

表4-5-1 調査地点と水深(底質コア)

No.	調査地点	北緯	東経	水深
H11-1	大阪湾長田沖	34° 37' 29"	135° 08' 02"	19.8 m
H11-2		34° 38' 06"	135° 08' 32"	13.3 m
H11-3		34° 38' 05"	135° 10' 04"	13.8 m
H11-4	白池(新潟県)	36° 50' 42"	137° 49' 54"	1.8 m
H11-5	高浪の池(新潟県)	36° 54' 35"	137° 50' 04"	4.0 m

表4-5-2 調査地点と水深(表層底質)

No.	調査地点	北緯	東経	水深
表層-1	大阪湾長田沖	34° 38' 15"	135° 08' 34"	12.0 m
表層-2		34° 38' 07"	135° 08' 40"	13.9 m
表層-3		34° 38' 23"	135° 09' 14"	12.2 m
表層-4		34° 37' 58"	135° 08' 02"	16.0 m
表層-5		34° 37' 48"	135° 08' 32"	18.0 m
表層-6		34° 37' 43"	135° 08' 55"	17.6 m
表層-7		34° 37' 49"	135° 09' 27"	16.2 m
表層-8		34° 38' 11"	135° 09' 44"	13.5 m
表層-9		34° 37' 37"	135° 07' 37"	20.2 m
表層-10		34° 37' 18"	135° 08' 14"	18.3 m
表層-11		34° 37' 58"	135° 10' 19"	15.7 m
表層-12		34° 36' 49"	135° 06' 56"	20.2 m
表層-13		34° 36' 40"	135° 07' 56"	20.4 m
表層-14		34° 36' 32"	135° 09' 07"	19.0 m
表層-15		34° 36' 59"	135° 10' 19"	17.6 m
表層-16		34° 37' 47"	135° 11' 02"	16.3 m
表層-17		34° 36' 50"	135° 06' 19"	18.8 m
表層-18		34° 36' 00"	135° 07' 18"	36.0 m
表層-19		34° 38' 26"	135° 09' 41"	11.1 m
表層-20		34° 37' 35"	135° 11' 43"	16.0 m
表層-21		34° 37' 23"	135° 12' 32"	16.5 m
表層-23	白池(新潟県)	36° 50' 46"	137° 49' 52"	1.2 m
表層-24		36° 50' 44"	137° 49' 50"	1.5 m
表層-25		36° 50' 39"	137° 49' 52"	1.5 m
表層-26	高浪の池(新潟県)	36° 54' 37"	137° 50' 04"	2.0 m
表層-27		36° 54' 35"	137° 50' 04"	4.0 m
表層-28		36° 54' 32"	137° 50' 05"	3.0 m

