

土壌中におけるダイオキシン類の異性体構成比率について

(平成12 - 13年度調査結果)

The Isomer Patterns of PCDDs/PCDFs and Co-PCBs in Soils

(Fiscal Year 2000 - 2001)

鈴木 佳代子 石川 英樹 山本 務
 Kayoko SUZUKI Hideki ISHIKAWA Tsutomu YAMAMOTO
 大津 和久 *西岡 信浩
 Kazuhisa OTSU Nobuhiro NISHIOKA

はじめに

PCDDs/PCDFs及びCo-PCBsの異性体構成はその起源毎に特徴的であり、これを利用して環境試料におけるPCDDs/PCDFs及びCo-PCBsの起源の推定が可能であることが報告¹⁾²⁾されている。

土壌中のダイオキシン類は主として、除草剤として過去に使用されたPCP、CNP製剤及び燃焼由来であると言われているが、特異的にPCP、CNP製剤の影響を強く受けているものや、PCB製品による影響を受けた土壌なども存在することから、異性体構成を調べることは、ダイオキシン類の環境動態を理解する上で重要である。

そこで、平成12年度及び13年度の土壌調査結果を用いて、それぞれの異性体構成を調べ、PCDDs/PCDFs及びCo-PCBsの起源の推定を試みたのでその結果を報告する。

調査方法

1 調査期間

平成12年9月～平成13年3月及び

平成13年10月～12月

2 調査地点

香川県内のダイオキシン類環境監視調査地点(平成12年度 49地点、平成13年度 50地点、合計 99地点)

3 測定方法及び分析方法

告示(平成11年環境庁告示第68号)

ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル
(平成12年環水土第12号)

調査結果

1 PCDDs/PCDFs異性体構成比率による分類と起源の推定

過去に使用されたPCP(Pentachlorophenol)製剤からは、主にO8CDD/FやH7CDD/Fsといった塩素数が多い異性体が検出され、PCP製剤に代わって使用されるようになったCNP(1,3,5-trichloro-2-(4-nitrophenoxy)benzene)製剤では、主に1,3,6,8-T4CDDや1,3,7,9-T4CDDといった塩素数の少ない異性体が不純物として含まれていることが報告¹⁾³⁾⁴⁾されている。

また、2,3,4,7,8-P5CDFなどのP5CDFsは燃焼、焼却過程で生産されると言われている。¹⁾

そこで、PCDDs/PCDFsの総実測濃度に対するPCDDs/PCDFsの各異性体濃度の比率(異性体構成比率)を求め、表1のようにH7CDDsとO8CDDの合計、T4CDDs、P5CDFsに着目して4つのパターンに分類し、それぞれのパターン別の異性体構成比率の平均を図1に示した。

*県廃棄物対策課

表1 PCDDs/PCDFs異性体構成比率による分類

区分	分類方法
パターンA	H7CDDsとO8CDDの合計が75%以上
パターンB	H7CDDsとO8CDDの合計が50%以上 75%未満
パターンC	T4CDDsが20%以上
パターンD	P5CDFsが15%以上

これらの異性体構成比率の特徴から、各分類についてそれぞれの起源を推定し、表2に示した。なお、パターンB、C、Dはそれぞれ重なっているものがあるため、検体数の見かけ上の合計は99検体より多くなっている。

表2 各分類におけるPCDDs/PCDFsの起源の推定

区分	PCDDs/PCDFsの起源の推定
パターンA	主としてPCP製剤の影響を受けている。
パターンB	PCP製剤とCNP製剤の両者の影響を受けている。
パターンC	CNP製剤の影響を受けている。
パターンD	燃烧系由来。

パターンAは99検体中41検体と約41%を占めており、1960年頃から使用されたPCP製剤の影響を今も受けているものが多いことがわかる。その後、1960年代後半からPCP製剤による魚介類に対する毒性回避のため、CNP製剤が使用されるようになったのに伴い、CNP製剤の寄与率が増加したことが報告¹⁾⁵⁾されている。

