

報 文

常緑針葉樹葉を用いる環境モニタリングによる日本・ポーランド
での塩素化ナフタレン及びダイオキシン類の発生源推定羽成 修康¹, Anna ORLIKOWSKA², Ilona BOCHENTIN², Barbara WYRZYKOWSKA²,
Jerzy FALANDYSZ², 堀井 勇一¹, 谷保 佐知¹, 岡 澤 剛¹, 山下 信義^{®1}Source identification of polychlorinated naphthalenes, dioxins and related
compounds in pine needles from Tokyo Bay, Japan and PolandNobuyasu HANARI¹, Anna ORLIKOWSKA², Ilona BOCHENTIN²,
Barbara WYRZYKOWSKA², Jerzy FALANDYSZ², Yuichi HORII¹,
Sachi TANIYASU¹, Tsuyoshi OKAZAWA¹ and Nobuyoshi YAMASHITA¹¹ Institute for Environmental Management Technology (EMTECH), National Institute of Advanced Industrial
Science and Technology (AIST), 16-1, Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8569² Department of Environmental Chemistry & Ecotoxicology, University of Gdańsk, 18 Sobieskiego Str., PL 80-
952 Gdańsk, Poland

(Received 23 July 2004, Accepted 2 September 2004)

Pine needles are considered to be a very suitable biomatrix for monitoring long-term ambient air concentrations of such atmospheric pollutants as semivolatile and persistent lipophilic compounds. Pine needles were analyzed for polychlorinated naphthalenes (PCNs) and dioxin-like compounds to provide initial evidence on their occurrence in ambient air and any potential connection to possible sources of pollution around Tokyo Bay, Japan and at industrial sites in Poland. The concentrations of PCNs in pine needles around Tokyo Bay and at sites in Poland varied between 250 to 2100 pg/g, wet weight and 520 to 920 pg/g, respectively. Tri- and tetra-CN were dominating constituents (54 to 83%) of PCNs quantified in pine needles from Tokyo Bay and Poland. Octa-CN was a characteristic congener in analysed Polish samples, because the level of this congener from Poland was obviously higher than that from Tokyo Bay. Wet weight normalized concentrations of 2,3,7,8-substituted PCDDs/Fs and planar PCBs in pine needles from Tokyo Bay were 27 to 110 pg/g and 110 to 420 pg/g, respectively; however, those from Poland were 37 to 125 pg/g and 990 to 1700 pg/g, respectively. Octa-CDD/F were also the predominant congeners, and the planar PCB concentration was significantly greater in samples from Poland. The results of this study suggest the presence of different pollutant sources between Tokyo Bay and industrial sites in Poland. Pine needles should be useful for not only a long-term indicator of ambient air pollution, but also for evaluations of the local, regional and national distributions of lipophilic air pollutants.

Keywords : polychlorinated naphthalenes; dioxins and related compounds; double column-HPLC system; pine needles.

¹ 独立行政法人産業技術総合研究所環境管理技術研究部門: 305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1 つくばセンター西² Department of Environmental Chemistry & Ecotoxicology, University of Gdańsk: 18 Sobieskiego Str., PL 80-952 Gdańsk, Poland

1 緒 言

塩素化ナフタレン (polychlorinated naphthalenes, PCNs) は, ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン (polychlori-

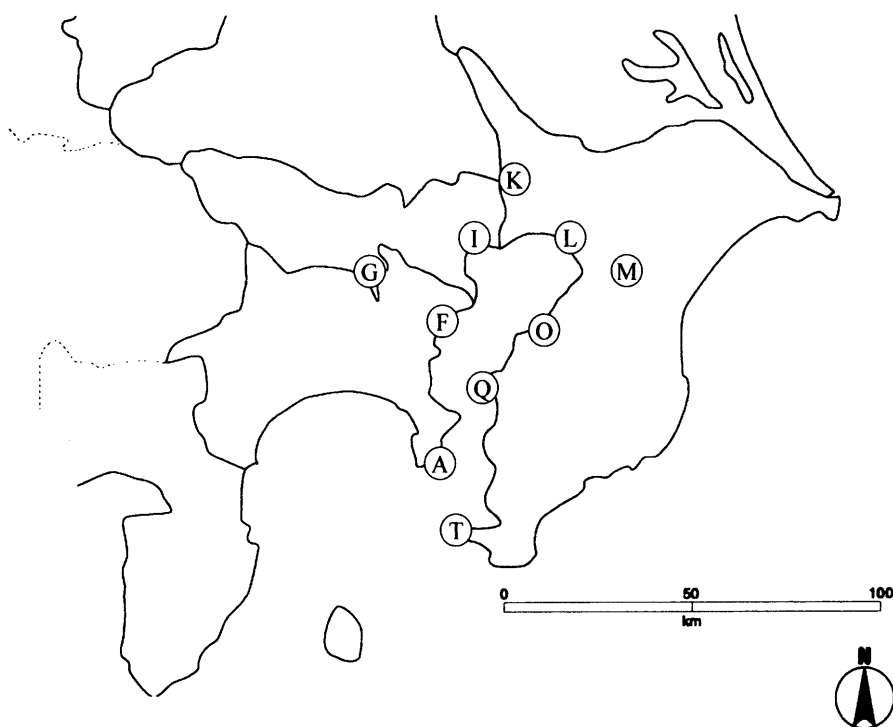


Fig. 1a Location of the sampling sites of pine needles around Tokyo Bay

nated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs), ポリ塩化ジベンゾフラン (polychlorinated dibenzofurans, PCDFs) 及びポリ塩化ビフェニル (polychlorinated biphenyls, PCBs) と同様に、残留性有害汚染物質として環境中に広く分布している¹⁾²⁾。そのため歴史的汚染状況解明³⁾や生物濃縮等¹⁾⁴⁾の研究が数多く行われている。特に大気においては、廃棄物焼却場及び製鉄用電気炉等の排出ガスや焼却飛灰による汚染が確認されている^{5)~7)}。

PCNs は 75 種類の異性体を含み、一部の異性体はダイオキシンやコプラナ PCBs と同様の毒性を持つことが報告されており⁸⁾⁹⁾、汚染された環境・食物等の危険性評価の研究も近年行われている¹⁰⁾。また、ナフタレン骨格は、塩素の置換位置により反応性が異なるため、生成する PCNs 異性体の特徴がある (焼却場からの二次生成¹¹⁾¹²⁾や光・生物分解¹³⁾)。そのため PCNs の異性体組成を詳細に解析することで、発生源推定が可能であると考えられる。

近年、大気汚染物質であるダイオキシン類の長期的汚染指標としてクロマツの有効性が確認されている¹⁴⁾¹⁵⁾。また、クロマツは、大気中のダイオキシン濃度を知るだけでなく、歴史的汚染状況の解明¹⁴⁾、都市域及び非汚染地域の大気汚染状況の比較¹⁶⁾¹⁷⁾、更には大気汚染のリスク評価¹⁵⁾¹⁸⁾にも活用されている。著者らは既報において、クロマツはダイオキシン類や PCBs だけでなく、PCNs の大気汚染指標としても有効であることを示した¹⁹⁾²⁰⁾。そこで廃棄物の焼却処理が行われている東京湾周辺と、埋め立て処