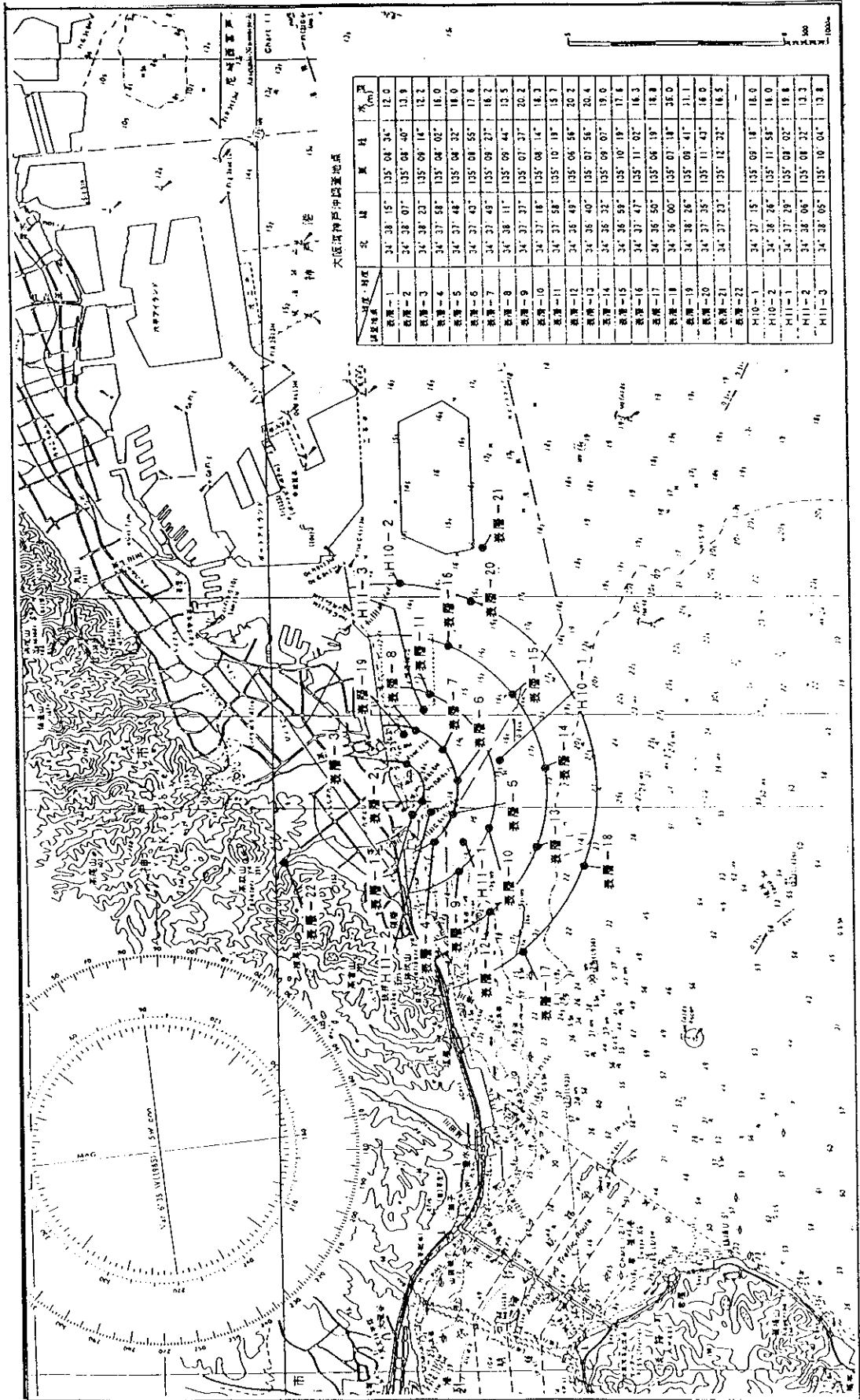


图 4-5-1 大阪湾長田沖調査地点

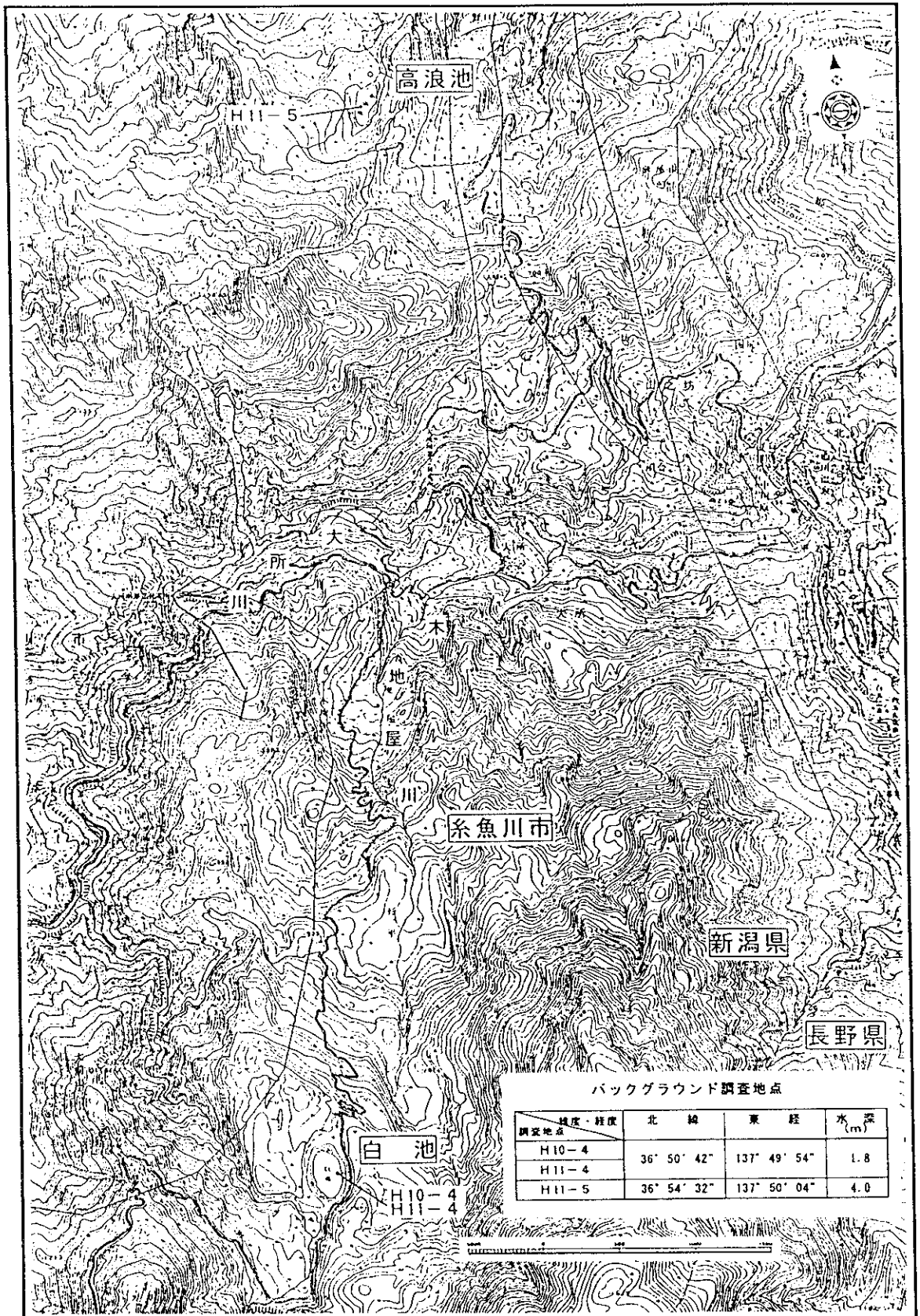


図4-5-2 バックグラウンド調査地点 (新潟県糸魚川市 白池/高浪の池)

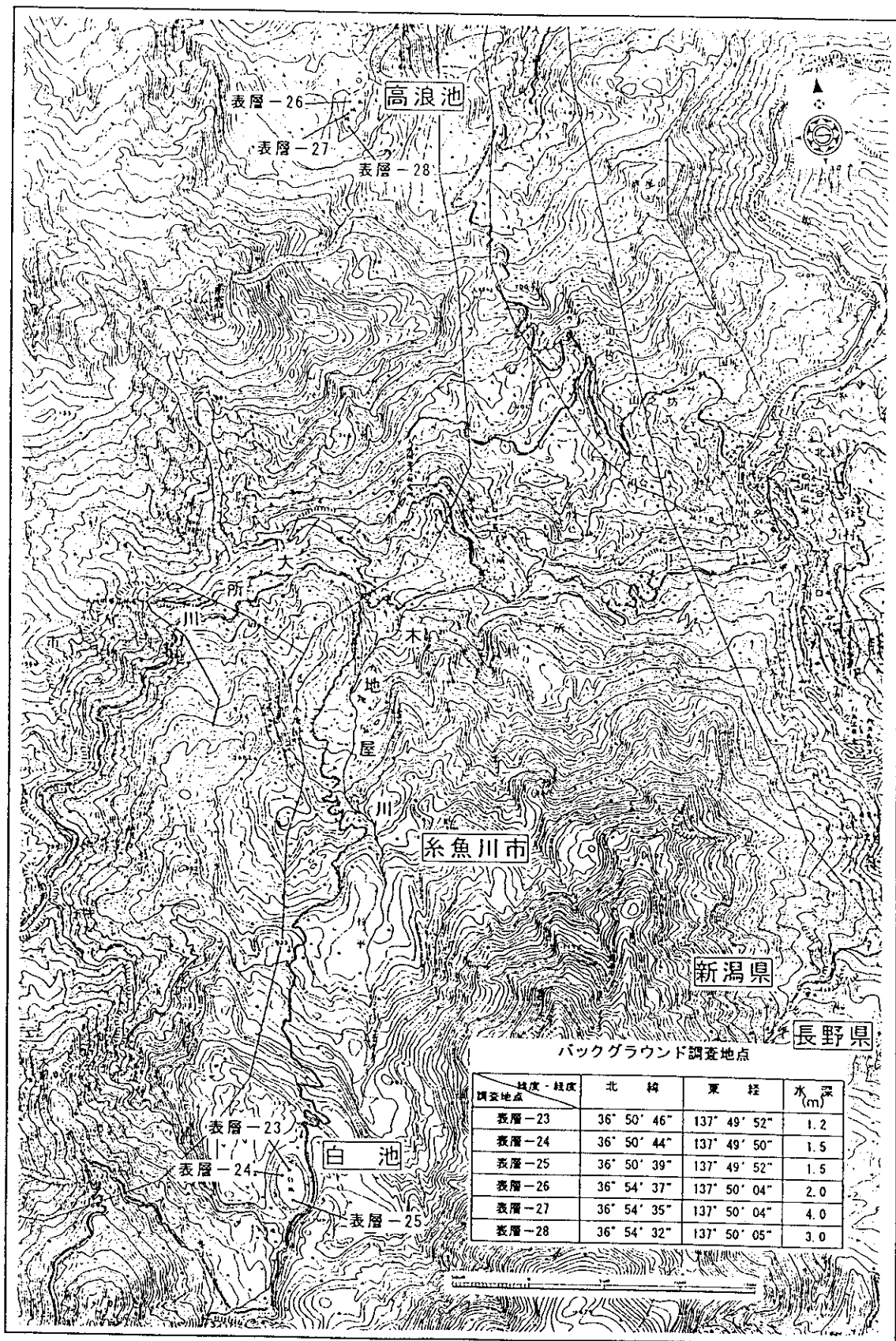


図4-5-3 バックグラウンド調査地点 (新潟県系魚川市 白池/高浪の池 表層)

