

東京湾海底堆積物中における POPs ( 残留性有機汚染物質 ) 濃度分布の特徴について †  
( 平成 14 年東京湾 POPs 調査結果より )

清水潤子<sup>(1)</sup>, 山尾 理<sup>(1)</sup>, 野坂琢磨<sup>(2)</sup>, 野口賢一<sup>(2)</sup>, 峯 正之<sup>(2)</sup>,  
松本敬三<sup>(3)</sup>, 大市一芳<sup>(4)</sup>, 堤 一尚<sup>(5)</sup>, 宮本哲司<sup>(6)</sup>, 池田善郎<sup>(7)</sup>

Distributions of Sedimentary POPs (Persistent Organic Pollutants) in Tokyo Bay  
- Results from the Survey of POPs in Tokyo Bay in 2002.

Junko SHIMIZU <sup>(1)</sup>, Satoshi YAMAOKA <sup>(1)</sup>, Takuma NOSAKA <sup>(2)</sup>, Ken-ichi NOGUCHI <sup>(2)</sup>,  
Masayuki MINE <sup>(2)</sup>, Keizo MATSUMOTO <sup>(3)</sup>, Kazuyoshi OICHI <sup>(4)</sup>,  
Kazunao TSUTSUMI <sup>(5)</sup>, Tetsuji MIYAMOTO <sup>(6)</sup> and Yoshiro IKEDA <sup>(7)</sup>

Abstract

In 2002, vertical and horizontal distributions of POPs in Tokyo Bay were surveyed by Hydrographic and Oceanographic Department, Japan Coast Guard. The samples were analyzed about thirteen kinds of POPs. The sedimentation dating of core samples were analyzed based on <sup>210</sup>Pb measurements.

In the horizontal distributions of POPs, most of substances show the highest concentration points on the head of the bay, next higher points were on the entrance of the bay, and the lowest points were near the Naka-no-se and Uruga-Suido traffic routes. The concentrations of each substance on the head of Tokyo Bay were compared. PCBs and most of the substances show the higher concentration in the west part than the east part of the bay. On the other hand some components of Dioxins, PCDDs and PCDFs, show the higher concentrations in the east part than the west part. Characteristics of these surface distributions are considered to be related to the source of the substances and/or the sedimentation environment such as the grain size.

Historical trend of POPs was considered from the vertical distributions of POPs' concentration. The concentrations of PCBs and most of the substances began rising at 1950s, showing the peak near 1970, and then lowering until today. The concentration of Chlordanes showed the peak at 1980s, and relatively high concentrations were kept until today. The concentration of HCB began rising at 1950s, and relatively high concentrations were kept until today. The historical trends of the concentrations were considered to be reflected the terms of use and/or discharge of each substance.

---

† Received

<sup>(1)</sup> 海洋研究室 Ocean Research Laboratory

<sup>(2)</sup> 海洋汚染調査室 Marine Pollution Research Laboratory

<sup>(3)</sup> 海洋調査課 Hydrographic Survey Division.

<sup>(4)</sup> 海洋情報課 Oceanographic Data and Information Division.

<sup>(5)</sup> 総務部秘書課 Administration Department

<sup>(6)</sup> 第三管区海上保安本部海洋情報部 3rd Regional Coast Guard Headquarters

<sup>(7)</sup> 国土環境株式会社 METOCEAN ENVIRONMENT INC.

## 1. はじめに

POPs ( Persistent Organic Pollutants ; 残留性有機汚染物質 ) とは , 一般に ,

- ( 衝 ) 毒性 : 人の健康又は環境に対する悪影響
- ( 衫 ) 難分解性 : 環境中で分解しにくい性質
- ( 袁 ) 生物蓄積性 : 生物や体内に蓄積されやすい性質
- ( 衾 ) 長距離移動性 : 大気 , 水 , 移動性の生物種を通じて国境を越えて長距離を移動しやすい性質

といった特性を持つ化学物質を指す ( 環境省環境保健部 , 2002 ) .

POPs から人の健康と環境を保護することを目的として , 2001 年 5 月に「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」( 以下「POPs 条約」と略す ) が採択され , 2004 年 5 月に発効した . 日本は同条約について 2002 年 8 月に締結している . 条約では , 各国が講ずべき対策として 製造 , 使用禁止及び原則制限 , 非意図的生成物の排出の制限 , 在庫 , 廃棄物の適正管理及び処理 , ~ についての国内実施計画策定 , その他の措置として , 新規 POPs の製造や使用を予防するための措置 , POPs に関する調査研究・モニタリング・情報提供・教育 , 及び途上国に対する技術・資金援助の実施等が挙げられている .

POPs 条約では現在のところ , 12 物質を条約中の付属書 A , B , C によって指定している ( 第 1 表 ) . 付属書 A はアルドリンなどの殺虫剤や , 工業製品である PCB など , 廃絶を目指す物質を指定している . 付属書 B は , 使用を制限する物質を指定しており , マラリアの予防のために登録された地域での使用が認められている DDT がこれに当たる . 付属書 C は非意図生成物で削減に取り組むべきものを指定しており , 燃焼や工業活動の熱的過程などで生成するダイオキシン類などがこれに当たる . これらの物質に関して日本では , 「化学物質の審査及び規制に関する法律」( 以下「化審法」と略す ) , 「特定化学物質の環境への排出量の把握

等及び管理の改善の促進に関する法律」, 「ダイオキシン類対策特別措置法」など , すべて国内法により管理の対象とされている .

POPs のモニタリングとして , 大気 , 水質 , 水底底質 , および生物中の POPs 濃度について , 環境省が POPs 条約締結の年である平成 14 年 ( 2002 年 ) 度から統一的な方法で全国的な調査を始めている . この環境省による POPs モニタリングについては , 試料採取や分析の方法の検討を同時に行いながらであるが , 国内における POPs 汚染の状況を検討するのに足るレベルのデータが集まりつつあるところである ( 柴田他 , 2004 ) .

ところで POPs 条約採択以前にも , 条約指定 POPs のうち一部の物質についてはモニタリングが行われていた . 当庁では昭和 47 年 ( 1972 年 ) から 12 物質の一つである PCB について , 我が国周辺海域の調査を行っている ( 海上保安庁海洋情報部 , 2004 ) . また , DDT , クロルデン等については , 環境省がとりまとめをしている「化学物質環境汚染実態調査」( 以下黒本調査という ) において , 土壌 , 水質 ( 海域を含む ) , 水底の底質における調査結果が昭和 61 年から報告されている ( 環境省 , 2004 ) . しかしながら環境省による黒本調査や POPs モニタリング調査における海域の底質調査は , 河口と港湾域などごく沿岸の調査点の表層濃度のみで行われている . POPs の中でも , ダイオキシン類と PCB については , 比較的調査例が多く , 東京湾全域における調査の結果も報告されて

第 1 表 POPs 条約対象物質

Table 1. Substances listed in Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants

POPs条約中での指定	物質名
付属書A記載物質 (製造、使用の原則禁止)	アルドリン、ディルドリン、エンドリン、 クロルデン、ヘプタクロル、トキサフェン、 マイレックス、ヘキサクロロベンゼン(HCB)、 ポリ塩化ビフェニル(PCB)
付属書B記載物質 (製造、使用の原則制限)	DDT
付属書C記載物質 (排出の削減)	ポリ塩化ジベンゾーパラージオキシン(PCDDs)、 ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)、 ヘキサクロロベンゼン(HCB)、 ポリ塩化ビフェニル(PCB)

いるが (Hosomi et al., 2003; 竹田他, 2003; 高田他, 2000; 柳他, 2000; 益永他, 2001), 条約指定全 12 種類の POPs について, 東京湾全域の底質調査を行った例はこれまで知られていない。

このような背景において, 海上保安庁海洋情報部では「東京湾再生プロジェクト」の前身である「東京湾蘇生プロジェクト」の一環として, 平成 14 年に東京湾において POPs 調査を行った。この調査では, 東京湾においてコアサンプリング点 8 点を含む 13 点の海底堆積物を採取し, POPs 分析を行った。コアサンプルについては年代測定を行った。その結果, 13 点における POPs 表層濃度及び 8 点における推定堆積速度と 5cm 刻みの堆積深度別の POPs 濃度データを得ることが出来た。この調査結果は, 東京湾における POPs 汚染の状況を知る上で非常に貴重なデータであり, 東京湾における POPs の蓄積状況及び分布傾向について解析を行い, 汚染源及び輸送過程の推定を行うことで POPs 汚染対策に有用な情報を得ることが期待できる。本稿ではその第一歩として, まず各 POPs の異性体成分などを合計した総濃度について水平及び鉛直の分布を視覚的にとらえ, POPs 分布の特徴について考察した。その結果, 物質毎に分布が異なることが分かった。また, コアサンプルの分析結果より POPs の分布に使用時

