

東京湾底質中の多環芳香族炭化水素の経年変化

西野 貴裕 星 純也 濱名健太郎* 佐々木裕子
(*東京医薬専門学校)

要 旨

ディーゼル車排出ガスや工場等からの排煙に含まれる多環芳香族炭化水素（以下「PAHs」という。）は、大気降下、雨水による路面洗浄等、様々な経路で水環境に流入する。そこで、汚染物質の最終的な蓄積場所である東京湾のPAHs 8物質による汚染実態を把握するため、底質のコアサンプルを採取、分析し、各物質の濃度の約100年間の経年変化を調べた。その結果、いずれの物質も年代とともに上昇し、20世紀の半ばが汚染のピークとなったが、それ以降は徐々に低減する傾向にあった。これは、1800年代後半からの近代産業の発達とともに大気汚染が進行したことに対し、1960年代に「ばい煙の排出の規制等に関する法律」やこれを改正・強化した「大気汚染防止法」が施行され、各種対策を行った効果が現れてきたためと考えられる。また、各年代におけるPAHsの物質ごとの濃度組成についても検討を行ったところ、近年の底質における組成と大気中の組成に若干相違があり、水環境に達するまでの物質ごとの発生源や挙動の違いの存在が推測された。

キーワード：PAHs、コアサンプル、大気汚染防止法

The time trend of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons concentrations in sediment core in Tokyo Bay

NISHINO Takahiro, HOSHI Junya, HAMANA Kentaro*, SASAKI Yuko

*Tokyo College of Medico-pharmaco technology

Summary

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) contained in diesel automobile exhaust gas, and smoke from a factory, etc. flows into water environment in various courses, such as deposition from the atmosphere, and road surface washing by rain water. In order to investigate the fate of PAHs in Tokyo Bay that is the final accumulation place of a contaminant, the core sample of sediment was extracted, analyzed and the time trend for about 100 years of the concentration of each compound was measured. Consequently, any compounds increased with the age, became the peak of contamination in the middle of the 20th century, and reduced after it. Because air pollution advanced with development of the modern industries from the second half of the 1800s, Air Pollution Control Law was received in the 1960s. It was considered the enforcement of these laws was very effective. Moreover, the PAHs profiles in each age were investigated. The data of the atmosphere in the 2003 fiscal year was not similar to data of sediment data in recent years. These causes might be the difference in the source and the action for every compound until it reaches aquatic environment.

Key words : PAHs, core sample of sediment, Air Pollution Control Law

1 はじめに

PAHsは、ディーゼル車排ガスや石油、石炭などの化石燃料や木材、紙類など炭素と水素を含む化合物が不完全燃焼したときに発生する煙の中に含まれており、主に大気中へ放出される。発生は一連のフリーラジカル反応によると考えられている^{1), 2)}。その中には変異原性、発癌性、染色体異常を引き起こすものもあり、最近では内分泌かく乱作用を示すことも分かっている。なかでも、ベンゾ(a)ピレンは残留性有機汚染物質 (POPs : DDT等農薬として製造、使用されてきたものやダイオキシン類等の非意図的生成物を含む12物質が指定されており、国際条約によって使用、製造の禁止や制限、あるいは排出の削減を定めている)の候補物質としても現在話題になっており³⁾、大きな注目を集めている。これらの物質は、環境中でさまざまな挙動を示すが、一度大気中へ放出された後、分解性の低い芳香環4環以上のPAHsが主に残留し、最終的には底質や土壌中に移行・堆積する⁴⁾。このため、底質付近に生息する生物への影響も懸念される。

そこで、多くの都市河川の流入する東京湾の河口域において、底質をコアサンプルにより採取し、各層のPAHs 8種類 (ベンゾ(a)ピレン (B(a)P)、ベンゾ(e)ピレン (B(e)P)、ベンゾ(b)フルオランテン (B(b)F)、ベンゾ(j)フルオランテン (B(j)F)、ベンゾ(k)フルオランテン (B(k)F)、ジベンゾ(a, h)アントラセン (DB(a, h)A)、ベンゾ(ghi)ペリレン (B(ghi)P)、インデノ(1,2,3-cd)ピレン (In(1, 2, 3 -cd)P)) の濃度を測定するとともに、その経年変化及び成分ごとの比率について調査を行ったのでここに報告する。

