

東京湾が教えてくれる ダイオキシン類汚染の歴史

分析研究科 山崎正夫

発表の概要

（基礎）

- ダイオキシン類とは（構造・性質）
- ダイオキシン類濃度の表し方
- ダイオキシン類の環境基準
- ダイオキシン類の発生源

（実態）

- ダイオキシン類の現状（発生状況）
- 水生生物中のダイオキシン類
- 底質中のダイオキシン類

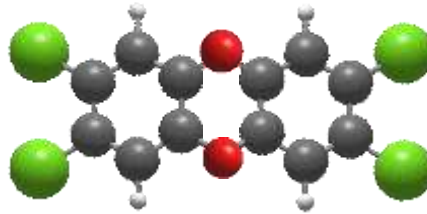
ダイオキシン類の構造・性質など

ダイオキシン類は3グループの集合体

ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン

PCDDs

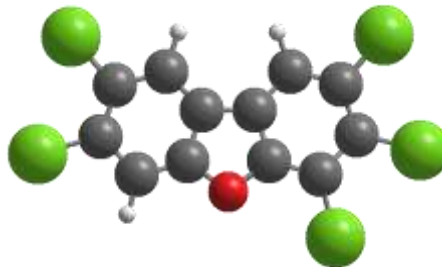
毒性あり：7種



ポリ塩化ジベンゾフラン

PCDFs

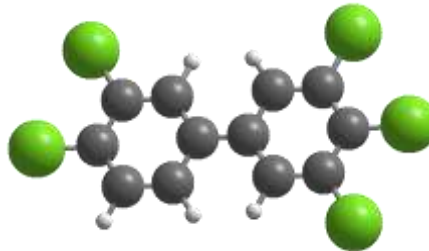
毒性あり：10種



コプラナーポリ塩化ビフェニル

Co-PCBs

毒性あり：12種



共通点

- 炭素6個の輪が2個
- 最大8個の塩素
- 平面構造

相違点

- 酸素の数：2、1、0

異性体：塩素数は同じだが、結合位置が異なるもの

同族体：塩素数が同じものの同士の集まり（塩素の結合位置は問わない）

ダイオキシン類の性質

①水に溶けにくい（油に溶け易い）

水中のダイオキシン類は、大部分が土壌粒子等に吸着している。

②揮発しにくい（一般的な溶剤と比較して）

③化学的に安定

自然環境下における変性が生じにくい。

これらの性質は、塩素数が多いほど顕著。

ダイオキシン類濃度の表し方

- ① 実測濃度 (pg/L、pg/g、ng/m³など)
pg (ピコグラム) : 1兆分の1g
ng (ナノグラム) : 10億分の1g

② 毒性等量 (TEQ)

- 毒性を持つものは29種 (毒性の強さ異なる)
 - ▲ 個々の濃度は不便 → 試料ごとに1個の数値
- 毒性最大の異性体に毒性等価係数 (TEF) 1 を、
その他はこれに対する相対値を与え、次式で
個々に計算して総計を求める。

$$TEQ = \sum (\text{実測濃度} \times TEF)$$

ダイオキシン類の環境基準等

環境基準

- 環境大気 : 0.6pg-TEQ/m³以下（年平均値）
- 水 : 1pg-TEQ/L以下（年平均値）
- 水底の底質 : 150pg-TEQ/g以下
- 土壌 : 1,000pg-TEQ/g以下

