

# 東京湾底質におけるダイオキシン類の分布について

野澤 亜紀 山崎 正夫 森 育子\* 今井 美江\*\* 清水 一志\*\*\*

(\*元・東京都環境科学研究所 \*\*現・東京都水道局 \*\*\*元・東京医薬専門学校)

## 要 旨

2011年12月に東京都の環境基準点の1つである多摩川河口沖において柱状堆積物を採取した。深さ2.5cm毎に切断し各層のダイオキシン類を分析したところ、25～30cm付近で最大濃度(85,000～96,000pg/g-dry、110～140pg-TEQ/g-dry)が検出された。実測濃度は、全ダイオキシン類(PCDDs、PCDFs、Co-PCBsの総量)としては深度が浅くなるにつれて減少傾向にあるが、PCDFsについては微増傾向にあった。特にPeCDFsとHxCDFsについては増加が確認され、中でも1,2,4,6,8-PeCDF、1,2,4,6,7,8-HxCDF、1,2,4,6,8,9-HxCDFの異性体の増加が顕著であった。

また、2000年にも同地点で柱状堆積物中のダイオキシン類の分析を行っており、PCDDs及びPCDFsの同族体組成について今回の結果との比較を行った。その結果、HpCDFsとOCDFの組成に若干の違いが確認され、長期的な時間経過によるダイオキシン類の組成変化の可能性が示唆された。

キーワード：ダイオキシン類、東京湾、底質、柱状堆積物、同族体組成

## 1 はじめに

東京湾のような閉鎖性の高い海域の河口部では、河川から運ばれる土砂やその沿岸域で発生する植物プランクトンの死骸等が、様々な化学物質とともに堆積層を形成している。特にダイオキシン類のような難分解性の物質については、その深さ毎に沈積当時の濃度・組成を保持していると考えられるが、長期的な時間経過による濃度及び組成変化については不明である。

当研究所では2000年に東京湾の多摩川河口沖(以下、St.35)において柱状堆積物(以下、底質コア試料)を採取し、深さ毎のダイオキシン類の濃度及び組成を明らかにした<sup>1)</sup>。今回、2011年に同地点において同様な底質コア試料を採取及び分析を行い、11年間の時間経過の中で、濃度及び組成に変化が生じたか検討を行った。

## 2 調査内容

### (1) 調査地点

2011年12月に東京湾の底質コア試料を採取した。採取は、東京都の環境基準点の1つであるSt.35で行った。St.35は荒川と多摩川の各延長線の交点にあり、東京都で定める環境基準点を含む測定点の中で最も沖に位置している(東経139°50'46.3"、北緯35°30'30.7"、図1)。水深は約26mである。

### (2) 試料及び測定項目

St.35において直径10cm、深さ約1mのコア試料を3本採取し、St.35-①、St.35-②、St.35-③とし、いずれも深さ2.5cm毎に切断した。切断したそれぞれの試料の一部を含水率及び強熱減量の測定に供し、残りは凍結した。なお、これらの測定を行った際の試料については遠心分離の操作は行わなかった。

ダイオキシン類の分析については、コア試料を目視で

確認した際、堆積状況の乱れが少なかった St. 35-①と St. 35-③を優先して実施した。これらの切断した試料は凍結乾燥後、2mm メッシュの篩にかけ、それをダイオキシン類分析用試料とした。

また、堆積年代の推定をするために、凍結乾燥後の試料について、ゲルマニウム半導体検出器でガンマ線スペクトルを測定した。なお、ガンマ線スペクトル測定については、(地独) 東京都立産業技術研究センターに委託した。

