

## 広島県内における大気降下物、土壌、河川底質、 海域底質中ダイオキシン類の分布

佐久川 弘\*・山下 俊幸\*\*・宮地 和夫\*\*

\*広島大学大学院生物圏科学研究科

〒739-8521広島県東広島市鏡山1-7-1

\*\*東和科学株式会社

〒730-0841広島県広島市中区舟入町6-5

### Distribution of dioxins in atmospheric deposition, soils, and bottom sediments of rivers and coastal sea in Hiroshima prefecture, Japan

Hiroshi SAKUGAWA\*, Toshiyuki YAMASHITA\*,\*\* and Kazuo MIYAJI\*\*

*\*Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University 1-7-1 Kagamiyama,  
Higashi-Hiroshima 739-8521 Japan*

*\*\*Towa Kagaku Co. Ltd. 6-5 Funairi-cho Naka-ku Hiroshima 730-0841 Japan*

**Abstract:** Distribution of dioxins (PCDDs, PCDFs, and Co-PCBs) in atmospheric deposition, soils, and bottom sediments of rivers and coastal sea were examined in Hiroshima prefecture, Japan during 1998-1999. The monthly concentrations of PCDDs/DFs in atmospheric deposition (rain and dry deposition together) were 1.3-3.3 pg-TEQ/L and the monthly depositions were 4.1-20 pg-TEQ/m<sup>2</sup>/day in Fukuyama during April to September in 1999. PCDDs/DFs concentrations in soils were 4.9-34, 1.2-2.5, 1.1-6700 and 77-86 pg-TEQ/dry g at Mt. Gokurakuji in Hatsukaichi, at a forest in Souryou Town, at industrial incinerators in Fukuyama and at paddy fields in Higashi-Hiroshima, respectively. Very high concentrations found in the soils at the industrial incinerator suggest the contamination of ashes into the soils due to uncontrolled burning in open fire and relatively higher concentrations in the paddy fields indicate the successive utilization of pesticides in the past years. Dioxins in the bottom sediments collected from Ohta River in Hiroshima City were ranged to be 1.4-6.1 pg-TEQ/dry g. PCDDs/DFs concentrations in the Seto Inland Sea bottom sediments were 0.6 to 14 pg-TEQ/dry g and their concentrations were higher in Hiroshima Bay than those at off coast, suggesting that dioxins brought by Ohta River and other rivers are accumulated in the Bay sediments. Maximum concentration of PCDDs/DFs was found in the core sediments deposited in 1970s-1980s, suggesting large production of dioxins by human activities in these decades.

**Key words:** dioxins, Hiroshima prefecture, atmospheric deposition, soil, bottom sediment, Hiroshima Bay, Ohta River

## 序 文

ダイオキシン類は、主な排出源である燃焼活動により大気中に排ガス成分として放出され、大気拡散や移動の後、最終的には乾性および湿性沈着により地上や水域に沈降する（黒川ら、1992）。それらは土壌や底質中で非常に安定であり、その影響が長期にわたって続くと考えられる。また、ダイオキシン類の発生源によっては特徴的なPCDDs/DFsの異性体組成を示し、その汚染源を特定することが可能となる。具体的には、CNPやNIPといった水田に使用されるジフェニルエーテル系除草剤は1, 3, 6, 8-T<sub>4</sub>CDDと1, 3, 7, 9-T<sub>4</sub>CDDを非常に多く含み（西森ら、1996）、ダイオキシン類の主な放出源とされているゴミの焼却などの燃焼過程からは、ほとんど全ての異性体が発生する。また紙パルプ工場の排水などには2, 3, 7, 8-T<sub>4</sub>CDD、1, 2, 7, 8-T<sub>4</sub>CDF、2, 3, 7, 8-T<sub>4</sub>CDFが主な成分となる塩素漂白パターンがみられる。

大気降下物中のダイオキシン類濃度は、測定例が限られている。黒川ら（1992）は長期的なダイオキシン類のモニタリングが、その傾向を知る方法として有用であると考え、漏斗と貯留瓶を用いて数十日間にわたり雨水を採取し、ダイオキシン類の測定を行っている。そして、清家ら（1998）は1995年5月から1996年4月の1年間、愛媛大学の校舎屋上において乾性および湿性降下物中のダイオキシン類を一ヶ月毎に測定し、松山市におけるダイオキシン類の年間降下量の算出を行うとともに降下量の経月変化を示した。これにより全降下物中のダイオキシン類について、乾性降下物によるものは冬季に高く、湿性降下物によるものは降水量が多い夏季とダイオキシン類濃度が高い冬季に高い傾向があることを明らかにし、さらに、これらの汚染源は主に燃焼活動に由来し、水田土壌の舞い上がりの影響についても指摘した。Ogura et al. (2001a, 2001b) は関東地域でのダイオキシン類の年間降下量を見積もり、さらに同族体組成の分析から発生源を特定した。

ダイオキシン類による土壌汚染は、直接あるいは間接的に人が暴露される危険性があるので、環境汚染の実態を把握する上で重要である。長期にわたり土壌中に蓄積したダイオキシン類は、二次的な発生源となる可能性が考えられており、過去使用されていた農薬に含まれるダイオキシン類や、未知の発生源からの公共用水域への移行も指摘されている。一方、発生源から放出されたダイオキシン類は、大気により輸送され、陸域あるいは水域に乾性および湿性沈着する。そして、幾多の経路を経て、最終的に底質に到達したものが堆積されていくと考えられる。これらのことから、土壌や底質中のPCDDs/DFsおよびコプラナーPCBの測定を行い、それらによる汚染状況を把握することは、その地域環境における長期的な汚染を調べる上で重要となる。

広島県におけるダイオキシン類測定は、主に大気汚染防止法施行令及び廃棄物処理法の対象となる焼却施設について行われ、広島市などいくつかの市町で大気の測定が行われているものの、1998年の環境庁によるダイオキシン類緊急全国一斉調査までは一般環境中の測定はあまり行われなかった。本研究では、広島県内でのダイオキシン類による環境の汚染状況や環境中での挙動を把握するため、1998年から1999年にかけて大気降下物・土壌・底質の環境試料を採取し、PCDDs/DFs濃度およびコプラナーPCB濃度を測定した。

広島県廿日市市の極楽寺山付近には、山陽高速道をはさんで廿日市市清掃センター（一般廃棄物焼却場）が位置している。厚生省生活衛生局水道環境部（1997）の報告によれば、90年代後半にこの焼却場から全国的にみても高濃度のダイオキシン類（360ng-TEQ/m<sup>3</sup>）の放出が確認されている。一方、極楽寺山南側斜面ではマツ枯れが80年代以降起こっているため、両者に直接もしくは間接的な関係があるかどうかを調査した。総領町の山林では、製造過程でダイオキシン類の生成を伴う、2, 4, 5-T系除草剤（通称枯葉剤）が1971年に埋められたとされており、その地点の土壌を測定することにより浸

出が行われているか否かを調べた。さらに、福山市の産業廃棄物処理場敷地内から得られた土壌から、どの程度のダイオキシン類が検出されるかも調査した。また、東広島市で広島大学付近の水田のうち、農薬を全く使用していない地点と使用している地点の土壌を比較し、水田に使用された農薬の蓄積による影響を調査した。

広島県の水域におけるダイオキシン類汚染調査として、広島湾に流入する広島市の河川底質および広島大学生物生産学部附属練習船豊潮丸航海により採取した瀬戸内海底質におけるダイオキシン類を測定し、得られた測定結果と過去の調査結果との比較を行った。さらに海域底質では、瀬戸内海におけるダイオキシン類の歴史的な汚染状況を明らかにすることを目的に、広島湾で柱状の底質を採取し、 $^{210}\text{Pb}$ 法により年代特定を行い、鉛直方向の濃度測定を行った。これらの調査結果について報告する。

### 試料の採取および分析方法

本研究では、環境庁のダイオキシン類に係る水質、底質、土壌調査測定マニュアル（環境庁水質保全局土壌農薬課、1998；環境庁水質保全局水質管理課、1998；環境庁水質保全局水質規制課、1998）を参考に、現在までに確立されている測定法に従い、測定を行った。

#### 試薬・材料・器具

次の試薬を用いた。；塩酸：(株)ナカライテスク試薬特級；メタノール：(株)和光純薬工業残留農薬試験用；アセトン：(株)和光純薬工業残留農薬試験用；トルエン：(株)和光純薬工業残留農薬試験用；ジクロロメタン：(株)和光純薬工業残留農薬試験用；*n*-ヘキサン：(株)和光純薬工業残留農薬試験用；無水硫酸ナトリウム：(株)和光純薬工業残留農薬試験用；ダイオキシン類内標準物質（クリーンアップスパイク用）：WELLINGTON LABORATORIES製、NK-LCS-P（濃度 $1.0\mu\text{g}/\text{mL}$ ）；コプラナーPCBs内標準物質（クリーンアップスパイク用）：WELLINGTON LABORATORIES製、NK-LCS-Al（ $1.0\mu\text{g}/\text{mL}$ ）；シリンジスパイク用内標準物質： $50\text{ng}/\mu\text{L}$   $^{13}\text{C}$ -1, 2, 3, 4-TCDDに*n*-ノナンを加え、 $1.0\mu\text{g}/\text{mL}$ に調整したもの；濃硫酸：(株)ナカライテスク精密分析用；銅（粉末）：(株)ナカライテスク試薬一級；シリカゲル（粒子径 $60\sim 200\mu\text{m}$ ）：E. Merck Silica gel 60；アルミナ（粒子径 $70\sim 230\mu\text{m}$ ）：E. Merck Aluminium oxide 60 active basic（activity stage I）；活性炭埋蔵シリカゲル：(株)和光純薬工業残留農薬試験用；*n*-ノナン：(株)和光純薬工業試薬特級；円筒ろ紙：東洋濾紙株式会社 No. 84（外径 $40\text{mm}\times$ 高さ $150\text{mm}$ ）；ガラス繊維ろ紙：東洋濾紙株式会社 GS25（直径 $110\text{mm}$ 、孔径約 $1\mu\text{m}$ ）。