5. 4 調査方法

1) 試料採取

底質コアは、ダイバーが底質にプラスチックの円筒（長さ1.2～1.5m、内径10cm）を挿入することによって柱状泥を各地点4本ずつ採取した。採取された底質の深さは長田沖では約60～80cm、バグラウンド地点では約40～50cmであった。底質の表層はエックマンバージ採泥器、スミスマッキンタイヤー採泥器およびプラスチックの円筒を用い採取した。採取した底質の深さは5～10cmであった。また、サンプリング地点の水深は表4-5-1、表4-5-2に示したように長田沖のサンプリング地点では12～36mで、バックグラウンド地点は1.2～4.0mであった。採取した底質コアは、2cm間隔でスライスした。ただし白池のコアについては表層を詳細に調べるため、上から0.5cmで4層、つづいて1cmで2層、それ以後は2cmでスライスした。スライスした底質は十分に乾燥させ、湿重量と乾重量から含水率を求めた。

2) PCDDs/DFsの濃度測定方法

2cm間隔でスライスしたコアを十分に乾燥させた後、PCDDs/DFsおよびCo-PCBsは環境庁水質保全局「ダイオキシン類に係わる底質調査暫定マニュアル」に準じて高分解能ガスクロマトグラフ・高分解能質量分析計（HRC/HRMS）により測定した。まず、風乾した底質1～5gをトルエンで16時間以上ソックスレー抽出した後、内部標準物質を添加した。可能な限りトルエンを留去した後、多層シリカゲルカラムとアルミナカラムでクリーンアップした。GCカラムには、4～6塩化のPCDDs/DFsはSP-2331カラム、7～8塩化PCDDs/DFsはDB-17を用いた。検出下限値は4～5塩化物が1pg/g、6～7塩化物が2pg/g、8塩化物が5pg/gであった。

また、PCBs濃度の測定は、「底質調査方法とその解説」に準拠した。底質試料を水酸化カリウムのエタノール溶液でアルカリ分解し、n-ヘキサンで抽出した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる妨害物質除去操作を行い、GC/ECDで定量した。

3) 底質堆積年代の特定

各々の測定方法は以下の方法によった。 ^{210}Pb を用いた年代特定は、大阪府立大学先端科学研究所、恵和子教授に依頼した。

(1) 年代特定の原理

底質の堆積年代を特定するために本研究では数年から数百年の堆積年代を測定できる ^{210}Pb 法を採用した。一般に、特定できる堆積年代は半減期の約5倍までであるといわれており、 ^{210}Pb の半減期は22.3年であるから百数十年まで特定できるとされている。

その原理は、次のようなものである。地殻中に存在するU系列核種のうち ^{222}Rn は希ガスであるため、大気中へ散逸、拡散する。大気中の ^{222}Rn およびその壊変生成核種 ^{210}Pb などは降水や塵埃と共に再び地表に戻ってくる。降水や粒子沈着により湖水や海水に入った ^{210}Pb は、水中の汚濁粒子と共に沈し水底に堆積していく(降下起源 ^{210}Pb)。

一方、底質中の ^{210}Pb には降下起源の ^{210}Pb のほかに、堆積物を構成している鉱物粒子中に含まれる ^{226}Ra から供給される ^{210}Pb も含まれている。

したがって、降下起源の鉛を ^{210}Pb excess (以下 ^{210}Pb ex) とし、 ^{226}Ra から供給される ^{210}Pb を ^{210}Pb supported (以下 ^{210}Pb sup) とすれば、実際に検出器で測定される ^{210}Pb 濃度 (^{210}Pb total) は

$$^{210}\text{Pb total} = ^{210}\text{Pb ex} + ^{210}\text{Pb sup}$$

である。しかし、年代決定に使われるのは ^{210}Pb exの方であり、これはコア中の ^{210}Pb の放射能と ^{210}Pb supの放射能の差として表される。

この時、 ^{210}Pb supと放射能を求める方法には2つあり、1つは直接 ^{210}Pb supと放射平衡の関係にある ^{226}Ra の放射能を測定する方法、もう1つは ^{210}Pb exが完全に壊変して無くなる深層部での ^{210}Pb totalを ^{210}Pb supとする方法である。今回は前者の方法を用いた。深さ z (cm) の底質が表面にあった時期は、 ^{210}Pb および堆積粒子の底質表面への沈積量の変動と堆積物の密度を考慮して、以下のように求められる。

$$A(W) = A(0) \exp\left(-\frac{\lambda W}{w}\right)$$

$$W = \int_0^z (1 - \phi) \rho_s dz$$

$A(W)$: 積算重量 W (g/cm^2) における堆積物中の ^{210}Pb ex濃度 (Bq/g)

$A(0)$: 底質表面における堆積物中の ^{210}Pb ex濃度 (Bq/g)

W : 底質表面から深さ z (cm) までの単位面積あたりの堆積粒子積算重量 (g/cm^2)

w : 平均堆積速度 ($\text{g}/\text{cm}^2/\text{yr}$)

λ : ^{210}Pb の放射壊変定数 (0.0311yr^{-1})

ρ_s : 堆積粒子の密度 (g/cm^3)

ϕ : 底質の間隙率 (底質の圧密により深さとともに減少する)

したがって、上式より

$$\ln A(W) = -\frac{\lambda}{w} W + \ln A(0)$$

となるので、片対数グラフ上で W 対 $A(W)$ の直線の傾きから平均堆積速度 w が求まり、この平均堆積速度と各層の粒子密度および空隙率から平均堆積年代が求められる。なお、粒子密度 ρ_s は $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ とし、空隙率 ϕ は粒子密度とスライスされたコアの湿重および乾重データから求められる。

(2) ^{210}Pb 測定方法

2 cm 間隔でスライスした底質を十分に風乾させ、さらに 105°C で加熱乾燥後、堆積物乾燥試料 $10\sim 40\text{g}$ に $200\sim 250\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧をかけて円盤状に圧密し、2重の気密度の高いポリアミド合成繊維袋に封入し、これをポリビニール容器に入れ ^{222}Rn も密封した。これらの試料について、平板型 Ge 検出器および同軸型 Ge (Li) 検出器、波高分析器を用いて γ 線スペクトルを測定した。バックグラウンドを下げるために平板型検出器は鉄、鉛、真鍮、カドミウム板の遮蔽内に、同軸型検出器は鉄、鉛、真鍮容器の遮蔽内にそれぞれ納められている。 ^{210}Pb は前者の測定器、 ^{208}Tl (^{232}Th)、 ^{226}Ra 、 ^{40}K および ^{137}Cs は後者の測定器を用いて定量した。 ^{210}Pb は 46.5keV の γ 線から、 ^{208}Tl は 583keV の γ 線から、 ^{40}K は 1.46MeV の γ 線から、 ^{137}Cs は ^{137}Ba の 0.662keV の γ 線から測定した。 ^{137}Cs の測定は核爆発時に発生することから、 ^{210}Pb データを検証するために、また ^{208}Tl および ^{40}K は土壌質の変化を調査するため測定した。ただし、 ^{214}Bi および ^{214}Pb の測定は、試料密閉後 1 ヶ月経過した後、これらが ^{226}Ra と放射平衡に達した後に行った。標準比較のために地質調査所の標準試料を用いた。

