

ダイオキシン類の主要発生源とその変遷 - 東京湾堆積物による解析 - Elucidating the Main Sources of Dioxins and Dioxin-like PCBs

姚 元, 益永茂樹, 中西準子 (横浜国大環科研セ & 科技振事団 CREST)

Yuan Yao^{1,2}, 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

1. 緒言

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)及びコプラナーPCB(Co-PCB)からなるダイオキシン類による環境汚染は大きな社会問題となっている。ダイオキシン類の健康リスクと生態リスクを削減するには、主要発生源の解明が最も重要な課題である。そのため、著者らが所属する研究プロジェクト(科学技術振興事業団の支援を受けた中西準子を研究代表者とする「環境影響と効用の比較評価に基づいた化学物質の管理原則」)では、日本のダイオキシン類発生源の解明を精力的に行ってきた。これまでに、我々は年代測定された宍道湖と東京湾の堆積物コア試料中のダイオキシン類異性体組成の詳細な解析により、両流域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。その結果から、一般に広く言われてきた都市ごみ焼却がPCDD/F排出の主な原因ということは必ずしも妥当でないことを確認し、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)由来の寄与が大きいことを明らかにした。また、Co-PCBについて、過去のPCB製品と燃焼過程が主要な発生源であると推定した。宍道湖と東京湾におけるダイオキシン類汚染の変遷解析の結果は大略一致しており、本報では東京湾についての研究成果を紹介する。

2. 試料と方法

研究に用いた東京湾堆積物コアは、1993年9月に東京湾湾央のF2地点(北緯35°33',東経139°55')で採取したものである(Fig. 1)。堆積物コアの年代測定はPb-210法, Cs-137法及びmolecular marker法により行われた¹⁾。本文中ではPb-210法で推定した年代値を使用している。分析方法としては、凍結乾燥したコア試料を抽出・精製した後、得られたダイオキシン類フラクションを高分解能GC/MSで分析を行った。できるだけ多くの発生源情報を得るために、4塩素化以上の136種の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4種のNon-ortho-PCB(PCB-77, 81, 126, 169)と8種のMono-ortho-PCB(PCB-105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189)を測定した。ダイオキシン類の発生源を解析するために、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。

3. 結果と考察

堆積物中のダイオキシン類は1930年代から1950年代前半にかけてゆっくり上昇し、1950年代後半から急上昇して1970年頃にピークに達した。1972年から1981年の間、減少傾向が見られ、それ以降変化は少なかった。PCDD/FとCo-PCBの経年変化はほぼ同様な傾向を見せているが、PCDD/F同族体とCo-PCB異性体のそれぞれの経年変化を考察すると、興味深い傾向が見られた。PCDD/Fの場合(Fig. 2), OCDD, HpCDD, OCDF及びHpCDFなど高塩素化同族体は同じ傾向を示し、1950年代後半から著しく増加し、1970年頃に最大となり、その後減少が見られたが、1982年以降変化は少なかった。これに対して、低塩素化のTCDD, PeCDD及びTCDFは異なった傾向を見せており、1975年頃に最大ピークをもっている。さらに、PeCDFは上述した2つの傾向と違って、今までずっとゆっくり上昇してきた。これらの特徴は、この流域に異なったPCDD/F発生源が存在することを示している。PCDD/F異性体組成データに対し主成分分析を行った結果、3つの主成分(PC)が抽出された。PC-1はOCDD, HpCDD, OCDF及び殆どのHpCDFを特徴とし、PC-3は一部のTCDD, PCDD及びTCDF, 特に1368-TCDD及び1379-TCDDが特徴であった。これらの化合物はそれぞれ、除草剤のPCPとCNPの不純物として知られており、しかも、上述した堆積物中での各経年変化が日本におけるPCPとCNPの使用推移と一致したため、PC-1とPC-3をそれぞれ、PCPとCNP由来と判断した。また、PC-2は、多くのPeCDFが特徴で、既存の報告から燃焼過程由来と解釈した。Co-PCBの場合、PCB-169を除き全

での Co-PCB はほぼ同じ傾向を示し, 1950 年代後半から急上昇し, 1970 年頃に最大ピークをもっている。一方, PCB-169 は全体として徐々に増加する傾向にある (Fig. 3)。これらの傾向は主成分分析で得られた 2 つの PC と一致した。PC-1 は PC-77, PCB-105, PCB-114, PCB-118 及び PCB-123 などの特徴とし, PCB 製品中の主な Co-PCB 成分と対応している。これらの化合物の経年変化が日本における PCB 生産と使用の推移と一致したことから, PC-1 が堆積物中のほとんどの Co-PCB 異性体と高い相関があることから, 過去の PCB 製品が最も重要な Co-PCB 発生源であると判断した。PC-2 は PCB-169 が特徴で, 上述した PCB-169 の経年変化が燃焼由来の PeCDF の上昇傾向とほぼ一致し, しかも, PCB-169 が燃焼過程で発生し, その環境負荷のほとんどが非製品由来との報告があるため, 燃焼過程がもう一つの東京湾における Co-PCB 発生源と推定した。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. 4)。農地に残留している除草剤由来の PCDD/F への対策や PCB 製品の処理を含めた総合的ダイオキシン類環境対策が求められている。

