

# 底質柱状試料について

白柳 康夫

## Profile of sediment core samples in Port of Yokohama

Yasuo SHIRAYANAGI

### 要 旨

横浜港内港地区の2地点において底質柱状試料を採取し、鉛-210法を用いて底質柱状試料の堆積年代を推定した結果、大岡川河口部のSt.1では表層から11cmの部分で1985年頃、23cm-1980年頃、45cm-1970年頃、74cm-1950年頃に堆積したと推定された。内防波堤西側のSt.2では、表層から6.3cmの部分で1985年頃、14cm-1980年頃、26cm-1970年頃、48cm-1950年頃、70cm-1930年頃に堆積したと推定された。

また、放射性物質のセシウム-137は核実験が盛んに行われるようになった1955年以降の年代から検出され、核実験による放射能汚染の影響が確認された。化学物質による汚染に関しては、PCBによる汚染が1960年頃から始まり1970年代の後半から1980年頃に最大値を示した。DDTは、急激な濃度の増加を示す年代が地点により異なり、St.1が1970年頃、St.2が1960年頃であった。そして、1970年頃をピークにその後は急激に減少していた。有機スズ化合物は、1960年頃から濃度が上昇し始め、その後も上昇傾向が続いていることが確認された。

鉛-210法により得られた堆積年代とPCB等の化学物質やセシウム-137による環境汚染の履歴は、使用実態・史実とほぼ一致していた。したがって、鉛-210法で推定した堆積年代はかなり確実なものと思われる。

### I はじめに

底質柱状試料は難分解・蓄積性のある化学物質や、貝類・花粉等の生物化石等の過去の水域環境情報が保存されている重要な試料である。例えばPCB汚染に関しては、社会的に強い関心が寄せられるようになったのは1972年頃からであり、詳細な環境調査が実施されたのはそれ以降である。しかし、底質柱状試料の分析結果から、PCB汚染は1950年頃から起こっており、環境調査が実施される以前の状況を間接的にはあるが知ることができる。また、使用が禁止されてからの環境中の濃度の推移から、その消長について推察することも可能である。さらに、生物化石を分析することにより、過去に生息していた生物についての情報も得られる等の利点がある。

そこで、横浜港の2地点において底質柱状試料を採取し、堆積年代等の測定を行った。同時に、堆積年代の検証を兼ねてPCB等の化学物質やセシウム-137等による環境汚染の変遷についても調査した。

