

# 下手賀沼におけるダイオキシン類汚染調査

## —底質調査結果—

吉澤 正 山縣 晋\* 宇野健一

### 1 はじめに

下手賀沼では、2003年度からダイオキシン類対策特別措置法の規定に基づく常時監視を行っているが、これまで毎年度継続して水質環境基準値(年平均値で1pg-TEQ/L)を超過している<sup>1)</sup>。

水質環境基準値超過の原因としては湖底に堆積している底質に起因していると考えている<sup>2~4)</sup>。しかし、これまでの常時監視の底質データでは、下手賀沼底質のTEQはほとんど水質環境基準値超過が起きていない近隣の手賀沼や印旛沼のそれより低いことが判明している。

そこで、水質環境基準値超過の原因究明を目的とした調査の一環として、本調査はそれら3湖沼の底質の比較をさらに詳しく行い、原因究明のための基礎資料を得ることを目的として実施した。

### 2 調査方法

#### 2.1 採取

採取はエックマンバージ型採泥器を用い、表層泥を採取した。採泥は下手賀沼が2007年8月、手賀沼と印旛沼が2007年9月に行った。採取地点はそれぞれ公共用水域水質測定地点である下手賀沼が下手賀沼中央、手賀沼が手賀沼中央、印旛沼が上水道取水口下とした。

#### 2.2 試料

ダイオキシン類及び金属分析用試料は「底質調査方法」に準拠して湿試料を作成し、それを風乾して風乾試料(全粒子用)とした<sup>5)</sup>。同様に、微細泥(75 $\mu$ m未満の粒子)は湿試料を湿式で75 $\mu$ mメッシュのふるいで分別したのち、ふるい下の懸濁液を3000rpmで20分間遠心分離した。上澄みをデカンテーションして、残った底質をデシケーター中で乾燥し、風乾試料(微細泥用)とした。なお、乾燥減量用試料は湿試料を3000rpmで20分間遠心分離し、上澄みを除くことにより調整した。

#### 2.3 分析項目及び方法

①一般的な項目(乾燥減量、強熱減量(Ig.loss)、微細泥率)

乾燥減量、Ig.lossは「底質調査方法」に準拠して行った。微細泥率(75 $\mu$ m未満の粒子の全体に対する重量比)は75 $\mu$ m未満の粒子を湿式で除去し、ふるい上を乾燥後、75 $\mu$ m以上の粒子を秤量して、その差から求めた。

②ダイオキシン類

ダイオキシン類は「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に準拠して分析を実施した<sup>6)</sup>。分析は3湖沼の風乾試料(全粒子用)と風乾試料(微細泥用)について行った。

③金属

試料を塩酸及び硝酸で分解後<sup>7)</sup>、ろ過した。内標準としてイットリウムを添加後、定容して分析用試料とした。分析はICP発光分光分析法で行った。測定金属は下手賀沼の水質調査で測定してきた鉄(Fe)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)とした。分析試料はダイオキシン類と同じである。

④粒度分布

試料を純水に懸濁したのち、レーザー回折式粒度分布計(HORIBA LA500)で3分間超音波により、分散させたのち測定した。分析試料はダイオキシン類と同じである。

### 3 結果

#### 3.1 底質の一般的な性状

表1に一般的な項目の分析結果を示した。

下手賀沼の底質は手賀沼や印旛沼と比べ、Ig.loss及び微細泥率は低く、乾燥減量は低かった。これは下手賀沼の底質が2湖沼より砂質が占める割合が大きな底質で、有機物が少ないためであった。

図1に粒度分布(全粒子)を示した。他の2湖沼はメジアン径が20数 $\mu$ mであるに対して、下手賀沼のメジアン径は60 $\mu$ mで、粒子の頻度は130 $\mu$ m付近が極大であった。下手賀沼の底質に含まれる砂

\* 現千葉県商工労働部産業振興課(当時センター職員)

表1 底質の一般的な性状

項目	乾燥減量	lg.loss	微細泥率
単位	(%)	(%)	(%)
下手賀沼	37	1.1	37
手賀沼	60	3.0	68
印旛沼	68	3.5	86

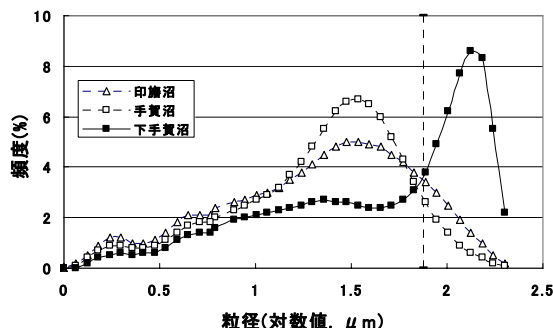


図1 粒度分布(全粒子,体積,破線:75 μm)

