異性体組成の比較による 底質中ポリ塩素化ナフタレンの起源の推定

今川 隆, 山下 信義

工業技術院資源環境技術総合研究所 (〒305 茨城県つくば市小野川16-3)

[平成 8 年 5 月 24 日受理]

Estimation of Emission Sources of Polychlorinated Naphthalenes using Finger-print Method for Isomer Composition

Takashi IMAGAWA and Nobuyoshi YAMASHITA

National Institute for Resources and Environment,
(16-3 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305)

[Received May 24, 1996]

Summary

Compositions of chemical substances have characteristics depending on their sources. In the case of polychlorinated naphthalenes (PCNs), possible sources are the technical products in the past and the incineration of wastes. In this study, isomer compositions of PCNs in several sediment samples were compared with those of PCNs in source samples. The isomer patterns of PCNs in sediment samples were different from those in incineration samples but resembled with those in technical PCNs, showing similarity indices higher than 0.6, average 0.86. However, concentrations of isomers substituted on more than three within 1-, 4-, 5- or 8- positions were exceptionally lower in environmental samples than those in technical PCNs. This phenomenon was explained to be the result of biodegradation. Thus the PCNs in the samples measured here were considered to be originating mainly from industrial production of PCNs in the past.

Key words: polychloronaphthalene, emission source, similarity index

1. はじめに

河川や近海の底質から人間活動に伴い発生する有害物質が検出されるケースは多いが、どのような種類の発生源がどの程度寄与しているかは明らかでない場合がほとんどである。このような場合に汚染源を判別する手法を確立することは、汚染防止対策を講じたり、汚染の広が

りを調べる上で重要である。

ポリ塩素化ナフタレン(PCNs)は、ポリ塩素化ジベンゾジオキシン(PCDDs, いわゆるダイオキシン), ポリ塩素化ジベンゾフラン(PCDFs)やポリ塩素化ビフェニル(PCBs)と同様に、多種類の異性体からなる化合物群であり、ダイオキシン類と同様の毒性を持つ異性体の存在も指摘されている¹⁾。PCNsの場合、基本骨格上の位置に

応じて反応性が大きく異なる性質があるため、その異性体組成は生成起源に応じて識別可能な特徴を持っている。このため、PCNsの異性体組成はそれらの発生源の種類を特定するための指標となり得るものとして注目される。PCNsの発生源としては、過去における工業的用途での生産²⁾および現在も行われている廃棄物焼却³⁾が主要なものと考えられる。Dorr⁴⁾はPCNsの同族体組成から起源を論じようとしたが、同族体分布は、それらの揮発性の相違から必ずしも発生源と同じになるとは限らないので、各同族体中の異性体パターンを比較する必要がある。尾崎ら⁵⁾は、電機工場近くの底質から検出されたPCNをECD付きガスクロマトグラフで分析し、クロマトグラムパターンをPCN製剤であるハロワックスと比較している。しかし、環境中から検出されるPCNsの異性体を個別に同定し、その組成を解析して起源を論じた報告はない。ここでは、異性体組成を指標としたフィンガープリント法を底質試料中のPCNsに適用して発生源を推定した結果について述べる。

2. 実験

2. 1 機器分析

PCNsの分析は、日立M-80B型GC/MSにより、分子イオンに対する選択イオン検出で行った。ここで分析の対象とした同族体は3塩素化物から6塩素化物までで、測定条件と測定質量数をTable 1に示す。異性体の同定用標準物質は、既報⁶⁾で合成したものをを用い、定量用標準物質としては原子発光検出器付きガスクロマトグラフで組成を測定済みのハロワックス溶液⁷⁾を用いた。質量分析計で分子イオンを測定しても異性体ごとの相対感度の相違は大きく問題にならないことは確認されている⁷⁾。既報⁶⁾ではOV-1701を用いていたがこのカラムではトリクロロナフタレンの、1,2,4-と1,4,6-および1,4,5-と1,3,8-の二組の異性体が分離できない。これらは起源を判別する上で重要な異性体であるため、本研究ではDB-5カラムを用いている。

Table 1 Operating condition of GC/MS M-80B

MS Type	Sector type (Electric field preceding)
Column	DB-5 0.25mm, 60m
Oven temp.	140°C to 280°C, 4°C/min
Injection	Solventless, 280°C
Carrier gas	He, 1.5kg/cm ²
Ion source temp.	180°C
Ionization	EI, 70eV
Measured m/z (abundance)	
Trichloronaphthalene	230(100%), 232(97%)
Tetra-	264(78%), 266(100%)
Penta-	300(64%), 302(100%)
Hexa-	334(80%), 336(100%)

Table 2 Selected samples for evaluating source pattern of PCNs isomers

Sources	Samples
Chemical industry	Halowax 1001, 1014, etc.
Municipal waste incineration	(A) Fly ash from a stoker incinerator
	(B) Fly ash from a fluidized bed incinerator
Peculiar waste incineration	Fly ash from an industrial waste incinerator (rotary kiln and secondary chamber)
	Thermal decomposition product of poly-(vinylidene chloride)