### II 底質柱状試料の採取及び前処理

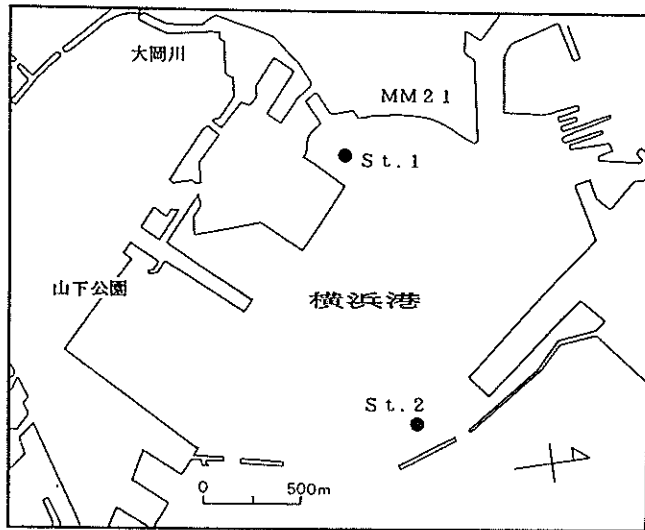


図1 底質柱状試料採取地点

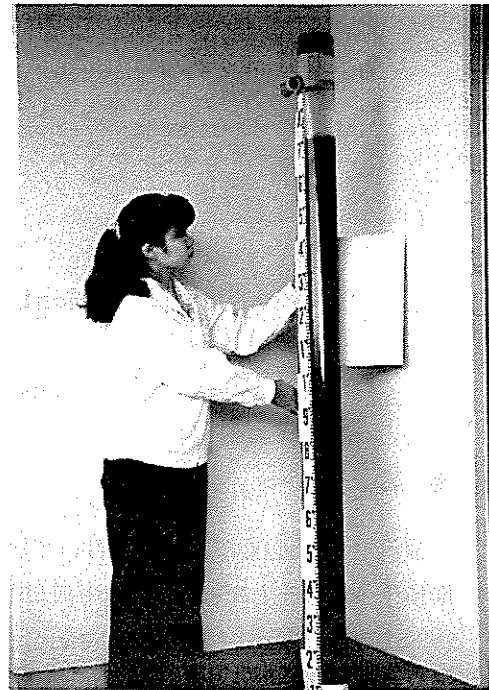


写真1 St.1で採取した底質柱状試料

図1に採取地点を示す。St.1は大岡川の河口部で、河川からの汚濁物質の負荷が大きいと考えられる場所である。St.2は防波堤の西側に位置し、St.1からは約1500m離れている。

試料の採取はダイバーにより、ポリカーボネイト製パイプ(直径100mm、長さ2m)を用いて行い、1地点において3本採取した。写真-1にSt.1で採取した試料を示す。

試料は、表層から1mまでは5cm毎に、その後は10cm毎に分取して分析に供した。なお、試料の採取は1989年9月30日に実施した。

### III 分析項目及び方法

分析項目は放射性同位元素としては鉛-210 ( $^{210}\text{Pb}$ )、ビスマス-214 ( $^{214}\text{Bi}$ )及びセシウム-137 ( $^{137}\text{Cs}$ )とした。鉛-210とビスマス-214は堆積年代を推定するための項目である。測定時間は80000秒とした。なお、鉛-210とビスマス-214の測定は試料をタッパー容器に詰め、ラドン-226 ( $^{226}\text{Rn}$ )とビスマス-214が放射平衡になるよう約3週間密封した後、高純度Ge半導体検出器を用いて測定した。

その他に、水分及び比重はJIS A 1202により、鉛(Pb)、亜鉛(Zn)、銅(Cu)はけい光X線分析法<sup>1)</sup>により、PCB、DDTは環境庁編「底質分析法」等に準じて、有機スズ化合物は昭和63年度化学物質分析法開発調査報告書(環境庁保健調査室)の方法により分析を行った。

### IV 結果及び考察

#### IV-1 堆積年代の推定

底質の堆積年代を推定する手法としては、鉛-210法が通常用いられる。鉛-210は半減期が約22年で、約100年程度の年代を推定するスケールとして適している。

鉛-210による堆積年代測定の原理は、松本<sup>2)</sup>により明らかにされており、以下にその概略を示す。底質中に含まれる鉛-210の由来は次のとおりである。地殻中のウラン-238から放射壊変で生成されるラドン-222が大気

中に逃散し、さらに大気中で壊変し鉛-210を生成する。大気中の鉛-210は降水等により地表に降り注ぎ、底質中へと蓄積される。ここで、鉛-210及び底質への堆積速度が一定であり、堆積後の再移動がなければ、t年前表面にあった底泥が、現在ある深さになるまでのt年間に、鉛-210は壊変により減少するのみである。この減少率は半減期により求めることができる。そして、鉛-210を基にした堆積年代は、次の関係式により得られる。

$$A(x) = A(0) \cdot \exp \{ -(0.693/\text{半減期}) \cdot (x/s) \}$$

A(x)：表面からの積算堆積重量が  $x\text{g/cm}^2$  のところの過剰鉛-210濃度

A(0)：表面の過剰鉛-210濃度

x：表面からの積算堆積重量 ( $\text{g/cm}^2$ )

s：平均堆積速度 ( $\text{g/cm}^2/\text{y}$ )

実際には積算堆積重量と過剰鉛-210を片対数上にプロットし、その傾きから平均堆積速度を求めることができる。

その結果を、図2及び3に示す。なお、St.1においては0～5 cm、5～10 cm、70～75 cmの3点は回帰線から大きく外れているため除外した。St.2においては35～40 cmと50～55 cmの2点を同様に除外した。図の傾きから平均堆積速度は、St.1では  $0.83\text{g/cm}^2/\text{y}$ 、St.2では  $0.60\text{g/cm}^2/\text{y}$  であった。St.1は大岡川の河口部に位置するため河川からの負荷が大きく、平均堆積速度が大きくなっている。