期などが反映されていることが分かったので, その点について報告する。

## 2. 調査方法

### 2 - 1. 試料採取

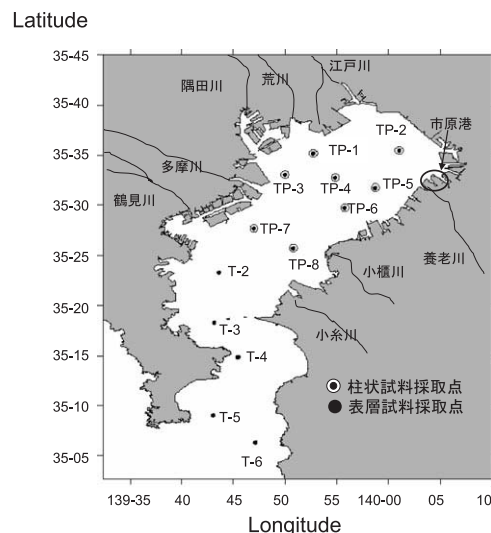
2002 年に, 海洋情報部所属の測量船明洋及び拓洋による航海で海底堆積物試料の採取を行った。試料の採取点及び採取日の一覧を第 2 表に, 採取位置を第 1 図に示す。湾奥の 8 点 (TP-1 ~ TP-8) において堆積物のコアサンプリングを, 中ノ瀬から湾口にかけての 5 点 (T-2 ~ T-6) において表層堆積物試料の採取を行った。なお, TP-3, TP-7 及び T-2 ~ T-6 は海上保安庁海洋情報部が海洋汚染調査において例年調査を実施している T-1, T-A 及び T-2 ~ T-6 に相当する。

コアサンプリングには重力式柱状採泥器 (インナーチューブ内径 94mm, 長さ 100cm) を用いた。同一の点において 5 本のコアを採取し, そのうち 1 本は 5cm 間隔で分割し, 年代測定用試料とした。残り 4 本のコアについては, それぞれ 5cm 間

第 2 表 海底堆積物試料の採取日, 採取位置, 水深及び採取方法  
Table 2. Sampling locations, dates, water depths and sampling methods

測点	採取年月日	位置		水深 (m)	調査船	採泥器
		北緯	東経			
TP-1	2002年6月6日	35-35.2	139-52.7	13	明洋	柱状
TP-2	2002年6月5日	35-35.6	140-01.0	13	明洋	柱状
TP-3(T-1)	2002年6月6日	35-33.0	139-50.0	19	明洋	柱状
TP-4	2002年6月6日	35-32.7	139-54.8	20	明洋	柱状
TP-5	2002年6月5日	35-31.7	139-58.7	19	明洋	柱状
TP-6	2002年6月6日	35-29.7	139-55.8	22	明洋	柱状
TP-7(T-A)	2002年6月6日	35-27.8	139-46.9	33	明洋	柱状
TP-8	2002年6月6日	35-25.7	139-50.7	25	明洋	柱状
T-2	2002年10月22日	35-23.3	139-43.6	19	明洋	SM式
T-3	2002年10月22日	35-18.3	139-43.1	45	明洋	SM式
T-4	2002年10月22日	35-14.9	139-45.4	31	明洋	SM式
T-5	2002年8月26日	35-09.0	139-43.0	185	拓洋	SM式
T-6	2002年9月17日	35-06.3	139-47.1	525	拓洋	SM式

SM式: スミスマッキンタイヤ式採泥器



第 1 図 POPs 調査試料採取点。柱状試料: TP-1 ~ TP-8 (計 8 点), 表層試料: T-2 ~ T-6 (計 5 点)

Figure 1. Sampling locations in Tokyo Bay. Core (TP-1 ~ TP-8) and surface samples (T-2 ~ T-6).

隔で分割し、同一深度のものを混合して POPs 分析用試料とした。表層試料はスミスマッキンタイヤ式採泥器（バケット部の表面積 32 × 35cm、深さ 17cm）を用い、堆積物の表層 5cm を分取した。得られた堆積物試料は褐色ガラス瓶に密封し、船上で - 40 の冷凍庫に入れ、分析まで冷凍状態で保存した。

## 2 - 2 . 試料の分析

### ( 1 ) 鉛-210 法による堆積年代の測定

TP-1 ~ TP-8 で採取された各堆積物コアについて 5cm 刻みで 12 層の試料を分析に用いた。各層について鉛-210 濃度、含水率、強熱減量及び土粒子の密度を測定した（環境庁水質保全局水質管理

課，1988；松本，1986）。

鉛-210 濃度については、低バックグラウンドガスフローカウンターを用いて 24 時間 線計測により堆積物中の放射性鉛-210 (<sup>210</sup>Pb) 濃度を決定した。含水率及び土粒子の密度から、積算重量深度と平均重量堆積速度を求めた。積算重量深度とは面積あたりの堆積物粒子の積算重量であり、g/ cm<sup>2</sup> 単位で表記する。平均重量堆積速度とは堆積物粒子が単位面積及び時間あたりに堆積する重量であり、g/cm<sup>2</sup>/year 単位で表記する。鉛-210 濃度は堆積物層が深くなるにつれて減少するが、鉛-210 濃度が一定となった値を各点毎の鉛-210 のバックグラウンド値とした。各層の鉛-210 濃度からバックグラウンド値を差し引いた濃度を過剰

第 3 表 POPs 測定項目、クリーンアップスパイク及びシリンジスパイク

Table 3. List of POPs investigated, clean-up spikes and syringe spikes

分析項目	詳細化合物	クリーンアップスパイク	シリンジスパイク
アルドリン	アルドリン (Aldrin)	<sup>13</sup> C-Aldrin	
ディルドリン	ディルドリン (Dieldrin)	<sup>13</sup> C-Dieldrin	<sup>13</sup> C-PCB #70
エンドリン	エンドリン (Endrin)	<sup>13</sup> C-Endrin	
クロルデン	cis-クロルデン (cis-Chlordane)	<sup>13</sup> C-trans-Chlordane	
	trans-クロルデン (trans-Chlordane)	<sup>13</sup> C-trans-Chlordane	<sup>13</sup> C-PCB #111
	オキシクロルデン (oxy-Chlordane)	<sup>13</sup> C-oxy-Chlordane	
	cis-ノナクロル (cis-Nonachlor)	<sup>13</sup> C-cis-Nonachlor	<sup>13</sup> C-PCB #178
	trans-ノナクロル (trans-Nonachlor)	<sup>13</sup> C-trans-Nonachlor	<sup>13</sup> C-PCB #111
ヘプタクロル	ヘプタクロル (Heptachlor)	<sup>13</sup> C-Heptachlor	
	cis-ヘプタクロルエポキシド(cis-Heptachlorepoide)	<sup>13</sup> C-cis-Heptachlorepoide	
	trans-ヘプタクロルエポキシド(trans-Heptachlorepoide)	<sup>13</sup> C-cis-Heptachlorepoide	
ヘキサクロロベンゼン	ヘキサクロロベンゼン (HCB)	<sup>13</sup> C-HCB	
DDT	o,p'-DDD	p,p'-DDD-d体	
	p,p'-DDD	p,p'-DDD-d体	
	o,p'-DDE	<sup>13</sup> C-p,p'-DDE	
	p,p'-DDE	<sup>13</sup> C-p,p'-DDE	<sup>13</sup> C-PCB #111
	o,p'-DDT	<sup>13</sup> C-o,p'-DDT	
	p,p'-DDT	<sup>13</sup> C-o,p'-DDT	
マイレックス	マイレックス (Mirex)	<sup>13</sup> C-Mirex	
ヘキサクロロシクロヘキサン	α-HCH	<sup>13</sup> C-α-HCH	
	β-HCH	<sup>13</sup> C-β-HCH	
	γ-HCH	<sup>13</sup> C-γ-HCH	
	δ-HCH	<sup>13</sup> C-β-HCH	
トキサフェン	トキサフェン (Toxaphene) (parar26,50,62)	<sup>13</sup> C-trans-Chlordane	<sup>13</sup> C-PCB #194
ポリ塩化ビフェニル	1塩素化PCB (MoCB)	<sup>13</sup> C-PCB #3 (IUPAC番号、以下同じ)	<sup>13</sup> C-PCB #70
	2塩素化PCB (DiCB)	<sup>13</sup> C-PCB#8及び#15の平均	<sup>13</sup> C-PCB #111
	3塩素化PCB(TriCB)	<sup>13</sup> C-PCB #28、#31及び#37の平均	
	4塩素化PCB(TeCB)	<sup>13</sup> C-PCB #52、#77及び#81の平均	<sup>13</sup> C-PCB #70
	5塩素化PCB(PeCB)	<sup>13</sup> C-PCB #95、#101、#105、#114、#118、#123及び#126の平均	<sup>13</sup> C-PCB #111
	6塩素化PCB(HxCB)	<sup>13</sup> C-PCB #153、#156、#157、#167及び#169の平均	<sup>13</sup> C-PCB #138
	7塩素化PCB(HpCB)	<sup>13</sup> C-PCB #170、#180及び#189の平均	
	8塩素化PCB(OoCB)	<sup>13</sup> C-PCB #194及び#202の平均	<sup>13</sup> C-PCB #178
	9塩素化PCB(NoCB)	<sup>13</sup> C-PCB #206	
	10塩素化PCB(DeCB)	<sup>13</sup> C-PCB #209	<sup>13</sup> C-PCB #138
ダイオキシン類	ポリ塩化ジベンゾ-パラジオキシン(PCDDs)の4~8塩化物		
	ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)の4~8塩化物		
	コプラナーPCB (Co-PCBs) 12種	詳細化合物とクリーンアップ及びシリンジスパイクは第4表に記載	



第4表 POPs測定項目(ダイオキシン類詳細), クリーンアップスパイク及びシリンジスパイク  
Table 4. List of POPs investigated (congeners PCDDs, PCDFs, and Co-PCBs), clean-up spikes and syringe spikes