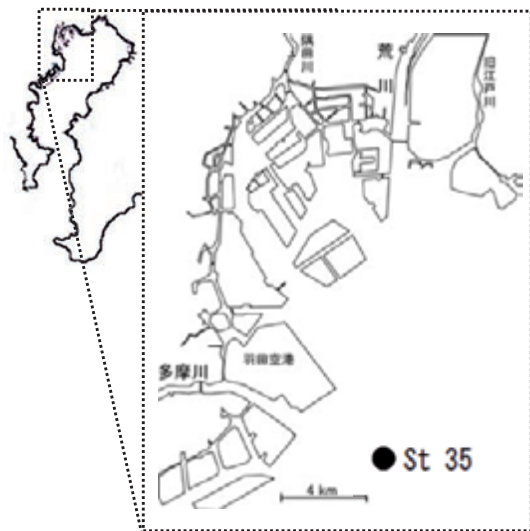


図1 底質試料採取地点

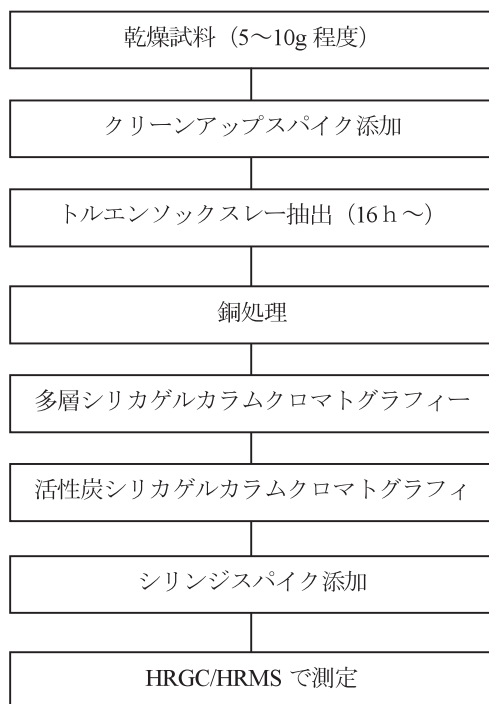


図2 分析フローチャート

### (3) 分析方法

含水率、強熱減量及びダイオキシン類の分析は「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」<sup>2)</sup>に準拠して行った。ダイオキシン類の分析フローチャートを図2に示す。HRGC/HRMS 測定時のカラムには SP-2331 (60m × 0.25mm × 0.2 μm, SUPELCO 社製) 及び HT8-PCB (60m × 0.25mm, 膜厚非公開, 関東化学社製) を用いた。なお、今回の報告は4~8 塩素のダイオキシン類及び Co-PCB のみとするが、1~3 塩素の低塩素化ダイオキシン類も分析の対象としたため、通常多層シリカゲルカラムで使用される硝酸銀シリカゲルは使用しなかった。そのため、硫黄分の除去は多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーの前に銅処理を適用して行った。

## 3 結果及び考察

### (1) 含水率及び強熱減量測定結果

St. 35 で採取した 3 本のコア試料全てについて含水率及び強熱減量を測定した。これらの結果を図3及び図4に示す。含水率については、3 本のコア試料で若干の差はあるものの、表層付近で 80~85% 程度と最も高く、

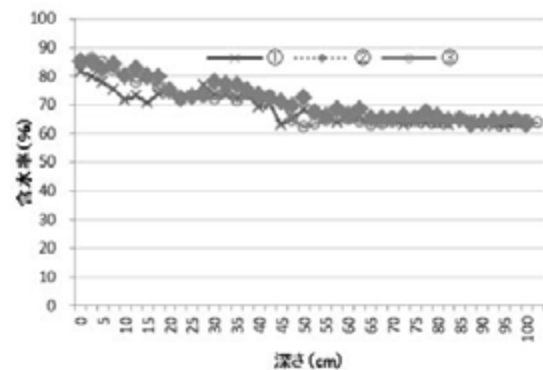


図3 St.35 の底質コア試料における含水率

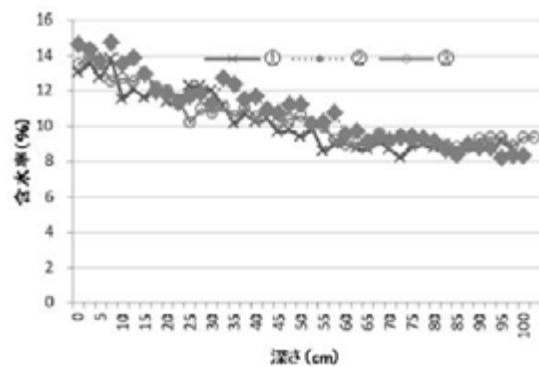


図4 St.35 の底質コア試料における強熱減量

深くなるにつれて減少傾向にあったが、概ね深度 40cm 以深は 60~65% で横ばい状態であった。強熱減量も含水率同様、表層付近で 14% 程度と最も高かったが、深くなるにつれて減少し、概ね深度 60cm 以深は 8~10% 程度で横ばいであった。

(2) ガンマ線スペクトル測定結果及び堆積年代の推定

St. 35-①、St. 35-③のコア試料のうち 0~50cm の各深度の試料について、ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトル測定を行った。その結果、Cs-137 の推移は図 5 のとおりであった。Cs-137 の放出イベント年は、2011 年 (福島第一原発事故)、1986 年 (チェルノブイリ原発事故)、1963 年 (降下放射能最大)、1954 年 (ビキニ環礁水爆実験) である。これらのイベント年と Cs-137 の結果より各深度の年代を推定した (図 6)。

