焼却の割合が比較的大きく現れた。CNP のみの起源分は 2378 位塩素置換体にはなく、PCP と CNP の混合起源として推定された。また、不明分にも CNP に起因するものが含まれていると考えられる。

本研究では、東京湾<sup>15)</sup>や宍道湖<sup>16)</sup>において行われた研究よりも CNP, 焼却の起源分が少ない結果となった。これには各地域における農薬の使用量、土地利用の違いが影響しているものと考えられた。広大な水田地帯を抱える新潟平野の下流域は、過去 40 年間に PCP の不純物として放出されたダイオキシン類によって汚染されたことが明らかになった。

##### b) コプラナー PCB

co-PCB の起源については、主成分分析では大半の congener が PCB 製品起源となった。#169-6CB が焼却起源と解釈された以外に、いくつかの congener は起源が特定できなかった。TEQ 濃度における PCB 製品起源分とその他(不明)の経年変化とそれぞれからの寄与率を図-9 に示す。12 congener 全ての経年変化をみると、起源の特定できなかった congener は PCB 製品起源のものにくらべ濃度が低かった。これらの congener は PCB が大量に生産、使用された 1970 年代前半にも大きな濃度の上昇がみられなかった。TEQ 濃度に占める PCB 製品以外の起源からの寄与は 1.4~9.4%であった。

#169-6CB が経年変化による検討、主成分分析で燃焼起源と同定されたほかに、#189-7CB も経年変化パターンから燃焼起源の congener である可能性が示唆された。濃度は低いものの PCB 製品以外の発生源として燃焼プロセスに起因する congener があることが明らかになった。

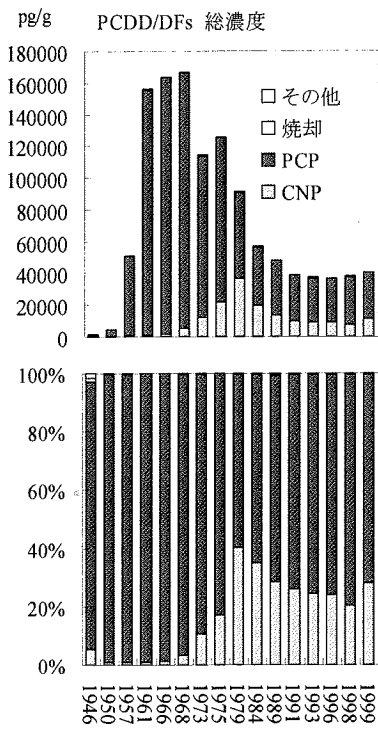


図-7 PCDD/DFs の発生源別  
総濃度および寄与率

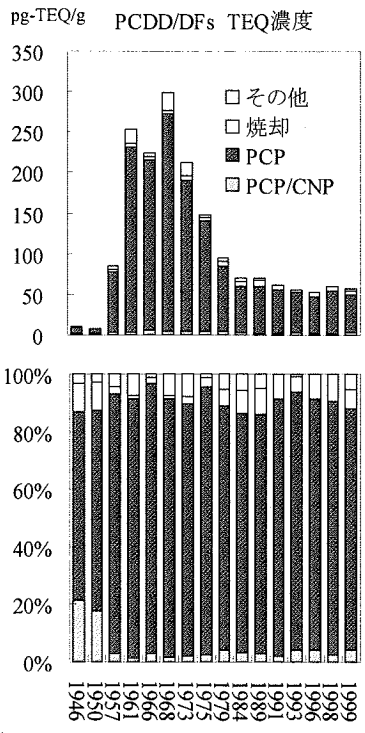


図-8 PCDD/DFs の発生源別 TEQ  
濃度および寄与率

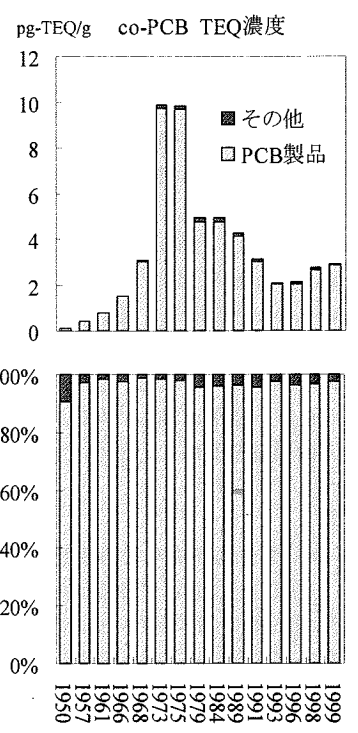


図-9 co-PCB の発生源別 TEQ  
濃度および寄与率

#### 4. まとめ

本研究より、以下のことがわかった  
 鳥屋野潟の底質のダイオキシン類汚染は全国的にも高いレベルであることが明らかになった。そのピークは 1960 年～1970 年頃であった。ダイオキシン類のうち PCDDs の占める割合が大きく、ついで PCDFs で、co-PCB の濃度はわずかであった。  
 同族体分布、congener の経年変化、主成分分析の適用により発生源として PCP、CNP、焼却、PCB 製品が特定された。また、それぞれの発生源の濃度への寄与を明らかにした。  
 PCDD/DFs では毒性等価量の大半を水田除草剤起源、とくに PCP 起源の汚染が占めていることがわかった。co-PCB では PCB 製品の影響が大きいことが明らかになった。また経年変化による検討では濃度に占める割合は少ないものの燃焼起源の congener も確認された。  
 PCDD/DFs の起源と推定された水田除草剤 PCP、CNP、co-PCB の起源とされた PCB 製品はともに現在は使用が中止されている物質である。しかし潟へ

