

〔報告〕

東京都内湾底質中のダイオキシン類

山崎 正夫 今井 美江 薄井 一憲* 高橋 明宏

(*板橋清掃工場)

1 はじめに

東京湾には、荒川、隅田川、多摩川等の河川を通じ、あるいは大気經由で多くの化学物質が運び込まれている。それらの一部は、水中に懸濁する固体成分に吸着されるなど、様々な経路を通じて海底に沈降し堆積していく。したがって、深さごとの海底堆積物（底質）中の対象物質濃度を明らかにすることは、過去から現在に至る水質の変遷を捉え、例えば各種の規制効果を検証するための基本情報を与えるものと期待される。

今回、東京都の東京湾環境基準点の一つである St.25 で採取された柱状底質試料を入手し、通常は分析対象としない 1~3 塩素体も含めたダイオキシン類の分析を行ったところ、異なる深さにおける濃度、及び同族体組成の差異等について若干の情報が得られたので報告する。



図1 柱状底質試料採取地点地図

2 方法

(1) 試料と採取地点

採取地点 St.25 は、東経 139° 49' 28"、北緯 35° 33' 36" に位置し¹⁾、水深 15m である。この地点は、東京都内湾のほぼ中心部で、沿岸部から離れているが、降雨の後など荒川の影響を強く受けることがある。St.25 の地図を図1に示す。

表層底質試料は、2009年7月にエクスマンバー型採泥器を用いて採取した。また、柱状底質試料は、同年10月に東京都環境局自然環境部水環境課の事業の一環として、同地点においてダイバーにより採取され、その一部の提供を受けた。

(2) 分析方法

表層底質試料(0~約10cm)は全体をよく混合した。柱状底質試料は、表層部約30cmを別の試験のために分取し、残りの一部(30~70cm及び100~136cm)を5cmの深さごとに切断し、分析用試料とした。

いずれの試料もバットに広げ、風乾装置内に置いて清浄な空気を緩やかに流して風乾後、2mmメッシュのステンレス製フルイを通し、通過物を分析試料とした。風乾試料の含水率については、別途適量を磁製皿に採り105℃で2時間乾燥して求め、乾燥重量当たりの濃度を算出する基礎データとした。

ダイオキシン類は、ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル²⁾に準じて分析したが、今回は、1~3塩素のジベンゾジオキシン及びジベンゾフラン(以下、LCDDs及びLCDFs)についても分析対象としたため、不純物の除去を目的とした多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作において、一般的に用いられる硝酸銀シリカゲルは使用しなかった。

3 結果

(1) PCDDs、PCDFs 及び Co-PCB

St. 25 で採取された表層及び柱状試料中ダイオキシン類の実測濃度を図 2 に示す。ただしポリクロロジベンゾパラジオキシン及びポリクロロジベンゾフラン(以下、それぞれ PCDDs 及び PCDFs と略す。)はいずれも 4~8 塩素体の合計値で、コプラナーポリクロロビフェニル(以下、Co-PCBs と略す。)はノンオルト体とモノオルト体の合計値である。入手された試料は全ての深さが揃ってはいないが、以下の特徴が明らかとなった。

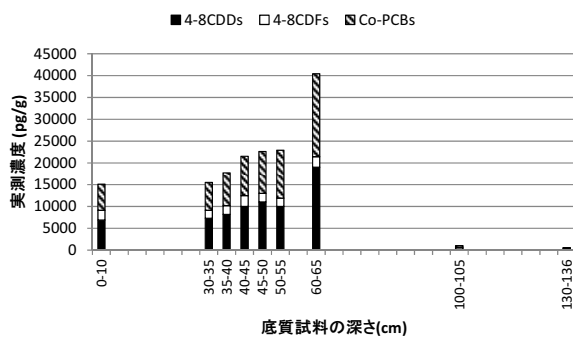


図 2 St. 25 底質中のダイオキシン類実測濃度

①深さ 60~65cm の層において、分析した試料中の最大濃度 40,000pg/g (45pg-TEQ/g)を示した。②60~65cm より浅い層では、ダイオキシン類濃度は表層に近づくにしたがって緩やかに減少し、表層部での濃度は 15,000pg/g (24pg-TEQ/g)であった。③100cm 以深ではダイオキシン類濃度は極めて低く、100~105cm では 980pg/g (6.2pg-TEQ/g)、130~136cm では 480pg/g (5.8pg-TEQ/g)であった。