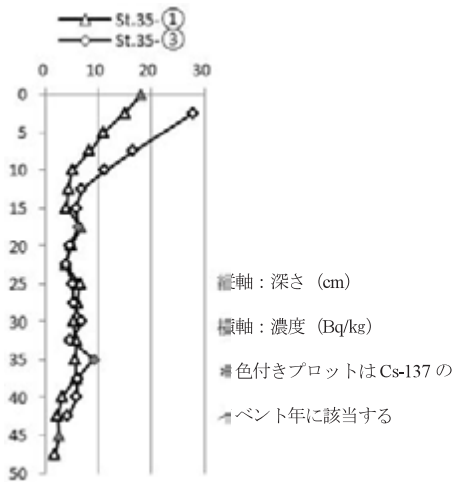


図 5 Cs-137 の測定結果

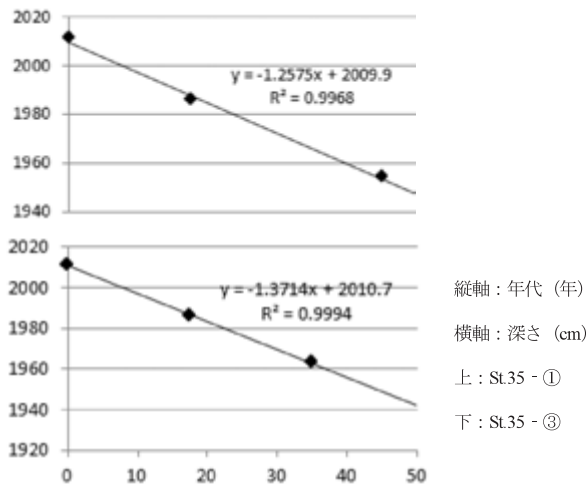


図 6 イベント年による年代推定

採取算出した各深度の推定年代は表 1 のとおりであった。2 本のコア試料ともに、採取年である 2011 年を 0cm とし、St. 35-①は Cs-137 のピークが確認された 17.5cm を 1986 年、47.5cm を 1954 年として年代を算出した。St. 35-③についても採取年である 0cm を 2011 年、Cs-137 のピークが確認された 17.5cm を 1986 年、35cm を 1963 年として年代を算出した。

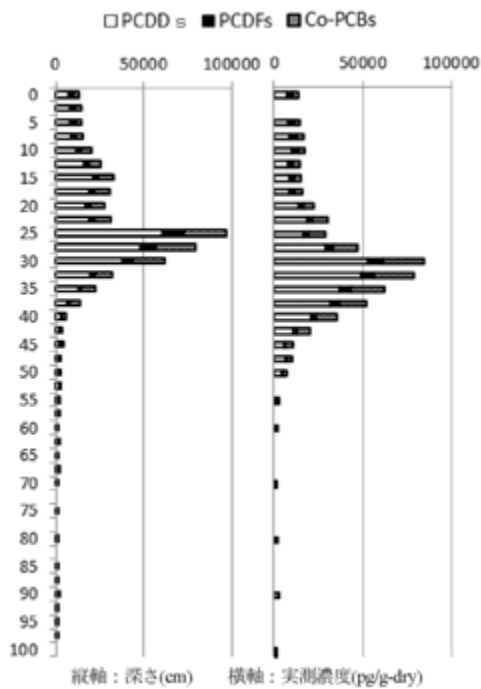
(3) ダイオキシン類測定結果 (2011 年採取コア試料)

コア試料 St. 35-①及び St. 35-③の 2 本について各深度のダイオキシン類の分析を行った。実測濃度の結果を図 7、毒性等量 (TEQ) の結果を図 8 に示す。まず St. 35-①については、深度 25cm で最大濃度 (実測濃度: 96,000pg/g-dry、TEQ: 140pg-TEQ/g-dry) を示したが、底質の環境基準値である 150pg-TEQ/g-dry 以下であった。St. 35-③については、深度 30cm で最大濃度 (実