排出基準

- 排出ガス : 施設の種類・規模等により
1m³につき0.1ng~5ng-TEQ
- 排出水 : 1Lにつき10pg-TEQ

ダイオキシン類の主な発生原因

①非意図的な生成（炭素、水素、塩素、酸素の共存下）

- **高温**によるもの

- ＞ 燃焼（廃棄物焼却炉など）

- ＞ 加熱（製鋼用電気炉など）

- **化学反応**によるもの

- ＞ 塩素処理（殺菌、漂白）

- ＞ 農薬類製造時の副生成物（PCP、CNP）

- ＞ PCBの酸化（ジベンゾフランへの変化）

★発生源により、ダイオキシン類組成異なる

②意図的な製造

PCB製品（一部がコプラナーPCB）

ダイオキシン類の現状

平成 25 年度都内ダイオキシン類排出量推計結果 及び環境中のダイオキシン類調査結果について

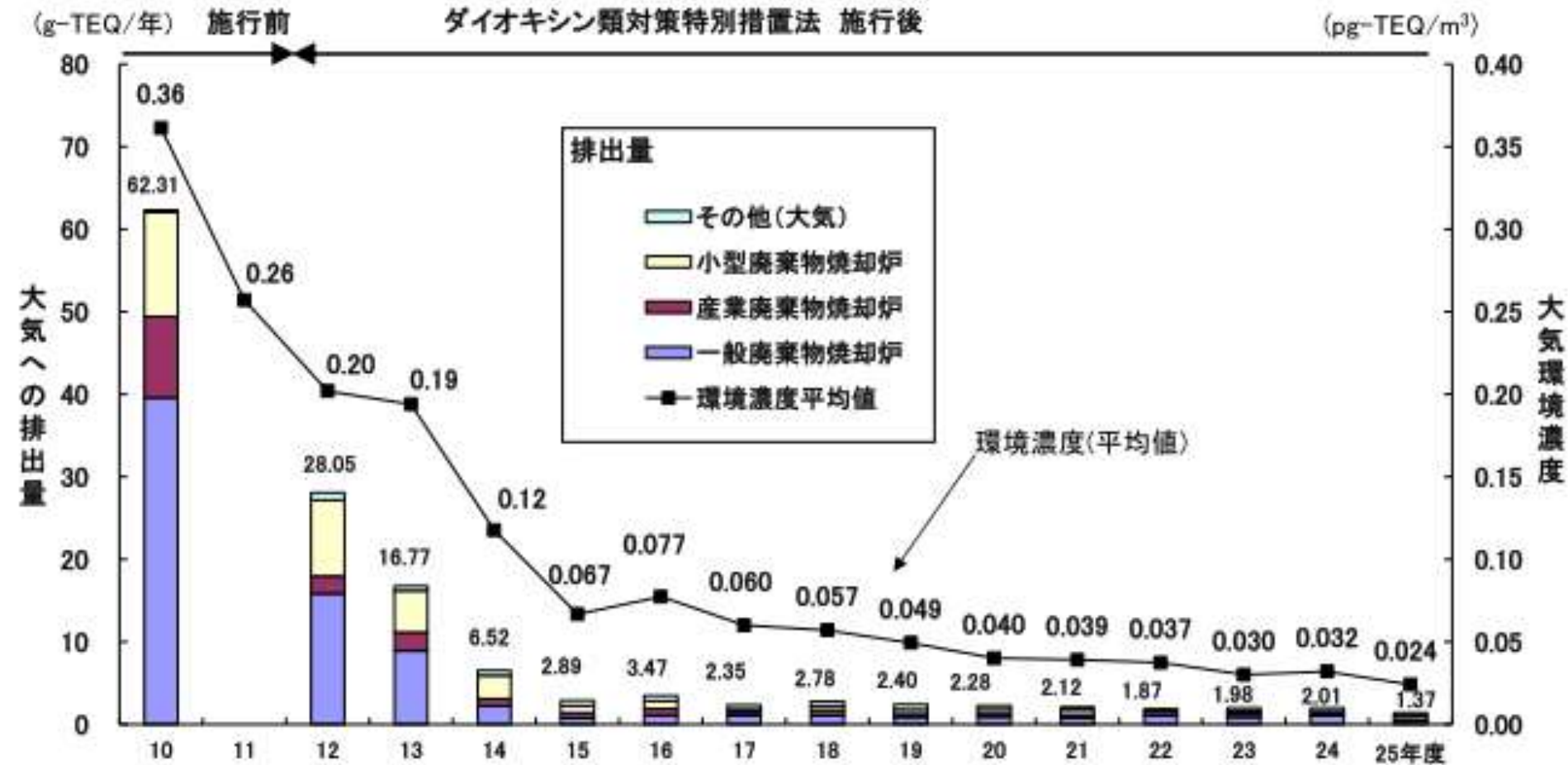


図 1 ダイオキシン類の大気への排出量及び大気環境濃度の推移

(注 1) 平成 10 年度の推計排出量は、大気基準適用施設のみの合計

(注 2) 大気環境基準は、平成 12 年 1 月 15 日から適用

(注 3) 環境濃度平均値は、調査を実施している 20 地点の平均濃度

東京都環境白書2014（抜粋）

- 2013（平成 25）年度のダイオキシン類調査結果によると、大気、土壌、地下水は全ての地点で環境基準を下回った。

大気中の濃度（都内の平均値）は、1998（平成10）年度と比較して 15 分の1に減少し、環境基準の約 25 分の1になった。

- 底質では、河川の1地点を除き環境基準を下回った。

（環境基準超過地点は、横十間川（天神橋：江東区・墨田区）の底質）

▲一部の工場跡地でダイオキシン類汚染土壌の検出事例

荒川区東尾久の尾久の原公園など

水生生物中のダイオキシン類

水生生物(ムラサキイガイ)中のダイオキシン類

ムラサキイガイの特徴

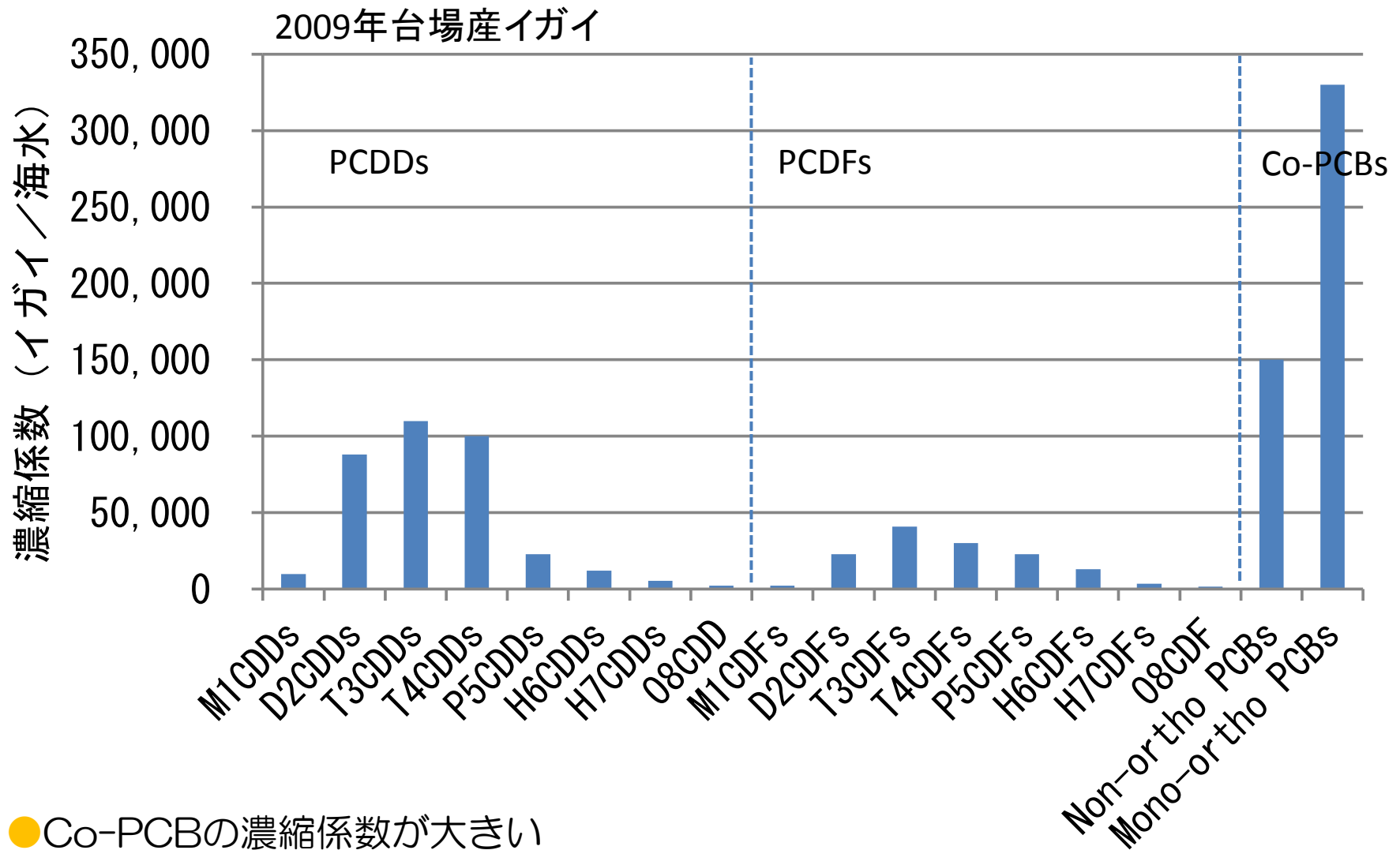
- 足糸で固着生活する二枚貝
- 寿命は1～2年
- 水中の浮遊物をろ過摂食
- 潮間帯に群落形成

ムラサキイガイを分析する利点

- 移動性がなく、生息地点における1年前後の平均的水質を反映する(水質は変動大)
- 生物濃縮で海水より高い有害物質濃度を持ち、分析感度が上がる
- 干潮時に素手で採取可能



海水からムラサキイガイへのダイオキシン類の濃縮係数



- Co-PCBの濃縮係数大きい
- PCDDs、PCDFsでは2～4塩素体の濃縮係数大きい

台場産ムラサキイガイ中のダイオキシン類濃度の変化

		台場(n=4) (1995/05/18)	台場(n=8) (2010/04/15)	濃度比 (2010/1995)
同族体		(pg/g-dry)	(pg/g-dry)	(%)
PCDDs	T4CDDs	300	70	23
	P5CDDs	37	5	13
	H6CDDs	22	2	9
	H7CDDs	22	6	28
	O8CDD	42	18	43
PCDFs	T4CDFs	290	19	7
	P5CDFs	84	20	23
	H6CDFs	34	15	46
	H7CDFs	16	4	27
	O8CDF	9	-	-
Co-PCBs	Non-ortho PCBs	10,000	980	10
	Mono-ortho PCBs	110,000	15,000	14

