

多摩川水系の底質及び水棲生物中の ダイオキシンの分布に関する研究

1 9 9 5 年

小野寺 祐 夫
東京理科大学薬学部

目 次

Abstract	1
要 旨	3
序 論	4
第一章 実験方法	6
1 試料採取	6
1-1 採取場所	6
1-2 採取月日	8
2 試薬及びカラム	9
2-1 試 薬	9
2-2 カ ラ ム	9
3 試料の処理	9
3-1 試料の調製	9
3-2 抽 出	10
3-3 硫酸処理	10
3-4 多層シリカゲルカラムクロマト処理	10
3-5 アルミナカラムクロマト処理	10
4 分析機器	12
4-1 PCDD及びPCDF分析	12
4-2 PCB分析	12
4-3 その他使用機器	13
5 強熱減量の測定	13
6 ダイオキシン類の毒性評価	14
7 統計処理	14

第二章 結果及び考察	15
1 分析方法の評価	15
1-1 抽出溶媒の検討	15
1-2 精製方法の検討	16
1-3 ブランクの確認	19
2 多摩川水系底質中のダイオキシン類の分布	24
2-1 多摩川本流底質中のダイオキシン類の確認	24
(1) 下流域から上流域におけるダイオキシン類の組成	24
(2) 焼却処理場等及び上・下水処理施設付近のダイオキシン類の組成	30
(3) PCB濃度及び強熱減量との関係	36
2-2 多摩川支流底質中のダイオキシン類の確認と本流に及ぼす影響	38
(1) 多摩川支流及び合流点におけるダイオキシン類の組成	38
(2) PCB濃度及び強熱減量との関係	41
2-3 統計学的処理による多摩川底質中のダイオキシン類発生源の推測	43
3 多摩川水系水棲生物中のダイオキシン類の分布	46
4 多摩川と都内主要河川におけるダイオキシン類汚染の比較	51
4-1 都内主要河川におけるダイオキシン類の確認及び多摩川との比較	51
4-2 東京湾市販貝類中のダイオキシン類の確認	54
第三章 総括	57
参考文献	58

A b s t r a c t

Recently, halogenated aromatic hydrocarbons, represented by the polychlorinated dibenzo-p-dioxins(PCDDs), polychlorinated dibenzofurans(PCDFs), and polychlorinated biphenyls(PCBs), have been identified to be present in effluents from municipal incinerators and water treatment plants. Because of their lipophilic nature, these compounds have also been detected in fish, wildlife, and various human body fluids and tissues. Thus, considerable public and regulatory concern have been paid to the potential adverse human health effects and environmental damage associated with exposure to these chemicals.

In general, organic compounds which are present in air falls, industrial effluents and domestic waste water are flowed into river and then these compounds are condensed on the river sediments. River sediments are therefore useful in the assessment of local and global pollution with PCDD, PCDF and PCB. In this study, we have investigated the pollution levels with PCDD and PCDF in the several sediments and organisms taken from the Tama River which had been used as a source of potable water, and discussed for their sources.

Sediment samples were collected from eight sampling locations of the Tama River and five sampling points of its tributaries. In order to study sources of PCDD and PCDF in the Tama River, additional sediments from the stations flowing into the Tama River near urban municipal incinerators and water treatment plants were collected. PCDD and PCDF could be identified to be present in all samples collected. The total PCDD levels in sediments from the Tama River and its tributaries ranged from 0.7 to 186.1ppt and PCDF from 0.1 to 45.5ppt. The concentrations of PCDD and PCDF in sediments taken from the Tama River were generally higher than those found in samples of its tributaries. Higher concentrations of these compounds were found in sediments samples from mid- and

downstream regions. Total PCDD in sediments from the near urban municipal incinerators and water treatment plants along the Tama River ranged from 67.5 to 2214.7ppt and PCDF from 15.4 to 326.4ppt. Highest concentrations of PCDD and PCDF were found in the sediment and fish samples living in the Tama River near urban municipal incinerators. In addition, PCDD/PCDF congener and isomer patterns in the sediments from the Tama River were similar to those found air particle matters. Thus, it is considered that the main source of PCDD/PCDF in the sediments samples may be the emission gas from municipal solid waste incinerators(MSW).

要 旨

近年、焼却炉や下水処理場の排水から、毒性の極めて高いダイオキシン類〔通常はポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン (PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF) 及びポリ塩化ビフェニル (PCB) のうちのコプラナーPCB (Co-PCB) の総称として使われる〕が検出され、また脂溶性であるところから、魚、野生動物及び人体組織中にも検出されており、人体に及ぼす影響及び環境汚染が大きな社会問題となっている。これらダイオキシン類の発生源については、現在のところ農薬の不純物、加熱工程、パルプ工場内の漂白等が考えられている。

河川底質は雨水による大気降下物、産業排水及び生活排水等として環境中に放出される難溶性有機化合物の堆積物であり、ダイオキシン類汚染の実態把握において有用である。そこで本研究では、一級河川であり、かつては首都圏の重要な水道水源として使用されていた多摩川水系を研究対照とし、その底質及び水棲生物中のダイオキシン類の濃度の調査と発生源について検討した。

多摩川底質は、上流から下流までの 8 地点とその支流 5 地点、さらに発生源の解明のために焼却施設 (2 地点) 及び下水処理施設 (3 地点) 付近の底質も採取した。ダイオキシン類は全ての底質試料より検出され、多摩川及び支流底質中の総PCDD濃度は0.7~186.1pptであり、総PCDF濃度は0.1~45.5ppt の範囲であった。ダイオキシン類の濃度は、下流底質が最も高く、中流及び上流に行くほど減少する傾向がみられた。また、支流底質におけるダイオキシン類の濃度は、本流と比べ非常に低い値であった。一方、焼却施設及び下水施設付近底質中の総PCDD濃度は67.5~2214.7ppt、総PCDF濃度は15.4~326.4ppt の範囲であり、分析された全ての底質試料のうち焼却施設付近の底質において最も高濃度のダイオキシン類が検出された。さらに、焼却施設付近で採取された魚中にも高濃度のダイオキシン類が検出され、底質汚染の影響が示唆された。多摩川底質中のダイオキシン類の同族体及び異性体組成は、大気粉塵中のダイオキシン類のものと類似しており、多摩川水系底質中のダイオキシン類の発生源は大部分が焼却由来と推定された。

序 論

近年、清掃工場の焼却炉排水¹⁻¹¹⁾や下水処理場¹²⁾の排水から、毒性の極めて高いダイオキシン類が検出され、また脂溶性であるところから、魚介類¹³⁻¹⁴⁾、野生動物¹⁵⁾及び人体組織中¹⁶⁾にも検出されており、人体に及ぼす影響及び環境汚染が大きな社会問題となっている。

人類が合成した化学物質の中で最強の毒物といわれるダイオキシン類とは、Fig. 1 に示す構造の物質で、通常はポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン (PCDDs: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins)、ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs: Polychlorinated dibenzofurans) 及びポリ塩化ビフェニル (PCBs: Polychlorinated biphenyls) のうちのコプラナー-PCB (Co-PCB: Coplanar-PCB) の総称として使われる。

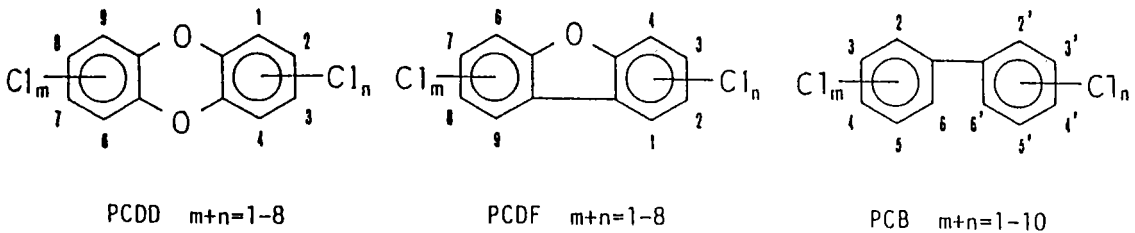


Fig. 1 Structures of PCDD, PCDF and PCB

Fig. 1 に示したように、PCDD及びPCDFには最大 8 個まで、PCBには最大10個まで塩素が置換できるため、その置換数や位置により、PCDDには75種類、PCDFには135種類、またPCBには209種類の同族体及び異性体が存在する。しかし、各化合物とも塩素の置換数や位置によって、毒性は大きく異なり、50%致死量LD₅₀で評価される急性毒性の他¹⁷⁻²¹⁾、慢性毒性として、発ガン性、催奇形性、生殖機能への影響や皮膚の角化、肝臓・気管支などの障害、代謝障害、知覚・中枢神経障害などが知られている²¹⁻²⁶⁾。特に、PCDDとPCDFの両化合物においては、2, 3, 7 および 8 位に置換塩素を有するものが極めて強い毒性を示すことが明らかにされており、またPCBにおいては、PCB構造上のオルト位 (2, 2', 6および6') に塩素をもたない異性体は、共偏平構造を示すためにCo-PCBといわれ、PCDDおよびPCDFと同種の生体影響を及ぼすといわれている²⁷⁻²⁸⁾。なお、ダイオキシン類の毒性発現は、ダイオキシン類が細胞内の受容体 (Ah受容体: aromatic hydrocarbon) と結合し、このダイオキシン・受容体複合体が転写調節因子として細胞核内のDNAの特定の部位に結合し、特定の遺伝子の発現を調節しているためと考えられているが詳細は依然として不明である²⁹⁻³⁰⁾。

近年、ダイオキシン類の毒性評価には、最も毒性の強い2, 3, 7, 8-テトラクロロジベンゾ-p-ジオキシン (2, 3, 7, 8-TCDD) に対する毒性等価係数 (TEF: Toxicity equivalency factors) が与えられ³¹⁻³⁴⁾、これにダイオキシン類の残留濃度を乗じたものを2, 3, 7, 8-TCDD相当量 (TEQ: Toxicity equivalency

quantity) とし、この値によって、ダイオキシン類の汚染程度の総合評価が行われる。現在主として使用されているPCDD/PCDF異性体の係数はNordic係数（北欧諸国係数）³³⁾ およびI-TEF (International TEF)³⁴⁾ であるが、ドイツでは独自のFHO係数³²⁾ (Federal health office) が用いられている。一方、Co-PCB異性体においては、Hambergら³⁵⁾ によるものと、Safeら³⁶⁾ によって提案されたものがある。

これらダイオキシン類の発生源は、1960年代には主として有機塩素系農薬の不純物質に注目されていた。中でも日本で多量に使用された除草剤ペンタクロロフェノール (PCP) は、8塩化物をはじめとする多種の異性体がかかなり高濃度で含有されていたといわれる³⁷⁻⁴²⁾。また、2,4,5-トリクロロフェノキシアセテート (2,4,5-T) には、毒性の最も強い2,3,7,8-TCDDが数十ppmのレベルで含まれており、ベトナムの自然環境汚染の原因物質と考えられている⁴³⁻⁴⁵⁾。この他工業材料であるPCB⁴⁶⁻⁴⁷⁾ や現在も使用されている他の有機塩素系除草剤³⁷⁾ にもダイオキシン類は含まれており自然環境へのひとつの供給源になっている。

1977年には、オランダのOlieら¹⁾ がゴミ焼却場の灰からダイオキシン類を検出し、有機塩素系農薬の不純物以外にもダイオキシン類の生成する場の存在を指摘した。このことは、人工有機化合物による環境汚染を考える上で新しく「人類活動に伴って二次的に生成する有機化合物質の環境問題」を提起した。以来焼却、燃焼、加熱といった熱化学反応¹⁻¹¹⁾、塩素漂白、塩素殺菌⁴⁸⁻⁵⁴⁾ といったラジカルな塩素を使用する過程でダイオキシン類の生成が確認されはじめた。これらを総合すると化学工業で使用される塩素がそのあらゆる根源になっていることがわかる。

諸外国では次第に発生源の実態が明らかになりはじめ、環境汚染の現状が報告され排出規制や一日許容摂取量 (ADI) が設けられている。例えば米国環境保護庁 (EPA) はADIを0.01pg/kg/日 (TEQ) と提案している⁵⁵⁾。一方、世界保健機関 (WHO) やドイツなど欧州は、ADIを1~10pg/kg/日 (TEQ) の間に決めている⁵⁶⁾。それにも関わらず、わが国ではこうした値さえ決めていない。その理由には、わが国では未だ調査の端緒に着いたばかりで、汚染の実態把握が十分に進んでいないことが考えられる。

ダイオキシン類による水環境汚染は、雨水による大気降下物、産業排水および生活排水の流入等を反映した凝縮系であり、特に河川底質は汚染実態を把握するうえで重要な試料となる。

多摩川は、その源を山梨県塩山市三ノ瀬地先の笠取山に発しており、最上流を丹波川という。丹波川は小菅川と合流して奥多摩湖に流入し多摩川となり、湖の下流で日原川、秋川、浅川等と合流して東京都と神奈川の境界を流下し、東京都大田区羽田において東京湾に注ぐ、その流域面積は1,240km²で、山梨県、東京都及び神奈川県 の1都2県にまたがる全長138kmの一級河川である。流域の形状は、上流部は秩父古生層の天然護岸をなし、針葉樹及び広葉樹林が深く、都の重要な上水源となっている。中流部は武蔵野台地で日野市、八王子市、昭島市などが工業都市及び住宅団地として益々発展しており、下流部は洪積層、沖積層で構成され、特に最下流付近は工場地帯として発展している⁵⁷⁾。

そこで本研究では、多摩川水系底質および水棲生物中のダイオキシン類汚染調査とその発生要因の検討、さらに都内主要河川との汚染比較を試みたので、その結果を報告する。

第一章 実験方法

1 試料採取

1-1 採取場所

試料の採取場所はFig. 2及びFig. 3に示した。多摩川底質 (Fig. 2) においては、上流から下流までの8地点 (1~8) 及び出来るだけ焼却施設、上・下水処理施設の影響を調査するため、それら施設周辺5地点 (A~E) と多摩川支流及びその合流点5地点 (a~e) を採取した。また、生物濃縮の実態把握のため魚介類試料3地点 (I~III) を採取した。採取した生物試料は中流域 (I及びII) でモロコ (*Gnathopogon elongatus caerulescens*)⁸⁸⁾、東京羽田沖 (III) でアサリ (*Tapes japonica*)⁸⁹⁾ である。

更に、多摩川との汚染比較のため以前に採取した主要な都内河川底質7地点 (1~7)(Fig. 3) を分析した。これら試料は微生物による分解を避けるため4℃で冷所保存した。

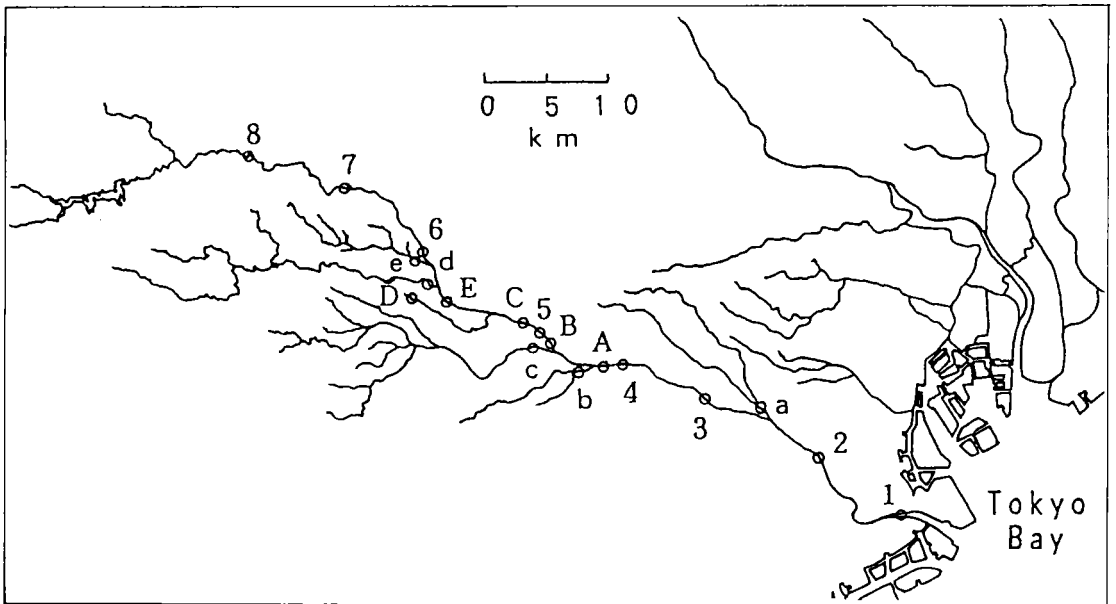


Fig. 2 Sampling locations of the Tama River and its tributaries.

- | | | | |
|-------------|--------------|---------------|------------|
| 1:Daishi | 2:Maruko | 3:Tamasuidou | 4:Koremasa |
| 5:Hino | 6:Nagata | 7:Ayumi | 8:Kawai |
| A:Syumatsu | B:Kitatama | C:Nishiki-cho | D:Akishima |
| E:Tama-oh | | | |
| a:Nogawa | b:Oogurigawa | c:Asakawa | d:Akikawa |
| e:Hiraikawa | | | |

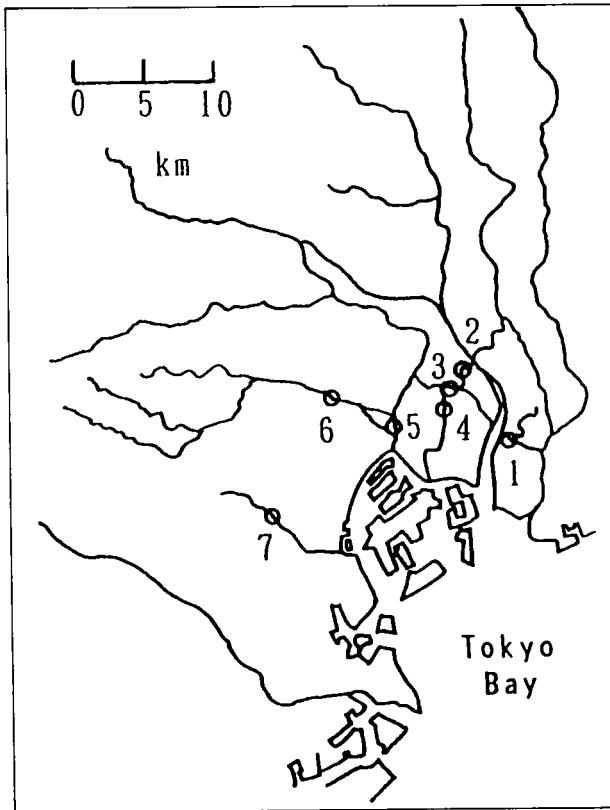


Fig.3 Sampling locations of rivers in Tokyo.

- 1:Shin R.
- 2:Kyunaka R.
- 3:Kitajukken R.
- 4:Yokojukken R.
- 5:Sumida R.
- 6:Kanda R.
- 7:Meguro R.