表 1 各深度における推定年代

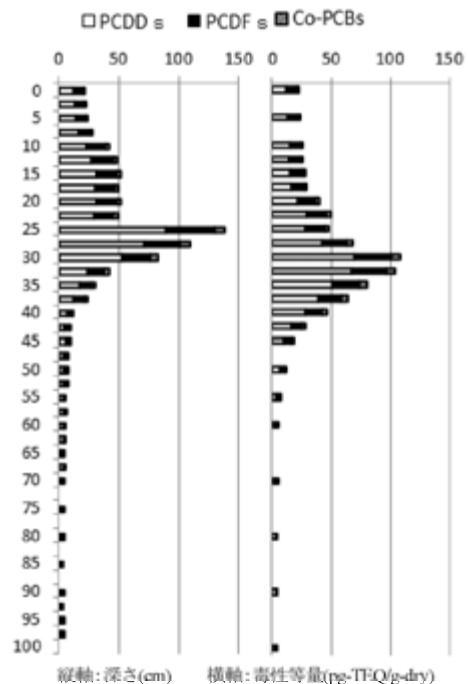
深度 (cm)	St.35-①		St.35-③	
	Cs-137 (Bq/kg)	推定年	Cs-137 (Bq/kg)	推定年
0.0	18	2011	—	2011
2.5	15	2007	28	2007
5.0	11	2004	—	2003
7.5	8.3	2000	17	2000
10.0	5.1	1997	11	1997
12.5	4.3	1994	6.9	1994
15.0	4.0	1991	5.8	1991
17.5	6.6	1986	6.2	1986
20.0	4.8	1985	4.5	1984
22.5	3.8	1982	3.8	1981
25.0	6.5	1978	5.2	1978
27.5	6.0	1975	5.3	1975
30.0	5.3	1972	6.8	1971
32.5	5.8	1969	4.7	1968
35.0	5.7	1966	9.2	1963
37.5	5.8	1963	6.0	1962
40.0	3.1	1960	5.9	1958
42.5	2.2	1956	4.2	1955
45.0	2.5	1954	4.7	1954
47.5	1.8	1950	—	1949
50.0	<2.9	1947	—	1946

※—は試料量が少なかったため、測定ができなかった



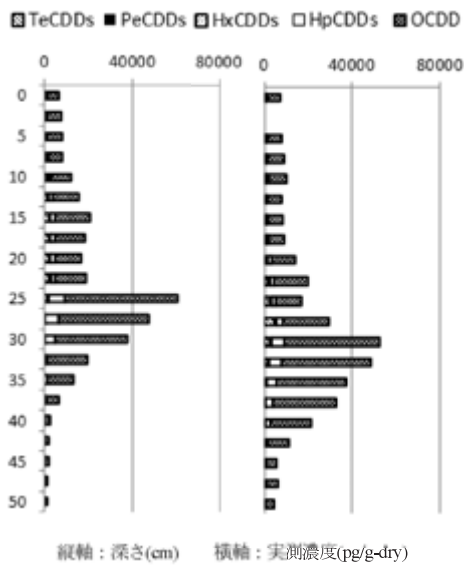
左：St.35-① 右：St.35-③

図7 深度別ダイオキシン類実測濃度結果



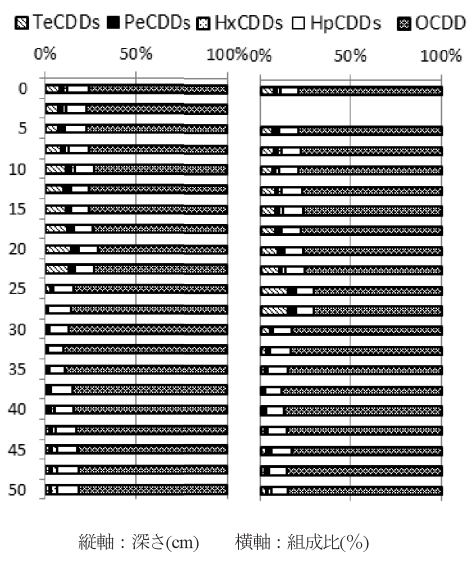
左：St.35-① 右：St.35-③

図8 深度別ダイオキシン類毒性等量結果



左：St.35-① 右：St.35-③

図9 PCDDsの同族体濃度



縦軸：深さ(cm) 横軸：組成比(%)

