# 東京都内運河におけるダイオキシン類の異性体分布

○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(東京都環境科学研究所)、柏木宣久(統計数理研究所)

Profiles of PCDD/Fs and Co-PCBs in canals in Tokyo Metropolitan Government. by F.IIMURA, H.IKEDA, Y.SASAKI, T.TSUKUI, H.YOSHIOKA, H.ANDO(Tokyo Metr. Res. Inst. for Env Protec.), N. KASHIWAGI (Inst. of Stat. Math.)

## １．はじめに

東京湾内の東京都に属する海域（都内湾）は、他の海域に比べダイオキシン類、特にコプラナーPCB（Co-PCB）による汚染が顕著である[1)]。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堆積しているためと推定される。湾内の二次汚染を防ぐためには、都内河川の中下流域における堆積状況を把握し、対策を講ずる必要がある。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を重点的に調査したので報告する。

## ２．調査方法

試料採取は平成 12 年 2 月 1～2 日に、図１に示した隅田川、荒川および東京湾に囲まれた運河（江東内部河川）の 14 地点で行った。当該区域は０メートル地帯が多く、河川には水門や外郭堤防が設けられているため閉鎖性が高く、流れは非常に緩やかで底泥が溜まりやすい状況にある[2)]。周辺は工場も数多く存在するが下水道既設地域のため直接の排出はない。

採取試料は、高速溶媒抽出装置（ASE）により抽出し、以降は底質マニュアルに準拠して精製を行い、高分解能 GC/MS（HP6890／JEOL　JMS-700）で測定した。Co-PCB については、異性体組成から発生源寄与率を推定するため、７塩素の di-ortho 体を含む 14 異性体について測定した。

## ３．結果と考察

結果を図２に総濃度で示した。東京都調査における都内の他の河川底質（平成 12 年度、44 地点平均 4.9ng/g-dry、最大 77ng/g-dry）と比較してダイオキシン類濃度は高かった。特に Co-PCB が高濃度で、 TEQ ではダイオキシン類全体に占める Co-PCB の割合は、およそ 20～30%であった。Co-PCB の異性体組成は PCB 製品の組成に類似しており、#169 が極めて少ないことから焼却の寄与はほとんどないと推定された。さらに発生源寄与を詳しく見るために各 PCB 製品の組成[3)]を元に、最尤法[4)]により発生源寄与率を計算したところ、図４に示したようになった。７塩素の#170 及び#180 を加えた場合、12 異性体の場合より KC-600 などの特徴が明確になり、より精度の高い推定が可能になることがわかった。

PCDD／Fs は、多くの地点で都内河川に共通する組成、すなわち焼却に加え CNP や PCP といった除草剤の寄与が大きいと考えられる組成を示していたが、明らかに組成が異なる地点も見られた。特に横十間川の２地点（⑫, ⑬）では、1,2,7,8-T4CDF、2,3,7,8-T4CDF などが高濃度で典型的な塩素漂白由来の組成を示した[5)]（図５）。当該地点の近辺にかつてパルプの事業所があったという情報もあるが、現時点では発生源の特定は困難な状況である。今回調査した江東内部河川では定期的に浚渫が行わ

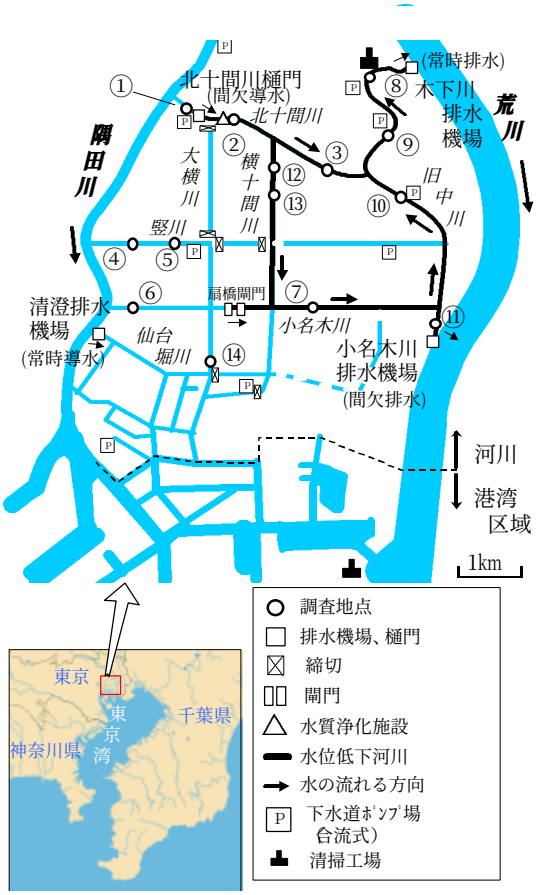


**図１　調査地点**

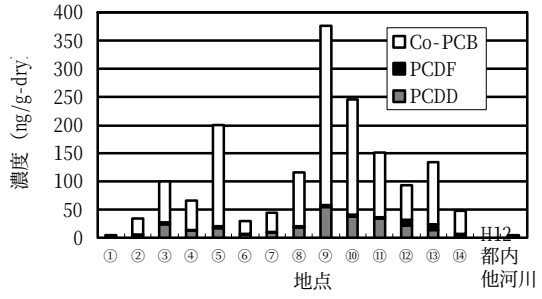


**図２　ダイオキシン類総濃度**

れており、下水道普及（昭和 40 年代）以前の堆積物が表層に出てきていた可能性も考えられる。

また、隅田川からの流入の影響が強い地点①では、T4CDD などで殺菌剤が関連するとの報告もある特徴的なパターンが見られた[6]（図６）。なお、材木流通の拠点であった旧木場に近い地点⑭においては、特徴的な組成は見られなかった。