1-2 採取月日

採取月日は多摩川底質の上流から下流までの8地点及び近接の焼却施設、上・下水処理施設5地点は1993年6月18日から10月16日、多摩川支流及び生物試料は1994年5月28日から8月23日までの間に採取した。

都内河川底質は1990年10月19日から1991年11月20日までに採取されたものである。その他、詳細をTable 1に示した。

Table 1 Sample information

Sampling locations	code	distance(km)	date	remarks
Tama R. Daishi	1	3.8*	1993/6/18	sludge
Maruko	2	14	1993/6/18	sand
Tamasuidou	3	25	1993/6/18	sludge
Koremasa	4	34	1993/8/20	sand
Hino	5	43	1993/7/23	sand
Nagata	6	54	1993/7/23	sand
Ayumi	7	64	1993/7/23	sand
Kawai	8	78	1993/7/23	sand
Syumatsu	A	35	1993/10/16	clay
Kitatama	B	38	1993/11/3	sand
Nishiki-cho	C	43.5	1993/10/16	sand
Akishima**	D	—	1993/10/16	sand
Tama-oh	E	48	1993/10/16	sand
Tributary of Tama R.***				
Nogawa	a	—	1994/5/28	sand
Oogurigawa	b	—	1994/6/11	sand
Asakawa	c	—	1994/6/11	sand
Akikawa	d	—	1994/9/4	sand
Hiraigawa	e	—	1994/9/4	sand
Shin R. Ukita	1	—	1991/11/17	mud
Kyunaka R. Nakahirai	2	—	1991/11/17	mud
Kitajukken R. Fukujin	3	—	1991/11/17	mud
Yokojukken R. Kurihara	4	—	1991/11/17	mud
Sumida R. Shin-oh	5	—	1990/10/19	mud
Kanda R. Funagawara	6	—	1992/11/9	mud
Meguro R. Nanbu	7	—	1991/11/20	sand

* Distance from the river mouth

** Sediments of St.D was not in the Tama River

***Discharge point of tributaries not be included in Table 1

— not measured

2 試薬及びカラム

2-1 試薬

使用した試薬は水酸化カリウム、硝酸銀、無水硫酸ナトリウム（関東化学工業社製特級）、濃硫酸（和光純薬工業社製精密分析用）、*n*-ヘキサン、トルエン（関東化学社製 PCB分析用）、メタノール、塩化メチレン、ベンゼン、アセトン（関東化学社製残留農薬分析用）、シリカゲル（Merck社製Kieselgel160 70-230mesh）、中性アルミナ（Merck社製活性度1）である。標準溶液は1,2,3,4-テトラクロロジベンゾダイオキシン（TCDD）、2,3,7,8-TCDD、オクタクロロジベンゾダイオキシン（OCDD）（GLサイエンス社製）、ポリ塩化ビフェニル（PCB）、3,4,3',4'-PCB（NISHIO）を使用した。その他に次のような試薬を分析方法の評価のため使用した。クロロフェノール類、フタル酸エステル類（東京化成工業）、アルドリン、エンドリン、クロルデン（Spelco）。

2-2 カラム

多層シリカゲルカラムは15mm×30cmカラムにシリカゲル（130℃で一夜活性化したもの）2g、硝酸銀シリカゲル（硝酸銀水溶液を前記シリカゲルに対して10w/w%になるように添加し、よく混合して60℃以下の水浴上で減圧下水分を蒸発させたもの）5g、シリカゲル2g、水酸化カリウムシリカゲル（水酸化カリウムメタノール水溶液を前記シリカゲルに対して2w/w%になるように添加し、よく混合し、60℃以下の水浴上で減圧下水分を蒸発させたもの）5g、シリカゲル2g、44w/w%硫酸シリカゲル（硫酸を前記シリカゲルに対して44w/w%になるようにすばやく添加し、十分振とうし粉末状にしたもの）7g、22w/w%硫酸シリカゲル8g及び無水硫酸ナトリウム10gを*n*-ヘキサンの湿式充填した。

アルミナカラムは10mm×30cmカラムにアルミナ（500℃で一夜活性化したもの）30g、無水硫酸ナトリウム5gを*n*-ヘキサンの湿式充填した。

3 試料の処理

試料の処理方法の概略をFig. 4に示した。

3-1 試料の調整

(1) 底質試料

採取した底質は植物の根、葉及び小石等を除き、60℃～80℃で24時間乾燥した後、9メッシュのふるいを通して調整した。

(2) 生物試料

採取した魚介類はホモジナイズ後、湿重量30g（約5～6匹）を無水硫酸ナトリウム120gで脱水し調整した。

3-2 抽出

(1) 底質試料

乾燥底質30~50gを500ml共栓三角フラスコに入れ、トルエン300mlを用いて、12時間超音波抽出を行った。抽出液は500mlナス型フラスコに移した後、60℃以下の水浴上でロータリーエバポレーターを用いて濃縮乾固し、n-ヘキサン約30~50mlに転溶した。

(2) 生物試料

湿重量30g相当の無水硫酸ナトリウム混合試料を、底にシリカゲル20gを詰めた円筒濾紙に入れ、トルエン500mlを用いて、16時間ソックスレー抽出を行った。抽出液は500mlナス型フラスコに移した後、60℃以下の水浴上でロータリーエバポレーターを用いて濃縮乾固し、n-ヘキサン約30~50mlに転溶した。

3-3 硫酸処理

転溶後のn-ヘキサン溶液は300mlの分液ロートに移した後、濃硫酸10mlを加えて激しく振とうし、静置後硫酸層を除去した。この操作を硫酸層が着色しなくなるまで繰り返し行い、脂質、色素及び硫黄化合物等を除去した。このn-ヘキサン溶液を水50mlで3回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、300mlのナス型フラスコに入れ、40℃水浴上ロータリーエバポレーターで約1mlまでに濃縮した。

3-4 多層シリカゲルカラムクロマト処理

硫酸処理後の濃縮液は多層シリカゲルカラムに入れ液面をカラムヘッドまで流下させた。次いでn-ヘキサン150mlを加えダイオキシン類を溶出し着色物質、フタル酸エステル及び易酸化性物質等を除去した。溶出液は300mlナス型フラスコに入れ、40℃水浴上ロータリーエバポレーターで約1mlまでに濃縮した。

3-5 アルミナカラムクロマト処理

多層シリカゲルカラム処理後の濃縮液は、アルミナカラム処理によって更に精製した。即ち、多層シリカゲルカラム処理と同様に操作し、アルミナカラムに入れた。このカラムに2%ジクロロメタン/n-ヘキサン150mlを加え、PCB及びクロロベンゼン等を溶出させた後(1st fraction)、50%ジクロロメタン/n-ヘキサン200mlでダイオキシン類を溶出させた(2nd fraction)。各フラクションを300mlナス型フラスコに入れ、40℃水浴上ロータリーエバポレーターで濃縮乾固させn-ヘキサン約1mlに転溶した。

クリーンアップ後の濃縮液は、窒素ガスで溶媒を飛散させた後、トルエン100ulを加え、よく振り混ぜて試験溶液とした。

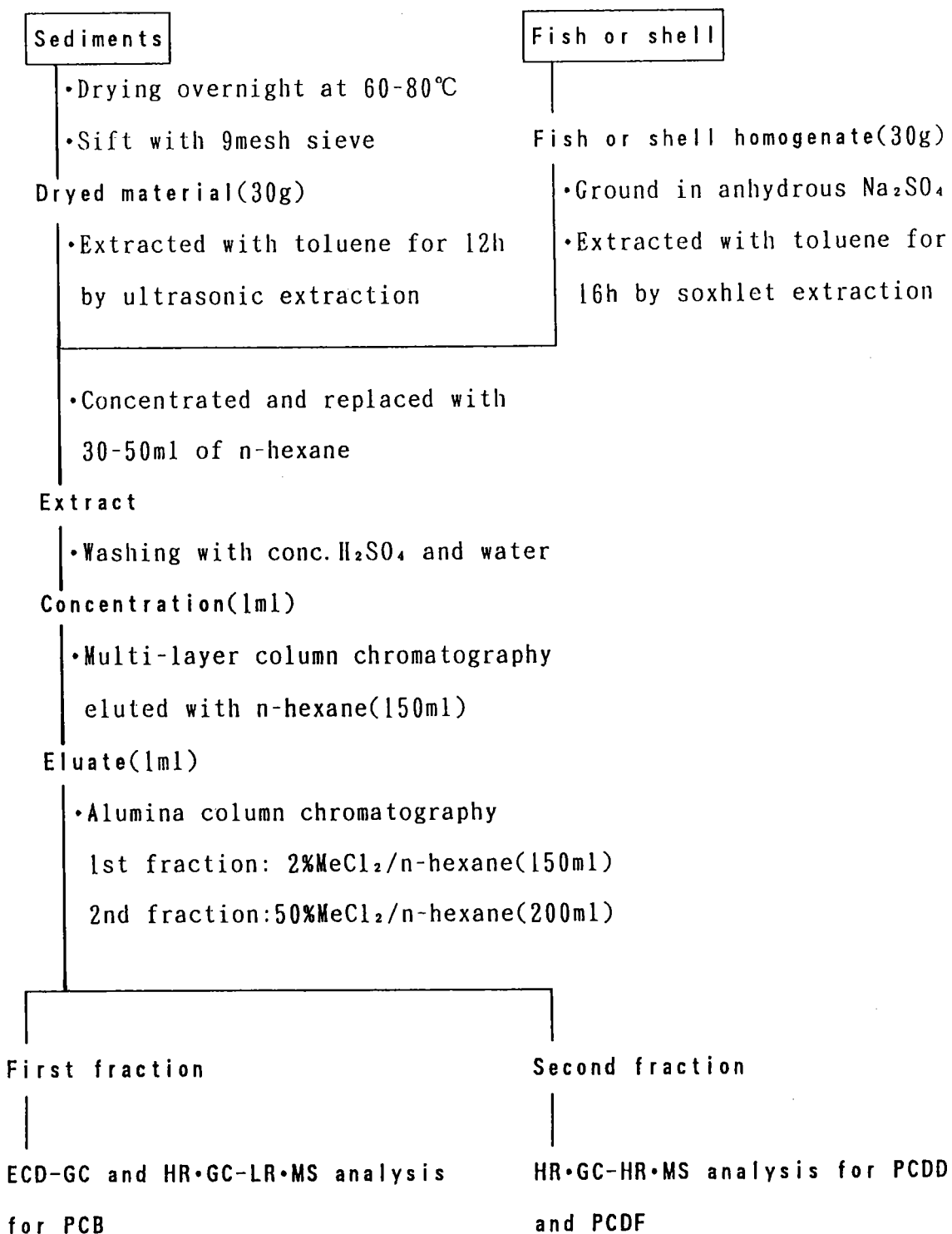


Fig. 4 Outline of Analytical Method for PCDD, PCDF and PCB

4 分析機器

4-1 PCDD及びPCDF分析

日本電子 (JEOL) に分析依頼し、下記の条件により分析を行った。

Hewlett・Packard 5890 II ガスクロマトグラフ・JMS-SX102A質量分析計を用い、高分解能SIM (Selected Ion Monitor) 法により分析を行った。カラムは4塩化物～6塩化物に高分離能をもつ Supelco社製SP-2331 (60m×0.25mm 0.20um) を用い、カラム条件は100℃ 2分保持、100℃～210℃を 20℃/分昇温し、更に、210℃～250℃を 2℃/分昇温し、250℃で45分間保持した。その他の分析条件は以下の通りである。注入口温度250℃、キャリアーガスはヘリウムを使用し、その流速は80ml/分 (25psi)、イオン化電圧70eV、イオン化電流600uA、イオン源温度280℃、イオン化モード EI、分解能10000、注入方法及び注入量はスプリットレスで1ulで行った。PCDD、PCDF各同族体ともにTable 2に示した親イオン群におけるもっとも強いイオンの2つの質量数でSIM分析を行い、イオン強度比が理論値の±30%以内のものについて絶対検量線法により定量を行った。

Table 2 Some acquisition and identification parameters for PCDD and PCDF

Compound	Selected ion ratio A/B	m/z		Theoretical abundance, A/B
		A	B	
TCDF	M/M+2	303.9016	305.8987	0.77
TCDD	M/M+2	319.8965	321.8936	0.77
PeCDF	M+2/M+4	339.8598	341.8569	1.55
PeCDD	M+2/M+4	355.8546	357.8518	1.55
HxCDF	M+2/M+4	373.8209	375.8179	1.24
HxCDD	M+2/M+4	389.8158	391.8128	1.24
HpCDF	M+2/M+4	407.7818	409.7788	1.03
HpCDD	M+2/M+4	423.7769	425.7739	1.03
OCDF	M+2/M+4	441.7431	443.7400	0.89
OCDD	M+2/M+4	457.7380	459.7350	0.89

M: Molecular ion

4-2 PCB分析

(1) ECD-GC (Electron Capture Detector-Gas Chromatography) 分析

日立263-30電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフを使用し分析を行った。カラムはOV-1キャピラリーカラム (25m×0.25mm) を用い、180℃～280℃を 2℃/分昇温、注入口温度280℃、キャリアーガスは窒素、注入方法及び注入量はスプリットレスで1ulで行った。

(2) GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry) 分析

Hewlett・Packard 5890 II ガスクロマトグラフ・JEOL Automass50質量分析計を用い、低分解能SIM法により分析を行った。カラムはCP-Sil 8 CB (25m×0.32mm 0.12um) を用い、カラム条件は80°C 1分保持、80°C~270°Cを10°C/分昇温し、270°Cで5分間保持した。その他分析条件は注入口温度250°C、インターフェース250°C、キャリアーガスはヘリウムを使用し、その流速は53ml/分、イオン化電圧70eV、イオン化電流300uA、イオン源温度250°C、イオン化モードEI、分解能2000、注入方法及び注入量はスプリットレスで1ulで行った。Table 3に示したPCB各同族体親イオン群におけるもっとも強いイオンの2つの質量数でSIM分析を行い、イオン強度比が理論値の±30%以内のものについて 3,4,3',4'-PCBによる絶対検量線法により定量を行った。

Table 3 Some acquisition and identification parameters for PCB

Compound	Selected ion ratio A/B	m/z		Theoretical abundance, A/B
		A	B	
TCB	M/M+2	290	292	0.77
PeCB	M+2/M+4	326	328	1.55
HxCB	M+2/M+4	360	362	1.24
HpCB	M+2/M+4	394	396	1.03

M: Molecular ion

4-3 その他使用機器

(1) FID-GC (Flame Ionization Detector-Gas Chromatography)

日立263-30水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフを使用した。カラムは2%OV-1パッキングカラム(2m×2mm)を用い、分析条件は100°C~260°Cを5°C/分昇温、注入口温度260°C、キャリアーガスはヘリウムを使用した。

(2) HPLC (High Performance Liquid Chromatography)

島津C-R6Aクロマトパックデータ処理装置付属の島津LC-9A液体クロマトグラフを使用した。カラムはODS RP-18 (250mm×4.6mm)を用い、分析条件は展開溶媒メタノール(1ml/分)、検出UV波長235nmで行った。

5 強熱減量の測定

乾燥底質約5gを磁製ルツボに入れ精秤し、電気炉で650°C、2時間加熱した後精秤し、その減量を測定した。

6 ダイオキシン類の毒性評価

ダイオキシン類の毒性評価には、先の序論で述べたように、最も毒性の高い2,3,7,8-TCDDに対する毒性等価係数(TEF)に、ダイオキシン類の残留濃度を乗じたものを2,3,7,8-TCDD相当量(TEQ)とし、この値によって、ダイオキシン類の汚染程度の総合評価が行われる。TEFは、Table 4に示したように各国により多少異なるが、本研究では使用が急増しているI-TEFによりPCDD及びPCDFのTEQを算出した。なお、Co-PCBに関しては、標品が3,3',4,4'-TCBの一種類しかなく、正確な同定及び定量ができないため、TEQの算出を行っていない。

Table 4 2, 3, 7, 8-TCDD equivalency toxicity factors of PCDD, PCDF and Co-PCB isomers

Compound	2, 3, 7, 8-TCDD equivalency toxicity factor(TEF)				
	FHO	Nordic	I-TEF	Hamberg et al.	Safe et al.
2, 3, 7, 8-TeCDD	1	1	1		
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	0.1	0.5	0.5		
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	0.1	0.1	0.1		
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0.1	0.1	0.1		
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	0.01	0.01	0.01		
OCDD	0.001	0.001	0.001		

2, 3, 7, 8-TeCDF	0.1	0.1	0.1		
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0.1	0.01	0.05		
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	0.1	0.5	0.5		
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	0.1	0.1	0.1		
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	0.1	0.1	0.1		
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	0.1	0.1	0.1		
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	0.01	0.01	0.01		
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	0.01	0.01	0.01		
OCDF	0.001	0.001	0.001		

3, 3', 4, 4' -TeCB				0.001	0.01
3, 3', 4, 4', 5-PeCB				0.15	0.1
3, 3', 4, 4', 5, 5' -HxCB				0.006	0.05
Monoortho Co-PCB					0.001

Te: tetra, Pe: penta, Hx: hexa, Hp: hepta, O: octa

7 統計処理

多摩川水系底質中のダイオキシン類の発生源を解明するために、本研究によるダイオキシン類の分析データと現在までに報告されているデータをもとに統計学的処理(主成分分析法)を行った⁶⁰⁾。

第二章 結果及び考察

1 分析方法の評価

1-1 抽出溶媒の検討

試料分析の出発点は溶媒による抽出である。抽出方法は試料により異なり、底質試料の抽出法としては、ソックスレー抽出と超音波抽出が代表的なものであり、またそれぞれ用いる有機溶媒によって変法となる。ソックスレー抽出の溶媒としては、ベンゼン/エタノール、トルエン等があり、また超音波抽出法としては、DMSO、アセトン、アセトニトリル、メタノール/クロロホルム等がある。Kookeら⁶¹⁾の研究では、トルエン、ベンゼンによるソックスレー抽出が最も抽出効率が良いとされ、超音波抽出の抽出効率は非常に低いとされている。しかし、Kookeら⁶¹⁾の研究では、ソックスレー抽出と超音波抽出とで使用した溶媒が異なり、しかも抽出時間はソックスレー抽出が24時間、超音波抽出が20分であった。Beardら⁶²⁾の研究では、トルエン、ベンゼンを用いた超音波抽出により抽出時間及び抽出温度を変化させ、ソックスレー抽出より短時間(6時間)の抽出で同程度の抽出効率が得られることを確認している⁶¹⁾。そこで、抽出方法には処理が簡便である超音波抽出法をBeardらの2倍の抽出時間(12時間)で行うことにし、ここでは抽出溶媒の検討を行った。

方法は底質試料に1, 2, 3, 4-TCDD, OCDDを添加し、トルエン、n-ヘキサン、ベンゼン、ジクロロメタン、3%トルエン/n-ヘキサン、3%トルエン/アセトン、50%ヘキサン/アセトンの7種の溶媒で実験を行い、HPLC分析によりそれぞれの回収率を求めた。その結果をTable 5に示した。

Table 5 The extractability with each solvent for 1, 2, 3, 4-TCDD and OCDD

Solvent	Recovery(%)	
	1, 2, 3, 4-TCDD	OCDD
Toluene	94.5	83.8
n-hexane	15.8	ND
Benzene	NA	41.8
Dichlorometane	58.6	46.4
3%Toluene/n-hexane	92.4	66.6
3%Toluene/acetone	86.7	71.0
50%n-hexane/acetone	42.0	21.1

ND: not detected NA: not analyzed

この表から明らかなように、トルエンが1, 2, 3, 4-TCDD, OCDDともに回収率が良く、続いて3%トルエン/n-ヘキサン、3%トルエン/アセトンであった。これは、ダイオキシン類がトルエンに対し、特に溶解性に富むことが要因と考えられ、この結果より抽出溶媒をトルエンと決定した。

一方、生物試料の抽出方法としては、ダイオキシン類は脂肪とともに抽出されることが多く、ダイオキシン類分析における脂肪抽出法は研究者間でかなり相違しており、考えられる抽出法において完

全に比較検討した例がない。Ryanら⁶³⁾の研究では、組織浸透性の強いアセトンと脂肪抽出力の強いn-ヘキサンの混液をホモジナイズした試料に添加、激しく振とうし、有機溶媒に目的物質を移行させた後、極性物質を含むアセトンをn-ヘキサンから分離するために水を加え激しく振とうし、上層に遊離する脂肪分及びダイオキシン類などを含むn-ヘキサン相を分離している。Goldmanら⁶⁴⁾の場合、あらかじめ無水硫酸ナトリウムにより脱水、細粉化した試料を使用することにより、抽出効率の向上、極性物質混入の減少及び抽出時間の短縮を計り、n-ヘキサン/塩化メチレンによって振とう抽出している。しかし、これら振とう抽出の場合、しばしばエマルジョンを生成し、抽出操作に手間がかかるため、Tarhanenら⁶⁵⁾はソックスレー抽出法を行っている。そこで本研究では、生体試料をホモジナイズした後、湿重量30gに対して4倍量の無水硫酸ナトリウムで脱水、細粉化した試料を底にシリカゲル20gを詰めた円筒濾紙に入れ、ソックスレー抽出を16時間行うことに決定した。抽出溶媒は底質試料と同様に、トルエンで行った。超音波抽出も考えられたが、底質試料と異なり多量の無水硫酸ナトリウムとの混合試料のため、大量の抽出溶媒が必要となり、濃縮にも長時間かかり適切でないと判断した。

1-2 精製方法の検討

複雑な試料中のダイオキシン類を分析するためには、GC-MSにかける前のクリーンアップが相当重要である。これには、化学処理、液々分配、カラムクロマトグラフィーなどが組み合わせて用いられ、研究者及び分析に使用するGC-MSの分解能によってその方法は異なる。Lamparskiら⁶⁶⁾は、各種環境粒子状物質を対象として試薬を吸着させたシリカゲルを用いる画期的なダイオキシン類の分離、精製法を開発し、彼らの固相精製の原理は各種環境試料を対象とした分析に広く応用されている。Miyataら⁶⁷⁾は、Lamparskiら⁶⁶⁾の方法を簡易化した多層カラムを開発し、これにより、着色物質、フタル酸エステル、p,p'-DDE、易酸化性物質を除去する。次に、中性アルミナカラムを用いて、高濃度に存在するPCB、クロロベンゼンなどの大部分を除去した後、ダイオキシン類を50%塩化メチレン/n-ヘキサンで溶出する。本研究では、このMiyataら⁶⁷⁾の方法を参考にすることにし、そのクリーンアップ効果の確認を行った。

まず多層シリカカラムに、フタル酸エステル類10ug、1,2,3,4-TCDD、OCDD各1.5ugを添加し、多層シリカカラムにおけるクリーンアップ効果及びダイオキシン類の回収を確認した。Fig. 5は、添加前(a)と添加後(b)をFID-GCで分析したものである。(a)ではフタル酸エステル類のピークが見られ、(b)ではそのピークが見られない。

1,2,3,4-TCDD、OCDDは添加量がFID-GCの検出限界下で検出されないため、回収率は高感度のECD-GCにより求め、その結果をTable 6に示した。1,2,3,4-TCDD、OCDDはともに良好な回収率が得られた。

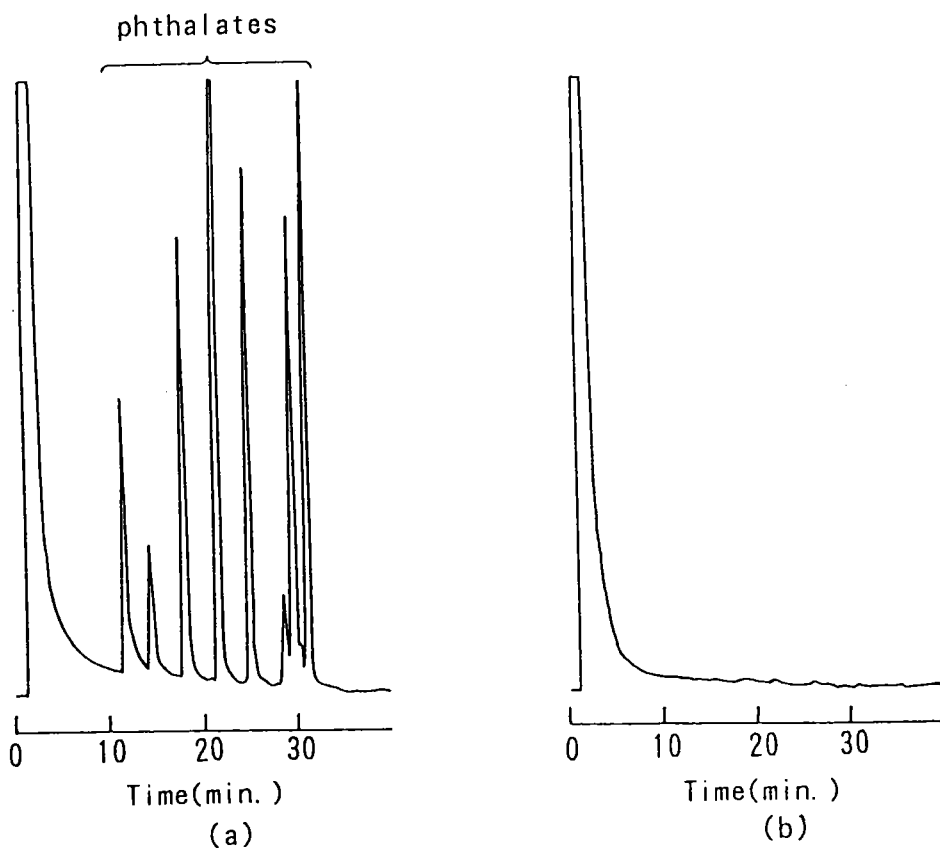


Fig. 5 FID-gas chromatograms of phthalates and PCDD solution before(left:a) and after(right:b) treatment with multi-layer column.
The GC conditions, see experimental