2 調査方法

(1) 底質採取

底質のコアサンプルは、多摩川河口沖 (139° 50′ 58″E、35° 30′ 19″N 水深約15m) において、潜水土により6本の直径10cmのアクリルパイプを1mの深さまで打ち込み、海底から抜き出した後、海中で密封し、船上に引き上げたものを使用した。採取した底質を金属へらで5cm幅に分割し、風乾後、2mmメッシュのステンレス篩に通したものを分析試料とした。また、これらの年代測定は、鉛-210法⁵⁾によって行い、併せてセシウム-137法により、その精度を確認した。

(2) 試薬等

PAHs標準物質として、PAH13物質混合溶液 (EPA 525多環芳香族炭化水素Mix (SUPELCO)) を使用した。また、アセトン、ヘキサン、塩化ナトリウムは残留農薬試験用を硫酸ナトリウムは残留農薬試験用を450°Cで5時間加熱したものを使用した。

(3) 分析方法

分析フローを図1に示す。分析試料3gを50mL遠沈管にとり、サロゲート物質であるB(a)P-d12を100ng添加後、アセトン30mLを加え、振とう、超音波抽出を経て遠心分離を行った。この操作を3回行った後、上澄みのアセトンを精製水1000mLで満たした分液ロートに移し、ヘキサン100mLにより液々抽出を2回行った。ヘキサン層を硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで1mL程度まで濃縮し、フロリジルカラムクロマトグラフィーにより3%アセトン含有ヘキサン溶液を用いてクリーンアップを行った。再度ロータリーエバポレーターで濃縮後、窒素吹き付けを行い、内標物質としてペリレン-d12を100ng添加しGC-MSでPAHs 8種類の測定を行った。測定には、Agilent製 HP6890-5973を使用した。分析条件を表1に示す。

表1 分析条件

GC-MS	Agilent 製 HP6890-5973
分析カラム	DB-1701 内径0.25mm 膜厚0.25 μ m 長さ30m
昇温モード	60°C (2分間保持) → 10°C/min 180°C 5min 保持 → 5°C/min 260°C 45min 保持
注入量	2 μ L

3 結果及び考察

底質コアにおけるPAHs濃度経年変化の結果を図2に示す。いずれの物質も重化学工業の発達してきた1880年代以降から増加し始め、In(1, 2, 3-cd)PやB(ghi)Pは1940年代を、その他の物質は60年代をピークとしている。日本における大気汚染についてみると、大都市域において1800年代後半から官営工場が各地に出来るようになり⁶⁾、大正年間にかけて石炭を主要燃料とした重工業化が進みはじめた⁷⁾。さらに戦後の高度経済成長による1950年代からの重化学工業の急成長に加え、国内の自動車保有台数が急激な増加し、降下ばいじんや硫酸化物による汚染が一段と著

