

都内運河におけるダイオキシン類の堆積状況

飯村文成 池田広数* 佐々木裕子 津久井公昭
吉岡秀俊 安藤晴夫 柏木宣久**
(*現水道局 **統計数理研究所)

要 旨

都内の運河部において、底質中のダイオキシン類(PCDD/Fs、Co-PCBs)の汚染状況を調査した。その結果、ダイオキシン類濃度は、15地点平均が124(3.6~350) pg-TEQ/g-dryとなり、他の都内河川の底質(平成12年度平均5.8pg-TEQ/g-dry)と比べ著しく高濃度であった。いずれの地点でも、ダイオキシン類TEQに占めるCo-PCBsの割合は高く、組成はPCB製品の組成に類似していた。一方、PCDDsとPCDFsは、濃度レベルや異性体組成は地点毎の差異が大きく、一部の地点では塩素漂白に特徴的な異性体パターンや殺菌剤由来といわれているパターンが見られた。これらの原因については、浚渫の影響等も考慮し、さらに検討する必要がある。

キーワード：ダイオキシン類、Co-PCBs、運河、底質、CMB法

1 はじめに

前報¹⁾で、東京都の地先水域(都内湾)は、全国はもとより東京湾内の他水域と比べても、ダイオキシン類、特にコプラナーポリ塩化ビフェニル(以下、Co-PCBsという)による汚染が顕著であることを報告した。また、その原因として、都内湾には近県を含む広範な流域の河川水が集中的に流れ込んでおり、これら河川により運ばれたダイオキシン類等の汚染物質が蓄積しているためと推定した。Co-PCBsはダイオキシン類の中でもポリ塩化ジベンゾ-パラジオキシン(以下、PCDDsという)やポリ塩化ジベンゾフラン(以下、PCDFsという。PCDDsとPCDFsを合わせてPCDD/Fsという)に比べ、生物への濃縮が顕著²⁾で、魚介類を通じた人体への摂取割合も高い³⁾ことから、その汚染源や汚染経路の把握により汚染拡大の未然防止を図ることが重要である。今回、過去の堆積物が特に多いと考えられる東京湾近傍の運河部の底質を重点的に調査したので報告する。

なお、以下ダイオキシン類の同族体は、塩素数を示す頭文字と数字(テトラ=T₄、ペンタ=P₅など)によ

り表記する(例：7塩化ジベンゾフラン=H₇CDFs)。また、PCDD/Fsの異性体は同族体に塩素の付く位置を合わせて表記する(例：2,3,7,8-T₄CDD)。Co-PCBsの異性体は原則としてIUPAC番号で表記する。

2 調査方法

(1) 調査地点の概要⁴⁾

調査した運河は「江東内部河川」と呼ばれ、隅田川、荒川および東京湾に囲まれた区域(江東三角地帯)を縦横に流れる中小河川群である(図1)。江東三角地帯では、約45km²の中に約60万人の人々が生活しているが、海面より低い0メートル地帯が多く、水害からまちを守るために河川には水門が設けられ、水位を人工的に低下させている。水位低下河川における水の流入と排出は、各樋門、サイフォン、排水機の操作によって行われている。降雨時は排水機がフル稼働するものの、通常は水の流れは非常に緩やかで、条件によって流向が変化することもあり、底泥はほとんど排出されず溜まりやすい状況にある。当地域には、住宅やオフィスビルに加え工場も数多く存在するが、昭和40年代に