理が行われているポーランド工業地域に自生するクロマツ中の PCNs 及びダイオキシン類を分析し、これら化合物の濃度及び異性体組成から、両国の汚染源推定を行い、更に発生源に関する差異を明らかにした。

2 試料と方法

2.1 試料採集

クロマツは、東京湾全周を含む 20 地点の定点観測地点から 1999 年に採集したもののうち 10 試料を分析した (Fig. 1a)。また、ポーランド工業地域の試料採集地点も Fig. 1b に示した。後者では 11a から 13a 地点は工業地域、1d, 5b, 7a 及び 7c 地点は比較対象の農業地域を示している。試料の詳細は Table 1 に示した。クロマツは採集後速やかにアルミホイルで遮光し、ブランク確認済みのポリエチレン袋に密封し、分析まで冷凍保存 (-20°C) した。

2.2 分析法

実験に使用した添加回収用標準物質、定量用標準物質及び内標準物質の詳細は、既報を参照されたい¹⁹⁾²⁰⁾。アセトン、トルエン、ヘキサン、メタノール及びジクロロメタンはいずれも残留性農薬試験用 (和光純薬製) を用いた。

抽出及び精製操作も既報¹⁹⁾²⁰⁾に準じ、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー、アルミナカラムクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー (Hypercarb カラム) 及び高速液体クロマトグラフィー (PYE カラム) を使用し

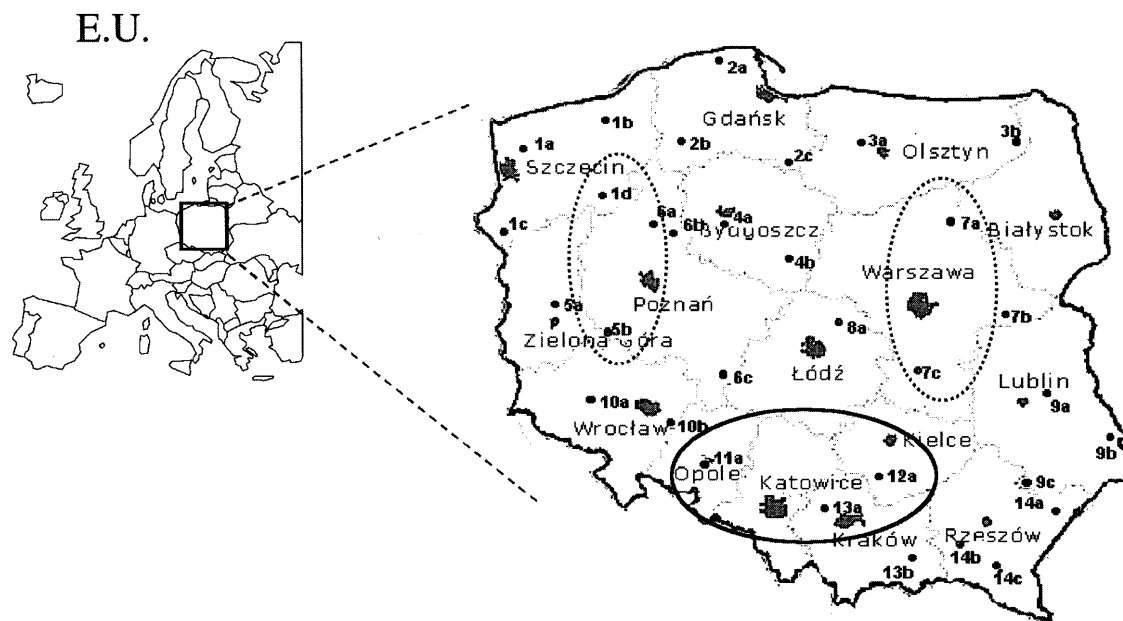


Fig. 1b Location of the sampling sites of pine needles in Poland

Areas surrounded by line and dotted line mean industrial and agricultural sites, respectively.

Table 1 Details of pine needles, concentrations (pg/g, wet weight) of total PCNs, planar PCBs and 2,3,7,8-substituted PCDDs/Fs in pine needles around Tokyo Bay, Japan and Poland

Sample i.d.	Species	Collection date	Weight/g	Total PCNs	Total planar PCBs	Total 2,3,7,8-substituted PCDDs/Fs
Tokyo Bay						
A	<i>Pinus thunbergii</i> Parl.	March-99	16.6	631	242	81.3
F	<i>Pinus thunbergii</i> Parl.	March-99	12.5	712	423	81.1
G	<i>Pinus densiflora</i> Sieb. et Zucc	March-99	10.8	949	250	91.8
I	<i>Pinus thunbergii</i> Parl.	March-99	20.0	1745	298	87.7
K	<i>Pinus thunbergii</i> Parl.	March-99	15.1	1067	389	84.2
L	<i>Pinus thunbergii</i> Parl.	March-99	20.0	488	123	91.7
M	<i>Pinus thunbergii</i> Parl.	March-99	15.1	2117	282	68.3
O	<i>Pinus thunbergii</i> Parl.	March-99	20.0	571	221	106
Q	<i>Pinus thunbergii</i> Parl.	March-99	20.3	685	193	72.5
T	<i>Pinus thunbergii</i> Parl.	March-99	13.6	249	106	27.0
Poland (industrial sites)						
11a	<i>Pinus sylvestris</i> Linn.	October-02	10.2	613	1696	89.3
12a	<i>Pinus sylvestris</i> Linn.	October-02	15.2	924	1419	38.0
13a	<i>Pinus sylvestris</i> Linn.	October-02	15.2	516	988	125
Poland (agricultural sites)						
1d	<i>Pinus sylvestris</i> Linn.	October-02	10.3	165	196	56.5
5b	<i>Pinus sylvestris</i> Linn.	October-02	10.6	363	130	61.9
7a	<i>Pinus sylvestris</i> Linn.	October-02	10.1	221	190	69.5
7c	<i>Pinus sylvestris</i> Linn.	October-02	10.1	272	180	36.9

た。

ただし、アルミナカラムクロマトグラフィーに関しては、アルミナの製造ロットごと、試薬の製造ロットごとに標準物質を用いた分画試験を行った。そのためポーランド試料の精製時にはアルミナの分画条件が前報¹⁹⁾²⁰⁾とは若干異なっている（第1画分; *n*-ヘキサン 10 ml, 第2画分; 0.5%-ジクロロメタン (DCM)/*n*-ヘキサン 40 ml, 第3画

分; 50%-DCM/*n*-ヘキサン 100 ml)。

また、PYE カラムの分画試験には PCBs とダイオキシンを詳細に分離するため四塩素化ジオキシン及びフラン (1,2,3,4-tetra-CDD/F) を新たに追加し、ポーランド試料の精製時には分画条件が若干変更された（第1画分; 10%-DCM/*n*-ヘキサン 9.5 ml, 第2画分; 10%-DCM/*n*-ヘキサン 2.5 ml, 以降の画分は同条件)。