5. 5 調査結果

1) 堆積速度解析結果（恵 和子教授による）

^{210}Pb 法による年代特定結果から得られた、各調査地点の底質の堆積速度を表4-5-3に示す。

表4-5-3 底質堆積速度

調査地点		堆積速度	
		mg/cm ² /y	mm/y
大阪湾 神戸沖	H11-1	346	4.4
	H11-2	—	—
	H11-3	—	—
白池	H11-4	21	0.39
高浪池	H11-5	11	0.22

(1) バックグラウンド地域

①. 白池底質の堆積速度について

堆積速度が非常に小さく柱状試料の最表層部の2cmに過剰 ^{210}Pb および ^{137}Cs は凝集されていた。堆積速度は表層から6試料の $^{210}\text{Pbex}$ の濃度を用いて求め、以深の層については外挿して堆積年代を推定した。

白池は新潟県であるため大陸の影響を強く受けて放射性降下物の堆積も近畿圏に比較して大きいであろうと予測したが、予想に反して小さく質量堆積速度も小さいようである。

Csの濃度は14g/cm²の深度で75Bq/kgと異常に高くCsの単なる拡散だけでは説明されないように考えられる。

②. 高浪の池の底質の堆積速度について

堆積速度は表層から3試料の ^{210}Pb exの濃度を用いて求め、それ以深の層については外挿して堆積年代を推定した。

^{210}Pb の濃度の深度分布は白池と同様の様相を示しているが ^{137}Cs の濃度の深度分布は白池とは異なり、当底質における分布の方が一般的であり、白池が特殊とも考えられる。

(2) 大阪湾長田沖底質の堆積速度について

堆積速度の算定にあたっては表層から22試料の ^{210}Pb exの濃度を用い、それ以深の層については外挿して堆積年代を推定した。

大阪湾の底質試料の ^{137}Cs の濃度は、前回同様湖や池の底質のその濃度に比較して低く顕著な深度変化が認められず、年代の検討には寄与しなかった。

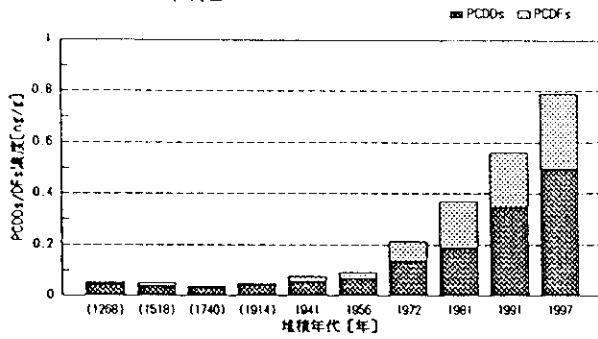
2) PCDDs/DFs濃度の歴史トレンド

(1) バックグラウンド地域

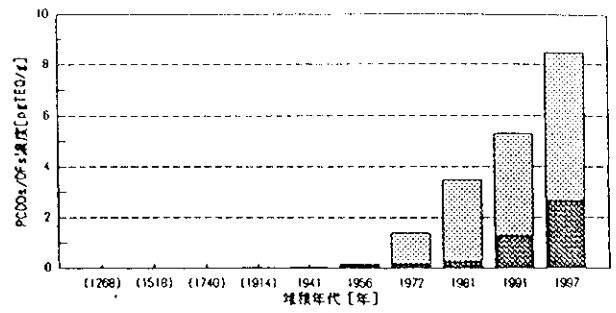
図4-5-4に白池および高浪の池のPCDDs/DFs濃度の歴史トレンドを示す。

なお、括弧内の年代は外挿により求めた堆積年代である。

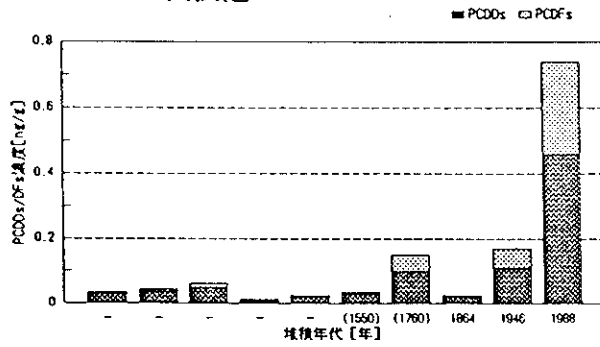
コア (H11-4) 白池



コア (H11-4)



コア (H11-5) 高浪池



コア (H11-5)

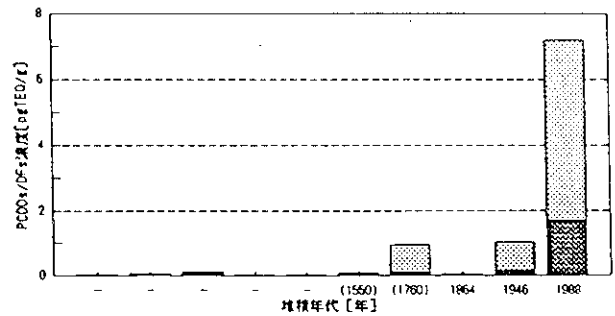


図4-5-4 バックグラウンド地域 PCDDs/DFs濃度の歴史トレンド

白池のコアは表層をさらに0.5cmあるいは1cm間隔でスライスし、濃度の深度変化を詳細に調査した。表層2cm(1972年～1997年に相当)において0.1ng/g(0.2pg-TEQ/g)程度から0.8ng/g(8.5pg-TEQ/g)まで濃度の増加が確認された。このようにコアの上層部で高い濃度層(最高1.1ng/g、7.6pg-TEQ/g)が認められたが、全体的には0.065～0.17ng/g(毒性等価換算濃度では0.13～0.38pg-TEQ/g)と低濃度を保持していた。底質コア以外に池内の3地点(表層23～表層25)で表層底質(0～5cm)を分析したところ、0.21～0.79ng/g(毒性等価換算濃度では0.52～8.5pg-TEQ/g)と、コアの表層で検出された濃度と同程度のPCDDs/DFsが検出された。ただし、1ヶ所で2.4ng/g(毒性等価換算濃度では21pg-TEQ/g)と、他より1桁高い濃度が検出された。

高浪の池の底質コアでは、すべてのサンプルでPCDDs/DFsが検出され、白池と同様に表層部の数層で下層底質と比べて高い濃度が検出された(最高は0～2cm層で0.74ng/g、7.2pg-TEQ/g)。高浪の池は周辺にキャンプ場等があり白池に比べて人為起源の汚染を受けているのではないかと推測されたが、白池と同程度あるいは若干低い濃度であった。また、池内の表層底質(3ヶ所、表層26～表層28)では、0.29～0.69ng/g(2.7～7.2pg-TEQ/g)と底質コア表層(0～2cm)と同程度の濃度が検出された。

以上のように、白池、高浪の池ともに底質表層部におけるPCDDs/DFs濃度の増加が認められた。また、これらの底質中PCDDs/DFs濃度を、日本も含め世界のいくつかの国のバックグラウンド地域で調査されたPCDDs/DFs濃度の報告値^{4, 7-12)}と比較すると、表層の高濃度層を含めてもそれらの範囲内にあると言える。