	PCDDs	クリーンアップスパイク	シリンジスパイク
四塩化物	2,3,7,8-TeCDD 1,3,6,8-TeCDD 1,3,7,9-TeCDD TeCDDの総和	<sup>13</sup> C-2,3,7,8-TeCDD	
五塩化物	1,2,3,7,8-PeCDD PeCDDの総和	<sup>13</sup> C-1,2,3,7,8-PeCDD	
六塩化物	1,2,3,4,7,8-HxCDD 1,2,3,6,7,8-HxCDD 1,2,3,7,8,9-HxCDD HxCDDの総和	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,7,8-HxCDD <sup>13</sup> C-1,2,3,6,7,8-HxCDD <sup>13</sup> C-1,2,3,7,8,9-HxCDD 上記3異性体の平均	<sup>13</sup> C-1,3,6,8-TeCDF
七塩化物	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD HpCDDの総和	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	
八塩化物	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	
	PCDFs	クリーンアップスパイク	シリンジスパイク
四塩化物	2,3,7,8-TeCDF 1,2,7,8-TeCDF TeCDFの総和	<sup>13</sup> C-2,3,7,8-TeCDF	
五塩化物	1,2,3,7,8-PeCDF 2,3,4,7,8-PeCDF PeCDFの総和	<sup>13</sup> C-1,2,3,7,8-PeCDF <sup>13</sup> C-2,3,4,7,8-PeCDF 上記2異性体の平均	
六塩化物	1,2,3,4,7,8-HxCDF 1,2,3,6,7,8-HxCDF 1,2,3,7,8,9-HxCDF 2,3,4,6,7,8-HxCDF HxCDFの総和	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,7,8-HxCDF <sup>13</sup> C-1,2,3,6,7,8-HxCDF <sup>13</sup> C-1,2,3,7,8,9-HxCDF <sup>13</sup> C-2,3,4,6,7,8-HxCDF 上記4異性体の平均	<sup>13</sup> C-1,3,6,8-TeCDF
七塩化物	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF HpCDFの総和	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF <sup>13</sup> C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF 上記2異性体の平均	
八塩化物	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	
	コプラナーPCBs	クリーンアップスパイク	シリンジスパイク
ノンオルトPCBs異性体	3,3',4,4'-TeCB (#77) 3,4,4',5-TeCB (#81) 3,3',4,4',5-PeCB (#126) 3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)		
モノオルトPCBs異性体	2',3,4,4',5-PeCB (#123) 2,3',4,4',5-PeCB (#118) 2,3,3',4,4'-PeCB (#105) 2,3,4,4',5-PeCB (#114) 2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167) 2,3,3',4,4',5-HxCB (#156) 2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157) 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	各異性体の <sup>13</sup> C化合物	<sup>13</sup> C-2,3',4',5'-TeCB

鉛-210濃度とした。過剰鉛-210濃度の対数と積算重量深度のプロットの傾きから平均重量堆積速度を計算し、各層の推定堆積年代を求めた(松本, 1986)。

(2) POPs分析及び濃度測定

日本におけるPOPsの使用時期はほとんどが1940年代以降である(環境省環境保健部, 2002)。POPs分析を行う試料として各層のコアサンプルより,(1)の方法による推定堆積年代が1940年前後の層から表層までを選択した。選択した試料数は, TP-1 ~ TP-8について合計58試料であった。これらと表層堆積物のみを採取した5点で得られた5つの試料との合計63試料についてPOPs分析を行った。

現在POPs条約に指定されているポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(PCDDs), ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs), ポリ塩化ピフェニル

第5表 ダイオキシン類の測定機器及び測定条件  
Table 5. HRGC/HRMS operation conditions for Dioxins

ガスクロマトグラフ (6890 series GC system, Hewlett Packard社製)			
試料注入口温度: 280~300°C			
試料注入方法: スプリットレス (6890 series injector 使用, Hewlett Packard社製)			
試料注入量: 1.5 µl			
カラム恒温槽温度:			
TeCDDs~OCDD, TeCDFs~OCDF;			
130°C(1 min.)~(15°C/min.)-->210°C~(2.5°C/min.)-->320°C(hold)			
Co-PCBs:			
130°C(1 min.)~(20°C/min.)-->220°C~(5°C/min.)-->320°C(hold)			
分離カラム: TeCDDs~OCDD, TeCDFs~OCDF; 溶融シリカキャピラリーカラム, BPX5(SGE社製)			
PeCDFs, HxCDFs; 溶融シリカキャピラリーカラム, RH-17(INVENTX社製)			
Co-PCBs; 溶融シリカキャピラリーカラム, HT8(SGE社製)			
質量分析計 (Micromass社製, AutoSpecUltima)			
測定方法: SIM			
インターフェース温度: 300°C			
イオン源温度: 320°C			
トラップカレント: 500 µA			
エレクトロンエネルギー: 30~40eV			
分解能: 10,000以上			
加速電圧: 約8,000V			
質量数補正: ロックマス方式 (PFK使用)			
測定質量数			
PCDDs	TeCDDs	319.8965, 321.8936	<sup>13</sup> C-TeCDDs
	PeCDDs	353.8576, 355.8546	<sup>13</sup> C-PeCDDs
	HxCDDs	389.8157, 391.8127	<sup>13</sup> C-HxCDDs
	HpCDDs	423.7766, 425.7737	<sup>13</sup> C-HpCDDs
	OCDD	457.7377, 459.7348	<sup>13</sup> C-OCDD
PCDFs	TeCDFs	303.9016, 305.8987	<sup>13</sup> C-TeCDFs
	PeCDFs	339.8597, 341.8568	<sup>13</sup> C-PeCDFs
	HxCDFs	373.8207, 375.8178	<sup>13</sup> C-HxCDFs
	HpCDFs	407.7818, 409.7789	<sup>13</sup> C-HpCDFs
	OCDF	441.7428, 443.7399	<sup>13</sup> C-OCDF
Co-PCBs	TeCBs	289.9224, 291.9194	<sup>13</sup> C-TeCBs
	PeCBs	325.8804, 327.8775	<sup>13</sup> C-PeCBs
	HxCBs	359.8415, 361.8385	<sup>13</sup> C-HxCBs
	HpCBs	393.8025, 395.7995	<sup>13</sup> C-HpCBs

(PCB), アルドリン, デイルドリン, エンドリン, トキサフェン, マイレックス, クロルデン, DDT, ヘプタクロル, ヘキサクロロベンゼン(HCB)の全12物質と, 将来POPsとして条約に指定される可能性の高いヘキサクロシクロヘキサン(HCH)を分析した。これらのうち一部の物質については異性体, 分解・代謝物についても分析を行った。測定した全成分を第3表に, そのうちダイオキシン類について詳細に示したものを第4表に示す。

ダイオキシン類の分析については, 文献(環境庁水質保全局水質管理課, 2000)に準じて行った。乾燥した試料に<sup>13</sup>Cラベル化した内標準物質をクリーンアップスパイクとして添加し, トルエンで16時間以上ソックスレー抽出を行った。抽出液を硫酸処理, 多層シリカゲルカラム処理, 及び活性炭埋蔵シリカゲルカラム処理により精製・分離した。得られた試料溶液を濃縮定容後, <sup>13</sup>Cラベル化した内標準物質をシリンジスパイクとして添加し, 高分解能ガスクロマトグラフィー/高分解能質量分析計(HRGC/HRMS)による測定を行った。測定機器及び測定条件の詳細を第5表に示す。

PCB類, HCH類, アルドリン, デイルドリン,

エンドリン, DDT 類, HCB, ヘプタクロル類, クロルデン類及びマイレックスの分析については一斉処理法で前処理を行った。風乾した試料に <sup>13</sup>C または重水素ラベル化した内標準物質をクリーンアップスパイクとして添加し, トルエンで 16 ~ 24 時間ソックスレー抽出を行った。溶質を濃縮後ヘキサンに転溶した。濃縮・脱水後した溶液をあらかじめ活性化したフロリジルカラムに添加した。夾雑物質をヘキサンで溶出除去後, 目的成分を 15% ジエチルエーテル含有ヘキサンで溶出した。溶質をアセトンに転溶, 濃縮後, GPC (Gel Permeation Chromatography) カラム (PEA-2000) により, 5% シクロヘキサン含有アセトン移動層として精製・分離した。得られた試料溶液を濃縮定容後, <sup>13</sup>C ラベル化した内標準物質をシリンジスパイクとして添加し, HRGC/HRMS による測定を行った。測定機器及び測定条件の詳細を第 6 表に示す。

トキサフェンについては, 遠心分離によって上澄みを除去した湿泥に, クリーンアップスパイクとして <sup>13</sup>C ラベル化した trans- クロルデンを添加し, ジクロロメタンで 16 時間ソックスレー抽出を行った。溶質をヘキサンに転溶後硫酸処理を行い, 溶液を脱水・濃縮した。5% 含水シリカゲルクロマトグラフィーにより, 夾雑物質をヘキサンで溶出除去後, 5% ジエチルエーテル / ヘキサンで目的成分を溶出した。溶出液を濃縮後, 活性炭カートリッジ (supelco Envi-carb 250mg) に添加し, ヘキサン 10ml で溶出した。得られた試料溶液を濃縮定容後, シリンジスパイクとして <sup>13</sup>C-2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5'-O<sub>2</sub>CCB (#194) を添加し, 負イオン化学イオン化法を使用したガスクロマトグラフィー / 質量分析計 (GC/NCI-MS) による SIM 測定を行った。測定機器及び測定条件の詳細を第 7 表に示す。

各物質の回収率の計算に使用したクリーンアップスパイク及びシリンジスパイクを第 3 表, 第 4 表に併記する。

第 6 表 PCB 類, HCH 類, アルドリン, ディルドリン, エンドリン, DDT 類, HCB, ヘプタクロル類, クロルデン類及びマイレックスの測定機器及び測定条件  
Table 6. HRGC/HRMS operation conditions for PCBs, HCHs, Drins (Aldrin, Dieldrin, Endrin), DDTs, HCBs, Heptachlors, Chlordanes, and Mirex