Table 6 Recovery tests for
1, 2, 3, 4-TCDD and OCDD

Compound	Added(ug)	Recovery(%)
1, 2, 3, 4-TCDD	1.5	105.2
OCDD	1.5	72.2

次に、アルミナカラムクロマトグラフィーの確認を行った。アルミナカラムに、PCB 50ug、1,2,4-TrCDD、1,2,3,4-TCDD、HpCDD、OCDDをそれぞれ10ug添加し、2つのフラクションに分画した。Fig. 6は、分画前(a)と分画後(b) (1st fraction及び2nd fraction) のECD-GC分析の結果を示したものである。この結果より明らかなように、PCBとダイオキシン類はアルミナカラムにより分離精製されることが分かった。

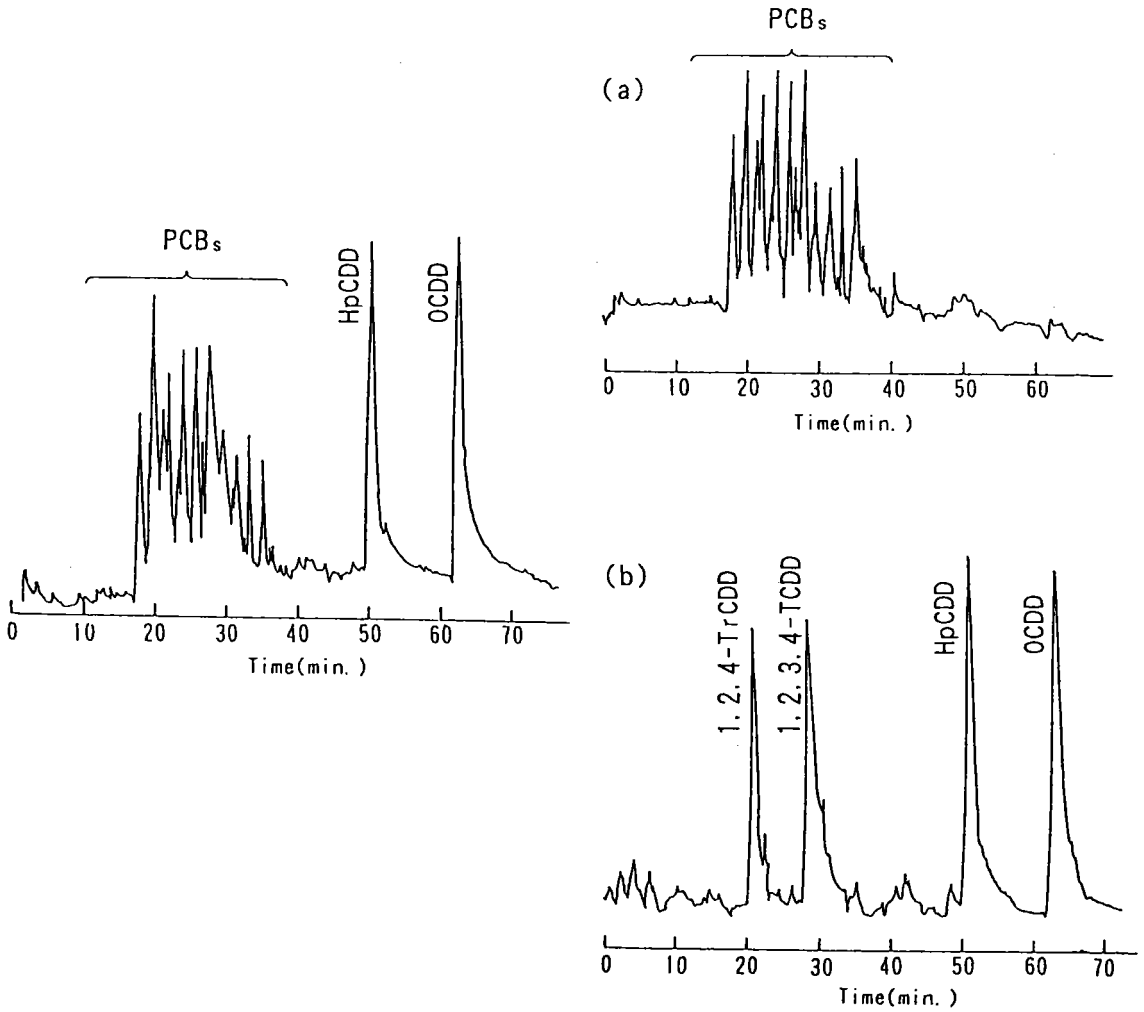


Fig. 6 ECD-gas chromatograms of PCB and PCDD solution before (left) and after (right a: 2% dichloromethane/n-hexane b: 50% dichloromethane/n-hexane) treatment with alumina column. The GC conditions, see experimental

また、添加回収率の結果をTable 7に示した。この表からダイオキシン類の回収率は非常に高いことがわかった。

Table 7 Recovery tests for 1, 2, 4-TrCDD, 1, 2, 3, 4-TCDD, HpCDD and OCDD

Compound	Added(ug)	Recovery(%)
1, 2, 4-TrCDD	10	89.3
1, 2, 3, 4-TCDD	10	96.0
HpCDD	10	108.7
OCDD	10	102.1

以上より、ダイオキシン類の精製法をFig. 4に示した方法により行うこととし、実際の底質にダイオキシン類を添加し、Fig. 4の方法で回収率を求めたのがTable 8である。1, 2, 3, 4-TCDD、OCDD共に回収率80%以上と良好な結果が得られた。

Table 8 Recovery tests for 1, 2, 3, 4-TCDD and OCDD

Compound	Added(ug)	Recovery(%)			Mean \pm SD
		1st	2nd	3rd	
1, 2, 3, 4-TCDD	1	137.0	122.9	108.9	122.9 \pm 14.1
OCDD	1	82.1	82.1	105.5	89.9 \pm 13.5

1-3 ブランクの確認

ダイオキシン類の分析には、極微量の分析が要求されるため、処理過程におけるダイオキシン類の混入をあらかじめ確認しておく必要がある。そこでTable 9に、全操作過程におけるブランク試験の結果を示した。この結果より、TCDD (1, 2, 3, 4-TCDD) 及びOCDDが他の同族体と比較し汚染が確認された。これは、研究室で使用している標品 (1, 2, 3, 4-TCDD、OCDD) による汚染と思われる。しかし、今後の分析及びデータ処理において、処理操作中におけるダイオキシン類の混入は極めて微量であり、影響はないと考えた。

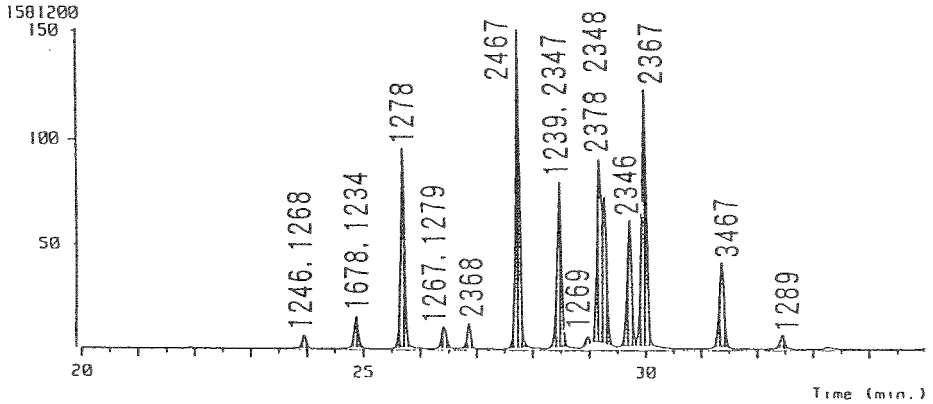
Table 9 Blank values of PCDD and PCDF

Compound	Value(pg)
TCDD	151.92*
TCDF	ND
PeCDD	9.32
PeCDF	0.86
HxCDD	ND
HxCDF	ND
HpCDD	2.00
HpCDF	ND
OCDD	69.68*
OCDF	ND

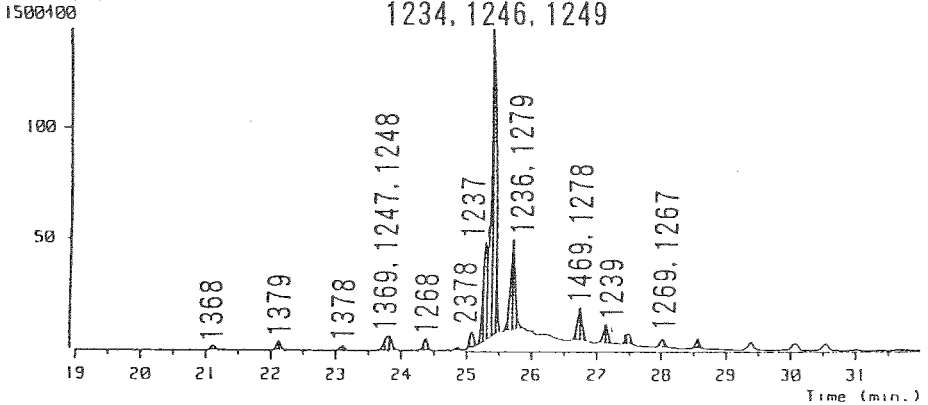
* contaminated(1,2,3,4-TCDD and OCDD)

以上より、ダイオキシン類の分析方法について検討したが、実際の底質試料の分析チャートをFig. 7に示した。

TCDF(m/z: 305. 8987)

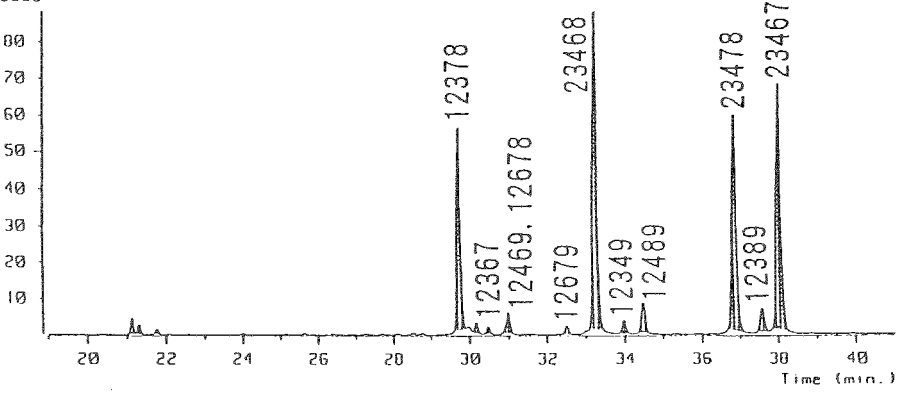


TCDD(m/z: 321. 8936)



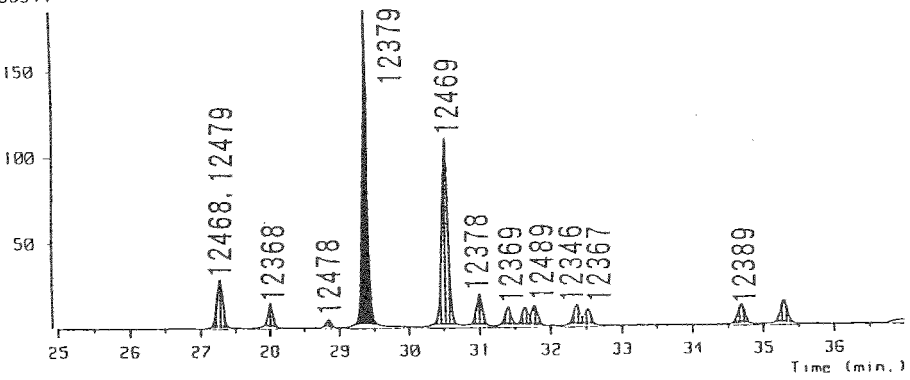
PeCDF(m/z: 339. 8598)

923868



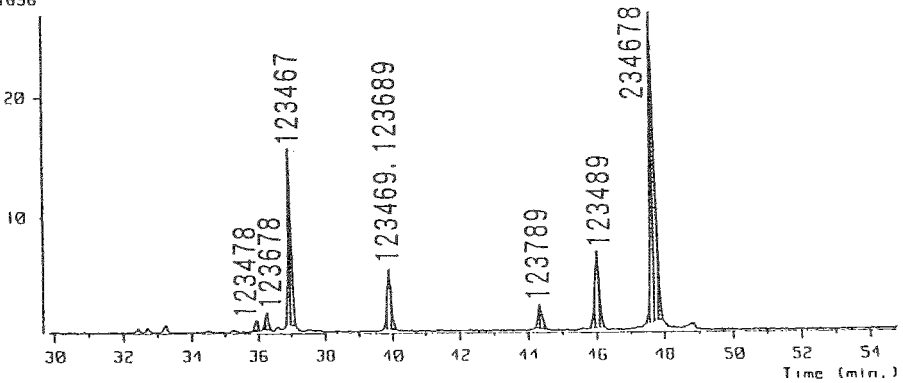
PeCDD(m/z: 355. 8546)

1938944

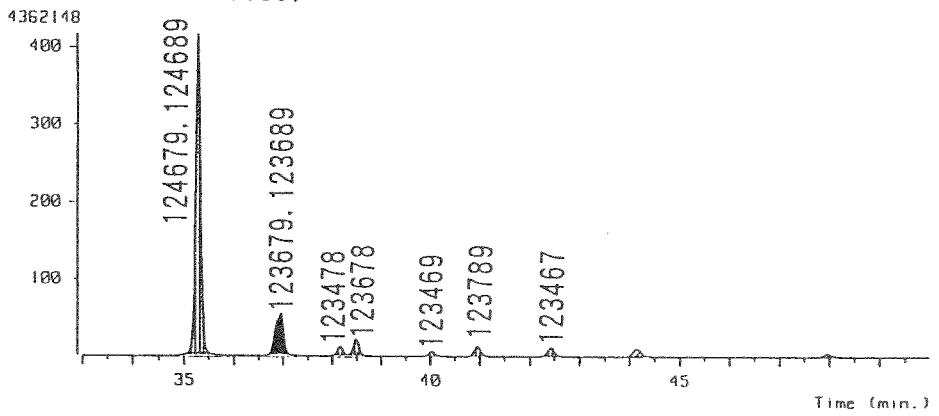


HxCDF(m/z: 373. 8209)

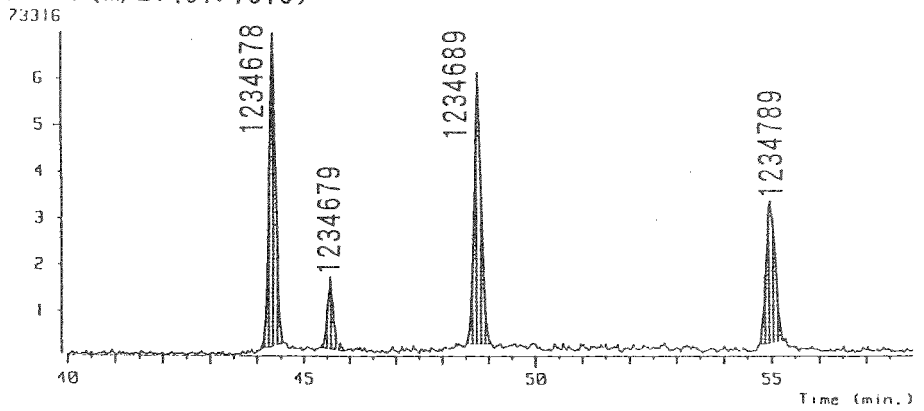
201696



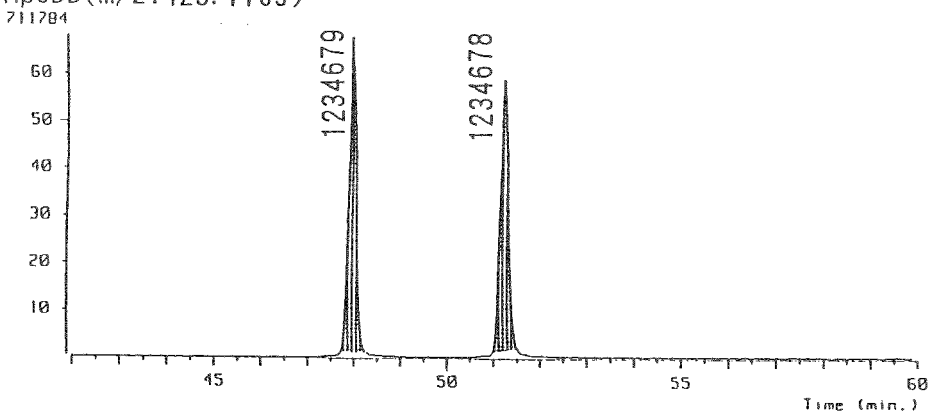
HxCDD(m/z: 389. 8158)



HoCDF(m/z: 407. 7818)

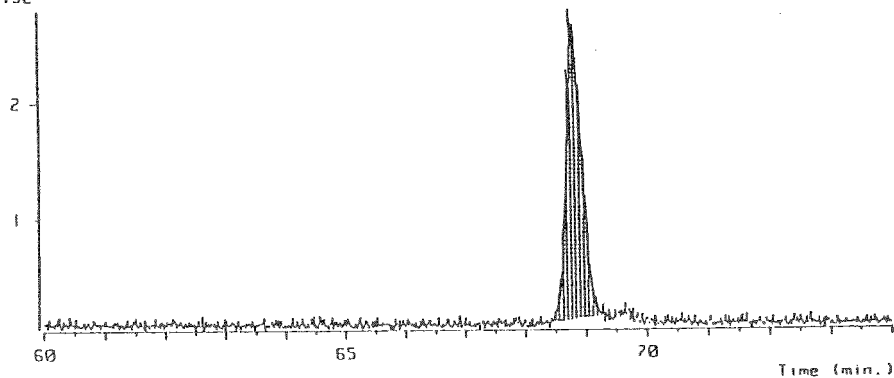


HpCDD(m/z: 423. 7769)



OCDF(m/z:443.7400)

29152



OCDD(m/z:459.7350)

2023492

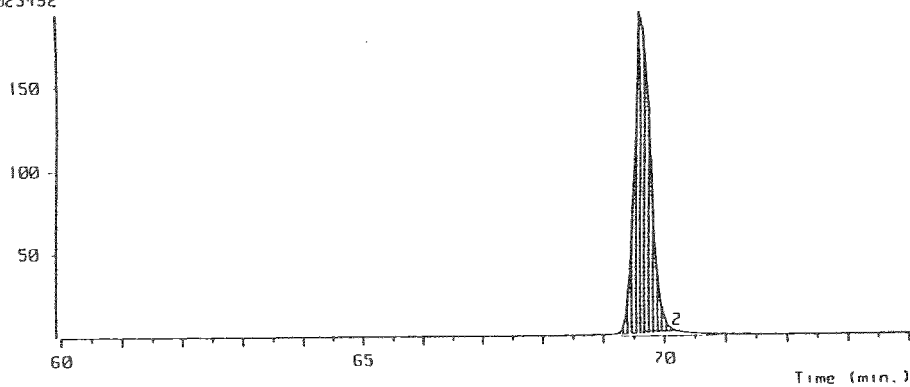


Fig.7 HRGC/HRMS SIM chromatograms of PCDD and PCDF in sediments
The GC conditions, see experimental

2 多摩川水系底質中のダイオキシン類の分布

2-1 多摩川本流底質中のダイオキシン類の確認

(1) 下流域から上流域におけるダイオキシン類の組成

多摩川の下流域から上流域までの8地点(No.1~No.8)から得られた底質中のダイオキシン類濃度レベルの分布をFig. 8に示した。PCDDは下流域から上流域の全試料より検出され、total-PCDDの濃度範囲は25.6~186.1(pg/g, dry)であり、最下流地点(No.1)底質中の濃度が最も高く、中流域、上流域と行くに従いPCDDの濃度は減少する傾向が見られた。No.7地点におけるPCDDの濃度の上昇は、No.6地点との間に位置する羽村堰堤による底質の堆積の影響もしくは産業工業や生活排水等の汚染が推測された。なお、最強毒物である2,3,7,8-TCDDは8検体中5検体から検出され、その濃度範囲は、ND~0.8(pg/g, dry)と極めて微量であった。