精製後の溶液中に含まれる PCNs 及びダイオキシン類の濃度測定には、高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析装置 (HRGC/HRMS) を使用した。分析対象物質及び条件を Table 2 に示した。同定及び定量は既報¹⁹⁾²⁰⁾に準じるが、PCNs 異性体 (IUPAC No. 31, 39 及び 70) の保持時間を標準品の測定により確認した結果、本研究での分析条件では、IUPAC No. 39 と No. 27 と No. 29 が共溶出しているため、合算値として定量した。回収率は、ダイオキシン類で $134 \pm 89\%$ 、コプラナ PCBs で $126 \pm 76\%$ の範囲内であった。

3 結果と考察

3・1 塩素化ナフタレンの異性体別分析

3・1・1 東京湾 東京湾周辺試料中の三から八塩素化 PCNs 濃度を測定した結果、 $250 \sim 2100$ pg/g, wet weight (湿重量濃度, 以降省略) であった (Table 1 及び 3)。各地点では、M (2100 pg/g), I (1800 pg/g), K (1100 pg/g) 及び G (950 pg/g) の濃度が有意に高かった。これらの地点は東京湾の内湾に面した地域である。一方、T 地点は PCNs 濃度が低く (250 pg/g)、同族体組成も他地点とは大きく異なっていた (Fig. 2a)。これは T 地点が房総半島先端に位置し、都市域大気汚染の影響が少ないと考えられる。そのため高濃度汚染影響の少ない、バックグラウンド組成と考えられる。T 地点を除く 9 地点の PCNs 同族体組成は、三塩素化 (tri-CN) 及び四塩素化ナフタレン (tetra-CN) の存在割合が 54 から 80% と高かった。この組成は、大気中に優先的に含まれる低塩素 PCNs の組成を反映していると考えられる。日本の廃棄物処理方法は焼却処理が一般的であり、大気におけるダイオキシン類インベントリーの上位は焼却場からの排出ガス (焼却飛灰を含む) が占めている。東京湾工業地域周辺には数千の廃棄物焼却場が存在するため、PCNs に関しても焼却場が汚染源であることが予想される。そこで 2 種類の焼却炉 (ストーカ炉及び流動床炉) から排出される飛灰中の PCNs 異性体組成²¹⁾をクロマツのものと比較した。Tri-CNs、五塩素化 (penta-CN) 及び六塩素化ナフタレン (hexa-CN) において、クロマツ中の PCNs 異性体組成は流動床炉のものよりも、ストーカ炉のものに類似していた。特にダイオキシン換算係数 (TEF)⁸⁾⁹⁾ が最も高い PCNs No. 66/67 が hexa-CN の主要異性体であることが特徴である (Fig. 3)。近年ダイオキシン排出基準が規定され、焼却炉の改善が進められ、順次ストーカ炉に切り替えられ、現在は流動床炉数が相対的に減少している。異性体組成から判断すると、クロマツ中の PCNs 組成はストーカ炉から排出される PCNs に近いと、汚染源の一つとして考えられる。また、ストーカ炉はダイオキシン類の排出量は減少できるが、PCNs に関してはむしろ流動床炉よりも高毒性の異性体を

生成する可能性が示唆された。Tetra-CNs 異性体組成に関しては、どちらの焼却炉とも異なっており、他の汚染源 (例えば環境中に残留する PCNs 製剤・PCBs 不純物質²²⁾²³⁾等) の存在を示唆している。

3・1・2 ポーランド工業地域 ポーランドより採集されたクロマツ中の PCNs 濃度範囲は、 $165 \sim 920$ pg/g であった (工業地域 $520 \sim 920$ pg/g, 農業地域 $165 \sim 360$ pg/g, Table 1 及び 3)。ポーランドの両地域は東京湾周辺とはほぼ同程度の PCNs 汚染状況であった。また、東京湾同様、低塩素同族体 (tri-, tetra-CN) の存在割合が 54 から 83% と高かった (Fig. 2b)。しかし、八塩素化ナフタレン (octa-CN) は、ポーランド試料中に有意に高濃度で存在した。ポーランド工業地域周辺は廃棄物の埋め立て処理が行われており、焼却場数 (数百) は東京湾より少ない。そのため焼却炉の影響は低いと考えられるため、両国で使用されていた PCBs 製剤に不純物として含まれる PCNs の影響に注目した。日本で使用されていた PCBs 製剤は、Kanechlor (KC) 300, 400, 500 及び 600 があり、KC-600 は高塩素化 PCBs 同族体の存在割合が最も高い。ポーランドでは KC-600 よりも高塩素化した異性体組成の PCBs 製剤である Chlorofen²²⁾²³⁾ が 1970 年まで使用された²⁴⁾²⁵⁾。両者に含有している PCNs 異性体については、特に PCNs 異性体 No. 69 及び 71/72 の組成が類似していた (Fig. 4)。また、ポーランド試料では、PCNs No. 14/21/24, 46, 59, 65 及び 71/72 の含有量が高いが、これらの異性体は Halowax 製剤の主要成分であることが知られている²⁶⁾。したがって、ポーランド工業地域他のクロマツは、Chlorofen に不純物として含まれている PCNs 及び Halowax 製剤の影響を受けていると考えられ、焼却起源の異性体組成を反映する日本とは異なると考えられる。

3・2 ダイオキシン類

この報告では、2,3,7,8 位が塩素置換された PCDDs (7 種)、PCDFs (10 種) 及びダイオキシン類似の毒性を持つコプラナ PCBs (non-ortho 体 4 種, mono-ortho 体 8 種) の異性体濃度を測定した。東京湾周辺のクロマツに含まれる、これらの濃度はそれぞれ PCDDs ($6 \sim 40$ pg/g), PCDFs ($27 \sim 110$ pg/g) 及びコプラナ PCBs ($110 \sim 420$ pg/g) であった (Table 1 及び 4)。T 地点の PCDDs 濃度は他地点のものより 2 から 7 倍低かった。PCDFs 及びコプラナ PCBs の濃度に関しても、やはり T 地点は低かった。分析した地点の中では、T 地点の PCNs 及びダイオキシン類の汚染影響が最も低いことが明らかとなった。これらの結果から、人口や工場数だけでなく、地理的要因 (風向・風速及び地形等) もダイオキシン類の汚染には密接に関連していることが示唆された。