ガスクロマトグラフ (6890 series GC system, Hewlett Packard社製)			
試料注入口温度: 300°C			
試料注入方法: スプリットレス (6890 series injector 使用, Hewlett Packard社製)			
試料注入量: 1.5 μl			
カラム恒温槽温度:			
PCBs ;			
130°C(1 min.)→(15°C/min.)→180°C→(3.0°C/min.)→230°C→(10°C/min.)→290°C(hold)			
POPs ;			
130°C(1 min.)→(15°C/min.)→180°C→(4.0°C/min.)→245°C→(15°C/min.)→310°C(hold)			
分離カラム: PCBs ; 溶融シリカヒドリーカラム, HT8-PCBS(GE社製)			
POPs ; 溶融シリカヒドリーカラム, RH-17(INVENTX社製)			
質量分析計 (Micromass社製, AutoSpec-Ultima)			
測定方法: SIM			
インターフェース温度: 280°C			
イオン源温度: 310°C			
トラップカレント: 500 μA			
電子エネルギー: 30~40eV			
分解能: 10,000以上			
加速電圧: 約8,000V			
質量数補正: ロックマス方式 (PFK使用)			
測定質量数			
PCBs	MoCBs	188.0393, 190.0363	<sup>13</sup> C-MoCBs 200.0795, 202.0766
	DiCBs	222.0003, 223.9974	<sup>13</sup> C-DiCBs 234.0406, 236.0376
	TriCBs	255.9613, 257.9584	<sup>13</sup> C-TriCBs 269.9886, 268.0016
	TeCBs	291.9194, 289.9224	<sup>13</sup> C-TeCBs 303.9597, 301.9626
	PeCBs	325.8804, 327.8775	<sup>13</sup> C-PeCBs 337.9207, 339.9178
	HxCBs	359.8415, 361.8385	<sup>13</sup> C-HxCBs 371.8817, 373.8788
	HpCBs	393.8025, 395.7995	<sup>13</sup> C-HpCBs 405.8427, 407.8398
	O <sub>2</sub> CBs	429.7606, 427.7635	<sup>13</sup> C-O <sub>2</sub> CBs 441.8008, 439.8038
	NoCBs	463.7216, 461.7245	<sup>13</sup> C-NoCBs 475.7619, 473.7648
	DeCB	479.6829, 499.6797	<sup>13</sup> C-DeCB 509.7229, 511.7199
POPs	HCHs	218.9116, 216.9145	<sup>13</sup> C-HCHs 224.9317, 222.9347
	Drins	262.8570, 264.8540	<sup>13</sup> C-Drins 269.8805, 271.8775
	DDE	246.0003, 247.9974	<sup>13</sup> C-DDE 258.0406, 249.0455
	DDD	235.0081, 237.0052	<sup>13</sup> C-DDD 243.0583, 245.0554
	HCB	283.8102, 285.8072	<sup>13</sup> C-HCB 289.8303, 291.8274
	Heptachlor	271.8102, 273.8072	<sup>13</sup> C-Heptachlor 276.8269, 278.8240
	Heptachlor epoxide	352.8442, 354.8413	<sup>13</sup> C-Heptachlor epoxide 362.8778, 364.8748
	Chlordane	372.8260, 374.8230	<sup>13</sup> C-Chlordane 382.8595, 384.8566
	oxychlordane	386.8052, 388.8023	<sup>13</sup> C-oxychlordane 396.8388, 398.8358
	Nonachlor	408.7840, 406.7870	<sup>13</sup> C-Nonachlor 418.8176, 416.8205
	Mirex	271.8102, 273.8072	<sup>13</sup> C-Mirex 276.8269, 278.8240

第 7 表 トキサフェンの測定機器及び測定条件  
Table 7. HRGC/NCI-MS operation conditions for Toxaphenes

ガスクロマトグラフ (6890 series GC system, Hewlett Packard社製)			
試料注入口温度: 220°C			
試料注入方法: スプリットレス (6890 series injector 使用, Hewlett Packard社製)			
カラム恒温槽温度:			
100°C(1 min.)→(20°C/min.)→200°C→(2.0°C/min.)→280°C(hold)			
分離カラム: 溶融シリカヒドリーカラム, BPX-DXN(SGE社製)			
質量分析計 (GCmate, 日本電子社製)			
測定方法: SIM			
イオン源温度: 180°C			
イオン化ポテンシャル: 200eV			
測定質量数			
8塩素	378.85, 376.86	<sup>13</sup> C-Chlordane	200.0795, 202.0766
9塩素	412.82, 410.82, 376.86, 378.85		

### 3. 結果

#### 3-1. 年代測定結果

TP-1 から TP-8 について, 鉛-210 法により求められた平均重量堆積速度及び平均堆積速度を第 8 表に示す。第 2 図に TP-1 から TP-8 の各点における, 積算重量深度に対する過剰鉛-210 濃度(対数)のプロットを, 第 3 図に含水率及び強熱減量の深度別プロットを示す。TP-1, TP-2, TP-4, TP-5

第 8 表 鉛 210 年代測定により求めた推定堆積速度  
Table 8. Average weight sedimentation rate and average sedimentation rate calculated by <sup>210</sup>Pb dating method

	TP-1	TP-2	TP-3	TP-4	TP-5	TP-6	TP-7	TP-8
平均堆積速度 :0-5cmの条件 (cm/年)	0.69	0.469	1.13	1.18	0.859	1.01	0.814	0.444
平均重量堆積速度 (g/cm <sup>2</sup> /年)	0.146	0.148	0.329	0.199	0.174	0.286	0.215	0.183

及び TP-8 のコアにおける過剰鉛-210 濃度等の深度方向の変化は、ほぼ単調な減少であった。一方 TP-3, TP-6 及び TP-7 のコアにおける過剰鉛-210 濃度等の深度方向の変化には所々大きな増減が見られた。

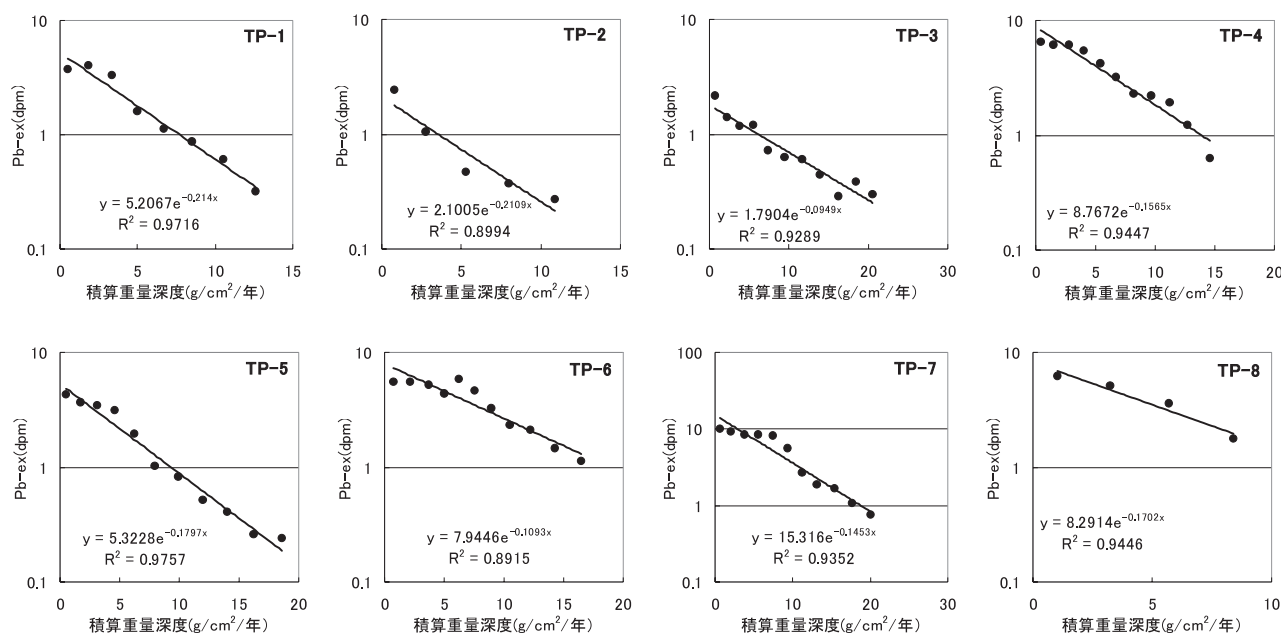
### 3 - 2 . POPs 分析結果

各点及び各層における POPs 濃度の詳細は海洋汚染調査報告 30 号(海上保安庁海洋情報部, 2004)に記載しているが、概要として、物質毎の総濃度の検出範囲を第 9 表にまとめる。分析を行った全試料において、ダイオキシン類毒性等量は環境省の定める底質の環境基準である 150pg-TEQ/g を超えなかった。同じく PCB 類濃度も昭和 50 年環境庁水質保全局通知で定められた底質の暫定除去