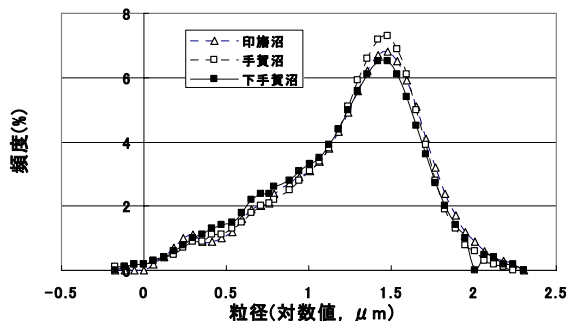


図2 粒度分布(微細泥,体積)

質は 130 μm 付近の粒径を中心とした細砂が多く含まれていた。75 μm 以上の粒子の組成は下手賀沼で 133 μm 以上の粒子が 50%以上なのに対し、他の 2 湖沼では 20%程度と、組成がかなり異なっていた。なお、微細泥の粒度分布は図 2 のように 3 湖沼とも類似した粒度分布曲線であった。

### 3.2 金属

表 2 に Fe, Mn, Mg の分析結果を示した。

下手賀沼底質は Fe, Mn, Mg のいずれも微粒子の濃度が全粒子の約 2 倍であったのに対し、他の 2 湖沼では全粒子と微細泥の濃度がほぼ同じ値であった。また、3 湖沼の微細泥の濃度は同程度の値であった。

1984 年度に行われた手賀沼・印旛沼及び流入河川の底質調査では微細泥率と Fe 及び Mn 濃度に正

の相関関係があることが報告されており、検出濃度は Fe が 0.86~5.41%, Mn が 139~1,810mg/Kg の濃度範囲であった<sup>8)</sup>。下手賀沼の 75 μm 以上の粒子の計算濃度は Fe で 0.43%, Mn で 283mg/Kg であり、下手賀沼底質に多く含まれている細砂中の Fe や Mn 濃度が 1984 年度の調査の最小値(付近のきれいな砂質の底質の値)に近い値であった。印旛沼や手賀沼では全粒子と微細泥の分析値に明確な差が出なかったのは上述のように下手賀沼のような粒径の砂質の割合がかなり少ないためと考えられた。

表2 金属の分析結果

水域	区分	Fe (%)	Mg (mg/kg)	Mn (mg/kg)
下手賀沼	全粒子	1.94	1710	746
	75 μm未満	4.51	3480	1530
手賀沼	全粒子	4.26	3500	1550
	75 μm未満	4.48	3300	1270
印旛沼	全粒子	4.30	3570	1290
	75 μm未満	4.74	3040	1350

### 3.3 ダイオキシン類

#### 3.3.1 分析結果

表 3 に過去の底質の測定結果を示した。

今回の調査の結果は過去のデータと比べて同程度の値と考えられた。

表 4 に全粒子と微細泥の TEQ 及び 1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDD 濃度の分析結果を示した。

下手賀沼底質の TEQ は全粒子では 10pg-TEQ/g と 3 湖沼中で最も低かった。しかし、逆に、微細泥では下手賀沼が 26pg-TEQ/g と最も高い値であった。下手賀沼の微粒子はダイオキシン類を他の 2 湖沼よりも多く含んでいるが、微細泥率が他の湖沼より小さいため、底質(全粒子)としては見かけ上、小さな TEQ を示していたことが明らかとなった。ダイオキシン類では微細泥と砂質ではその含有量が大きく異なり、大部分が微細泥に含有されている事例が報告されている<sup>9,10)</sup>。なお、下手賀沼の 75 μm 以上の底質部分の TEQ(計算値)は微細泥の約 40 分の 1、0.60pg-TEQ/g 程度であった。

1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDD は下手賀沼水質の TEQ 中

表3 過去の底質の TEQ

(単位: pg-TEQ/g)

水域	地点	2000年度	2001年度	2002年度	2003年度	2004年度	2005年度	2006年度	2007年度	本調査
下手賀沼	下手賀沼中央	-	-	-	-	-	6.8	6.6	12	10
手賀沼	手賀沼中央	26	28	23	27	-	-	-	-	16
印旛沼	上水道取水口下	21	14	22	19	-	-	20	-	17

表4 TEQ 及び 1,2,3,4,6,7,8-H7CDD 濃度

水域	区分	TEQ	1,2,3,4,6,7,8-H7CDD濃度
		pg-TEQ/g	pg/g
下手賀沼	全粒子	10	220
	75 μm未満	26	480
手賀沼	全粒子	16	150
	75 μm未満	16	140
印旛沼	全粒子	17	230
	75 μm未満	22	300