パターンCは、CNP製剤の影響を受けていると考えられるが、T4CDDsよりO8CDDの方が高いことから、PCP製剤の影響を受けた上にさらにCNP製剤の影響も受けたものと考えられる。パターンDもO8CDD等が高いということから、やはりPCP製剤、CNP製剤の影響を受けておりその上に、燃烧系発生源の影響も受けているものと推測される。

これらのことから、県内の土壤は過去に使用されたPCP製剤、CNP製剤等の影響を受けたものが多く、さらに燃烧系発生源の影響を受けているものもあることがわかった。

2 Co-PCBs異性体構成比率と起源の推定

Co-PCBsの実測濃度は、99検体中92検体(約93%)がPCDDs/PCDFsの実測濃度の30%未満で、TEQに対する寄与率も平均約7%と低かったが、Co-PCBsの異性体構成を把握することは環境中のPCBの動態を知る上で重要である。

PCDDs/PCDFsと同様に、Co-PCBsの総実測濃度に対するCo-PCBsの各異性体濃度の比率を求め、それぞれの土壤の異性体構成比率を調べた結果、Co-PCBsの平均異性体構成比率(n=99)は、#118が39%、#105が23%、#156が10%、#77が8%で、検体による差はあまりみられなかった。

そこで、個々の土壤の異性体構成比率をPCB製品(KC-300~KC-600)⁶⁾と比較してみたところ、各PCB製品の異性体構成比率の平均に似た構成比率を示した(図2参照)。このことから、県内の土壤中のCo-PCBsはPCB製品由来のものが多いことがわかった。個々の検体別に見ると、KC-600(船底塗料などに使用されていたもの)の異性体構成比率に類似しているものや、他のPCB製品の影響も受けているがKC-600の影響が大きいと考えられるものもあり、大気や底質中でPCB製品の異性体構成がほぼ保存されるという報告²⁾と一致した。

また、燃烧系の発生源では、#77に対する#126の割合が60%以上であることが報告されている⁷⁾が、県内の土壤の平均は34.4%であったことや、主に燃烧系由来であるといわれている#169も低かったことなどから、燃烧系起源の寄与率は低いと考えられた。

まとめ

- 1 PCDDs/PCDFsの異性体構成比率を、H7CDDsとO8CDDの合計、T4CDDs、P5CDFsに着目して4つのパターンに分類し、それぞれの異性体構成比率の特徴から、県内の土壤のPCDDs/PCDFsの起源を推定したところ、主として過去に使用されたPCP製剤、CNP製剤由来と考えられるが、燃烧系発生源の影響を受けているものもあることがわかった。
- 2 Co-PCBsの起源は、PCB製品中の成分に由来するものが多く、燃烧系発生源に由来するものは少なかった。

文 献

- 1) 清家伸康, 大谷 卓, 上路雅子, 高菅卓三, 都築伸幸: 水田土壤中ダイオキシン類の起源と推移, 環境化学13, 1, 117 - 131, (2003)
- 2) 中野 武, 松村千里, 鶴川正寛, 藤森一男: 起源推定におけるPCB異性体の役割, 第9回環境化学討論会講演要旨集, p448 - 449, (2000)
- 3) 亀田 豊, 益水茂樹, 浜田 弘, 中西準子: 稲藁のダイオキシン類と農薬汚染の変遷及びそれが日本人のPCDD/Fs摂取量に与えた影響の推定, 環境化学, 13, 2, 369 - 383, (2003)
- 4) 清家伸康: 水田土壤中ダイオキシン類の異性体組成, 第5回日本水環境学会シンポジウム講演集, (2002)
- 5) 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, 佐々木裕子: 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13, 2, 397 - 407, (2003)
- 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: 東京湾における魚類のダイオキシン類, PCBs汚染, 環境化学, 12, 2, 343 - 352, (2002)
- 7) 先山孝則, 仲谷 正, 角谷直哉, 神浦俊一: 都市域の環境媒体におけるダイオキシン類組成とその変動要因, 第33回日本水環境学会年会講演集, p179 - 180, (1999)

