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

大阪市立環境科学研究所　　○先山孝則、 仲谷　正、 角谷直哉、 神浦俊一

Isomer Distributions of Dioxins in Urban Environmental Samples.

○Takanori SAKIYAMA, Tadashi NAKATANI, Naoya KAKUTANI, Toshikazu KAMIURA
(Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences)

1. 目的

一般的にダイオキシン類(PCDDs, PCDFs, Co-PCBs)の汚染濃度は、PCDD/Fsの17種の2378位塩素置換異性体や12種のCo-PCBsの実測濃度に、それぞれの毒性等価係数(TEF)を乗じて算出された毒性等量(TEQs)で表示される。多成分から構成されるダイオキシン類の毒性影響を評価する上で、このTEQsは非常に有効である。しかし、このTEQsのみでダイオキシン類の発生源の特定や環境挙動を理解するのは困難である。ダイオキシン類の異性体組成は、環境媒体や地域、汚染形態により異なることから、各媒体間での異性体組成の差を明確にすることは、ダイオキシン類の環境動態を理解する上で重要な知見を与えると考えられる。

そこで我々は、これまで大阪市内を中心に調査したデータを用いて、同族体内での個々の異性体の存在割合や各異性体の濃度比を求め、各媒体間でのダイオキシン類組成の変動から、発生源からの影響や環境挙動についての解析を試みた。

2. 試料と方法

解析には、大阪市内域で採取した大気86試料(1997～2000年)、土壌99試料(1993～2000年)、水質19試料(1997～1999年)、河川・海域底質40試料(1996～1999年)、魚25試料(1997～1999年)、ムラサキイガイ11試料(1997～2000年)、植物38試料(1997～2000年)の分析結果を用いた。これらの結果は、分解能10,000以上に設定した高分解能GC/MSを用いて分離可能な限り異性体別に測定したものである。

なお、ダイオキシン類のデータは、分析精度の問題で成分組成が変動する可能性が高いことから、特異的な異性体組成を示す試料については、回収率やクロマトグラムを中心に分析精度の確認を行った。そして、ピークアサインミスやクリーンナップ不足に由来する妨害ピークの干渉やロックマスの変動による同位体比の異常などの分析上の変動要因を除去した結果のみを解析に用いた。

3. 結果と考察

1)大気・土壌・底質・水質でのダイオキシン類組成の差

全ての試料について、各同族体で検出される主要成分の組成を求めた。そして、組成比を横軸に、各媒体での頻度(頻度(%)=頻度/試料数×100)を縦軸にヒストグラムを作成し、媒体間での組成の差を比較した(図1～4)。

大気、土壌、底質、水質試料では、いづれもTeCDDsで1368-TeCDDが最も優先的な異性体であったが、その組成は媒体により異なっていた。そこで、総TeCDDsに占める1368-TeCDDの割合を各媒体間で比較したところ、大気>土壌>底質>水質の順であった(図1)。この異性体は、主な発生源として知られる水田除草剤CNPと燃焼系発生源において、特徴的な異性体である。CNPでの総TeCDDsに占める1368-TeCDDの割合は70～80%であり、燃焼に比べ高い。また、CNPは、主に水田除草剤として使用されたため水圏環境への影響が強いと考えられる。一方、燃焼系発生源からのダイオキシン類は、排ガスとして大気中に排出される。よって、CNP由来のダイオキシン類に強い影響を受けた水質が底質に、燃焼系発生源由来のダイオキシン類に強い影響を受けた大気が土壌に、それぞれ反映した結果、各媒体間での1368-TeCDDの割合に差が生じたと考えられる。

次に、Co-PCBsについて、同様に組成の比較を行った。Co-PCBsでは、検出頻度が高く、発生源による組成の差が考えられる異性体として、33'44'-TeCB(#77)に対する33'44'5-PeCB(#126)の割合を比較した(図2)。その結果、大気と土壌では10%以上となるのに対し、水質と底質では10%以下となり、明らかな差が見られた。これら、Co-PCBsの給源としては、燃焼系発生源と過去に使用されたPCB製剤(カネクロ

ール等)がある。燃焼系発生源での#77に対する#126の比率は60%以上であるが、PCB製剤では10%以下となる。よって、#77と#126に割合の差から、水質や底質に比べ、大気と土壌は燃焼系発生源からの影響を強く受けているものと推察される。

2)生物種によるダイオキシン類組成の差

植物、魚、ムラサキイガイについて、大気や土壌、底質、水質と同様に主な異性体の同族体内での割合や各異性体の濃度比の変化を比較した。

魚では、PCDDs/DFsの各同族体における2378位塩素置換異性体の占める割合が他の試料に比べ高い(図3、4)。この組成は、他の生物試料や周辺の環境媒体と明らかに異なった組成である。これは魚による代謝機能と膜透過性に起因すると予想される。一方、同じ水生生物のムラサキイガイや陸上の植物では同様の傾向は見られない。ムラサキイガイや植物は、底質や大気など、周辺環境媒体を強く反映した組成を示す。このことから、ムラサキイガイや植物などでは、ダイオキシン類異性体による選択的な蓄積は行われないと考えられる。また、魚によっても、代謝機能の差により、異性体の選択制に差が生じる可能性もあるが、現状では試料数が少なく、十分な傾向は見いだせていない。