のダイオキシン類の流入は引き続き起こっており、現在の水系の汚染も、過去の化学物質の利用に大きな原因があることが明らかになった。  
 本論文では河川下流域の潟を対象に、ダイオキシン類汚染の変遷、およびその原因となった物質の特定について報告を行った。関連の研究として、この潟を集水池とする水系について物質収支をとり、それぞれの物質の挙動を明らかにしており<sup>17)</sup>、また潟に生息する魚類への影響を調査するとともに<sup>18)</sup>、人体への曝露状況の調査も行っている<sup>19)</sup>。今後これら一連の研究から流域を対象に、ダイオキシン類循環の解明と汚染状況の詳細な評価が必要であると考える。

謝辞:本研究の一部は、平成12年度新潟大学プロジェクト推進経費、平成13年度国土緑化推進機構「緑と水の森林基金」、平成13年度内田科学エネルギー振興財団助成金によって行われました。ここに謝意を表します。



## 参考文献

- 1) 多賀光彦 監修:ダイオキシンと環境, 三共出版, p. 47, 1999.
- 2) ダイオキシン類対策特別措置法, 1999.07.16公布.
- 3) 森田昌敏: 農薬中のダイオキシン濃度について, 平成2年度農薬不純物安全性確認試験法確立調査報告, 日本食品分析センター, pp.96-107, 1991.
- 4) 益永茂樹: 日本におけるダイオキシン汚染の原因とその変遷, 廃棄物学会誌, Vol. 11, No. 3, pp.173-181, 2000.
- 5) 厚生労働省: 平成13年度食品からのダイオキシン類一日摂取量調査等の調査結果について, 2003.01.16報道発表.  
<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2003/01/h0116-1.html>
- 6) 桜井健郎: 霞ヶ浦と東京湾, およびその周辺の底質・土壌中のダイオキシン類の分析とその起源に関する研究, 東京大学大学院工学系研究科博士論文, 1996.
- 7) 大泉学: 新潟平野下流域に位置する鳥屋野潟・福島潟の底質中の重金属濃度の経年変化, 環境化学討論会, pp.342-343, 2002.
- 8) 環境省: ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル, 環境庁水質保全局水質管理課, 2000.
- 9) Ryan, J.J., Conacher, H. B. S., Panopio, L.G., Lau, B.P.Y., Hardy, J.A. and Masuda, Y.: Gas chromatographic separations of 136 tetra- to octa- polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases, *Journal of Chromatography*, 541, pp.131-183, 1991.
- 10) 環境庁: 平成13年度ダイオキシン類に係わる環境調査結果について, 2002.12.06報道発表.
- 11) 平岡正勝: 廃棄物処理におけるダイオキシン類の生成と制御, 廃棄物学会誌, Vol.1, No.1, pp.20-37, 1990.
- 12) 益永茂樹, 高菅卓三, 中西準子: 農薬中のダイオキシン類のBPX5カラムによる全異性体分析, 横浜国立大学環境科学センター紀要, 第26巻第1号pp.1-9, 2000.
- 13) 農薬要覧: 日本植物防疫協会, 1963~1994.
- 14) 環境省: ポリ塩化ビフェニル廃棄物処理基本計画, 2003.04.21報道発表.
- 15) Yao, Y., Takeda, H., Masunaga, S., and Nakanishi, J.: PCDDs, PCDFs, and co-PCBs in Tokyo Bay: Sources and Contribution *Organohalogen Compounds* 46, pp.491-494, 2000.
- 16) Masunaga, S., Yao, Y., Ogura, I., Nakai, S., Kanai, Y., Yamamuro, M. and Nakanishi, J.: Identifying Source and Mass Balance of Dioxin Pollution in Lake Shinji Basin, Japan, *Environ. Sci. Technol.* Vol.35, No.10, pp.1967-1973, 2001.
- 17) 武藤博明, 酒井美月: 新潟平野下流域におけるダイオキシン類と関連農薬の歴史的変遷, 環境化学討論会, pp.384-385, 2003.
- 18) 諏訪博則, 酒井美月: 鳥屋野潟に生息する魚類中のダイオキシン類汚染, 環境化学討論会, pp.666-667, 2003.
- 19) 三浦綾子, 佐々木聡, 長谷川雄亮: 新潟県在住者の腹部脂肪中ダイオキシン蓄積状況調査, 環境化学討論会, pp.190-191, 2003.

(2003. 5. 21 受付)

## TIME TRENDS AND SOURCE FOR DIOXINS IN SEDIMENTS IN A LARGE-SCALE RICE PRODUCTION AREA, NIIGATA, JAPAN

Mizuki SAKAI, Kinumi FUKUMURA, Hideo KAJIHARA, Yukio TAKAHASHI,  
Hiroto NAKADAIRA and Masaharu YAMAMOTO

The age of a sediment core in Toyano lagoon was measured using radioisotope technique, and dioxins (TCDDs/Fs and co-PCB) amounts were measured. TEQs increased with time, reached its maximum in 1968 and decreased after that. The TEQs of layers from 1960 to 1975 exceeded the Japan environmental criteria for sediments, 150 pgTEQ/g. Principal component analysis showed that dioxins from PCP, CNP and PCB products were the principal components. TCDDs/Fs from PCP and CNP accounted for almost all TEQ, and most of co-PCB came from PCB products used past. The results tell us that today's dioxins' pollution comes from the chemicals used not now but past.