

東京湾におけるダイオキシン類汚染の歴史の変遷に関する研究

姚 元, 益永茂樹, 中西準子 (横浜国大環科研セ & 科技振事団 CREST)
奥田啓司, 高田秀重 (東京農工大農)

【はじめに】

これまでに、ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシンとポリ塩化ジベンゾフラン (PCDD/F) については様々な発生源が特定されてきた。しかし、日本のダイオキシン対策は依然として焼却施設に集中している。また、最近コプラナーPCB (Co-PCB) の削減の重要性が認識されつつあるが、その発生源についての情報はまだ少ないのが現状である。そこで、本研究では水系の堆積物に保存されているこれらのダイオキシン類 (PCDD/F 及び Co-PCB) に着目し、年代測定された東京湾の堆積物コア試料中のダイオキシン類を異性体別に定量し、さらに統計解析を行うことにより、東京湾におけるダイオキシン類汚染の歴史の変遷の解明を試みた。

【試料と方法】

1993年9月に東京湾湾央の地点 (北緯35°33', 東経139°55', 水深18m) で堆積物コアを採取し、コア試料は現場で1cmの間隔でスライスした。試料は凍結乾燥した後、さらにいくつかのディスクを混合し分析に供した。堆積物コアの年代測定は鉛-210法及びセシウム-137法により行われ、さらにmolecular marker法によって確認された¹⁾。本文中では鉛-210法で推定した年代値を使用している。研究手法としては、混合試料 (5~10g) に内部標準を添加し、ソックスレー抽出を行った。抽出液はアルカリ処理、硫酸処理、脱硫黄処理、シリカゲルカラム、アルミナカラム及び活性炭カラム等によりクリーンアップした。得られたダイオキシン類フラクションをさらに濃縮し、回収率標準を添加した後、高分解能GC/MSで分析を行った。より多くの発生源情報を得るために、4塩素化以上の136種類のPCDD/F異性体を83のピークとして分離定量した。Co-PCBについては、PCB-77, PCB-81, PCB-126及びPCB-169を測定した。PCDD/Fの由来を解析するために、異性体別分析データに対し、主成分分析を適用した。さらに、重回帰分析によって、各発生源の東京湾におけるPCDD/F汚染への歴史的寄与を推定した^{2,3)}。

【結果と考察】

すべての堆積物層からダイオキシン類が検出された。1937年頃のコア試料中のPCDD/F濃度は620 pg/gで、Co-PCB濃度は11 pg/gであった。これは東京湾におけるダイオキシン類の戦前バックグラウンドレベルと考えられる。また、全体としてダイオキシン類濃度は1950年代後半から著しく増加し、1970年頃にピークに達した (PCDD/F 45,000 pg/g, Co-PCB 2,200 pg/g)。1972年から1981年の間、ダイオキシン類濃度は減少し、それ以降変化は少なかった (Fig. 1-2)。主成分分析及び各主成分の特徴的な異性体についての考察により、東京湾では過去に大量に使用された除草剤のペンタクロロフェノール (PCP) とクロロニトロフェン (CNP)、及び燃焼プロセスが主なPCDD/F発生源であることが示唆された。Co-PCBの場合、堆積物中のPCB-77,

Historical Trend Analysis of PCDD/Fs and Coplanar PCBs in Tokyo Bay, Yuan YAO^{1,2}, Keiji OKUDA³, Hideshige TAKADA³, Shigeki MASUNAGA^{1,2}, and Junko NAKANISHI^{1,2}, ¹Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University, 79-7 Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama 240-8501, Tel 045-339-4366, Fax 045-339-4373; ²CREST, Japan Science and Technology Corporation; ³Faculty of Agriculture, University of Tokyo Agriculture and Technology.

PCB-81 及び PCB-126 はほぼ同じ傾向を示し、1950 年代から急上昇し、1970 年頃に最大ピークをもち、日本における PCB 生産と使用の推移と一致した。これらの傾向は同じ堆積物コア中の総 PCB 濃度の経年変化ともほぼ一致している⁴⁾。PCB-77 が堆積物コア全体を通して総 Co-PCB 濃度の約 9 割を占めている。これは PCB 製品中において PCB-77 が主な Co-PCB 成分であるとの報告に一致している⁵⁾。一方、PCB-169 は全体として徐々に増加する傾向にあり、燃烧由来のダイオキシンの上昇傾向とほぼ一致した。よって、過去の PCB 製品と燃烧プロセスが主要な Co-PCB 発生源であると推定された。さらに、重回帰分析により、1950 年代後半以降除草剤、特に PCP は東京湾における PCDD/F 汚染の最も大きな原因であることが示された (Fig. 3-4)。各堆積物層においては PCDD/F が総 WHO-TEQ (PCDD/F+Co-PCB) の 90% 以上の寄与を占めている。PCP 及び CNP 由来の PCDD/F 流入がこれらの除草剤の使用中止後にもそれ程大きく低下していないことから、今後も長期にわたり農地に残留している除草剤由来の PCDD/F が周辺水域への潜在的負荷源となる可能性があると考えられる。