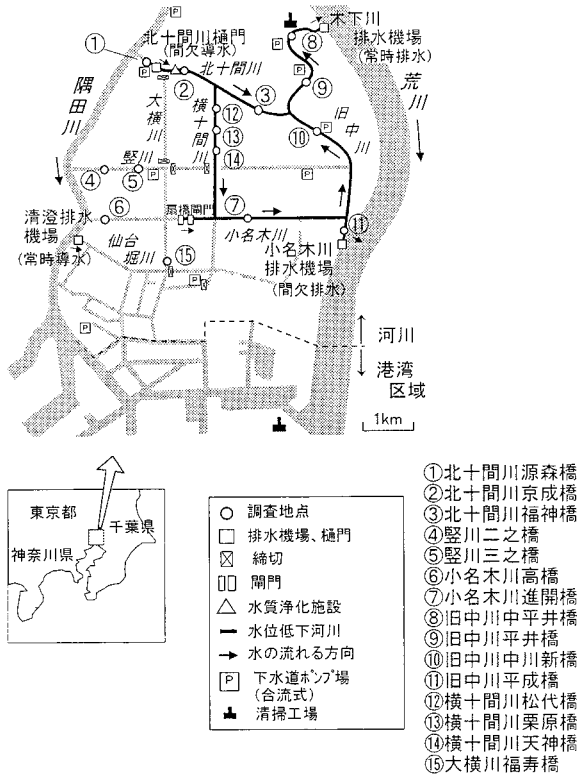


図1 調査地点

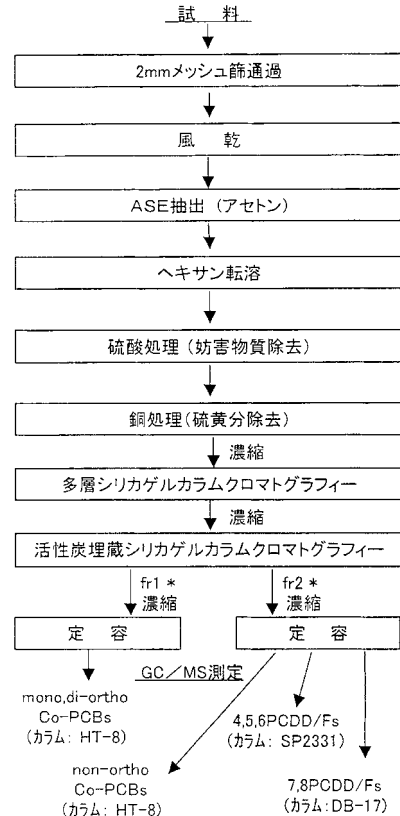
は下水道が整備され、現在排水の直接の流入はない。ただし、合流式下水道のため、雨天時には未処理の下水が流入することがある。これについては現在、雨水貯留池の建設及び隅田川や荒川への直接排出などの対策が進められている。

(2) 試料採取

平成13年2月1～2日に、図1に示した江東内部河川の15地点の橋上より、エクマンパーシ採泥器により行った。

(3) 分析

底質試料は風乾、均一化後、高速溶媒抽出装置(ASE)⁵⁾を用いアセトンで抽出を行った。得られた抽出液は、底質マニュアル⁶⁾に準拠して精製し、高分解能GC/MS (HP6890 / JEOL JMS-700、SIM法、分解能10,000以上)で測定した。分析フローを図2に示した。Co-PCBsについては、ダイオキシン類である12異性体に加え、2,2',3,3',4,4',5-H₇CB (IUPAC番号: #170、以下同様)、2,2',3,4,4',5,5'-H₇CB (#180)の7塩素のdi-ortho体2異性体を含む14異性体について定量を行い(脚注)、異性体組成から統計解析により、発生源寄与率の推定を行った。PCDD/Fsについても2種



* fr1 mono-ortho,di-ortho Co-PCBs分画 (25%-ジクロロタン/ヘキサン 100mL)
 fr2: non-ortho Co-PCBs, PCDDs, PCDFs分画 (トルエン 200mL)

図2 ダイオキシン類の分析フロー

類のGCカラムにより測定し、分離可能な異性体を定量した。

(4) 発生源寄与率の推定

Chemical Mass Balance (CMB) 法によりCo-PCBsの寄与率を推定した。これは、発生源と受容体(環境)における特定の物質の質量釣り合いを基に、発生源寄与率を推定する方法である。そのイメージは図3のようになる。ここでは、環境中におけるCo-PCBs各異性体は同じ挙動を示し、分解・生成などの変化がないことが前提となる。また、各発生源を特徴付ける異性体の種類が多くなるほど推定精度が高くなる。

なお、今回用いたCMB法は発生源、環境測定データ自体の不規則変動の影響を低減するよう統計数理研究所で新たに改良⁷⁾を加えたものである。

(脚注) #170及び#180の毒性等価係数(TEF)は、従前の国際等価係数(I-TEF)においては、それぞれ0.0001、0.00001と定められていたが、1998年の見直し(いわゆるWHO-TEF)においてTEFが0とされたため、現在ダイオキシン類に含まれていない。

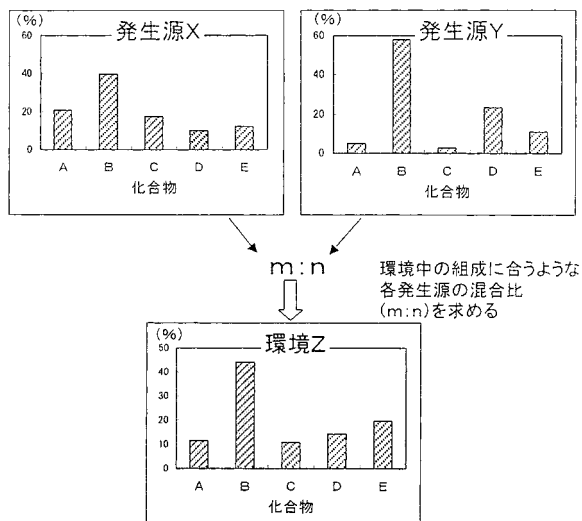


図3 CMB法による発生源寄与率の推定 (イメージ)