この値を用いて、深度(cm)に年代のスケールを割り当てると、St.1では11 cmの深度が1985年、23 cm—1980年、45 cm—1970年、74 cmの深度が1950年頃に堆積したと推定される。

同様に、St.2では、6.3 cmの深度が1985年、14 cm—1980年、26 cm—1970年、48 cm—1950年、70 cmの深度が1930年頃に堆積したと推定される。

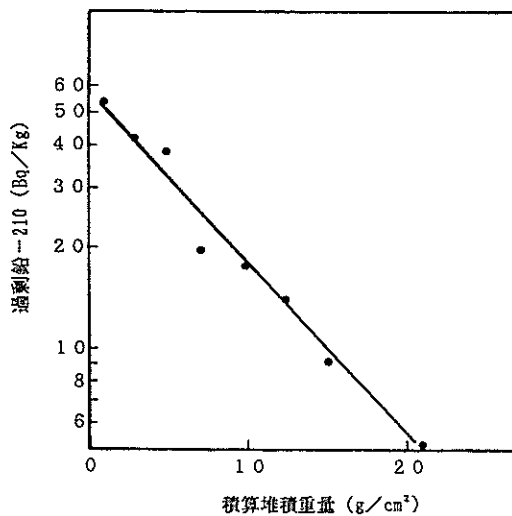


図2 積算堆積重量と過剰鉛-210の散布図(St.1)

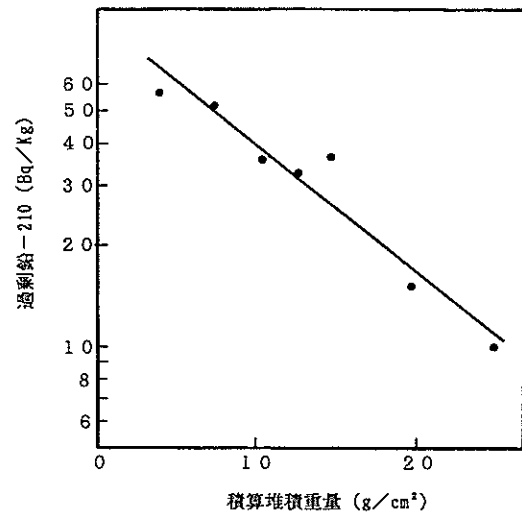


図3 積算堆積重量と過剰鉛-210の散布図(St.2)

#### IV-2 堆積状態

図4～6に亜鉛、鉛、銅、セシウム-137、PCB等の化学物質の分析結果を示す。

重金属元素の深度分布は、表層から深くなるに伴い濃度が高くなり、深度40～80 cmで最大値を示し、その後は減少傾向を示している。この傾向は、東京湾などにおける重金属の深度分布と一致しており、概ね堆積状態は良いと言える。しかし、堆積年代を推定する際に鉛-210の値がSt.1, 2とも回帰線から外れる点が認められるので、若干の攪乱の影響は考慮する必要がある。