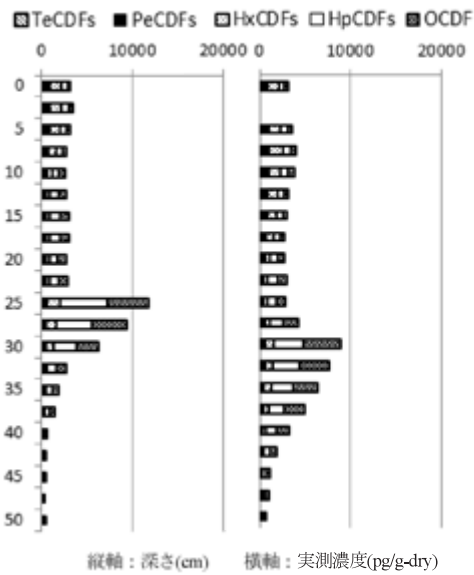
左：St.35-① 右：St.35-③

図10 PCDDsの同族体組成

測濃度：85,000pg/g-dry、TEQ：110pg-TEQ/g-dry)を示したが、こちらも底質の環境基準値内であった。いずれもほぼ同地点で採取したコア試料であるが、最大濃度を示した深さに5cmの差が生じた。前項で算出した年代で比較すると、表1より、最大濃度を示した深度はそれぞれ1978年、1971年と若干の差が生じた。しかし、いずれも1970年代の高度成長期の真っただ中で、様々な

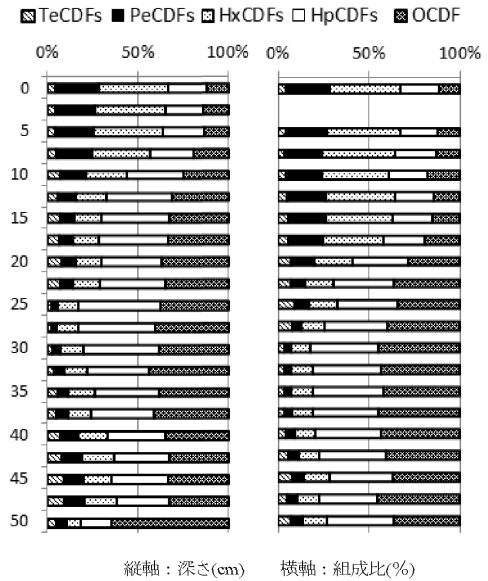
公害問題が多く発生していた時期であり、現在においてもダイオキシン類等の有害物質が残留していることが明らかになった。

深さ0~50cmについて、PCDDsの同族体濃度及び組成を図9~図10に、PCDFsの同族体濃度及び組成を図11~図12示す。なお、50cm以深は全ダイオキシン類濃度が低いため割愛した。



左: St.35-① 右: St.35-③

図 11 PCDFs の同族体濃度



左: St.35-① 右: St.35-③

図 12 PCDFs の同族体組成

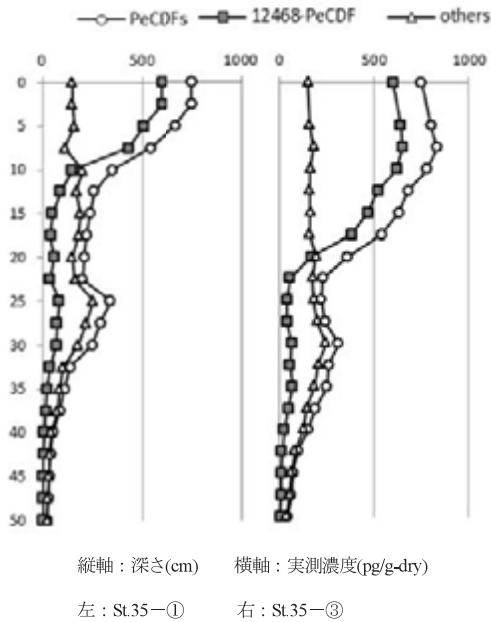


図 13 PeCDFs 濃度及び 1,2,4,6,8-PeCDF 濃度

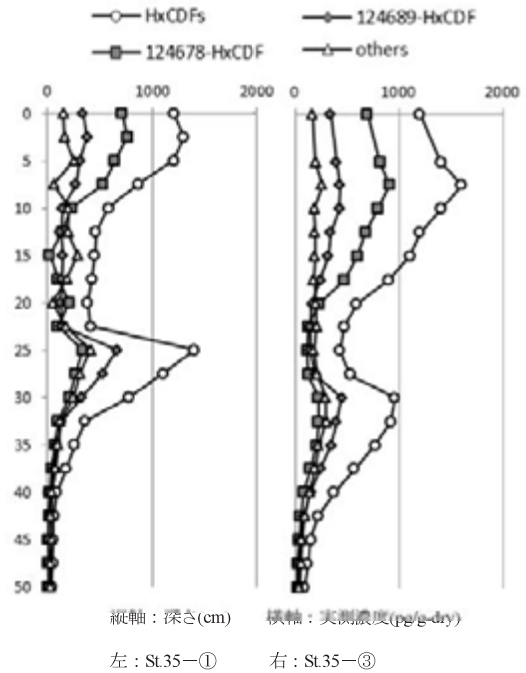


図 14 HxCDFs 濃度及び 1,2,4,6,7,8-HxCDF、1,2,4,6,8,9-HxCDF 濃度

PCDDs の実測濃度は、St. 35-①は深度 25cm、St. 35-③は深度 30cm で最大となり、浅くなるにつれて全ダイオキシン類濃度と同様、濃度が低くなっていた。同族体組成については各深度とも OCDD が 70~90% と大半を占めていた。次いで HpCDDs が 10% 程度を占めた。また、1, 2, 3, 4, 6, 8, 9-HpCDF の割合が高かった。OCDD と 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9-HpCDF はかつて農薬として使用されてい