3 結果と考察

(1) 濃度

結果を表1、図4及び図5に示した。ダイオキシン類の毒性当量換算濃度 (TEQ) は、15地点平均で124 (3.6~350) pg-TEQ/g-dryで、都内の他の河川底質⁸⁾ (平成12年度、44地点平均5.8pg-TEQ/g-dry、最大59pg-TEQ/g-dry) と比較して著しく高かった。そのうち、5地点では、平成14年7月に設定された底質中のダイオキシン類の環境基準150pg-TEQ/g-dry⁹⁾ を超えていた。これは同時に前報の東京湾多摩川沖のコアサンプル調査¹⁾ で汚染のピークであった1970年当時の

濃度 (145pg-TEQ/g-dry) よりも、高いものであった。

底質の性状として、河川では砂状のものが多く見られるが、今回の試料では、ほぼ全地点で黒色のヘドロ状で腐敗臭があった。また、これらヘドロ状の底質の強熱減量は5.8~15%で、都内の他の河川底質 (平成12年度調査¹⁰⁾ の平均3.6%、最大14%、44地点中5%を超えるのは7地点) に比べ高かった。これら底質性状の特徴は、都内の一般的な河川より海域で見られる特徴に近かった。江東内部河川では、流入経路が限られ流速が遅いことにより、径の小さく軽い粒子が堆積しやすく、有機物の割合も高い。このことが、ダイオキシン類濃度が高い原因の一つと考えられる。

なお、図1の①北十間川源森橋で採取された試料のみ砂を多く含んでいた。その原因として、隅田川からの流入の影響を直接受けていることが考えられる。同地点のダイオキシン類濃度が、他地点に比べ例外的に低いのは、この試料性状の違いが一因と考えられる。

(2) 組成

ア) Co-PCBs

ダイオキシン類TEQ全体に占めるCo-PCBsの割合は、地点により差があるが平均では34%となり、環境省が調査した全国の平均9.1% (平成11年度、海域、試料数=319)¹¹⁾ に比べ著しく高かった。これは江東内部河川を除く都内河川の平均21% (平成12年度調査⁸⁾、平成13年度調査¹⁰⁾ では15%) と比べても高いレベル

表1 江東内部河川底質中のダイオキシン類調査結果

| 調査地点 | 総濃度 (pg/g-dry) | | | | TEQ (pg-TEQ/g-dry) | | | | | 強熱減量 (%) |
|-----------|----------------|--------|---------|---------|--------------------|-------|---------|-----|----------------|----------|
| | PCDDs | PCDFs | Co-PCBs | 計 | PCDDs | PCDFs | Co-PCBs | 計 | Co-PCBsの割合 (%) | |
| ① 北十間川源森橋 | 120 | 52 | 4,700 | 4,900 | 0.87 | 1.2 | 1.6 | 3.6 | 44 | 2.5 |
| ② 北十間川京成橋 | 3,700 | 2,100 | 28,000 | 34,000 | 13 | 21 | 12 | 46 | 26 | 5.8 |
| ③ 北十間川福神橋 | 23,000 | 4,000 | 73,000 | 100,000 | 51 | 46 | 32 | 130 | 25 | 9.2 |
| ④ 竪川 二之橋 | 12,000 | 1,800 | 52,000 | 66,000 | 24 | 21 | 24 | 69 | 35 | 7.0 |
| ⑤ 竪川 三之橋 | 17,000 | 3,100 | 180,000 | 200,000 | 38 | 54 | 77 | 170 | 45 | 12 |
| ⑥ 小名木川 高橋 | 5,900 | 1,300 | 23,000 | 30,000 | 15 | 19 | 11 | 45 | 24 | 10 |
| ⑦ 小名木川進開橋 | 9,000 | 1,400 | 34,000 | 44,000 | 21 | 19 | 16 | 56 | 29 | 9.4 |
| ⑧ 旧中川中平井橋 | 19,000 | 1,800 | 96,000 | 120,000 | 36 | 24 | 41 | 100 | 41 | 11 |
| ⑨ 旧中川 平井橋 | 55,000 | 3,600 | 320,000 | 380,000 | 74 | 42 | 120 | 240 | 51 | 15 |
| ⑩ 旧中川中川新橋 | 38,000 | 2,600 | 200,000 | 240,000 | 53 | 35 | 74 | 160 | 46 | 14 |
| ⑪ 旧中川 平成橋 | 34,000 | 2,200 | 110,000 | 150,000 | 49 | 40 | 47 | 140 | 35 | 9.4 |
| ⑫ 横十間川松代橋 | 18,000 | 3,200 | 52,000 | 73,000 | 53 | 35 | 74 | 160 | 46 | 9.6 |
| ⑬ 横十間川栗原橋 | 21,000 | 10,000 | 61,000 | 92,000 | 38 | 49 | 26 | 110 | 23 | 6.6 |
| ⑭ 横十間川天神橋 | 14,000 | 10,000 | 110,000 | 130,000 | 59 | 240 | 50 | 350 | 14 | 12 |
| ⑮ 大横川 福寿橋 | 4,600 | 2,400 | 41,000 | 48,000 | 23 | 37 | 19 | 78 | 24 | 13 |
| 15地点平均 | 18,000 | 3,300 | 92,000 | 110,000 | 37 | 46 | 41 | 120 | 34 | 10 |
| H12都内他河川 | 380 | 1000 | 3600 | 5,000 | 1.7 | 2.9 | 1.2 | 5.8 | 21 | 3.6 |