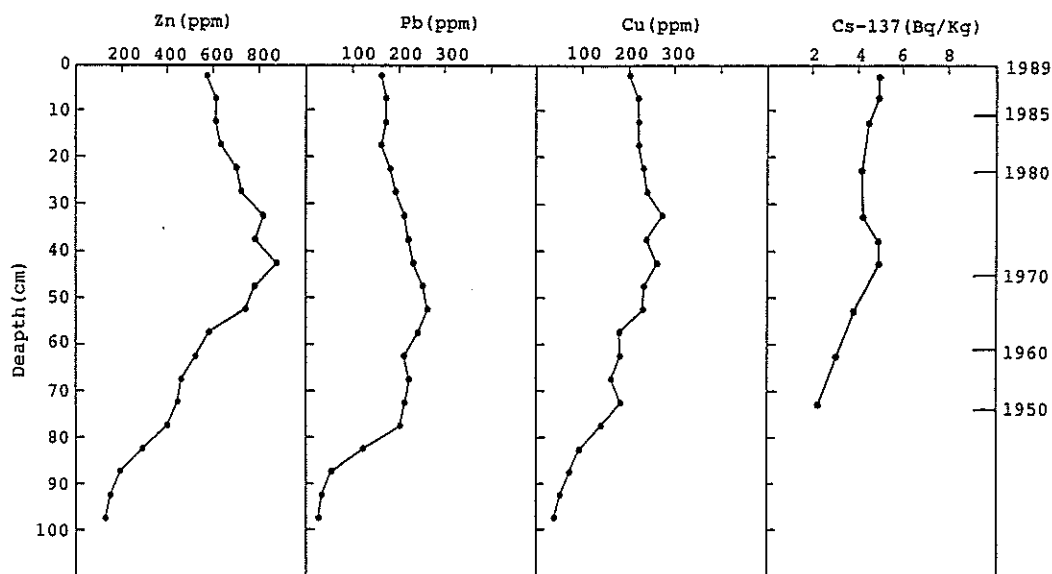


図4 重金属及びセシウム-137の深度分布(St.1)

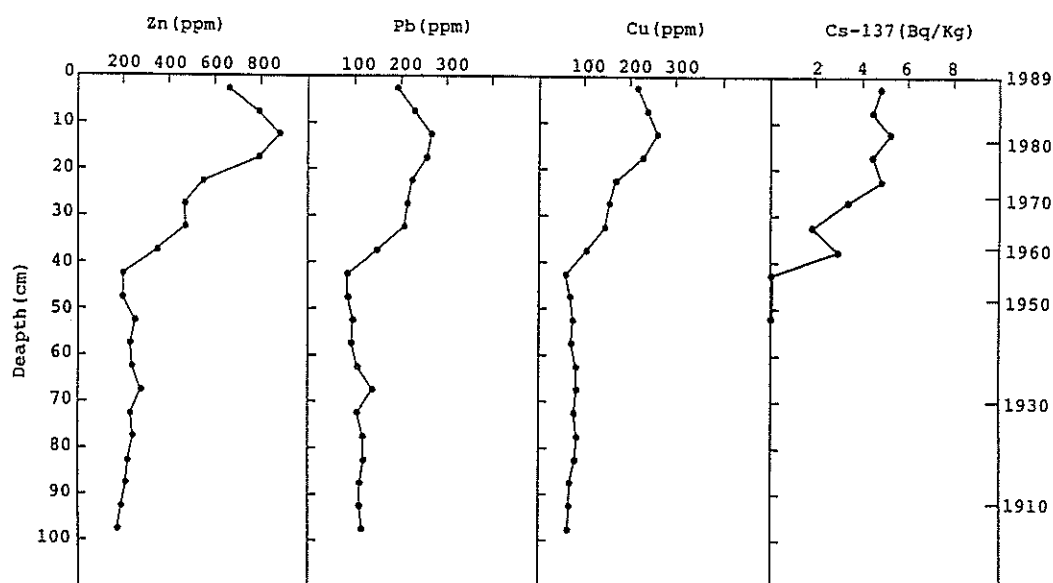


図5 重金属及びセシウム-137の深度分布(St.2)

### IV-3 汚染の記録

#### IV-3-1 重金属類

St.1では、汚染物質と考えられるZn、Pb及びCuの各濃度が深度40 cm付近で最大値を示した。この深度に対応するのは1970年頃であり、この時期に水質汚濁が進んでいたと考えられる。40 cmから上層に向けては3元素とも減少傾向を示しており、水質汚濁は改善傾向にある。

St.2は15 cm付近で、ZnやPbの濃度が最大値を示した。この深度は1980年頃に対応しており、汚染の経緯がSt.1とは異なっている。St.2は防波堤から100 m位離れた地点のため、底質に堆積する水中の粒子状物質の挙動が複雑なことなどが要因と考えられる。40 cm以深はほぼ一定値を示し、横浜港におけるバックグラウンド値とみなせる。