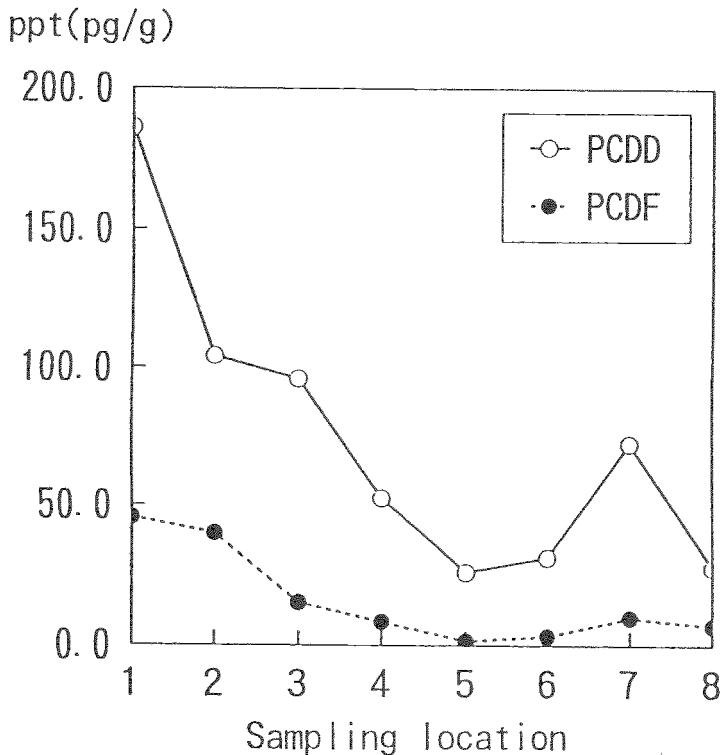
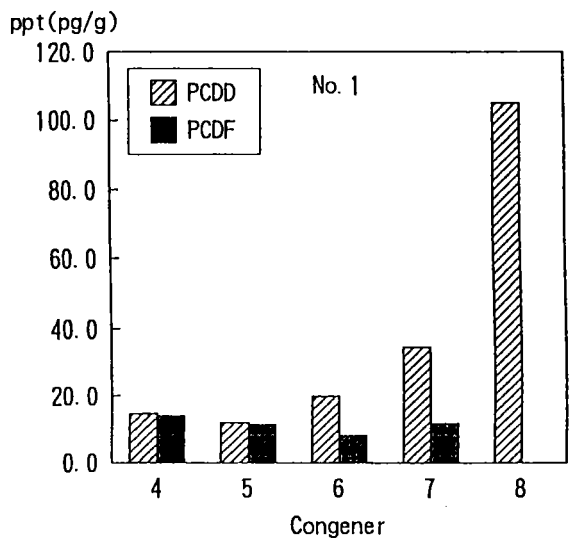
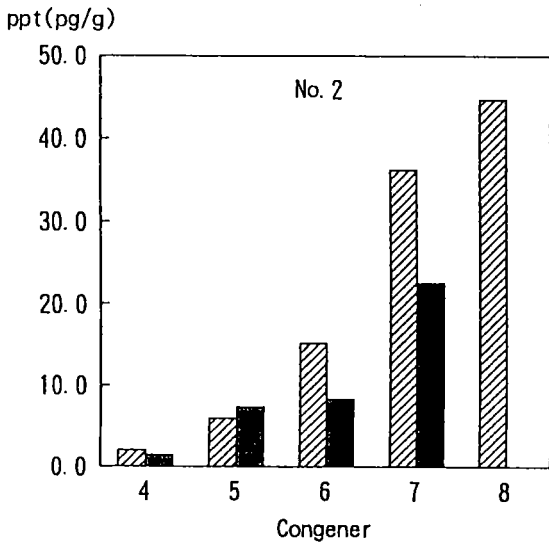


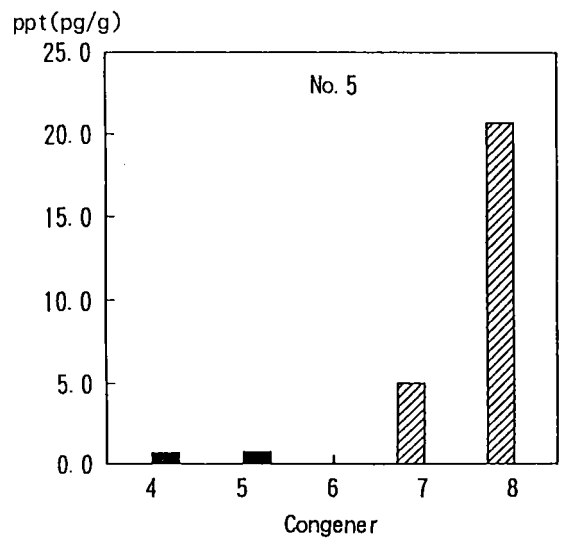
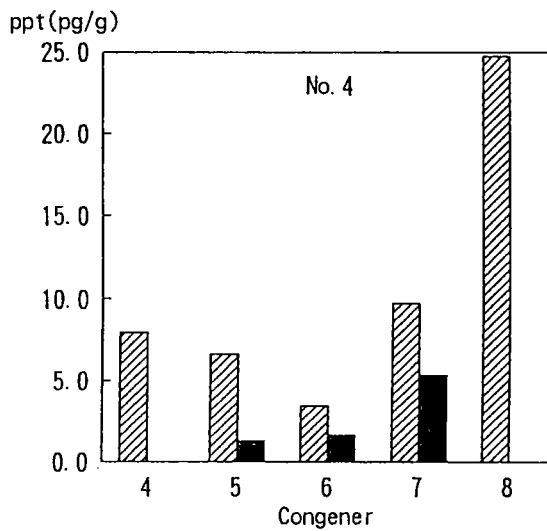
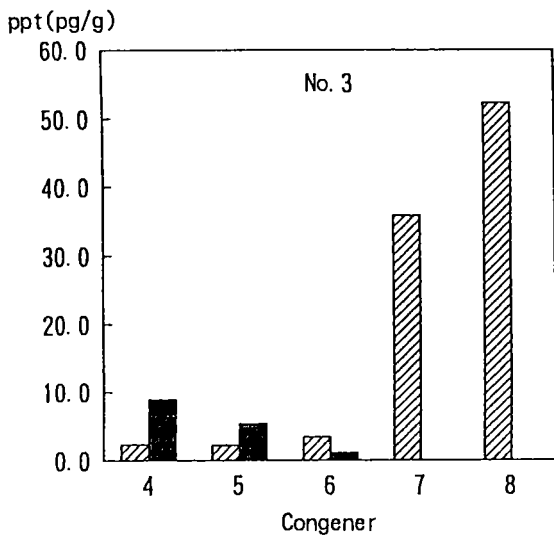
Fig. 8 Concentrations of PCDD and PCDF in sediments taken from the Tama River

一方、PCDFはPCDDと同様に全流域から検出され、total-PCDFの濃度範囲は1.4~45.5(pg/g, dry)であり、最下流地点(No.1)で最も高く、PCDDと全く同様な傾向がみられた。また、多摩川底質中のtotal-PCDDはすべての地点においてtotal-PCDFより高い濃度(mean 7.2倍PCDD/PCDF)を示したことから、多摩川はPCDFよりPCDDによって主に汚染されていることが判った。

Fig. 9には底質中ダイオキシン類の同族体構成を示した。PCDDの同族体構成では、下流域（No. 1～No. 3）および中流域（No. 4～No. 6）においてOCDDの濃度が他の同族体と比較して高く（mean 71.5%）、ついでHpCDD（mean 21.7%）あり、最も低い値を示したのはPeCDD（mean 3.7%）であった。上流域ではTeCDDの濃度が高く（mean 33.0%）、ついでOCDD（mean 27.7%）であった。

また、PCDFの同族体構成では、HpCDFの濃度が比較的高い値（mean 5.4%）を示し、ついでPeCDF（mean 4.0%）、TeCDF（mean 3.5%）であり、PCDDほど各同族体間の濃度差はなく、OCDFは全検体で検出されなかった。





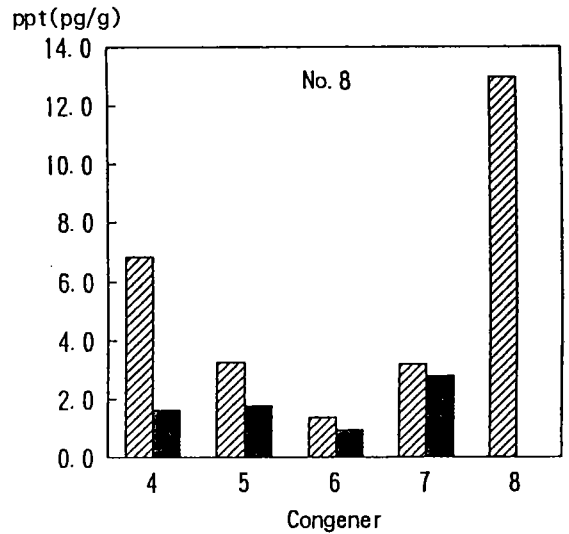
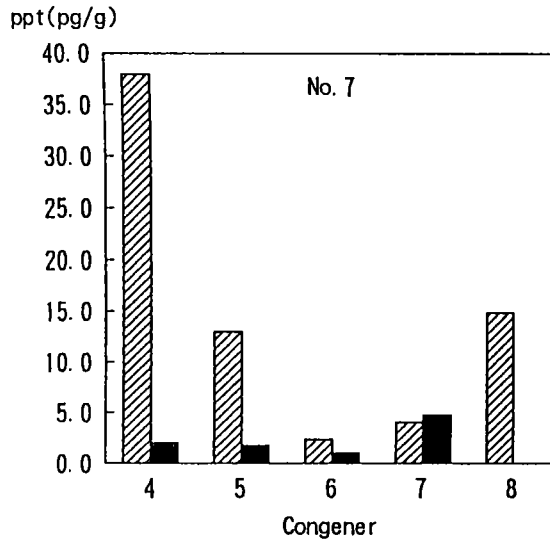
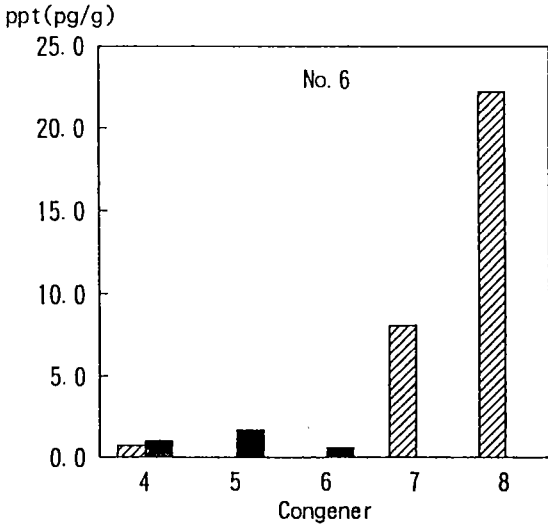


Fig. 9
Congener distribution patterns
in sediments(No.1~No.8) taken
from the Tama River

以上を踏まえて、河川底質中のダイオキシン類に関する現在までの報告の中で、濃度レベル及び同族体構成に関する主要な文献と比較検討した。Hiraoka⁶⁸⁾の研究によれば、わが国におけるPCDD + PCDFの年間推定発生量は、3976-8436TEQg (2, 3, 7, 8-TCDD相当)であり、78-88%が都市固形廃棄物 (MSW) の焼却に由来する物であると報告されている。また、廃棄有機塩素化合物と廃油 (460TEQg)、病院廃棄物 (80-240TEQg) 及び金属製造工場 (250TEQg) からも比較的多く発生する。一方、製紙工場からの生成量は少ない。わが国においては、PCDD、PCDFの殆どは燃焼過程により生成したものと考えられる。Miyata⁶⁹⁾は、大阪市内の河川底質中のPCDDやPCDFの分析を行い、その同族体構成は、MSW焼却場の飛灰と類似していることを確認している。さらにEitzer⁷⁰⁾は、Housatonic川底質中のダイオキシン類の分析を行い、その発生源を焼却場等の拡散的な汚染いわゆる非点汚染源と産業排水等の部分的な汚染いわゆる点汚染源とに分類し、非点汚染源及び点汚染源での同族体分布の違いから、焼却場以外のダイオキシン類発生源の可能性を示した。非点汚染源には、ゴミ焼却炉、金属精錬関連施設の排煙、廃油等の焼却、さらに自動車の排ガスやタバコの煙もこれに含まれ、点汚染源には、紙パルプ工場等が含まれる。非点汚染源における河川底質汚染は、焼却炉においてクロロベンゼン、クロロフェノール、塩化ビニル等の有機塩素系化合物の加熱によりダイオキシン類が生成し、大気中に排出され、大気粉塵が自然降下もしくは雨等により降下することによって起こると考えられる。沈降した粉塵は、河川底質中に堆積するため、底質中のダイオキシン類同族体構成は、その粉塵中の同族体構成に類似する。Eitzer⁷¹⁾は、大気粉塵中のPCDD及びPCDFの同族体構成を調査したところ、PCDDでは置換塩素数が増えるにつれて同族体組成比が増加し、HxCDD-OCDDが主成分となる。一方、PCDFではTCDF、PeCDF及びHpCDFが相対的に多くなることを確認している。今回の調査結果で得られた下流域及び中流域での同族体構成は、この粉塵中の同族体構成と良く類似していた。特に、中流域でのNo. 5、No. 6では酷似しており、それより下流域では、工場頻度の上昇に伴う汚染の影響により、同族体構成の若干の差異が見られた。また、上流域での同族体構成では、明らかに粉塵中とは異なり、他の発生源が示唆された。

Fig. 10に多摩川底質 (No. 1) 及び飛灰中のPeCDDの代表的な異性体パターンを示した。Fig. 10に示したように、PeCDDの異性体パターンは飛灰のそれと良く類似していることが判った。なお、各異性体の濃度は巻末のAppendixに示した。

今回調査した底質中のPCDD及びPCDFをTable 4に示した国際毒性評価係数 (I-TEF: international toxicity equivalency factor) を用いてTEQ (2, 3, 7, 8-TCDD equivalent) の値として算出したものがFig. 11である。なお、今回の研究では、Co-PCBの標品が 3, 3', 4, 4'-TCBの一種類しかなく、正確な同定及び定量ができないため、PCDD及びPCDFのみでTEQを算出した。TEQ値の範囲は0.05 ~ 2.8 (pg/g) であり、最下流地点 (No. 1) で最も高く、Fig. 8と類似した傾向が得られた。河川底質中のTEQ値に対する危険度評価は、著者らの知る限り、明確な評価はされておらず、今回の結果に対して危険度を評価することはできない。しかし、これまで発表されている文献を見る限りで

は今回のTEQ値は非常に小さい値であった。

参考としては、土壌中のTEQ値に対する危険度評価として、Paustenbachら^{7,2)}の研究があり、それによれば土壌中の2,3,7,8-TCDDの濃度が100pg/g (TEQ=100)のところでも生活しても、発癌の確率は 10^{-6} 以下であると報告している。

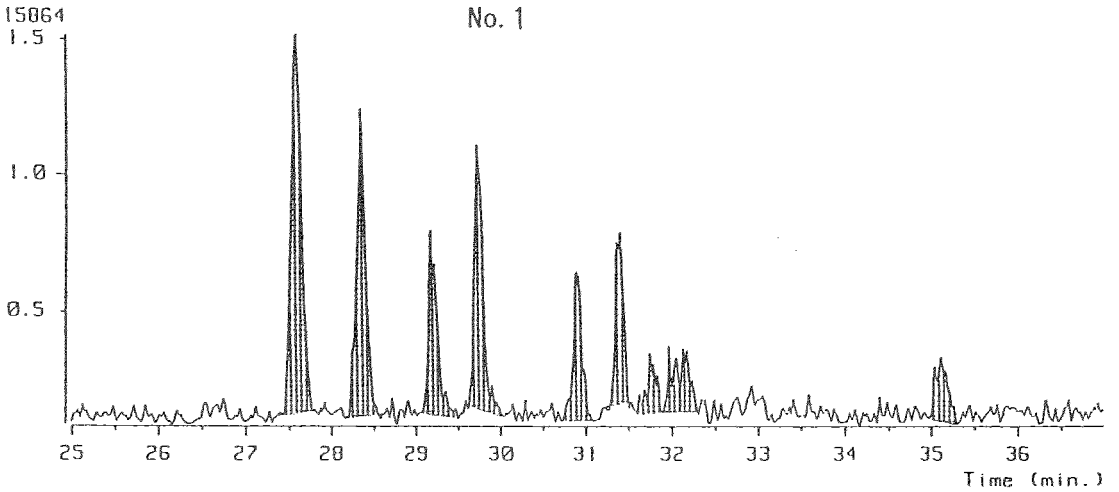
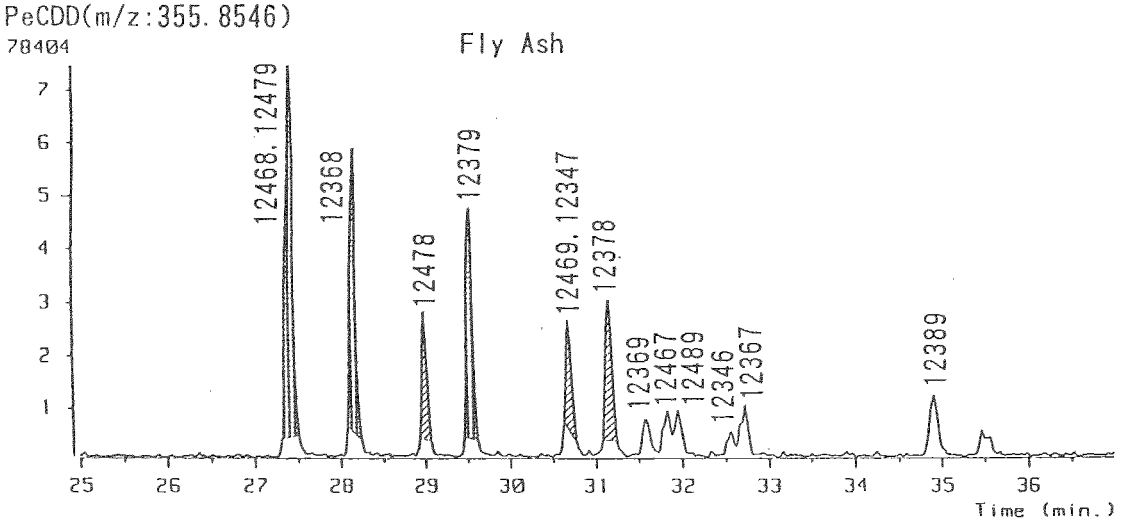


Fig. 10 Typical HRGC/HRMS SIM chromatograms of PeCDD in sediments(No.1) and fly ash.

The GC conditions, see experimental

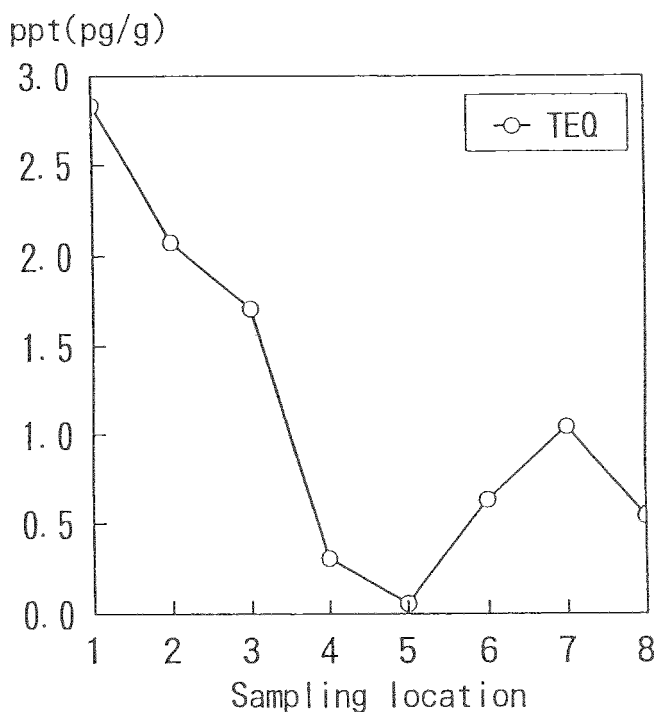


Fig. 11 Concentrations of TEQ in sediments taken from the Tama River

(2) 焼却処理場及び上・下水処理場付近のダイオキシン類の組成

次に、多摩川水系底質中のダイオキシン類の発生源を解明するため、多摩川流域にある焼却処理場及び上・下水処理場施設付近の多摩川底質を分析した。Fig. 12では、これら処理施設付近 (St. A ~ St. E) における底質中ダイオキシン類の濃度レベル分布を示した。なお、St. Dで採取された底質は、多摩川底質でなく、焼却排水路と思われるところより採取されたものであり、その他の底質は全て多摩川底質である。

底質中のtotal-PCDDの濃度範囲は、67.5~2214.7(pg/g, dry)であり、焼却施設付近 (St. A, St. D)の値が上・下水施設付近 (St. B, St. C, St. E)の値と比較して高く、いずれの底質もFig. 8で示したtotal-PCDDよりも高い値を示した。なお、2, 3, 7, 8-TCDDは5検体中4検体から検出され、その濃度範囲は、ND~1.1(pg/g, dry)であり、焼却施設付近で比較的高濃度に検出された (Appendix)。一方、total-PCDFの濃度範囲は、15.4~326.4(pg/g, dry)であり、PCDDと同様に、焼却施設付近において高濃度に検出され、Fig. 8で示したtotal-PCDFよりも高い値を示した。また、全ての処理施設地点において、PCDDはPCDFの濃度よりも高い値 (mean 3.5倍PCDD/PCDF)を示し、先の多摩川底質 (No. 1 ~ No. 8)と同様な傾向であった。以上より、焼却処理施設及び上・下水施設は多摩川水系のダイオキシン類汚染に関与しており、特に焼却施設付近で高濃度にダイオキシン類が検出されたことから焼却施設の影響をかなり受けていると考えられた。