深さごとの PCDDs、PCDFs、及び Co-PCBs の組成を見るため、各深さでの実測濃度積算値を 100%としたときの PCDDs、PCDFs 及び Co-PCBs の割合を求めたところ、以下の点が明らかとなった(図 3 参照)。

①深さ 0~65cm の範囲では、PCDDs と Co-PCBs はほぼ同じ割合でそれぞれ 41~49%を占め、残り 10%前後を PCDFs が占めた。②深さ 100~105cm では、PCDDs、PCDFs、及び Co-PCBs の比率は、ほぼ 3分の1ずつを占めたが、詳細にみると PCDFs が最も大きく、Co-PCBs、PCDDs の順に小さかった。③深さ 130~136cm では 70%以上を PCDDs が占め、次いで約 25%を PCDFs が占めて

いた。Co-PCB は僅か 2%程度と極めて低い割合となっており、この深さの底質は PCB がまだ一般的に使用される以前に堆積したものであることを示唆するものと考えられる。

松本³⁾は東京湾底質の堆積速度について鉛-210 法を用いて調査しており、St. 25 に近い地点における底泥の表層付近において 1.5cm/年、深さ 40cm 付近で 0.7cm/年、深さ 80cm 付近で 0.5cm/年と見積もっている。これは、St. 25 地点の深さ 130~136cm の底質は、130 年以上前に堆積したと考えてよいことを裏付けるものである。

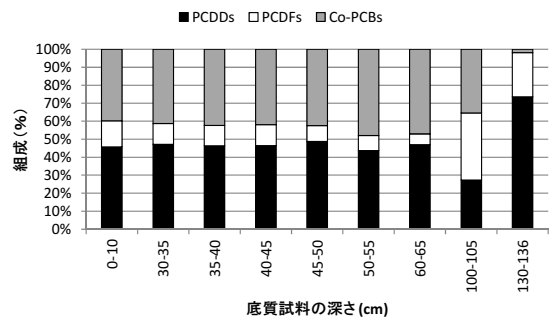


図 3 St. 25 底質中の PCDDs、PCDFs、Co-PCBs 組成

PCDDs 及び PCDFs については、さらにそれぞれの同族体組成について調べた。結果をそれぞれ図 4 及び図 5 に示す。

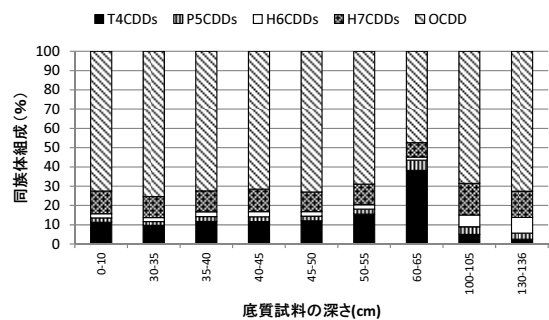


図 4 St. 25 底質中の PCDDs 同族体組成

図 4 から、ほとんどの層において PCDDs の 70%は OCDD (8 塩素体)により占められていることがわかる。唯一の例外は 60~65cm で、この層では OCDD の割合は 50%にとどまり、一方、T4CDDs (4 塩素体)の割合が 40%近くと他の層に比べ圧倒的に大きくなっている。