#### IV-3-2 セシウム-137

セシウム-137は、核実験による影響が大きいため、1950年以降に濃度が高くなると予想される。しかし、

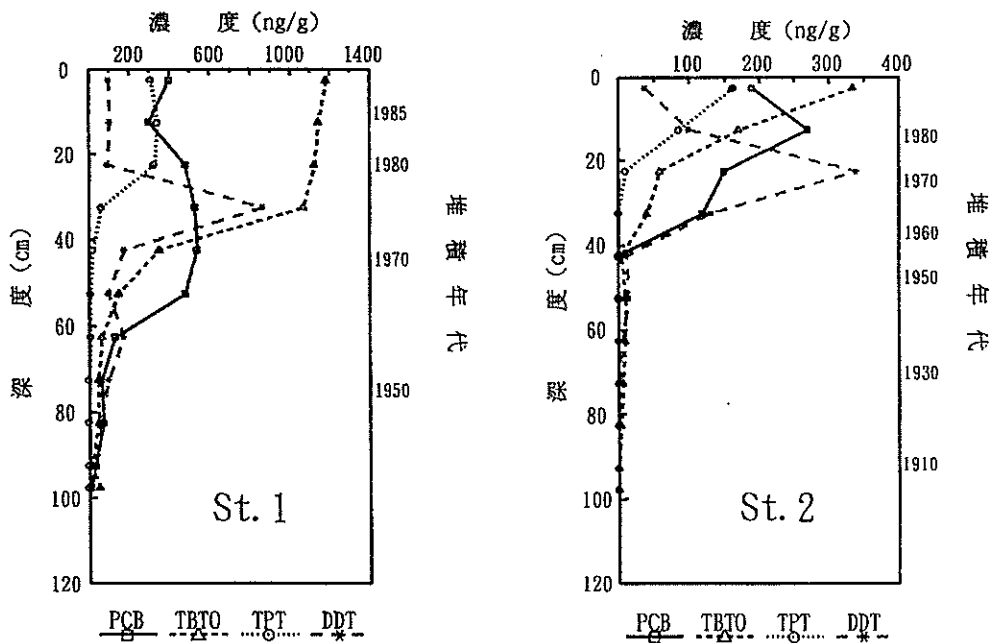


図6 PCB、DDT、TBTO、TPTの深度分布

St.1では表層から75 cmまでの測定であったため、この深度が1950年頃に対応しており、それ以前の状況は確認できなかった。また、チェルノブイリ原発事故のあった1986年以降の深度において、特に高濃度値は検出されず、その影響は確認できなかった。これはチェルノブイリ原発事故によるセシウム-137の年間降下量は $2.36 \text{ dpm/cm}^2/\text{年}$ <sup>3)</sup>であり、1963年頃の総量に比較して約6%程度と少量であったためと考えられる。

St.2では40 cmより上層の試料から検出され、40 cm以深では検出されなかった。これを堆積年代と対応させると、1955年以降にセシウム-137が検出され、核実験の実施状況や東京での年間降下量の推移と一致している。

#### IV-3-3 化学物質

##### ① PCBによる汚染の変遷

PCBによる汚染は、1960年頃から始まり1970年代の後半から1980年頃に最大値を示し、その後は減少傾向を示している。St.1とSt.2を比較すると、全体的にSt.1の方が高濃度であり、河川流域から流入したPCBが河口に近い地点で堆積していることが推測される。PCB濃度は1980年以降、減少傾向にあるが、St.1では、表層部でやや増加していた。図7にPCBの生産量を示す。伏見ら<sup>4)</sup>は、PCBの環境への放出は1954年に始まり、1970~1974年間に最高となり、1976年に急激に減少すると報告している。最大値を示した年代は、St.1が1972年頃であり伏見らの報告と一致する。St.2は、最大値を示したのが1980年頃であり、やはずれはあるが、汚染が始まる年代はほぼ一致していた。

