

東京の水環境におけるPCDDsとPCDFsの汚染

佐々木 裕子 東野 和雄 吉岡 秀俊 蒔田 茂穂*
 (*現環境改善部)

要 旨

東京都内の水環境のPCDD/DFsによる汚染実態について、高分解能GCMSによる分析を行った。都内河川、内湾の水質及び底質の濃度レベルは、全国平均に比べやや高かった。一方、小笠原の海底質は高塩素化物がわずかに認められただけであった。各地点の水質と底質中のPCDD/DFsは類似した同族体組成を示し、水が底質へのPCDD/DFsの輸送を担うことが示唆された。異性体組成からは、都内水環境が焼却由来に加え、農薬のCNP、PCPに由来するPCDD/DFsに汚染されていることが認められた。但し、一部河川水に特異な異性体組成が見られ、焼却や農薬以外の汚染源の存在が示唆された。底質の汚染レベルの評価には、性状等を十分考慮していく必要があった。

キーワード: PCDD/DFs、底質、水質、挙動、異性体・同族体組成

1 はじめに

ダイオキシン類は、燃焼や農薬不純物をはじめとする様々な発生源から排出され、高い毒性からヒトへの影響が懸念されている。現在、各地でモニタリングが進められ、大気圏、水圏、土壌圏を広く汚染している実態が明らかになりつつあるが、媒体間の挙動や各発生源の寄与などは、かならずしも十分に解明されていない。そのため、早急な科学的知見の充実が望まれている。

我々は、環境中のダイオキシン類の挙動や発生源把握を目的とし、ダイオキシン類のうちポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン（以下、PCDDという。）とポリ塩化ジベンゾフラン（以下、PCDFという。）の2種（以下、PCDD/DFsという。）について、検討を開始した。

なお、ダイオキシン類の汚染については、2,3,7,8-置換異性体の濃度から算出した毒性等量（以下、TEQという。）で評価されることが多い。しかし、非2,3,7,8-置換異性体の存在割合も、ダイオキシン類の環境中の挙動やその起源、未知の発生源の解明に有用な情報を含んでいる。そこで、残留性有機汚染物質の最終的な蓄積場所となる水圏を構成する底質と水質について、PCDD/DFsの異性体、同族体組成に着目して検討を行い、

若干の知見を得たので報告する。

2 実験方法

(1) 試薬

標準品及び13Cでラベルした内部標準品（クリーンアップスパイク、シリンジスパイク）はWellington社製を使用した。

溶媒はダイオキシン分析用を、その他の試薬は溶媒で洗浄して使用した。

(2) 試料採取

水質試料は、1999年9月から11月に図1に示す都内河川2地点、東京都内湾2地点において、ガラス瓶に各20Lを採取した。底質は同時期に都内河川5地点、都内湾4地点、小笠原父島海岸2地点で採取した。また、1998年11月に河川2地点で採取し、冷蔵保存してあった底質についても、併せて試料とした。