#### 試料の採取場所および方法

広島県内および瀬戸内海におけるダイオキシン類試料の採取場所をFig. 1に示し、以下に採取の方法を記す。

#### 大気降下物試料

1999年4月から10月にかけて、福山市春日町に位置する広島大学附属福山中高等学校の校舎屋上にて、雨水を採取した。設置場所は、周囲 $10\text{m}$ 以内に障害物のないところであり、それぞれの試料採取期間は、4月16～30日（降水量 $26\text{mm}$ ）、5月1日～24日（ $83\text{mm}$ ）、6月1日～30日（ $272\text{mm}$ ）、7月1日～8月1日（ $188\text{mm}$ ）、8月2日～31日（ $42\text{mm}$ ）、9月1日～10月3日（ $105\text{mm}$ ）であった。テフロンコーティングされたステンレス製漏斗（内径 $90\text{cm}$ ）に $20\text{L}$ のポリエチレン製タンク4個をテフロンチュー

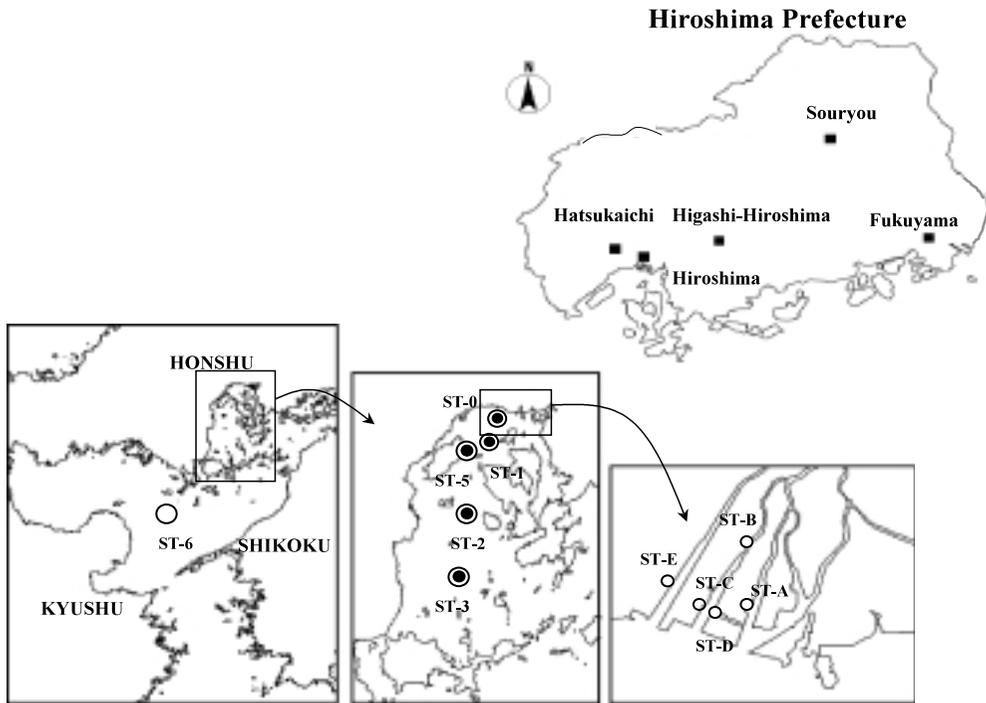


Fig. 1. Collection sites of environmental samples in Hiroshima prefecture

ブで連結したものを設置し、そのまま数日～数十日放置し降水を採取した。したがって、雨水毎の採取ではないので、この期間の乾性降下物も試料中に含まれる。降水量の多い月には、タンクからのオーバーフローを避けるために、数回タンクを交換した。試料を回収する際に、濾過に使用する濾紙で漏斗の表面に付着した粉塵をふき取り、試料とした。なお、ダイオキシン類の光分解をさけるため、ポリタンクは黒色のポリエチレン製袋で覆って設置した。4月～8月の試料は残さとり液を合わせたものを、9月の試料は残さとり液を別々に分析試料とした。なお、採取中での雨水蒸発が濃度計算に及ぼす影響を避けるために、福山中高等学校校舎屋上に設置してある雨水計のデータによる降水量から、採取した試料の容量を算出した。

### 土壌試料

1998年4～8月に極楽寺山（標高694m）の北側斜面（標高450m、Soil-A1）、山頂付近（660mおよび690m、A2、A3）、南側斜面（120mおよび150m、A4、A5）、同年4月に総領町の山林内の林野庁により枯葉剤が密封保存された地点の直上土壌（B1）およびそこから50mおよび100m離れた地点（B2、B3）で採取した。また、1999年5月に、福山市内北部の山林域に点在する数箇所の産業廃棄物処理場周辺土壌（C1～C7）を採取したものを広島大学大学院生物圏科学研究科の中根周歩氏から提供していただき、土壌試料として用いた。一方、同年11月に東広島市にて水田土壌（D1、D2）を採取した。

極楽寺山は、瀬戸内海国立公園内に位置し、採取地点はそれぞれ人家や工場から離れたところに位置している。ただし、南側斜面の低標高地点（120mおよび150m）は、山陽自動車道の宮島サービスエリアから数百mの距離に位置し、また山頂付近は、キャンプ場に近接している。総領町の山林は、中国山地内にあり、数kmの範囲内には人家等は存在しない。東広島市内の水田は、広島大学キャンパ

スから数百m離れた場所にある。試料の採取にあたっては、表層に落ち葉等の被覆物がある地点や草地等での採取とした。この時、被覆物および植物体の地上部を除去した後、根茎を含んだ状態で土壌を採取した。土壌試料の採取は、一ヶ所につき、原則として、中心1地点及び周辺4方位の5mから10mまでの間からそれぞれ1地点の合計5地点で行った(5地点混合方式)。試料採取は採土器等により、ステンレス製シャベルを用いて、所定の深度の土壌を200g程度採取した。5地点混合方式により採取した5個の試料を風乾後、2mmメッシュのステンレス製のふるいを通過させ、それぞれ等量ずつ十分に混合し、分析用試料とした。土壌試料を2mmのふるいでふるい分けるとき、大きな植物残さ(草木の根茎等)は除き、土塊・団粒を十分に粗砕した。ただし、腐植となっている落ち葉(分解の進行により変色し、植物組織が判然としなくなっているもの)等は、除去せずふるいにかけた。極楽寺山土壌のうち「残さ」試料は、ふるいに残ったものを分析試料とした。

試料の含水率については、調製した試料10g以上をはかりとり、110℃で約2時間乾燥させた後、デシケーター内で放冷し、秤量した。その重量差から、含水率を算出した。なお、試料の量が少ない場合には、3~5gを用いた。

### 底質試料

河川底質は1999年10月に広島市内の河川にて、太田川支流である元安川のST-A、天満川のST-B、ST-C、およびST-D、太田川放水路のST-Eの5地点で採取した。これらの地点は、いずれも海水の影響を受ける感潮域であり、河川水中の塩化物イオン濃度が、数十から数百mM程度であった。河川底質試料は、干潮時に、河川底質の表層をステンレス製のスコップで採取した。採取した底質試料を風乾後、小石やれき等を除去し、ふるいを通過させたものを分析用試料とした。

海域底質は瀬戸内海において、1998年5月にST-1, 2, 3, 6の4地点(ST-1a、ST-2a、ST-3a、ST-6a)、および1999年6月にST-0, 2, 3, 5, 6(ST-0b、ST-2b、ST-3b、ST-5b、ST-6b)の5地点で採取した。さらにST-0では、柱状試料を採取した。海域底質採取点の位置と水深は、以下の通りである。ST-0(水深17m); 34° 20.5' N 132° 25' E, ST-1(18m); 34° 18' N 132° 23' E, ST-2(33m); 34° 11' N 132° 21' E, ST-3(22m); 34° 05' N 132° 21' E, ST-5(62m); 34° 16' N 132° 21' E, ST-6(50m); 33° 40' N 131° 53' E。海域底質試料は、スミスマッキンタイヤ採泥器により底質表面から約30cmの試料を採取した。柱状試料はトライポッド採泥器により採取し、得られた試料は一定の層厚に切りそれぞれを各層の試料とした。試料名と層厚は次のとおりである。ST-0-1; 0~8cm, ST-0-2; 8~16cm, ST-0-3; 16~24cm, ST-0-4; 24~32cm, ST-0-5; 32~40cm, ST-0-6; 40~48cm, ST-0-7; 48~56cm, ST-0-8; 56~65cm, ST-0-9; 65~74cm

分析試料の乾燥重量の算出方法は、土壌試料と同様の作業を行ったが、乾燥させる調製試料の量は海域底質試料で約50g、河川底質試料で約20gを用いた。

### 前処理の方法

所定の方法により採取した試料は、抽出・クリーンアップからなる前処理を行った。

雨水および処理水等の水質試料は、ガラス繊維ろ紙(GS-25)を用いて、プフナー漏斗により吸引ろ過した。残さはトルエンで24時間のソックスレー抽出を行い、濃縮した。また、濾液は分液ロートに入れ、ジクロロメタンで30分間、2回振とう抽出した。残さと濾液を分けて測定する場合はそれぞれの抽出液を粗抽出液とし、また濾液と残さを合わせて測定する場合には、抽出液を混合したものを粗抽出液とした。