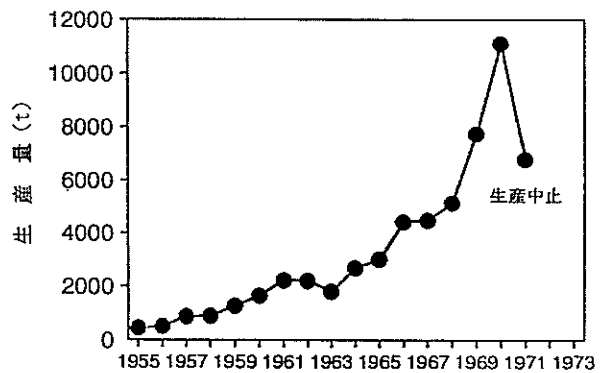


図7 PCBの生産量の推移

## ② DDT による汚染の変遷

DDT は、急激な濃度の増加を示す年代が地点により異なり、St.1 が 1970 年頃、St.2 が 1960 年頃であった。そして、St.1 及び St.2 とも 1970 年頃に最大値を示し、その後は急激に減少している。St.1 と St.2 を比較すると、PCB と同様に St.1 の方が St.2 より高濃度であった。DDT の生産量に関するデータが得られなかったため、生産量との比較は出来なかった。DDT は、農薬としての使用が禁止されたのが 1971 年であり、急激な増加を示したのは、禁止される前後に多量に使用されたためではないかと推測される。PCB のような絶縁材等での使用形態では、使用禁止以前にかけ込み使用が不可能であるが、DDT 等の農薬類は使用禁止前後にかけての在庫調整等により多量に消費されたのではないかと推測される。そして、現在は数 10 ng/g 程度で推移している。

## ③ 有機スズ化合物 (TBTO, TPT) による汚染の変遷

TBTO は、1960 年頃から濃度が上昇し始め、その後も上昇傾向が続いている。TPT は、1970 年頃から濃度が上昇する傾向が見られる。しかし、TPT は TBTO に比較して分解性が高いため、下層における分解を考慮する必要がある。TBTO 等の有機スズ化合物の日本における使用は、1960 年頃からとされており、その年代と一致する。その後の使用量に関する詳しいデータは入手できなかったため、使用量との比較は出来ないが、St.1、特に St.2 では増加傾向が著しいので今後とも監視を要すると思われる。TBTO は、1990 年に第一種特定化学物質に、その他の有機スズ化合物も 1991 年に第二種特定化学物質に指定されて規制されており、今後は環境中の濃度が低下すると推測される。

## V ま と め

横浜港の 2 地点において、底質柱状試料を採取し、堆積年代測定を行い、次のことが明らかになった。

- (1)鉛-210 を用いて底質柱状試料の堆積年代を推定した結果、大岡川河口部の St.1 では表層から 11 cm の部分で 1985 年頃、23 cm-1980 年頃、45 cm-1970 年頃、74 cm-1950 年頃に堆積したと推定された。また、防波堤西側の St.2 では、表層から 6.3 cm の部分で 1985 年頃、14 cm-1980 年頃、26 cm-1970 年頃、48 cm-1950 年頃、70 cm-1930 年頃に堆積したと推定された。
- (2)セシウム-137 の深度分布の結果から、St.2 では核実験が盛んに行われるようになった 1955 年以降から検出され、核実験による放射能汚染の影響が確認された。
- (3)PCB による汚染は、1960 年頃から始まり 1970 年代の後半から 1980 年頃に最大値を示した。1980 年以降は、減少傾向にあるが、表層部でやや増加傾向を示す地点もあった。
- (4)DDT は、急激な濃度の増加を示す年代が地点により異なり、St.1 が 1970 年頃、St.2 が 1960 年頃であった。そして、1970 年頃をピークにその後は急激に減少していた。DDT は、規制前後の多量な使用が推測された。
- (5)TBTO は、1960 年頃から濃度が上昇し始め、その後も上昇傾向が続いている。TPT は、1970 年頃から濃度が上昇する傾向に見える。しかし、TPT は TBTO に比較して分解性が高いため、下層における分解を考慮する必要がある。
- (6)鉛-210 法により得られた堆積年代と PCB 等の化学物質やセシウム-137 による環境汚染の履歴は、使用実態・史実とほぼ一致していた。したがって、鉛-210 法で推定した堆積年代はかなり確実なものと思われる。

## 文 献

- 1) 白柳康夫：底質のけい光 X 線分析法の検討、横浜市公害研究所報、8、103-110(1983)。
- 2) 日本海洋学会編：沿岸環境調査マニュアル「底質・生物篇」、恒星社厚生閣、38~42(1986)
- 3) 神奈川県衛生研究所：神奈川県における放射能調査・報告書-1986 年-、(1986)。
- 4) 伏見洋子、杉浦圭、松本英二、後藤幹保：東京湾の堆積物に記録されている PCB 汚染の歴史、THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS、30(2)、6-10(1987)。