ムラサキイガイ中のダイオキシン類濃度は15年間で著しく減少した。

東京湾底質中のダイオキシン類

底質試料分析の意義

海底の底質には、主に河川
経路で流入した化学物質が
堆積、保存され、過去から
現在に至る汚濁量の歴史を
記録しているであろう。

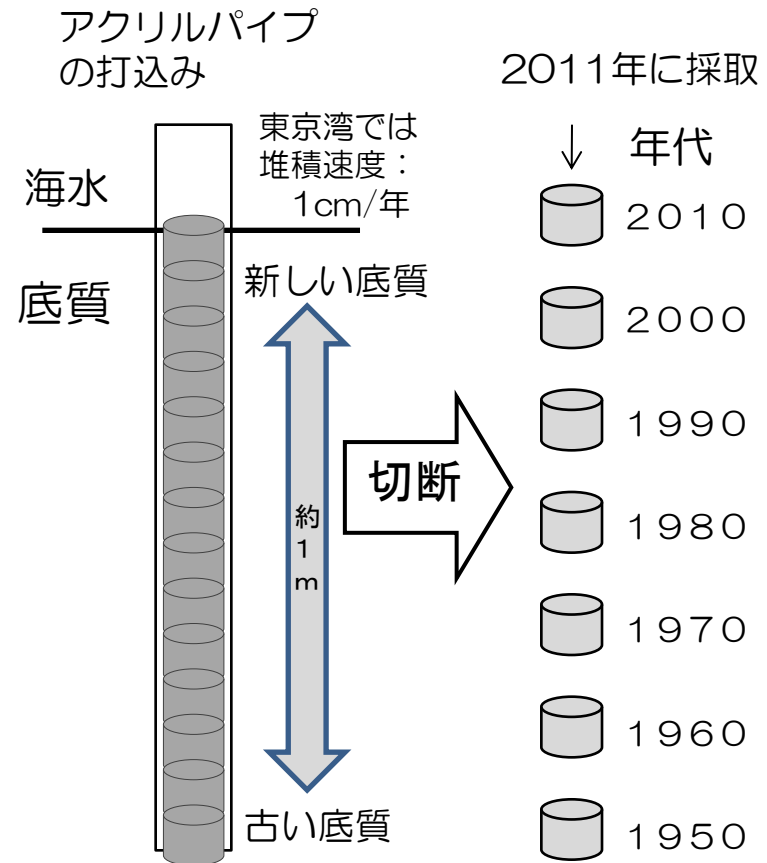


対策効果検証、将来予測

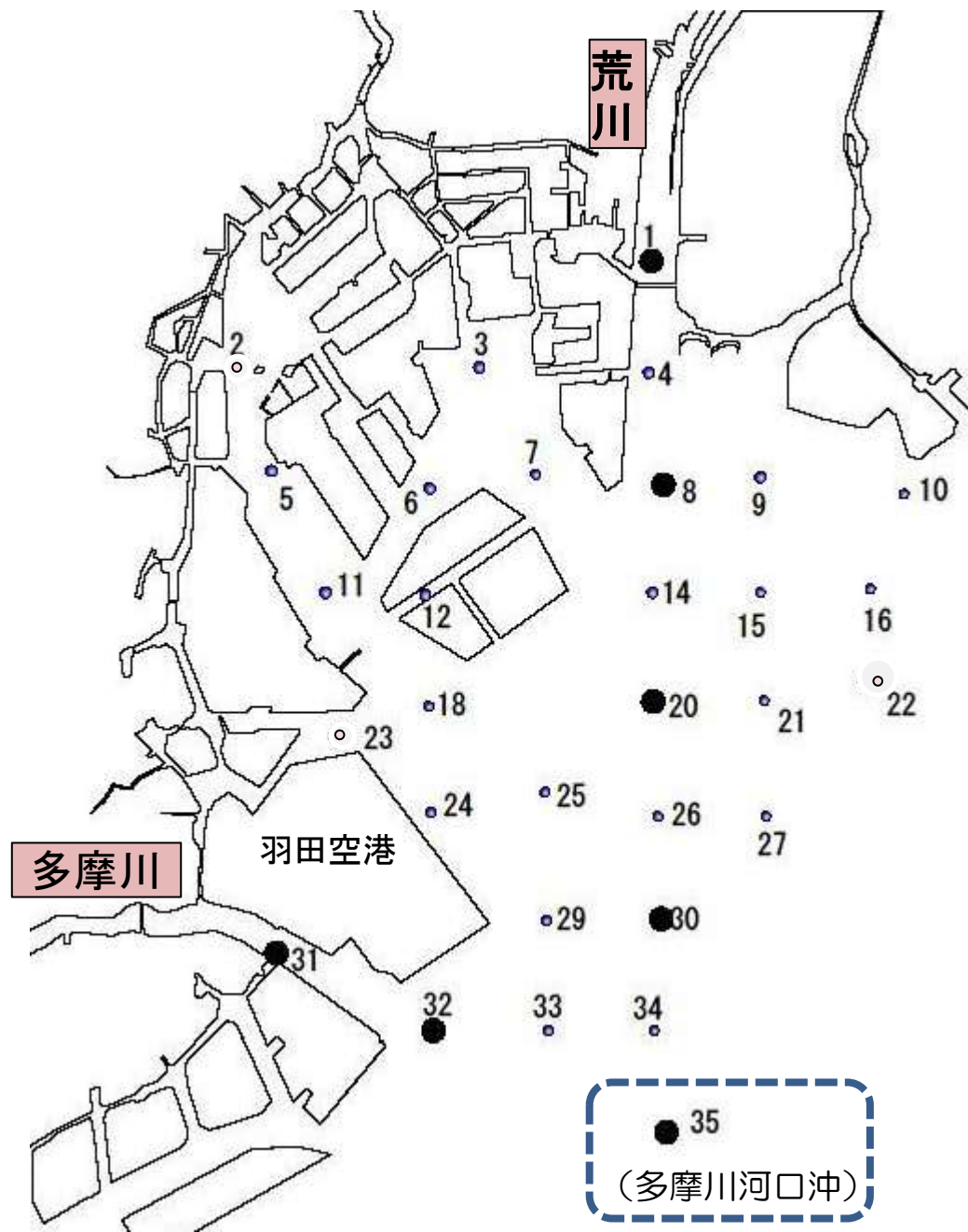
課題

- ① 乱れなく堆積しているか