PCDDs 同族体組成においては高塩素化物の存在割合が

Table 2 HRGC/HRMS conditions for PCNs, planar PCBs and PCDDs/Fs

Instrument	JEOL JMS-700D			JEOL JMS-700D			JEOL JMS-700D		
	DB-17 (J&W Scientific) 30 m (length) $\times$ 0.25 mm (i.d.), 0.25 μ m (f.t.)			DB-17 (J&W Scientific) 30 m (length) $\times$ 0.25 mm (i.d.), 0.25 μ m (f.t.)			SP-2331 (SUPELCO) 60 m (length) $\times$ 0.25 mm (i.d.), 0.20 μ m (f.t.)		
Column	70°C (1 min), 15°C/min to 180°C, 2°C/min to 270°C (10min)			70°C (1 min), 15°C/min to 200°C, 4°C/min to 270°C (15 min)			100°C (1min), 20°C/min to 200°C, 2°C/min to 260°C (35min)		
column temp	splitless injection mode by auto injector			splitless injection mode by auto injector			splitless injection mode by auto injector		
Injection	EI ion source, positive			EI ion source, positive			EI ion source, positive		
ion source	270°C			270°C			270°C		
source temperature	270°C			270°C			270°C		
interface temperature	250°C			250°C			260°C		
injector temperature	38 eV			38 eV			38 eV		
ionization voltage	500 μ A			500 μ A			500 μ A		
trap current	10 kV			10 kV			10 kV		
accel. Voltage	> 10000			> 10000			> 10000		
Resolution	M ⁺			M ⁺			M ⁺		
monitor ions	(M + 2) ⁺			(M + 2) ⁺			(M + 2) ⁺		
	tri-CN	229.9457	231.9427	tetra-CB	289.9224	291.9194	tetra-CDD	319.8965	321.8936
	tetra-CN	263.9067	265.9038	penta-CB		325.8804	penta-CDD		355.8546
	penta-CN		299.8648	hexa-CB		359.8415	hexa-CDD		389.8156
	hexa-CN		333.8258	hepta-CB		393.8025	tetra-CDF	303.9016	305.8987
	hepta-CN		367.7868	hepta-CDD		423.7766	penta-CDF		339.8597
	octa-CN		401.7479	octa-CDD		457.7377	hexa-CDF		373.8207
				hepta-CDF		407.7818	¹³ C-tetra-CDD	331.9368	333.9339
				octa-CDF		441.7428	¹³ C-penta-CDD		367.8949
				¹³ C-tetra-CB	301.9626	303.9597	¹³ C-hexa-CDD		401.8559
				¹³ C-penta-CB		337.9207	¹³ C-tetra-CDF	315.9419	317.9389
				¹³ C-hexa-CB		371.8817	¹³ C-penta-CDF		351.9000
				¹³ C-hepta-CB		405.8428	¹³ C-hexa-CDF		385.8610
				¹³ C-hepta-CDD		435.8169			353.8970
				¹³ C-octa-CDD		469.7780			387.8580
				¹³ C-hepta-CDF		419.8220			
				¹³ C-octa-CDF		453.7830			

Table 3 Concentration of PCN congeners (pg/g, wet weight) in pine needles around Tokyo Bay, Japan and Poland

IUPAC No.	Tokyo Bay										Poland						
	A	F	G	I	K	L	M	O	Q	T	1d	5b	7a	7c	11a	12a	13a
tri-CN _s																	
13	23.5	13.7	30.1	44.6	39.8	14.1	45.2	16.6	14.4	3.38	0.42	2.43	1.40	1.49	1.48	2.27	2.33
14/21/24	32.7	42.2	78.7	152	58.0	21.1	104	19.9	48.7	9.03	26.6	92.7	37.9	63.6	146	295	91.7
15	9.56	7.07	21.2	30.1	21.4	7.43	56.8	5.89	13.8	2.10	4.09	15.1	5.22	9.05	22.1	49.3	11.9
16	5.05	3.60	9.68	15.2	12.1	3.73	26.8	3.53	6.75	1.47	0.83	3.21	1.45	2.65	5.00	7.34	3.36
17	8.81	16.2	16.6	22.7	15.9	8.16	20.2	12.4	7.45	2.62	0.92	4.41	2.27	2.55	3.96	4.85	5.23
18	3.74	4.83	5.52	5.14	2.73	3.54	13.8	4.13	5.18	1.08	0.59	2.78	1.29	1.34	2.00	2.87	2.37
19	4.75	3.87	9.78	16.6	9.50	2.54	20.9	1.92	6.39	1.02	2.09	8.66	4.34	5.50	13.4	33.8	8.02
20	31.5	19.1	50.9	61.9	72.2	22.0	154	24.0	48.8	6.95	0.11	0.61	0.63	1.05	nd<0.10	0.66	0.44
22/23	13.7	11.3	20.3	43.8	16.1	7.72	19.1	6.91	13.2	2.94	7.22	32.1	11.1	14.8	35.8	56.8	35.0
25	12.2	20.5	23.7	30.0	23.9	11.4	31.4	17.1	10.3	3.90	1.57	6.56	3.09	4.02	4.72	7.94	7.55
(26)	9.66	3.99	9.78	9.73	10.8	4.78	18.4	4.52	7.72	1.26	nd<0.10	nd<0.10	0.21	nd<0.10	nd<0.10	0.32	0.29
tetra-CN _s																	
27/29/(39)	50.3	65.6	80.3	131	104	42.4	155	49.4	39.0	9.83	1.84	5.07	3.51	4.56	6.82	12.0	9.81
28/36	44.8	17.1	35.7	83.9	79.9	14.9	99.3	15.0	20.9	5.51	1.54	4.87	2.55	4.05	6.71	11.3	7.27
30/32	6.04	4.66	11.6	18.2	11.2	4.70	26.5	4.34	8.24	1.85	0.97	2.27	1.65	2.25	4.40	5.95	3.27
31	3.47	3.16	4.82	7.49	5.77	3.18	8.77	4.00	3.08	0.90	nd<0.08	nd<0.08	0.12	0.19	nd<0.08	nd<0.08	0.49
33/34/37	57.3	45.9	87.1	230	81.5	28.7	255	28.9	71.3	19.6	9.69	11.7	7.06	8.28	83.1	75.0	22.3
35	13.9	13.8	23.5	40.3	20.2	8.68	26.6	8.91	14.7	3.91	4.12	11.7	7.25	8.32	18.0	28.0	17.5
38	47.2	57.5	54.8	138	52.6	19.1	41.7	20.9	34.4	8.18	11.5	34.0	26.8	22.9	36.6	56.6	43.7
(40)	1.80	2.37	2.41	4.56	3.98	1.87	4.63	2.28	1.93	0.59	0.11	0.42	nd<0.08	0.53	nd<0.08	1.03	0.87
(41)	5.99	13.5	18.7	16.7	7.75	5.33	8.35	7.75	5.47	1.78	0.68	1.94	2.05	1.50	1.40	2.94	3.71
42	8.45	5.49	11.8	40.9	10.8	1.55	22.4	1.32	5.00	0.96	0.84	0.87	0.66	0.64	10.9	13.0	2.87
(43/45)	23.9	30.0	50.1	93.6	44.5	17.3	82.9	17.9	30.1	7.38	4.61	13.4	9.70	11.4	28.9	47.0	20.2
(44)	4.21	3.77	5.02	11.1	6.65	3.22	8.56	3.39	2.45	0.73	nd<0.08	0.08	nd<0.08	nd<0.08	nd<0.08	nd<0.08	0.46
46	21.0	17.6	7.07	49.1	27.3	7.08	14.9	6.90	12.3	3.10	5.44	17.7	13.7	11.7	18.6	32.0	22.5
47	16.9	16.8	25.8	71.8	22.0	9.83	73.0	10.9	22.8	5.76	3.94	6.02	3.45	3.70	25.7	24.5	9.90
48	14.0	23.3	22.4	23.6	20.5	5.01	4.02	6.79	4.35	1.50	nd<0.08	nd<0.08	0.10	nd<0.08	nd<0.08	nd<0.08	nd<0.08
penta-CN _s																	
49	5.31	5.45	5.22	12.7	10.3	7.22	18.1	6.93	6.36	1.52	0.22	0.35	0.62	0.57	nd<0.06	0.27	0.58
50	15.3	22.9	20.7	40.2	28.2	15.4	80.6	21.0	19.6	6.87	1.15	1.95	2.00	2.74	2.59	2.49	2.64
51	10.0	26.0	22.1	27.6	22.6	15.1	77.5	23.0	16.4	5.77	0.67	1.33	0.66	1.33	1.45	0.63	1.84
52/60	22.4	41.1	34.3	58.8	46.8	16.2	172	24.4	24.8	9.27	2.79	5.69	4.16	5.65	6.02	6.78	6.21
53	7.85	9.70	9.41	16.4	12.9	6.83	16.2	6.56	7.81	1.77	2.33	5.00	4.42	5.97	2.68	2.40	4.21
54	7.72	19.3	16.5	23.6	14.4	19.0	18.2	24.9	15.8	5.56	0.11	0.56	0.28	0.48	nd<0.06	0.39	1.56
(55)	nd<0.10	nd<0.10	nd<0.10	nd<0.10	nd<0.10	0.13	nd<0.10	nd<0.10	0.11	nd<0.10	nd<0.06	nd<0.06	nd<0.06	nd<0.06	nd<0.06	nd<0.06	nd<0.06
56	1.00	4.26	3.92	3.91	2.67	5.55	5.00	6.86	6.24	1.25	0.06	0.43	0.27	0.75	nd<0.06	0.16	0.62
57	6.85	10.6	9.22	11.5	11.1	7.05	16.0	8.23	10.0	3.88	3.12	5.69	4.63	5.16	5.62	3.89	5.05
58	2.30	2.60	2.58	6.2	6.43	1.90	21.0	2.71	3.33	0.59	0.15	0.35	0.06	0.59	nd<0.06	0.57	0.25
59	11.9	9.64	16.1	19.7	22.6	9.71	23.1	10.6	10.0	4.61	7.70	11.3	10.0	13.7	11.2	9.92	13.3
61	7.79	9.23	11.1	21.1	17.5	6.57	46.2	7.01	11.8	2.38	2.35	2.75	2.96	3.78	3.31	5.00	2.96
62	11.1	13.0	12.2	20.3	17.2	11.2	25.3	8.96	12.6	3.24	3.27	6.46	4.61	6.39	4.91	2.14	3.00