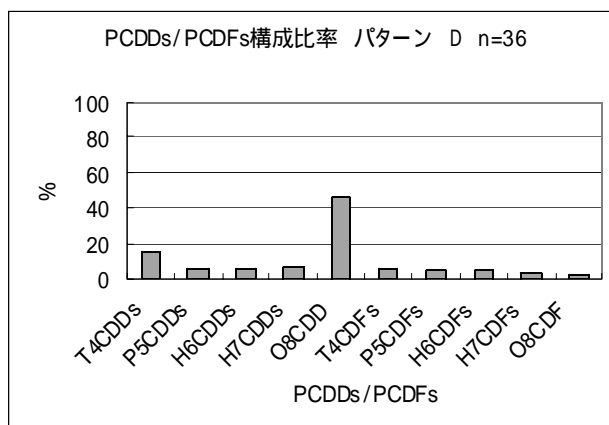
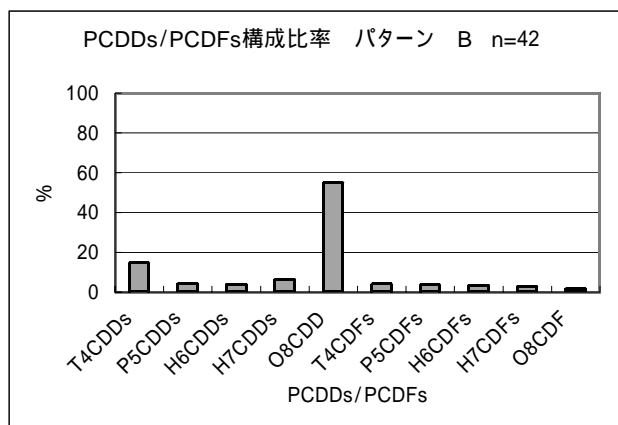
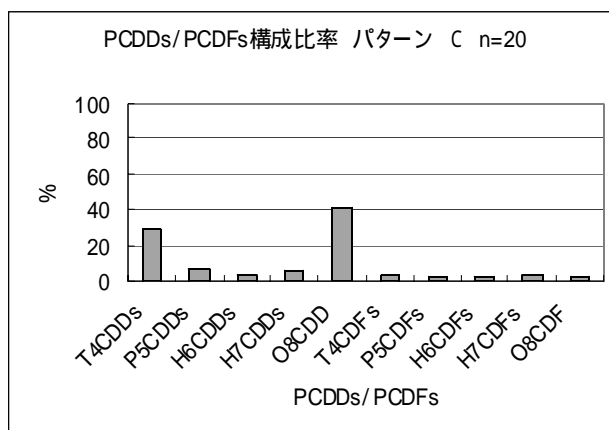
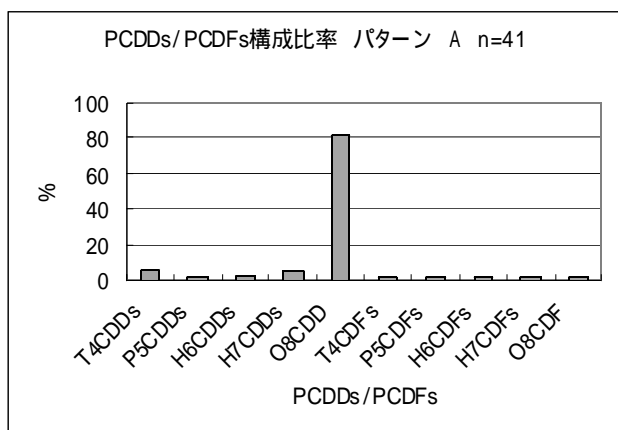