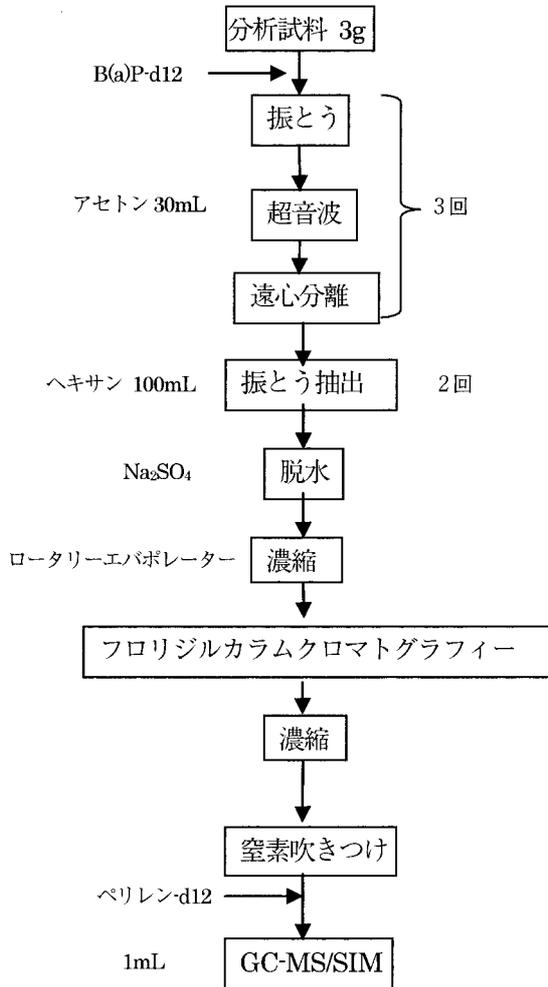


図1 分析フロー

しくなった。

PAHs濃度の上昇は、こうした大気汚染を反映したためと考えられる。一方、1960年代をピークに減少している原因として、1950年代から60年代にかけて主要なエネルギー源が石炭から石油に移行してきたことに加え、1955年の東京都における「ばい煙防止条例」や1962年の「ばい煙の排出の規制等に関する法律」の施行⁷⁾により燃焼ボイラ等に高性能集塵装置が設置されることとなり⁹⁾、ばいじんについて一定の排出抑制がなされたことが考えられる。さらに「公害対策基本法」に基づく環境基準の設定とこれを担保するための「大気汚染防止法」が施行され、焼却施設などの固定発生源及び自動車排出ガス対策が進んだ結果、大気汚染物質の排出量が大幅に削減された¹⁰⁾。当所及び環境局でのデータを見ても、図3に示すように、大気中のB(a)Pの濃度に関しては減少してきており、その効果は確実に現れていると考えられる。1970年代以降には、底質のPAHs濃度が減少していることから、その影響が水環境にも反映していると推測できる。

東京都をはじめとする地域では、2003年10月からディーゼル車排出ガス規制を行っているが、これにより、大気中のPAHs濃度が減少しており¹¹⁾、その結果、水環境への影響もさらに低減してくものと考えられる。