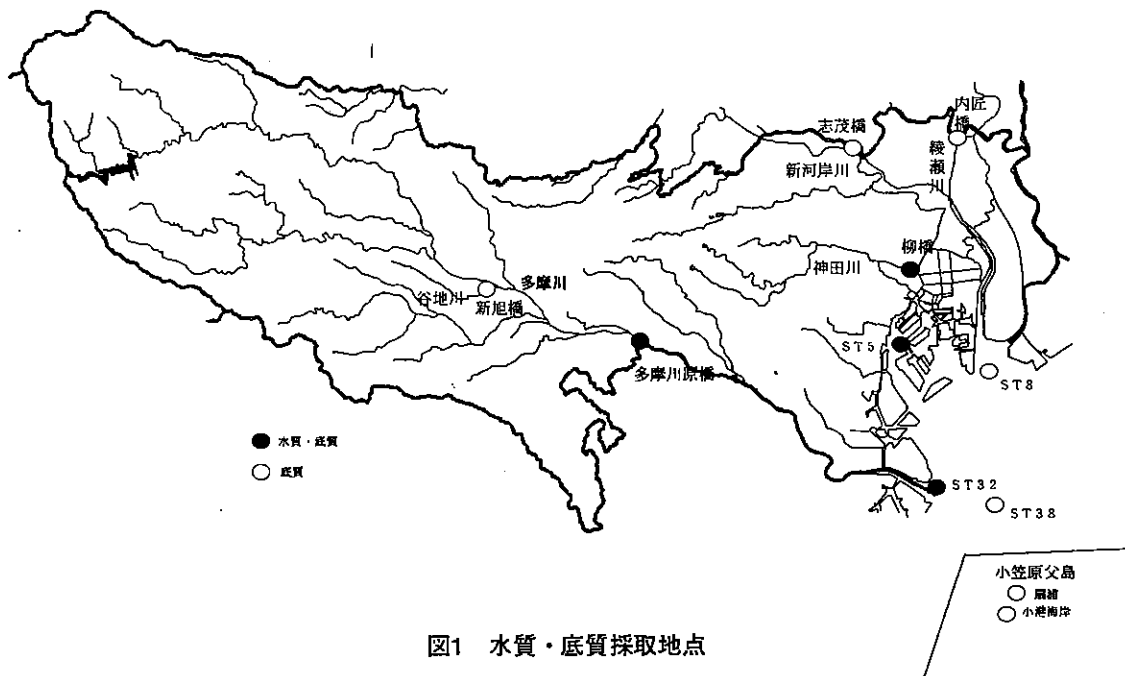


図1 水質・底質採取地点

(3) 前処理

水質試料20Lは、搬入直後にJIS K0312「工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法」(1999)並びに環境庁の「ダイオキシン類に係る水質調査マニュアル」(1998)に準拠し、石英ろ紙で懸濁物質をろ過し、ろ紙型固相(Empore 3M製)で抽出を行った。石英ろ紙と固相は別報¹⁾で報告する高速溶媒抽出を行った。抽出液は、ヘキサンに転溶後、クリーンアップスパイクを添加し、硫酸ナトリウムで脱水した。次いで減圧濃縮し、硝酸銀シリカ、硫酸シリカ、水酸化カリウムシリカを積層した多層カラムクロマトにより精製を行った。再び減圧濃縮後、活性炭埋蔵カラムクロマトにより、PCB画分を溶出した後、PCDD/DFs画分をトルエンで溶出した。PCDD/DFs画分は減圧濃縮後、シリンジスパイクを添加して20 μ Lにメスアップし、GCMS測定試料とした。

底質試料は環境庁「ダイオキシン類による底質調査暫定マニュアル」(1998)に準拠し、2mmメッシュのふるいを通した後、風乾した。乾燥後、乳鉢で粉碎し、トルエンにより16時間のソックスレー抽出を行った。また、一部試料は並行して高速溶媒抽出を行った。抽出液は、減圧濃縮して、ヘキサンに転溶し、クリーンアップスパイクを添加した。次いで、硫酸処理、水洗を行った後、硫酸ナトリウムで脱水し、活性化した銅粒ないし銅線を用いて、イオウを除去した。除去処理後、再び減圧濃縮し、シリカカラムクロマトないしシリカ

と硝酸銀シリカを積層したカラムクロマトにより精製を行った。抽出液は、水試料と同様に減圧濃縮、活性炭埋蔵カラムクロマトによりPCDD/DFs画分を得た。PCDD/DFs画分は、減圧濃縮後、シリンジスパイクを添加し、50ないし100 μ Lにメスアップして、GCMS測定試料とした。

(3) GCMS分析条件

GCMS (GC:HP 6980, MS:JMS700、日本電子製) SIM法
導入系:スプリットレス、注入量:2 μ L
分解能:10000 カラム流量1ml/min、イオン化法:EI
イオン化電流:600 μ A、イオン化電圧:45/70V