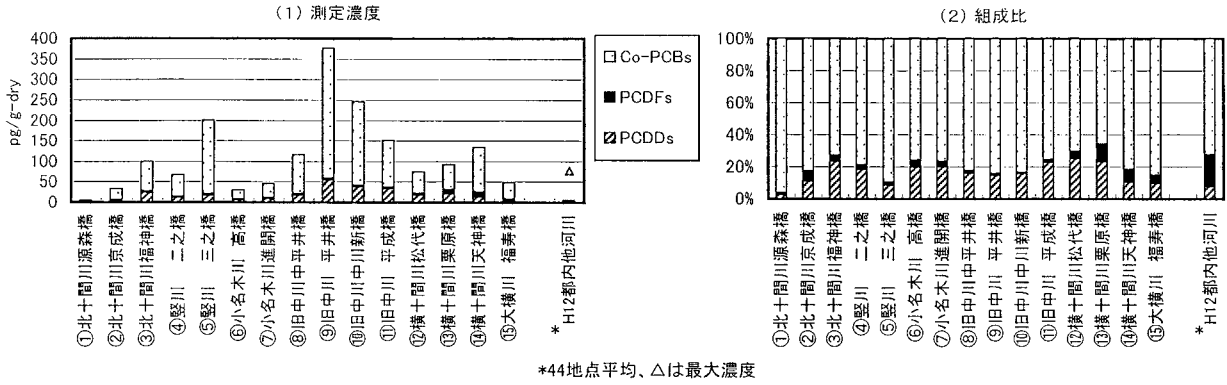


図4 江東内部河川底質中のダイオキシン類総濃度 (pg/g-dry)

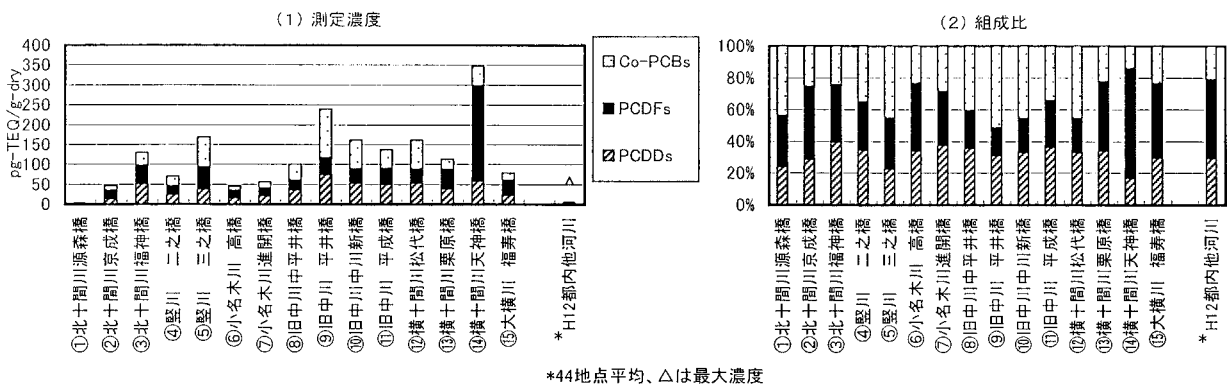


図5 江東内部河川底質中のダイオキシン類毒性当量濃度 (pg-TEQ/g-dry)

にあった。

異性体組成（総濃度）は図6に示したように、PCB製品の組成¹²⁾に類似しており、環境におけるもう一つの主要な発生源である焼却の組成とは異なっていた。また、主に焼却に由来する3,3',4,4',5-P₅CB (#126)、3,3',4,4',5,5'-H₆CB (#169)が極めて少なかった。実際、CMB法により12異性体の組成を基に発生源寄与率を計算すると、焼却由来は1%未満に過ぎず、Co-PCBsのほとんどがPCB製品に由来すると推定された。そこで、さらにPCB製品ごとの寄与を詳しく見るために、7塩化di-ortho体の#170及び#180を加えた14異性体の組成を基に寄与率を再計算した。ただし、焼却については、14異性体の組成データが不十分であり、前述の結果からその寄与を無視できると判断し、発生源から除外した。結果を、図7に示した。一部KC-500の寄与があるなど、地点による差異が見られた。なお、14異性体を解析に用いたため、12異性体の場合よりKC-600の寄与が明確になり、より精度の高い推定が可能であった。