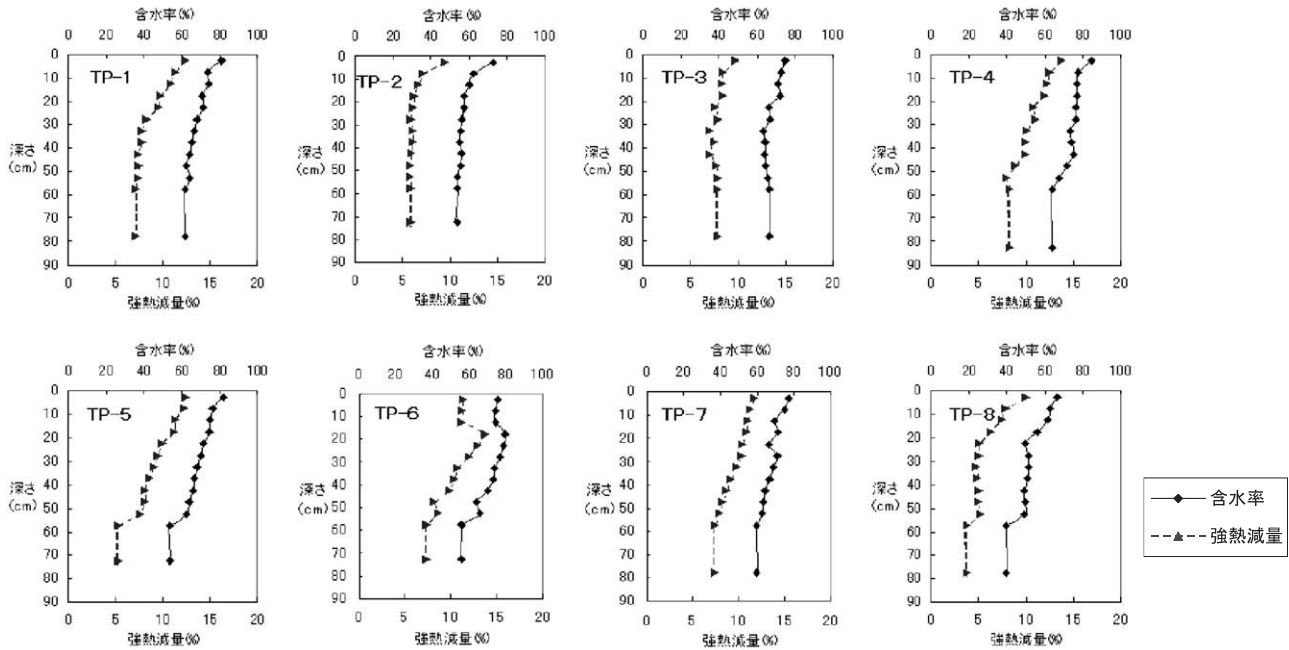
基準である、底質の乾燥重量当たり 10ppm を超えなかった。

そのほかの POPs の濃度の順位は層によって多少の違いはあるが、おおよそ DDT 類 > クロルデン類, HCB > HCH 類 > デILDリン > アルドリン > エンドリン, マイレックス > ヘプタクロル類であった。トキサフェン類はすべての層において、検出下限値が parlar26 について 0.03ng/g, parlar50 について 0.05ng/g, 及び parlar62 について 2ng/g において、検出されなかった。濃度の順位およびトキサフェン類の不検出については、POPs モニタリング調査結果(環境省, 2005)と同様の傾向であった。

既存の分析方法に沿って定量を行ったダイオキシン類については回収率、繰り返し精度ともに良好であったが、その他の POPs については開発途上の分析方法で定量を行ったため、データを扱う際には精度が十分でないものが含まれる点に注意する必要がある。アルドリンについては平均回収率が 29%と低く、同じくマイレックスについては 62%とやや低めであった。HCB については、15%の試料で回収率が 120%を超えた。繰り返し精度については試料によって 30%を超える場合



第 2 図 TP-1 から TP-8 における積算重量深度に対する過剰鉛 210 濃度  
Figure 2. Plots of Excess <sup>210</sup>Pb vs. accumulation weight depth in TP-1 to TP-8



第3図 TP-1 から TP-8 における深度に対する，含水率、強熱減量のプロット。  
 Figure 3. Plots of water content and ignition loss vs. depth in TP-1 to TP-8

第9表 各 POPs 濃度の検出範囲 (異性体等合計濃度)  
 Table 9. Range of the concentration of POPs (sum of the components)

POPs名	検出範囲	単位
PCDDs	* 330-31,000	pg/g
PCDFs	* 74-6,600	pg/g
co-PCBs	* 94-21,000	pg/g
PCBs	* 1,600-350,000	pg/g
Aldrin	<0.2-290	pg/g
Dieldrin	5.0-800	pg/g
Endrin	<0.6-190	pg/g
Toxaphenes	* <2	ng/g
Mirex	<0.3-340	pg/g
Chlordanes	* 17-5,200	pg/g
HCB	90-1,900	pg/g
HCHs	* 18-2,500	pg/g
DDTs	* 220-26,000	pg/g
Heptachlors	* <2-17	pg/g
tot-Dioxins	* 1.8-68	pg-TEQ/g
PCDDs+PCDFs	* 1.7-64	pg-TEQ/g
co-PCBs	* 0.062-9.3	pg-TEQ/g

\*は異性体・代謝物等を含めた合計値

があった。今回の調査結果には厳密な議論を行うには精度として十分でないデータが含まれるものの、東京湾における POPs 汚染の概要を把握するためには利用できると考え、以下の解析を行った。

### 3 - 3 . 堆積物表層における POPs の分布

堆積物表層 (0-5cm) における各 POPs の総濃度について、調査点における濃度を用いて線形補完をし、湾内における POPs 濃度のカウンター図を作成した。堆積物表層 (0-5cm) における総 PCB 類濃度の分布を第4図 a に、総 PCDDs 濃度の分布を第4図 b に、HCB 濃度の分布を第4図 c にそれぞれ示す。

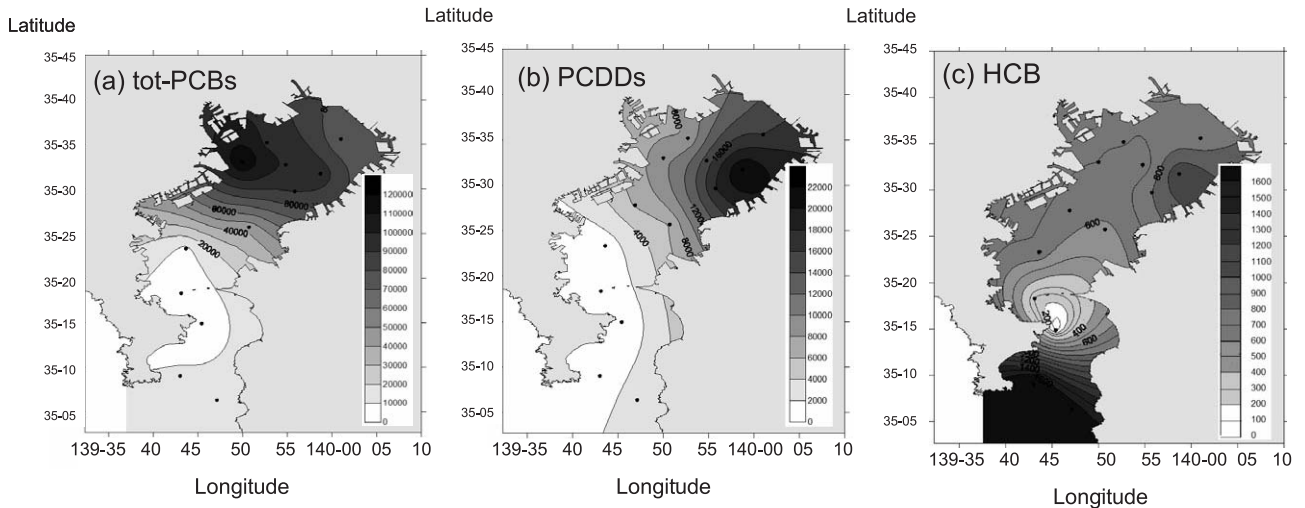
ほとんどの POPs の表層濃度は、湾奥部、湾口部、中ノ瀬及び浦賀航路近辺の順に高い濃度を示した。HCB は湾口部の T-5 及び T-6 において湾奥部より高い濃度を示した。

湾奥の東西における各物質の濃度を比較したところ、PCB 類 (第4図 a) は西部で高い濃度を示した。PCB 類と同様コプラナー PCB 類、DDT 類、HCH 類、アルドリン、ディルドリン、マイレックス、クロルデン類及びヘプタクロル類は西部で高い濃度を示した。PCDDs (第4図 b)、PCDFs 及び HCB (第4図 c) は東部で高い濃度を示した。