4~6 塩素体

カラム:SP2331 (スペルコ製) 0.25mm \times 0.2 μ m \times 60m
注入口温度:260 $^{\circ}$ C インターフェース温度:260 $^{\circ}$ C
イオンチャンバー:260 $^{\circ}$ C
昇温条件:120 $^{\circ}$ C(1min)-20 $^{\circ}$ C/min-180 $^{\circ}$ C (0min)
-3 $^{\circ}$ C/min-260 $^{\circ}$ C (26min)

7、8塩素体

カラム:PTE5(スペルコ製) 0.25mm \times 0.25 μ m \times 30m
注入口温度:270 $^{\circ}$ C インターフェース温度:270 $^{\circ}$ C
イオンチャンバー:270 $^{\circ}$ C
昇温条件:120 $^{\circ}$ C(1min)-30 $^{\circ}$ C/min-200 $^{\circ}$ C (0min)
-5 $^{\circ}$ C/min-270 $^{\circ}$ C (12.34min)

3 結果

表1に、調査した各地点の試料性状やTEQの結果を示した。都内河川、内湾の底質や水質の汚染レベルは、

表1 都内河川、海域における水質と底質の性状とPCDD/DFs濃度

採取場所	採取日	水質 pg-TEQ/L	底質 pg-TEQ/g·dry	底質 強熱減量	底質 性状
谷地川 新旭橋	1999.11	—	1.6	2.8%	砂質
新河岸川 志茂橋	"	—	0.99	3.4%	砂質
神田川 柳橋	2000.9	—	54	13.5%	泥質
神田川 柳橋	2000.10	1.9	52	12.8%	泥質
綾瀬川 内匠橋	"	—	2.4	7.7%	砂質
多摩川 多摩川原橋	"	0.29	8.9	7.9%	砂質
東京湾 ST5	"	0.22	16	16.1%	泥質
東京湾 ST8	"	—	21	12.2%	泥質
東京湾 ST32	"	0.24	24	16.5%	泥質
東京湾 ST35	"	—	32	15.6%	泥質
小笠原 小港海岸	2000.11	—	< 0.01	11.9%	砂質
小笠原 扇浦	"	—	< 0.01	5.2%	砂質

TEF(WHO/1998)、検出下限未満は0としてTEQ算出。

環境庁の平成10年度調査²⁾の全国平均（水質0.36pg-TEQ/L、底質6.8pg-TEQ/g dry）と比較すると、やや高かった。人間活動の活発な大都市圏ではある程度予測されることではあるが、特に神田川柳橋の場合は、水質が環境基準値(1pg-TEQ/L)を越え、底質からも50pg-TEQ/g dry以上の高濃度PCDD/DFsが検出された。神田川は、先の調査で魚類からも高濃度汚染が報告されており、今後、原因解明や発生源対策を行っていく必要がある。

一方、太平洋上の小笠原の海底質は、PCDDのうち8塩素体（以下、OCDDという。）のみが1.3~3.1pg/g dry 検出され、PCDFはまったく認められなかった。そのため、小笠原付近の海は清浄で、全国の底質の調査結果²⁾と比較して、バックグラウンドレベルと考えられる。

図2に、水質、底質及び当所屋上で採取した環境大気³⁾の同族体組成比を示した。総PCDD/DFsのうちPCDDが水質では66~86%、底質では62~89%を占めた。一方、大気の場合には、PCDDの寄与が平均で35%と低く、水環境のPCDD/DFs組成と大きく違うことが明らかとなった。なお、この大気の傾向は、環境局で実施している都内各地の調査⁴⁾でも、一部例外を除き認められている。そのため、水圏のPCDD/DFsは、大気を給源とする以外に大きな発生源の存在が推測された。

図3に、水質と底質を同時に採取した4地点の同族体組成比と、PCDDの4塩素体（以下、TeCDDという。）中の1,3,6,8-、1,3,7,9-置換異性体の寄与を示した。その結果、各地点の水質と底質にはかなりの類似性が見られた。そのため、水中のPCDD/DFsは懸濁物質に吸着し、