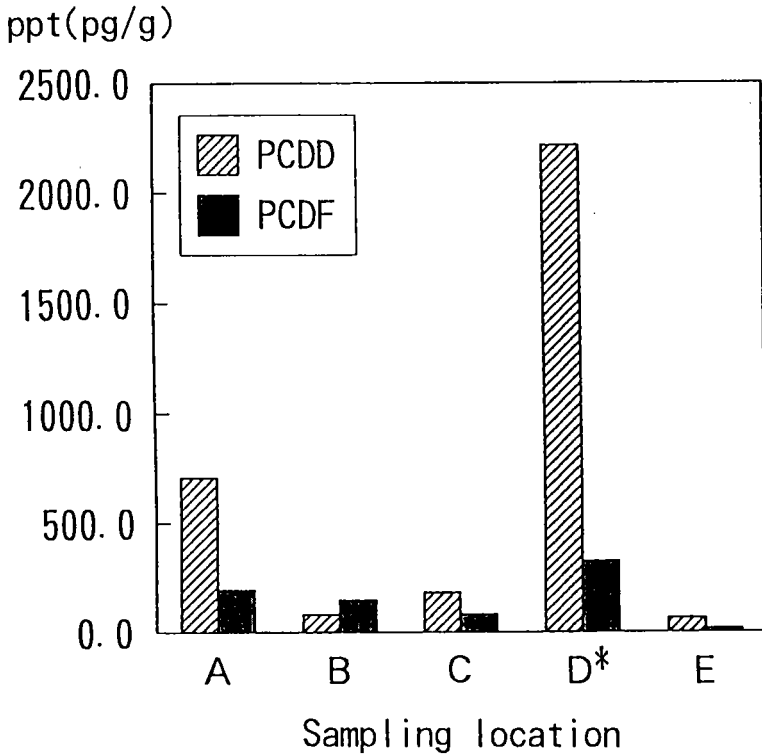
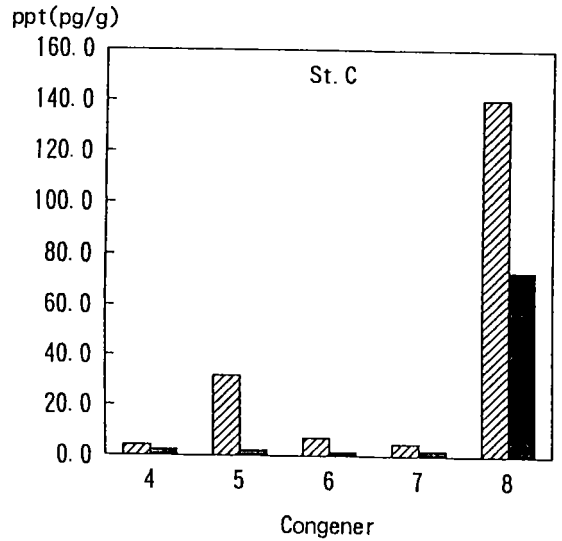
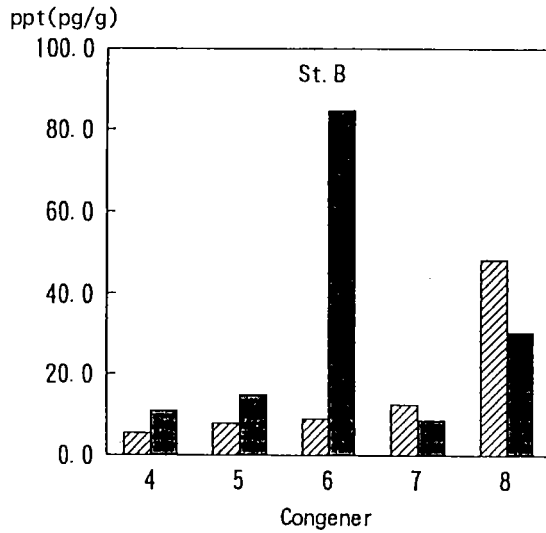
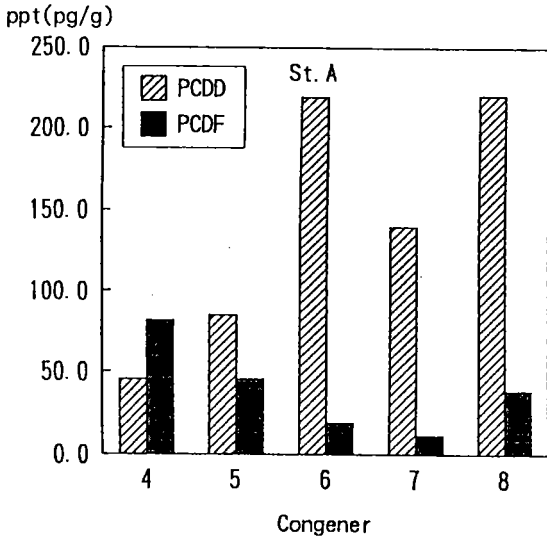


Fig. 12 Concentrations of PCDD and PCDF in sediments taken from the Tama River
 *Sediment of St. D was not in the Tama River

Fig. 13ではこれらの同族体構成を示した。焼却処理付近において、St. AにおけるPCDDの同族体構成は、HxCDDの濃度が最も高く(24.2%)、ついでOCDD(24.0%)であった。また、PCDFの同族体構成は、TeCDFが最も高い値(9.0%)を示した。これまでの焼却由来と推定された多摩川底質とは、HxCDD及びTeCDFの割合が比較的高い点で異なるが、これは低塩素化体の含有量の多い飛灰が焼却施設近くに落下したものと思われる。また、St. A付近には、尿尿処理場や産業廃棄物が集められる終末処理場があり、産業排水の流出が示唆されるため、それらによる影響も否定できないと思われた。

次に、St. Dにおける同族体構成では、OCDDの濃度が最も高く(66.8%)、ついでHxCDD(9.2%)であった。また、PCDFの同族体構成では、OCDFが最も高い値(8.0%)を示したが、PCDDほど各同族体間の濃度差はみられなかった。St. Dの底質は、同族体構成及び濃度レベルから、St. D付近の焼却施設(昭島焼却場)の影響を受けていると考えられ、また、中流域における底質(No. 5、No. 6)中の同族体構成と類似していた。このことから、昭島焼却場は中流域(No. 5、No. 6)における汚染源の可能性が示唆された。



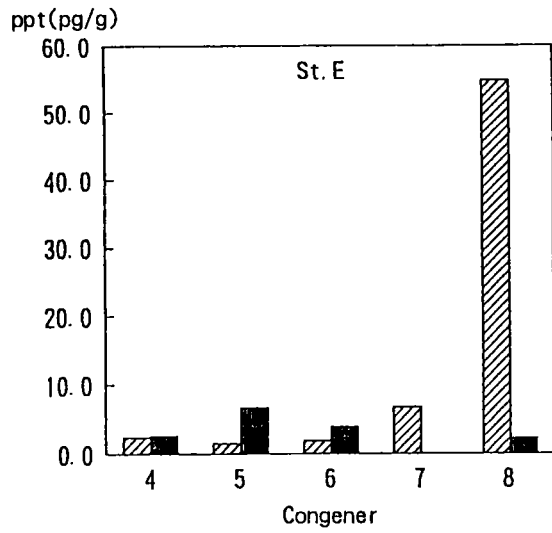
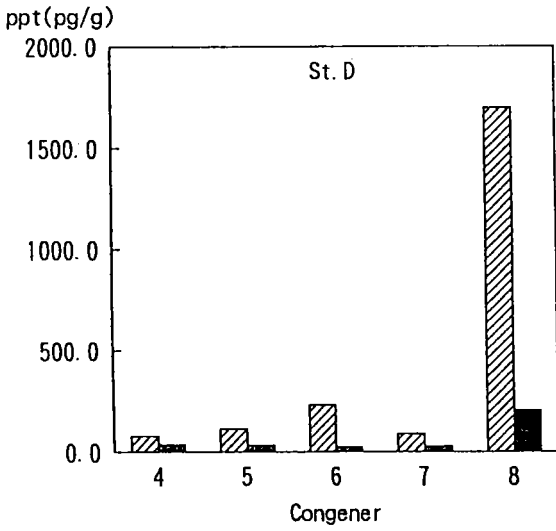


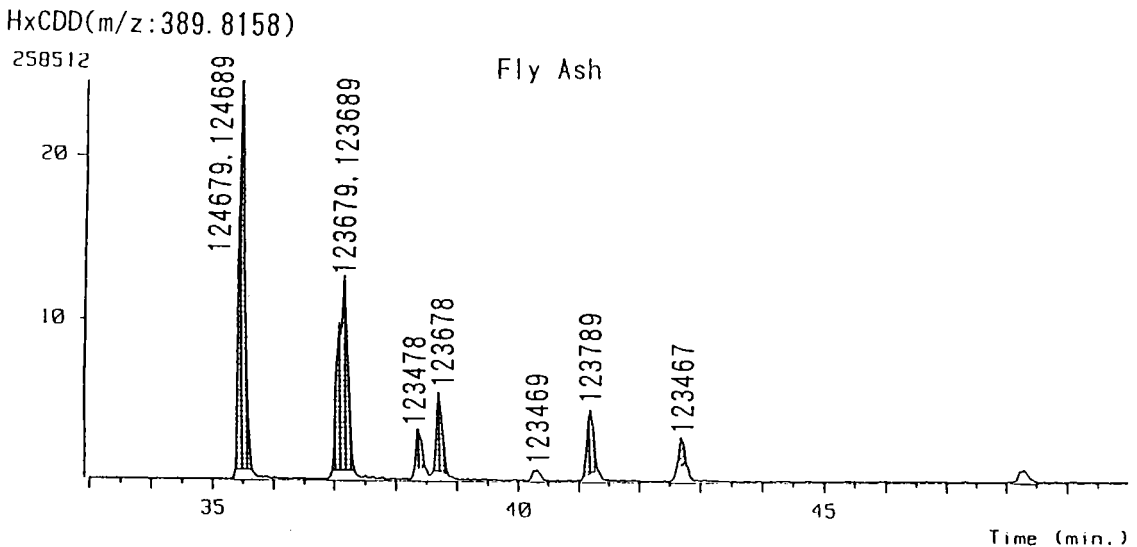
Fig. 13 Congener distribution pattern in sediments taken from the Tama River

上・下水施設付近において、St. C、St. Eの同族体構成では、St. Dと同様にOCDDの濃度が高く(59.0%)、しかも試料採取場所がSt. Dに近いため、昭島焼却場における汚染を受けている可能性も考えられる。しかし、上・下水処理付近の同族体構成は、Rappeら¹²⁾の下水汚泥中の同族体構成に類似しており、また上・下水処理付近では比較的OCDFの割合が高い結果(mean 14.9%)が得られたため、上・下水処理施設の影響を否定できないと考えた。

St. C及びSt. Eと同様に、上・下水処理施設付近底質のSt. Bでは、PCDDの同族体構成に関しては、OCDDの濃度が最も高く(20.8%)、ついでHpCDD(5.4%)であった。また、PCDFの同族体構成では、HxCDFの濃度が最も高く(36.5%)、ついでOCDF(13.0%)であり、St. C及びSt. Eと比較して、PCDFの割合が大きい結果が得られた。Rappeら¹²⁾の研究では、このようなHxCDFの高い割合はみられず、今回の結果が上・下水処理由来であるかは推定できなかった。

St. A、St. D及び飛灰中のHxCDDの異性体パターンをFig. 14に示した。Fig. 14に示したように、焼却由来と推定されたSt. A及びSt. Dにおける異性体パターンは飛灰のそれと類似していた。

Fig. 15にFig. 11と同様にして、St. A~St. EのTEQ値を示した。TEQ値の範囲は0.8 ~13.0(pg/g)であり、焼却施設付近(St. A、St. D)の値が上・下水施設(St. B、St. C、St. E)の値と比較して高く、Fig. 11において最も高い値を示したNo. 1と比較しても、約5倍高い値を示した。St. AとSt. Dでは、Fig. 12で見られるように、ダイオキシン類の濃度はSt. Dにおいてかなり高いにも関わらず、TEQではSt. Aが高いことが判った。これは、毒性が高い低塩素化体の割合がSt. Aでは高いためと考えられ、このことから、St. A地点においては、焼却場以外の発生源による汚染も示唆された。



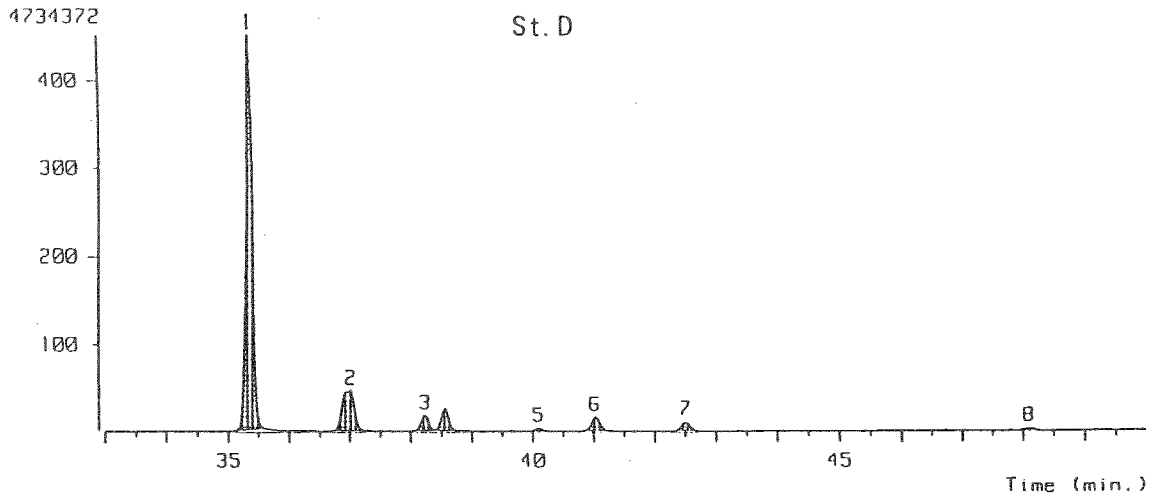
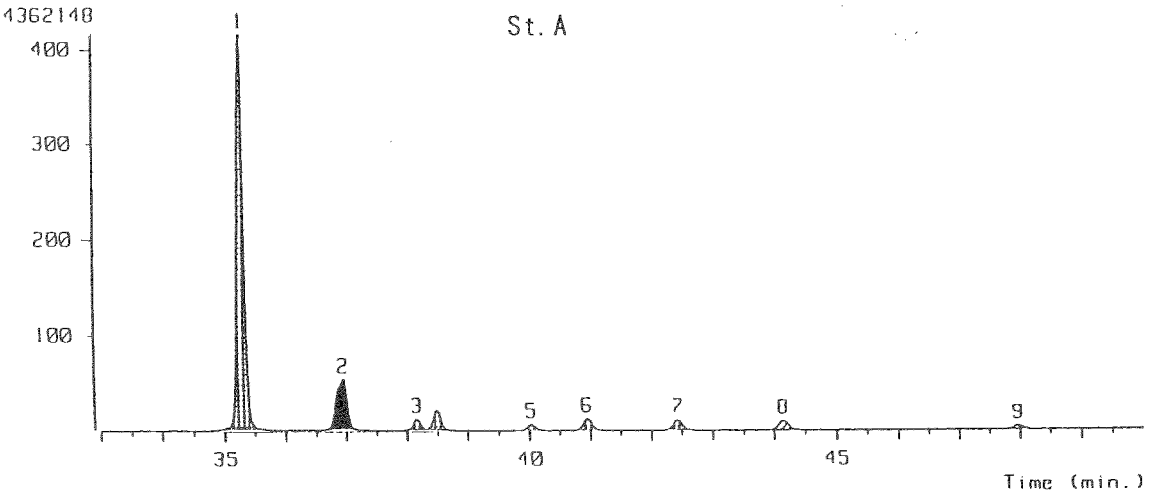


Fig.14 Typical HRGC/HRMS SIM chromatograms of HxCDD in sediments and fly ash
The GC conditions, see experimental

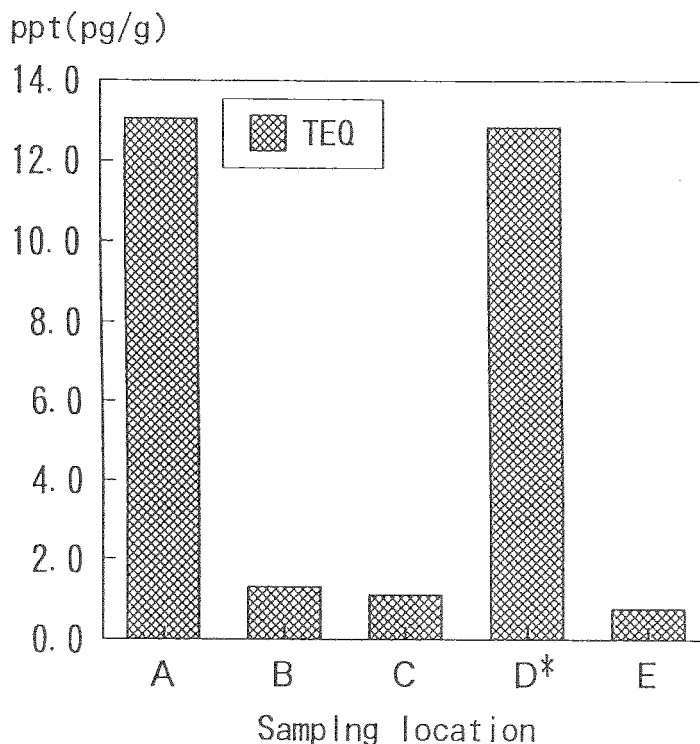


Fig. 15 Concentrations of TEQ in sediments taken from the Tama River

*Sediment of St. D was not in the Tama River

(3) 底質中PCB濃度及び強熱減量との関係

近年、PCB中に不純物としてPCDD、PCDFなどが含まれていることが明らかとなったが、これらの物質はPCBの製造中あるいはPCBを熱媒体などとして使用している間に、PCBの加熱及び光分解によって副生したものと考えられている⁷³⁻⁷⁶⁾。PCBは優れた物性を有するために、熱媒体、絶縁油、潤滑油、可塑剤、感圧複写紙、塗料などの種々の目的に広く用いられてきたが、油症事件を契機として、わが国産業界におけるPCBの製造は停止され、またその使用も厳しい規制を受けるところとなり、現在では、鉄道車両の主変圧器又は主整流器の整備に使用する場合に限定されている⁷⁷⁾。しかし、過去に生産、使用されたPCBのうち回収不能なものによる環境汚染が問題となっており⁷⁷⁾、最近では、Miyataら⁷⁸⁾が、毒性が高いとされるCo-PCBもMSW焼却場から排出されていることを明らかにしている。よって、ダイオキシン類の発生源を解明する上で、河川底質中のPCB濃度とPCDDおよびPCDF濃度との関係を調べることは、大変重要だと考えられる。

Fig. 16に、これまでの底質中 (No. 1~No.8, St. A~St. E) におけるPCB濃度及び強熱減量の分析結果を示した。PCBはNo. 1で最も高い値を示し (293.3ng/g)、ついで、St. A (36.4ng/g) であった。下流域への化学工場等の増加に伴い、PCBの増加が予想されたが、そのような結果は得られなか

った。特に、最下流No.1における高濃度のPCBは、過去に生産、使用されたPCBによるものと思われた。

Table 10に底質中のPCDD、PCDF濃度におけるPCB濃度及び強熱減量との関係を示した。Table 10より明らかなように、PCDDとPCDFとの相関係数は、0.91であり良好な相関を示し、PCDDとPCDFの供給源は同一と考えられた。しかし、PCDDとPCDFのPCB及び強熱減量に対する相関は低かった。これは、PCDDとPCDFによる河川底質汚染は、雨水による大気降下物、産業排水及び生活排水の流入等を反映した凝縮系である為と思われる。

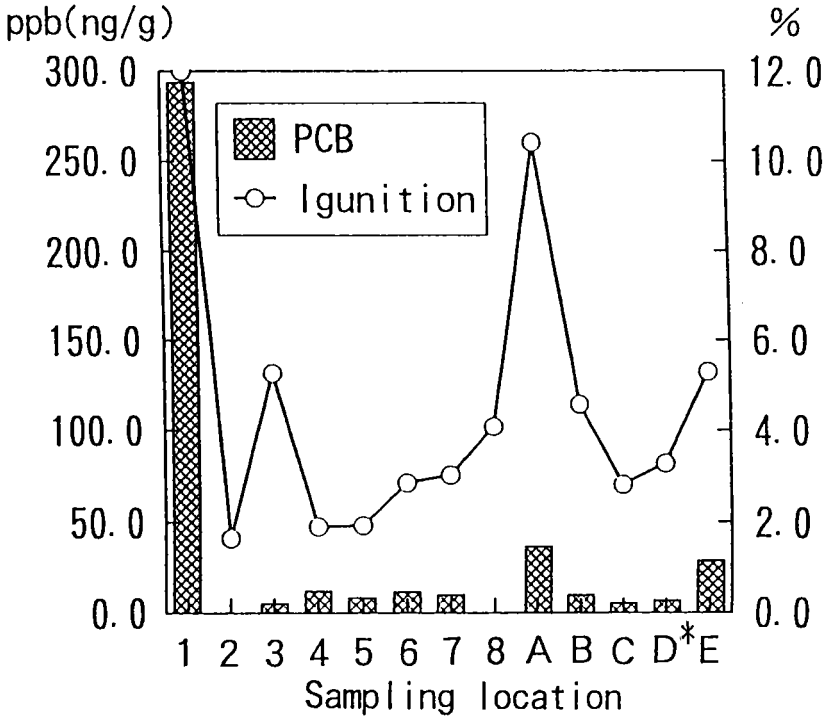


Fig. 16 PCB concentrations and ignition loss of sediments taken from the Tama River

*Sediment of St.D was not in the Tama River

Table 10 Correlation matrix of some geochemical and analytical chemical variables

Variable	PCDD	PCDF	PCB	Ignition loss
PCDD	-			
PCDF	0.91	-		
PCB	-0.09	-0.06	-	
Ignition loss	0.08	0.21	0.76	-

2-2 多摩川支流底質中のダイオキシン類の確認と本流に及ぼす影響

(1) 多摩川支流及び放流点におけるダイオキシン類の組成

かつて清流であった多摩川は、昭和30年代後半より工場排水や生活排水により水質が悪化の一途をたどった。多摩川で最も水質汚濁の進んだのは中流域であり、これは羽村堰で上流の水を大量に取水するため、中、下流域の流水は水質汚濁の進んだ支流の水に頼らざるを得ないことが原因であった⁷⁾。多摩川本流底質中におけるダイオキシン類汚染の発生源を考える際、多摩川支流におけるダイオキシン類汚染の実態及び支流が本流にどのような影響を及ぼすかは大変興味深い。そこで、多摩川支流5河川及びその合流点(St. a~St. e)の底質を採取し、ダイオキシン類の組成及び本流への影響を調査した。

Fig. 17に支流5河川及びその合流点におけるダイオキシン類の濃度レベルの分布を示した。total-PCDDの濃度範囲は、0.68~709.9(pg/g, dry)であり、St. bの合流点(本流St. Aと同一地点)において最も高く、ついでSt. aの合流点で高い値を示した。支流及びその合流点では、合流点においてtotal-PCDD濃度は高く、支流では小さい傾向が見られた。なお、2,3,7,8-TCDDは10検体中4検体から検出され、支流からも検出されたが濃度範囲はND~1.94(pg/g, dry)と極めて微量であった。