深さ 100～105cm と 130～136cm の層における PCDDs の同族体組成は類似しているが、55cm 以浅の層におけるパターンとは異なり、T4CDDs が低く、H6CDDs (6 塩素体) と H7CDDs (7 塩素体) の割合が高めである。一方、OCDD は、55cm 以浅と同様にはば 70% を占めている。OCDD は農薬(除草剤)としてかつて使用されたペンタクロロフェノール (以下、PCP と略す。) の副産物由来と言われているが、日本における使用は、今から 50 年程前の 1957 年である⁴⁾。すなわち、量的には微量であっても、近年のような人間活動に起因せず、例えば山火事などの自然現象により生成したと考えられる OCDD は、PCDDs の 70% を占めることを示している。ダイオキシン類の起源推定の手掛かりの一つとして、「OCDD は主に PCP 由来である」とする判定基準が一般的に用いられる⁵⁻⁷⁾が、このような古い堆積層の場合、誤った判定につながる可能性があることを示す結果である。

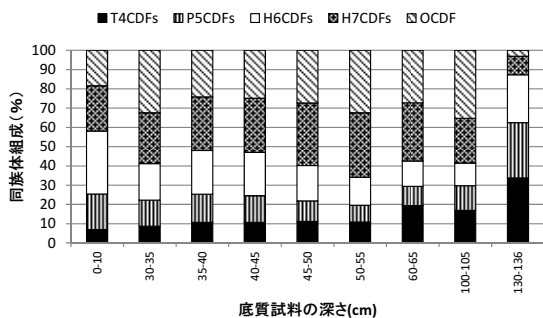


図5 St. 25 底質中の PCDFs 同族体組成

次に図 5 に示した PCDFs の同族体組成は、まず、130～136cm の層は他と全く異質であることがわかる。すなわち、4～6 塩素体の 3 種だけで、全体のおよそ 85% を占めている。また、T4CDFs (4 塩素体) の割合は、最も深い層 (130～136cm) では 34% であったが、浅くなるにつれ低くなっていき、表層 (0～10cm) では 7% まで減少している。一方、0～105cm の範囲では、P5CDFs (5 塩素体) と H6CDFs (6 塩素体) の割合が表層に向かって微増する傾向が見られる。

(2) 低塩素化ダイオキシン類

LCDDs (M1CDDs (1 塩素体)、D2CDDs (2 塩素体)、T3CDDs (3 塩素体)) 及び LCDFs (M1CDFs (1 塩素体)、D2CDFs (2 塩素体)、T3CDFs (3 塩素体)) は、ダイオキシン類対策特別措置法に基づく分析対象成分ではないが、化学的には 4～8 塩素体と同類であり、塩素処理におけるダイオキシン類の生成時には、これら LCDDs や LCDFs を経て PCDDs や PCDFs に変化していくことが示されている⁸⁾など、発生源につながる情報を与える可能性があるものと期待される。

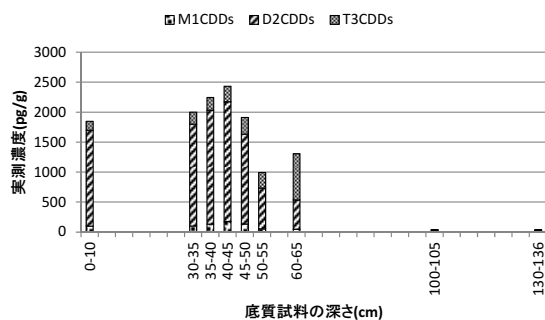


図6 St. 25 底質中の LCDDs の実測濃度

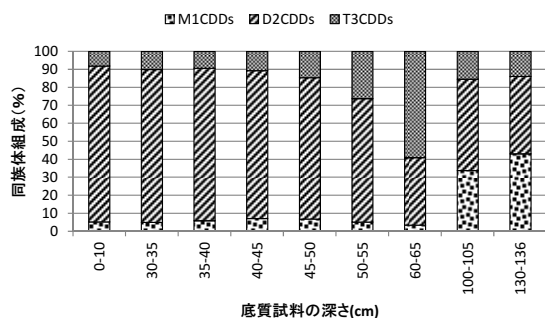


図7 St. 25 底質中の LCDDs の同族体組成

図 6 及び図 7 に、各深度の底質中における LCDDs の実測濃度積算値及びそれぞれの深度における積算値を 100% としたときの 1～3 塩素体の占める組成比率を示す。