### 3 - 4 . コアにおける POPs の鉛直分布

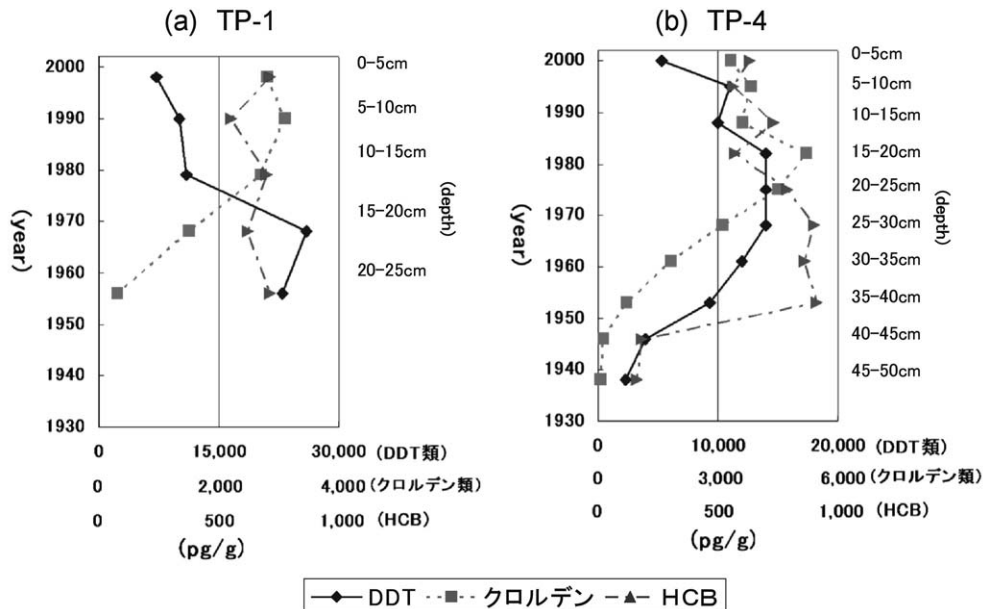
TP-1 及び TP-4 における DDT 類及びクロルデ





第 4 図 堆積物表層 (0-5cm) における分布 . (a) PCB 総濃度 (pg/g) , (b) PCDDs 濃度 (pg/g) 及び (c) HCB 濃度 (pg/g)

Figure 4. Surface (0-5cm) distributions. (a) total-PCBs (pg/g), (b) PCDDs (pg/g) and HCB (pg/g)



第 5 図 DDT 類、クロルデン類及び HCB の鉛直分布 . (a) TP-1 及び (b) TP-4

Figure 5. Vertical distribution of DDTs, Chlordanes, and HCB. (a)TP-1, (b)TP-4

ン類の総濃度の鉛直分布を第 5 図に示す . 年代は、鉛-210 法から求めた推定堆積年代を用いて記述する .

DDT 類は 1950 年代以降に濃度が大きく上昇し、1970 年代をピークに表層に向かって減少傾向を示している . DDT 類と同様に、PCDDs、PCDFs、コプラナー PCB 類、PCB 類、アルドリリン、ディルドリン、エンドリン、HCH 類及びマイレックスは 1970 年代をピークとする鉛直分布を

示した .

クロルデン類は DDT 類より後の 1980 年代以降に濃度が上昇し、表層に向かって多少減少傾向が見られるが、表層においても比較的高い濃度を維持している . ヘプタクロル類はクロルデン類と類似した鉛直分布を示しており、表層においても比較的高い濃度を示している .

HCB の鉛直分布は 1950 年代以降の濃度が大きく上昇する点では DDT 類と類似しているが、

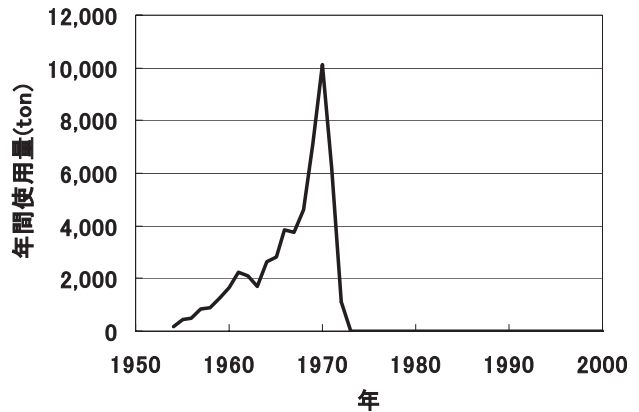
1970年代以降になってもあまり濃度の減少を見せず、表層においても比較的高い濃度を維持している。

#### 4. 考察

##### 4-1. コア試料における堆積層の状態と年代測定結果について

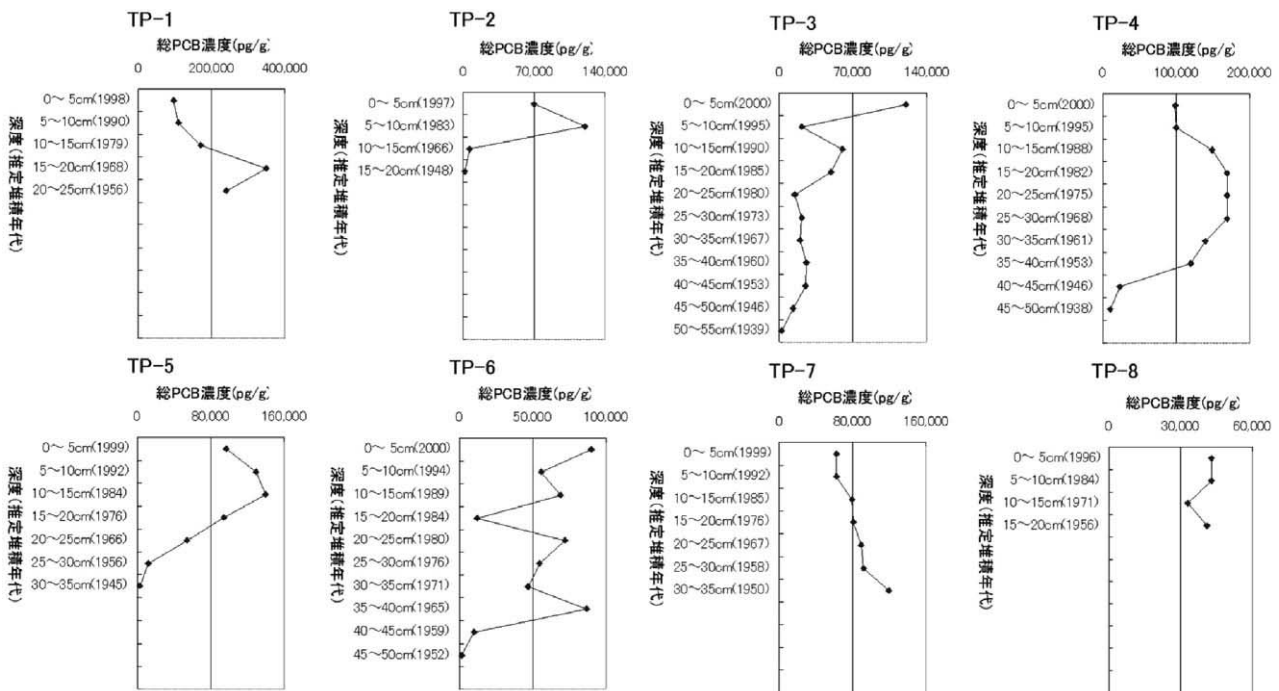
鉛-210年代測定法は、鉛-210及び堆積粒子の沈積速度が一定で、且つ堆積後の再移動がないことを前提としているので(松本, 1986)堆積層に乱れがある場合は、推定堆積年代が正しく求められない。放射性元素であるセシウム-137を同一試料で分析することによって鉛-210法による年代測定結果を検討する方法が知られているが、今回はセシウム-137の分析は行っていない。そこでPCB類濃度をモレキュラーマーカーとして堆積年代を推定する方法を用いた。この方法は、海底堆積物中においてPCB類濃度が1970年をピークとした顕著な増減を示すことを利用する方法である(真田他, 1999)。PCB類の国内にける使用量(第6

図)は1970年がピークであった(環境庁環境保健部, 2002)。第7図に、TP-1からTP-8の各点における、総PCB類濃度の鉛直変化と鉛-210法により求められた推定堆積年代の対応を示す。TP-1及びTP-4では、総PCB類濃度のピークの推定堆積年代は1970年付近であり、PCB類使用量のピークと年代が一致していた。TP-1及びTP-4につい



第6図 国内におけるPCB使用量。出典：環境保健レポート No.14, (財)日本公衆衛生協会(1972)及び磯野直秀, 化学物質と人間, 中公新書(1985)。(環境省環境保健部, 2002)

Figure 6. Amount of PCBs use in Japan, from references.



第7図 総PCB類濃度の鉛直分布。各層の推定堆積年代は鉛-210法により求められた値

Figure 7. Plot of vertical total-PCB concentration. Accumulation years are estimated from sedimentation late.

では、鉛-210 法から求めた推定堆積年代を用いて POPs の年代変化を考察することは妥当であると考えられる。TP-2 及び TP-5 ではピークが 1980 年代であり、PCB 類の禁止から 10 年以上後にあたる。TP-3 及び TP-6 では複数のピークがあり、TP-7 及び TP-8 ではピークが見られなかった。これらのコアにおける鉛直分布から年代変化を考察する際には、コアにおける層の乱れについて十分に検討を行う必要がある。

#### 4 - 2 . 湾奥部における POPs の表層分布と POPs の負荷経路の関係

POPs のほとんどは農薬や工業製品として陸上において使用されたものであるため、POPs が海へ負荷される経路としては、河川経路が主であると考えられる。東京湾に流入する河川のうち、一級河川の河口は湾奥西部に集中していることから（第 1 図）、河川経路で東京湾に到達した POPs が沈降・堆積したため、多くの POPs が湾奥西部において比較的高い濃度を示している（第 4 図 a）と考えられる。

一方、PCDDs、PCDFs 及び HCB は他のほとんどの POPs と異なり、湾奥東部で高い値を示す分布となっている（第 4 図 b）ことから、湾奥西部の河川経路とは異なる負荷経路を考える必要がある。

湾奥東部に位置する市原港（第 1 図）において、平成 12 年に千葉県市原市の調査により環境基準を超える毒性等量のダイオキシン類が検出されている。市原市等の調査においては、汚染原因についてはまだ確定されていないが、その異性体組成において高塩素化 PCDDs 及び PCDFs の占める割合が高いことから、農薬のペンタクロロフェノール（PCP）由来の汚染であることが疑われている（吉沢他，2003；2004）。PCP には不純物として PCDDs、PCDFs 及び HCB が含まれていたことが知られている（益永他，2002；酒井他，2001）。

各表層試料のダイオキシン類合計毒性等量に対して、高（7 及び 8）塩素化 PCDDs 及び PCDFs が占める割合を第 10 表に示す。湾奥東部に位置

第 10 表 表層試料のダイオキシン類毒性等量に対して、高塩素（7 または 8）化 PCDDs 及び PCDFs が占める割合

Table 10. TEQ percentage of 7or8PCDDs and PCDFs in total TEQ of Dioxins.

