

伊勢湾底質中ダイオキシン類の発生源推定

大 場 和 生

Source Estimation of PCDD/Fs in Sediments at Ise Bay

Kazuo Ohba

はじめに

大気や河川に排出されたダイオキシン類は、移流・分解などを経た後、土壌、底質に蓄積する。特に底質は流出土壌が蓄積するとともに、魚介類の生息環境であり、ダイオキシン類の汚染経路において重要な位置を占める。

湖沼、海域底質におけるダイオキシン類の経年的な蓄積については、多くの研究がなされている¹⁻⁷⁾。益永らの研究では、東京湾の底質中ダイオキシン類濃度は1970年代初頭に最大となり、主な起源は、塩素系農薬ペンタクロロフェノール(PCP)とクロロニトロフェン(CNP)の不純物および燃焼であった^{3,4)}。飯村らも、東京湾底質中のダイオキシン類及びPCB濃度が1950年代から増加し、1960-1970年頃最大となり、その後緩やかに減少したことを示した^{6,7)}。

ダイオキシン類には多くの成分(化合物, 同族体, 異性体)があり、発生源により組成に特徴があるが、それを用いて発生源解析が行われている^{3,4,8,9)}。今回、伊勢湾底質中のダイオキシン類濃度推移を測定し、発生源解析を試みたので、その結果を報告する。

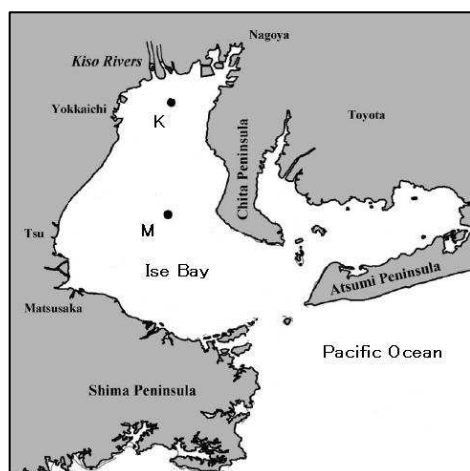


Fig.1 伊勢湾採取地点

調査方法

底質試料は、2009年8月に伊勢湾 K, M 地点で、名古屋大学理学部地球惑星科学科により採取された柱状試料を用いた (Fig.1)。

柱状試料(長さ; K 地点約 20cm, M 地点約 50cm)を 2cm 毎に切断、風乾し、ソックスサーム抽出器 (Gerhardt)を用いてトルエンで抽出した。抽出液をヘキサン転溶し、硫酸処理の後、定容した。これを分取し、ダイオキシン類は多層シリカゲルカラムおよび活性炭カラムによるクリーンアップを、PCB は硫酸シリカゲルカラムによるクリーンアップを行い、HRGC/HRMS(Agilent6890/JEOL JMS-700D)で測定した¹⁰⁻¹²⁾。

結果と考察

K 地点および M 地点の総ダイオキシン類、総 PCB の深さ別濃度を Fig.2~4 に示す。K 地点は木曽三川河口に近く、湾中央より堆積速度が早く¹³⁾、M 地点試料に比べ短期間の堆積物である。K 地点では総ダイオキシン類、総 PCB とともに減少しており (Fig.2)、近年ではダイオキシン類、PCB いずれも環境負荷量が減少していることを示している。一方、M 地点はより長期間の堆積物であるが、ダイオキシン類 (Fig.3)、PCB (Fig.4) いずれも深さ 34cm から急増し、30cm 付近で最高となり、その後減少している。ただし、PCB が 28~26cm で急減していることに対し、ダイオキシン類の減少は緩やかである。Fig.4 において総 PCB とコプラナー PCB (Co-PCB) の割合はほぼ一定であり、試料中の Co-PCB はほとんどが PCB 製品由来と考えられる。

ダイオキシン類は、ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン(PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)、Co-PCB からなるが、PCDD の割合はいずれの試料でも 7 割以上であり (Fig.2, 3)、特に 8 塩化ジベンゾ-*p*-ジオキ