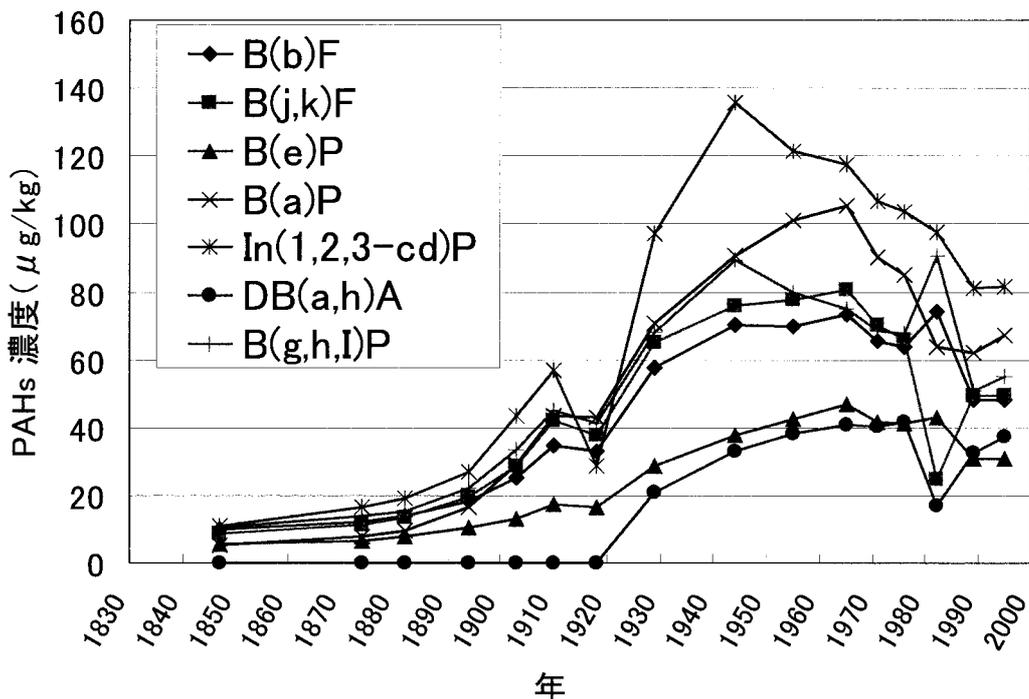


図2 底質コアにおけるPAHs濃度の経年変化

なお、環境ホルモン調査の一環として実施したB(a)P分析のうち多摩川河口沖における底質データの経年変化を図4にまとめた。ここでは、採取にエクマンバージ採泥器を用いたが、この方法では10~15cm程度の深さまで採取した底質は攪拌により均一化される。また、データを採取した期間も短いため(5ヵ年)、グラフの中では目立った変化は見られなかった。

次に、測定したPAHs全体での物質ごとの濃度組成に関して調べた。図5に示すとおり、年代が経つにしたがって、組成にも変化があった。重化学工業の発達してきた20世紀半ば頃からDB(a, h)Aが発生するようになり、フルオランテン系の物質の組成比が減少する傾向を示した。また、2003年度における大気中のPAHsデータと比較したところ、その内訳は、近年の底質データと若干異なる比率を示していた。この原因に関しては、物質ごとの発生源、大気から水環境へ移行するまでの挙動や光分解性、生物蓄積性といった性質の違い等が考えられるが、水質や底質の最も表層に近い部分について分析を行い、データを積み重ねる必

要があると考えられる。

4 まとめ

東京湾における底質コアサンプルを用い、PAH8物質の濃度の経年変化について調査した結果、以下のことが分かった。

- (1) PAHs濃度は近代産業の発達してきた1800年代後半から上昇し、1940~60年代にピークを迎えた。
- (2) ばい煙の排出の規制等に関する法律や公害対策基本法、大気汚染防止法の施行を受け、PAHs濃度は徐々に減少傾向を示した。このことは、大気中濃度変化にも現れており、2003年10月からディーゼル車の排出ガス規制により、今後さらに減少することが期待できる。
- (3) 底質中におけるPAHs濃度組成の経年変化を調べたところ、2003年度における大気中のデータは、近年の底質データと若干異なっており、物質ごとの発生源や水環境に達するまでの挙動等についてさらにデータを積み重ねる必要があると思われる。

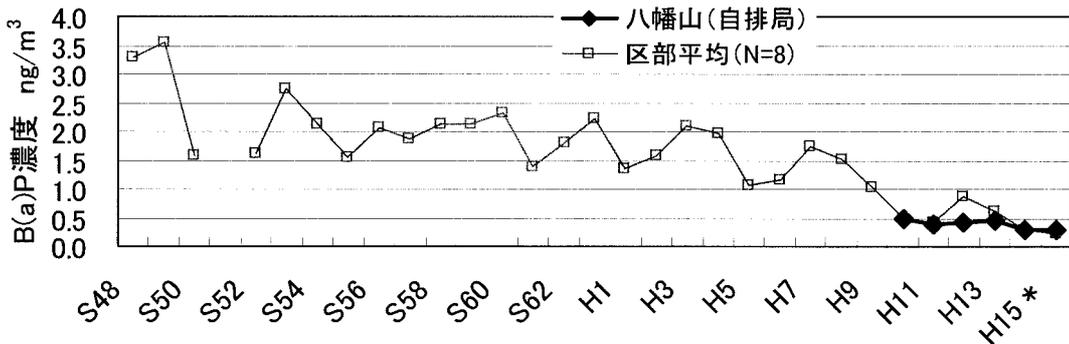


図3 都内大気中のB(a)P濃度の年度平均値の推移⁸⁾
(H12以降は未発表データ、*は10月までのデータ)