深い地点→かく乱少
- ② 影響河川が明確であるか

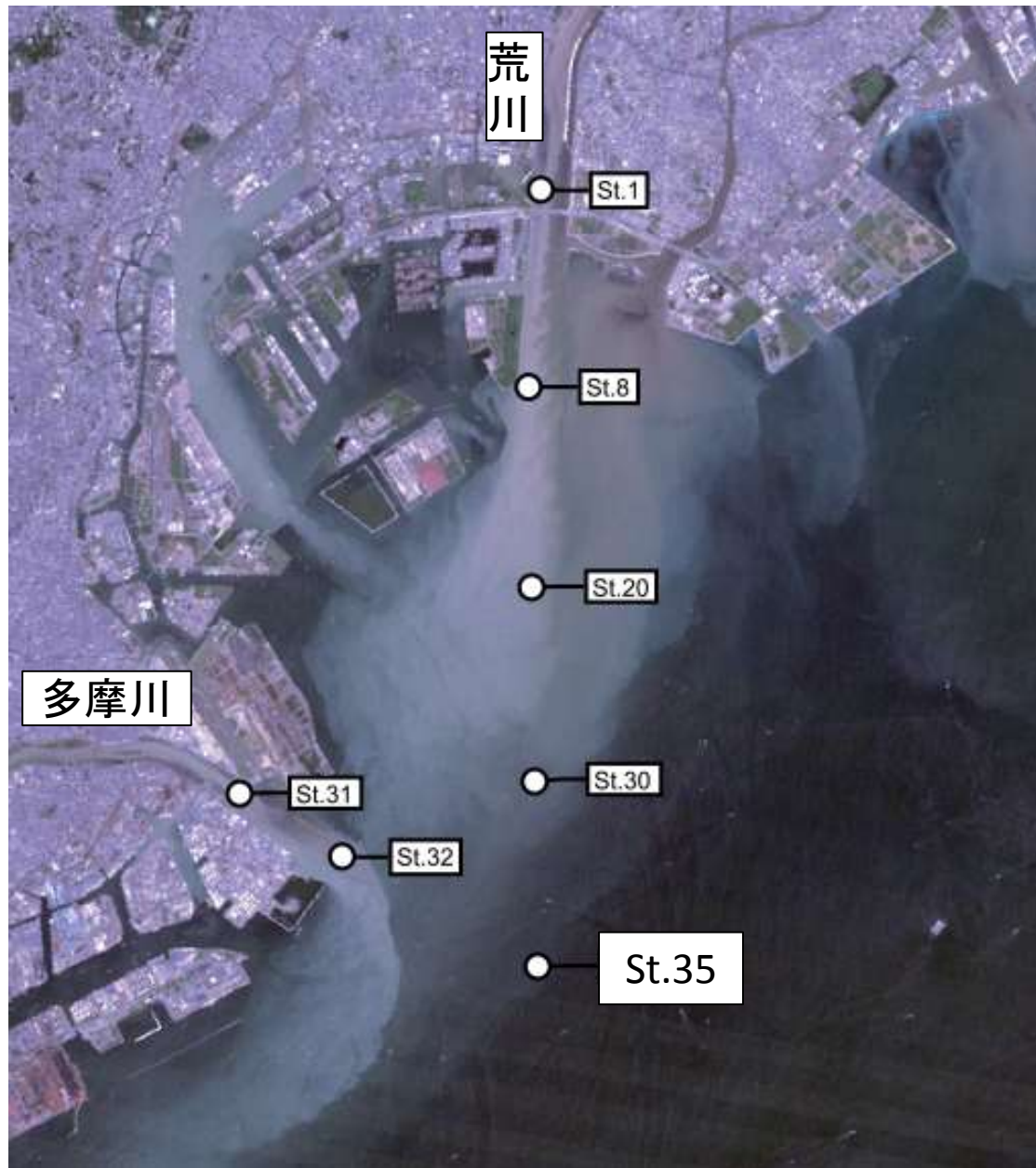
東京湾柱状底質試料の採取分析イメージ



東京都の東京湾全測定地点



ランドサット衛星画像（1986年8月6日）



1986年8月5日
台風10号通過翌日
の濁水流入

降雨量（東京）
8/4：125mm
8/5：29mm

▲表層だけの情報
↓
底質の化学組成等
の確認が必要

7地点で表層底質
St.35で柱状底質

東京湾の底質採取（表層部）