## ４．まとめ

今回の調査では、閉鎖性が高く流れが穏やかなため、狭い水域にも関わらず、地点間で組成に大きな違いが見られた。底質中ダイオキシン類の環境基準設定にともない、汚染源の特定は今後さらに重要になると考えられる。そのため、分析に際し TEF を有する異性体のみでなく、Co-PCB の di-ortho 体など、より多くの異性体情報を蓄積することが必要と考えられる。

## 参考文献


1) 飯村ら：東京湾における魚類のダイオキシン、PCBs 汚染，環境化学，vol.12, pp.343-352（2002）
2) 風間ら：下町河川の浄化と再生、水環境学会誌，vol.24, pp.201-206 (2000)
3) 高菅ら：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，vol.5，pp.647-675（1995）
4) 柏木ら：関数関係解析による Chemical Mass Balance，応用統計学，(投稿中)
5) Donald R Dimmel *et al.*： Formation Mechanisms of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans during Pulp Chlorination, Environ.Sci.Technol.vol27, pp.2665-2558（1993）
6) 小林ら：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


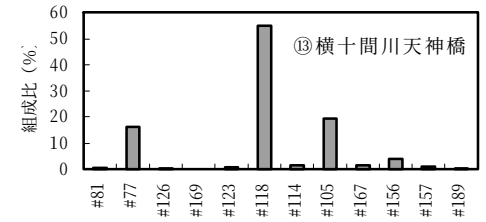


図３　Co-PCB の異性体組成の例

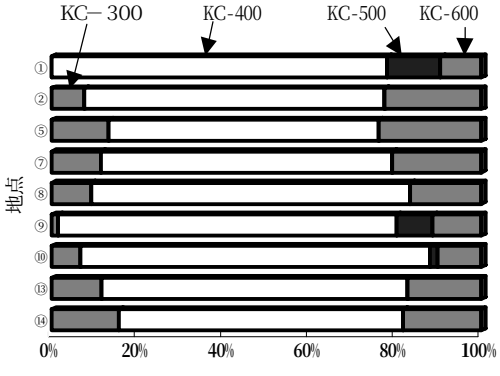


図４　Co-PCB の発生源寄与率

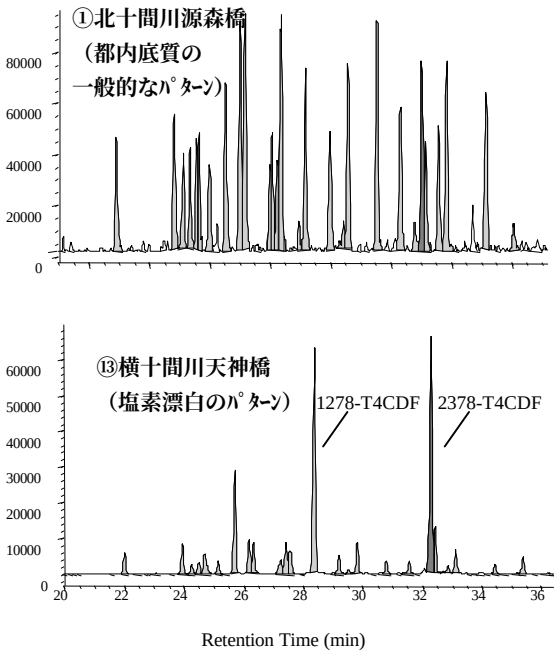


図５　T4CDF のクロマトグラム

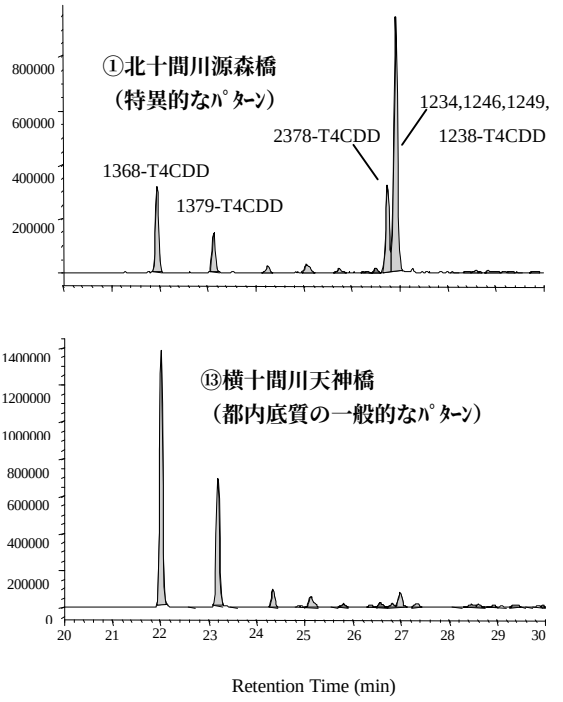


図６　T4CDD のクロマトグラム