たペンタクロロフェノール (PCP) の不純物として多く含有されている代表的な異性体である<sup>3)</sup>。PCP は 1990 年に農薬登録が失効して以来使用されていないが、過去に使用された分が 20 年以上経った現在でも、濃度としては減少傾向にあるものの、河川等を通じ現在も東京湾に流入していることが示唆された。一方、St. 35-①では深度 22.5cm 以浅、St. 35-③では深度 27.5cm 以浅で

TeCDDs が 10%程度を占めていた。特に、1, 3, 6, 8-TeCDD 及び 1, 3, 7, 9-TeCDD の割合が高かった。これらはかつて農薬として使用されていたクロロニトロフェン (CNP) の不純物として多く含有されている代表的な異性体である<sup>3)</sup>。PCP 同様に CNP も 1996 年に農薬登録が失効して以来 15 年程度経過したが、いまだに東京湾へ流入していることが確認された。

PCDFs の実測濃度は、St. 35-①は深度 25cm、St. 35-③は深度 30cm で最大濃度を示し、全ダイオキシン類濃度や PCDDs 濃度と同様の結果であった。しかし、それよりも浅いところでは最大濃度の半分以下の濃度ではあるものの、横ばい若しくは微増傾向にあった。組成については、PCDDs とは異なり、深度毎に変化が生じていた。同族体別では、TeCDFs は各深度とも 5%前後を占め、特に大きな変化は見られなかった。PeCDFs は最大濃度深度以深では 5%前後の割合であったが、最大濃度深度以浅では増加傾向にあり、表層付近では 25%弱を占めていた。HxCDFs も PeCDFs と同様の傾向にあり、最大濃度深度以深では 10%強であったが、浅くなるにつれてその割合は上昇し、表層付近では 40%程度を占めていた。HpCDFs は PCDFs の最大濃度深度以深では 30~40%程度を占めていたが、それよりも浅いところでは徐々に減少し、表層付近では 20%程度になっている。PeCDFs と HxCDFs の割合が高くなっているため、相対的に HpCDFs の割合が低くなったと考えられる。OCDF も HpCDFs と同様、深いところでは 30~40%程度であったが、浅くなるにつれて減少し、表層付近では 10%強を占める程度に留まっていた。

この PeCDFs と HxCDFs の増加については特定の異性体の増加が確認された (図 13 及び図 14)。PeCDFs につい

ては、1, 2, 4, 6, 8-PeCDF 以外の異性体は全 PCDFs 濃度と同様に深度 25~30cm で最大濃度になった後、表層付近に向かってほぼ一定値を示しているが、

1, 2, 4, 6, 8-PeCDF は深度 20cm 付近よりも浅いところで顕著に増加し、表層付近においても高い濃度にとどまっている。この変動は PeCDFs 濃度のそれとほぼ一致しているため、深度 20cm 以浅での PeCDFs 濃度上昇は