で大きな割合を占める1つのコンジェナーであり、濃度的にも高いために少ない試料量で分析可能である。これまでの原因調査では下手賀沼の水質の TEQ は 1, 2,3,4,6,7,8-H7CDD 濃度から回帰式で TEQ 値を推定してきた。表 4 のように下手賀沼の微細泥中の 1,2, 3,4,6,7,8-H7CDD 濃度は 3 湖沼中で最も高い濃度であり、手賀沼の微細泥は下手賀沼の 29%, 印旛沼は 63%であった。

### 3.3.2 これまでの水質調査結果との関連

下手賀沼においては水中のダイオキシン類と Fe 濃度の挙動が最も類似していることが報告したが、3 湖沼の毎月 1 回の定点調査結果でも水中の 1,2,3, 4,6,7,8-H7CDD 濃度と Fe 濃度の間に図 3 のような関係があった。ダイオキシン類が底質由来であるとすると、回帰式の傾きは底質の 1,2,3,4,6,7,8-H7CDD 濃度/Fe 濃度(以後、1,2,3,4,6,7,8-H7CDD/Fe と略す)に相当する。表 5 に水中に浮遊しやすいと考えられる微細泥中に含まれる Fe 濃度当たりの TEQ(以後、TEQ/Fe と略す)及び 1,2,3,4,6,7,8-H7CDD/Fe を示した。

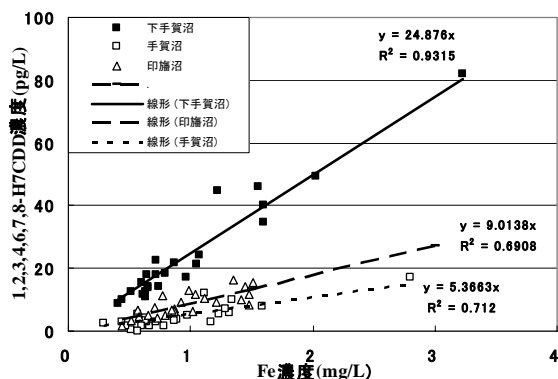


図3 1,2,3,4,6,7,8-H7CDDとFe濃度

表5 微細泥中 TEQ/Fe, 1,2,3,4,6,7,8-H7CDD/ Fe (下段は図3の傾きに対する比率)

項目	TEQ/Fe濃度	1,2,3,4,6,7,8-H7CDD濃度/Fe濃度
下手賀沼	0.58	11
		43
手賀沼	0.36	3.1
		57
印旛沼	0.46	6.3
		70

表6 回帰式の傾き

(カッコ内は底質の値に対する比率)

水域	TEQ/1,2,3,4,6,7,8-H7CDD濃度(底質)	回帰式の傾き
下手賀沼	0.054	0.048(88%)
手賀沼	0.11	0.098(85%)
印旛沼	0.073	0.058(75%)

微細泥中の 1,2,3,4,6,7,8-H7CDD/Fe も手賀沼では下手賀沼の 29%, 印旛沼が 59%であり、3 湖沼の間で差が認められた。このため、底質が起源であれば、図 3 のように、各湖沼で Fe 濃度と TEQ が正の相関があっても、その傾きは異なることになる。そのため、水中の Fe 濃度が同じであっても、1,2,3,4,6,7,8-H7CDD 濃度から推定した TEQ は下手賀沼の半分程度と算出されことになる。表 5 に示した 1,2,3,4,6,7,8-H7CDD/Fe は絶対値としては回帰直線の傾きがいずれも大きな値であり、下手賀沼では倍以上の値であった。これは原因については現在のところ不明であり、浮遊している微粒子の粒径がもっと小さい部分を中心である可能性が考えられた。

また、本調査で得た 3 湖沼の微粒子の TEQ/1,2,3,4, 6,7,8-H7CDD 濃度と下手賀沼の原因調査で水質の TEQ 推定に使用した回帰式の傾きを表 6 に示した。前者は後者より若干大きめの値であったが、下手賀沼では 88%とかなり近い値であり、回帰式の傾きは底質から求めた値と同程度の値と考えられた。

## 4 まとめ

下手賀沼における水質環境基準値超過の原因調査の一環として、下手賀沼、印旛沼、手賀沼の 3 湖沼の底質についての詳細な調査を実施した。調査は底質の乾燥減量、Ig.loss, 微細泥率(75 μm 未満の粒子の重量比)のほか、粒度分布、Fe 等の金属、ダイオキシン類についての分析を行った。なお、粒度分布、Fe 等の金属、ダイオキシン類については微細泥についても分析を実施した。