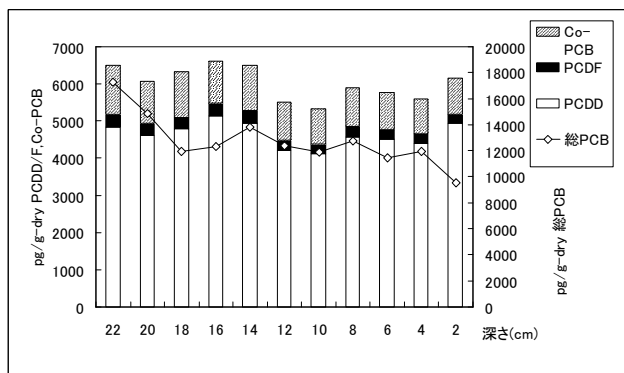


Fig.2 K地点のダイオキシン類, PCB 濃度推移

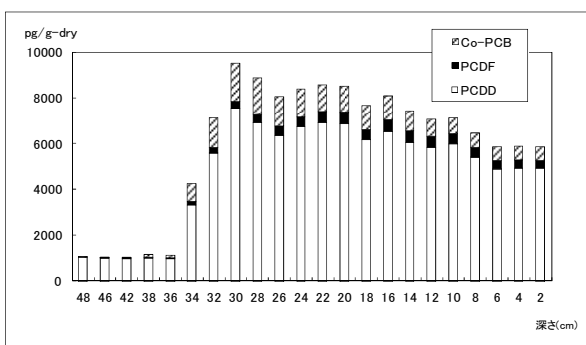


Fig.3 M地点のダイオキシン類濃度推移

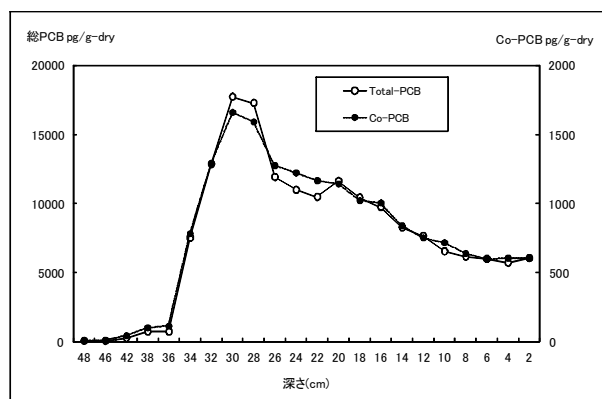


Fig.4 M地点のPCB, Co-PCB 濃度推移

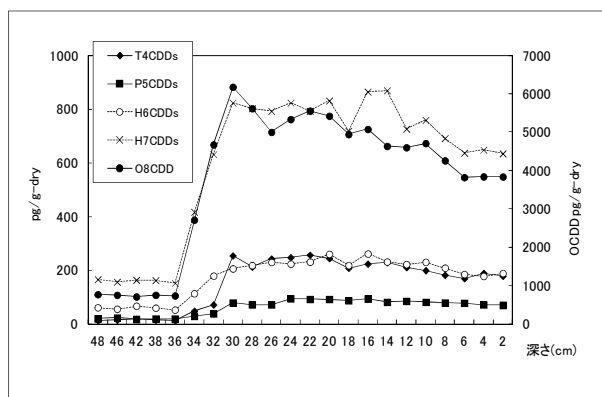


Fig.5 M地点のPCDD 濃度推移

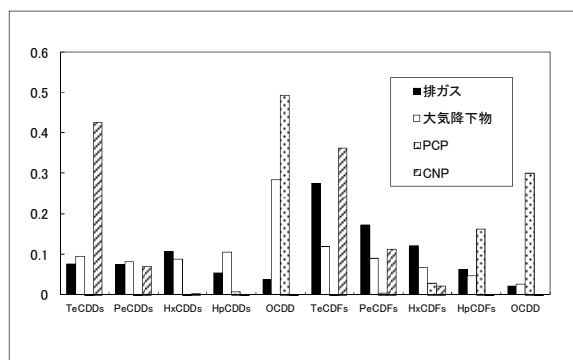


Fig.6 廃棄物焼却排ガス, 大気降下物, PCP, CNP のPCDD/Fs 同族体組成比

キシシン(OCDD)は単独で 6 割以上を占めていた。OCDD は、1960 年代に使用された除草剤 PCP に含まれる異性体であり、34~30cm における急増はその影響と考えられる。また 4 塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシシン(TeCDD)は 1970 年代から使用された除草剤(CNP)に多く含まれることから、CNP が起源の一つと考えられている。PCP と CNP の使用年代の違いから、東京湾では OCDD が 1970 年頃最高濃度を示すのに対し、TeCDD は 1980 年頃にピークがある⁶⁾。一方、伊勢湾試料ではこのような違いは見られず (Fig.5), 地域により使用状況などが異なると考えられる。

Table 1 発生源推定に用いた測定項目

1,3,6,8-TeCDD	1,2,7,8-TeCDF
1,3,7,9-TeCDD	2,3,7,8-TeCDF
2,3,7,8-TeCDD	1,2,3,7,8-PeCDF
1,2,3,7,8-PeCDD	2,3,4,7,8-PeCDF
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDF
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDF
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDF
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2,3,4,6,7,8-HxCDF
OCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
	OCDF
other-TeCDDs	other-TeCDFs
other-PeCDDs	other-PeCDFs
other-HxCDDs	other-HxCDFs
other-HpCDDs	other-HpCDFs