(続く)

Table 3 Concentration of PCN congeners (pg/g, wet weight) in pine needles around Tokyo Bay, Japan and Poland (続き)

IUPAC No.	Tokyo Bay										Poland							
	A	F	G	I	K	L	M	O	Q	T	1d	5b	7a	7c	11a	12a	13a	
hexa-CNs	63	4.59	7.79	5.30	6.40	6.11	8.61	12.5	10.7	5.92	1.77	0.74	1.06	0.98	nd<0.10	1.48	1.19	2.05
	64	1.65	2.15	3.96	3.10	2.20	3.20	21.6	4.92	4.28	2.74	nd<0.10	nd<0.10	nd<0.10	nd<0.10	0.63	0.79	0.79
	65	nd<0.15	0.86	nd<0.15	0.89	1.82	1.03	2.13	0.85	1.57	nd<0.15	0.83	1.84	0.86	0.76	1.49	0.47	1.41
	66/67	17.0	29.4	36.6	39.7	25.9	27.2	96.7	41.6	22.1	13.9	0.74	1.06	0.78	1.66	2.64	2.69	4.24
	68	2.03	3.07	4.36	5.58	4.20	4.50	15.4	5.91	3.01	2.01	0.40	nd<0.10	0.71	0.51	1.46	1.24	1.24
	69	3.74	6.09	5.61	11.3	5.98	8.21	25.2	11.2	8.48	4.43	1.63	1.60	1.47	2.02	1.54	1.99	2.86
	70	1.30	1.83	2.46	1.95	2.12	2.76	1.81	3.08	1.64	0.67	nd<0.10	nd<0.10	nd<0.10	nd<0.10	nd<0.10	0.29	0.29
	71	1.23	1.68	1.89	3.79	3.32	2.10	12.5	2.77	2.85	5.05	1.63	1.64	1.58	1.33	1.10	3.01	3.72
72	1.39	nd<0.15	nd<0.15	1.56	2.50	1.14	6.30	1.33	1.51	nd<0.15	nd<0.10	0.47	nd<0.10	0.49	nd<0.10	0.43	0.55	
hepta-CNs																		
73	8.22	9.01	5.93	10.5	7.22	12.3	13.4	15.8	10.1	4.11	4.11	3.87	2.40	3.51	3.96	5.41	6.11	7.36
74	1.66	2.68	2.30	0.85	2.85	3.77	15.9	5.11	5.23	9.45	9.45	7.30	4.59	4.94	4.87	12.3	13.0	14.7
octa-CN																		
75	4.06	6.35	nd<0.30	5.27	9.16	11.9	32.8	10.8	15.0	50.5	50.5	33.8	27.7	24.3	23.2	72.8	88.5	101
ΣPCN	631	712	949	1745	1067	488	2117	571	685	685	249	165	363	221	272	613	924	516

高く, コプラナ PCBs においては異性体 No. 77, 105 及び 118 が主要成分であることから, 汚染源として 1990 年以前農薬として使用されていた pentachlorophenol (PCP) が考えられる²⁷⁾. また自動車の排気ガスに含まれるダイオキシン類の影響も認められた²⁸⁾²⁹⁾. 更にストーカ炉から生成される飛灰中に含まれる PCDFs 異性体組成とクロマツ中の組成の類似から³⁰⁾, 東京湾周辺のクロマツに含まれる PCNs 及び PCDFs の汚染は, ストーカ炉の影響を強く受けている可能性が高い.

ポーランド工業地域他のダイオキシン類の濃度は, PCDDs が 13~48 pg/g, PCDFs が 21~77 pg/g, コプラナ PCBs が 130~1700 pg/g (Table 1 及び 4) であった. PCDDs 及び PCDFs における八塩素化物の存在割合は, 東京湾では 38~71% と 5~10%, ポーランドでは 90~100% と 68~79% であった. PCNs の場合と同様に, ポーランドのクロマツの特徴は, 八塩素化物が多く含まれることである. ポーランドでは焼却場及び発電所等で石炭が燃焼されており, その影響により高濃度の八塩素化物が含まれているためと説明できる³¹⁾³²⁾. また, コプラナ PCBs においては, 東京湾と同様に異性体 No. 77, 105 及び 118 が多く含まれており, 汚染源として PCP が考えられる²⁵⁾³³⁾. そのため, ポーランド工業地域他は石炭の燃焼及び PCP の影響により, これらダイオキシン類が残留し, 環境を汚染し続けていることが示された.

また, ポーランド工業地域のコプラナ PCBs の濃度が, 東京湾と比較して高い (東京湾 110~420 pg/g, ポーランド工業地域 990~1700 pg/g). 国内では PCBs の製造等を規制する法律が 1974 年に, ポーランドでは 2001 年に制定されており, このことがコプラナ PCBs 濃度差の一因であると考えられる. 汚染源としては chlorofen が考えられるが, non-ortho PCBs における PCBs No. 77 の割合が chlorofen では約 43%, クロマツでは 84~93% と異なっており²⁴⁾, その他の汚染源の存在も示唆された.