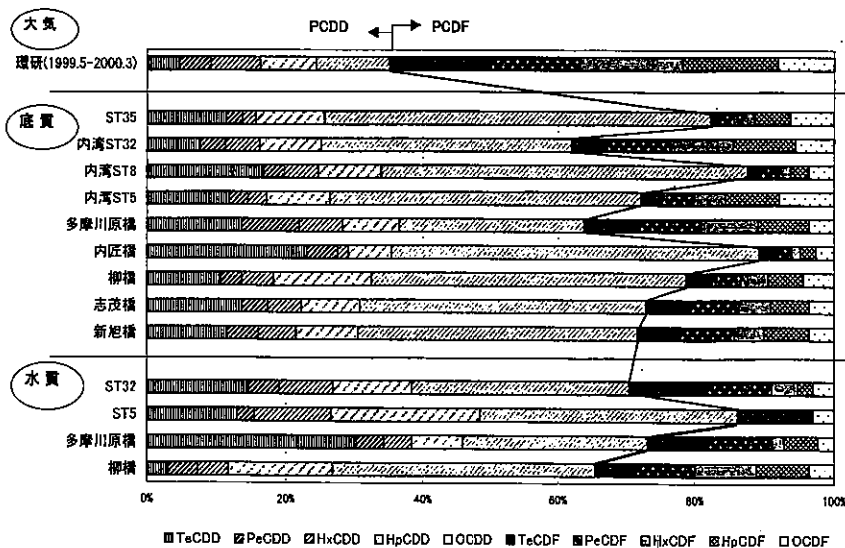


図2 都内河川・内湾の水質・底質の同族体組成比

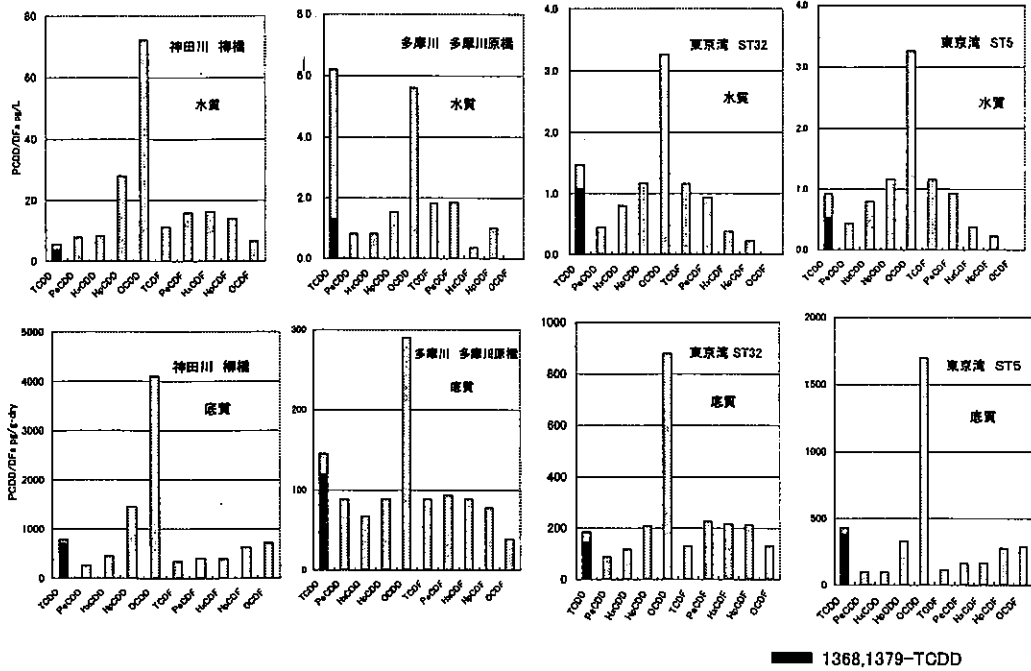


図3 水質・底質の地点ごとのPCDD/DFs同族体濃度

徐々に底質へ沈降・堆積していく、すなわち水が底質へのPCDD/DFsの輸送を担っていると考えられる。

同族体の中では、OCDD濃度の高い地点が多く、次いでTeCDDやPCDDの7塩素体（以下、HpCDDという。）の寄与が高い地点が多かった。

OCDDの起源としては、現在、焼却⁵⁾やペンタクロロフェノール⁶⁾（以下、PCPという。）由来が知られている。しかし、焼却ではOCDDとHpCDDの組成比に大きな違いがないのに対し、PCPではOCDDの寄与がHpCDDに比べはるかに高いと報告されている。今回の水環境では、OCDDがHpCDDに比べはるかに高濃度検出されたことから、焼却のみでは説明出来ず、PCPが

なり影響していると推定される。

次にTeCDDの異性体組成では、1,3,6,8、1,3,7,9-TeCDDが水質では15～65%、底質では77%～91%を占めていた。これら異性体は、クロロニトロフェン⁶⁾（以下、CNPという。）が大きな発生源として知られている。そのため、都内の河川、内湾はCNPに由来するPCDD/DFsによって、かなり汚染していると推定される。