(2) 大阪湾長田沖底質

図4-5-5に神戸市長田沖で平成9年度に陸地から2.2kmの地点で採取したコア(H9-2)、平成10年度に陸地から2.6kmの地点で採取したコア(H10-1)、平成11年度に神戸市長田沖で採取したコア(H11-1)の濃度トレンドを示す。また、堆積年代の特定は行わず、5cmごとにスライスし表層、下層のほか数層のみ分析したコア(H11-2, H11-3)の結果も示した。

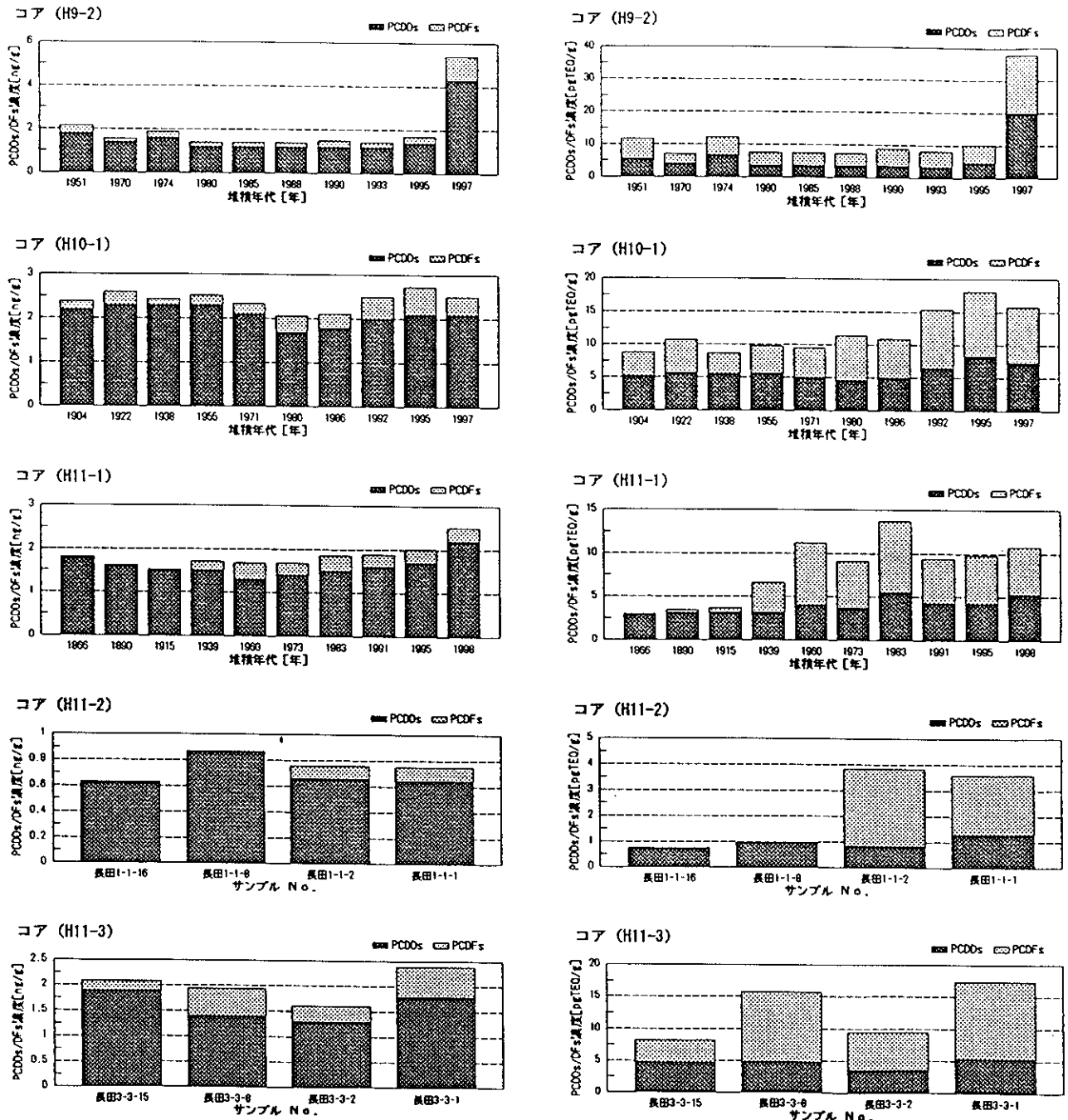


図4-5-5 大阪湾長田沖底質中 PCDDs/DFs濃度の歴史トレンド

コア (H9-2) では、1950年頃から1995年までPCDDs/DFs濃度は1.3~2.1ng/g (7.1~12pg-TEQ/g) とほぼ一定であったが、1997年には5.4ng/g (38pg-TEQ/g) まで濃度が急増した。またコア (H10-1) では、1900年頃から濃度は2.1~2.5ng/g (8.7~11pg-TEQ/g) で一定していたが、1992年以降は2.5~2.7ng/g (15~18pg-TEQ/g) と若干増加傾向であった。特にTEQの場合にその傾向は明確であり、フラン濃度の増加がこれに寄与した。コア (H11-1) では、下層部 (1886年から1915年に相当) の濃度1.6~1.8ng/g (3.0~3.6pg-TEQ/g) に比べて30cm以浅 (1939年以降) では1.7~2.5ng/g (6.6~14pg-TEQ/g) と濃度増加が見られ、実測濃度では表層0~2cmで、TEQでは1980年代でピークとなった。このような底質表層部におけるPCDDs/DFs濃度の増加は、堆積年代の特定は行わず5cmごとのスライスで表層と下層の数層のみ測定したコア (H11-2) あるいはコア (H11-3) でも確認された。

以上長田沖の底質コアでは、表層部において増加傾向が認められた。底質中濃度をバックグラウンド地点と比較すると、実測濃度で1桁、毒性等量で1~2桁高い濃度で、PCDDs/DFsによる汚染が都市型汚染であることが示された。

長田沖で採取した21ヶ所の表層底質から得られたPCDDs/DFs濃度の平面分布を図4-5-6に示す。コア (H9-2) の表層ほど高い濃度は検出されず、陸地に近い所では10pg-TEQ/g程度であり、沿岸から離れるほど濃度は減少し、妙法寺川よりも新湊川の延長方向の底質でより高い濃度を含有していることが分かった。