土壌および底質試料は、風乾、ふるいの操作をした後、土壌および河川底質試料は約50gを、海域

底質試料は約200 g をとり、トルエンで24時間ソックスレー抽出を行い、濃縮したものを粗抽出液とした。

粗抽出液に内部標準物質を添加し、硫酸処理、*n*-ヘキサン抽出、銅粉末による硫黄の除去、カラムクロマトグラフィによる分離をしたあと、ガスクロマトグラフ質量分析計により分析した。

### 高分解能キャピラリーカラムガスクロマトグラフ／高分解能質量分析計 (HRGC/HRMS) による同定と定量

HRGC/HRMSによるダイオキシン類の同定と定量は、各同族体を区分するため、選択イオンモニタリング (SIM) 法により検出し、保持時間と同位体比を調べることと、クロマトグラムのピーク面積から内標準法によって行った。分析には、ガスクロマトグラフ：HP6890 Hewlett Packard、質量分析計：JMS-700日本電子株式会社を用いた。4～6塩化の2, 3, 7, 8異性体濃度および各同族体のダイオキシン類濃度測定には、ガスクロカラムとして、SP-2331フューズドシリカキャピラリーカラム (SUPELCO社製) (内径0.32mm、長さ60m、膜厚0.20 $\mu$ m) を、7, 8塩化の2, 3, 7, 8異性体濃度および各同族体毎のダイオキシン類濃度測定には、DB-5 (J&W Scientific製) (内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25 $\mu$ m) を、コプラナーPCB濃度測定には、DB-5 (J&W Scientific製) (内径0.25mm、長さ60m、膜厚0.25 $\mu$ m) をそれぞれ用いた。質量分析には、二重収束方式 (分解能10000～11000) でイオン検出方法としてPFKを用いたロックマス方式による選択イオンモニタリング (SIM) 法、イオン化方法として電子衝撃イオン化 (EI) 法を各ダイオキシン類の測定に用いた。

定量された濃度結果から、毒性等価係数 (2, 3, 7, 8-TeCDD Toxicity Equivalency Factor : TEF) を乗じて毒性等量 (2, 3, 7, 8-TeCDD Toxicity Equivalency Quantity : TEQ) を算出し、ダイオキシン類の各塩素置換体の濃度を表示した。TEQの算出法の詳細は、環境庁のダイオキシン類に係る底質および土壌調査暫定マニュアル (環境庁水質保全局水質管理課, 1998; 環境庁水質保全課土壌農薬課, 1998) に従った。

### 柱状底質試料の年代測定

柱状試料の堆積年代については<sup>210</sup>Pb法 (Goldberg and Koide, 1962) により推定した。また、第二次大戦後の大気圏内核実験によって環境に負荷された<sup>137</sup>Csの鉛直分布も堆積年代を決める指標となる (Robbins and Edgington, 1975) ので利用した。堆積物中のこれら放射性核種濃度は $\gamma$ 線スペクトロメトリーによって定量した。粉碎した堆積物試料20 g を放射能測定用プラスチック容器に封入し、低エネルギー測定用Ge半導体検出器 (ORTEC LO-AX/30P) を用いて20万秒計測した。広島湾表層堆積物を測定した時の検出限界は<sup>210</sup>Pb (46keV) で3Bq/kg、<sup>137</sup>Cs (662keV) で0.5Bq/kgであった。堆積速度を算出するために必要な<sup>ex</sup><sup>210</sup>Pb濃度は柱状堆積物試料中の<sup>210</sup>Pbの鉛直分布および<sup>210</sup>Pbの直近の親核種である<sup>214</sup>Bi、<sup>214</sup>Pbの濃度から<sup>sus</sup><sup>210</sup>Pb濃度を推定して求めた。

放射性核種の鉛直分布から柱状堆積物の堆積速度を求める際には、堆積物自身の重さによって堆積層が深さと共に圧密される問題と底生生物や底層流による堆積層の混合の問題とがある。圧密についてはRobbins and Edgington (1975) の方法によって含水率から圧縮の影響を補正した堆積深さ (圧密を受けていないと仮定した深さ) を算出して堆積速度を推定した。放射性核種の鉛直分布に与える混合の効果については、混合層が定常的に形成されていれば、堆積物に対するフラックスが一定である<sup>210</sup>Pbの鉛直分布から移流拡散モデル (Goldberg and Koide, 1962) を用いて混合層の厚さと混合係数、堆積速度を求めることができる。本研究でもこの方法に準じて混合層の評価を行った。

## 結果と考察

### 大気降下物

福山市の大気降下物（雨水および乾性降下物）中におけるダイオキシン類濃度測定結果をTable 1に示す。

4月から9月における大気降下物中のPCDDs/DFs濃度は、1.3~3.3pg-TEQ/L（平均2.4pg-TEQ/L）であり、PCDDs実測濃度は70~155pg/L、PCDFs実測濃度は52~110pg/Lであった。黒川らが福岡県太宰府市の研究所で行った測定結果によると、PCDDs実測濃度が70~381pg/L、PCDFs実測濃度は37~178pg/Lであり、本研究で得られた値とほぼ等しいことが分かった。

9月に採取した大気降下物については残さとり液を分けて測定を行い、PCDDs実測濃度は67、2.6pg/L、PCDFs実測濃度は52pg/Lおよび検出下限未満であった。TEQに換算した場合のPCDDs/DFs濃度は残さのみが寄与しており、その値は1.3pg-TEQ/Lと全試料中最低濃度であった。残さとり液の濃度差については、ダイオキシン類は水溶解度が非常に低いため、溶存態として存在するよりは、粒子に吸着して存在すると考えられ、妥当な結果であった。コプラナーPCBに関しては、6月から9月の期間のみ分析を行ったが、0.068~0.15pg-TEQ/Lと低い値であった。

ダイオキシン類（PCDDs/DFsのみ）の全降下物中の濃度を用い、各月の沈着量を算出した。沈着量の算出方法は、各月のダイオキシン類濃度に総降水量を乗じ、各月の採取日数で割り、さらに1m<sup>2</sup>辺りの量に換算した。これにより、4月から9月までの沈着量は4.1-20pg-TEQ/m<sup>2</sup>/dayとなった（Fig. 2）。清家ら（1998）は乾性降下物と湿性降下物を別々に算出しており、1995年5月~9月の結果によると全降下物による沈着量は110~460pg-TEQ/m<sup>2</sup>/monthであり、本研究（86~600pg-TEQ/m<sup>2</sup>/month）とオーダーは一致した。コプラナーPCBの大気降下物量は6-9月の間で0.23-0.68pg-TEQ/m<sup>2</sup>/dayと低い値であり、ダイオキシン類の大気降下物量にはほとんど影響を与えないものと考えられる。また、本研究の測定期間においては、大気降下物量は降水量に依存していたので、このことから、1999年の福山市の年間降水量である1292mmをもとにダイオキシン類の年間大気降下物量を求めると、2730pg-TEQ/m<sup>2</sup>になる。この値は、東京、横浜、つくば、丹沢大山などの関東地域で報告された5700~17000pg-TEQ/m<sup>2</sup>（Ogura et al., 2001）より低く、愛媛県の3200pg-TEQ/m<sup>2</sup>（清家ら、1998）の値に近い。

本研究では、4月から9月の各月毎の乾性降下物も含む全降下物中におけるダイオキシン類濃度の測定を行ったが、清家ら（1998）の測定では降水量の少ない冬季に乾性降下物による沈着量が増加すると報告されており、これは、冬季は逆転層が形成され下層大気中の粒子量が増加することと、粒子吸着しやすいダイオキシン類の大気中濃度が上昇することにより、年間のダイオキシン類フラックスおよび濃度の季節変動はともに冬季に高くなると説明している。今後、湿性降下物と乾性降下物に分けて採取することにより、それぞれの降下物量の季節変動の解明が進むものと考えられる。

各月の大気降下物中ダイオキシン類の同族体組成からわかるように（Table 1）、各月ともに、PCDDs/DFsほとんどの異性体が検出され、燃焼活動由来によるダイオキシン類の寄与が推察された。特に4月および9月（残さのみ）の同族体組成は焼却灰と同様のパターンを示していた（4月のデータはFig. 3参照）。一方、（財）環境研究財団の研究報告書（1999）によると、雨水中ダイオキシン類の同族体分布は降雨ごとに異なることが予想され、その分布の変化には局地的な発生源の寄与の他に、汚染物質の長距離輸送の影響などが挙げられている。また、一日のうちで午前と午後の時間的に接近した二つの雨水試料を採取し、ダイオキシン類の分析を行ったところ、午前の雨が午後の雨よりも2倍程高濃度であり、雨水による大気中ダイオキシン類の洗浄効果が予測された。したがって、降

Table 1 Dioxins concentrations in the atmospheric deposition samples collected during April-September at Fukuyama in 1999