2. 2 発生源試料の分析

はじめに、PCNsの発生源として、化学合成、一般廃棄物焼却、特殊な廃棄物焼却を考え、それらの代表的な試料として、Table 2に示す試料を選んだ。これらの試料をそれぞれ以下のような手順で調製した。

- 1) ハロワックス：n-ヘキサンで希釈して、ハロワックス1001は2.07mg/l、ハロワックス1014は1.73mg/lの溶液とした。
- 2) 一般廃棄物焼却フライアッシュ：一般廃棄物焼却炉のフライアッシュ中のPCNsには二通りのパターンが現れる⁸⁾。ここでは、それぞれのパターンを持つグループの中から典型的なパターンを示す焼却プラントから採取したフライアッシュ一つずつを選んだ。常法に従い、塩酸処理、水分除去後トルエンでソックスレー抽出した抽出液を、アルカリ洗浄、濃硫酸洗浄した後、活性化銅、シリカゲルカラム、アルミナカラムで精製し1~10mlのn-ヘキサン溶液とした。
- 3) 特殊な廃棄物関連試料：廃油や化学系スラッジ等の産業廃棄物を焼却するプラントの二次焼却炉のフライアッシュを一般廃棄物焼却フライアッシュと同様に処理した試料を調製した。加えて、ポリ塩化ビニリデン樹脂20mgを石英管内で空気気流下、700℃約5秒間熱分解する実験を行った。熱分解生成物は、フロリジル吸着したものをアセトンで溶出し、n-ヘキサンで希釈した。

2. 3 底質試料の分析

底質試料はTable 3に示す5地点でa, b, d, eはエクマンバージ採泥器により採取した。cは、米沢義堯氏らからスミス・マッキンタイヤ採泥器にて採取した試料の供与を受けた。これらの試料の抽出は以下に行った。湿泥を風乾後粗大片を除いて粉碎し、48メッシュの

Table 3 Sampling point and date of sediment samples

a	Tsurumi river (Tsurumi-ohashi, Kawasaki)	1994. 2. 8
b	Dokai bay (Kurosaki, Kitakyushu)	1993. 3. 23
c	Keihin cannal (Kawasaki)	1993. 6. 1
d	Seki river (Kasugayama-hashii, Joetsu)	1992. 11. 10
e	Hokura river (Minato-hashii, Joetsu)	1992. 11. 10

篩を通過したものをトルエンで24時間ソックスレー抽出した。トルエン抽出液は、濃縮しn-ヘキサンに転溶後、水酸化カリウム水溶液、濃硫酸で洗浄した。さらに活性化銅で硫黄を除いた後、シリカゲルカラムで精製し、n-ヘキサン0.5~5mlで定容としたものを機器分析に供した。

3. 結果

3.1 発生源における異性体組成

3.1.1 化学合成起源

ハロワックスは、塩素化の割合によって多少異性体組成が異なったが、どの製品番号でも共通した配向性を示し、3塩素化物では1,4,5-, 1,4,6-, 4塩素化物では1,2,5,8-, 1,3,5,8-, 1,2,4,8-, 1,4,5,8-, 5塩素化物では1,2,4,5,8-, 1,2,4,7,8-などが主要な異性体であった。平均置換塩素数が3.5のハロワックス1001と、4.7のハロワックス1014の間で、3~4塩素化物異性体組成の違いは図1に示す程度である。4塩素化物の1,3,5,7-, 1,2,5,8-などに違いが現れているが、主な異性体の種類には違いがないことが分かる。5~6塩素化物はハロワックス1014以外の製品では極めて含有率が低かったが、3~4塩素化物の含有率はハロワックス1001等の方が高かったため、化学合成起源のPCNsの代表組成として、3および4塩素化物ではHW1001の組成を用い、5および6塩素化物ではHW1014のものを用いることとした。化学合成起源のPCNsの各異性体含有率として類似度計算に使用する値をTable 4のデータ1列目にしめす。

3.1.2 廃棄物焼却起源

焼却関連試料の異性体パターンがハロワックスのような化学合成物と大きく異なる特徴的なパターンを持つことは既に報告した。しかし、その後の調査で廃棄物焼却フライアッシュの試料の大半はこのパターンに分類できるが、流動床炉の場合は、これとかなり違ったパターンが現れることが多いことが分かった。ストーカ炉からのフライアッシュAと流動床炉からのフライアッシュB中のPCNsの異性体組成を数値化してTable 4のデータ2列目、3列目に示す。表に示すように、両者の異性体組成は大きく異なっている。実際にはこのAとBの中間的なパターンも存在するが、A、Bどちらに対しても類似度が低いサンプルでは、中間的な試料についても類似度は低いと考えられ、この2つの典型的な値に対して評価を行うことにする。産業廃棄物焼却炉から採取したフライアッシュ中のPCNs組成は、Aのものに近いパターンであった。一方、ポリ塩化ビニリデンの熱分解生成物は、1,3,6-および1,3,6,8-異性体がほとんどであり、その理由は構造的にポリ塩化ビニリデンでは塩素の置換位置が炭素鎖上でひとつおきにかたよるような配置になっていて、熱分解において元の構造を一部保持してPCNsに変化したためと考えられる。このような特徴を持つ試料があれば容易に見分けがつくことから、組成の数値化は敢えてしない。しかし、廃棄物中にポリ塩化ビニリデンやその他の特殊構造を持つ物質が多く含まれるような場合もあるので考慮には入れておく必要がある。