4 結 言

東京湾及びポーランド工業地域周辺の大気汚染の国際比較を行うため, クロマツを長期的汚染評価指標試料として用い, 各国特有の PCNs 及びダイオキシン類の異性体組成を明らかにした. また, それらの発生源に関する差異も推定することが可能であった. 大気汚染を評価するに当たり, 大気及び大気降下物それぞれに含まれるダイオキシン類の割合が, 地域・季節により異なっていることが問題視されており³⁴⁾, 従来行われている短時間捕集法ではそれら両者に含まれるダイオキシン類の濃度等を正確に把握することが困難である. クロマツは両者の影響を反映する数少ない環境媒体であることから, 大気汚染の長期的な指標として利用できるだけでなく, 今後は国際的な大気汚染評価

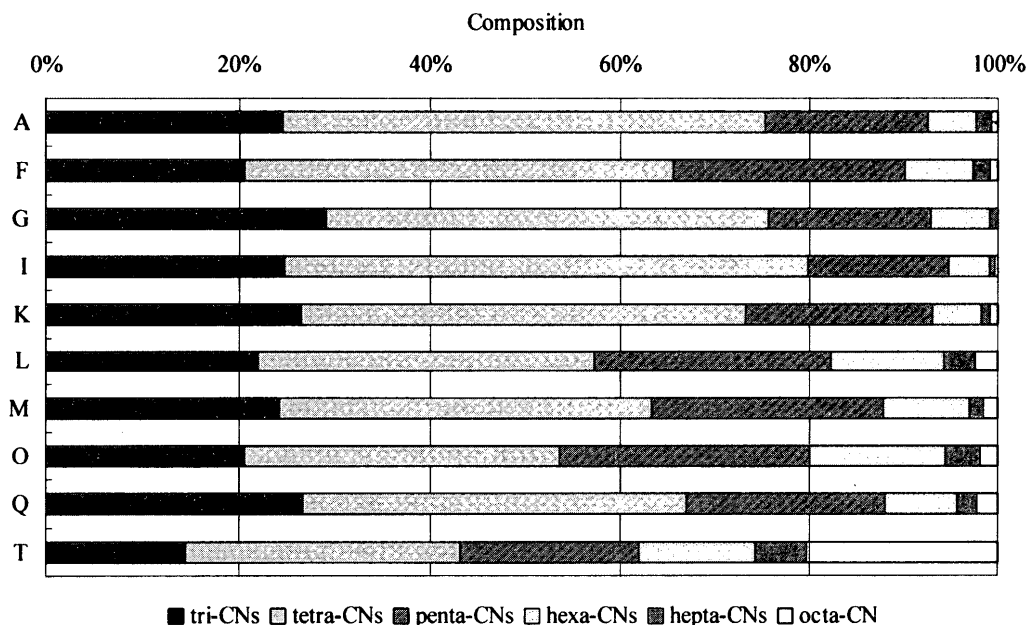


Fig. 2a PCN compositions in pine needles around Tokyo Bay

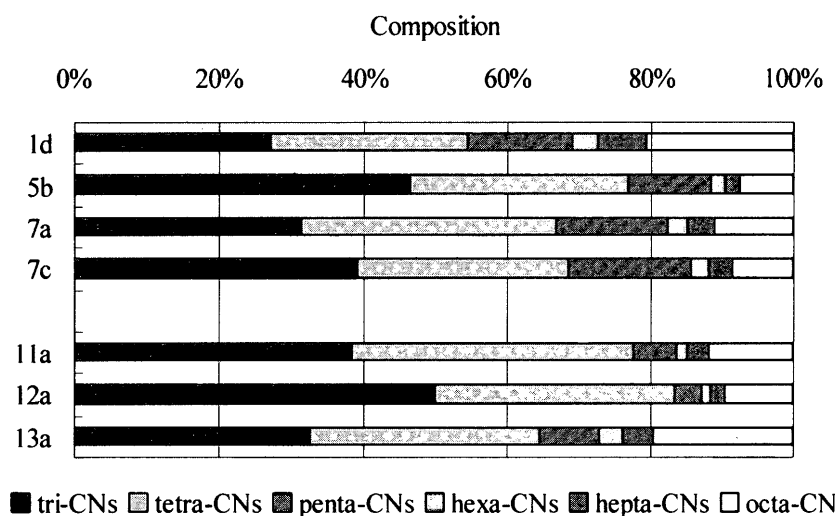


Fig. 2b PCN compositions in pine needles from Poland (agricultural sites: 1d, 5b, 7a, 7c, industrial sites: 11a, 12a, 13a)

法にも応用可能であると考えられる¹⁷⁾.

文 献

- 1) J. Falandysz: *Environ. Pollut.*, **101**, 77 (1998).
- 2) Y. D. Lei, F. Wania, W. Y. Shiu: *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 577 (1999).
- 3) 堀井勇一, 岡田 誠, 天野一男, 羽成修康, 谷保佐知, 山下信義: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 1009 (2002).
- 4) J. Falandysz, C. Rappe: *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3362 (1996).
- 5) 今川 隆, 山下信義, 宮崎 章: 環境化学, **3**, 221 (1999).
- 6) T. Harner, T. F. Bidleman: *Atmos. Environ.*, **31**, 4009 (1997).
- 7) P. A. Helm, T. F. Bidleman: *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1075 (2003).
- 8) A. L. Blankenship, K. Kannan, S. A. Villalobos, D. L. Villeneuve, J. Falandysz, T. Imagawa, E. Jakobsson, J. P. Giesy: *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 315 (2000).
- 9) D. L. Villeneuve, K. Kannan, J. S. Khim, J. Falandysz, V. A. Nikiforov, A. L. Blankenship, J. P. Giesy: *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **39**, 273 (2000).
- 10) J. L. Domingo, G. Falcó, J. M. Llobet, C. Casas, A. Teixidó, L. Müller: *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 2332 (2003).
- 11) 今川 隆, 山下信義: 環境化学, **6**, 495 (1996).
- 12) K. Kannan, T. Imagawa, A. L. Blankenship, J. P. Giesy: *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2507 (1998).

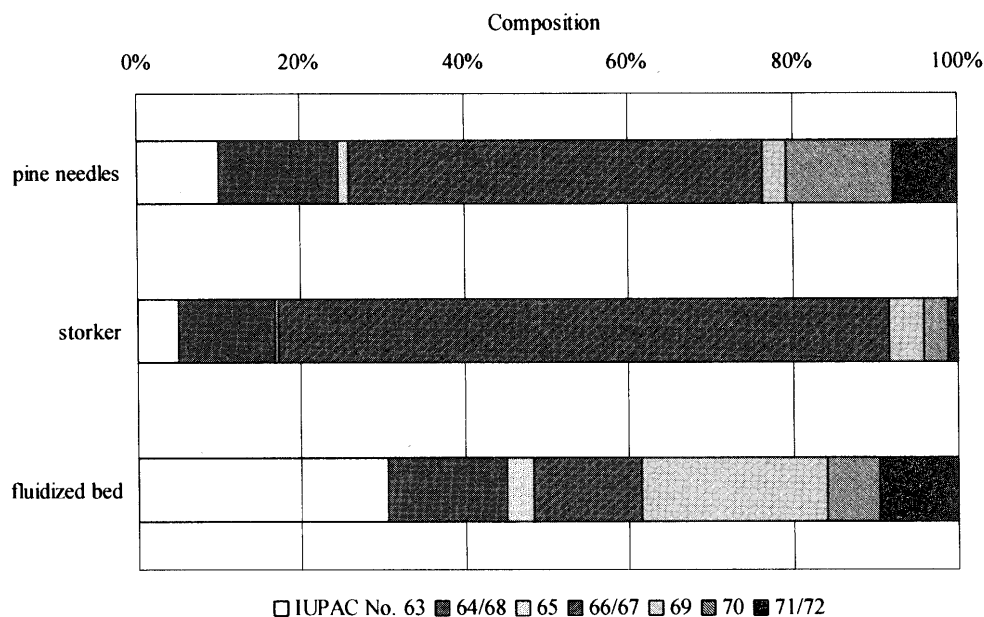


Fig. 3 Hexa-CN compositions in pine needles around Tokyo Bay, storker incinerator and fluidized bed incinerator