既に東京湾に堆積しているPCDD/DFsについて、姚ら⁷⁾は焼却と共に、CNP、PCPの影響が大きいと報告している。今回、東京湾へ流入する可能性のある河川底質からも、これら農薬の影響が強く認められた。現在CNP、PCPは使用中止されてから日が経っているが、東

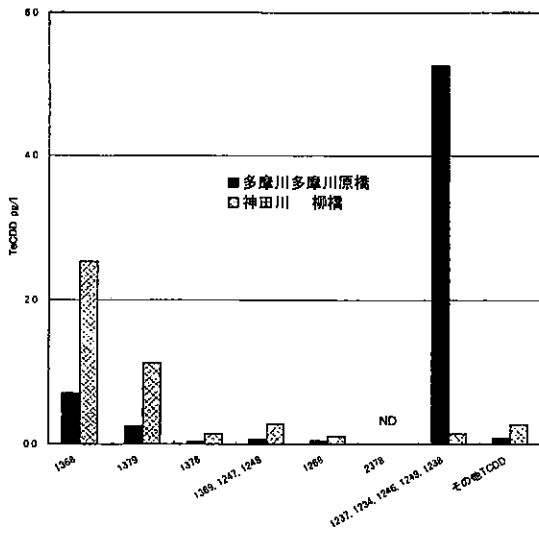


図4 河川水 TeCDD異性体濃度

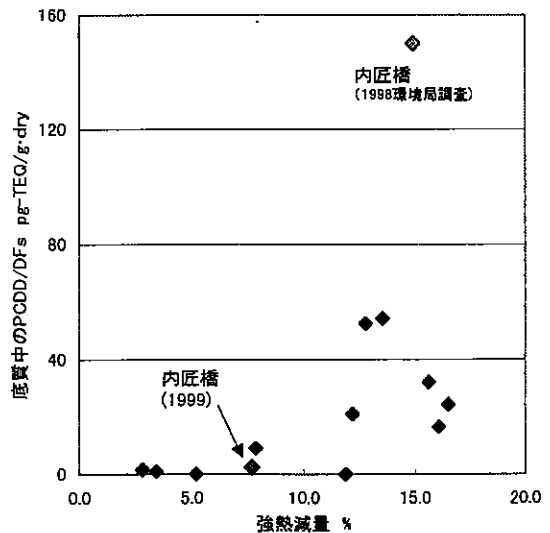


図5 底質中のPCDD/DFs濃度と強熱減量

京湾のCNPやPCP由来の汚染は今後も続くと予測される。

多摩川の多摩川原橋の場合には、河川水中のTeCDDの寄与が特徴的に高かった。そこで、神田川柳橋の河川水とTeCDDの異性体組成を比較した(図4)。多摩川の河川水には、1,2,3,7, 1,2,3,4, 1,2,4,6, 1,2,4,9, 1,2,3,8-置換のいずれかの異性体がTeCDDの81%存在することが認められたが、CNP由来の1,3,6,8-, 1,3,7,9-TeCDDの寄与率は神田川の60%に比べ、15%と低かった。これらの異性体の起源は現在明らかとなっていないことから、異性体の塩素置換位置の特定と合わせ、発生源について検索を進めている。