イ) PCDD/Fs

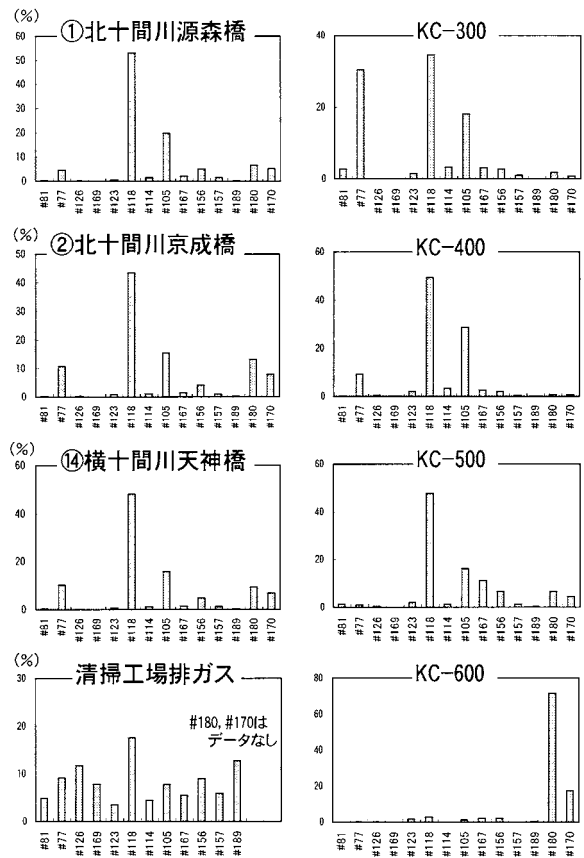


図6 Co-PCBsの異性体組成

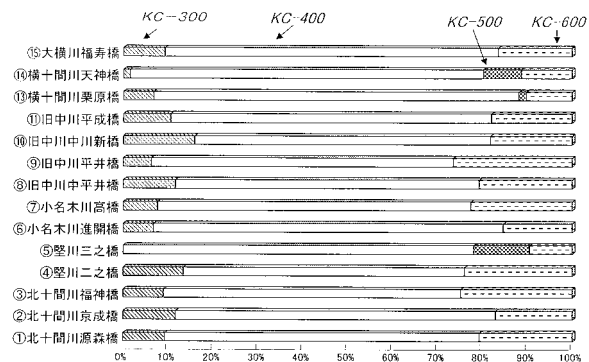


図7 Co-PCBsの発生源寄与率

全地点で、除草剤のPCPに由来¹³⁾する8塩化のPCDD (O₈CDD)をはじめとする異性体が高濃度を示し、都内の他の河川・海域等の水環境と共通な特徴が見られた。しかし、4塩化のPCDDs(T₄CDDs)では、都内の水環境中で高濃度を示す除草剤のCNPに由来¹³⁾

する1,3,6,8-T₄CDD、1,3,7,8-T₄CDDは、今回の調査ではやや低い傾向にあった。

なお、PCPは、除草剤のみならず木材の防腐剤としても使われていたが、木材流通の拠点であった旧木場¹⁴⁾に近い地点⑮でも極端なPCPの影響は見られなかった。江東内部河川では定期的に浚渫が行われているため、PCPが使用されていたとしても、除去された可能性も考えられる。

TEQベースでPCDDsとPCDFsの濃度を比較すると、江東内部河川を除く都内河川^{8, 10)}ではほとんどの地点で、3:5程度であるのに対し、旧中川などではPCDDsの割合が高い傾向が見られた(図5)。これは、O₈CDDに加え、6塩化PCDDs(H₆CDDs)や7塩化PCDDs(H₇CDDs)も高濃度だったためであり、今後この点についても原因を解明する必要がある。

