

環境中のダイオキシン類の魚類への影響

阿部 圭恵 山本 央 佐々木啓行 佐々木裕子

要 旨

東京湾に近い河川で、環境基準を上回るダイオキシン類を含有した底質が発見され、東京都では現在、汚染防止対策を進めている。こうした対策の一環として、同河川の底質、水質並びに魚類（マハゼ）のダイオキシン類調査を実施し、底質、水質中のダイオキシン類が魚類に及ぼす影響を検討した。

その結果、底質と水質は主に PCDFs に汚染されており、TEQ 濃度に占める PCDFs の割合は、それぞれ平均 85.7 % と 57.9 % であった。この割合は、東京湾の底質と水質における TEQ 濃度への PCDFs の寄与割合よりも大きい。一方、マハゼには東京湾の魚類と同様に Co-PCBs が主に蓄積し、マハゼの可食部（内臓を除く全身）では、TEQ 濃度に占める Co-PCBs の割合が 89.5% であり、生息環境の PCDFs 汚染の影響はあまり認められなかった。また Co-PCBs は組成パターンから PCB 製品由来であると推測された。

キーワード：魚類、Co-PCBs

Dioxins contamination of fish from the environment

ABE Tamae, YAMAMOTO Teru, SASAKI Hiroyuki, SASAKI Yuko

Summary

As sediment which includes dioxins as much as exceeding environmental quality standard was found in a river near Tokyo bay, Tokyo Metropolitan Government has taken antipollution measures. We surveyed dioxins in sediment, water and fish (spiny goby) in the river as part of these actions, and studied dioxins contamination of fish (spiny goby) from the sediment and water.

As a result, sediment and water are mainly polluted by PCDFs, and average proportions of PCDFs in the entire TEQ are 85.7% and 57.9%, respectively. These levels of PCDFs are high compared to those in Tokyo bay. On the other hand, Co-PCBs mostly accumulated in spiny goby as well as fish in Tokyo bay, and proportions of Co-PCBs in TEQ accounted for 89.5% in edible part (whole body except abdominal organ). Then PCDFs contamination in habitat dominantly has a low effect on spiny goby. Congener profile of Co-PCBs seemed to be derived from PCB products.

Key words : fish, Co-PCBs

1 はじめに

東京都が毎年実施している都内環境中のダイオキシン類調査¹⁾では、数年前から江東内部河川における底質汚染が問題になっており、追跡調査¹⁾も実施されてきた。

江東内部河川とは、隅田川、荒川および東京湾に囲まれた地帯を縦横に流れる中小河川群の総称であり、0 m地帯が多いため、水害対策として河川に水門を設け、横十間川など東側地域は人工的に水位を低下させている(図1)。通常時の水の流出入は各樋門や排水機の操作によって行われ、水の流れは穏やかで底泥が溜まりやすい状況にある。当地域では住宅やオフィス街に加えて工場も存在するが、昭和40年代に下水道が整備されたため、現在は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事がある。この江東内部河川の中で、特に高濃度の底質汚染が横十間川で発見された。

横十間川は北十間川の分派点を起点として、大横川への合流点までの約3.66 kmの河川で、1659年に開削された川幅約18 mの川である。現在の川幅は天神橋で約36 m、神明橋で約36.5 m、水深は兩岸で1.0 m以下、流心で約1.5 ~ 2.0 m、平常時の流速は北から南へ約0.028 m/sである。