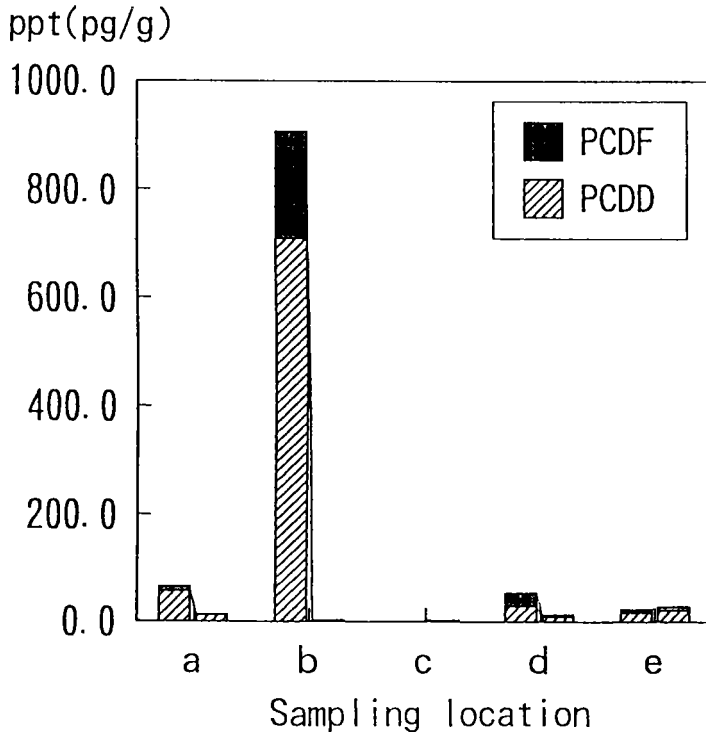
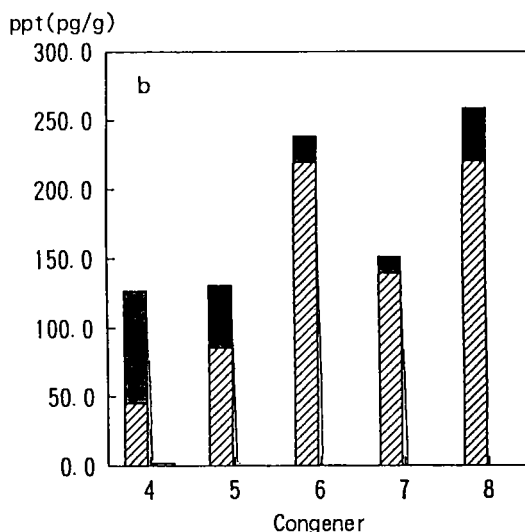
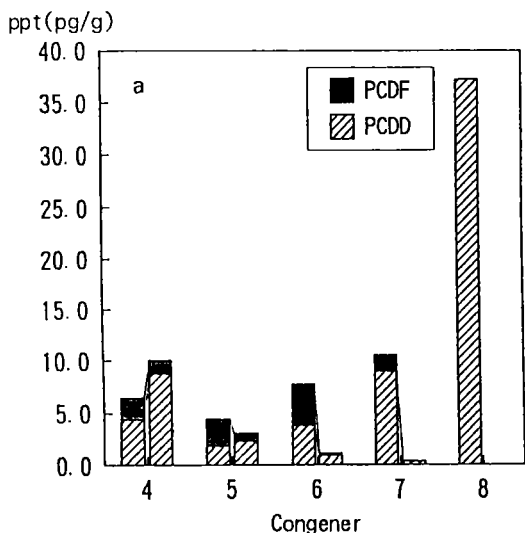


Fig. 17 Concentrations of PCDD and PCDF in sediments taken from tributaries of the Tama River
left: discharge point
right: tributary

一方、total-PCDFの濃度範囲は、0.072~196.6 (pg/g, dry) であり、St. bの合流点において最も高く、ついでSt. eの合流点で高い値を示した。total-PCDF濃度はtotal-PCDDと同様に、合流点において、高い値を示し、全ての地点でtotal-PCDD濃度より小さい値を示した。

つぎに、支流5河川及びその合流点における同族体構成をFig. 18に示した。St. a、St. dの同族体構成において、合流点におけるダイオキシン類の濃度は、支流のそれより高く、同族体構成に類似性が見られなかった。支流から本流へのダイオキシン類の流入が、本流汚染の原因と考える際、ダイオキシン類の水難溶性の性質から、本流の汚染は支流底質の移動によって起こると考えられ、同族体構成は支流及びその合流点において類似し、発生源に近い支流において高濃度のダイオキシン類が存在すると考えられる。しかし、St. a、St. dにおいてそのような傾向は見られず、支流の影響は非常に小さいと考えられる。



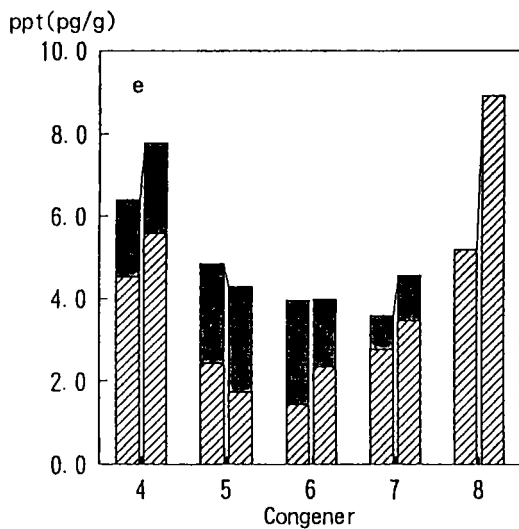
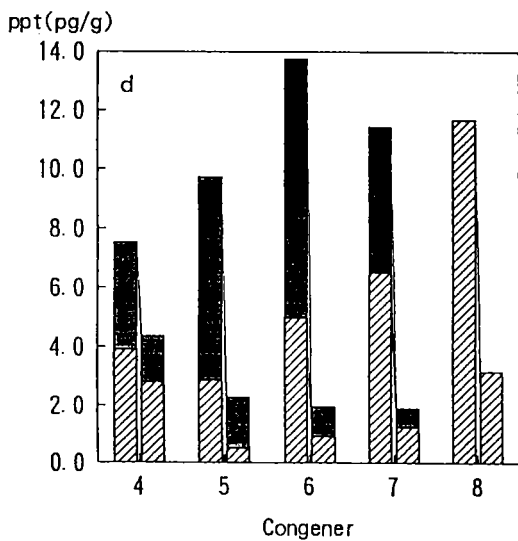
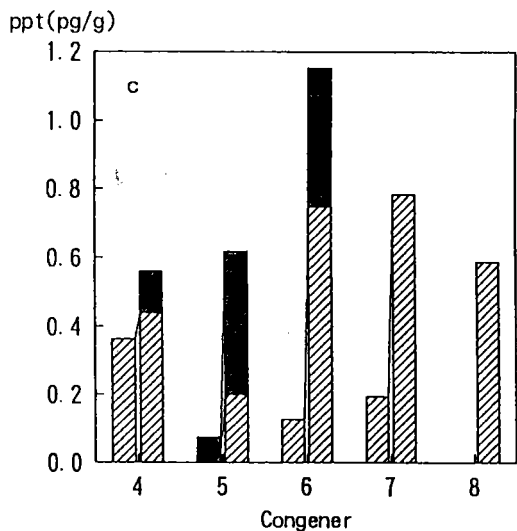


Fig. 18 Congener distribution pattern in sediments taken from tributaries of the Tama River
 left: discharge point
 right: tributary

St. bの同族体構成においては、合流点におけるダイオキシン類濃度が非常に高く、これは先に述べたように、この合流点付近に存在する終末処理場の影響と考えられ、St. bの流入による影響とは考えられない。

St. cの同族体構成においては、合流点より支流で高濃度のダイオキシン類が検出されたが、そのダイオキシン類の濃度は非常に低く、同族体構成の類似性も見られなかった。

St. eの同族体構成においては、ダイオキシン類の濃度は、5塩素化体を除いて支流に高濃度に存在し、同族体構成は非常に類似していた。これは、St. eとその合流点において、同一の汚染源による汚染を受けたと考えられるが、支流の本流への流入も示唆された。

以上より、多摩川支流の本流に及ぼす影響について推測してみると、多摩川下流域に位置する支流においては、多摩川本流流域の化学工場や焼却場等の増加によって、支流及びその合流点におけるダイオキシン類濃度レベルと同族体構成に相違が見られ、多摩川支流の影響は非常に小さいと考えられる。一方、多摩川上流域に位置する支流においては、多摩川本流流域の化学工場や焼却場等の減少及び河床勾配の増加により、支流及びその合流点におけるダイオキシン類濃度レベルと同族体構成に類似性が見られ、多摩川支流の影響を比較的受けやすいと考えられる。

Fig. 19に支流5河川及びその合流点におけるTEQ値を示した。TEQ値の濃度範囲は、0.01～13.0 (pg/g, dry) であり、St. bの合流点において最も高い値を示した。Fig. 17と同様に、支流及びその合流点では、合流点においてTEQ値は高い値を示し、支流は非常に小さい値であった。

(2) 多摩川支流及び合流点におけるPCB濃度及び強熱減量

Fig. 20に支流及び合流点におけるPCB濃度を示した。PCB濃度は、St. bの合流点で最も高い値(293.3ng/g)を示し、ついでSt. aの合流点(23.0ng/g)であった。

Fig. 21には支流及び合流点における強熱減量を示した。Fig. 20と同様に、St. a、St. bの合流点で値は高く、支流ではその合流点より低い値を示した。

Fig. 20、Fig. 21ともに、傾向としては、Fig. 17と類似しており多摩川支流における本流に及ぼす影響について、先の推測を裏付ける結果となった。

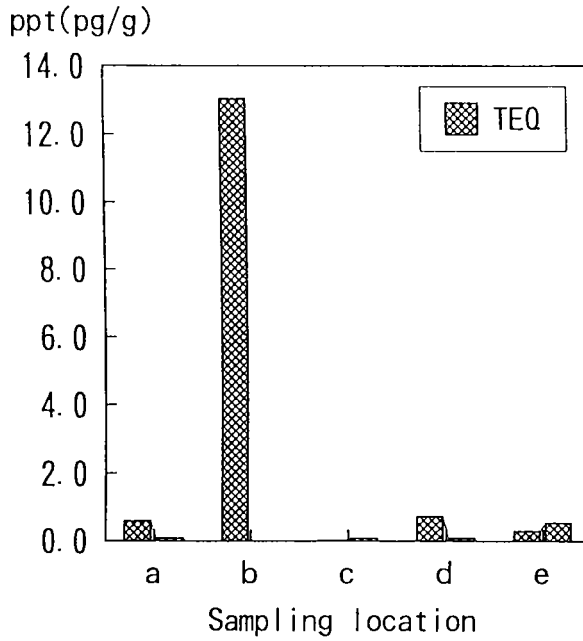


Fig. 19 Concentrations of TEQ in sediments taken from tributaries of the Tama River
 left: discharge point
 right: tributary

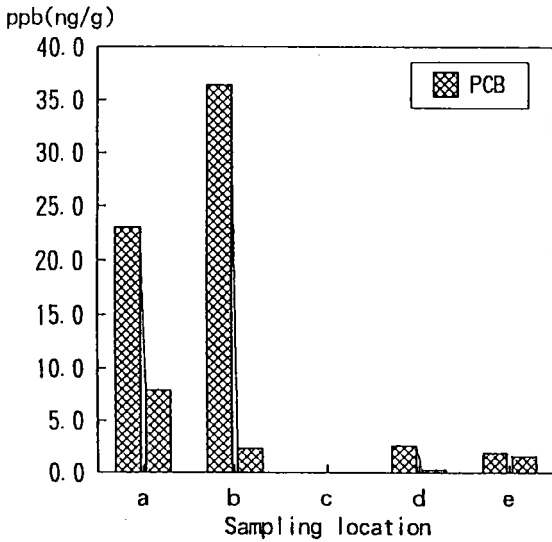


Fig. 20 Concentrations of PCB in sediments taken from tributaries of the Tama River
 left: discharge point
 right: tributary

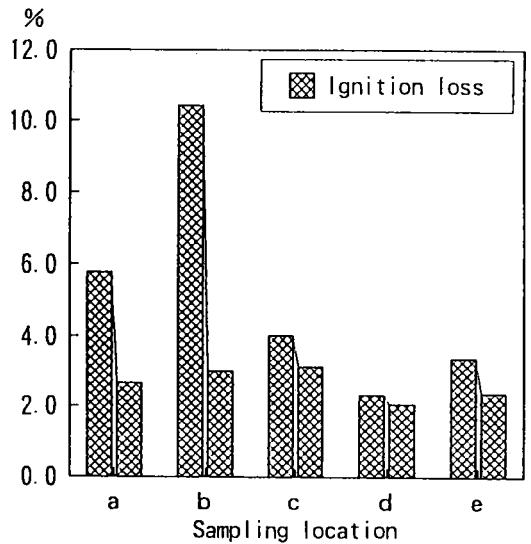


Fig. 21 Ignition loss of sediments taken from tributaries of the Tama River
 left: discharge point
 right: tributary

2-3 統計学的処理による多摩川水系底質中のダイオキシン類発生源の推測

ダイオキシン類の発生源について、世界的に明らかにされたものは、先に述べたように、都市廃棄物焼却、パルプの漂白、金属の再生、自動車の排ガス（四エチル鉛添加ガソリン）、農業製造過程等で生成することが知られている。しかしながら現在、環境を汚染している大部分の発生源は不明であるといわれている。今回の研究では、多摩川水系におけるダイオキシン類の濃度レベル及び同族体構成を調査したが、その発生源に関して、明確なことは不明である。そこで、現在までに報告されているダイオキシン類発生源のデータをもとに統計学的処理（主成分分析法）によって、多摩川水系底質中のダイオキシン類発生源の推測を試みた。主成分分析法とは、多変数解析のひとつであり、数多くの変数を統計学的処理により、変数を少なくすることで評価しやすくする処理法である。例えば、今回分析したダイオキシン類は、非常に多くの異性体及び同族体が存在するため、試料ごとにそれら进行评估することは非常に困難である。ダイオキシン類の発生源の解明において、主成分分析法の活用はBrianら^{70, 71)}の研究でも行われ有効な手段と思われる。

Table 11には、今回主成分分析法に使用したダイオキシン類発生源に関するデータ⁸⁰⁾を示した。多摩川底質に関しては、これまでの多摩川本流（No. 1～No. 8, St. A～St. E）のデータを使用した。

Fig. 22に、主成分分析した結果を示した。第一主成分得点（PC1）及び第二主成分得点（PC2）の寄与率の合計は、43.6%とあまり高い値ではないが、Fig. 22より、ほとんどの多摩川水系底質中のダイオキシン類は、類似した位置にプロットされ、同様な位置に、大気粉塵、雨中粉塵、下水汚泥、PCP、再生紙といった発生源がプロットされていることが判る。粉塵及び下水汚泥については、多摩川流域には、焼却処理場や下水処理場が存在し、これまでの調査から、それらの処理施設付近においてダイオキシン類が高濃度に検出されており、発生源である可能性が示唆される。

PCPは、わが国で、水田のヒエなどに有効な除草剤として、1960年前後に全国的に使用されたが、魚介類に対する毒性が著しいため水質汚濁性農薬に指定され、まもなく登録も失効した。PCPには、OCDDなど高塩素化体のダイオキシン類が比較的多量に含まれていたことから、水田土壌中のダイオキシン類の原因とされている⁸¹⁾。多摩川流域には、水田のかんがいのために掘られた農業用水路がいくつもあるため、PCPによる多摩川水系のダイオキシン類汚染も考えられた。しかし、水田が数多く存在する秋川や浅川流域底質中におけるダイオキシン類の濃度レベルは、非常に少なく、支流から本流の流入の影響は小さいと考えられることから、PCPが発生源である可能性は小さいと思われる。

再生紙については、著者らの知る限り、多摩川流域において再生紙工場は存在しないため、発生源ではないと思われる。

Table 11 Concentrations of PCDD and PCDF congeners reported in various environmental sources

Source code	TeCDD	PeCDD	HxCDD	HpCDD	OCDD	TeCDF	PeCDF	HxCDF	HpCDF	OCDF
Urban MSW Incinerator Stack Emissions(ng/Ncm)										
IE	1127	2089	3805	2884	631	2846	2261	2928	1414	382
Agric.Chem.Manufacturer Incinerator Stack Emissions(ng/Ncm)										
AC	119	5.05	2.27	6.20	1.98	145	6.1	0.4	ND	ND
Synthetic Rubber Manufacturer Incinerator Stack Emissions(ng/Ncm)										
SR	24.8	0.86	2.51	78	336	5.6	19.6	17.7	1183	311800
MSW Incinerator Fly Ash(ug/kg)										
ASH1	20.1	82.3	316	1120	1310	105	296	515	1670	500
MSW Incinerator Bottom Ash(ug/kg)										
ASH2	1.88	4.45	5.29	9.58	18.4	1.08	2.56	2.6	10.1	4.48
Black-Liquor Recovery Furnance Flue Gas(ng/dscm)										
BL	0.81	1.03	1.59	1.40	0.94	6.17	5.89	4.36	1.15	0.16
Pyrolysis of PCB and PVC(ng/g)										
P	230	571	748	524	325	12098	5462	1734	809	389
Residue in Recycled Scrap Paper(ng/kg)										
NP	8.8	48	335	37	58	26	2.8	3.2	1.5	1.5
Residue in Newsprint(ng/kg)										
BP	ND	1.6	7.7	4.3	37	2.6	ND	0.8	1.8	1.9
Leaded-Gasoline Engine Exhaust(pg/km)										
PbEx	580	ND	ND	ND	ND	1700	270	ND	ND	ND
Leaded-Gasoline Engine Lube Oil(ng/L)										
PbEO	31	ND	ND	13	18	37	30	ND	18	8
Unleaded-Gasoline Engine Exhaust(pg/km)										
Ex	13	ND	ND	ND	ND	170	ND	ND	ND	ND
Unleaded-Gasoline Engine Lube Oil(ng/L)										
EO	3.7	ND	ND	10	24	16	12	ND	ND	ND
Chimney Soot from Oil Central Heating(ng/kg)										
OL	170.1	323.6	279.3	403.0	413.7	1083	917.4	563.9	373.8	158.3
Chimney Soot from Coal Ovens(ng/kg)										
CL	2460	840	1550	2030	1500	8040	6510	2290	692	155
Municipal Sewage Sludge(pg/g)										
SS1	390	688	2150	7260	32400	98	168	109	174	421
SS2	41.5	221	272	2762	12829	92.7	114	220	23.4	ND
Residue in Pentachlorophenol(ug/kg)										
PCP	0.4	15.2	3300	198000	790000	0.4	343	13900	127000	137000
Pulp and Paper Sludge(pg/g)										
PP	150	ND	79	192	1860	1520	169	35	5	53
Residue in Trichlorobenzene(ng/kg)										
TB	26.6	139.8	258.8	253.0	80.6	735.7	272.5	90.8	29.9	1.3
Air from Automotive Traffic Tunnel(pg/cu m)										
TT	0.28	0.32	0.48	0.49	1.50	0.80	0.73	0.58	0.18	0.28
Soil from a Former 2,4,5-T Plant(ng/kg)										
T	1400	20	71	430	550	180	1100	1100	820	600
Air Particle(fg/m³)										
AP	0.6	11	120	370	590	22	83	98	70	26
Rain Particle(pg/L)										
RP	0.2	0.2	1.4	22	43	1.2	1.5	1.0	2.1	0.3

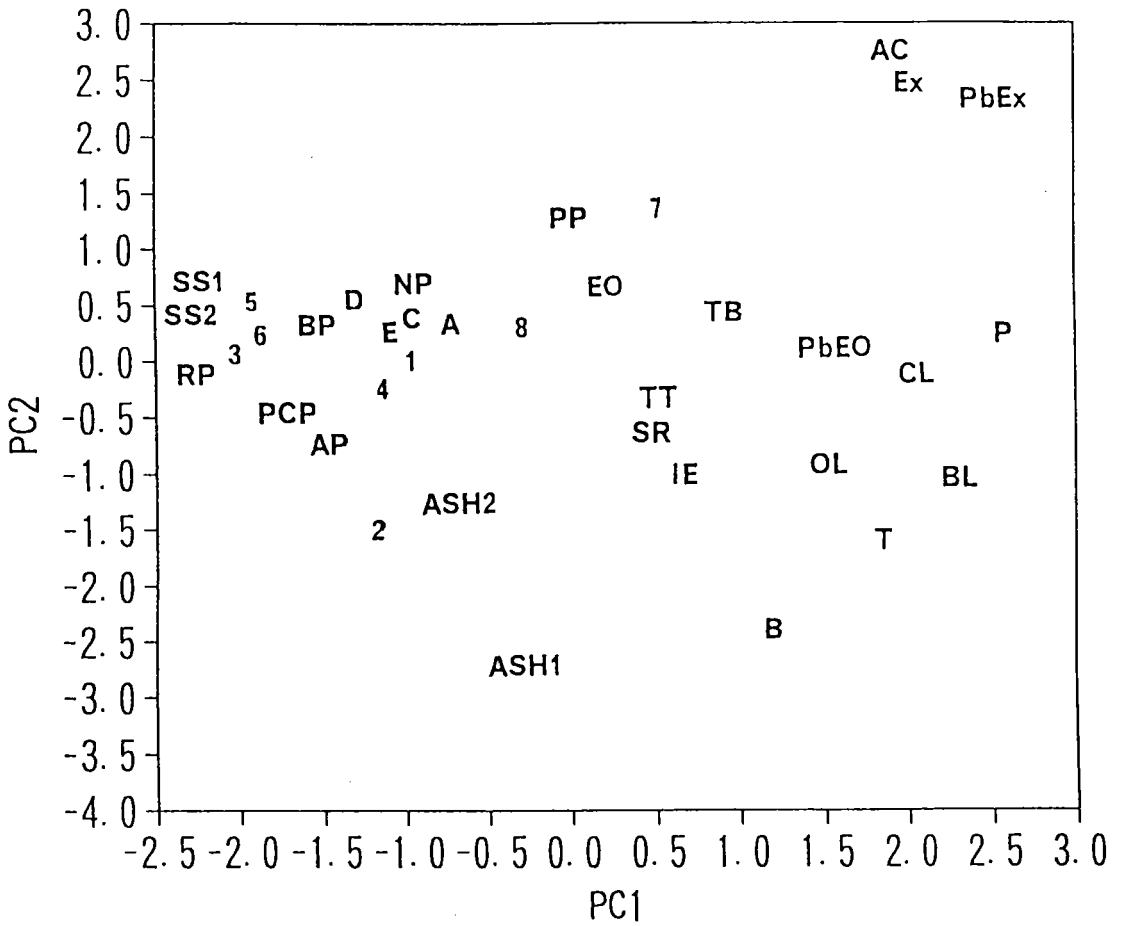


Fig. 22 Principal-components analysis of PCDD and PCDF in sediments from the Tama River and various environmental sources reported in the literature Code name, see Table 11