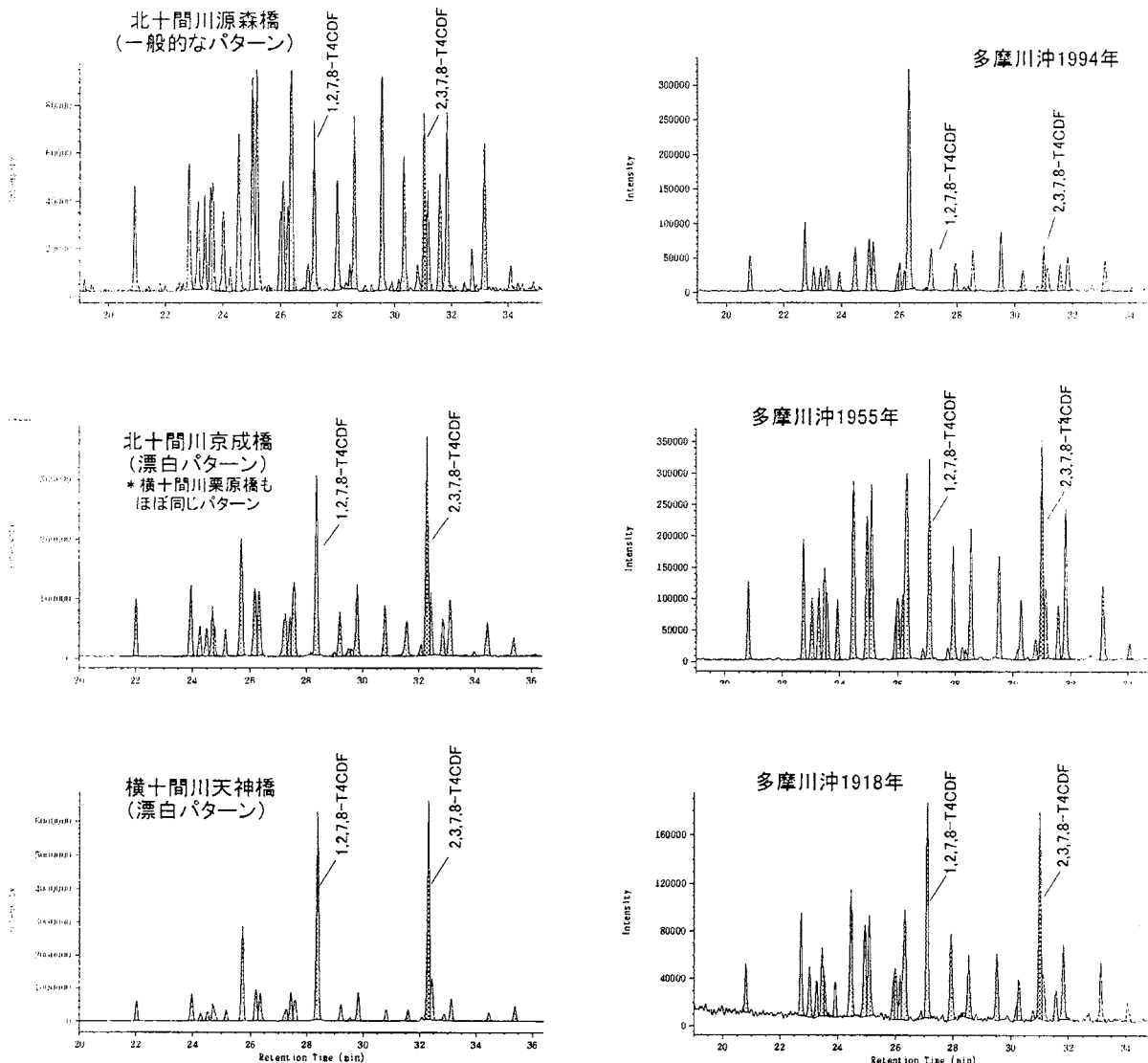


図8 T₄CDFsのクロマトグラム

一方、⑭横十間川天神橋のようにPCDFsの割合が極端に高い例も見られた。この原因は、4塩化PCDFsの2,3,7,8-T₄CDF、5塩化PCDFsの1,2,3,7,8-P₅CDFが特に高濃度で、TEQの上昇に寄与していることによる。図8左には、例としてT₄CDFsのクロマトグラムを示した。図8左では1,2,7,8-T₄CDFなどの異性体にも特異性が見られ、これら4、5塩化PCDFsの組成は塩素漂白由来^{15, 16)}といわれるパターンと一致していた。同様の特徴は、⑬横十間川栗原橋、②北十間川京成橋でも見られた。

塩素漂白に由来するダイオキシン類の主な発生源であるパルプ漂白については、1980年代に問題となり対策がなされている。また、除草剤の不純物や焼却に比べ、ダイオキシン類の発生量が少ないこともあり、今回のような典型的な漂白由来パターンは、一般環境中では、環境省をはじめ全国の調査でも報告されていない。江東三角地帯では、現在塩素漂白作業を実施している事業場の存在は把握されていない。あるいは、過去に排出されたダイオキシン類の影響の可能性も考えられることから、今後浚渫との関連、汚染した時期などを明らかにし、汚染源を解明していく必要がある。