これまでの横十間川の調査で、既報²⁾のように塩素処理パターンの確認など汚染原因の特定も進み、横十

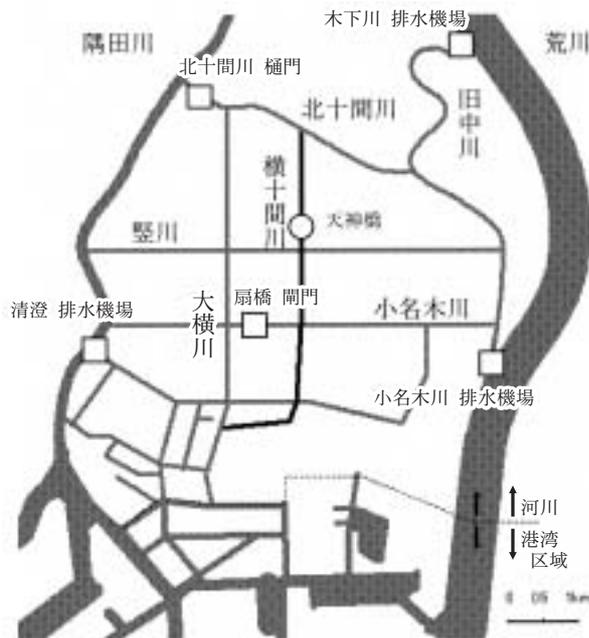


図1 江東内部河川と横十間川

間川底質関連対策検討会も設置され、応急対策として1,000pg-TEQ/gを越える汚染範囲の、セメントによる現地での固化処理³⁾を進めている(図2)。また、横十間川で魚を釣っている住民がいるとの情報があったため、ハゼの捕獲調査も実施した。

以上の調査から、生育環境のダイオキシン類汚染が、そこに生息する生物にどのように影響するかについて若干の知見を得たので報告する。

2 方法

2-1 試料採取

底質：平成15年11月4~8日

コアサンプラーで採取(表層)

水質：平成16年12月16日(横水1)

平成17年1月11日(横水2)

ステンレスバケツで20~40ℓ採取

魚類：平成16年9月12日(203匹)

釣りにより採捕

採取地点は図2、3を参照

2-2 前処理

1) 底質(黒灰色、シルト質、油臭・どぶ臭)

風乾し、2mmメッシュのふるいで均一化後にトルエンで16時間ソックスレー抽出した。得られた抽出液にクリーンアップスパイクを添加し、底質調査測定マニュアル⁴⁾に準拠して精製(銅処理、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー、活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィー)した。精製した検液を窒素パージで濃縮後に、シリンジスパイクを添加し定量した。

2) 水質

クリーンアップスパイクを各採水瓶に等量に添加し、ろ過(ADVANTEC GC-50、GA-100)および固相抽出(3M Empore 2315FF)を行った。ろ紙と固相を風乾後トルエンで16時間ソックスレー抽出した。抽出液をJIS K 0312⁵⁾に準拠して精製(多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー、活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィー)した。精製した検液を窒素パージで濃縮後、シリンジスパイクを添加し定量した。

3) 魚類(マハゼ)

筋肉、全身、内臓を除く全身、内臓の4検体に分け、1検体あたり3個体以上を混合してホモジナイザーで

粉碎均一化した。均一化した試料にクリーンアップスパイクを添加し、KOH 水溶液を加えて攪拌しながら一晩アルカリ分解した。アルカリ分解した検体にヘキサン、ヘキサン洗浄水、エタノール、NaCl 飽和ヘキサン洗浄水を加えてヘキサン抽出をした。抽出液を水生生物調査暫定マニュアル⁶⁾に準拠して精製（硫酸処理、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー、活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィー）した。精製した検液を窒素パージで濃縮後、シリンジスパイクを添加し定量した。

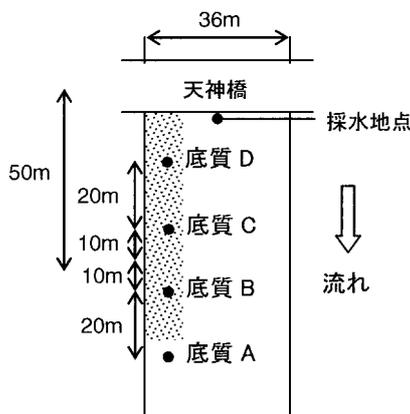


図2 底質、水の採取地点

4) 脂肪含量

試料にクロロホルムとメタノールを加えてホモジナイズしてからろ過し、これを2回繰り返して併せたる液に蒸留水を入れて振とうした。硫酸ナトリウムで脱水後に溶媒を留去し、残渣を乾燥させてから秤量した。