2011～2013年7月に試料採取

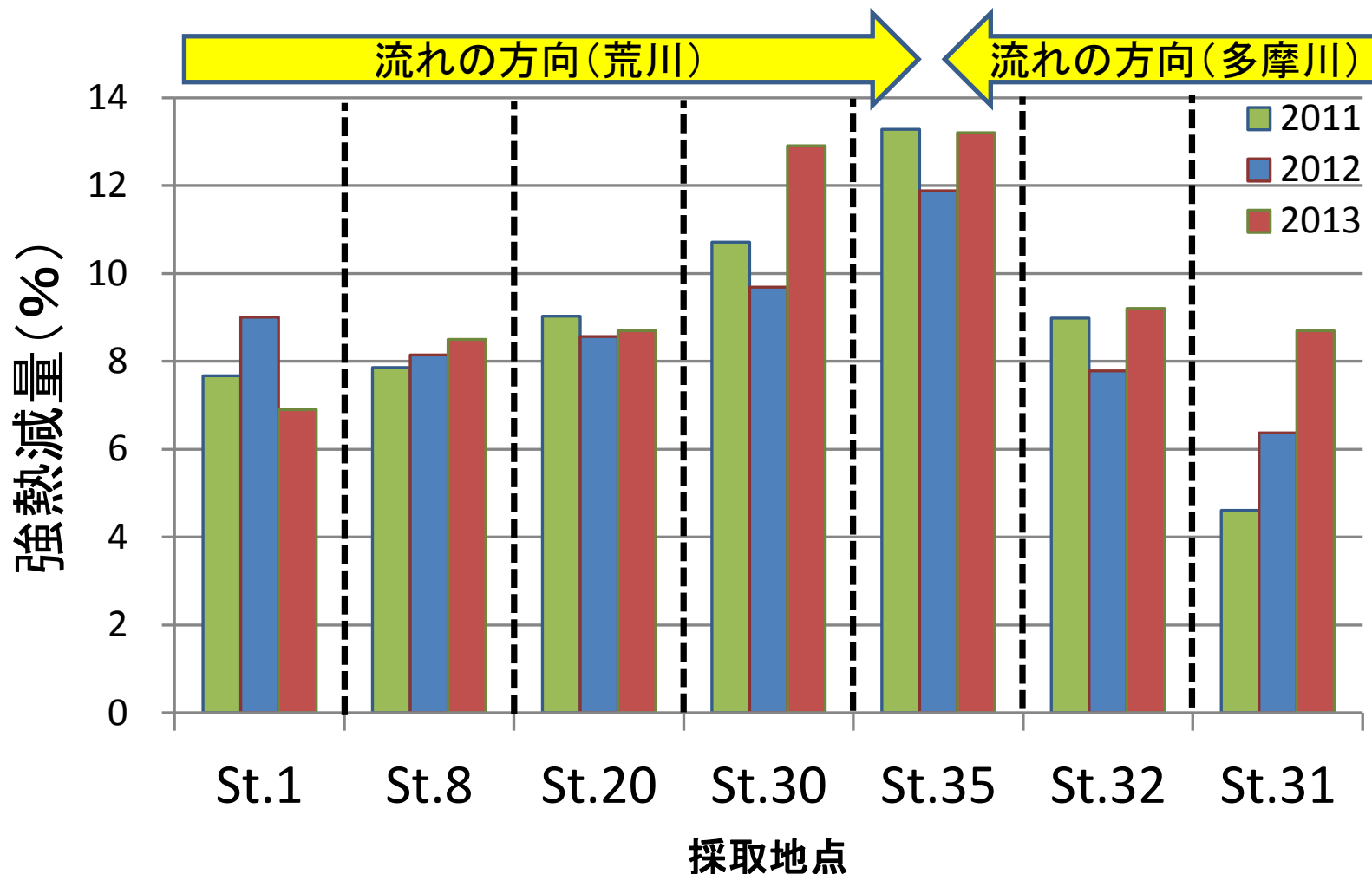


関式採泥器



底質試料

7地点表層底質の強熱減量

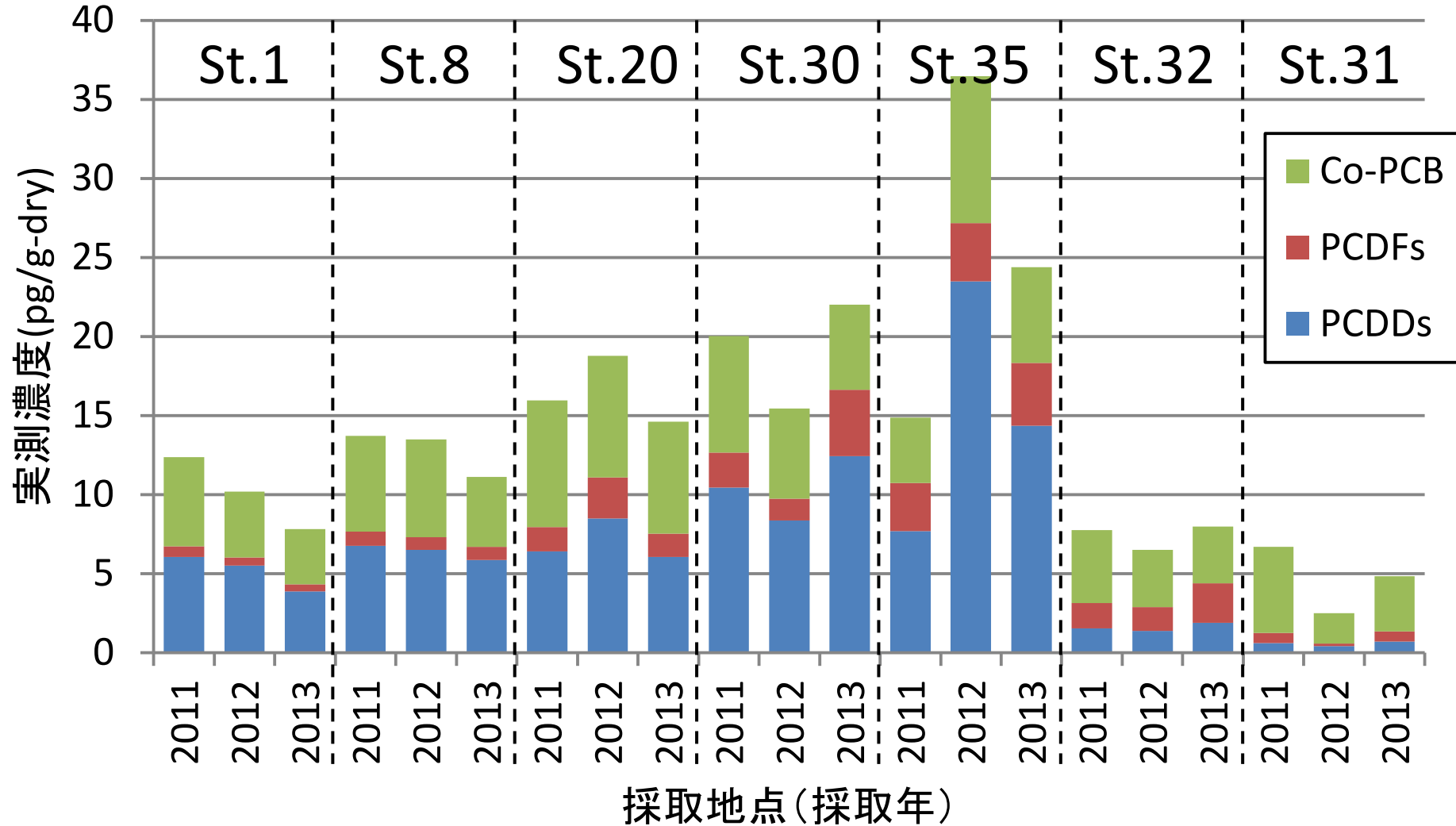


強熱減量とは

単位重量の乾燥試料を600℃で加熱した際に失われる可燃分 (%)

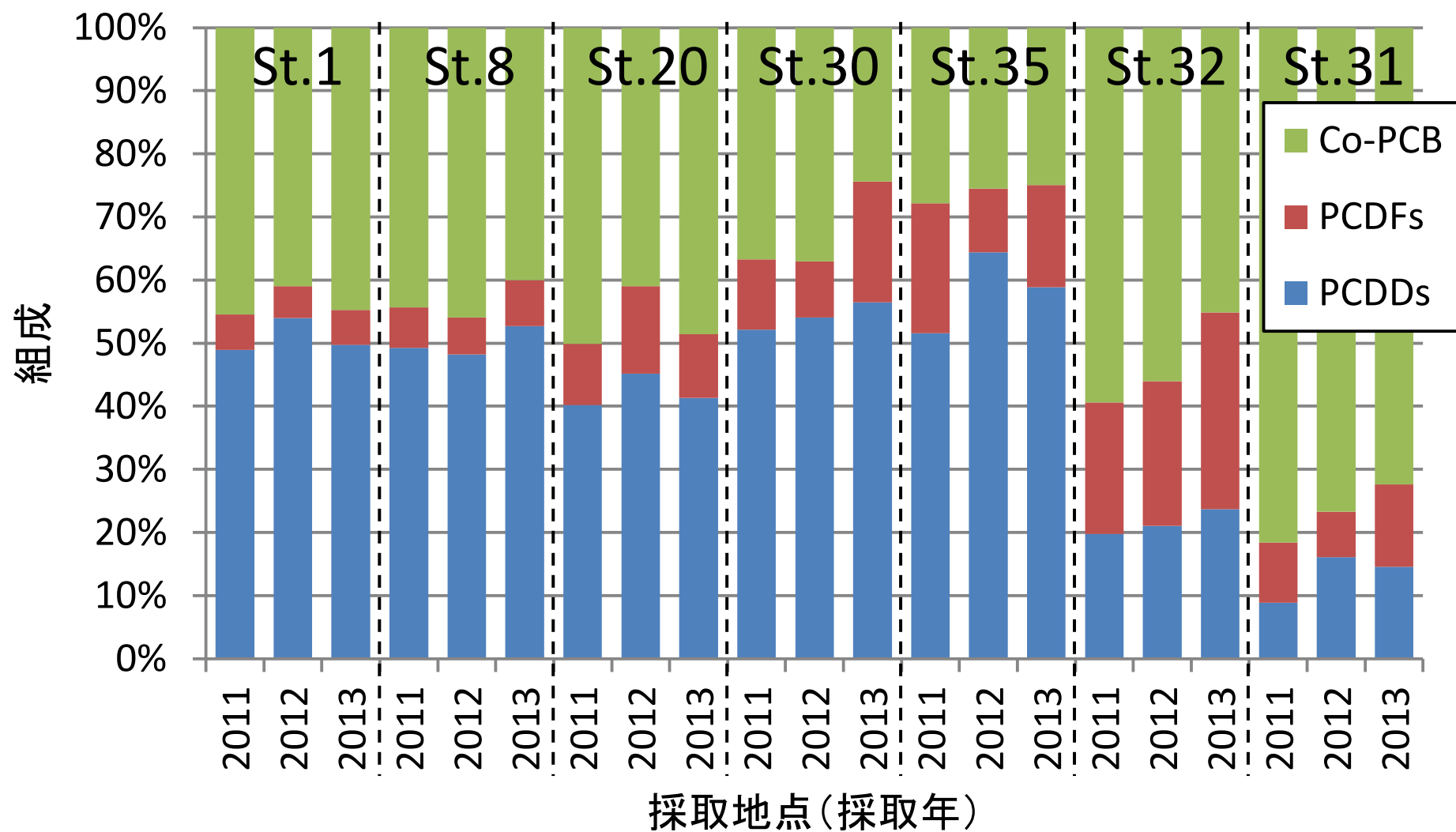
- **有機分の指標**
- 残差は灰分 (無機物)