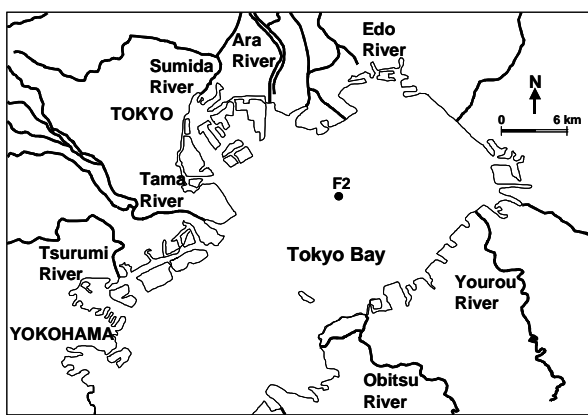


Fig. 1. Sampling site in Tokyo Bay.

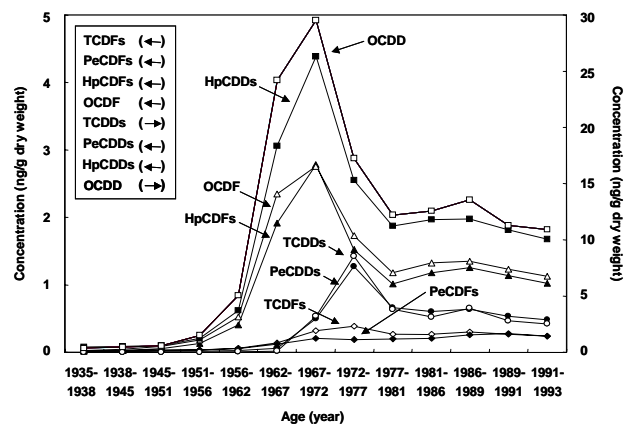


Fig. 2. Historical trends of PCDD/F homologs in the sediment core.

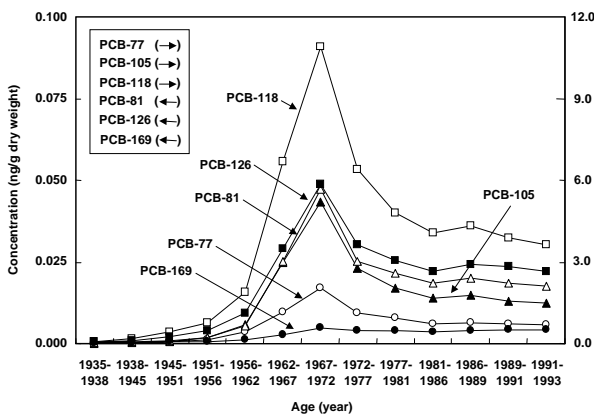


Fig. 3. Historical trends of Co-PCB congeners in the sediment core.

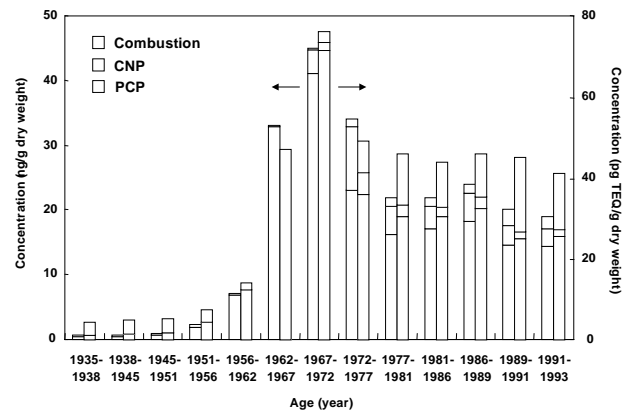


Fig. 4. Historical contributions of different sources to PCDD/F (left bar) and TEQ (PCDD/Fs) (right bar) concentrations in Tokyo Bay.

4. 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。東京湾堆積物コア試料を提供して下さった東京農工大学農学部の高田秀重助教授に深謝いたします。

5. 参考文献

1) 真田幸尚等, 地球化学, 33 (1999) 123-138.

[キーワード: ダイオキシン類 (PCDD/F, Co-PCB), 発生源, 農薬, 燃焼過程, PCB 製品]