2-3 測定

測定は高分解能 GC/MS で行った。測定条件の概要は表に示す。

表1 GC/MS の測定条件

| GC 部(HP-6890) | |
|---------------|---|
| 注入: スプリットレス | カラム sp2331(456DD/DF) DB-17(78DD/DF) HT-8(CoPCB) |
| MS 部(JMS-700) | |
| 検出法: SIM 法 | イオン化電流 500 μA |
| ロックマス方式 | イオン化エネルギー 38eV |
| 分解能 10000< | |

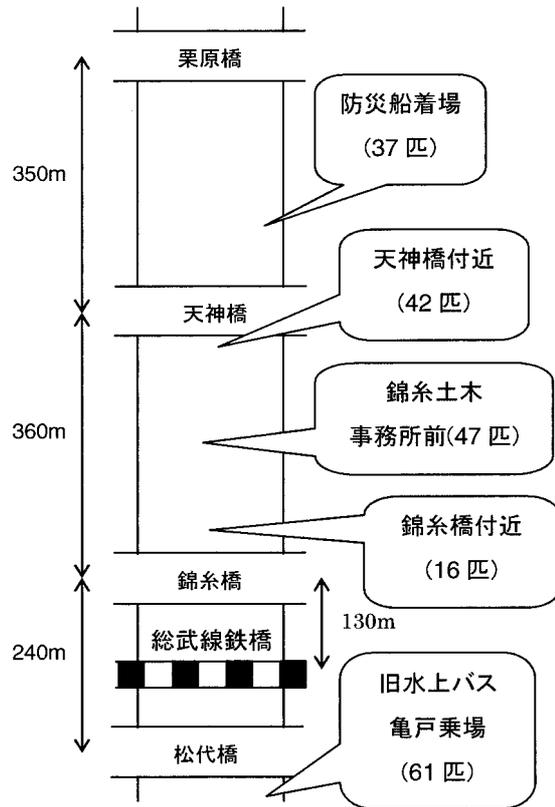


図3 魚類（マハゼ）の採取地点

3 結果

(1) 底質—表2

全試料で環境基準を超え、最も濃度が高い底質 D は 5,900pg-TEQ/g-dry であった。総濃度では Co-PCBs が 50 ~ 80 % だが、TEQ 濃度では PCDFs が 70 ~ 90 % と高く、底質 D では TEQ 濃度への PCDFs の寄与率が 98 % と非常に高かった。天神橋に近いほど総濃度・TEQ 濃度ともに上昇し、全ての試料で塩素処理パターン²⁾が見られた。また都の調査結果¹⁾と比較すると、横十間川の底質は都内の一般的な底質よりも、PCDFs のみならず PCDDs や Co-PCBs も非常に高濃度だった。

(2) 水質—表3

2 試料とも環境基準を下回り、底質と同様に総濃度では Co-PCB の割合が高く TEQ 濃度では PCDFs の割合が高かった。しかし TEQ 濃度は、底質と異なり PCDDs、PCDFs、Co-PCBs の間に大きな差は無かった。また、底質のような塩素処理パターンは見られなかった。

(3) 魚類（マハゼ）—表4

総濃度・TEQ 濃度とも Co-PCBs の割合が高く、総

表 2 横十間川（天神橋付近）の底質のダイオキシン類濃度

| 検体名 | 総濃度(pg/g-dry) | | | TEQ(pg-TEQ/g-dry) | | | 強熱減量 (%) |
|------|---------------|--------|---------|-------------------|-------|---------|----------|
| | PCDDs | PCDFs | Co-PCBs | PCDDs | PCDFs | Co-PCBs | |
| 底質 A | 22,000 | 17,000 | 160,000 | 67 | 290 | 55 | 13.8 |
| 底質 B | 33,000 | 22,000 | 170,000 | 72 | 480 | 59 | 10.7 |
| 底質 C | 25,000 | 51,000 | 130,000 | 80 | 2,600 | 43 | 12.2 |
| 底質 D | 24,000 | 93,000 | 140,000 | 91 | 5,800 | 51 | 12.3 |