Fig. 1. Historical trends of PCDD/F concentration in the sediment core from Tokyo Bay

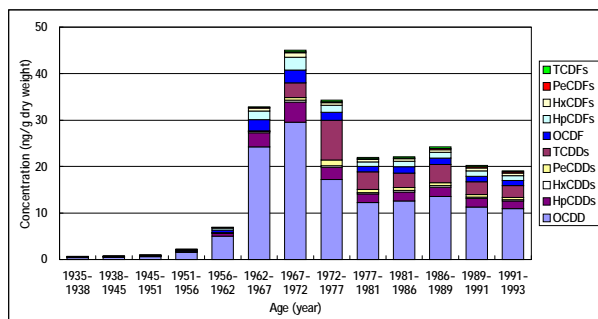


Fig. 2. Historical trends of Co-PCB concentration in the sediment core from Tokyo Bay

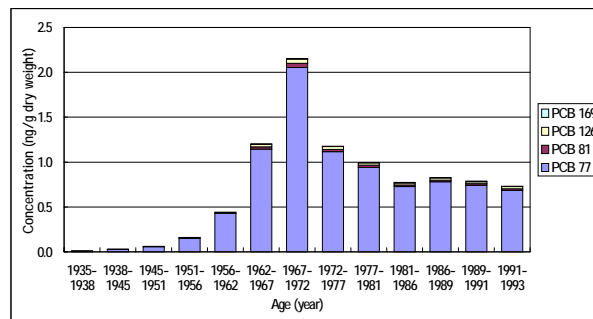


Fig. 3. Historical contributions of different sources to the PCDD/F concentration in Tokyo Bay

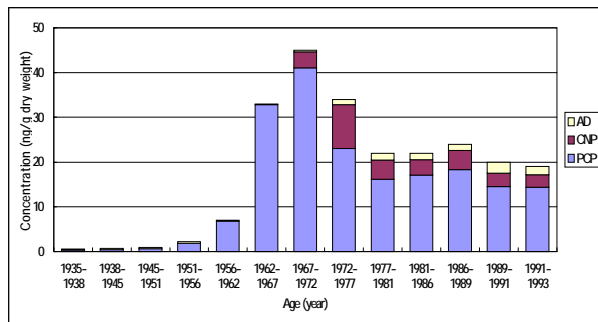
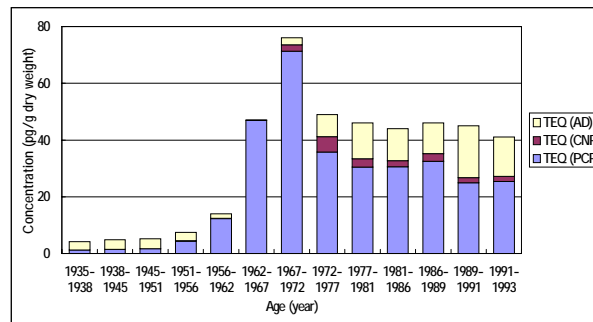


Fig. 4. Historical contributions of different sources to the WHO-TEQ (PCDD/F) in Tokyo Bay



AD: Atmospheric deposition.

【謝辞】

本研究は科学技術振興事業団戦略的基礎研究推進事業 (CREST) の支援のもとに行われました。

【参考文献】

- (1) 真田幸尚等, 地球化学, 33 (1999) 123-138.
- (2) S. Masunaga, et al., Organohalogen Compd., 43 (1999) 383-386.
- (3) Y. Yao, et al., Proc. of the 3rd IWA Specialized Conference on Hazard Assessment and Control of Environmental Contaminants (ECOHAZARD '99), (1999) 336-337, Otsu, Japan.
- (4) 奥田啓司等, 沿岸海洋研究, 37 (2000) 97-106.
- (5) N. Kannan, et al., J. Assoc. Off. Anal. Chem., 70 (1987) 451-454.