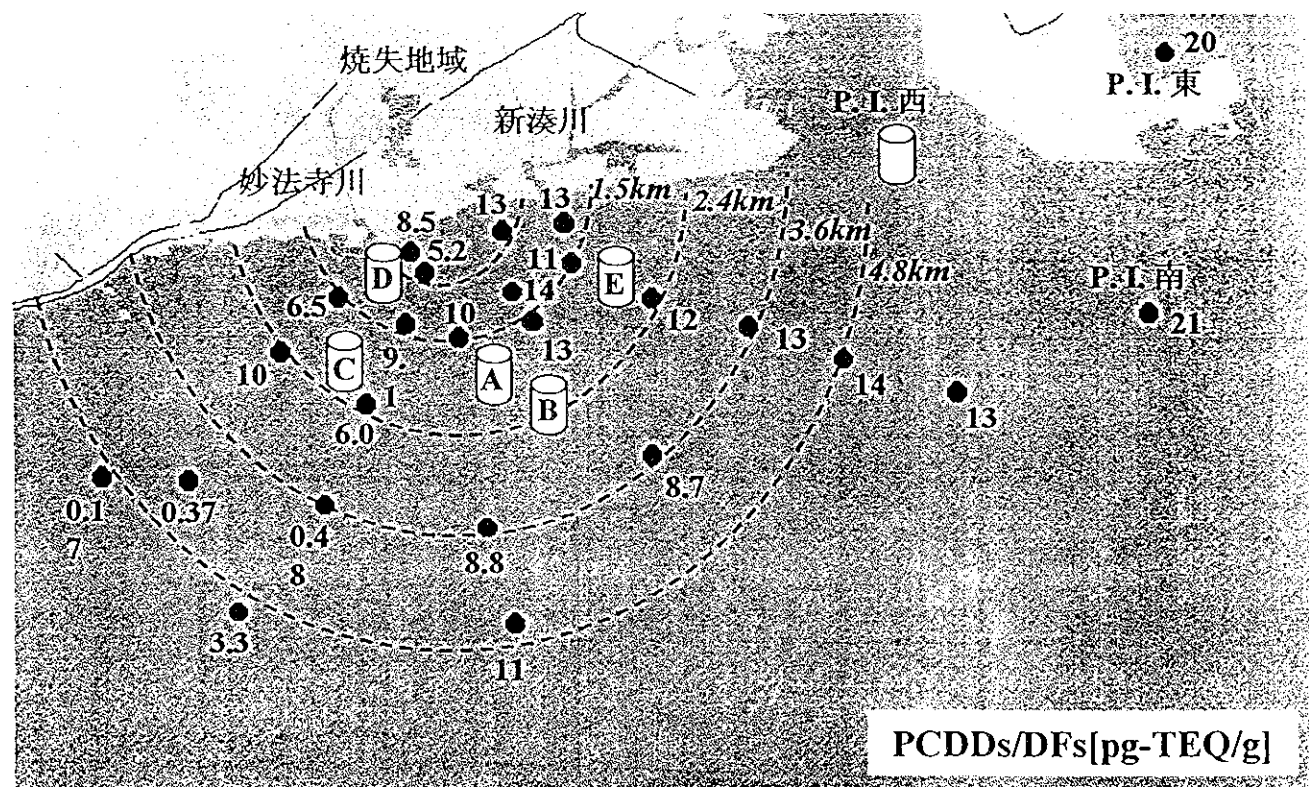
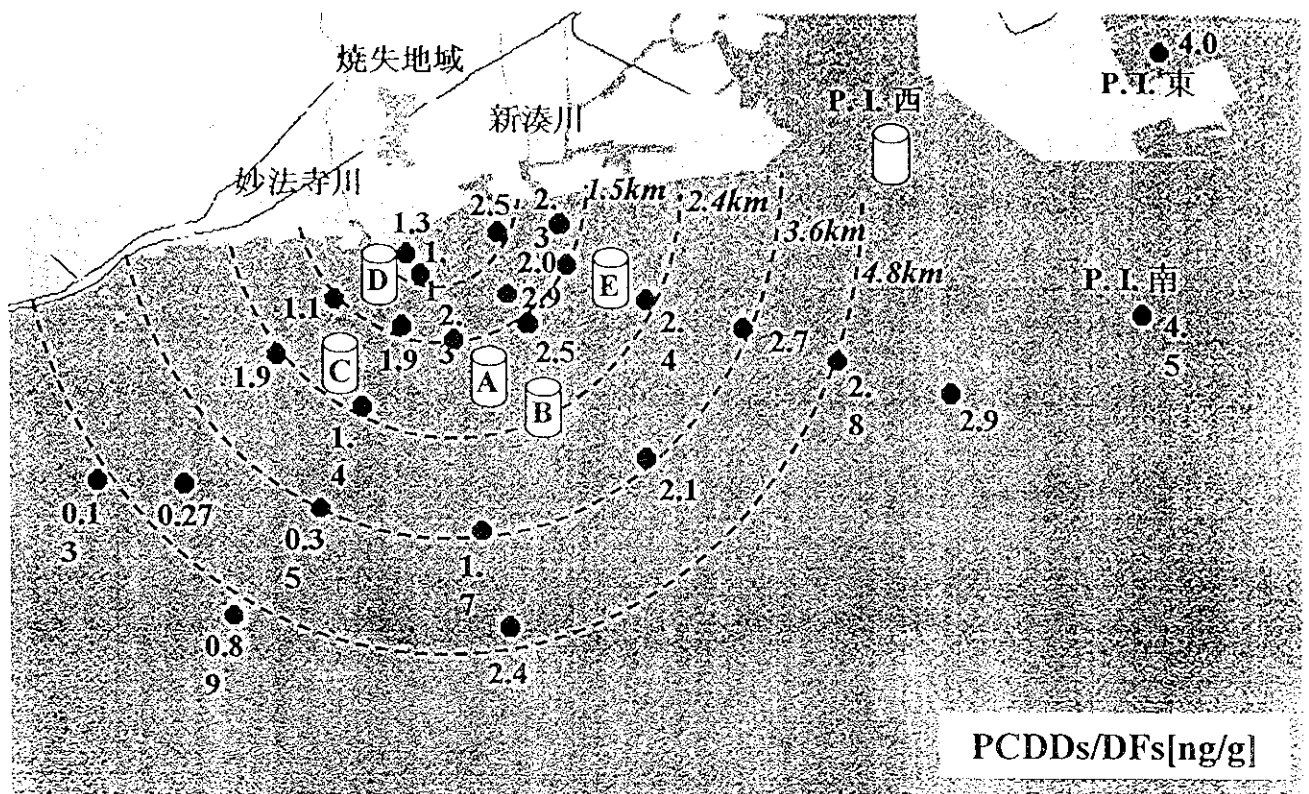