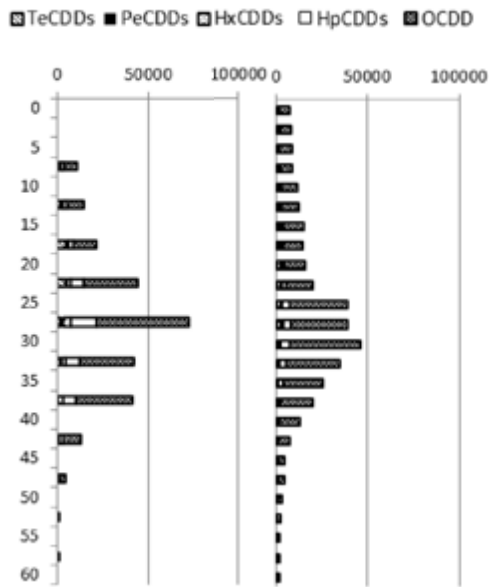
1, 2, 4, 6, 8-PeCDF 濃度の上昇に起因していると考えられる。同様に HxCDFs についても、1, 2, 4, 6, 7, 8-HxCDF と 1, 2, 4, 6, 8, 9-HxCDF 以外の異性体については全 PCDFs 濃度と同様な挙動を示しているのに対し、これら 2 つの異性体に関しては深度 20cm 付近より浅いところで顕著に増加し、これが HxCDFs 濃度の上昇と一致している。したがって、HxCDFs 濃度の上昇はこの 2 つの異性体が原因であると考えられる。1, 2, 4, 6, 8-PeCDF については 2003 年の報告例があるが<sup>4)</sup>、それ以降も継続的に増加していることが確認された。また、1, 2, 4, 6, 8-PeCDF、1, 2, 4, 6, 7, 8-HxCDF 及び 1, 2, 4, 6, 8, 9-HxCDF は同じ深度付近から同様な増加を示しているところから、これらは同じ発生源によるものと推測されるが、その原因については特定できていない。なお、これらの異性体はいずれも非 2, 3, 7, 8 体で TEF を持たないため、TEQ には影響を及ぼさない。

(5) 2000 年と 2011 年に採取したコア試料のダイオキシン類組成の比較

2000 年に採取した St. 35 のコア試料と 2011 年に採取した St. 35 のコア試料の濃度及び組成分布について比較を行った。比較検討を行うための条件を表 2 に記す。当時の分析対象化合物は 4~8 塩素の PCDDs/PCDFs 及び

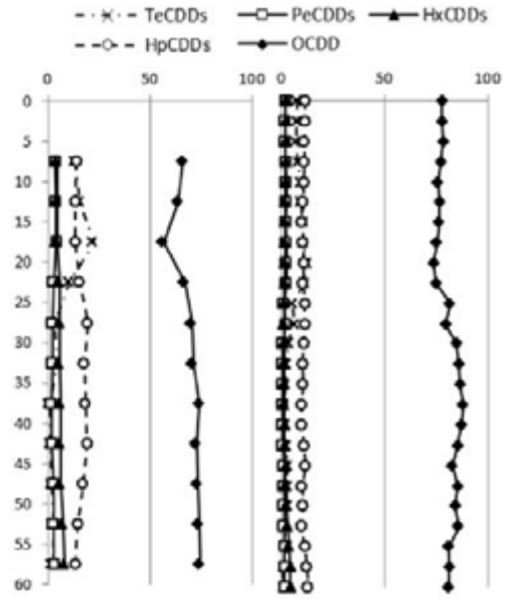
表 2 比較検討の際の条件

試料名	コア2000	コア2011
コア採取年	2000年	2011年
コア切断長さ	5cm	2.5cm
分析対象物質	4~8塩素PCDDs/PCDFs 全PCBs	1~3塩素PCDDs/PCDFs 4~8塩素PCDDs/PCDFs Co-PCBs 全PCBs
比較対象物質	4~8塩素PCDDs/PCDFs	4~8塩素PCDDs/PCDFs
分析値の取り扱い	特に加工はしない	St.35-①とSt.35-③を同深度毎に単純平均 (ただし、データが1つのみ場合はその値を使用)
比較深度について	コア2011の深度を基準とする。 コア2011の深度7.5cm=コア2000の深度0cm として比較する。	基準とする



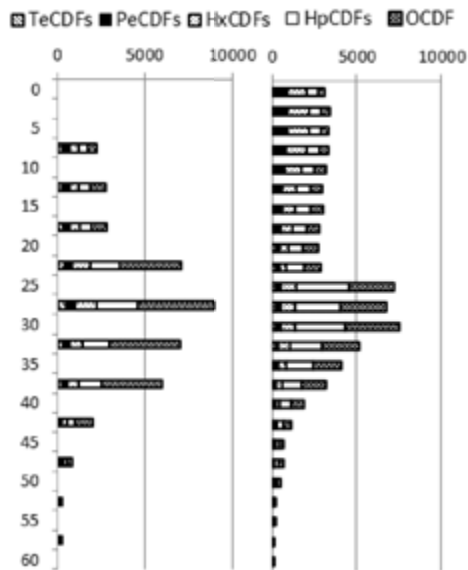
縦軸：深さ(cm) 横軸：実測濃度(pg/g-dry)  
左：コア2000 右：コア2011

