

最上川河口における化学物質のモニタリング調査

山形県環境科学研究センター 長澤 吉輝

1 はじめに

化学物質の中には環境中で分解されにくく、私たちの体に有害な影響を及ぼす恐れがあるものがあり、残留性有機汚染物質 (POPs) と呼ばれ、ダイオキシン類や PCB、DDT といったものがあります。

これらの POPs は、地球規模で広がっていく特徴があり、「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」により国際的に製造・使用の規制や長期的なモニタリングが行われています。

日本国内のモニタリングは、環境省が各地で調査を行ってきています。山形県においては、最上川河口の水質と底質の調査が、2002 年度から毎年継続して行われています。

最上川の流域は県土面積の約 76%、県人口の約 80% を占めており、その水質は県内の環境を反映していると考えられ、この調査により過去に使用されてきた POPs の消長を知ることができます。

2 調査概要

調査主体：環境省

調査期間：2002～2011 年度

(試料採取 10～11 月)

試料採取：山形県環境科学研究センター

採取場所：最上川河口 (両羽橋付近)

水質及び底質

試料分析：環境省委託分析機関

分析方法：モニタリング調査マニュアル

(環境省環境保健部環境安全課)

調査項目：POPs 条約対象物質 (表 1)

3 調査結果

2002 年度から 2011 年度の検出状況を表 1 に示します。最上川河口のデータは、水質・底質ともに極端に高い値は無く、全国の中央値の範囲内又はそれに近い値となっています。なお、この調査では世界的な物質移動の影響や生物濃縮の実態把握ができる濃度を検出目標としているため、我々の健康に直接の影響があるレベルの濃度よりはるかに低い濃度レ

表 1 物質ごとの検出範囲と全国との比較(底質)

物質名	最上川河口		全国値		調査年度
	水質 (pg/L)	底質 (pg/g-dry)	水質 (pg/L)	底質 (pg/g-dry)	
PCB類	tr48～470 (190)	980～5,600 (3300)	nd～11,000 (99～540)	nd～5,600,000 (6,600～11,000)	2002-11
HCB	9～59 (18)	110～380 (170)	nd～1,400 (tr8～28)	nd～65,000 (96～200)	2002-11
アルドリン	nd～4.6 (nd)	3～39 (22)	nd～22 (nd～tr1.8)	nd～1000 (6～18)	2002-09
デルタリン	26～76 (46)	59～220 (110)	2.1～940 (32～57)	nd～9,100 (40～62)	2002-09, 11
エンドリン	3.7～71 (11)	6～18 (12)	nd～120 (2.3～7)	nd～61,000 (9～14)	2002-09, 11
DDT類 (p, p'-DDT)	10～150 (28)	190～580 (300)	nd～7,500 (7.6～14)	1.9～2,100,000 (150～240)	2002-10
カドリン類 (cis-カドリン)	5.2～29 (12)	34～180 (67)	nd～1,900 (14～87)	nd～44,000 (55～140)	2002-11
ヘプタカドリン類 (ヘプタカドリン)	nd～2.8 (nd)	nd～2.9 (nd)	nd～54 (nd～tr1.6)	nd～230 (nd～3.9)	2002-11
トキサフェン類	nd (nd)	nd (nd)	nd (nd)	nd (nd)	2003-09
マイレックス	nd～0.4 (nd)	nd～2.5 (1.3)	nd～1.1 (nd～tr0.12)	nd～5,300 (0.9～tr1.6)	2003-09, 11
HCH類 (γ-HCH)	13～300 (34)	20～48 (41)	3～8,200 (20～90)	nd～6,400 (30～49)	2003-11
カドリンコン	tr0.11～0.51 (0.25)	nd～0.63 (nd)	nd～1.6 (nd)	nd～5.8 (nd)	2008, 10, 11
ヘキサブロモジフェニル類	nd (nd)	nd (nd)	nd (nd)	nd～18 (nd)	2009-11
ヘキサブロモジフェニルエチル類	nd～13 (nd)	10～1,100 (120)	nd～58,000 (nd～tr220)	nd～880,000 (18～4,800)	2009-11
PFOS	380～1300 (690)	35～120 (77)	tr20～230,000 (360～580)	nd～1,900 (97～110)	2009-11
PFOA *	790～2400 (1000)	nd～42 (12)	190～50,000 (1,300～2,400)	nd～1,100 (24～93)	2009-11
ペンタカドリンベンゼン	8	110	tr1～170 (nd～11)	1.0～4,500 (nd～95)	2007, 10, 11
エンドスルファン類	nd	tr20	nd～270 (nd)	nd～480 (tr4～tr11)	2011
ヘキサブロモシクロトキシカン類	nd	nd	nd～65,000 (nd)	nd～570,000 (nd)	2011
N,N-ジメチルホルムアミド *	tr23,000	nd	nd～530,000 (tr24000)	nd～15,000 (nd)	2011