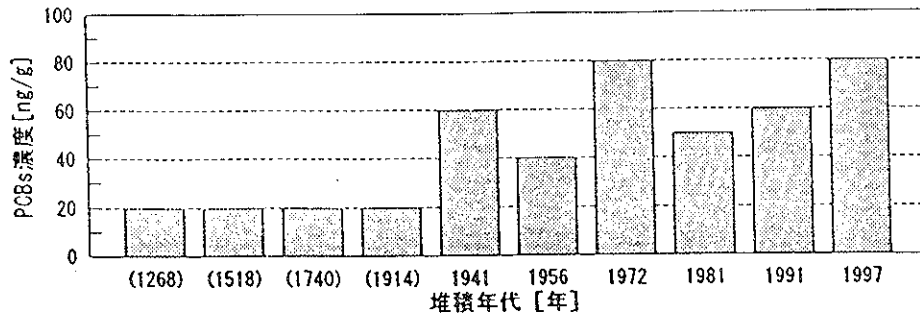
図4-5-6 表層底質中PCDDs/DFs濃度の水平分布

3) PCBsおよびCo-PCBs濃度の歴史トレンド

(1) バックグラウンド地点

バックグラウンド地点のPCBsおよびCo-PCBs濃度トレンドを図4-5-7～図4-5-8に示す。

コア (H11-4) 白池



コア (H11-5) 高浪池

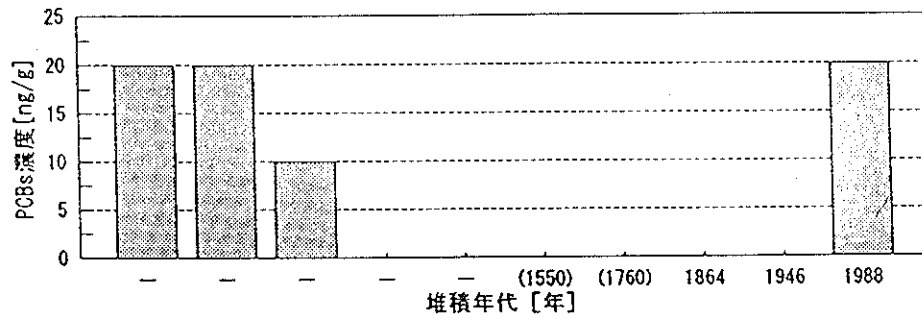
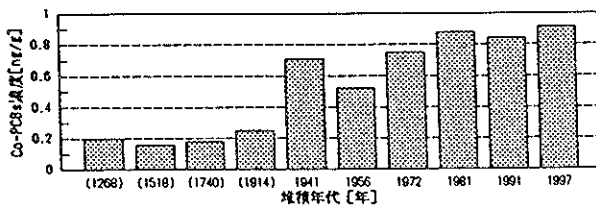
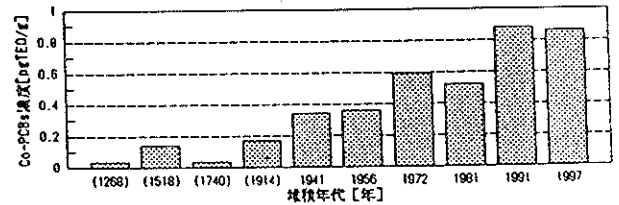


図4-5-7 バックグラウンド地域PCBs濃度の歴史トレンド

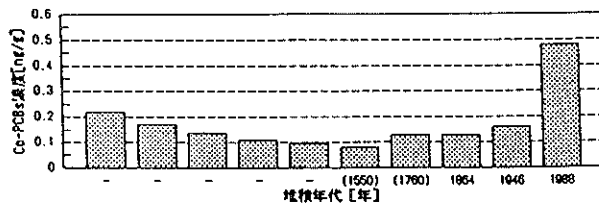
H11-4 白池



H11-4 白池



H11-5 高浪の池



H11-5 高浪の池

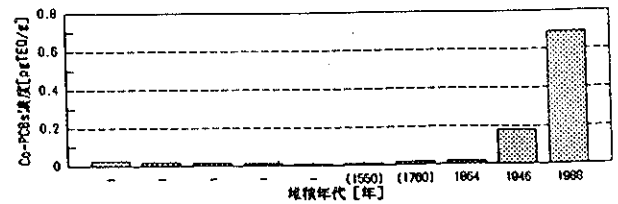


図4-5-8 バックグラウンド地域Co-PCBs濃度の歴史トレンド

白池コア 4 cm以浅の底質層でPCBs、Co-PCBsともに濃度の増加が見られ80ng/g、1 ng/g (0.9pg-TEQ/g : WHO/ICPS1997年に対応、以下同様) まで増加した。

高浪池のコアではPCBsはコアの全層を通して不検出ないし20ng/g、Co-PCBsが0.2ng/g (0.03pg-TEQ/g) 程度で、白池よりも低い濃度であった。しかし、表層のCo-PCBsは2 cm (1946年) は0.55ng/g (0.73pg-TEQ/g) まで上昇し、白池の表層と同程度の濃度であった。高浪の池での表層底質中のCo-PCBsの水平分布は0.35~0.60ng/g (0.22~0.61pg-TEQ/g) であり、底質コア表層部も含めて同程度の値であった。

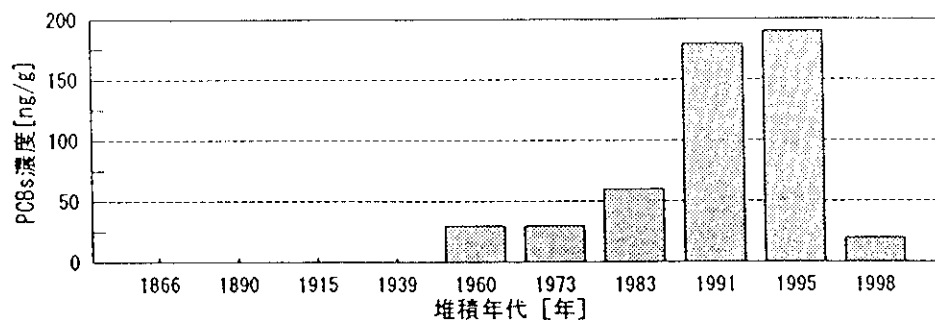
なお、白池コアでは4 cm以深 (1941年以前) の底質層でPCBsが10~20ng/g、Co-PCBsが0.6ng/g (0.2pg-TEQ/g) 程度で検出されたことや、高浪池の最深部コアでPCBが検出されているがこれは、コア採取時の最下部への密栓時にコンタミネーションがおこった可能性などが考えられる。

以上より、バックグラウンド地域では、いずれの地点もコア全体としてはほぼ一定の濃度を示した。しかし、表層部においては濃度増加が認められた。

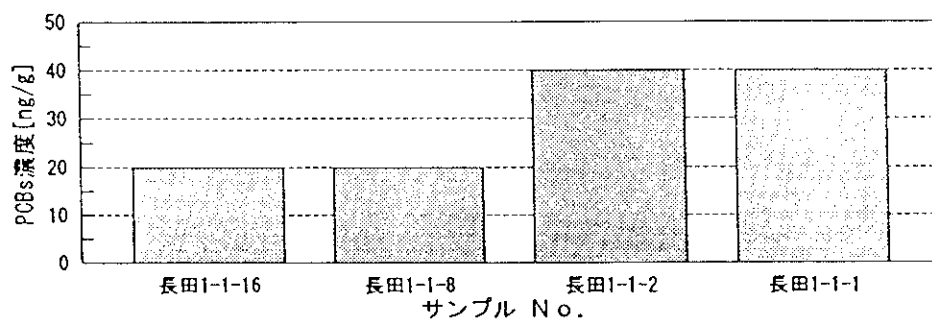
(2) 大阪湾長田沖底質

PCBsは本年度調査を実施した長田沖コア（H11-1）最深部では定量下限値未満であったが1960年より浅い層で検出され、表層部の2～4 cm（1995年に相当）および4～6 cm（1991年に相当）で上昇がみられた（180～190ng/g）。