	Isomers	Apr.	May	Jun.	Jul.	Aug.	Sep.(R)	Sep.(F)
PCDDs(pg/dry-g)	1,3,6,8-T <sub>4</sub> CDD	5.3	7.2	8.1	13.9	8.2	4.8	ND
	1,3,7,9-T <sub>4</sub> CDD	4.6	8.1	5.1	10.3	5.4	2.9	ND
	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD	ND	0.2	ND	0.1	0.2	ND	ND
	Other T <sub>4</sub> CDDs	4.5	3.1	2.9	3.2	6.6	2.7	ND
	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD	0.9	0.5	0.4	0.6	1.0	ND	ND
	Other P <sub>5</sub> CDDs	20.2	16.2	9.8	14.0	21.0	11.5	ND
	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD	0.6	0.7	0.7	0.4	0.8	ND	ND
	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD	1.8	1.3	1.3	1.3	1.5	ND	ND
	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD	1.3	0.9	ND	1.0	1.4	ND	ND
	Other H <sub>6</sub> CDDs	14.8	12.1	10.5	12.0	17.5	11.7	ND
	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD	8.4	9.2	6.5	5.3	9.3	6.7	ND
	Other H <sub>7</sub> CDDs	7.5	9.5	5.8	5.6	10.6	7.4	ND
	O <sub>8</sub> CDD	24.4	31.6	67.0	32.2	71.1	19.6	2.6
	Total PCDDs	94.3	100	118	99.7	155	67.3	2.6
PCDFs(pg/dry-g)	1,3,6,8-T <sub>4</sub> CDF	ND	ND	0.2	0.3	0.8	0.3	ND
	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF	1.3	1.2	0.6	0.4	0.9	0.5	ND
	Other T <sub>4</sub> CDFs	27.7	7.8	13.7	11.4	39.1	14.2	ND
	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF	1.9	1.8	1.1	1.0	2.1	1.5	ND
	2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF	1.3	1.6	1.8	1.0	1.8	0.9	ND
	Other P <sub>5</sub> CDFs	14.9	15.6	16.9	10.1	20.3	11.0	ND
	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF	2.8	4.1	2.0	1.0	2.4	2.1	ND
	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	2.7	3.8	2.2	0.9	2.0	2.1	ND
	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF	ND	1.1	ND	0.2	ND	ND	ND
	2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	2.8	3.8	2.1	0.9	2.1	1.6	ND
	Other H <sub>6</sub> CDFs	14.0	19.7	10.0	6.0	13.1	7.9	ND
	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF	8.0	18.1	8.6	3.4	7.8	5.2	ND
	1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF	0.4	1.6	1.0	0.4	1.2	ND	ND
	Other H <sub>7</sub> CDFs	2.9	4.7	3.4	1.4	3.5	2.2	ND
O <sub>8</sub> CDF	5.2	9.2	15.2	3.8	12.6	2.8	ND	
Total PCDFs	85.7	93.9	78.8	42.2	110	52.1	ND	
Total (PCDDs+PCDFs)		180	194	197	142	264	119	2.6
Co-PCBs(pg/dry-g)	3,3',4,4'-T <sub>4</sub> CB	NA	NA	7.0	4.5	9.7	4.6	0.6
	3,4,4',5'-T <sub>4</sub> CB	NA	NA	0.6	0.6	1.2	0.4	ND
	3,3',4,4',5'-P <sub>5</sub> CB	NA	NA	0.7	0.6	1.4	0.8	ND
	3,3',4,4',5,5'-H <sub>6</sub> CB	NA	NA	0.3	0.2	0.5	0.2	ND
	Non-ortho PCBs	—	—	8.6	5.9	12.7	6.0	0.6
	2,3,3',4,4'-P <sub>5</sub> CB	NA	NA	10.5	10.7	13.2	ND	ND
	2,3,4,4',5'-P <sub>5</sub> CB	NA	NA	1.6	1.0	ND	0.5	0.2
	2,3',4,4',5'-P <sub>5</sub> CB	NA	NA	25.1	25.1	35.1	12.9	1.7
	2'3,4,4',5'-P <sub>5</sub> CB	NA	NA	0.7	0.9	1.1	0.5	ND
	2,3,3',4,4',5'-H <sub>6</sub> CB	NA	NA	2.5	3.4	4.2	2.3	0.3
	2,3,3',4,4',5'-H <sub>6</sub> CB	NA	NA	0.7	1.0	1.6	0.6	ND
	2,3',4,4',5,5'-H <sub>6</sub> CB	NA	NA	ND	1.2	1.8	0.9	ND
	2,3,3',4,4',5,5'-H <sub>7</sub> CB	NA	NA	0.6	0.4	ND	0.3	ND
	Mono-ortho PCBs	—	—	41.7	43.6	57.0	18.0	2.2
Total Coplanar PCBs	—	—	50.3	49.6	69.7	24.0	2.8	
Total dioxins (pg/dry-g)		180	194	247	191	334	143	5.4
Total PCDDs (pg-TEQ/dry-g)		0.93	0.83	0.51	0.74	1.25	0.087	0.0026
Total PCDFs (pg-TEQ/dry-g)		1.77	2.49	1.74	0.91	1.85	1.21	0.0000
Total (PCDDs+PCDFs)(pg-TEQ/dry-g)		2.71	3.32	2.25	1.65	3.10	1.30	0.0026
Non-ortho PCBs (pg-TEQ/dry-g)		—	—	0.071	0.061	0.145	0.082	0.0001
Mono-ortho PCBs (pg-TEQ/dry-g)		—	—	0.006	0.006	0.008	0.003	0.0004
Total Coplanar PCBs (pg-TEQ/dry-g)		—	—	0.077	0.068	0.152	0.085	0.0005
Total dioxins (pg-TEQ/dry-g)		2.71	3.32	2.33	1.71	3.25	1.38	0.0031

NA: not analyzed, ND: not detected

Sep.(R) and Sep.(F) mean the residue and filtrate fractions, respectively, of atmospheric deposition samples collected on September

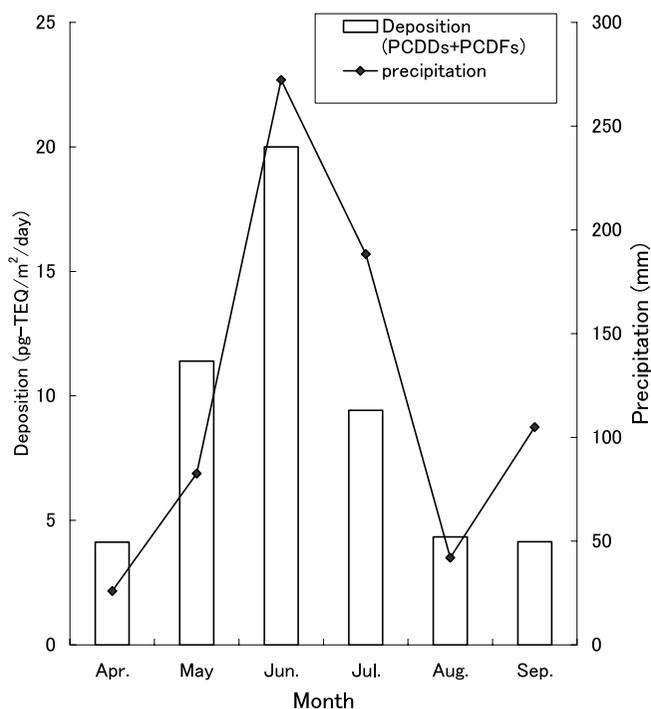


Fig. 2. Relationship between monthly precipitation and deposition amount of PCDDs/DFs in Fukuyama in 1999

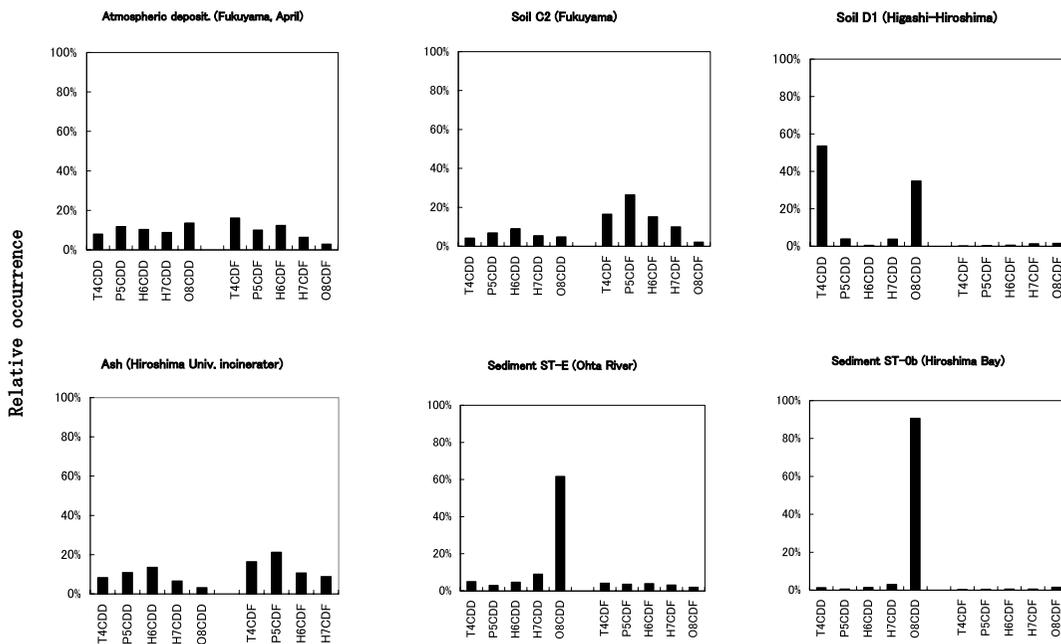


Fig. 3. Relative occurrences (as % total) of PCDDs/DFs isomer groups (4-C to 8-C) in environmental samples collected in Hiroshima prefecture

雨毎の採取および同族体組成分析が、ダイオキシン類の発生源を探るのに有効であると考えられる。

## 土 壤

土壤中におけるダイオキシン類濃度をTable 2に示す。PCDDs/DFs毒性等価濃度は、極楽寺山北側斜面の土壌(A1)で5.2pg-TEQ/dry g、南側斜面では標高120mのA4および150mのA5、A6の土壌で4.9、9.7、12pg-TEQ/dry gと、極楽寺山の北側と南側で大きな差はみられなかった。