※ tr: 検出下限値以上定量下限値未満、nd: 検出下限値以下

* 条約外の国内調査物質

ベルで調査が行われています。

表1のうち水質、底質とも検出の無い物質は海外で使用実績のある農薬のトキサフェン類、難燃剤として使用されたヘキサブロモビフェニル類及びヘキサブロモシクロドデカン類の3種類のみでした。その他の物質については、国内で製造、輸入実績が無い農薬のマイレックス及びクロルデコンなども含めて多くの物質が検出されています。

次に、PCB類等の最上川河口で継続して調査されている物質について、経年変化を示します。(図1~4)

PCB類及びHCBについては、図1及び2に示すとおり年により変動はあるものの、水質・底質ともに濃度の低下傾向がみられ、2002年から2011年の10年間で1/2~1/5程度の濃度に減少しています。

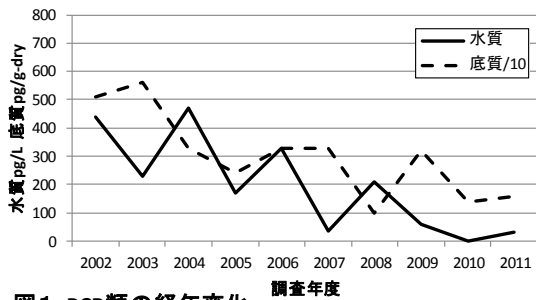


図1 PCB類の経年変化

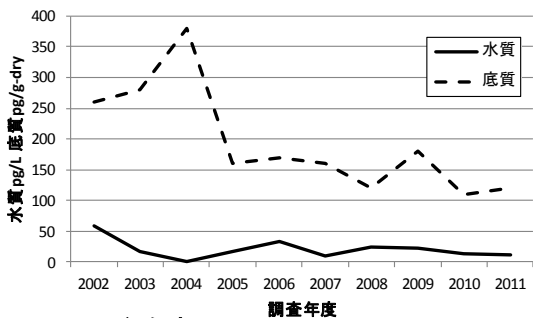


図2 HCBの経年変化

しかし、図3及び4に示すとおり、アルドリン等のドリン類及びpp'-DDT類は、底質については代謝物も含めて若干ながら低下傾向が伺えるものの、水質に関しては年による変動も大きく、明確な低下傾向は見られませんでした。

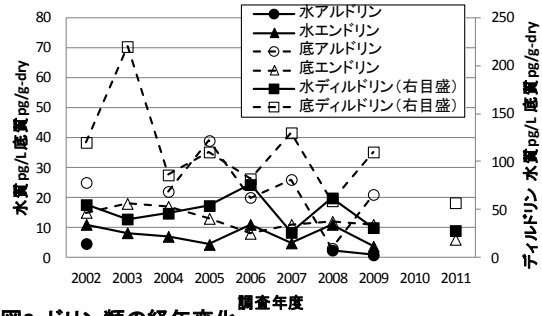


図3 ドリン類の経年変化

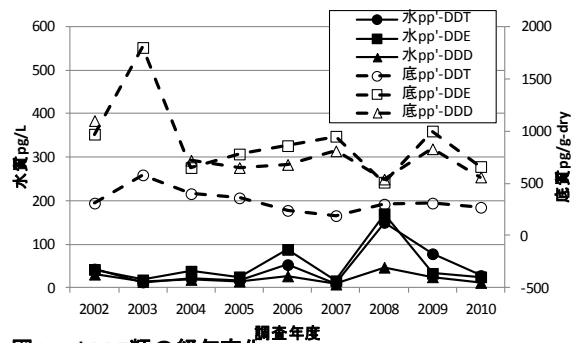


図4 pp'-DDT類の経年変化

なお、表1の下部に記載したエンドスルファン類以降の物質は、2011年から調査を始めた物質なので、今後の継続した調査により増減などの動向が把握されていきます。

4 考察

最上川河口(底質)で検出されたPCB類について、10年間の平均値から各同族体の存在比率を算出し、図5に示すようにPCB主要製品と底質試料の同族体組成を比較することによりその由来を検討しました。