表 3 横十間川（天神橋付近）の水質のダイオキシン類濃度

| 検体名 | 総濃度(pg/l) | | | TEQ(pg-TEQ/l) | | | SS (mg/l) |
|------|-----------|-------|---------|---------------|-------|---------|-----------|
| | PCDDs | PCDFs | Co-PCBs | PCDDs | PCDFs | Co-PCBs | |
| 横水 1 | 21 | 16 | 120 | 0.12 | 0.20 | 0.046 | 3 |
| 横水 2 | 28 | 19 | 150 | 0.083 | 0.21 | 0.052 | 3 |

表 4 横十間川のマハゼのダイオキシン類濃度

| 検体名 | 総濃度(pg/g-wet) | | | TEQ(pg-TEQ/g-wet) | | | 脂肪率 (%) |
|---------|---------------|-------|-----------|-------------------|-------|---------|---------|
| | PCDDs | PCDFs | Co-PCBs | PCDDs | PCDFs | Co-PCBs | |
| 筋肉 | 2.7 | 5.3 | 39,000 | 0.4 | 0.94 | 15 | 1.1 |
| 全身(内臓除) | 4.6 | 8.4 | 42,000 | 0.64 | 1.5 | 17 | 1.2 |
| 全身 | 15 | 19 | 100,000 | 1.1 | 2.6 | 40 | 1.6 |
| 内臓 | 100 | 180 | 1,200,000 | 9.7 | 24 | 490 | 12.8 |

濃度では約 100 %、TEQ 濃度でも約 90 % を占め、この割合は部位が異なっても同じであった。また水質と底質では Co-PCBs の総濃度が PCDDs や PCDFs に対し 10 倍程度であるが、マハゼでは約 10,000 倍と非常に高く、マハゼの体内で Co-PCBs が高濃度に蓄積している事が判明した。

部位で見ると、最も低濃度だったのは筋肉の 16pg-TEQ/g-wet で、最も高濃度だったのは内臓の 520pg-TEQ/g-wet であった。「全身」と「内臓を除く全身」を比較しても、全身の方が総濃度・TEQ 濃度とも高いことから、ダイオキシン類が筋肉より、脂肪含有率の高い内臓に蓄積していることが分かった。

4 考察

水質、底質と魚類では、TEQ 濃度に占める Co-PCBs の割合が大きく異なる。底質と水質では、Co-PCBs の割合が小さく PCDFs が 50 % 以上だが、マハ

表 5 TEQ 濃度に占める割合 (%)

| Sample | PCDDs | PCDFs | Co-PCBs |
|---------|-------|-------------|-------------|
| 底質 A | 16.4 | 70.7 | 13.5 |
| 底質 B | 11.6 | 77.4 | 9.5 |
| 底質 C | 3.0 | 96.3 | 1.6 |
| 底質 D | 1.6 | 98.3 | 0.9 |
| 底質(平均) | 8.1 | 85.7 | 6.4 |
| 横水 1 | 31.9 | 55.2 | 12.8 |
| 横水 2 | 24.3 | 60.5 | 15.2 |
| 水質(平均) | 28.1 | 57.9 | 14.0 |
| マハゼ | | | |
| 筋肉 | 2.7 | 5.9 | 93.8 |
| 全身(内臓除) | 3.4 | 7.9 | 89.5 |
| 全身 | 2.5 | 5.9 | 90.9 |
| 内臓 | 1.9 | 4.7 | 94.2 |