今回の調査地点のうち綾瀬川内匠橋は、昨年(2000年)の環境局調査⁸⁾では150pg-TEQ/g dryの高濃度汚染が検出されていた。この原因は、地点代表性を考慮して採取場所を変更し、昨年までの有機質に富む泥状底質から、砂を多く含む底質を試料としたためと考えられる。マニュアルでは、試料は3回以上採取し、混合すると規定されている。しかし、地点の状況によって、代表性を確保するため、何地点で採取し混合すべきかは異なる。また、石や砂礫の多い地点や、汚泥が堆積した地点など地点の状況によって、採取できる底質の性状は限定される。強熱減量、すなわち含有する有機物量などが測定値に影響を与えることは避けられない(図5)。そのため、各地の汚染対策を立てる場合などは、底質の性状等を把握し、濃度レベルを正しく評価していく必要がある。

今回、PCDDとPCDFの存在比や異性体、同族体組成から、ダイオキシン類の環境挙動や、発生源解明のためのいくつかの示唆が得られた。今後とも、各媒体のデータを集積し、各起源の寄与率や挙動などについて検討を進めたい。

4 まとめ

都内河川、内湾、太平洋上の小笠原の水質・底質を検討した結果、以下の点が明らかとなった。

- ①大都市圏である東京の水環境のPCDD/DFsレベルは、全国平均に比べやや高かった。一方、小笠原の海底質は高塩素化物がわずかに認められただけで、清浄であることが分かった。
- ②水圏の各地点の同族体組成から、大気の影響は必ずしも大きくないと推測された。一方、水と底質の同族体組成の類似性からは、水が底質への輸送

を担うことが示唆された。

- ③都内河川、内湾の底質中に1,3,6,8, 1,3,7,9-TeCDD、OCDDがかなり含まれ、今後も東京湾のCNP、PCP由来のPCDD/DFs汚染が続くことが示唆された。
- ④多摩川ではTeCDDに特異な異性体組成が見られ、焼却や農業以外にも汚染源の存在が示唆された。
- ⑤各地の底質の汚染レベルの評価には、性状等を十分考慮していく必要がある。

5 謝辞

本調査は東京都環境局の河川・内湾のダイオキシン類調査の一環として行った。また、小笠原の底質は、当所基盤研究部秋山、星の両氏に試料採取のご協力を頂いた。関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1)東野和雄ら：ダイオキシン類分析における迅速化の検討，東京都環境科学研究所年報，2000，p.187-193
- 2)環境庁：ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果(平成10年度)，1999
- 3)吉岡秀俊ら：環境大気中のPCDDs とPCDFsのガス・粒子分配，東京都環境科学研究所年報，2000，p.7-13
- 4)東京都環境局：東京都内大気中のダイオキシン類の調査結果，2000
- 5)橋本俊次ら：土壌，大気，ハト脂肪組織を用いた環境におけるダイオキシン類に関する研究，環境化学，1999，p.53-69
- 6)益永茂樹ら：日本の農業中のダイオキシン類，環境化学，2000，p.212-213
- 7)姚ら：東京湾堆積物から見たダイオキシン類汚染の歴史の変遷，第3回化学物質のリスク管理に関する国際ワークショップ，2000，p.61-69
- 8)東京都：東京都ダイオキシン類対策組方針に基づく平成10年度事業結果及び平成11年度実施予定事業，1999，p.41-52