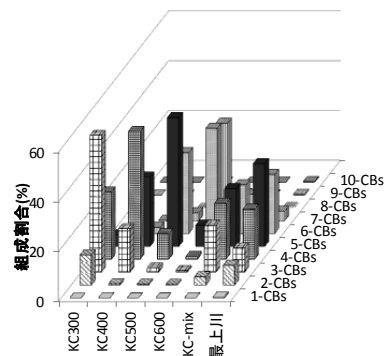


図5 最上川底質とPCB製品の同族体組成

国内で使用されたPCB製品は商品名カネクロールが主要なもので、KC300、KC400、KC500、KC600等の種類がありますが、図5にはKC-mixとしてこれら4種類を等量混合

したものの同族体比率も併せて示しました。

最上川で検出されている PCB は、同族体組成から特定の種類ではないものの、5-CBs の割合が多いことから、絶縁油や塗料などに使用された KC500 の割合が多いと思われます。また、6-CBs と 4-CBs の割合も多く、全体として等量混合物とも近い組成をしており、様々な用途で使用された PCB に由来していると考えられます。また、等量混合物と比較して 2-CBs の割合が比較的多く、海外製品(商品名アロクロールなど)を含めて、他の製品の影響も無視できないと考えられます。

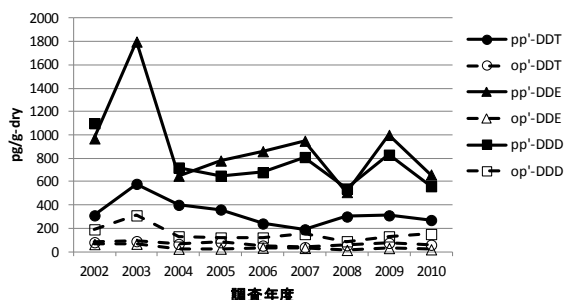


図6 DDT代謝物の推移(底質)

次に、最上川河口底質中 DDT 類の濃度推移を図 6 に示します。DDT 類については本体である pp'-DDT よりも、代謝物である pp'-DDE 及び pp'-DDD の濃度が高くなっており、過去に使用された DDT 類が徐々に代謝物に移行している様子が伺え、op'体についても同様になっています。

最上川河口では DDT 本体の濃度もある程度高く、今後も検出が続くものと予想されます。

次に、主な調査物質について全国の中央値範囲と最上川河口底質の中央値との比較を図 7 に示します。過去に使用された農薬類の HCB、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、DDT、HCH について、全国の中央値の範囲と比較すると相対的に高い濃度があり、流域に農地が多い特性を示していると考えられます。

また、絶縁油等として使用された PCB、白蟻駆除剤として使用されたクロルデン、難燃剤として使用された PFOS 及び PFOA 等の一般の人の生活や産業に係る物質は全国の範囲と比較して相対的に低い濃度でした。これ

は、流域の人口規模が小さいことや産業の立地が少ないことを反映している可能性があります。

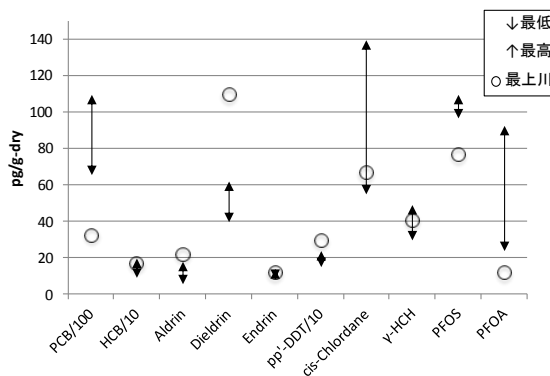


図7 最上川と全国の中央値範囲(底質)

5 まとめ

最上川においても、全国の調査結果と同様に、過去に流域で使用され残留した多くの化学物質が検出されています。

また、国内の製造や輸入が無い物質についても検出されたものがあり、残留性の高い化学物質は大気循環など地球規模の物質移動が行われることが示唆されました。

今後もモニタリングを継続し、POPs の存在や移動の状況を詳細に把握していく必要があります。

6 参考文献

- 1) 環境省環境保健部環境安全課,各年度版化学物質と環境 (化学物質環境実態調査結果)
- 2)二宮勝幸他,横浜市水域における環境ホルモン実態調査 (第3報),横浜市環境科学研究所報,vol.26,2002
- 3)PCB の用途と使用場所、銘柄例,日本 POP s ネットワークホームページ,
http://www.ecochemi.jp/pops_net/PCB/PCB1.html (2014.10.9 現在)
- 4)高菅卓三他,各種クリーンアップ法と HRGC/HRMS を用いたポリ塩化ビフェニル (PCBs) の全異性体詳細分析方法,環境化学,vol.5,No.3,1995
- 5)昆野信也他,有機塩素剤の環境残留状況,埼玉県環境科学国際センター報 vol.1,2000