Table 2 発生源推定の 4 案

PCDD/F		区別	
塩素数		区別無し	区別
発生源	排ガス PCP, CNP	案1	案3
	大気降下物 PCP, CNP	案2	案4

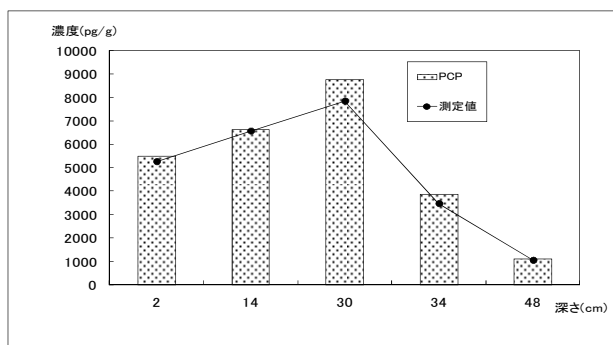


Fig.7 発生源（排ガス, PCP, CNP,）, 塩素数区別無しでの推定結果（案1）

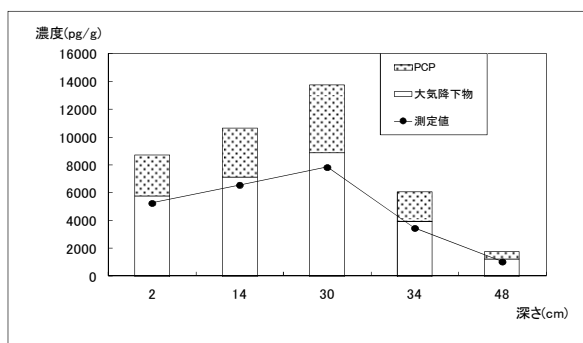


Fig.8 発生源（大気降下物, PCP, CNP）, 塩素数区別無しでの推定結果（案2）

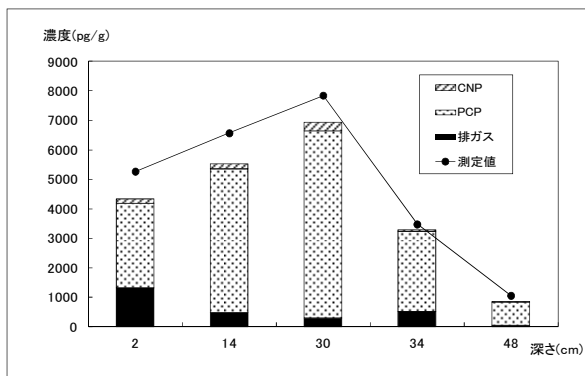


Fig.9 発生源（排ガス, PCP, CNP）, 塩素数区別での推定結果（案3）

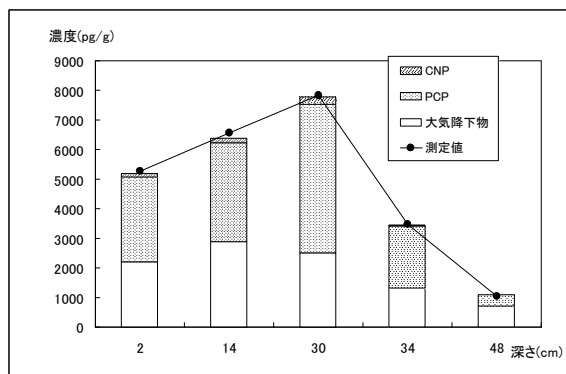


Fig.10 発生源（大気降下物, PCP, CNP）, 塩素数区別での推定結果（案4）

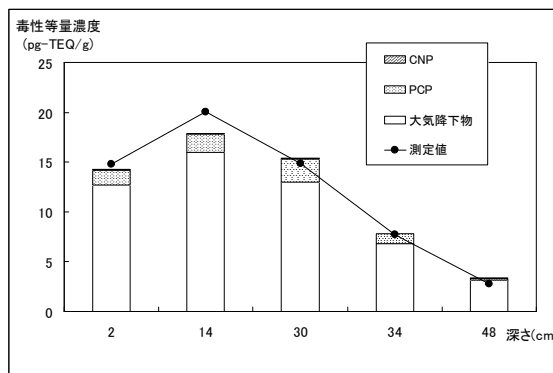


Fig.11 発生源（大気降下物, PCP, CNP）, 塩素数区別での毒性等量濃度推定結果（案4）

ダイオキシン類の内 PCDD/PCDF (PCDD/Fs) について、重回帰分析を用いて発生源解析を行った。PCDD/Fs の発生源データとして PCP, CNP は益永らのデータ¹⁴⁾の平均を用いた。燃焼については、大気中のガス・粒子分配、乾性・湿性沈着などにより同族体組成が変化するため¹⁵⁻²⁰⁾ (Fig. 6), 廃棄物焼却排ガス (排ガス)²¹⁾および大気降下物²⁰⁾の両方のデータを用いた。すなわち、発生源データとしては、①排ガス, PCP, CNP と②大気降下物, PCP, CNP の二通りを用いた。使用した測定項目⁹⁾は Table 1 の通りであるが、解析は PCDD と PCDF を別にし、さらに塩素数 (4~5, 6~8) 区別の有無を加えた 4 案 (Table 2) について行った。