3 多摩川水系水生生物中のダイオキシン類の分布

ダイオキシン類の人体汚染は、他の有機塩素系農薬同様、96%以上食品を通じて曝露を受けている⁸²⁾。その食品は、パルプの漂白を発生源とする容器、包装から直接移行する特殊な場合を除いて大部分食物連鎖を通じて汚染されている。

Beckら⁸³⁾は、ドイツのベルリン市における市販食品(12検体)、牧場から採取した牛乳(8検体)、および屠殺場から得た牛と羊の脂肪のPCDD、PCDF分析結果及びドイツにおける食品消費量から、PCDD、PCDFの一日摂取量を算出している。食品経路によるPCDDとPCDF総摂取量は、93.5TEQpg/人/日であり、主として、肉及び肉製品(25.1%)、牛乳及び乳製品(30.4%)、魚及び魚製品(35.6%)経路でPCDD、PCDFを摂取している。一方、カナダの場合(Birmingham et al)⁸²⁾、果物、野菜、鳥および牛肉、牛乳、卵、豚肉等、42畜産食品の分析データと5大湖産の魚のデータより139.7TEQpg/人/日の摂取量を得、食品経路の内訳は、肉類(25.2%)、牛乳及び乳製品(22.3%)、卵(17.5%)としている。

わが国の場合については、Wakimotoら⁸⁴⁾によって報告され、食品経路によるPCDDとPCDF総摂取量は、175TEQpg/人/日であり、ドイツやカナダよりも大きな値となっている。その中の60%は魚介類経路のものであり、欧米と極めて相違する結果となっている。これは、魚介類摂取量がドイツ(15g/日)やカナダ(2g/日)に比較して、わが国の場合(約90g/日)は極めて多いことに起因している。一方、欧米で高い寄与率を示す肉類、牛乳及び乳製品も主要な経路のひとつであるが、それぞれ、10.0%、及び10.3%と相対的に低い。以上のことから、日本におけるダイオキシン類による人体汚染を考える上で、魚介類におけるダイオキシン類汚染の実態を把握する必要があると思われる。

そこで、多摩川水系水棲生物中のダイオキシン類の分布を調べるため、多摩川流域の二カ所(I及びII)でモロコ(*Gnathopogon elongatus caerulescens*)を採取した。Iは終末処理場付近で採取し、IIはIよりも堰堤を挟んだ下流域で採取した。

Fig. 23に、モロコ中のPCDD及びPCDF濃度を示した。total-PCDD濃度は、Iが562.8(pg/g wetweight)、IIが83.8(pg/g wetweight)検出され、Iにおいて高濃度の生物汚染が見られた(IIの約7倍)。一方、Total-PCDF濃度は、Iが122.0(pg/g wetweight)、IIが119.6(pg/g wetweight)検出され、PCDD濃度ほどに、Iにおける高濃度の生物汚染は見られなかった。

Iにおける高濃度のPCDD汚染は、多摩川底質中のダイオキシン類の分析結果の際に述べた終末処理場の影響をかなり受けていると考えられ、IIにおける濃度の減少は、堰堤による汚染底質流入の減少が考えられる。今回分析に使用されたモロコは、コイ科に属し、底質中の有機物質を食用とする習性があるため、このような結果が得られたと思われる。また生物濃縮は、種差によってかなり濃縮係数が異なる⁸⁵⁾ため、他の魚によっては、これ以上の生物汚染が考えられる。

I及びIIの同族体構成をFig. 24に示した。Iの同族体構成を見てみると、これまでの底質試料と比較して、低塩素化体の割合が高いことが判る。PCDDで最も高い割合を示したのは、OCDD(36.9%)

で、ついでHpCDD (25.7%)、TeCDD (22.9%)であった。また、PCDFにおいては、さらにその傾向が強くなり、TeCDF (41.5%)、PeCDF (36.4%)であった。一方、IIの同族体構成をしてみると、PCDDで最も高い割合を示したのは、TeCDD (70.9%)で、ついでOCDD (12.8%)であり、PCDFに関しては、PeCDFが最も高い割合(54.1%)を示した。このような魚介類における低塩素化体の傾向は、Wakimotoら¹⁴⁾の研究や Opperhuizenら⁸⁶⁾のモデル研究でもみられ、同族体間の水溶解度の差及び代謝速度の差等が考えられている。

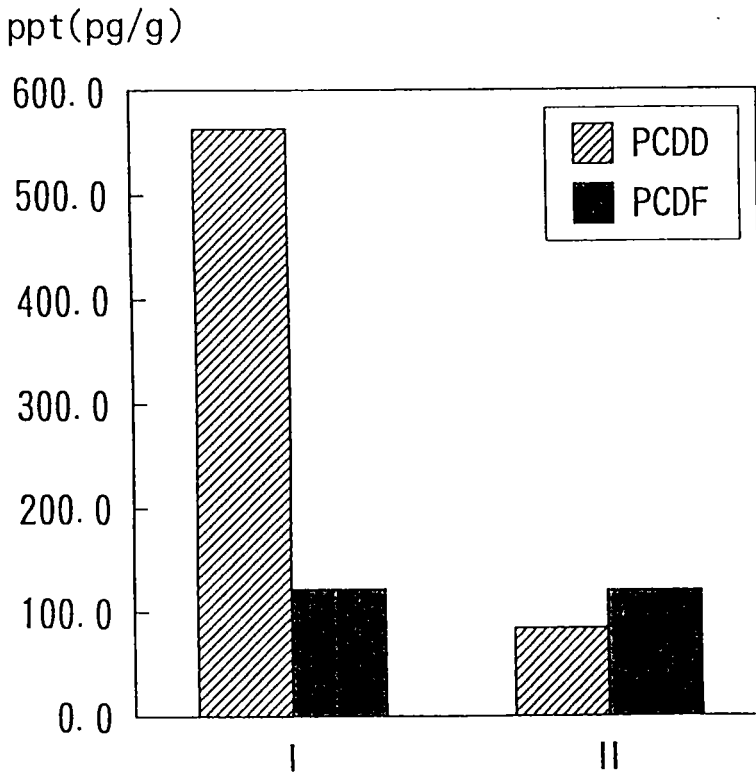


Fig. 23 Concentrations of PCDD and PCDF in fish taken from the Tama River

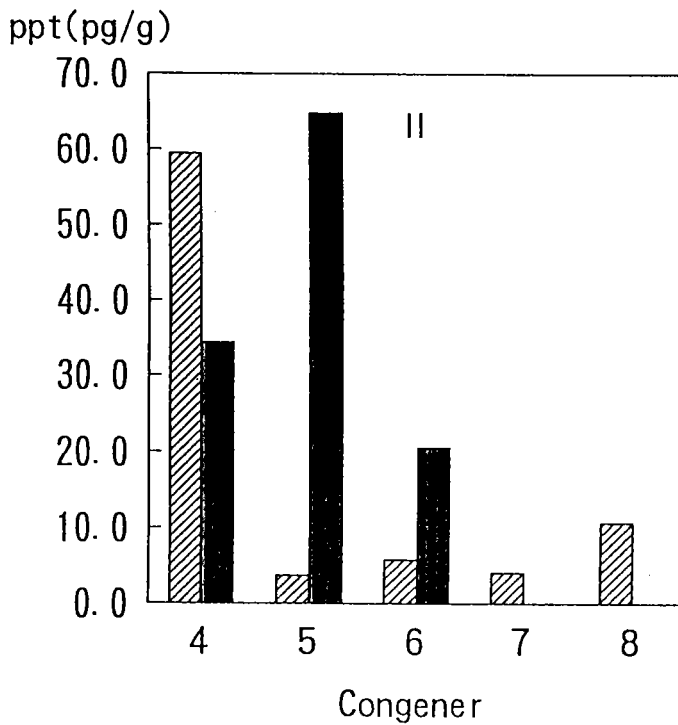
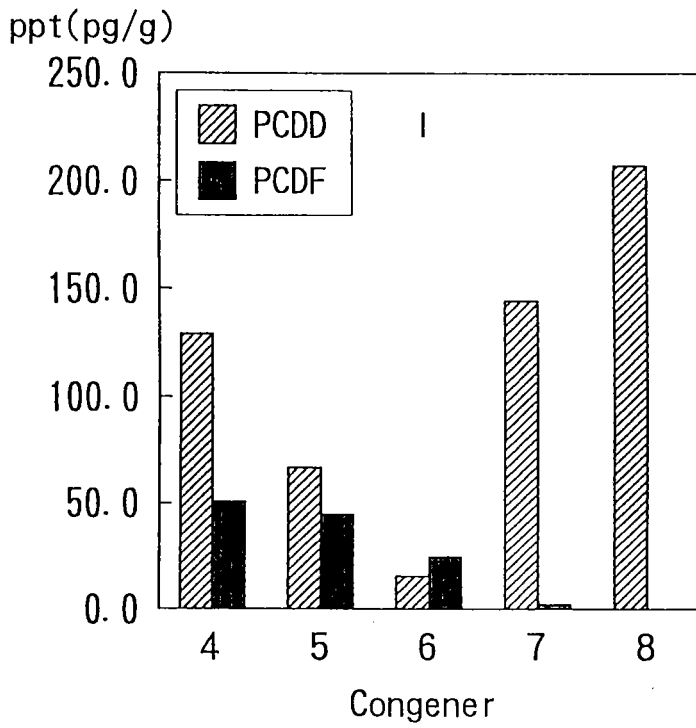


Fig. 24 Congener distribution pattern in fish taken from the Tama River

Table 12には、I及びIIで検出された2,3,7,8位置換体の濃度とTEQ値を示した。この表を見ると、Iにおいて、かなり高濃度に汚染されていることが判る。Iで検出された2,3,7,8位置換体の濃度は、407.76(pg/g wet weight)であり、IIで検出された2,3,7,8位置換体の濃度の約10倍に達した。TEQ値でもIの値(13.8ppt)は高く、IIの値(6.9ppt)の約2倍であった。

Table 12 Concentrations of 2, 3, 7, 8-substituted PCDD and PCDF in fish taken from the Tama River

Compound	Conc(pg/g wet weight)	
	I	II
2, 3, 7, 8-TCDD	0.988	0.68
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	0.397	2.115
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	4.353	0.712
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	2.613	0.519
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	5.271	1.790
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	141.933	3.138
OCDD	207.467	10.767
2, 3, 7, 8-TCDF	9.755	6.126
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	3.586	ND
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	14.265	6.288
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	1.433	1.677
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	5.073	4.803
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	8.131	4.294
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	0.180	0.175
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	ND	ND
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	2.315	ND
OCDF	ND	ND
Total TEQ	13.829	6.933

ND: not detected

特に、IのTEQ値は、今回の研究で調査した多摩川底質中のTEQ値より高い値を示し、IIにおいても、底質(St.A, St.D)について高い値を示した。これは、先の同族体構成に見られるように、PCDD及びPCDFの生物汚染は、毒性の高い低塩素化体になるにつれ、その割合が高くなるのが起因と考えられる。さらに、これまでの底質中の2,3,7,8位置換体の濃度をAppendixより見てみると、毒性が高いとされている2,3,7,8-TCDF (TEF 0.1)、2,3,4,7,8-PeCDF (TEF 0.5)の割合は最も高い底質St.Aで、それぞれ2.54%、2.53%にも関わらず、魚類中のそれらの割合は、平均でそれぞれ8.31%、9.04%と高い値を示した。Oppehuizenら⁸⁹⁾は、コンパートメントモデルに基づいたPCDD及びPCDFの異性体間における濃縮特異性について研究した。これによると、同族体間における生物濃縮では、低塩素化体

ほど濃縮係数が大きくなる傾向が見られ、また異性体間では、同じ塩素数であっても毒性の高い2, 3, 7, 8-置換体がより生物濃縮されやすいとしている。この傾向は、今回の研究からも見られ、底質中よりも高いTEQ濃度が生物中から得られたことから示唆される。

米国連邦食品医薬品局 (FDA) は、五大湖のダイオキシン問題に関連して1981年に、魚類について、1) 50ppt以上の汚染があるものは食用禁止、2) 25~50pptの汚染があるものは摂取の抑制、3) 25 ppt未満については食用に供しても直ちに危険はないとする暫定的な見解を公表している。(数値はいずれもTEQ値)⁸⁷⁾。また、カナダにおいては、1980年に食品医薬品法に基づき、水産物については20ppt (TEQ) 未満、他の食品については、検出限界以下としている⁸⁷⁾。なお、最近の食品汚染調査の実態が一層明らかになったことを踏まえ、現在この基準の見直しが行われているとされる。わが国においては、現在のところ、このような規制は全くなされておらず、先に述べた、発生源とされる焼却場等の排出規制に関しても欧米諸国のような基準は設けていない。この理由には、ダイオキシン類の人体の影響が未だ不明な点が多く、実害が出ていないためとされている。今回分析に使用した魚は、食用に供せず、TEQ値も米国の基準以下であったが、最近、調布中流域で鮎が見られたとの報告もあり⁷⁸⁾、食用に供する可能性も考えられる。また、Miyata, Wakimotoら¹⁴⁾により、2, 3, 7, 8位置換体と同様な毒性があるとされるCo-PCBが魚介類中より高濃度に検出され、Co-PCBを含めたTEQ値の基準が必要とされている。

Table 13にI及びII中で検出されたPCB濃度を示した。この表から判るように、PCB濃度は、先の底質試料と比較 (No. 1, St. A, St. Eを除き) し高濃度に汚染されており、高濃度のCo-PCB汚染を受けていることが示唆される。

Table 13 Concentrations of PCB in fish taken from the Tama River

Sampling location	PCB (ng/g wet weight)				
	TeCB	PeCB	HxCB	HpCB	Total
I	4.48	6.13	5.31	2.88	18.8
II	5.70	6.97	5.75	1.23	19.6

以上より、多摩川水系水棲生物中におけるダイオキシン類の分布については、底質中におけるダイオキシン類汚染で最も汚染を受けていたSt. A付近において採取された魚 (I) に高濃度のダイオキシン類が検出された。試料数が、2検体と少ない上、種差や季節といった生物濃縮に関する因子を考慮すると、St. Aの底質汚染が影響しているとは、断定できないが、堰堤を挟んだ試料採取場所の相違で、PCDD及びPCDF濃度の減少が見られたことから、その可能性は否定できないと思われる。また、TEQ値は、米国及びカナダの基準を上回る値でないものの、PCBが高濃度に検出され、Co-PCBによる高濃度の汚染が推測された。

4 多摩川と都内主要河川におけるダイオキシン類汚染の比較

4-1 都内主要河川におけるダイオキシン類の確認及び多摩川との比較

これまで多摩川水系底質及び水棲生物中におけるダイオキシン類汚染について述べてきたが、その他の河川が多摩川と比較しどの程度のダイオキシン類汚染を受けているかを知ることは、わが国におけるダイオキシン類汚染の現状を把握する上で大変重要である。そこで、Fig. 3で示したように、東京都内の主要な河川7カ所 (No. 1～No. 7) における底質中ダイオキシン類汚染の確認及び多摩川との比較を行った。

Fig. 25に都内7河川 (No. 1～No. 7) と多摩川最下流地点 (Fig. 2のNo. 1) における底質中のダイオキシン類濃度レベルを示した。なお、No. 2、No. 3、No. 4の3河川においては、OCDDは含まれていない。この図をみて明らかなように、最もダイオキシン類汚染を受けているのは新川 (No. 1) (5155.3pg/g dry) であり、ついで旧中川 (No. 2) (1690.5pg/g dry)、北十間川 (No. 3) (1984.5pg/g dry)、横十間川 (No. 4) (1926.0pg/g dry) であった。No. 1におけるダイオキシン類汚染は、殆どがOCDD (93.8%) であり、No. 2、No. 3、No. 4の3河川においては、OCDDが含まれていないため、実際にはこの4河川において、高濃度にダイオキシン類汚染されていることが判った。また、最も汚染の進んでいない河川は、目黒川 (No. 7) (91.9pg/g dry) で、多摩川は二番目にきれいな河川であった。

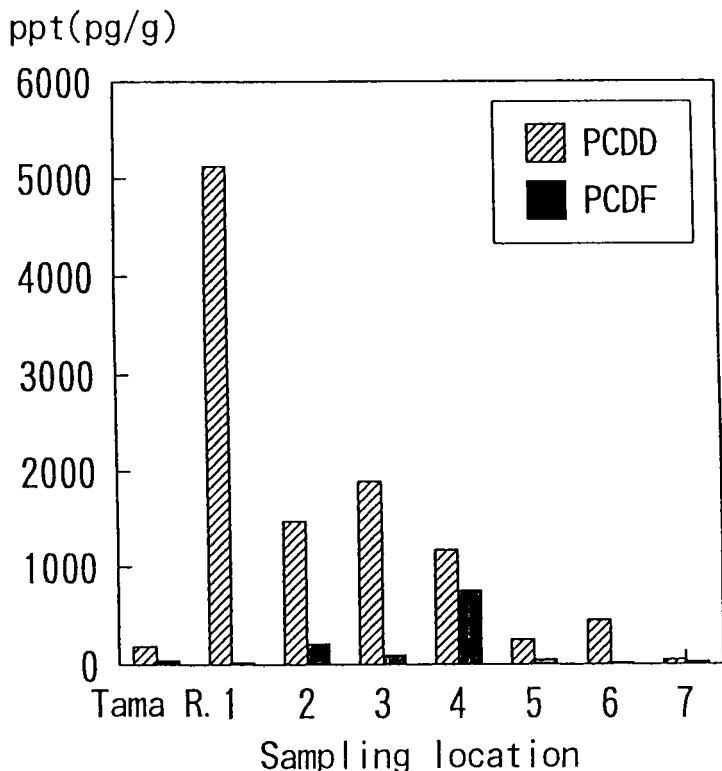


Fig. 25 Concentrations of PCDD and PCDF in sediments taken from main rivers in Tokyo

Fig. 3における試料採取地点とあわせて考えてみると、東京東北地方において高濃度のダイオキシン類の汚染がみられ、南西地方においては比較的に低汚染であった。このことは、東京東北地方における産業工場の頻度の増加が考えられる。また、汚染の傾向として、PCDDの割合が非常に高く、このことは先の多摩川水系においてもみられ、Hashimotoら⁸⁸⁾による大阪湾底質中においてもみられることから、わが国におけるダイオキシン類汚染の特徴と思われる。

Fig. 26に都内7河川と多摩川最下流地点におけるTEQ値を示した。TEQ値の範囲は、0.67~28.6ppt (pg/g dry) であり、最も高い値を示したのはNo. 3 (28.6ppt)、ついでNo. 4 (24.9ppt)、No. 2 (18.4ppt) であった。これらのTEQ値は、今回分析を行った試料の中で最も高い値であり、しかもこれらの河川には、OCDDが含まれていないことから、さらに高い毒性が考えられる。また、これらの河川においては、2,3,7,8-TCDF (TEF 0.1)、2,3,4,7,8-PeCDF (TEF 0.5)、1,2,3,6,7,8-HxCDF (TEF 0.1) の共通した毒性の高い2,3,7,8位置換体の高濃度汚染が認められ、共通の発生源が示唆された。他の河川には、そのような傾向はみられず、比較的高いTEQ値を示したNo. 1はOCDDがTEQ値の56.5%を占めており、先の3河川とは相違していた。多摩川は、隅田川 (No. 5)、神田川 (No. 6) と同程度の毒性を示し、Fig. 23で示したダイオキシン類の濃度レベルにおいても同程度の汚染レベルを示した。

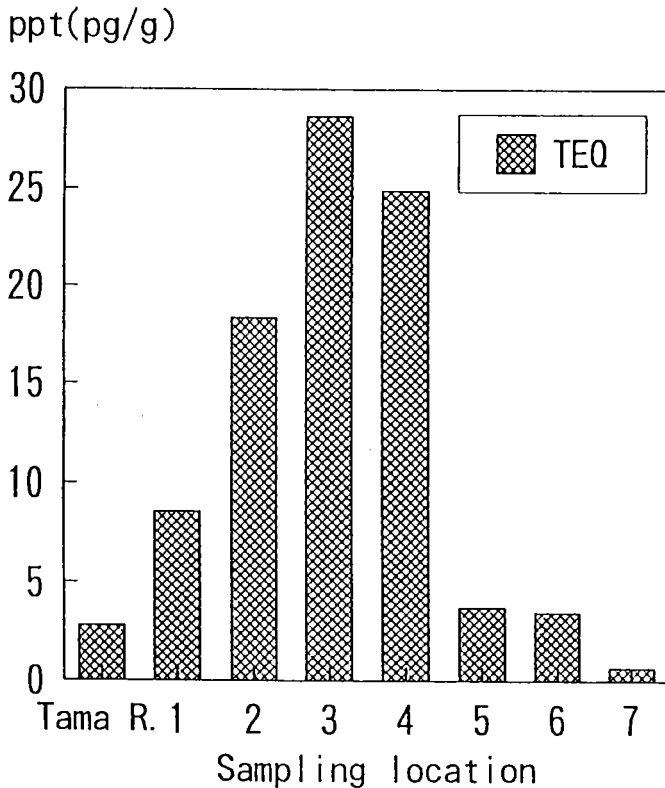


Fig. 26 Concentration of TEQ in sediments taken from main rivers in Tokyo

Fig. 27に都内7河川と多摩川最下流地点におけるPCB濃度及び強熱減量を示した。PCB濃度範囲は、15.6~293.3ppb(ng/g dry)であり、最も高い値を示したのは多摩川最下流(293.3ppb)、ついでNo.4(277.3ppb)、No.5(246.7ppb)であった。No.1及びNo.2においては、強熱減量よりわかるように、不純物が多く精製が不十分だったため、正確な定性及び定量ができなかったが、Suzuki⁸⁹⁾らの過去の分析より高濃度のPCB濃度が予想された。底質中のPCB濃度は、これまでの多摩川底質中濃度でもみられるように、PCDD及びPCDF濃度よりも数十~数百倍高い濃度で汚染されており、PCB濃度とCo-PCB濃度には相関があるとされていることから、かなりのCo-PCB汚染が考えられる。また、PCDD及びPCDFとの相関については、今回分析された底質試料の中には、正確な定量値が得られなかったものがあるため、算出しなかったが、PCDD及びPCDFが比較的低濃度であった多摩川最下流や隅田川において高濃度のPCBが検出されていることから、あまり良好な相関は得られないと思われた。しかし、PCB濃度と相関が得られたケースもあり(Brick et al.)⁹⁰⁾、PCBはカネミ油症事件の例があるように、産業廃棄物として環境中に排出されるため、化学工場等による汚染源を探索する上で、PCB分析は重要と思われる。