測点	高塩素化PCDDsとPCDFs物が毒性等量合計値に占める割合
TP-1	19%
TP-2	33%
TP-3	22%
TP-4	25%
TP-5	36%
TP-6	32%
TP-7	18%
TP-8	22%
T-2	19%
T-3	19%
T-4	15%
T-5	16%
T-6	13%

する TP-2、TP-5 及び TP-6 において、高塩素化 PCDDs 及び PCDFs の割合が大きく、市原港において検出されたダイオキシン類の組成と特徴が類似している。本研究より得られたダイオキシン類の分布と市原港のダイオキシン類汚染の問題との関連について明らかにするためには、検出された試料中ダイオキシン類の詳細成分を解析し、汚染原因を解明すること、東京湾における汚染物質の移動について更に研究を進めることが必要である。

#### 4 - 3 . 表層における POPs 分布と底質粒度の関係について

東京湾の湾奥に負荷された POPs は、沈降・堆積により海水中より徐々に取り除かれていくのであれば、湾奥ほど高濃度で湾口に向かって濃度が小さくなることが予想できる。しかし、いずれの POPs についても湾口である T-5 及び T-6 において、より湾の奥に位置する T-2 から T-4 よりも高い濃度を示した。これには T-2 から T-4 は浦賀水道にあたり、海水の流れが比較的速く、堆積物が留まりにくい（松田，1993）ことが関係すると考えられる。第 11 表に、TP-3、TP-7、T-2 から T-6 表層の 0-1cm における粒度組成分析結果（海上保安庁海洋情報部，2004）を示す。汚染物質は堆積

第 11 表 TP-3, TP-7, T-2 から T-6 の表層 0-1cm における粒度分析結果

Table 11. Results of grain-size analysis of surface 0-1cm in TP-3, TP-7 and T-2 to T-6

調査点	底質	粒 度 組 成 (%)					中央粒径 μm
		礫 (2000 μm<)	粗・中砂 (250~2000 μm)	細砂 (62.5~250 μm)	シルト (2~62.5 μm)	粘土 (<2 μm)	
TP-3(T-1)	M	0.0	0.5	1.2	55.8	42.5	3
TP-7(T-A)	M	0.0	1.1	0.9	66.1	31.9	5
T-2	S,M	12.7	18.7	36.2	20.4	12.0	114
T-3	S,M	0.6	10.5	54.7	20.0	14.2	118
T-4	S	13.0	59.1	16.4	8.6	2.9	402
T-5	M	0.0	0.2	6.6	69.2	24.0	7
T-6	M	0.0	0.2	3.8	71.4	24.6	7

底質記号 M:泥 S:砂

物表面に付着して堆積するので、一般に粒度が小さいところで高濃度を示す傾向がある。日向野他(1975)は、底質の油分汚染について粒度組成の影響を補正するために、試料が 62.5 μm 以下のシルト・粘土フラクション 100% であると考えたときの値で汚染状態を示す方法を用いている。日向野他の方法にならい、次式により補正を行った。

$$\text{粒度補正濃度} = (\text{POPs 分析濃度}) / (\text{含泥率}(\%)) \times 100$$

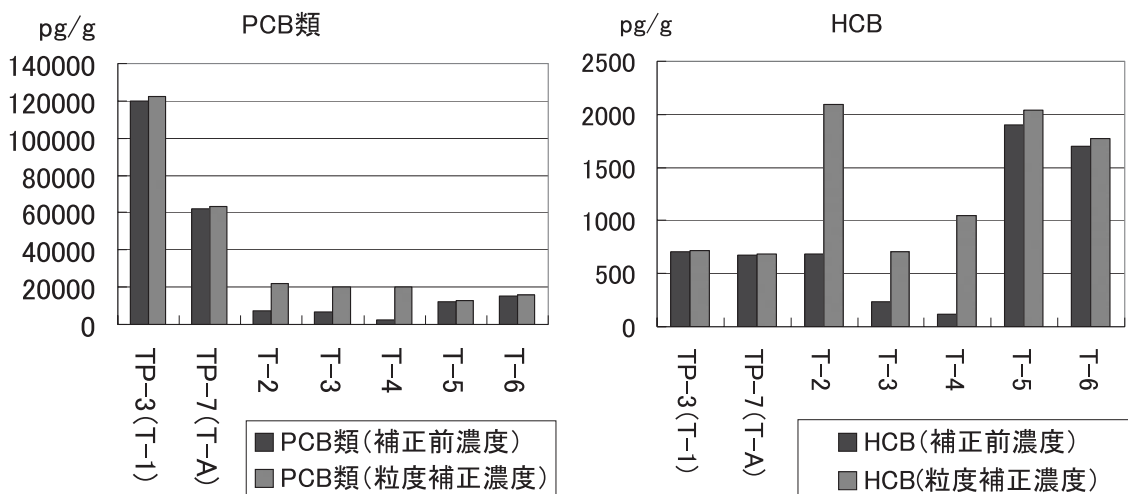
ここで、含泥率には第 11 表に示したシルトと粘土の合計値を用いた。計算に用いた含泥率は表層 0-1cm の堆積物試料を分析した結果であり、POPs 濃度の分析(0-5cm)とは測定深度が一致しないが、準ずる値として使用した。

PCB 及び HCB について、粒度補正前と後の濃度比較を第 8 図に示す。いずれの POPs について

も粒度補正濃度では、T-2 から T-6 における値は同程度であった。中ノ瀬から浦賀水道航路付近(T-2 から T-4)と湾口(T-5 及び T-6)における POPs 濃度の差は海底堆積物の粒度の違いによってある程度説明できると考えられる。HCB については、表層における濃度が湾口(T-5 及び T-6)で最も高い濃度を示していたが(第 4 図 c)、この差については粒度の違いによっては説明できない(第 8 図)。HCB については湾奥以外における負荷があったと考えられる。

#### 4 - 4 . POPs 汚染の鉛直分布と POPs 使用時期の関係

DDT 類, PCDDs, PCDFs, PCB 類, アルドリン, ディルドリン, エンドリン, HCH 類については、TP-1 及び TP-4 のコアの分析から得られた鉛直分布(第 5 図)より、1970 頃をピークに濃度が減少する傾向がみられていた。DDT 類については 1971 年に農薬登録が失効し、1981 年に化審法の第一種特定化学物質に指定されている。環境中に残留する PCDDs, PCDFs については農薬のペンタクロロフェノール(PCP)及びクロロニトロフェン(CNP)の不純物が汚染由来の大半を占めるとされているが(Yao, et. al., 2000; 益永他, 2001), これらの農薬の使用時期はそれぞれ 1955-74 年及び 1965-94 年であり、後から製造された農



第 8 図 PCB 類及び HCB 濃度の粒度補正

Figure 8. Concentration correction of PCBs and HCB by grain size analysis



薬ほど PCDDs 及び PCDFs の含有濃度が減少していることが知られている(益永, 2002)。PCB 類については 1972 年に製造及び輸入が禁止されている。アルドリン, デルドリンについては 1975 年に, HCH 類については 1971 年に農薬の登録が失効している。これらの物質については, 物質の使用禁止が東京湾への負荷の削減に効果をあげていることを示していると考えられる。

一方クロルデン類及びヘプタクロル類は, TP-1 及び TP-4 のコアの分析から得られた鉛直分布より, 1980 年代以降も濃度の増加が続いていた(第 5 図)。クロルデン類については 1968 年に農薬としての登録は失効したが, その後もシロアリ駆除剤としての使用があったことが知られている。1970 年代終盤からのクロルデン輸入量は農薬登録時よりも増加しており, 1986 年に化審法第一種特定化学物質に指定されるまで使用が続いた(環境省環境保健部, 2002)。ヘプタクロルについてはクロルデンと同様の輸入・使用実績があったとされる(環境省環境保健部, 2002)。これらの点がクロルデン, ヘプタクロルが表層においても比較的高い濃度を維持している原因となっていると考えられる。これらの物質については表層において濃度が減少傾向を示していることから, 使用禁止の効果が出ていると考えられ, 今後濃度の減少が進むことが予測される。

HCB については上記 2 種の年代変化と異なり, TP-1 及び TP-4 のコアの分析から得られた鉛直分布より, 1950 年代に大きく濃度が上昇した後, 表層においても濃度の減少が見られていないのが特徴的であった(第 5 図)。HCB そのものは日本においては過去にも農薬の登録がされたことはないが, 農薬の PCP 等の合成原料として使われていた実績がある(環境省環境保健部, 2002; 酒井他, 2001)。このことが 1950 年代の濃度の大きな上昇に影響していると考えられる。HCB は農薬のペンタクロロニトロベンゼン(PCNB)やジメチル 2,3,5,6-テトラクロロテレフタレート(TCTP)農薬に不純物として含まれており(環境省環境保健部, 2002; 酒井他, 2001), これらの農薬は 1990