図1 PCDDs/PCDFsの異性体構成比率による分類

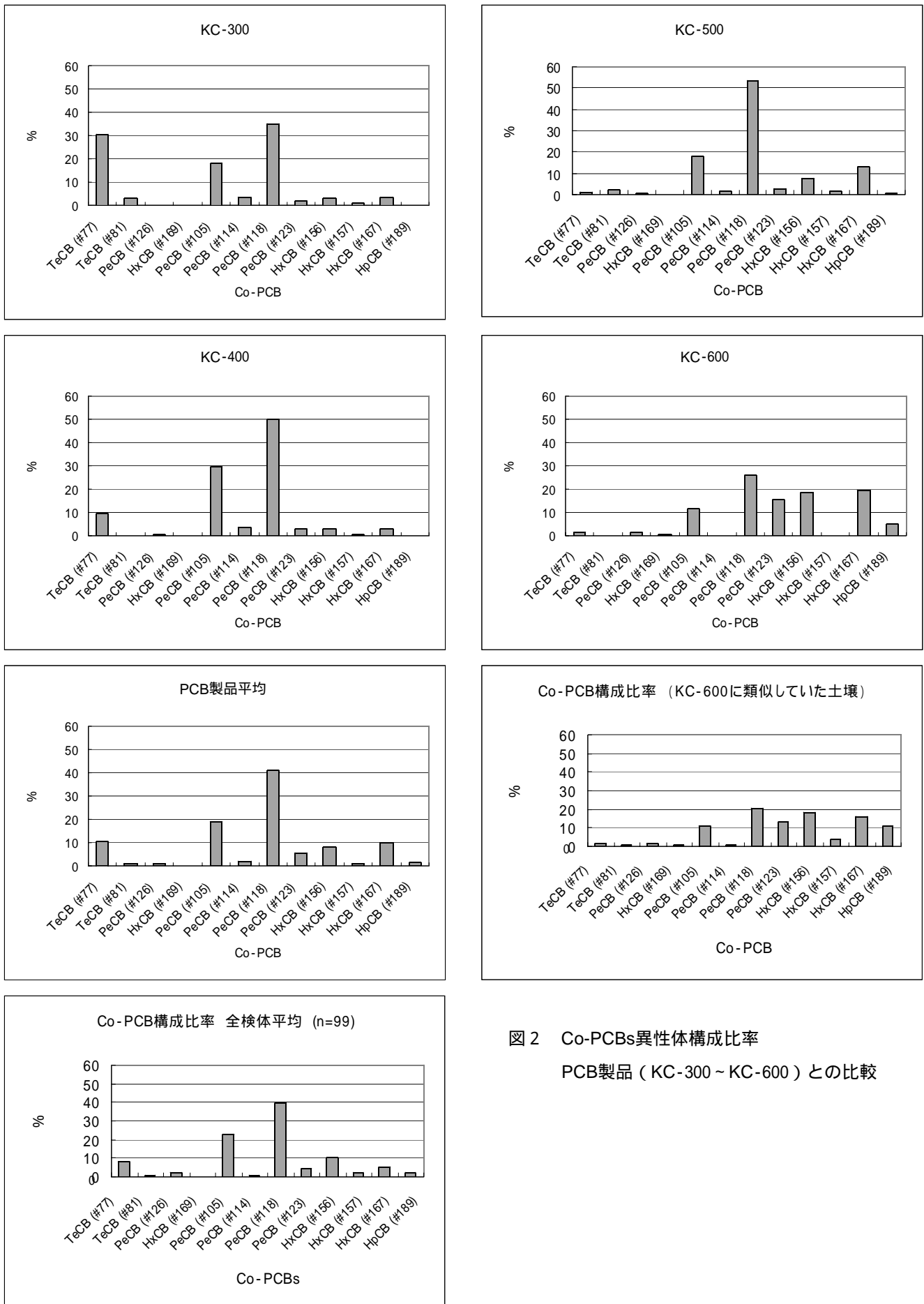


図2 Co-PCBs異性体構成比率
PCB製品 (KC-300 ~ KC-600) との比較