

中海湖底質コアにおける POPs の経年変化

○ 殷熙洙¹、金倫碩¹、国井秀伸²、都筑良明²、山田和芳²、益永茂樹³

(¹ (独) 農環技研、² 島根大、³ 横浜国大)

【はじめに】

中海は、島根県と鳥取県にまたがる全国第5位の広さの天然湖で、湖の周りは水田と畑も多く、農業が盛んな地域でもある。宍道湖と同様に汽水湖だが、境水道を介して日本海とつながっているため、豊富な水産資源を有する。

近年、残留性有機汚染物質（以下は POPs）条約の実効によって国内での具体的な削減・管理が実施されている。POPs 指定の 12 化合物中、ダイオキシン類を除いて全てが有機塩素系農薬であり、これらは農耕地、大気循環等によって河川及び沼湖へ様々な影響を及ぼした可能性が高い。そこで、中海の湖心と本庄底質コア試料を用いて POPs がどのような経過を経て現時点まで至ったのかについて ppt レベルの動態が可能な高分解能 GC/MS で調べ、濃度及び組成の経時変化について詳細に検討した。

【方法】

分析試料：図1に示したように中海の本庄（St.1:深さ6.3m）と湖心（St.2:深さ6.8m）の底質コア試料を採集して、層別に風乾したものを用いた。

抽出及び精製^[1]：ダイオキシン類はトルエンでソックスレー（24時間）抽出し、内部標準法を用い、多層シリカゲル及び活性炭分散シリカゲルで精製・分画した。その他 POPs はアセトンでソックスレー（24時間）抽出し、フロリジルカラム及びエンビカルブS PEを用いて精製した。

HRGC/HRMS 装置及び条件：装置は Autospec ULTIMA [Micromass社製]を用いて分解能10000以上(10%谷)、SIM法で測定した。ダイオキシン類の GCカラムは SP-2331 (4-6 PCDD/Fs) 及び DB-5MS (7,8 PCDD/Fs, Co-PCBs) を用いた。その他 POPs

は関東化学社製 ENV-8MS (30m) を用いて低質量側と高質量側の2回測定を行った。ダイオキシン類とその他 POPs の精製・測定・定量には各化合物の¹³Cを用いた内部標準法で行った。

【結果と考察】

中海の湖心と本庄底質コア試料中の総有機塩素系農薬の濃度は 1940 年代から急激に上昇して 1960 年代半ばにはピーク（湖心 13.4 ppb, 本庄 11.5 ppb）に至り、その後減少するが 1980 年代

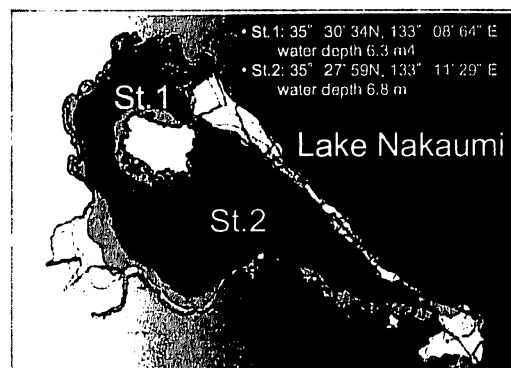


図1. 中海のコア試料採集地点
(本庄: St.1、湖心: St.2)

Temporal changes of persistent organic pollutants (POPs) in sediment cores, Lake Nakaumi

○ Heesoo Eun¹, Yun-Seok Kim¹, Hidenobu Kunii², Yoshiaki Tsuzuki², Kazuyoshi Yamada², and Masunaga Shigeki³

¹ National Institute for Agro-Environmental Sciences, 3-1-3 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8604, Japan, Tel: 029-838-7351, Fax: 029-838-7352. E-mail: eun@niaes.affrc.go.jp, ² Research Center for Coastal Lagoon Environments, Shimane University, Matsue 690-8504, Japan, ³ Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, Yokohama 240-8501, Japan