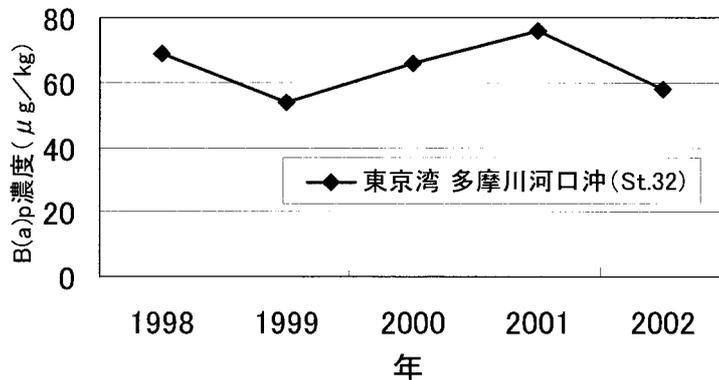


図4 底質(エクマンバージによる採取)におけるB(a)P濃度の経年変化

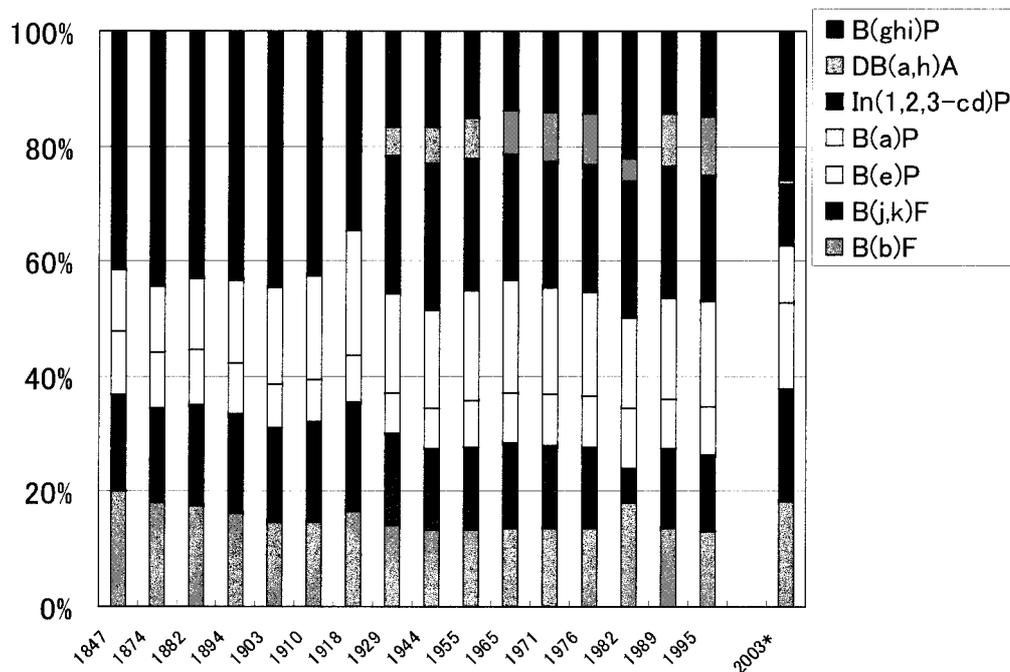


図5 東京湾底質コアにおけるPAHs組成の経年変化 (*は大気データ)

5 参考文献

1) 環境庁編：大気汚染物質レビュー多環芳香族炭化水素, 日本科学技術情報センター, pp60-102.(1984)
 2) 松下秀鶴：環境汚染物質と毒性 IX 多環芳香族炭化水素 有機物編, 南江堂 化学の領域129号, pp.115-131 (1980)
 3) 環境省編：化学物質と環境 平成15年度版, pp.116 (2004)
 4) Mackay D, et al : Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Vol.II, Lewis Publishers, pp.336 (1992)
 5) 竹田宜人ら：東京湾堆積物中のダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニルの分布について, 環境化学, Vol13, No.2, pp.397-407 (2003)
 6) 東京都公害研究所編：公害と東京都, pp.113-613 (1970)
 7) 環境再生保全機構ホームページ：
http://www.erca.go.jp/taiki/history/ko_sochi.html
 8) 浮遊粒子状物質等測定データ集：東京都環境科学研究所資料, pp.44-46 (平成13年1月)
 9) 環境省編：大気環境保全技術研修マニュアル, 総論, 海外環境協力センター, pp.21 (1998)

10) 環境省編：環境白書 2004年度版, pp.77-78
 11) 東京都ホームページ：
<http://www.metro.tokyo.jp/INET/CHOUSA/2003/12/60dcj400.htm>