- 下手賀沼の底質は 3 湖沼中で微細泥率が 37%と最も低く、Ig.loss も低い値であった。これは下手賀沼の底質が細砂の占める割合が大きいためであった。
- Fe 濃度は下手賀沼の全粒子を除き 4%台の値であったが、下手賀沼の全粒子は 1.94%と低い値

であった。3湖沼とも微細泥中の濃度は同程度であったことから、下手賀沼底質のFe濃度が低いのは細砂中のFe濃度が低いためであった。

- ・ ダイオキシン類のTEQは下手賀沼の全粒子が10pg-TEQ/gと3湖沼中で最も低い値であったが、微細泥では下手賀沼が26pg-TEQ/gと最も高い値であった。これまでのデータで下手賀沼のTEQが小さいのはTEQの小さい細砂が多く含まれているためであった。また、水試料のTEQを回帰式から算出するために使用していた1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDD濃度は下手賀沼の微細泥が最高濃度であり、下手賀沼の微細泥の1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDD濃度は手賀沼の微細泥の3倍以上と3湖沼で差がみられた。
- ・ 下手賀沼における水質ダイオキシン類環境基準値超過原因調査において、下手賀沼の水質ではFe濃度と1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDD濃度の挙動が非常に類似していたが、3湖沼間ではFeの変化量に対する1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDD濃度の変化量(1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDD/Fe)が異なっていた。そこで、浮遊する可能性の高い微細泥の1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDD/Feについて検討したところ、3湖沼間でその値が異なっていた。しかし、水中の1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDD/Feと微細泥の1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDD/Feでは絶対値にかなり差があり、下手賀沼では前者が倍程度大きかった。
- ・ 下手賀沼の水質のTEQに使用した回帰式の傾きは微細泥のTEQ/1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDD濃度の88%と、同程度の値であった。

#### 謝辞

本調査の実施に当たり、底質の採取について御協力いただいた(財)千葉県環境財団に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 山縣晋, 吉澤正, 宇野健一: 下手賀沼におけるダイオキシン類の水質環境基準値超過について(常時監視結果の特徴と今後の調査に関する検討), 千葉県環境研究センター年報, 第6号, 114-115 (2008)
- 2) 山縣晋, 吉澤正ら: 浅い沼におけるダイオキシン類の水質環境基準値超過事例—下手賀沼—, 第16回環境化学討論会講演要旨集, 340-341 (2006)
- 3) 山縣晋, 吉澤正, 宇野健一: 下手賀沼におけるダイオキシン類汚染機構解明調査(2) —鉛直調査—, 千葉県環境研究センター年報, 第7号, 108-109 (2009)
- 4) 山縣晋, 吉澤正, 宇野健一: 下手賀沼におけるダイオキシン類汚染機構解明調査(1), 千葉県環境研究センター年報, 第6号, 116-117 (2008)
- 5) 環境庁: 底質調査方法, 昭和63年環水管 第127号
- 6) 環境省: ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル(2000)
- 7) 環境省水質保全局: 底質調査方法とその解説改訂版, 日本環境測定分析協会・丸善(1988)
- 8) 千葉県水質保全研究所: 公共用水域底質調査結果—手賀沼・印旛沼・湖沼流入河川・東京湾—, 水保研資料 No.47(1987)
- 9) 交通エコロジー・モビリティ財団: 湾内におけるダイオキシン類分布調査報告書(平成13年3月)
- 10) 千葉県水質保全課: 市原港の底質に係るダイオキシン類対策補足調査事業報告書(平成18年3月)

## Dioxins Contamination in Lake Shimoteganuma

— Study of Sediment —

Tadashi YOSHIKAWA, Shinn YAMAGATA\*, Kenichi UNO

(\*:Commerce,Industry and Labor Department)

下手賀沼における水質環境基準値超過の原因調査の一環として、下手賀沼、印旛沼、手賀沼の3湖沼の底質についての詳細な調査を実施した。調査は底質の乾燥減量、Ig.loss、微細泥率(75 $\mu$ m未満の粒子の重量比)のほか、粒度分布、Fe等の金属、ダイオキシン類についての分析を行った。なお、粒度分布、Fe等の金属、ダイオキシン類については微細泥についても分析を実施した。ダイオキシン類の毒性等量(TEQ)は下手賀沼の全粒子が10pg-TEQ/gと3湖沼中で最も低い値であったが、微細泥では下手賀沼が26pg-TEQ/gと最も高い値であった。また、得られたFe濃度と1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDD濃度やTEQとの関係及び1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDD濃度とTEQの関係はこれまでの水質調査の結果と類似しており、水質環境基準値超過におけるダイオキシン類の主な供給源が底質であることを示唆していた。

キーワード : ダイオキシン類, 底質, 微細泥, 下手賀沼, 浅い湖沼, 千葉県