## 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<sup>1-7)</sup>. 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<sup>3,4)</sup>. 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<sup>67)</sup>.

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<sup>34,8,9</sup>.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

### 調查方法

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<sup>10-12</sup>.

#### 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<sup>13</sup>, 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 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<sup>6</sup>. 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<br>1,3,7,9-TeCDD | 1,2,7,8-TeCDF<br>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 |
| 井<br>発<br>F<br>派<br>下 | 排ガス<br>PCP, CNP   | 案1   | 案3 |
|                       | 大気降下物<br>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.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<sup>14)</sup>の平均を用いた.燃焼については,大気 中のガスー粒子分配,乾性・湿性沈着などにより同 族体組成が変化するため<sup>15-20)</sup> (Fig. 6),廃棄物焼却排 ガス (排ガス)<sup>21)</sup>および大気降下物<sup>20)</sup>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<sup>9)</sup>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<sup>22)</sup>,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

- Czuczwa, M. J., Niessen, F. and Hites R. A. : Chemosphere, 14, 1175–1179 (1985)
- Sakai S., Deguchi S., Urano S., Takatuki H., Megumi K.,: J. Environ. Chem., 9, 379-390(1999)
- 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)
- 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
- 吉岡敏行, 劒持堅志, 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)
- 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)