山頂の2地点では、690m地点(A2)で8.5pg-TEQ/dry g、キャンプ事務所付近の660m地点(A3)で34pg-TEQ/dry gと後者の方が約4倍高い濃度であった。これらの異性体分布を調べると、660m地点の方に焼却由来によると思われるパターンがみられ、キャンプ事務所付近で人による焼却活動が行われたため濃度がやや高くなったものと考えられる。また、690m地点では芝生の土壌を採取しており、芝の手入れのために除草剤が散布されていたであろうと思われ、1,3,6,8-および1,3,7,9-T<sub>4</sub>CDDが高い異性体分布となった(Table 2)。この点から、山頂の試料は狭い範囲での人為的な汚染がおこった土壌を採取しており、調査対象地域の環境を代表するとはやや言い難い面があった。

次に、ふるいを通過しない「残さ」に関しては、いくつかの試料において、PCDDs/DFs濃度を測定した。北側斜面の「残さ」試料(A1R)のPCDDs/DFs濃度が2.2pg-TEQ/dry gとふるいを通過したものの(A1;5.2pg-TEQ/dry g)より低くなった。このことは、残さ試料が主に小石からなるためと考えられる。逆に残さ試料に草木等が混入していたその他の試料については、山頂690m土壌の「残さ」(A2R)のPCDDs/DFs濃度が14pg-TEQ/dry gと、A2(8.5pg-TEQ/dry g)より高かった。また、南側斜面試料の土壌A6「残さ」(A6R)が27pg-TEQ/dry gと、残さの方がPCDDs/DFs濃度が2倍以上高かった。「残さ」試料の方で、PCDDs/DFs濃度が高くなった要因として、その地点に存在する草木等が気象および降下ばいじん中のダイオキシン類を吸収し、それらが枯れ、落ち葉等として腐植土となって土壌へと変化していったことが考えられる。なお、ふるいを通過した試料では2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDDやH<sub>6</sub>CDD/DFがN.D.となるものがいくつかあった(Table 2)が、「残さ」試料すべてから2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDDを含む全異性体が検出された。

総領町の枯葉剤埋設地直上付近の土壌(2A)で2.5pg-TEQ/dry g、また、50m地点(2B)で1.2pg-TEQ/dry g、100m地点(2C)で1.7pg-TEQ/dry gとすべての地点でPCDDs/DFs濃度は低濃度であった(Table 2)。また、異性体についても全ての地点で2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDDは検出されず、O<sub>8</sub>CDDが高いという点以外は特に傾向はなかった。50m地点と100m地点は、沢になっている場所であり、仮に枯葉剤の密封保存ができていないならばこれらの地点からダイオキシン類が検出されると考えられたが、測定結果から判断するとそのような事実はみられなかった。これらのことから、枯葉剤の浸出とそれによる土壌汚染は発生していないと判断した。

福山市周辺の山林に点在する産業廃棄物処理場付近土壌中のPCDDs/DFs濃度は、C1で5.6pg-TEQ/dry g、C4が4.7pg-TEQ/dry g、C5が52pg-TEQ/dry gとなった(Table 2)。C6は16pg-TEQ/dry g、C7が1.1pg-TEQ/dry gであった。C2およびC3の2地点からそれぞれ3600、6700pg-TEQ/dry gと非常に高濃度のダイオキシン類が検出された。

そして、C2およびC3の同族体組成が広島大学ゴミ焼却施設から採取した焼却灰とほぼ一致した(Fig. 3)。このことから、C2およびC3が採取された地点で産業廃棄物の野焼きが行われていたため、焼却灰が土壌に混入し、このような高濃度の土壌汚染が起こったと考えられる。

東広島市の広島大学周辺水田土壌中PCDDs/DFs濃度は、D1およびD2でそれぞれ86,77pg-TEQ/dry gと両地点ともに比較的高濃度であった(Table 2)。水田の土壌汚染源として、過去に使用されたCNPやPCPといった農薬由来が報告されている。D2では、現在農薬を使用していなかったが、

Table 2 Dioxins concentrations in soil samples collected at Mt. Gokurakuji in Hatsukaichi (A1~A6), Souryou (B1~B3), Fukuyama (C1~C7) and Higashi-Hiroshima (D1~D2)

Isomers	A1	AIR	A2	A2R	A3	A4	A5	A6	A6R	B1	B2	B3	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	D1	D2
PCDDs (pg/dry-g)																					
1,3,6,8-T,CDD	20.8	3.2	588	18.3	51.8	7.03	5.34	5.01	40.1	9.36	2.14	5.60	42.4	1904	3863	8.54	49.5	80.3	10.61	35417	13088
1,3,7,9-T,CDD	6.3	1.5	238	10.0	41.0	3.26	2.86	3.03	20.6	3.12	1.42	3.32	18.1	1091	1985	4.10	20.4	30.4	3.95	12058	5141
2,3,7,8-T,CDD	ND	0.1	ND	0.30	0.51	0.18	0.24	ND	0.9	ND	ND	ND	0.31	165	288	ND	0.70	0.26	ND	ND	ND
Other T <sub>4</sub> CDDs	0.4	1.3	13.3	31.9	6.49	3.67	3.79	3.94	22.0	1.80	1.25	1.22	11.6	3835	7147	7.29	21.2	13.6	1.53	2829	298
1,2,3,7,8-PsCDD	0.4	0.2	1.75	1.96	6.49	0.75	1.42	0.76	4.77	0.37	0.80	0.58	ND	598	1223	1.25	30.6	2.41	ND	16.7	11.5
Other P <sub>5</sub> CDDs	10.1	5.6	119	55.7	172	12.3	26.5	16.3	101	8.59	3.41	6.64	39.9	10796	22998	19.6	63.3	59.5	7.99	3583	1837
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.1	0.3	2.12	2.94	7.83	1.28	2.33	1.41	4.49	0.70	ND	0.32	0.99	526	1012	ND	3.40	3.13	ND	11.7	14.6
Other H <sub>6</sub> CDDs	1.6	0.5	5.13	4.29	13.6	1.70	4.06	2.07	9.19	2.07	1.05	1.31	2.32	1034	1867	ND	8.21	9.05	0.77	34.5	48.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.7	0.4	4.50	3.86	11.7	1.89	2.84	1.73	9.19	ND	3.60	3.22	ND	718	1399	ND	4.02	4.29	0.96	26.0	29.8
Other H <sub>6</sub> CDDs	20.2	6.7	34.4	63.5	206	19.4	45.6	25.9	122	21.2	11.7	11.8	29.8	12849	24711	14.4	113	55.4	8.94	346	291
1,2,3,4,6,7,8-HrCDD	46.7	5.5	83.9	39.0	93.5	35.3	41.6	75.7	88.7	15.0	3.89	8.96	16.7	4346	9257	13.4	279	188	9.36	1461	1507
Other H <sub>7</sub> CDDs	61.8	7.6	70.4	44.0	109	43.4	44.6	81.4	103	15.4	6.63	8.90	22.2	4736	11060	14.3	710	138	10.8	2057	1803
O <sub>8</sub> CDD	3520	1074	2667	2062	833	1898	2707	7972	7781	191	49.9	174	395	7942	19662	233	18296	4357	300	32703	26478
Total PCDDs	3700	1107	3835	2320	1578	2028	2888	8189	8907	268	83.4	226	509	50539	106411	316	19599	4941	300	90543	50549
PCDFs (pg/dry-g)																					
1,3,6,8-T,CDF	ND	0.35	ND	ND	7.99	0.68	0.98	0.65	4.90	0.59	0.26	0.31	2.78	911	1611	0.77	3.88	1.40	0.16	10.09	3.23
2,3,7,8-T,CDF	0.33	0.37	0.40	3.01	10.5	0.55	1.03	0.65	4.52	0.96	0.38	0.55	2.71	939	1553	8.60	5.86	4.48	0.46	2.64	1.79
Other T <sub>4</sub> CDFs	4.44	10.7	30.7	100	245	15.4	29.0	20.2	124	14.8	5.66	7.18	56.3	25856	44289	30.3	185	80.3	7.94	75.3	28.0
1,2,3,7,8-PsCDF	0.41	0.50	1.04	6.21	19.8	1.12	2.79	1.60	7.99	1.14	0.55	0.63	3.27	3025	5507	6.22	15.1	6.42	0.85	11.7	5.26
Other P <sub>5</sub> CDFs	9.69	11.2	25.2	134	373	19.4	53.2	30.7	152	14.8	2.27	5.52	5.15	3351	6076	3.70	13.1	6.25	0.52	5.30	2.93
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.78	0.57	6.65	8.29	26.1	1.78	4.56	2.83	12.8	1.59	0.82	1.10	3.94	2447	4464	3.27	15.8	8.24	0.77	48.9	31.3
Other H <sub>6</sub> CDFs	0.64	0.87	2.80	10.1	29.3	1.99	5.97	3.52	15.1	1.59	0.83	2.84	2.84	2317	4378	2.12	13.4	5.55	0.70	29.2	20.7
1,2,3,7,8,9-HxCDF	ND	0.28	2.39	3.04	1.77	0.51	0.52	0.74	2.80	ND	ND	ND	ND	70.9	177	0.98	0.98	0.13	ND	33.6	36.2
Other H <sub>6</sub> CDFs	0.82	1.37	4.32	15.6	44.1	3.25	9.99	5.21	22.4	2.06	0.47	0.50	4.19	3503	5947	0.75	17.2	6.15	0.35	20.3	20.9
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7.47	6.99	51.8	37.9	235	14.6	41.1	25.0	123	13.0	3.66	5.96	25.7	17005	31621	7.75	107	58.1	2.68	356	490
Other H <sub>6</sub> CDFs	5.10	3.22	36.4	39.2	98.6	7.64	23.5	12.5	56.6	8.58	3.22	5.29	18.6	13828	30527	8.37	67.2	47.1	3.19	431	524
1,2,3,4,6,7,8-HrCDF	0.50	0.40	8.97	10.3	1.25	2.92	2.21	8.70	1.01	0.50	0.50	0.45	1.28	473	986	1.12	5.08	4.37	0.34	110	62
Other H <sub>7</sub> CDFs	7.92	2.32	64.6	65.6	65.6	4.77	13.0	8.07	43.0	8.55	2.26	6.41	7.30	2428	5322	4.3	31.8	88.5	3.33	641	839
O <sub>8</sub> CDF	17.0	8.14	157	157	87.3	7.07	14.9	11.2	219	14.2	4.29	12.6	12.9	3440	7679	15.8	69.7	124	35.4	1422	1407
Total PCDFs	55.53	48.1	394	604	1277	81.3	207	127	808	84.8	28.5	47.9	217	117559	221594	116	723	519	35.4	3450	3632
Co-PCBs (pg/dry-g)																					
Total (PCDDs+PCDFs)	3751	1155	4229	2924	2855	2109	3095	8316	9115	353	112	274	726	168098	328005	431	20322	5460	335	93993	54181
3,3',4,4'-T4CB	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
3,4,4',5'-T4CB	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
3,3',4,4',5'-P5CB	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
3,3',4,4',5,5'-H6CB	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Non-ortho PCBs	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,3,3',4,4'-P5CB	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2,3,4,4',5'-P5CB	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2,3',4,4',5'-P5CB	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2,3,4,4',5'-P5CB	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2,3,3',4,4',5'-H6CB	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2,3,3',4,4',5'-H6CB	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2,3,3',4,4',5,5'-H7CB	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2,3,3',4,4',5,5'-H7CB	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Mono-ortho PCBs	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total Coplanar PCBs	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total dioxins (pg-TEQ/dry-g)	3751	1155	4229	2924	2855	2109	3095	8316	9115	353	112	274	726	168098	328005	431	20322	5460	335	94080	54265
Total PCDDs (pg-TEQ/dry-g)	4.62	1.42	5.56	4.85	8.84	3.28	5.00	9.63	14.2	1.47	0.80	1.04	1.13	743	1434	0.99	38.7	9.35	0.51	62.9	56.6
Total PCDFs (pg-TEQ/dry-g)	0.56	0.77	2.90	8.99	24.8	1.61	4.69	2.62	12.4	1.02	0.48	0.68	4.42	2901	5288	3.74	13.4	6.54	0.57	23.5	20.1
Total (PCDDs+PCDFs)(pg-TEQ/dry-g)	5.18	2.19	8.46	13.8	33.6	4.89	9.69	12.3	26.6	2.49	1.24	1.72	5.55	3644	6722	4.74	52.1	15.9	1.09	86.4	76.7
Non-ortho PCBs (pg-TEQ/dry-g)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mono-ortho PCBs (pg-TEQ/dry-g)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total Coplanar PCBs (pg-TEQ/dry-g)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total dioxins (pg-TEQ/dry-g)	5.18	2.19	8.46	13.8	33.6	4.89	9.69	12.3	26.6	2.49	1.24	1.72	5.55	3644	6722	4.74	52.1	15.9	1.09	86.8	76.9