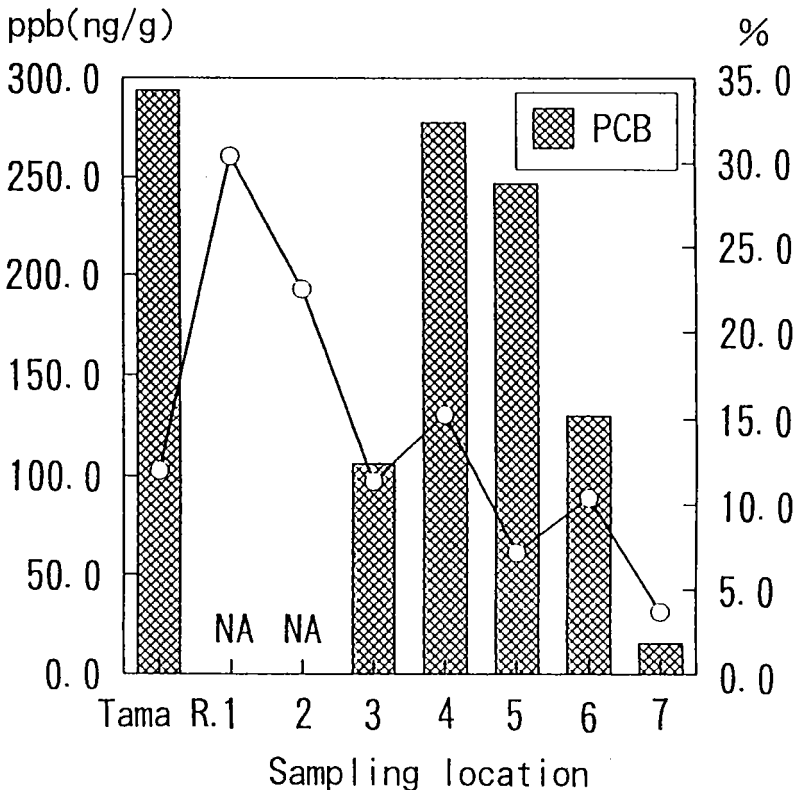


Fig. 27 PCB concentrations and ignition loss in sediments taken from main rivers in Tokyo
NA: not analyzed

4-2 東京湾市販貝類中のダイオキシン類の確認

これまで分析した河川は、すべて東京湾にそそがれている。そこで、東京湾羽田沖で採取され、市販されていたアサリ (*Tapes japonica*) のダイオキシン類分析を行った。total-PCDD濃度は26.0 (pg/g wet weight)、total-PCDF濃度は、5.1 (pg/g wet weight) で非常に微量であった。

次にその同族体構成をFig. 28に示した。PCDDはTCDDが最も高い割合 (57.6%) を示し、ついでOCDD (21.5%) であった。一方、PCDFはTCDFが最も高い割合 (52.5%) を示した。この図に見られるように、貝類中のダイオキシン類同族体構成は、先の多摩川で採取された魚類と同様に、低塩素化物の割合が高いことが判った。Wakimotoら¹⁴⁾は、魚介類における低塩素化物の傾向は、魚類よりも貝類において著しいことを飼育実験によって確認している。それは、貝類の異性体間の代謝速度の差より、吸収の際の選択濃縮に依存していると考えられている。

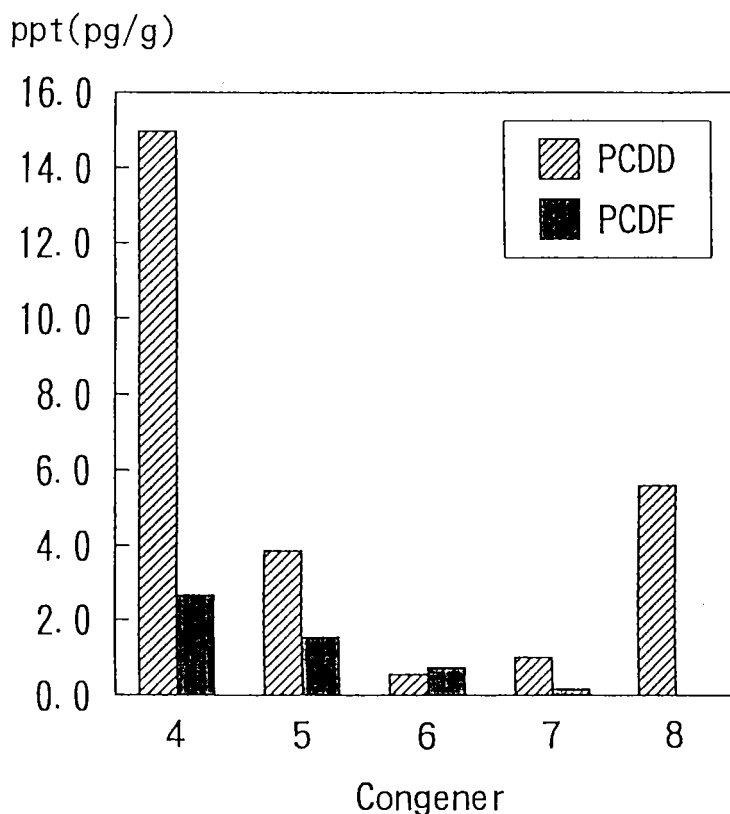


Fig. 28 Congener distribution pattern in shellfish taken from Tokyo bay

Table 14には、検出された2, 3, 7, 8位置換体の濃度とTEQ値を示した。

Table 14 Concentrations of 2, 3, 7, 8-substituted PCDD and PCDF in shell taken from Tokyo bay

Compound	Conc(pg/g wet weight)
2, 3, 7, 8-TCDD	0.371
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	0.112
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	ND
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0.034
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	0.099
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	1.021
OCDD	5.602

2, 3, 7, 8-TCDF	0.139
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0.125
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	0.052
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	ND
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	0.034
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	0.105
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	ND
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	ND
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	0.151
OCDF	ND
Total TEQ	0.518
ND: not detected	

Table 14から明らかなように、検出された2, 3, 7, 8位置換体は非常に微量であり、毒性の低い1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD(TEF 0.01)、OCDD(TEF 0.001)を除いて、全て1ppt(pg/g)以下であった。total-TEQでも0.518ppt(pg/g)と非常に小さい値であった。しかし、検体数が少ないうえ、魚介類の種差、試料採取場所、季節によってもPCDD、PCDF濃度は変動するため、今回の結果だけでは、東京湾魚介類の危険性は評価できない。また、最近ダイオキシン類として、Co-PCBの生物汚染が問題となっており、Wakimotoら¹⁴⁾の研究によれば、大阪湾の魚類中のCo-PCB濃度は、PCDD、PCDF濃度よりも高濃度に汚染されており、Co-PCBの中最も毒性の高い(TEF 0.1~0.15)とされている3, 3', 4, 4', 5-PeCBの濃度は2, 3, 7, 8-TCDDの11~306倍にも達していた。Co-PCBは従来分析されていなかった汚染物質であり、PCBとCo-PCBの汚染濃度は相関しているといわれる⁹⁾。Table 15には、アサリ中のPCB同族

体濃度を示した。この表から明らかなように、アサリ中のtotal-PCB濃度はPCDD、PCDF濃度より高く（約220倍）、5塩素化体及び6塩素化体が高濃度に検出された。先に述べたように、PCB濃度とCo-PCB濃度は相関していることから、Co-PCBによる高濃度の汚染が示唆される。

Table 15 Concentrations of PCB in shell
taken from Tokyo bay

PCB(ng/g wet weight)				
TeCB	PeCB	HxCB	HpCB	Total
ND	4.26	2.57	ND	6.83

ND: not detected

第三章 総 括

これまでの多摩川水系底質及び水棲生物中のダイオキシン類の濃度を測定した結果から、以下のことが判明した。

- 1 多摩川の下流域から上流域までの8地点を底質を分析したところ、全流域からダイオキシン類は検出され、濃度レベルは最下流で最も高く、中流域、上流域といくに従い減少する傾向がみられた。TEQ値についても同様な結果が得られた。
- 2 多摩川水系におけるダイオキシン類発生源の解明のため、多摩川流域の焼却処理及び上・下水処理施設付近の底質を分析したところ、焼却施設付近の底質において高濃度にダイオキシン類が検出され、TEQ値も今回分析された多摩川底質中で最も高い値を示した。また、これまでの発生源に関する報告をもとに、今回の分析結果を統計処理したところ、多摩川底質の同族体構成は大気粉塵中の同族体構成と類似しており、多摩川水系におけるダイオキシン類の発生源は、その大部分が焼却由来と推定した。
- 3 多摩川支流における本流への影響を調べるため、支流5河川及びその合流点の底質を分析したところ、濃度レベルは合流点において高く、支流では低いことから、支流から本流へのダイオキシン類流入の影響は、非常に小さいと思われる。
- 4 多摩川水系水棲生物中のダイオキシン類の濃度レベルは、焼却処理施設付近で採取した魚から高濃度に検出され、TEQ値も高い値であった。また、PCBがPCDD及びPCDFより高濃度に検出されたことから、Co-PCBにおける高濃度汚染が示唆された。
- 5 東京都内の主な河川底質と多摩川底質のダイオキシン類汚染の比較を行ったところ、多摩川は比較的汚染レベルは低く、東京東北地方の河川において高濃度の汚染がみられた。また、東京湾羽田沖で採取された市販のアサリ中のダイオキシン類レベルは極めて微量であった。
- 6 多摩川底質中のPCDD及びPCDF濃度は、底質中のPCB濃度及び強熱減量と相関関係は得られなかった。

わが国におけるダイオキシン類対策は諸外国と比べ進んでいるとはいいがたく、環境中へのダイオキシン類汚染を抑制するために、今後更に底質並びに生物等のダイオキシン類汚染実態の調査及び研究が望まれる。

参 考 文 献

- 1) K. Olie, P. L. Vermulen, O. Hutzinger, *Chemosphere*, 8, 455-459 (1977)
- 2) T. Yamamoto, S. Inoue, M. Sawachi, *Chemosphere*, 19, 271-276 (1989)
- 3) J. G. P. Born, R. Louw, P. Mulder, *Chemosphere*, 19, 401-406 (1989)
- 4) M. Hiraoka, N. Takeda, S. Okajima, *Chemosphere*, 20, 1575-1580 (1990)
- 5) P. Demetrio, B. Laura, L. Marina, M. Giorgio, T. Roberto, C. Giancarlo, *Chemosphere*, 18, 1457-1464 (1989)
- 6) M. Buck, P. Kirschmer, *Toxicol. Environ. Chem.*, 16, 173-202 (1988)
- 7) N. Alexandrou, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 61, 2770-2776 (1989)
- 8) O. M. V. Berkel, K. Olie, M. V. D. Berg, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 34, 51-67 (1988)
- 9) L. C. Dickson, W. Karasek, *J. Chromatogr.*, 389, 127-137 (1987)
- 10) B. J. Ross, K. P. Naikwadi, F. W. Karasek, *Chemosphere*, 19, 291-298 (1989)
- 11) J. G. P. Born, R. Louw, P. Mulder, *Chemosphere*, 19, 1629-1633 (1989)
- 12) C. Rappe, P-A. Bergqvist, L-O. Kjeller, *Chemosphere*, 18, 651-658 (1989)
- 13) 脇本忠明, 第二回 環境化学研究会講演会予稿集, 27-35 (1991)
- 14) 高山幸司, 宮田秀明, 味村真弓, 榎木隆, 衛生化学, 37, 125-131 (1991)
- 15) K. Olie, A. Schecter, J. Constable, R. M. M. Kooke, P. Serne, P. C. Slot, P. de Vries, *Chemosphere*, 19, 493-496 (1989)
- 16) J. J. Ryan, A. Schecter, W. F. Sun, R. Lizotte, Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Perspective, 3-16, Lewis Publisher, Chelsea, Michigan
- 17) J. F. Moore, *Annals New York Acad. Sci.*, 320, 151-163 (1979)
- 18) G. M. Decad, L. S. Birnbaum, H. B. Matthews, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 57, 231-240 (1981)
- 19) J. McKinney, E. McConnell, Chlorinated dioxin and Related Compounds-Impact on the Environment, 367-381, Pergamon Press, Oxford (1982)
- 20) B. A. Schwetz, J. M. Morris, G. L. Sparschu, V. K. Rowe, P. J. Gehring, J. L. Emerson, C. G. Gerbin, *Environ. Health Perspect.*, 5, 87-99 (1973)
- 21) E. E. McConnell, J. A. Moore, J. K. Haseman, M. W. Harris, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 44, 335-356 (1978)
- 22) R. J. Kociba, O. Cabey, *Chemosphere*, 14, 649-660 (1985)
- 23) F. W. Karasek, O. Hutzinger, *Anal. Chem.*, 58, 633-642 (1986)
- 24) A. K. Giri, *Mutation Res.*, 168, 241-248 (1986)
- 25) K. D. Courtney, J. A. Moore, *ibid*, 20, 396-403 (1971)

- 26) D. Neubert, P. Zens, A. Rathenwallner, H.-J. Merker, *Environ. Health Perspect.*, 5, 67-79 (1973)
- 27) K. Takayama, H. Miyata, M. Mimura, S. Ohta, T. Kashimoto, *Chemosphere*, 22, 537-546 (1991)
- 28) H. Yoshimura, S. Yoshihara, N. Ozawa, M. Miki, *Annals New York Acad. Sci.*, 320, 179-192 (1979)
- 29) D. Picard, V. Kumart, P. Chambon, K. R. Yamamoto, *Cell Regulation*, 1, 291 (1990)
- 30) A. L. Young, G. M. Reggiani (eds.), "Agent Orange and Its Associated Dioxin: Assessment of a Controversy," *Elsevier*, Amsterdam, 79 (1988)
- 31) 榎本隆, 宮田秀明, 環境技術, 12, 779-788 (1983)
- 32) Sachatand Dioxines, Stand November 1984 (by Umweltbundesamt und Bundesgesundheitsamt), *Erich Schmidt Verlag*, Berlin (1985)
- 33) Nordisk Dioxinriskbedomning, *Nordisk Ministerrad*, Kobenhavn (1988)
- 34) F. W. Kuts, D. G. Barners, D. P. Bottimore, H. Geim, E. W. Bretthauer, *Chemosphere*, 20, 751-757 (1990)
- 35) A. Hamberg, F. Warn, L. Asplund, E. Haglund, S. Safe, *ibid*, 20, 1161-1164 (1990)
- 36) S. Safe, C. Yao, D. Davis, Short Paper of DIOXIN '90 Epri-Seminar, Vol. 2, 55-59 (1990)
- 37) T. Yamagishi, T. Miyazaki, K. Akiyama, M. Morita, J. Nakagawa, S. Horii, S. Kaneko, *Chemosphere*, 10, 1137-1144 (1981)
- 38) W. P. Cochrane, J. Singh, W. Miles, B. Wakeford, *J. Chromatogr.*, 217, 289-299 (1981)
- 39) 河村宏, ダイオキシン汚染のすべて, 130-132 (1984)
- 40) 河村宏, 綿貫礼子, 科学, 55, 119-226 (1985)
- 41) J. Edmunds, D. F. Lee, C. M. L. Nickels, *Pestic. Sci.*, 4, 101-105 (1973)
- 42) E. A. Woolson, R. F. Thomas, P. D. J. Ensor, *J. Agr. Food Chem.*, 20, 351-354 (1972)
- 43) *Chemical and Engineering News (Dioxin)*, 61, 20-64 (1983)
- 44) C. S. Helling, A. R. Isensee, E. A. Woolson, P. D. J. Ensor, G. E. Jones, J. R. Plimmer, P. C. Kearney, *J. Environ. Quality*, 2, 171-178 (1973)
- 45) P. C. Kearney, E. A. Woolson, A. R. Isensee, C. S. Helling, *Environ. Health Perspect.*, 5, 273-277 (1973)
- 46) C. Rappe, H. R. Buser, H. P. Bosshardt, *In ref*, 4, 1-18
- 47) M. P. Esposito, T. O. Tiernan, F. E. Dryden, "Dioxin", USEPA Report No. EPA-600/2-80-197, Nov (1980)
- 48) C. Rappe, R. Andersson, K. Bergquist, G. Lindstrom, S. Marklund, M. Nygren, S. E. Swanson, M. Tysklind, K. Wiberg, *Chemosphere*, 16, 1603-1618 (1987)
- 49) S. E. Swanson, C. Rappe, *Chemosphere*, 17, 681-691 (1988)

- 50) L. Lafleur, T. Bousquent, K. Ramage, B. Brunck, T. Davis, W. Luksemburg, B. Peterson, *Chemosphere*, 20, 1657-1662 (1990)
- 51) H. Beck, K. Eckart, W. Mathar, R. Wittkowski, *Chemosphere*, 17, 51-57 (1988)
- 52) R. Frommberger, *Chemosphere*, 23, 133-139 (1991)
- 53) 山本武, 生活衛生, 35, 2-15 (1991)
- 54) A. Fouquent, F. Messier, D. Colgan, A. Grondin, *Chemosphere*, 20, 1707-1714 (1990)
- 55) 服部尚, 石川和彦, 朝日新聞, 12/5 (1994)
- 56) 森田昌敏, 第二回 環境化学研究会講演会予稿集, 1-20 (1991)
- 57) 鈴木静夫, 多摩川の水及び底質における有機塩素化合物の分布, 2-4 (1988)
- 58) 原色動物大図鑑, 3
- 59) 原色動物大図鑑, 2
- 60) 奥村晴彦, パソコンによるデータ解析入門 (数理とプログラミング実習) 76-106
- 61) R. M. M. Kooke, J. W. A. Lustenhouwer, K. Olie, O. Hutzinger, *Anal. Chem.*, 53, 461-463 (1981)
- 62) Adrian Beard, Krishnat Naikwadi, Francis W. Karasek, *J. Chromatogr.*, 589, 265-270 (1992)
- 63) J. J. Ryan, D. T. Williams, B. P. -Y. Lau, T. Sakuma, Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment II, 205-214, *Butterworth Pub.*, Boston (1985)
- 64) L. R. Goldman, D. G. Hayward, J. Flattery, M. E. Harnly, D. G. Patterson, L. L. Needham, D. Siegel, R. Chang, R. D. Stephens, K. W. Kizer, *ibid*, 19, 841-848 (1989)
- 65) J. Tarhanen, J. Koistin, J. Paasivirta, P. J. Vuorinen, J. Koivusaari, I. Nuuja, N. Kannan, R. Tatsukawa, *ibid*, 18, 1067-1077 (1989)
- 66) L. L. Lamparski, T. J. Nestruck, *Anal. Chem.*, 52, 2045-2054 (1980)
- 67) H. Miyata, K. Takayama, J. Ogaki, M. Mimura, T. Kashimoto, T. Yamada, *ibid*, 18, 407-416 (1989)
- 68) M. Hiraoka, Proceeding of the Kyoto Conference on Dioxins Problem of MSW Incineration, 1-10 (1991)
- 69) H. Miyata, K. Takayama, J. Ogaki, M. Mimura, T. Kashimoto, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 39, 877 (1988)
- 70) Brian D. Eitzer, Ronald A. Hites, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1396-1401 (1989)
- 71) Brian D. Eitzer, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1632-1637 (1993)
- 72) D. J. Paustenbach, T. T. Lau, B. L. Finley, D. A. Jeffrey, M. J. Unga, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41, 1334-1340 (1991)
- 73) J. A. G. Roch et al., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 12, 338-342 (1974)
- 74) J. Nagayama et al., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 15, 9-13 (1976)
- 75) M. Morita et al., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 18, 67-73 (1977)

- 76) H. R. Buser et al., *Chemosphere*, 1, 109-119 (1978)
- 77) 児島昭次, 松本久男, 山本郁男, 新衛生化学, 437-438 広川書店, 東京 (1994)
- 78) 宮田秀明, 青笹治, 間瀬由香里, 太田壮一, 河野節巳, 浅田正三, 環境化学, 3, 458 (1993)
- 79) とうきゅう環境浄化財団, 多摩川の概要, 8-9, (1994)
- 80) Richard J. Wenning, Dennis J. Paustenbach, Mark A. Harris, Hadley Bedbury, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 24, 271-289 (1993)
- 81) D. P. Cirelli, Pentachlorophenol (by Rao, K. R.), 13-18, Plenum Press, New York and London (1978)
- 82) B. Birmingham, A. Gilman, D. Grant, J. Salminen, M. Boddington, B. Thorp, I. Wile, P. Toft, V. Armstrong, *ibid*, 19, 637-642 (1989)
- 83) H. Beck, K. Eckart, W. Mathar, R. Wittkowski, *ibid*, 18, 417-424 (1989)
- 84) 高山幸司, 宮田秀明, 青笹治, 味村真弓, 榎本隆, 食衛誌
- 85) Robert A. Frakes, Catherine Q. T. Zeeman, Barry Mower, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 25, 244-252 (1993)
- 86) Antoon Opperhuizen, Dick T. H. M. Sijm, *Environ. Toxicol. Chem.*, 9, 175-186 (1990)
- 87) 吉田徳久, 第二回 環境化学研究会講演会予稿集, 51-52 (1991)
- 88) S. Hashimoto, T. Wakimoto, R. Tatsukawa, *Chemosphere*, 21 (7), 825-835 (1990)
- 89) 鈴木静夫, 水の環境化学, 69-76
- 90) Erik H. G. Evers, Krain C. M. Ree, Kees Olie, *Chemosphere*, 17, 2271-2288 (1988)
- 91) L. Asplund, A. K. Graftsrom, P. Haglund, B. Jansson, U. Jarnberg, M. Strandell, C. de Wit, *Chemosphere*, 20, 1481-1488 (1990)