表層底質中のダイオキシン類実測濃度



PCDDs、PCDFsは4-8塩素体

表層底質中のダイオキシン類組成



PCDDs、PCDFsは4-8塩素体

St.35柱状底質試料の採取と分割

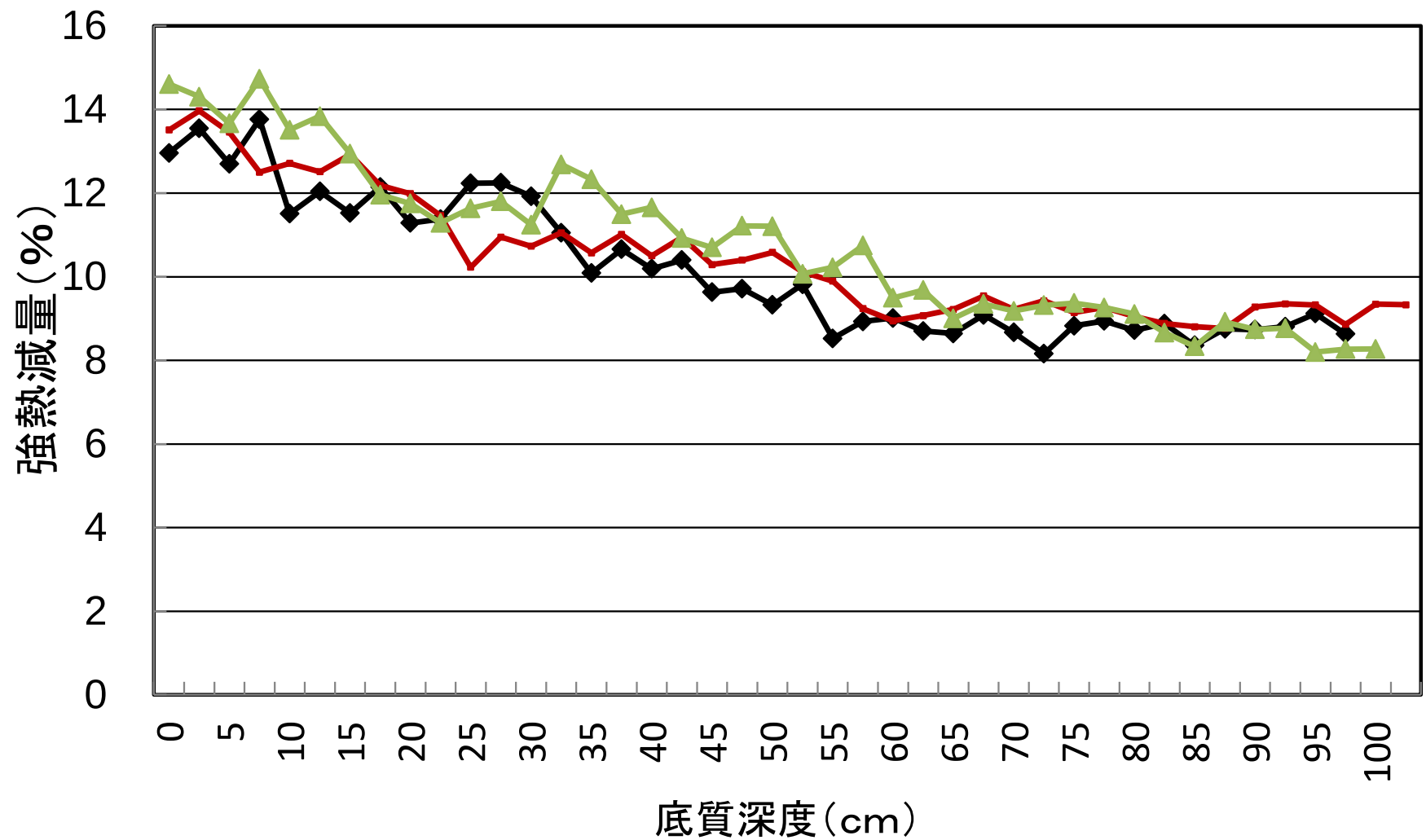


アクリルパイプに採取した柱状底質（深さ約1 m）
（2011年12月21日）

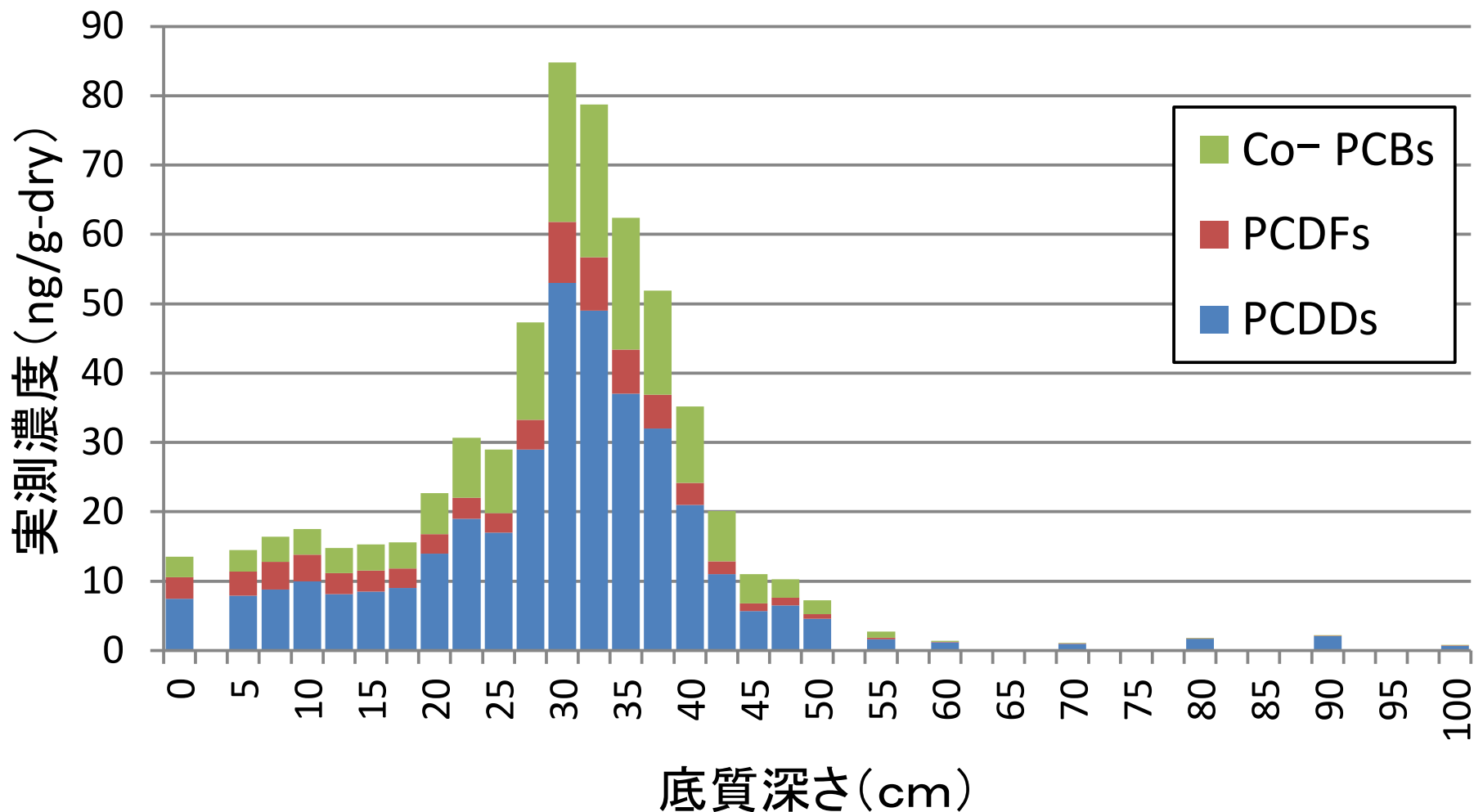


下部から押し出して分割
（深さ2.5cmごとに切断）

St.35柱状底質 (3本)の強熱減量



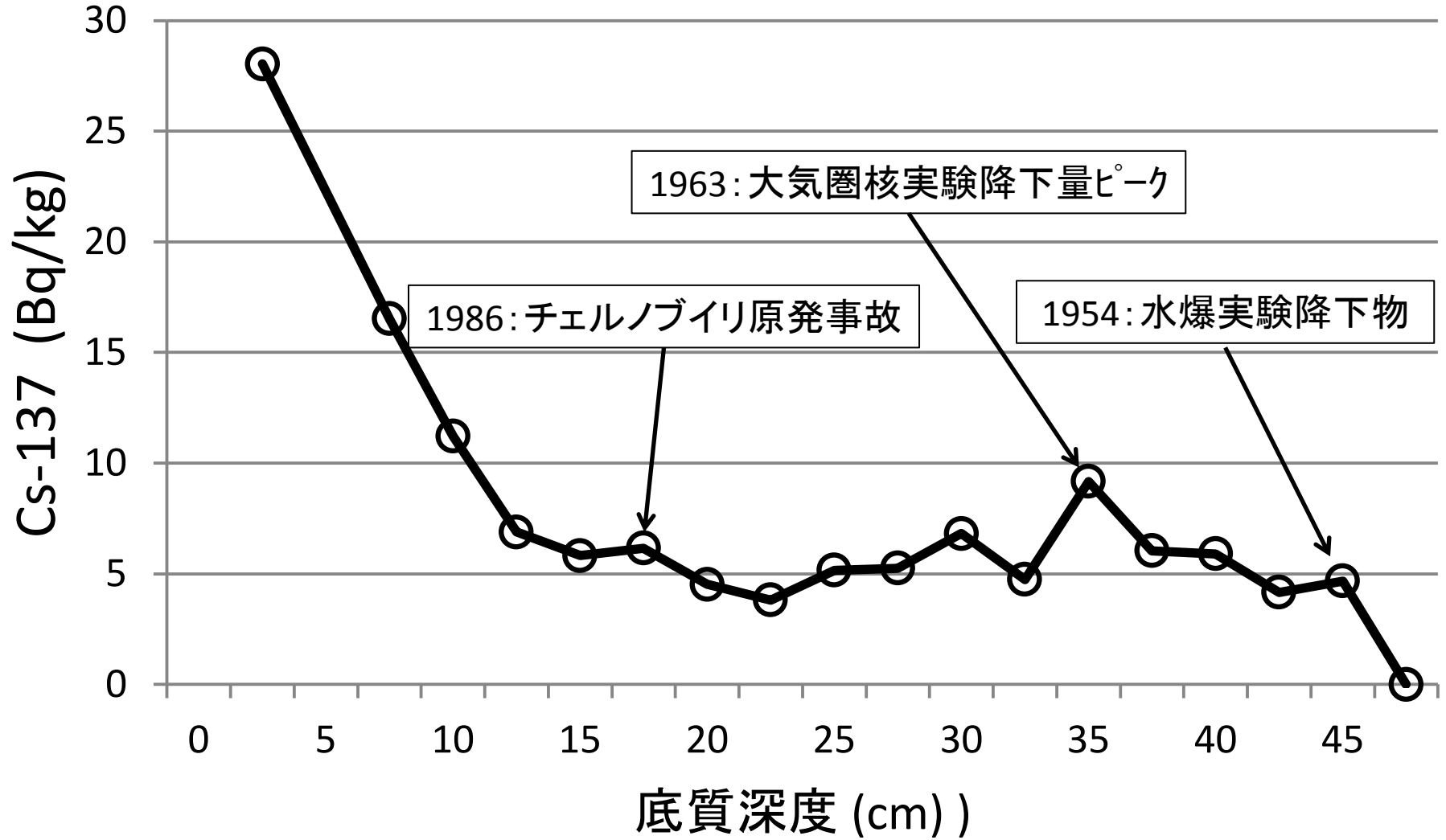
St.35柱状底質中のダイオキシン類濃度