なお、前報¹⁾の東京湾多摩川沖のコアサンプルと比較すると(図8右)、1920~30年頃の堆積層で、⑬横十間川栗原橋、②北十間川京成橋と酷似した異性体パターンが見られる。この年代は、除草剤の影響が現れる以前であることから、当時は漂白がダイオキシン類の主要な発生源の一つであった可能性も考えられる。

隅田川からの流入の影響が強い地点①北十間川源森橋において、T₄CDDsで2,3,7,8-T₄CDDの直後に2本の特徴的な異性体ピークが見られた(図9)。このパターンは既報¹⁷⁾でも示したように、多摩川などで以前から時々見られていたが、原因が特定できていなかった。これについて、小林らは殺菌剤(抗菌剤)として広く使用されているトリクロサンに由来する可能性があると報告¹⁸⁾している。この特徴的なパターンは、都内河川で恒常的に見られているわけではないが、その起源等についても、今後の検討が必要である。

ウ) 堆積状況の推定

以上のことから、江東内部河川ではダイオキシン類の堆積状況が一般の都内河川及び海域とは異なっていることが示唆される。また、狭い水域にも関わらず、

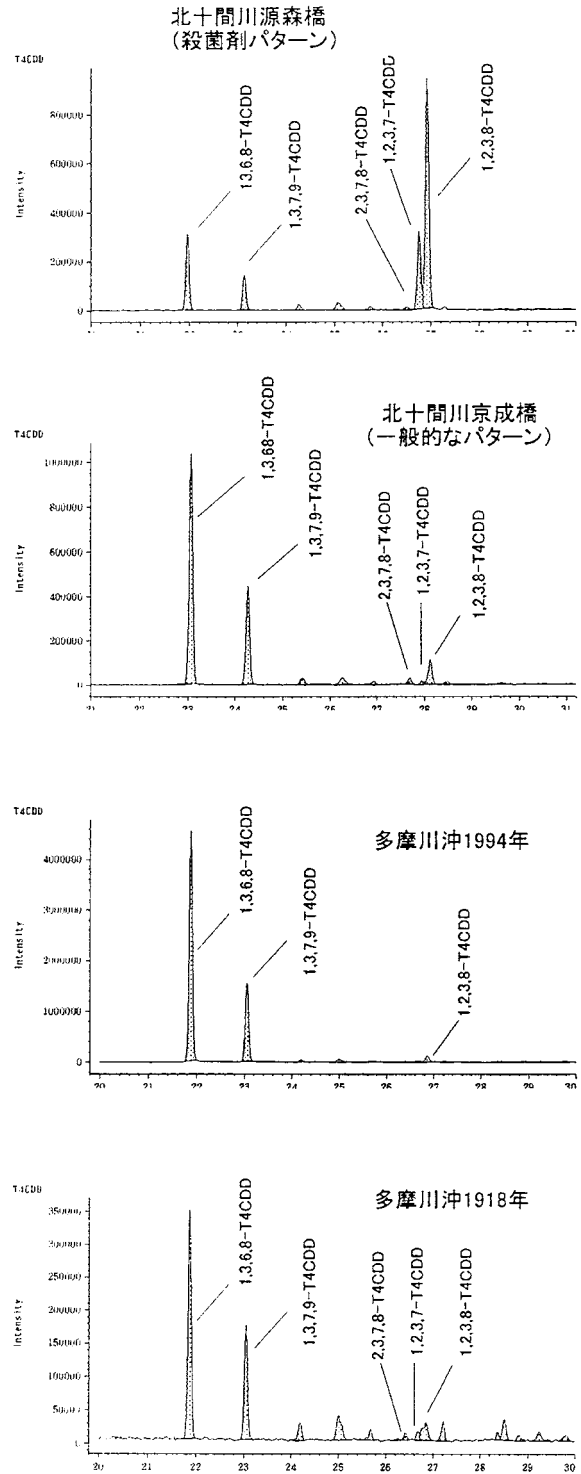


図9 T₄CDDsのクロマトグラム

濃度や組成が地点によって大きく異なっていた。この原因として、以下のことが考えられる。

- ① 隅田川や荒川からの流入は少なく、周辺の影響が強い
- ② 流れがほとんどないため、堆積物の移動・拡散が起きにくく、流出も少ない

③ しばしば浚渫が行われており、堆積層のかく乱や過去の堆積層が表層に出てきている可能性がある

③について、前報¹⁾の東京湾多摩川沖のコアサンプルとの類似性から堆積年代を検討した。クロマトグラムの形状で比較すると、T₄CDFsでは前項で述べた漂白由来の組成が見られる地点以外は1955年頃の堆積層（深度30～35cm）、P₅CDFsでは1920～30年頃の堆積層（深度40～50cm）に比較的類似していた。一方、H₆CDFsでは、比較的1944～1976年頃の堆積層（深度15～40cm）に近い形状であった。除草剤のPCPやCNPの影響は小さいことから、浚渫による堆積層のかく乱や古い堆積層が表面に出てきていたことも考えられる。その他のPCDD/Fs及びCo-PCBsはコアサンプルにおいて表層から深層にかけての差異が少ないため、特定の堆積年代との類似性は確認できなかった。