図15 PCDDs 実測濃度



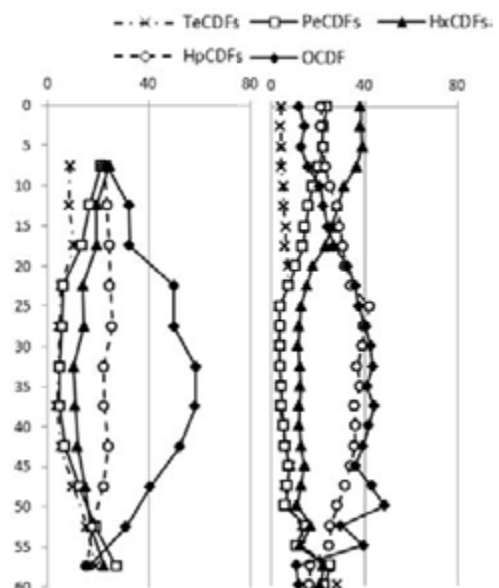
縦軸：深さ(cm) 横軸：割合 (%)  
左：コア2000 右：コア2011

図16 PCDDs 組成割合



縦軸：深さ(cm) 横軸：実測濃度(pg/g-dry)  
左：コア2000 右：コア2011

図17 PCDFs 実測濃度



縦軸：深さ(cm) 横軸：割合 (%)  
左：コア2000 右：コア2011

図18 PCDFs 組成割合

全PCBであったため、今回は4~8 塩素のPCDDs/PCDFsのみでの比較を行った。2000年に採取したコア試料を「コア2000」、2011年に採取したコア試料を「コア2011」とする。また、コア2011については2本のコア試料の各深度における濃度の平均値を算出し、比較に用いた。深度についてはコア2011の深度に合わせることにした。

コア2000の採取年である2000年がコア2011の深度7.5~10cmに相当するため、コア2011の深度7.5cm=コア2000の深度0cmとして比較する。

PCDDsとPCDFsについて実測濃度及び組成を図15~図18に示す。60cm以深についてはPCDDs及びPCDFsの濃度が低いため割愛した。まず、PCDDsの実測濃度

について比較すると、最大濃度深度はほぼ一致し、コア 2011の方が全体的に低めではあったが、濃度の傾向も一致していた。組成については、コア 2011の方が若干 OCDD の割合が高いためか、他の同族体の割合はコア 2000 よりも低くなっていた。しかし、両者間に大きな差異は確認されず、PCDDs については約 10 年の長期的時間経過の間では組成変化が起こっていないことが判明した。また、PCDFs でも実測濃度については最大濃度深度や傾向は、コア 2000 とコア 2011 は一致していた。組成は、TeCDFs、PeCDFs、HxCDFs については両者間の同深度において差異は確認されなかった。一方、HpCDFs と OCDF においては差異が認められた。たとえば、深度 32.5cm において、コア 2000 では HpCDFs の割合は約 20%、OCDF は約 60%であったのに対し、コア 2011 では HpCDFs が約 40%、OCDF が約 40%であった。このように、コア 2000 では OCDF の組成割合が明らかに優位であったのに対し、コア 2011 では HpCDFs と OCDF の組成割合がほぼ同程度であった。このことは、PCDFs においてはこの約 10 年の時間経過の中で、例えば OCDF の脱塩素による HpCDFs への変化等、HpCDFs と OCDF の間で何らかの組成変化が起こった可能性が示唆された。詳細な解析については今後の課題である。

#### 4 まとめ

2011 年に東京湾の St. 35 において底質コア試料を採取し、ダイオキシン類を分析した結果、以下のことが判明した。

- ①深度 25~30cm 付近で最大濃度が検出されたが、いずれも底質の環境基準値未満であった。
- ②全体的には深度 25~30cm よりも浅くなるにつれてダイオキシン類濃度は減少傾向にあったが、PeCDFs 及び HxCDFs は増加が確認され、特に 1, 2, 4, 6, 8-PeCDF、1, 2, 4, 6, 7, 8-HxCDF、1, 2, 4, 6, 8, 9-HxCDF の異性体の増加が顕著であった。
- ③2000 年に同地点で採取したコア試料の分析結果と 2011 年に採取したコア試料の分析結果を比較したところ、HpCDFs と OCDF の組成割合が異なっていた。このことから、長期的時間経過の中で何らかの組成変化があった可能性が示唆された。

#### 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，pp112-121
- 2) 環境省：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル（平成 20 年）
- 3) 益永茂樹ら：農薬中のダイオキシン類の BPX5 カラムによる全異性体分析，横浜国大環境研紀要 26：pp. 1-9，2000
- 4) 竹田宜人ら：東京湾堆積物中のダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニルの分布について，環境化学，Vol. 13，No. 2，pp. 397-407，2003