図 6 で明らかなように、LCDDs の実測濃度積算値は、表層から 40-45cm までは徐々に増加し、それから 50-55cm までは顕著に減少し、60～65cm で一旦増加した。100cm 以深ではごく低濃度であった。

LCDDs の同族体組成比を見ると (図 7 参照)、M1CDDs

は 0～65cm の範囲では 5%前後で、100～105cm では 35%、130～136cm では 45%弱と比率を増した。D2CDDs は、0～50cm の範囲では 80%以上を占め、50～55cm で 70%、60～136cm の範囲では 40%前後であった。また、T3CDDs は 0～45cm で 10%と低く安定した比率であったが、そこから急激に増加し 60～65cm では 60%に達し、100～136cm では 15%であった。これは、**図 4** に示したように、60～65cm の深さにおいて T4CDDs の比率が他の層に比べ大きかったという事実も合わせて考えると、この層が堆積した時期において、塩素数 3～4 の比較的塩素数の少ないダイオキシン類による汚染が広がっていたのではないかと推察される。

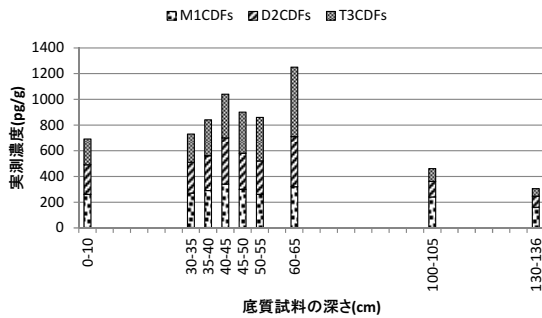


図 8 St. 25 底質中の LCDFs の実測濃度

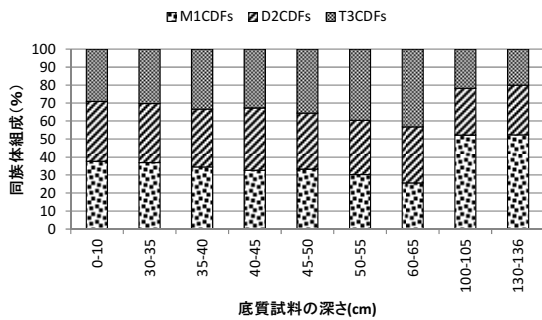


図 9 St. 25 底質中の LCDFs の同族体組成

図 8 及び **図 9** に、各深度の底質中における LCDFs の実測濃度積算値及び同族体組成比率を示す。

図 8 から明らかなように、LCDFs の実測濃度の深度ごとの違いは、**図 6** に示した LCDDs のものと極めて似ている。異なる点は、60～65cm における LCDFs 濃度が最大値を示したことで、及び 100～136cm での濃度が

LCDDs ほど低くなく相当量存在したことである。

LCDFs の同族体組成 (**図 9**) を見ると、大きく 2 つのグループに分類されることがわかる。一つは表層から 60～65cm で、M1CDFs、D2CDFs 及び T3CDFs がほぼ 3 分の 1 ずつを占めた。ただし、詳細に見ると、M1CDFs は表層から徐々に比率が減少し、反対に T3CDFs は表層から下層に向けて徐々に比率が増加している。もう一つのグループは、100～136cm の深い層で、M1CDFs、D2CDFs、T3CDFs の比率が、それぞれ 50、30、20%であった。