NA: not analyzed, ND: not detected  
AxR indicates sifted fraction from Mt. Gokurakuji soil sample (Ax)

D1と同様に1, 3, 6, 8-, および1, 3, 7, 9-T<sub>4</sub>CDDが高濃度で検出され、同族体組成においてTotal-T<sub>4</sub>CDDおよびO<sub>8</sub>CDDが優位するという農薬由来特有のパターンを示した (Table 2, Fig. 3)。

水田土壌に関してはコプラナーPCB濃度も測定したが、その濃度はD1、D2でそれぞれ0.4, 0.2pg-TEQ/dry gと大きな差は見られなかった。

以上述べたように、本研究で測定した広島県の数箇所の土壌中ダイオキシン類濃度は、1.1~6700pg-TEQ/dry gの範囲であった。福山市産業廃棄物処理場の2地点から検出された高濃度の土壌汚染は、特殊な測定例であった。この問題に関しては、福山市役所の行政指導の下で、野焼きの廃止および汚染の拡大防止の対策が施された。また、極楽寺山キャンプ事務所付近の土壌から34pg-TEQ/dry gとやや高い値が検出され、その同族体組成から汚染源は燃焼由来であると推定されたが、これはキャンプ場での人為活動によると考えられる。これらのことは、環境土壌が人による焼却活動の影響を敏感に反映することをよく示している。一方、キャンプ事務所土壌を除く極楽寺山土壌では、ダイオキシン類による汚染は確認されなかったため、今回の調査のきっかけとなった廿日市市清掃センターによるダイオキシン類汚染は軽微であると推察された。また、総領町で採取した自然環境中土壌でも汚染は少なかった。だが、広島県土壌の全ての試料からダイオキシン類が低濃度ながら検出されたことから、大気拡散などを通して土壌へのある程度長期間にわたる蓄積の影響はあるといえる。

本研究では、森林土壌や農地の試料を分析したが、これらの試料では大型の植物体の存在やその密集度の違いにより、正確にダイオキシン類の蓄積を評価するのは容易ではなく、単に土壌中のダイオキシン類濃度の結果を汚染の基準値と比較するだけでは正当な評価方法であるとはいえない。そのため、土壌試料と残さ、植物体の有無、といった関係を明らかにすることが求められ、例えば土壌と植物のように、いくつかの異なる試料のダイオキシン類濃度を測定し、その地域全体の汚染を総合的に評価できるような新しい手法が必要であろう。

## 底 質

河川底質中におけるダイオキシン類濃度をTable 3に示す。河川底質 (ST-A~ST-E) 中におけるPCDDs/DFs毒性等価濃度は、1.3~5.4pg-TEQ/dry g (平均3.8pg-TEQ/dry g) と地点による濃度の大きな差は見られなかった。しかし、ST-AからST-Eまでの5地点のうち最も低濃度であったST-Eで採取した試料では、砂が多く混ざった泥状で、他の地点はすべて泥状と、土性には違いがみられた。また、同族体組成についてはすべての地点においてO<sub>8</sub>CDDの割合が高く、同じようなパターンであった (Fig. 3) が、土壌試料や海域底質試料の組成と比較すると、4~7塩化のPCDDs/DFsの占める割合がやや大きいという特徴があった (Table 3)。特にT<sub>4</sub>CDDsのうち、1, 3, 6, 8-および1, 3, 7, 9-T<sub>4</sub>CDDが高濃度で検出され、CNP (クロロニトロフェノン) の不純物としてのダイオキシン類による汚染が推察された。

コプラナーPCB濃度については、ST-Eが0.1pg-TEQ/dry gとPCDDs/DFsと同様に5地点のうちで最も低かった。他の4地点については0.3~1.0pg-TEQ/dry gと差がみられ、河口に近いST-Dで最もコプラナーPCB濃度が高かった。この結果から、河口堆積物による汚染と局地的な汚染の可能性の両方が考えられた。

海域底質中におけるダイオキシン類濃度をTable 3に示す。1998年の測定結果では、ST-1, 2, 3, 6の瀬戸内海底質 (ST-1a~ST-6a) 中におけるPCDDs/DFs毒性等価濃度は、0.6~10pg-TEQ/dry g (平均6.1pg-TEQ/dry g) であった。これによると、陸地から最も遠い地点である伊予灘のST-6 (ST-6a) のPCDDs/DFs濃度が0.6pg-TEQ/dry gと低濃度であったのに比べ、広島湾のST-1~3 (ST-1a

Table 3 Dioxins concentrations in Ohta River (ST-A~ST-E) and the Seto Inland Sea bottom sediments (ST-0~ST-6)