コア（H11-1）



コア（H11-2）



コア（H11-3）

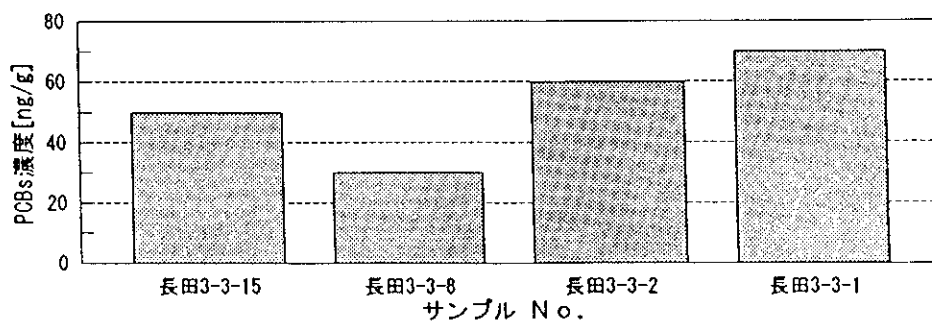


図4-5-9 大阪湾長田沖PCBs濃度の歴史トレンド

Co-PCBsも長田沖コア（H11-1）で、1960年以浅の層で増加しており、上層部の数層では非常に高い濃度（39ng/g, 4.5pg-TEQ/g）が検出された。

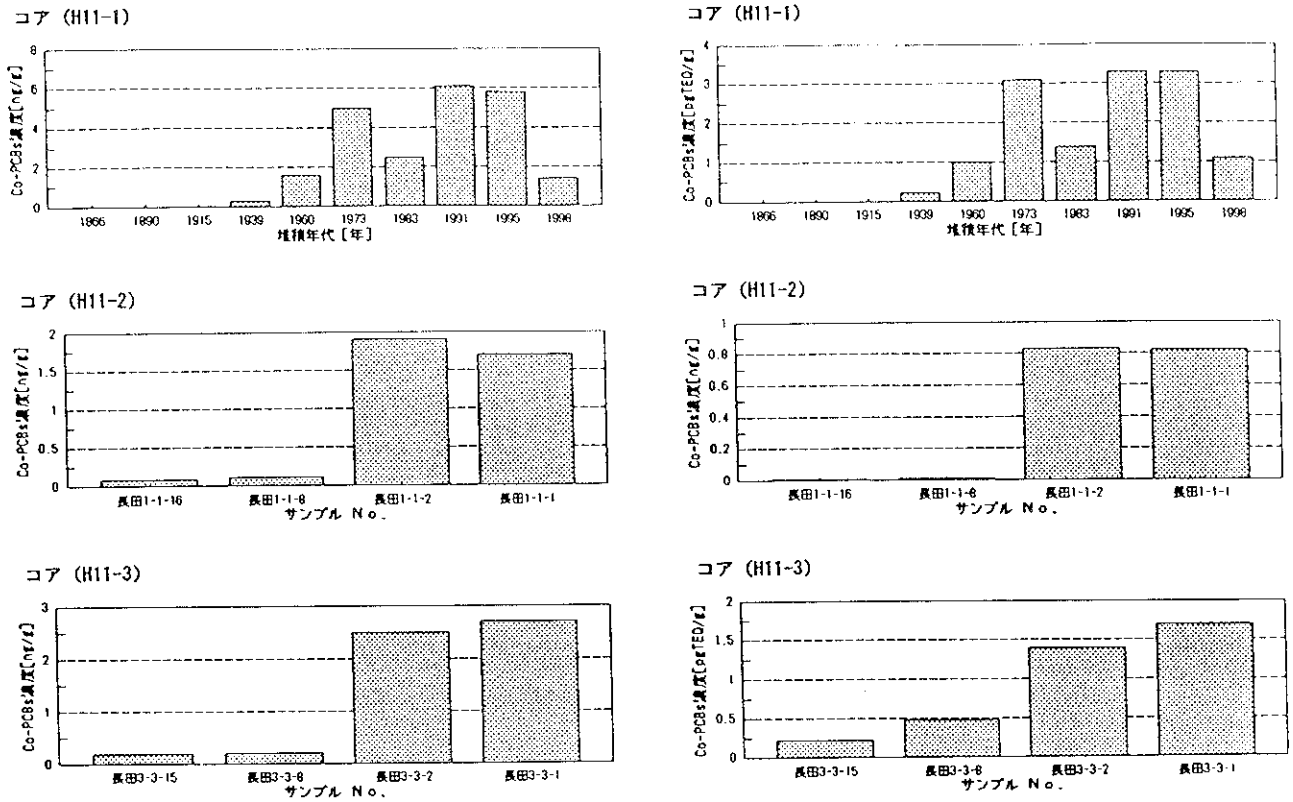


図4-5-10 大阪湾長田沖Co-PCBs濃度の歴史トレンド

表層底質中PCBs、Co-PCBs濃度の水平分布を図4-5-11、図4-5-12に示す。

PCBsは妙法寺川の河口で4,130ng/gという高い濃度が検出された。しかし、この高濃度地点の周辺で採取した底質コア（H11-2）では、表層0～5cmで36ng/g、5～10cm層で39ng/gと4,130ng/gに比べて低い濃度であった。高濃度地点は、何らかのPCBs負荷を受けたが、河川の流の影響が少ない地点であったため、底質の堆積状態が他地点とは異なり、その結果、特異的に高い濃度でPCBsを含有していたものと推測される。PCBs濃度の水平分布は、沿岸付近では150～180ng/gと高く、沿岸から1.5km付近では30～40ng/g、3.6km以遠ではN.D.～20ng/gであった。概して妙法寺川より新湊川の河川延長方向で高い濃度を示し、さらに新湊川河口から南東方向へ4.8kmの地点では150ng/g、6kmの地点で90ng/gと濃度が高かった。

また、Co-PCBs濃度の水平分布（図4-5-12）では、長田沖ではPCBs、Co-PCBsともに、沿岸部で濃度が高く、妙法寺川より新湊川の河川延長方向で、濃度が高くなる傾向がみられた。

5. 8 まとめ

本研究において、バックグラウンド地域および琵琶湖、大阪湾の底質コアおよび表層底質を採取し、PCDDs/DFsおよびPCBsを対象に歴史トレンド解析を行った結果、以下の結論が得られた。

1) PCDDs/DFs濃度トレンドについて

バックグラウンド地域では、底質表層部においては濃度増加が見られたが、総じて濃度は非常に低かった。琵琶湖では北湖・南湖ともに1840年頃の底質からPCDDs/DFsが検出された。北湖・南湖ともに1950年代から1960年代にかけてPCDDs/DFs濃度の急激な増加が見られ、1970～1980年頃に底質中濃度がピークとなった。最近の傾向は、南湖では若干減少しているが、北湖では横ばいであった。大阪湾では関西国際空港南、淀川沖、ポートアイランド西の3地点では主に1960年代から1970年代にかけてPCDDs/DFs濃度の増加が認められた。

その後のトレンドは関西国際空港南では、横ばい傾向が続いているが、淀川沖（TEQ）およびポートアイランド西では最近の堆積層において濃度の変動が見られた。長田沖の底質コアでは、大阪湾の他地点とは異なり、表層部において濃度の増加傾向が認められた。

2) PCBs、Co-PCBs濃度トレンドについて

バックグラウンド地域では、PCBsとCo-PCBsの濃度トレンドが一致しており、コア全体としてはほぼ一定の濃度を示した。しかし、表層部においてはPCBs、Co-PCBsともに濃度増加が認められた。また琵琶湖南湖、淀川沖、ポートアイランド西など工業地帯周辺では底質中濃度のピーク時期とPCBs製品の生産・使用時期の一致が見られたが、長田沖など他地点では過去に大きなピークはなく、横ばいあるいは最近の層で濃度増加が認められた。