^{137}Cs 法による堆積物の年代測定

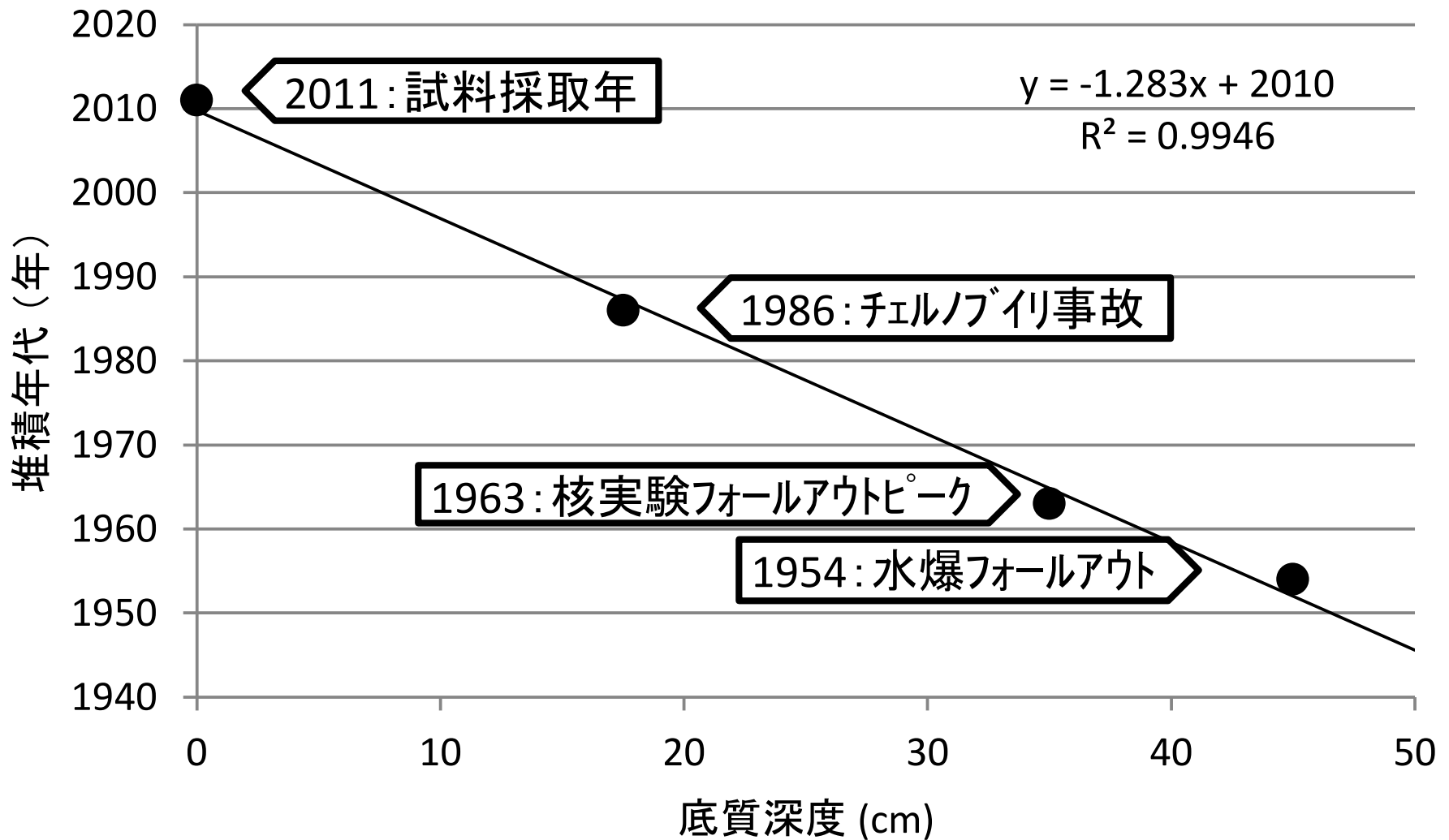
- ^{137}Cs は、 ^{235}U 等の核分裂生成物（半減期30年）
- 過去の大量放出があり、それぞれの年代が明確
 - ① 1946年：ビキニ環礁における水爆実験
 - ② 1963年：大気圏核実験による降下量最大
 - ③ 1986年：チェルノブイリ原発事故
 - ④ 2011年：福島原発事故
- 堆積物中に、これらの大量放出に伴う ^{137}Cs 放射能が保存されており、濃度のピークを検出して年代の目盛を振ることができる

St.35柱状底質中の ^{137}Cs 濃度



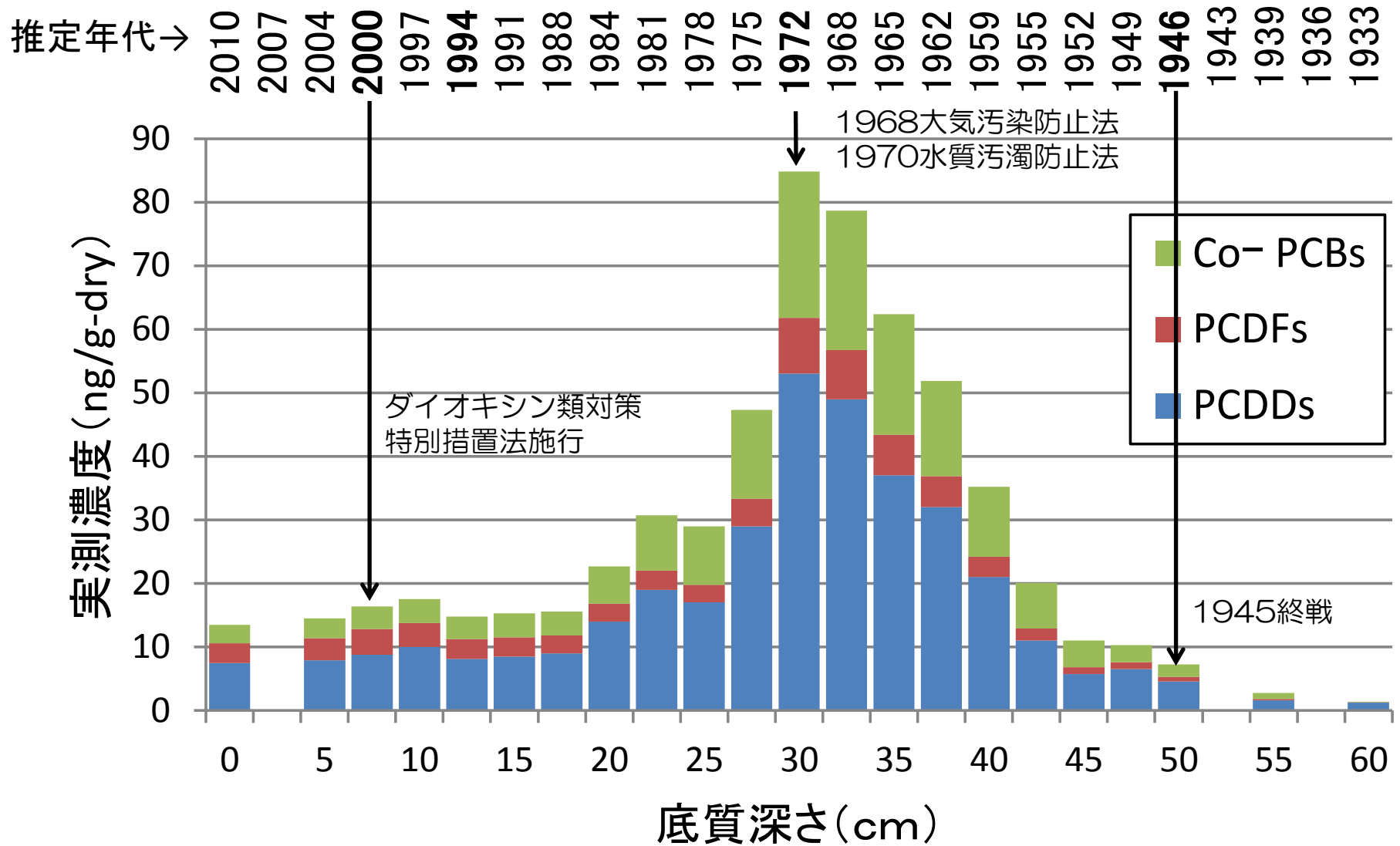
半減期補正は未実施（測定時の濃度）

St.35柱状底質の深度と堆積年代の関係



St.35の底質堆積速度：0.8cm/年

St.35柱状底質中のダイオキシン類濃度



1991: バブル崩壊、湾岸戦争

1973: オイルショック

1971: 環境庁設置

1945: 終戦

まとめ

- 環境基準点のダイオキシン類は**大部分が環境基準値以下**となっている
- ムラサキイガイ分析により、東京湾奥部における**水生生物のダイオキシン類汚染は顕著な改善傾向**にあることが判明
- 東京湾St.35地点の**柱状底質試料**分析から、**ダイオキシン類による東京湾底質の汚染と回復の歴史が明らかにされた**

ご清聴ありがとうございました