4 おわりに

今回調査した江東内部河川の底質は、外部への流出はほとんどないが、環境基準である150pg-TEQ/g-dryを超える地点もあった。このため、さらに継続して調査を行い、汚染状況を見極めるとともに、対策を講じていく必要がある。なお、汚染レベルの低減対策を行う場合、浚渫の方法、範囲によっては過去の、より高濃度に汚染された堆積層が表層に出てくる可能性もあり、的確な対応が必要である。また、このような高濃度のダイオキシン類が堆積している水域は二次汚染源となることから、汚染実態の把握を進め、汚染の拡大を未然に防止することが重要である。

謝 辞

本調査は東京都環境局による「平成12年度河川・海域のダイオキシン類汚染状況調査における追跡調査」の一環として行った。試料採取は環境評価部広域監視課の協力をいただいた。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 飯村文成ら：東京湾におけるダイオキシン類汚染，東京都環境科学研究所年報2001，pp.112-121（2002）
- 2) 佐々木裕子：残留性化学物質と生態系保全，廃棄物学会誌，13（5），pp.239-246（2002）
- 3) 東京都健康局：平成13年度 食品からのダイオキシン類摂取状況調査結果，（2002）
- 4) 風間真理、高崎忠勝：下町河川の浄化と再生、水環境学会誌，24(10)，pp.201-206（2001）
- 5) 東野和雄ら：ダイオキシン類分析における迅速化の検討について，東京都環境科学研究所年報2000，pp.187-193（2000）
- 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) 柏木宣久ら：関数関係解析による Chemical Mass Balance，応用統計学，31(1)，pp.59-74，（2002）
- 8) 東京都環境局：東京都ダイオキシン類対策取組方針に基づく平成12年度事業実施結果及び平成13年度実施予定事業，（2001）
- 9) 環境省告示第46号：ダイオキシン類による大気汚染、水質の汚濁及び土壌の汚染に係る環境基準についての一部を改正する件，（2002）
- 10) 東京都環境局：平成13年度都内環境中のダイオキシン類調査結果について，（2002）
- 11) 環境省：平成11年度公共用水域等のダイオキシン類調査結果について，（2000）
- 12) 高菅卓三ら：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，5，pp.647-675（1995）
- 13) 柴山基ら：ダイオキシン類分析における指標異性体について（その2），第10回環境化学討論会講演要旨集，104-105（2001）
- 14) 芦谷尚夫：深川・河川堀の変遷、水環境学会誌，24(4)，pp.196-200（2001）
- 15) Donald R Dimmel et al.：Formation Mechanisms of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans during Pulp Chlorination，Environ. Sci. Technol. vol27，pp.2665-2558（1993）
- 16) 船越康嗣ら：浄水処理過程におけるダイオキシン類再合成についての検討、第10回環境化学討論会講演要旨集，pp.22-23（2001）
- 17) 佐々木裕子ら：東京の水環境におけるPCDDsとPCDFsの汚染，東京都環境科学研究所年報2000，pp.45-50（2000）
- 18) 小林憲弘ら：河川水中ダイオキシン類の全異性体分析による挙動と発生源の解析、第11回環境化学討論会講演要旨集，pp.256-257

Sedimentation of Dioxin in canal-rivers in Tokyo

Fuminari Iimura, Hirokazu Ikeda*, Yuko Sasaki, Takaaki Tsukui,
Hidetoshi Yoshioka, Haruo Ando and Nobuhisa Kashiwagi**,
*Bureau of Sewage **Institute of Statistical Mathematics

Summary

Contamination level of dioxin (PCDD, PCDF and Co-PCB) in sediment samples collected from canal-rivers in Tokyo were investigated using HRGC/HRMS analysis. The concentrations of dioxin in sediment from 15 points were 124pg-TEQ/g-dry on average, ranged 3.6-350pg-TEQ/g-dry and were considerably higher than the other rivers in Tokyo (5.8pg-TEQ/g-dry on average in 2000). The ratios of Co-PCB in toxic equivalent concentrations against dioxin were especially high and the congener patterns of Co-PCB about all samples were similar to commercial PCB products. On the other hand, the concentration level or congener patterns of PCDD/DF distinguished among sampling points. In some points, the congener patterns seemed to be originated in bleaching or antibacterial agent were observed.

Keywords: dioxin, coplanar PCB, canal-rivers, sediment, CMB method