Isomers		ST-A	ST-B	ST-C	ST-D	ST-E	ST-1a	ST-2a	ST-3a	ST-6a	ST-0b	ST-2b	ST-3b	ST-5b	ST-6b
PCDDs (pg/dry-g)	1,3,6,8-T4CDD	55.3	89.3	ND	19.5	ND	41.9	25.9	19.1	3.36	67.3	27.3	30.0	4.19	4.86
	1,3,7,9-T4CDD	21.4	31.9	45.3	8.49	11.2	20.2	14.7	11.0	1.58	31.2	13.0	14.4	1.94	2.50
	2,3,7,8-T4CDD	0.12	0.18	0.25	0.28	ND	ND	ND	ND	ND	0.31	ND	ND	ND	ND
	Other T4CDDs	3.72	5.56	12.1	4.47	1.69	9.91	8.04	6.39	0.42	12.08	6.23	5.80	1.33	0.92
	1,2,3,7,8-P5CDD	0.40	0.73	0.99	0.89	0.31	1.12	1.37	0.89	0.13	1.34	0.99	0.86	0.22	0.16
	Other P5CDDs	15.3	22.0	37.1	18.1	6.09	36.7	34.2	28.4	3.24	44.3	34.7	30.5	5.06	4.56
	1,2,3,4,7,8-H6CDD	0.68	0.53	1.66	1.04	0.44	2.48	2.54	1.29	0.27	2.26	1.54	1.32	0.31	0.23
	1,2,3,6,7,8-H6CDD	1.56	1.87	2.59	1.75	0.53	4.54	4.45	2.83	0.46	4.45	3.90	3.04	0.52	0.45
	1,2,3,7,8,9-H6CDD	1.18	1.57	2.53	1.13	0.52	4.61	5.30	2.93	0.42	4.74	3.32	3.24	0.69	0.45
	Other H6CDDs	16.9	17.0	33.8	27.0	9.33	109	96.6	74.0	11.4	106	111	90.2	14.6	14.2
	1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	40.3	28.7	48.3	24.4	13.8	81.9	111	67.5	8.01	81.3	60.3	67.3	9.69	9.25
	Other H7CDDs	64.2	33.8	55.8	35.1	20.3	174	204	137	19.9	180	120	121	20.4	20.1
	OsCDD	1131	633	1246	406	387	1549	1541	1082	106	8038	3633	3069	800	465
	Total PCDDs	1352	867	1486	548	451	2036	2049	1433	155	8574	4015	3437	859	523
PCDFs (pg/dry-g)	1,3,6,8-T4CDF	0.21	0.50	0.00	0.66	ND	0.63	0.47	0.48	0.03	0.98	1.08	0.88	0.13	0.07
	2,3,7,8-T4CDF	0.46	0.70	1.17	1.37	0.27	2.26	2.30	1.79	0.11	1.67	1.51	1.48	0.20	0.13
	Other T4CDFs	10.7	22.0	27.2	24.8	3.02	36.3	35.5	25.0	1.72	29.2	28.9	27.5	3.82	2.62
	1,2,3,7,8-P5CDF	0.64	1.30	1.53	1.63	0.37	3.09	3.14	2.72	0.26	2.19	2.57	2.52	0.36	0.27
	2,3,4,7,8-P5CDF	0.66	1.19	1.66	1.59	0.27	2.37	2.50	1.89	0.18	2.09	2.14	1.85	0.30	0.23
	Other P5CDFs	8.25	15.9	15.3	20.3	2.75	36.8	38.4	29.0	3.12	32.7	35.2	32.1	4.71	3.55
	1,2,3,4,7,8-H6CDF	1.35	1.88	3.41	2.99	0.73	4.05	4.35	3.50	0.40	3.48	3.19	2.87	0.68	0.49
	1,2,3,6,7,8-H6CDF	0.91	2.05	2.65	2.51	0.84	2.93	2.78	2.33	0.25	3.46	2.57	2.07	0.48	0.40
	1,2,3,7,8,9-H6CDF	ND	0.29	ND	ND	ND	0.12	0.18	0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2,3,4,6,7,8-H6CDF	1.29	1.79	4.21	2.82	0.89	3.29	3.60	2.88	0.27	5.64	4.21	3.73	0.72	0.58
	Other H6CDFs	9.78	14.1	18.3	17.7	2.98	23.5	28.0	23.2	2.31	35.5	49.4	32.1	4.43	4.08
	1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	6.96	9.31	16.8	12.0	3.89	22.1	25.8	22.8	2.20	20.7	19.8	18.2	3.04	2.96
	1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	1.18	1.34	2.43	1.70	0.40	1.23	1.54	1.59	ND	2.40	2.10	2.21	0.37	0.27
	Other H7CDFs	7.65	10.2	17.5	7.18	3.35	21.5	26.6	27.6	2.09	22.5	19.1	21.5	2.76	2.88
OsCDF	14.3	16.1	30.6	12.6	6.00	33.4	45.8	48.0	3.35	131	120	128	16.5	17.4	
Total PCDFs	64.4	98.5	143	110	25.7	194	221	193	16.3	294	292	277	38.5	36.0	
Total (PCDDs+PCDFs)	1416	965	1629	658	477	2230	2270	1626	171	8867	4307	3714	897	559	
Co-PCBs (pg/dry-g)	3,3',4,4'-T4CB	50.0	31.2	46.8	125	18.9	NA	NA	NA	NA	92.2	41.6	45.1	8.56	2.10
	3,4,4',5'-T4CB	1.61	1.71	2.56	6.12	0.90	NA	NA	NA	NA	7.39	2.88	3.08	0.63	0.17
	3,3',4,4',5'-P5CB	3.34	2.28	5.43	7.60	1.18	NA	NA	NA	NA	4.94	2.40	2.43	0.80	0.17
	3,3',4,4',5,5'-H6CB	0.39	0.51	0.99	1.09	0.31	NA	NA	NA	NA	0.81	0.90	0.77	0.13	0.09
	Non-ortho PCBs	55.3	35.7	55.8	140	21.2	-	-	-	-	105	47.8	51.4	10.1	2.54
	2,3,3',4,4'-P5CB	ND	ND	193	ND	28.4	NA	NA	NA	NA	151	55.4	53.9	35.3	2.10
	2,3,4,4',5'-P5CB	9.12	7.55	10.7	18.2	1.51	NA	NA	NA	NA	6.57	2.43	2.23	2.06	0.16
	2,3',4,4',5'-P5CB	439	354	507	1020	79.0	NA	NA	NA	NA	549	178	159	95.1	6.16
	2',3,4,4',5'-P5CB	15.1	12.4	21.2	42.9	2.95	NA	NA	NA	NA	31.4	7.50	5.86	4.89	0.31
	2,3,3',4,4',5'-H6CB	58.6	48.8	97.3	195	9.12	NA	NA	NA	NA	70.7	16.2	15.0	20.4	0.75
	2,3,3',4,4',5',H6CB	16.2	12.2	23.3	47.6	2.85	NA	NA	NA	NA	20.8	4.84	4.18	3.98	0.24
	2,3',4,4',5',H6CB	26.0	21.7	155	91.8	18.0	NA	NA	NA	NA	36.6	9.02	7.64	8.09	0.41
	2,3,3',4,4',5',H7CB	3.82	3.63	8.25	21.3	1.00	NA	NA	NA	NA	10.7	2.81	2.26	2.11	0.21
	Mono-ortho PCBs	567	460	1016	1437	143	-	-	-	-	877	276	250	172	10.3
Total Coplanar PCBs	623	496	1072	1577	164	-	-	-	-	983	324	301	182	12.9	
Total dioxins (pg/dry-g)	2039	1461	2701	2235	641	2230	2270	1626	171	9850	4631	4015	1080	572	
Total PCDDs(pg-TEQ/dry-g)	2.20	1.87	3.15	1.76	0.83	4.09	4.56	2.91	0.37	11.0	5.61	4.93	1.16	0.75	
Total PCDFs(pg-TEQ/dry-g)	0.86	1.45	2.27	1.99	0.47	2.87	3.05	2.43	0.23	2.94	2.69	2.40	0.43	0.34	
Total (PCDDs+PCDFs)(pg-TEQ/dry-g)	3.06	3.32	5.43	3.76	1.30	6.96	7.61	5.35	0.60	13.9	8.29	7.33	1.58	1.09	
Non-ortho PCBs(pg-TEQ/dry-g)	0.34	0.24	0.56	0.78	0.12	-	-	-	-	0.51	0.25	0.26	0.08	0.02	
Mono-ortho PCBs(pg-TEQ/dry-g)	0.09	0.07	0.14	0.24	0.02	-	-	-	-	0.12	0.04	0.03	0.03	0.00	
Total Coplanar PCBs(pg-TEQ/dry-g)	0.43	0.31	0.70	1.02	0.14	-	-	-	-	0.64	0.29	0.29	0.11	0.02	
Total dioxins(pg-TEQ/dry-g)	3.49	3.63	6.13	4.78	1.44	6.96	7.61	5.35	0.60	14.6	8.58	7.61	1.69	1.11	

NA: not analyzed, ND: not detected

ST-xa and ST-xb indicate that sea bottom sediment samples were collected at St-x in 1998 and in 1999, respectively

~ST-3a) の3地点でそれぞれ7.0, 7.6, 5.3pg-TEQ/dry gと高い結果が得られた。

また、1999年の調査では、ST-0, 2, 3, 5, 6の底質試料 (ST-0b~ST-6b) 中PCDDs/DFs濃度は1.1~14pg-TEQ/dry g (平均6.4pg-TEQ/dry g) であった。広島湾に最も近いST-0 (ST-0a) で14pg-TEQ/dry gと最も高濃度であり、ST-5 (ST-5b) およびST-6 (ST-6b) でそれぞれ1.6, 1.1pg-TEQ/dry gと低濃度であった。1999年にはコプラナーPCB濃度も測定したが、その濃度は0.02から0.6pg-TEQ/dry gの範囲であり、陸地に近いST-0 (ST-0b) で最も高く、陸地に遠いST-6 (ST-6b) で最も低かった。この結果から、海域底質への汚染は地理的な要因として、河川から流出した土が最終的に

堆積する湾のような、閉鎖的水域で進んでいると考えられた。さらに、ST-6およびST-5の底質は細かい砂から成り立っていたのに対し、他の地点は泥状であった点が大きく異なり、底質中におけるPCDDs/DFs濃度はその土性により変化すると推察された。なお、今回測定した広島湾表層堆積物の平均堆積速度は、ST-0で0.92cm/yrであり、他の採取地点でも0.5～1 cm/yrであることが見積もられている（山崎秀夫，私信）。

同族体組成については1998年および1999年のすべての地点でO<sub>8</sub>CDDが突出して高く、次いでH<sub>7</sub>CDD、H<sub>6</sub>CDDが優先するという結果がST-0～6ではみられた（Table 3, Fig. 3）。さらに、異性体では2, 3, 7, 8-T<sub>4</sub>CDDおよび1, 2, 3, 7, 8, 9-H<sub>6</sub>CDFはほとんどの地点で検出されなかった。

過去の測定例として、環境庁による平成8年度非意図的生成化学物質汚染実態追跡調査（環境庁，1998a）によると、広島湾の底質は8.3pg-TEQ/dry gと我々の測定結果とほぼ等しく、東京湾での約30pg-TEQ/dry g、大阪港での45pg-TEQ/dry gに比べれば、汚染レベルは低いものの、確実に汚染されていることが明らかとなった。