以上のことから、各環境媒体におけるダイオキシン類組成の変動を明らかにすることで、発生源からの影響の大きさや環境中での挙動を推定できることが示唆された。

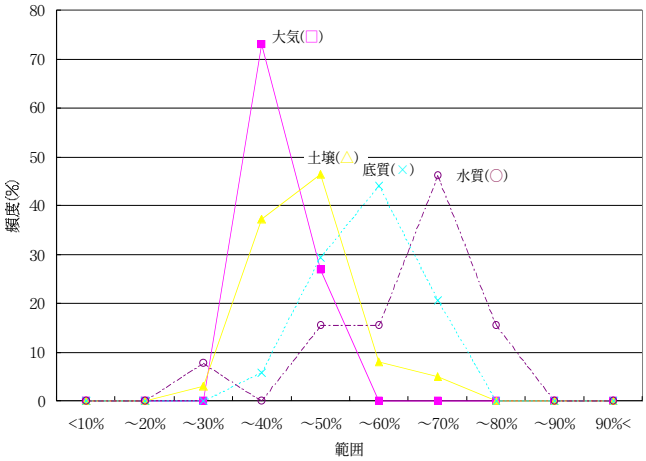

図 1.　大阪市内の環境媒体での
総 TeCDDs に対する 1368-TeCDD の割合

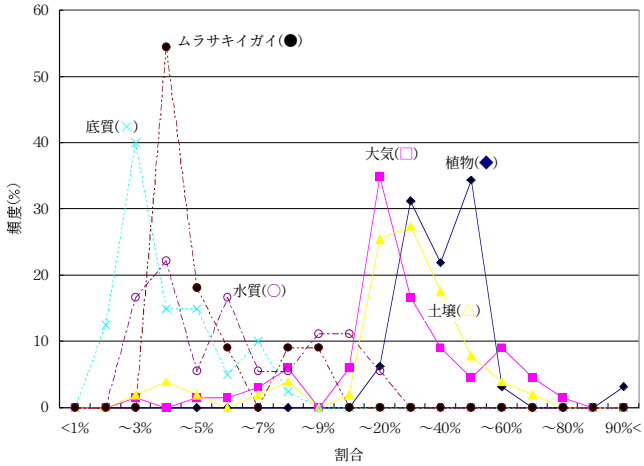

図 2.　大阪市内の環境媒体での 33’44’-TeCB(#77)
に対する 33’44’5-PeCB(#126)の割合

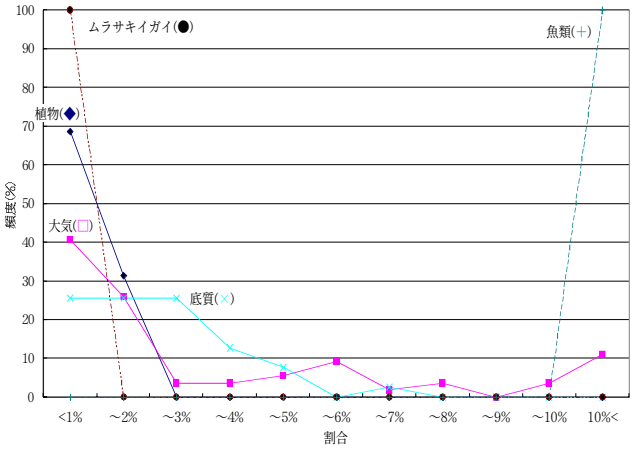

図 3.　大阪市内の環境媒体での
総 TeCDDs に対する 2378-TeCDD の割合

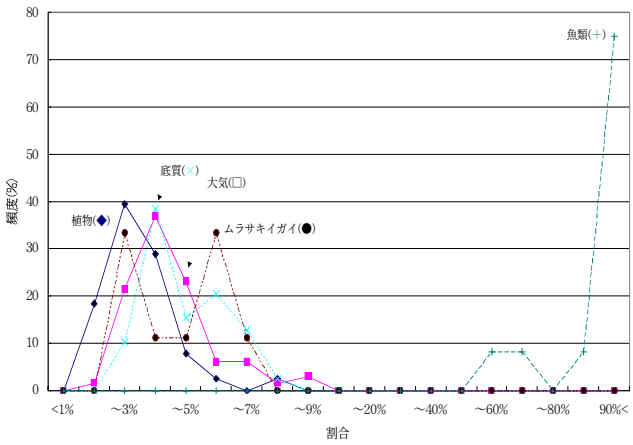

図 4.　大阪市内の環境媒体での
総 PeCDDs に対する 12378-PeCDD の割合