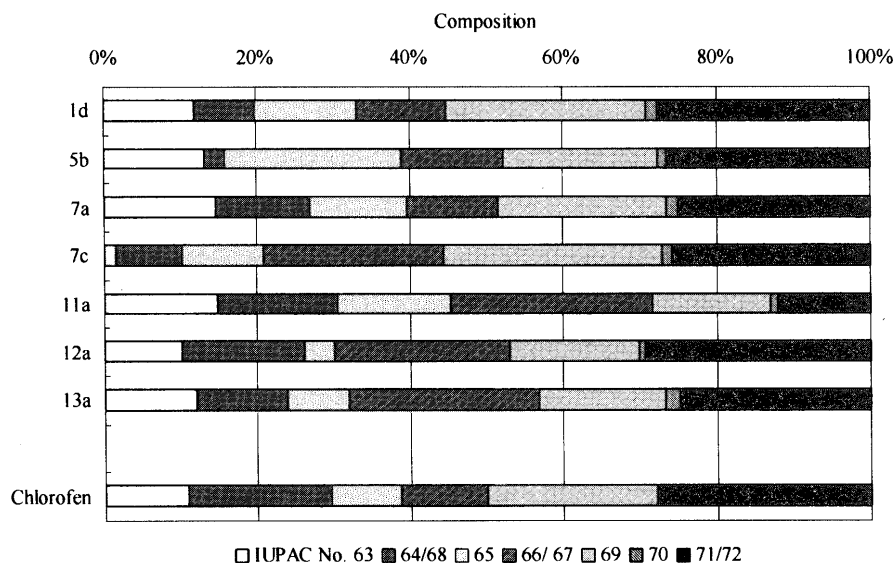


Fig. 4 Hexa-CN compositions in pine needles from Poland and Chlorofen

- 13) T. Imagawa, K. Kannan, N. Yamashita, A. Miyazaki, J. P. Giesy: *Organohalogen Compounds*, **47**, 155 (2000).
- 14) D. Calamari, P. Tremolada, A. D. Guardo, M. Vighi: *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 429 (1994).
- 15) H. Miyata, O. Aozasa, T. Nakano, S. Ohta, C. W. Huang, H. T. Tsai, J. R. Lu: *Organohalogen Compounds*, **32**, 124 (1997).
- 16) G. Ok, S. H. Ji, S. J. Kim, Y. K. Kim, J. H. Park, Y. S. Kim, Y. H. Ham: *Chemosphere*, **46**, 1351 (2002).
- 17) B. G. Loganathan, N. Yamashita, K. Seaford, N. Hanari, K. S. Sajwan: *Organohalogen Compounds*, **58**, 133 (2002).
- 18) H. Miyata, T. Nakao, O. Aozasa, S. Ohta, M. Ikeda: *Organohalogen Compounds*, **32**, 130 (1997).
- 19) 羽成修康, 堀井勇一, 谷保佐知, 山下信義: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 127 (2003).
- 20) N. Hanari, Y. Horii, S. Taniyasu, J. Falandysz, I. Bochentin, A. Orlikowska, T. Puzyn, N. Yamashita: *Pol. J. Environ. Stud.*, **13**, 139 (2004).
- 21) 今川 隆: 資源環境技術総合研究所報告, **29**, 1 (2000).
- 22) N. Yamashita, K. Kannan, T. Imagawa, A. Miyazaki, J. P. Giesy: *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4236 (2000).
- 23) S. Taniyasu, K. Kannan, I. Holoubek, A. Ansorgova,

Table 4 Concentrations (pg/g, wet weight) of planar PCB and 2,3,7,8-substituted PCDDs/Fs congeners in pine needles around Tokyo Bay, Japan and Poland