表 6 東京湾の調査結果 () 内は TEQ 濃度に占める割合 (%)

| 検体名 | 総濃度* | | | TEQ** | | |
|----------|--------|-------|---------|-------------|-------------|-------------|
| | PCDDs | PCDFs | Co-PCBs | PCDDs | PCDFs | Co-PCBs |
| 底質(表層) | 11,000 | 2,200 | 4,800 | 18(43.9) | 20(48.8) | 2.6(6.3) |
| 海水 | 18 | 1.5 | 19 | 0.092(57.5) | 0.064(40.0) | 0.0076(4.8) |
| マアナゴ(筋肉) | 15 | 29 | 29,000 | 0.73(8.2) | 0.91(10.2) | 7.2(80.9) |
| スズキ(筋肉) | 1.1 | 3.1 | 46,000 | 0.45(4.7) | 0.66(7.0) | 8.6(90.5) |

*底質 pg/g-dry 海水 pg/l マアナゴ・スズキ pg/g-wet
 **底質 pg-TEQ/g-dry 海水 pg-TEQ/l マアナゴ・スズキ pg-TEQ/g-wet

ぜでは Co-PCB の割合が概ね 90 % を超えていた (表 5)。そこでこの横十間川の調査結果を、過去に実施した東京湾の調査結果⁷⁾と比較検討した。表 6 に東京湾の調査結果を示す。

まず底質について比較する。東京湾の底質の TEQ 濃度は 41pg-TEQ/g-dry であるが、横十間川は平均 2,400pg-TEQ/g-dry (表 4) であり、横十間川の底質は東京湾に比べて非常に濃度が高い。また、横十間川では TEQ 濃度に占める PCDFs の割合が大きいが、東京湾では PCDDs と PCDFs の割合が同程度である。さらに横十間川では、高濃度の底質ほど PCDFs の TEQ 濃度への寄与割合が大きいため、横十間川の底質汚染は PCDFs に起因する事が分かる。

水質でも、TEQ 濃度は横十間川の方が東京湾より高い。底質と同じく、横十間川の水質では TEQ 濃度に占める PCDFs の割合が大きいが、東京湾では PCDFs の割合は PCDDs と同程度である。

魚類では、横十間川も東京湾も、魚種の違いはある

が、TEQ 濃度に占める Co-PCBs の割合が圧倒的に高い。TEQ 濃度は、筋肉で比較すると、横十間川の方がやや高い程度であり、底質のような大きな濃度差は見られなかった。

以上から、横十間川では PCDFs により底質が汚染されているものの、マハゼのダイオキシン類濃度に大きな影響を及ぼしていると認められなかった。しかし横十間川は、都内の一般環境よりも、底質や水質がダイオキシン類で汚染されており、主な汚染要因である PCDFs 以外にも PCDDs や生物濃縮性の高い Co-PCBs を多く含むため、魚種の違いはあるものの、マハゼのダイオキシン類濃度を高めたと推測される。

PCDFs と Co-PCBs の組成について各試料を比較すると、図 4 では底質 D に塩素処理パターンが見られ、横水 1 には特徴的なパターンはなく、マハゼでは 2, 3, 7, 8 体のピークが突出している。マハゼでは PCDDs でも同様に 2, 3, 7, 8 体のピークが突出していた。マハゼ中の PCDDs 及び PCDFs は微量だが、毒性等価