ST-0における柱状試料の鉛直分布（Fig. 4）によると、表層の試料；ST-0-1のPCDDs/DFs濃度は12pg-TEQ/dry gであり、さらに下層になるに従ってその濃度は高くなり、深度16～24cmの層の試料；ST-0-3で15pg-TEQ/dry gと最大に達した。この層は、年代測定の結果、1970～1980年代に堆積した層であることから、この時期に広島湾周辺においてダイオキシン類発生量が高かった可能性がある。この層から下の層については、40～56cmの間；ST-0-6からST-0-7にかけてPCDDs/DFs濃度が9.4pg-TEQ/dry gから10pg-TEQ/dry g前後であったものの、全体として濃度は徐々に減少していた。しか

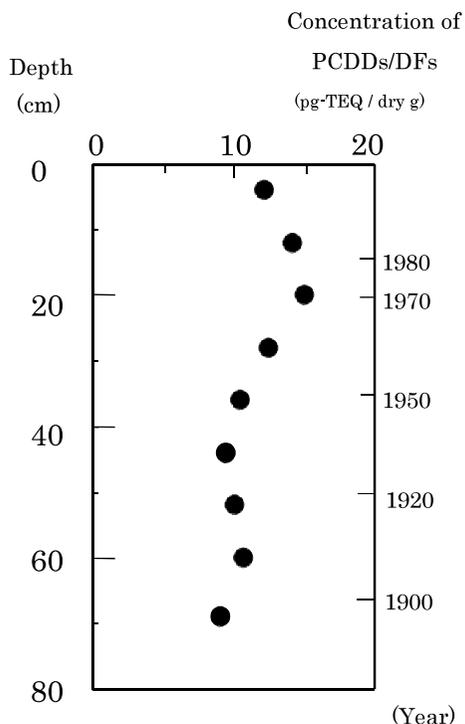


Fig. 4. Vertical profiles of PCDDs/DFs concentrations in the sediment core samples at ST-0 in Hiroshima Bay

しながら、深度65～74cmの最下層；ST-0-9からも9.0pg-TEQ/dry gと比較的高濃度のダイオキシン類が検出され、この地点での過去におけるダイオキシン類の汚染度は高いと考えられる。最下層付近におけるダイオキシン類汚染の原因は不明であり、過去の広島湾周辺の産業活動を詳しく調査する必要がある。なお、深度による同族体組成の変化はほとんど見られず、すべての地点でO<sub>8</sub>CDDが突出して高く、次いでH<sub>7</sub>CDD、H<sub>6</sub>CDDが優先するという結果であった。

以上の河川底質および海域底質の調査結果から、1)本研究で測定した値(海域底質6.1pg-TEQ/dry g(1998年)および6.4pg-TEQ/dry g(1999年)、河川底質3.8pg-TEQ/dry g(1999年))は、環境庁による我が国における各種底質中ダイオキシン類濃度調査結果であるPCDDs/DFs平均値(1995年度で沿岸底質が4.5pg-TEQ/dry g、河川底質が2.6pg-TEQ/dry g)(環境庁, 1997)とほぼ同等であり、妥当な値であるといえる。さらに、2)広島湾周辺海域底質および太田川河川底質の汚染源は同族体組成から、現在の主なダイオキシン類発生源とされている焼却由来ではなく、農業由来であると推察された。これについて益永ら(2001)によると、現在の水域のダイオキシン類汚染は、かなりの部分が過去に使用された農薬・水田除草剤が原因となっており、これら農薬由来のダイオキシン類はまだ多量に農地に残存しているとみられ、今後も水域を汚染し続けるとの予測をしており、また、陸地への大気沈着負荷の一部しか水域へ到達していないことを示唆している。3)海底質、河川底質ともに、砂状の試料ではダイオキシン類濃度が低く、風乾させた場合にシルトとなる試料つまり泥状のものは濃度が高くなる傾向があったので、底質中におけるダイオキシン類濃度はその土性に依存することが推察された。

今回の測定により、河川から海域へ土壌等が流入した結果として、最終的に海域底質の汚染をもたらしていることが明らかとなった。柱状試料の分析から、1970-1980年代の底質にダイオキシン類が最も多く含まれることから、この時期に広島湾周辺におけるダイオキシン類汚染の可能性が指摘される。同様な結果は、東京湾や大阪湾、琵琶湖試料などでも確認されており(環境庁企画調整局環境保健部環境リスク評価室, 2000; 酒井ら, 1998)、全国的な結果と一致すると考えられる。さらに、環境庁による平成9年度の公共用水域水質測定結果(環境庁, 1998b)により、広島湾の海水中からダイオキシン類が0.009pg-TEQ/Lとごく微量ではあるが検出されている。また、その前年には魚類中から0.074pg-TEQ/dry gのダイオキシン類が同じく環境庁により検出されており(環境庁, 1998a)、現在の水域におけるダイオキシン類の汚染は底質だけにとどまっておらず、さらに二次的な汚染が考えられる。このように、ダイオキシン類は環境中から広範囲にわたり検出されており、長期的に汚染状況を調べることが必要であると思われる。

## まとめ

広島県内における1998-1999年の大気降下物、土壌、河川底質、海域底質中ダイオキシン類分布調査から次の事柄が明らかにされた。

- ・ 福山市における春季および夏季のダイオキシン類の大気降下物量は、降水量にほぼ比例していた。また、福山市におけるダイオキシン類の年間大気降下物量は2730pg-TEQ/m<sup>2</sup>であると見積もられた。
- ・ 福山市産廃処理施設や廿日市市極楽寺山頂周辺では、野焼きやキャンプ地での燃焼などの人為活動により局地的な土壌汚染が引き起こされたと考えられる。
- ・ 東広島市の水田土壌試料では、農業由来のダイオキシン類が水田に長期間残留していたと推定さ

れる。

- ・ 太田川下流域における河川底質中ダイオキシン類濃度は、地点による濃度の大きな差はみられなかった。
- ・ 広島湾においては、太田川の流入に伴うダイオキシン類濃度の増加が河口付近（湾奥）を中心に見られるので、広島湾堆積物が周辺地域からのダイオキシン類の貯蔵場所になっている可能性が示された。一方、広島湾堆積物柱状試料を分析した結果、ダイオキシン類の最大ピークが1970–1980年代の堆積物に見られることから、この時期に広島湾周辺でのダイオキシン類発生量が最大であった可能性がある。

## 謝 辞

大気降下物試料の採取をはじめ、降水量のデータを提供して頂いた広島大学附属福山中高等学校の皆様方、そして海域底質試料の採取を行うにあたり広島大学生物生産学部所属練習船豊潮丸の船長をはじめ、乗組員の方々に深く感謝します。海域底質柱状試料の年代測定データを提供して頂いた近畿大学理工学部山崎秀夫氏および福山市内の産業廃棄物処理場付近土壌を提供して頂いた広島大学大学院生物圏科学研究科の中根周歩氏に感謝いたします。広島大学大学院生物圏科学研究科環境化学・環境分析化学研究室の竹田一彦氏および研究室の皆様の試料採取・分析への協力に感謝します。

## 引用文献

Goldberg, E. D. and Koide, M. (1962) Geochronological studies of deep sea sediments by the ionium/thorium method. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, 417-450.

環境庁（1997）平成8年度非意図的生成化学物質汚染実態追跡調査。1997年1月報道発表、環境庁。

環境庁（1998a）平成9年度非意図的生成化学物質汚染実態追跡調査。1998年1月報道発表、環境庁。

環境庁（1998b）平成9年度公共用水域水質測定結果。1998年12月報道発表、環境庁。

環境庁水質保全局土壌農薬課（1998）ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアル。1998年1月、環境庁。

環境庁水質保全局水質管理課（1998）ダイオキシン類に係る底質調査暫定マニュアル。1998年7月、環境庁。

環境庁水質保全局水質規制課（1998）ダイオキシン類に係る水質調査マニュアル。1998年7月、環境庁。

環境庁企画調整局環境保健部環境リスク評価室（2000）平成10年度ダイオキシン類コアサンプリング調査（年代別ダイオキシン類測定）結果。2000年2月報道発表資料、環境庁。

Koester, C. J. and Hites, R. A. (1992) Wet and dry deposition of chlorinated dioxins and furans. *Environ. Sci. & Technol.*, 26, 1375-1382.

厚生省生活衛生局水道環境部（1997）ごみ焼却施設排ガス中のダイオキシン類濃度について。1997年4月報道発表、厚生省。

黒川陽一、松枝隆彦、大崎靖彦、柳川正男（1992）大気降下物中のダイオキシン類。環境化学、2、No. 4、849–855。

益永茂樹、姚元、高田秀重、桜井健郎、中西準子（1998）東京湾のダイオキシン汚染：組成と汚染源推定。地球化学、35、159–168。

- 西森まり子、松田宗明、脇本忠明（1996）松山平野における各種土壌中ダイオキシン類について。第5回環境化学討論会講演要旨集、48-49。
- Ogura, I., S. Masunaga, and J. Nakanishi (2001a) Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in the Kanto Region, Japan. *Chemosphere*, 44, 1473-1487.
- Ogura, I., S. Masunaga, and J. Nakanishi (2001b) Congener-specific characterization of PCDDs/PCDFs in atmospheric deposition: comparison of profiles among deposition, source, and environmental sink. *Chemosphere*, 45, 173-183.
- Robbins, J. A. and Edgington, D. N. (1975) Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 285-304.
- 酒井伸一、出口晋吾、浦野真弥、高月紘、恵和子（1998）琵琶湖および大阪湾底質中のダイオキシン類に関する歴史トレンド解析。環境化学、9、No. 2、379-390。
- （財）廃棄物研究財団（1999）最終処分場における環境微量汚染物質対策に関する研究報告書。1999年3月、pp.235。
- 清家伸康、松田宗明、河野公栄、脇本忠明（1998）乾性・湿性降下物中のダイオキシン類一年間降下量と残留組成。環境化学、8、No. 1、23-31。