Structure	Tokyo Bay, Japan										Poland						
	A	F	G	I	K	L	M	O	Q	T	1d	5b	7a	7c	11a	12a	13a
PCDDs																	
2,3,7,8-tetraCDD	0.28	0.59	nd<0.17	0.55	nd<0.17	0.37	0.37	0.67	0.38	0.32	nd<0.44	nd<0.44	nd<0.44	nd<0.44	nd<0.44	nd<0.44	nd<0.44
1,2,3,7,8-pentaCDD	1.62	1.60	0.72	1.67	2.14	1.71	0.78	3.30	2.04	0.43	nd<0.29	nd<0.29	nd<0.29	nd<0.29	nd<0.29	nd<0.29	nd<0.29
1,2,3,4,7,8-hexaCDD	0.96	1.01	1.55	1.26	1.32	1.42	1.13	2.18	1.18	0.57	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61
1,2,3,6,7,8-hexaCDD	1.70	2.53	1.66	2.39	2.34	2.50	1.74	3.48	2.51	0.79	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61
1,2,3,7,8,9-hexaCDD	1.63	1.36	1.47	1.14	1.95	1.59	1.31	2.02	1.82	nd<0.20	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD	7.60	4.86	8.67	4.34	5.70	7.08	6.30	8.35	4.30	1.49	1.55	2.21	1.91	nd<1.05	1.32	1.31	4.62
OctaCDD	16.1	10.7	16.8	28.4	16.5	15.1	16.7	12.4	7.49	3.04	25.2	22.8	22.5	13.4	26.0	15.8	43.0
ΣPCDDs	29.9	22.6	30.9	39.7	30.0	29.8	28.4	32.4	19.7	6.63	26.7	25.0	24.4	13.4	27.3	17.1	47.6
PCDFs																	
2,3,7,8-tetraCDF	2.87	4.48	3.93	4.86	4.08	3.10	4.57	5.75	3.74	1.96	nd<0.44	0.80	1.05	1.32	1.01	0.35	1.59
1,2,3,7,8-pentaCDF	5.44	9.21	7.21	7.90	7.24	6.29	6.31	11.6	8.45	3.58	nd<0.29	0.68	nd<0.29	nd<0.29	nd<0.29	nd<0.29	nd<0.29
2,3,4,7,8-pentaCDF	4.67	6.48	6.56	4.98	7.83	6.68	4.59	7.96	5.96	2.40	nd<0.29	nd<0.29	1.04	nd<0.29	0.92	0.49	1.82
1,2,3,4,7,8-hexaCDF	4.01	5.77	6.14	4.59	5.33	6.25	2.95	8.04	5.79	1.57	0.84	nd<0.61	nd<0.61	0.67	nd<0.61	0.70	nd<0.61
1,2,3,6,7,8-hexaCDF	4.76	7.47	7.80	5.60	6.77	7.80	4.95	9.71	6.94	2.72	nd<0.61	nd<0.61	1.26	0.70	nd<0.61	nd<0.61	2.21
1,2,3,7,8,9-hexaCDF	0.33	0.20	nd<0.19	0.35	nd<0.19	0.46	nd<0.19	0.30	0.29	0.22	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61	nd<0.61
2,3,4,6,7,8-hexaCDF	6.53	8.13	8.34	7.29	8.18	10.5	5.05	9.38	8.37	2.49	nd<0.61	nd<0.61	2.64	nd<0.61	2.72	1.06	2.45
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDF	18.1	11.9	15.7	7.68	10.7	14.7	8.38	15.4	9.79	3.24	3.52	4.53	5.77	3.53	6.90	2.50	7.88
1,2,3,4,7,8,9-heptaCDF	0.84	0.92	1.08	0.80	0.80	1.40	0.41	0.98	0.69	0.18	1.76	2.15	2.41	1.34	1.94	nd<1.05	1.87
OctaCDF	3.80	3.93	4.14	3.91	3.30	4.74	2.69	4.49	2.80	2.02	23.7	28.8	30.9	16.0	48.5	15.5	59.3
ΣPCDFs	51.4	58.5	60.9	48.0	54.2	61.9	39.9	73.6	52.8	20.4	29.8	36.9	45.1	23.5	62.0	20.8	77.1
ΣPCDDs/Fs	81.3	81.1	91.8	87.7	84.2	91.7	68.3	106	72.5	27.0	56.5	61.9	69.5	36.9	89.3	38.0	125
Planar PCBs																	
non-ortho PCBs																	
PCB#77	48.9	87.6	43.2	50.0	85.8	21.7	40.3	39.3	27.0	22.0	8.86	15.2	23.5	18.1	127	139	97.4
PCB#81	6.96	8.16	5.24	5.86	6.47	3.22	7.13	5.27	3.17	2.12	nd<0.53	nd<0.53	0.88	1.06	6.42	7.69	5.43
PCB#126	9.70	10.0	9.23	9.77	9.01	6.00	9.17	11.3	5.98	4.79	1.01	2.66	2.41	1.71	8.28	8.74	13.4
PCB#169	4.50	2.71	4.15	2.49	3.23	2.78	3.17	6.16	2.81	2.49	0.89	1.46	0.97	0.84	1.21	4.61	5.62
mono-ortho PCBs																	
PCB#105	54.3	105	43.1	59.0	78.6	21.1	53.4	43.9	36.8	19.0	48.8	53.2	74.6	55.7	350	279	198
PCB#114	3.74	8.16	4.00	3.61	10.7	1.49	7.46	2.19	1.97	0.17	nd<0.35	1.81	2.42	2.91	17.5	17.0	9.09
PCB#118	85.3	168	111	130	158	48.1	123	85.1	86.2	41.5	109	39.8	68.3	74.3	779	647	457
PCB#123	2.61	7.16	2.81	7.45	7.32	1.87	5.08	2.54	2.93	1.30	0.35	1.13	2.30	3.19	22.3	19.1	8.93
PCB#156	14.6	15.3	13.6	14.7	14.8	6.71	15.9	12.1	13.1	5.97	15.8	9.74	12.5	15.9	230	160	109
PCB#157	2.24	1.79	4.53	5.35	5.96	3.53	5.01	5.21	3.88	2.42	2.56	2.48	0.87	2.16	24.6	19.6	15.9
PCB#167	4.99	6.07	4.30	6.36	6.40	3.85	8.06	4.13	5.57	2.82	9.49	2.94	0.88	4.23	101	95.9	51.9
PCB#189	4.00	2.94	5.19	3.34	3.61	2.21	4.69	3.97	4.02	1.82	nd<1.09	nd<1.09	nd<1.09	nd<1.09	27.9	20.9	16.0
Σplanar PCBs	242	423	250	298	389	123	282	221	193	106	196	130	190	180	1696	1419	988

- Y. Horii, N. Hanari, N. Yamashita, K. M. Aldous: *Environ. Polut.*, **126**, 169 (2003).
- 24) J. Falandysz, N. Yamashita, S. Tanabe, R. Tatsukawa: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **47**, 129 (1992).
- 25) W. W. Sulkowski, I. Korwel, L. W. Robertson: *Fresenius Environ. Bull.*, **12**, 152 (2003).
- 26) J. Falandysz, M. Kawano, M. Ueda, M. Matsuda, K. Kannan, J. P. Giesy, T. Wakimoto: *J. Environ. Sci. Health*, **35A**, 281 (2000).
- 27) S. Masunaga, Y. Yao, I. Ogura, T. Sakurai, J. Nakanishi: *Chemosphere*, **53**, 315 (2003).
- 28) J. V. Ryan, B. K. Gullett: *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4483 (2000).
- 29) K. S. Kim, K. H. Hong, Y. H. Ko, K. D. Yoon, M. G. Kim: *Chemosphere*, **53**, 601 (2003).
- 30) R. Weber, F. Iino, T. Imagawa, M. Takeuchi, T. Sakurai, M. Sadakata: *Chemosphere*, **44**, 1429 (2001).
- 31) A. Grochowalski, R. Chrzaszcz: *Organohalogen Compounds*, **32**, 76 (1997).
- 32) C. Lassen, E. Hansen, A. A. Jensen, K. Olendrzynski, W. Kolsut, J. Zurek, I. Kargulewicz, B. Debski, J. Skoskiewicz, M. Holtzer, A. Grochowalski, E. Brante, H. Poltimae, T. Kallaste, J. Kapturauskas: *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, **10**, 49 (2003).
- 33) A. Grochowalski, L. Gorski, I. Sliwka, J. Lasa: *J. Chromatography*, **502**, 160 (1990).
- 34) I. Ogura, S. Masunaga, J. Nakanishi: *Chemosphere*, **44**, 1473 (2001).

要 旨

大気汚染の長期的指標として有効性が確認されているクロマトを用い、日本、東京湾周辺地域及びポーランド、工業地域における塩素化ナフタレン (PCNs) 及びダイオキシン類の異性体別詳細分析を行った。東京湾周辺 10 地点より採集した試料中の PCNs 濃度は、250～2100 pg/g であり、ポーランド工業地域では、520～920 pg/g であった。両国とも PCNs に占める三塩素化及び四塩素化ナフタレンの存在割合が高かった (54 から 83%)。しかし、八塩素化ナフタレンは明らかにポーランド試料に多く、ポーランド特有の PCBs 製剤である chlorofen の影響が示唆された。また、東京湾周辺試料中の 2378 塩素置換ダイオキシン濃度は 27～110 pg/g、コプラナ PCBs で 110～420 pg/g であった。ポーランド試料ではそれぞれ 37～125 pg/g、990～1700 pg/g であった。ダイオキシンについても八塩素化物の割合がポーランドで高く、コプラナ PCBs 濃度レベルにも有意差が認められた。本研究手法により、常緑針葉樹葉を指標とした大気汚染の国際比較が可能であり、各国特有の発生源推定にも有用であることが判明した。