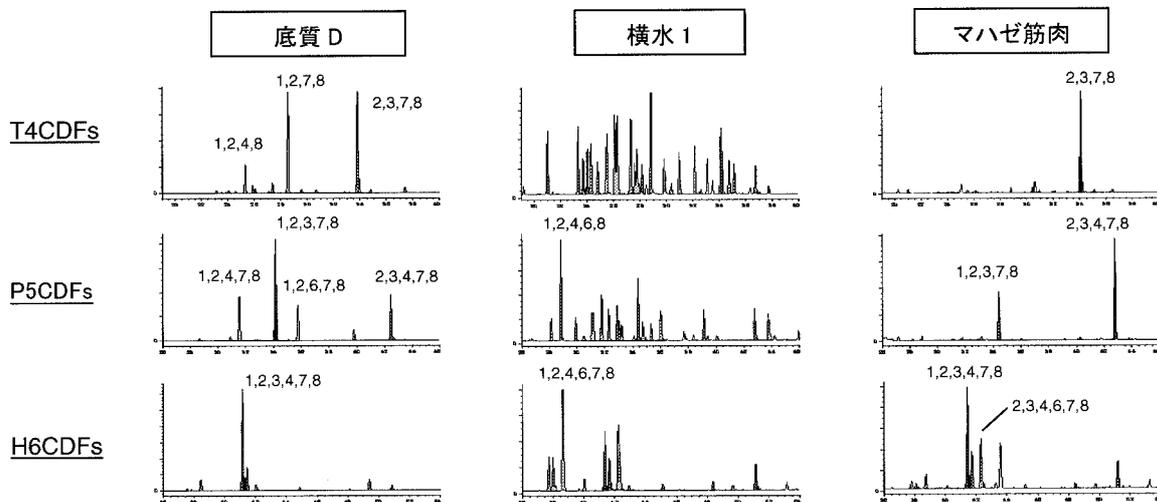


図 4 底質、水質、マハゼの PCDFs 異性体パターン

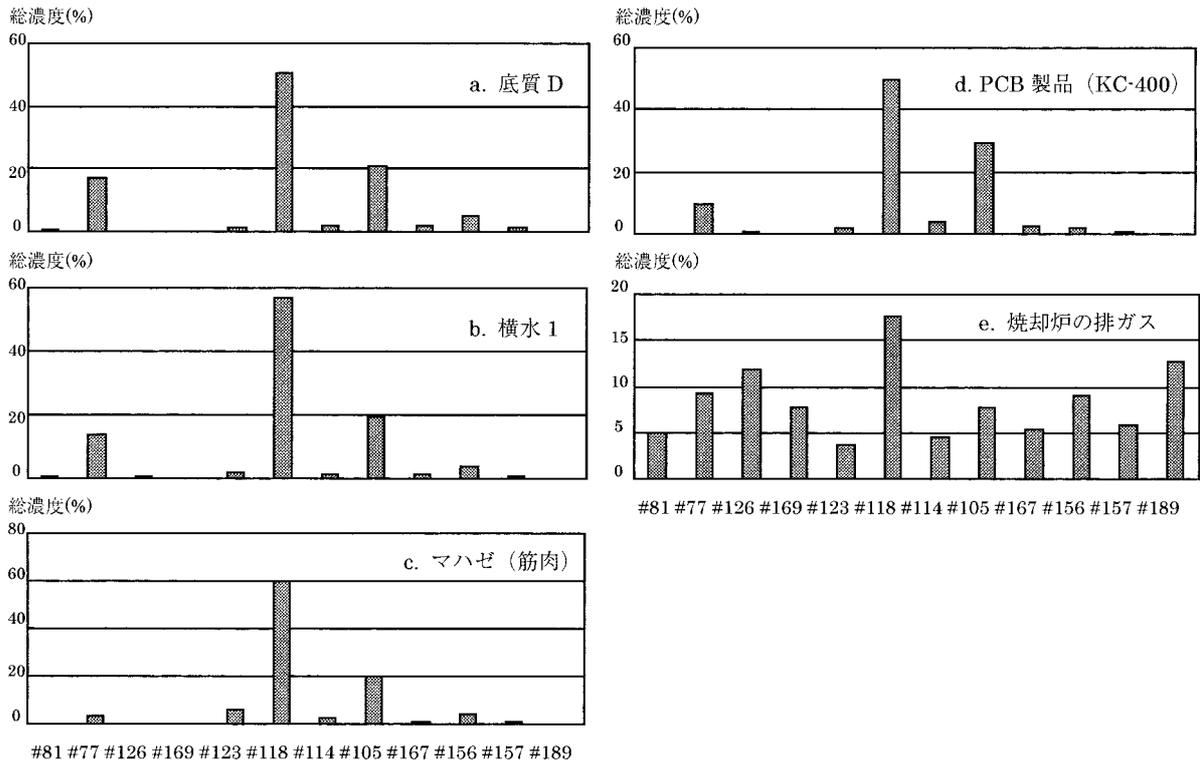


図5 底質、水質、マハゼの Co-PCBs の異性体組成

係数を持つ 2, 3, 7, 8 体の選択的取り込みは TEQ 濃度を上昇させる。

図5を見ると、横十間川の底質、水質及びマハゼの Co-PCBs 組成は、全て KC-400⁸⁾ に似たパターンを示しており、焼却炉の排ガスのパターン⁹⁾ とは異なる。このことから横十間川における PCB 汚染の原因は、過去に使用された PCB 製品に由来するものと考えられた。

また、横十間川の水質（横水 1）の総濃度に対する底質 D とマハゼ（筋肉と内臓）の総濃度の濃縮係数を求めると、底質の濃縮係数では、PCDDs、PCDFs、Co-PCBs はほぼ同じオーダーだが、マハゼでは Co-PCBs の濃縮係数が PCDDs や PCDFs の約 1,000 倍であり、底質や水質よりもマハゼに Co-PCBs が特に蓄積していた事がわかる（表 7）。マハゼは筋肉より内臓に脂肪が多く（表 4）、濃縮係数も筋肉より内臓の方が高い事から、ダイオキシン類はマハゼの脂肪に主に蓄積していたことが分かった。

5 おわりに

現在、横十間川の天神橋付近では、底質の現位置での固化処理などの対策が進んでいる。この底質は都内

表 7 底質 D とマハゼの水質に対する濃縮係数

| Sample | PCDDs | PCDFs | Co-PCBs |
|---------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 底質 D | 1.1×10 ³ | 5.8×10 ³ | 1.2×10 ³ |
| マハゼ | | | |
| 筋肉 | 0.13 | 0.33 | 3.3×10 ² |
| 全身(内臓除) | 0.22 | 0.53 | 35×10 ² |
| 全身 | 0.72 | 1.19 | 8.3×10 ² |