から近年（湖心 5.5 ppb, 本庄 7.5 ppb）にまでは横ばい状態を示す結果であった（図 1）。DDT 類（DDE, DDD を含む）が有機塩素系農薬中高い割合で検出されたが、(DDEs+DDD)/ΣDDTs の結果から湖心は 1 に近いことで DDT そのものより、DDT から代謝された DDE, DDD が蓄積されている。一方、本庄では 1941 年～1948 年の間にその割合が約 0.38 を示すことから当時 DDT が近辺で使用されたことが明らかになった。クロルデン類（trans-Chlordane, cis-Chlordane, trans-Nonachlor, cis-Nonachlor, Oxychlordane を含む）の場合、近年まで 1 ppb 前後で上昇と減少を繰り返している傾向を示した。一方、国内での製造・輸入実績がないにもかかわらず、マイレックスは 1960 年代を最大にして現在数 ppt レベルで残留していることから POPs が大気等によって長距離移動したものが中海の底質に影響していることが明らかになった。

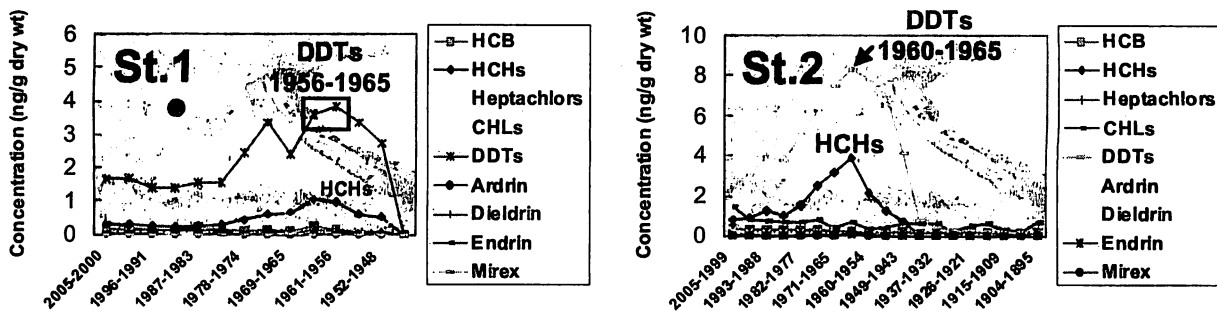


図 1. 中海の本庄 (St.1) と湖心 (St.2) の底質コアにおける有機塩素系農薬の経年変化

中海の湖心と本庄底質コア試料中の有機塩素系農薬の経年変化傾向は畑土壌中の POPs の経年変化結果（1960 年代から近年）と類似しており、特に国内有機塩素系農薬の出荷量の経年変化と深い関連性があることが明らかになった。ダイオキシン類は 1950 年代はじめから急激に増加して 1960-1965 年層でピークを示した後、現在までには減少する傾向であった（図 2）。

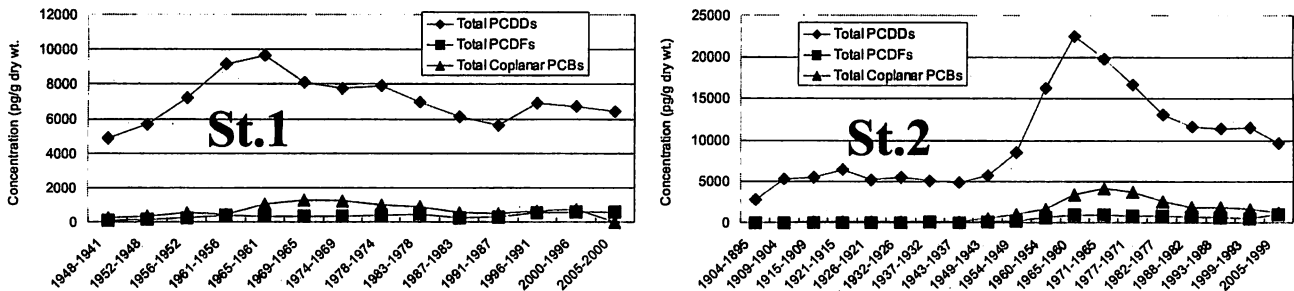


図 2. 中海の本庄 (St.1) と湖心 (St.2) の底質コアにおけるダイオキシン類の経年変化

ダイオキシン類の汚染源は過去に多く使用された 2 種類の除草剤 PCP、クロロニトロフェン (CNP) 及び燃焼工程による由来と大きく分けられる。PCDD/DFs の同族体組成分布でも PCP の不純物である OCDD の組成が最も高く残留していることから 1960 年代に PCP の大量使用にともなう急激な残留濃度増加から PCP 由来の汚染であると考えられる。

【引用文献】

[1] Y.S. Kim., et al., 2007, Chemosphere 67, 456-463.