年代後半まで国内で出荷されていた。また, ゴミ焼却や塩素系有機溶媒の製造過程, 金属精錬といった工業過程の副産物として非意図的に生成されることも知られている(環境省環境保健部, 2002; 酒井他, 2001)。HCB は 1979 年に化審法で第一種特定化学物質に指定されているが, 今回の調査で HCB の堆積物中濃度が表層においても減少傾向が見られなかった。これは, 上記のように HCB 汚染には非意図的な生成及び排出の影響が大きいことによると考えられる。マイレックスについては国内における製造・輸入及び使用実績が無いとされているが(環境省環境保健部, 2002), 環境省による POPs モニタリングでも国内において検出がされている(環境省, 2005)。今回の調査においてマイレックスは PCB 類, DDT 類等と類似した表層分布及び鉛直分布を見せていることから, マイレックスについても, これら物質と類似した時期に類似した場所で使用されたことが推測される。

## 5. まとめ及び今後の展開

平成 14 年度に実施した東京湾の POPs 調査によるデータを用い, 各物質の総濃度について表層分布及び鉛直分布を図示することで, 物質毎の汚染分布の特徴がつかめた。

POPs の堆積物表層における濃度分布は, 湾奥, 湾口, 中ノ瀬から浦賀水道航路の順で高い濃度を示す傾向があった。湾奥部における東西方向の表面分布は PCB 類, DDT 類, HCH 類, アルドリン, デルドリン, マイレックス, クロルデン類, ヘプタクロル類は西部で, PCDDs, PCDFs 及び HCB は東部で高い濃度を示す傾向があった。これらの表層分布の特徴は, POPs の負荷源や, 海底堆積物の粒度など堆積環境が関係していると考えられる。

堆積物試料については, 生物活動による攪乱のほか東京湾では埋め立てや浚渫等の工事, 底引き網等の漁業活動が行われていることもあり, 攪乱

無く歴史を保存している堆積物のコア試料を得ることは大変難しい。コア試料について含水率，強熱減量，鉛-210 濃度，及び総 PCB 濃度の鉛直分布から堆積状態の検討を行った。8 本のコアサンプルのうち比較的堆積層に乱れないと判断された 2 本のコアにおける鉛直方向の POPs 濃度の分布から，POPs 濃度の年代変化が各 POPs の使用時期を反映している様子がとらえられた。

今回の報告では各 POPs の総濃度について分布を考察したが，各 POPs については異性体や分解・代謝物を含む多数の成分を分析している項目もある。POPs の異性体や代謝物の詳細な成分組成とその分布調査は，環境中における POPs の排出源や移動・蓄積・分解等の過程を知り，今後の POPs 対策を検討する上で重要な情報源となる。例えばダイオキシン類については，その詳細な成分濃度の調査結果を用いて汚染源の推定やその寄与率を計算した例が近年多く報告されている（Masunaga et. al., 2001 ; 2002）。今回の調査結果についても同様の解析を行うことで，今回得られたダイオキシン類の分布と市原港におけるダイオキシン類汚染問題とが関連する可能性についても新たな見解が得られると考えられる。

また，今回の報告で年代変化の考察に用いなかったコアについても，コアにおける堆積層の状態について十分な検討を行った上で考察を行うことで，東京湾堆積物における POPs の年代変化についてさらなる情報を得ることができると考えられる。

## 6. 謝辞

東京湾における POPs 調査を実施するに当たって，堆積物試料採取については測量船明洋及び拓洋の皆様が年代測定及び POPs 分析については国土環境（株）環境創造研究所にご協力頂きました事を感謝致します。

## 要約

海上保安庁海洋情報部は平成 14 年（2002 年）に東京湾において POPs 調査を行った。海洋情報部所属の測量船により，東京湾の 13 点において海底堆積物を採取し，そのうち内湾部の 8 点ではコアサンプルを採取した。採取した試料は 13 種の POPs の分析を行い，コアサンプルは年代測定を行った。

堆積物表層では，ほとんどの POPs が湾奥部，湾口部，中ノ瀬及び浦賀航路近辺の順に高い濃度を示した。湾奥の東西における各物質の濃度を比較したところ，PCB 類等ほとんどの POPs は西部で高い濃度を示し，PCDDs，PCDFs 及び HCB は東部で高い濃度を示した。これらの表層分布の特徴は，POPs の負荷源や，海底堆積物の粒度など堆積環境が関係していると考えられる。

堆積物における鉛直方向の濃度分布から，POPs 濃度の年代変化を考察した。PCB 類等ほとんどの POPs は，1950 年代より濃度が大きく上昇し，1970 年にピークを示した後，現在まで減少を続けるという年代変化を示した。クロルデン類及びヘプタクロル類は 1980 年代にピークを示し，現在まで比較的高い濃度を維持する年代変化を示した。HCB は 1950 年代に大きく上昇し，表層においても比較的高い濃度を維持する年代変化を示した。これらの POPs 濃度の年代変化は POPs の使用及び排出時期を反映していると考えられる。

## 参考文献

- 海上保安庁海洋情報部(2004),海洋汚染調査報告第 30 号,海上保安庁海洋情報部,東京
- 環境省(2005),「平成 15 年度 POPs モニタリング結果(暫定)」について,報道発表資料,2005 年 1 月 19 日
- 環境省(2004),化学物質環境汚染実態調査平成 15 年度版,東京
- 環境省環境保健部(2002),POPs 条約対象 12 物質の概要,POPs 対策検討会(第 1 回)資料,東京,2002 年 2 月 8 日
- 環境庁水質保全局編(2000),農薬等の環境残留実

- 態調査分析法, 東京
- 環境庁水質保全局水質管理課(2000), ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル, 東京
- 環境庁水質保全局水質管理課(1998), 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質, 底質, 水生生物), 東京
- 環境庁水質保全局水質管理課(1988), 底質調査方法, 昭和63年9月8日付け環水管第127号
- 日向野良治, 田口広, 陶正史(1975), 底質の油汚染と粒度組成に関する考察, 水路部研究報告, 10, 45-50
- Masaaki Hosomi, Tomonori Matsuo, Sirou Dobashi, Sinji Katou, Hirohide Abe (2003), Survey of dioxins in Tokyo Bay bottom sediment, Marine Pollution Bulletin, 47, 68-73
- 益永茂樹, 姚元, 高田秀重, 桜井健郎, 中西準子(2001), 東京湾のダイオキシン汚染:組成と汚染源推定, 地球化学, 35-4, 159-168
- 益永茂樹, 農薬のダイオキシン不純物(2002), 廃棄物学会誌 13-5, 247-254
- Masunaga, S., Yao, Y., Ogura, I., Nakai, S., Kanai, Y., Yamamuro, M. and Nakanishi, J. (2002), Identifying sources and mass balance of dioxin pollution in Lake Shinji Basin, Japan. Environ. Sci. Technol. 35, 1967-1973
- 益永茂樹, 姚元, 高田秀重, 桜井健郎, 中西準子(2001), 東京湾のダイオキシン汚染:組成と汚染源推定, 地球化学, 35-4, 159-168
- Masunaga, S., Takasuga, T. and Nakanishi, J. (2001), Dioxin and dioxin like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations, Chemosphere, 44, 873-885
- 松田盤余(1993), 東京湾と周辺の沖積層, 東京湾の地形・地質と水, 貝塚爽平編, 76-107, 築地書館, 東京
- 松本英二(1986), 沿岸環境調査マニュアル〔底質・生物篇〕, 日本海洋学会編, 37-39, 恒星社厚生閣, 東京
- 酒井伸一・平井康宏・高月紘(2001), ヘキサクロロベンゼン(HCB)の環境排出とその発生源, 廃棄物学会誌, 12-6, 349-362
- 真田幸尚, 佐藤太, 熊田英峰, 高田秀重, 山本愛, 加藤義久, 上野隆(1999), 放射性核種および molecular marker による東京湾の堆積過程の解明, 地球化学, 33, 123-138
- 柴田康行, 高沢嘉一, 鈴木規之, 中野武, 福島実, 吉田佳督, 榎本康敬, 田辺信介, 森田昌敏(2004), 日本における POPs モニタリング モニタリング結果とその特徴, 第13回環境化学討論会講演要旨集, 62-63
- 高田秀重, 柳哲雄(2000), 東京湾堆積物中の環境ホルモン物質 - 過去50年間の歴史変遷, 沿岸海洋研究, 37(2), 97-106
- 竹田宜人, 葛西孝司, 飯村文成, 津久井公昭, 吉岡秀俊, 東野和雄, 佐々木裕子(2003), 東京湾堆積物中のダイオキシン類およびポリ塩化ビフェニルの分布について, 環境化学, 13-2, 397-407
- 柳哲雄, 橋本俊也: 東京湾における PCB の動態, 沿岸海洋研究(2000), 37(2), 107-109
- 吉沢正, 石渡康尊, 強口英行, 半野勝正, 仁平雅子, 鯉淵幸生, 依田彦太郎, 原雄(2004), 市原港底質ダイオキシン類汚染に関する調査 - 東京湾の概況調査 -, 第13回環境化学討論会講演要旨集, 564
- 吉沢正, 石渡康尊, 半野勝正, 依田彦太郎, 木村満男, 田中崇(2003): 千葉県市原港におけるダイオキシン類汚染調査 I - 平面分布調査, 全国環境研会誌, 28, 2, 105-112
- Yuan Yao, Hideshige Takada, Shigeki Masunaga, Junko Nakanishi (2000), PCDDs, PCDFs and co-PCBs in Tokyo Bay: Sources and Contribution, Organohalogen Compounds, 46, 491-494