| 内臓 | 4.8 | 11 | 1.0×10 ⁴ |

の一般的な底質と比べて非常に汚染されており、環境基準超過原因の PCDFs のみならず、PCDDs や Co-PCBs の濃度も高かった。一方、同河川に生息するマハゼは、東京湾のマアナゴなどと同様に、Co-PCB の TEQ 濃度への寄与割合が約 90 % を占め、生息環境の PCDFs 汚染による影響はあまり認められなかった。しかし、生物濃縮性の高い Co-PCB を含め、底質や水質のダイオキシン類濃度が高いため、東京湾の魚類に比べ、魚種は異なるが、ダイオキシン類濃度は高くなったと考えられる。

以上から、ダイオキシン類対策には、土壌や底質の改善対策に加え、魚介類を経由した人間への汚染防止

のため、PCBによる環境汚染の実態解明と改善策の検討が重要である。

参考文献

- 1) <http://www2.kankyo.metro.tokyo.jp/chem/dioxin/dioxin.htm>
- 2) 飯村文成ら：都内運河におけるダイオキシン類の堆積状況、東京都環境科学研究所年報 2002、pp.105-112 (2002)
- 3) 東京都建設局：第6回横十間川底質関連対策検討会 検討資料 (2005)
- 4) 環境省：ダイオキシン類に関わる底質調査測定マニュアル (2000)
- 5) 日本規格協会：工業用水・工場廃水中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法、JIS K 0312 : 1999 (1999)
- 6) 環境省：ダイオキシン類に係わる水生生物調査暫定マニュアル (1998)
- 7) 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 (2001)
- 8) 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)
- 9) 橋本俊次ら：発生源推定のための清掃工場排ガス中のPCDD/Fs、PCBs全異性体測定、第13回環境化学討論会講演要旨集、pp.638-639 (2004)