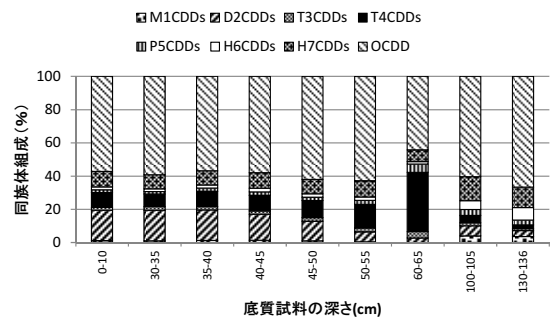


図 10 St. 25 底質中の 1-8CDDs の同族体組成

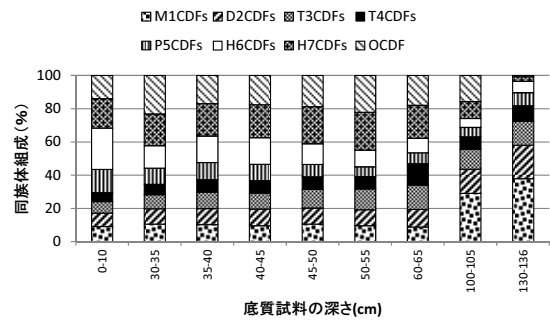


図 11 St. 25 底質中の 1-8CDFs の同族体組成

(3) 1～8 塩素体のジベンゾジオキシン及びジベンゾフラン

図 10 及び **図 11** に、1-8CDDs (LCDDs と PCDDs を総合したもの) と 1-8CDFs (LCDFs と PCDFs を総合したもの) の各深度別同族体組成を示す。

図 10 からわかるように、1-8CDDs は、表層から 55cm まで、60～65cm、及び 100～136cm の 3 つに分類される。0～55cm において OCDD が 60%、D2CDDs と T4CDDs で約 30%を占め、60～65cm においては OCDD と T4CDDs は共

に40%を占めた。100-136cmにおいては、OCDDは60%で浅い層と変わらないが、H7CDDsがやや高い15%程度、M1CDDsも数%見られた。

1-8CDFsの組成は、0~65cmまでと100~136cmのグループに大別される。前者では1~8塩素体がほぼ均等な割合で見られたが、深い層では1~2塩素体の比率が明らかに高かった。

4 まとめ

今回採取された底質試料中のダイオキシン類濃度は、深さにより明らかに濃度が異なっており、環境中のダイオキシン類濃度が変化したことを物語っていた。すなわち、人為的なダイオキシン類の発生がほとんど無視できたと考えられる時代から、多量のダイオキシン類が放出される時代を経て、対策の結果、徐々に減少してくという様子が大きな流れとして捉えることができた。

ダイオキシン類総濃度が最も濃度の高かったのは、今回分析を実施した中では60~65cmの深さであり、これが表層に向かって減少していることから、今後、更なる底質改善が進むのではないかと期待される。一方、100cm以深の人為的汚染が考えられない深さにおいても、低濃度ではあるがOCDDや低塩素化物を大きな割合で含むダイオキシン類が検出されており、自然的な原因も含め何らかの発生源が存在した、あるいは現在も継続している可能性のあることを示唆していた。

最後に、柱状試料を提供して頂いた水環境課の関係各位に深く感謝します。

参考文献

- 1) 東京都環境局：平成20年度 公共用水域及び地下水の水質測定結果(データ編)、環境資料第21074号、p.11 (2008)
- 2) 環境省水・大気環境局水環境課：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル(平成21年3月改定)(2009)
- 3) 松本英二：東京湾の堆積環境、地球化学、17、pp.27-32 (1983)
- 4) 磯野直秀：化学物質と人間、中公新書(1975)

- 5) 加藤謙一ら：ダイオキシン類の発生源推定に関する研究、全国環境研会誌、30、pp.7-13(2005)
- 6) 清家伸康ら：水田土壤中ダイオキシン類の起源と推移、環境化学、13、pp.117-131(2003)
- 7) 小林憲弘ら：東京湾流入河川におけるダイオキシン類の発生源と輸送量の推定、第12回環境化学討論会講演要旨集、pp.404-405(2003)
- 8) 東野和雄ら：食塩電界過程で生成するダイオキシン類の異性体/同族体組成、東京都環境科学研究所年報2010、pp.38-44(2010)