M 地点の一部試料の結果を Fig. 7~10 に示す。推定値と測定値に良い一致が見られたのは、発生源を大気降下物, PCP, CNP とし、塩素数で区別した案 4 であった。これについて毒性等量を計算すると Fig. 11 のようになる。これまでの報告と異なり、排ガス由来と考えられる大気降下物の寄与が大きく、塩素系農薬の割合が少なくなっている。ただし、大気降下物には PCP, CNP の寄与も含まれており²²⁾、実際の PCP, CNP の割合は Fig. 11 より多いと考えられる。

ここで用いた発生源解析法では、排出された組成は変化しないものとして扱うが、ダイオキシン類のように環境中での組成変化を伴うものについては、用いる発生源データと計算条件により異なる結果が得られることに注意が必要である。

謝 辞

堆積物試料を採取、提供して下さいました名古屋

大学理学部地球惑星科学科ならびに三重大学生物資源学部練習船勢水丸の皆様に、感謝いたします。また、本研究にご助力下さいました名古屋市環境局の関係各位に謝意を表します。

文 献

- 1) Czuczwa, M. J., Niessen, F. and Hites R. A. : *Chemosphere*, **14**, 1175–1179 (1985)
- 2) Sakai S., Deguchi S., Urano S., Takatuki H., Megumi K.,: *J. Environ. Chem.*, **9**, 379-390(1999)
- 3) Masunaga S., Yao Y., Ogura I., Nakai S., Kanai Y., Yamamuro M. and Nakanishi J.: *Environ. Sci. Technol.*,**35**, 1967-1973 (2001).
- 4) Yao Y., Masunaga S., Takada H. and Nakanishi J.: *Environmental Toxicology and Chemistry*, **21**, 991-998 (2002)
- 5) 環境省：報道発表資料平成 12 年 2 月 17 日，
<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=1684>
- 6) 飯村文成，佐々木裕子，津久井公昭，吉岡秀俊，東野和雄，竹田宜人，葛西孝司，飯淵幸一：東京都環境科学研究所年報，2001，112-120
- 7) 竹田宜人，葛西孝司，飯村文成，津久井公昭，吉岡秀俊，東野和雄，佐々木祐子：環境化学，**13**, 397–407(2003)
- 8) 岩本真二，松枝隆彦，大野健治，飛石和大，安武大輔，桜木建治：環境化学，**16**, 403-413(2006)
- 9) 鈴木貴博，山口晃，茨木剛，大野勝之，村山等，澁谷信雄，橋本俊次，柏木宣久：環境化学，**16**, 437–448(2006)
- 10) 環境省「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」平成 20 年 3 月
- 11) 吉岡敏行，劔持堅志，浦山豊弘，藤原博一，中桐基晴：岡山県環境保健センター年報，**31**, 61-68(2007)
- 12) 大場和生，勝又英之，渡辺正敏，鈴木直喜，金子聡，鈴木透，太田清久：分析化学，**58**, 81-86 (2009)
- 13) 蘆学強，松本英二，阿部理：水文・水資源会誌，**19**, 491-495(2006)
- 14) S. Masunaga, T. Takasuga, J. Nakanishi : *Chemosphere*, **44**, 873–885 (2001)
- 15) B. D. Eitzer, R. A. Hites : *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1396–1401 (1989)
- 16) K. Yoshida, S. Ikeda, J. Nakanishi, N. Tsuzuki : *Chemosphere*, **45**, 1209–1217 (2001)
- 17) I. Ogura, S. Masunaga, J. Nakanishi : *Chemosphere*, **44**, 1473–1487 (2001)
- 18) I. Ogura, S. Masunaga, J. Nakanishi : *Chemosphere*, **53**, 399–412 (2003)
- 19) 小林憲弘，益永茂樹，中西準子：水環境学会誌，**26**, 655–662(2003)
- 20) K. Ohba, H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta : *Photo/Electrochem. Photobiol. Environ. Energy Fuel*, 147-158(2009)
- 21) 橋本俊次，伊藤裕康：環境保全研究成果集，**2003**, 66.I.1–29(2004)
- 22) I. Ogura, S. Masunaga , J. Nakanishi, *Chemosphere*, **45**, 173–183 (2001)