Fig. 1 Comparison of isomer composition of tri- and tetrachloronaphthalenes in Halowax 1001 and 1014

Table 4 Lists of isomer compositions of source samples and sediments

	Sources			Sediments		
	Halowax	Ash A	Ash B	Tsurumi	Dokai	Keihin
• Trichloronaphthalenes						
1,2,3-/2,3,6-	0.0033	0.3020	0.2340	0	0.0322	0
1,2,4-	0.0890	0.0992	0.0968	0	0.0341	0.0311
1,3,7-	0	0.0383	0.0076	0	0	0
1,3,8-	0	0.0471	0.0651	0	0	0
1,2,5-/1,2,6-	0.0328	0.1065	0.0268	0.0338	0.0634	0.0485
1,2,7-/1,6,7-	0.0300	0.1812	0.0337	0.0543	0.0312	0.0261
1,2,8-	0.0299	0.0568	0.3896	0	0	0
1,3,5-/1,3,6-	0.0682	0.0961	0.1114	0.1055	0.0946	0.0845
1,4,5-	0.2328	0.0430	0.0260	0.0087	0.1132	0.0883
1,4,6-	0.5140	0.0299	0.0089	0.7977	0.6312	0.7216
• Tetrachloronaphthalenes						
1,2,3,4-/1,2,6,7-/1,2,3,7-	0.0071	0.3444	0.2556	0.0267	0.0315	0
1,3,6,7-	0	0.0667	0.0072	0	0	0
1,2,3,6-	0	0.0525	0.0035	0	0	0
1,2,7,8-	0.0160	0.0242	0.0882	0	0	0
1,2,5,6-/1,3,6,8-	0.0059	0.0545	0.0348	0.0188	0.0484	0.0296
1,2,3,8-	0	0.0253	0.0489	0	0	0
1,2,4,5-/2,3,6,7-	0.0400	0.102	0.0989	0.0025	0.0129	0
1,2,4,6-/1,2,4,7-/1,2,5,7-	0.1957	0.1495	0.0538	0.3381	0.3016	0.2875
1,3,5,7-	0.0370	0.0202	0	0.2045	0.1395	0.1469
1,4,6,7-	0.0570	0.0263	0.0089	0.2238	0.1073	0.1268
1,3,5,8-/1,2,3,5-	0.1380	0.0697	0.0722	0.1287	0.1500	0.1607
1,2,4,8-	0.1210	0.0242	0.1711	0.0104	0.0258	0.0613
1,2,5,8-/1,2,6,8-	0.2327	0.0364	0.1571	0.0277	0.1589	0.1871
1,4,5,8-	0.1496	0.0040	0	0.0188	0.0242	0
• Pentachloronaphthalenes						
1,2,3,5,7-/1,2,4,6,7-	0.0931	0.203	0.0535	0.2389	0.2042	0.1961
1,2,4,5,7-	0.0125	0.0279	0.0170	0.0410	0.0526	0.0427
1,2,4,6,8-	0.1183	0.0185	0.0396	0.2064	0.1689	0.1384
1,2,3,4,6-/1,2,3,5,6-	0.0355	0.2497	0.1495	0.0757	0.0630	0.0900
1,2,3,6,7-	0.0007	0.2076	0.0322	0	0	0
1,2,4,5,6-	0.1374	0.0357	0.0594	0.0886	0.1059	0.0842
1,2,4,7,8-	0.1785	0.0564	0.2157	0.1240	0.1702	0.1719
1,2,3,5,8-/1,2,3,6,8-	0.1464	0.0358	0.0982	0.1127	0.1176	0.1384
1,2,4,5,8-	0.2667	0.0084	0.0561	0.1127	0.1176	0.1384
1,2,3,4,5-	0.0085	0.0526	0.1590	0	0	0
1,2,3,7,8-	0.0025	0.1043	0.1200	0	0	0
• Hexachloronaphthalenes						
1,2,3,4,6,7-/1,2,3,5,6,7-	0.0265	0.7448	0.1314	0.0480	0.0571	
1,2,3,4,5,7-/1,2,3,5,6,8-	0.1087	0.1172	0.1454	0.1689	0.2063	
1,2,3,5,7,8-	0.1919	0.0432	0.2271	0.2994	0.2540	
1,2,4,5,6,8-/1,2,4,5,7,8-	0.4305	0.0112	0.0942	0.3082	0.2095	
1,2,3,4,5,6-	0.0736	0.0502	0.3057	0.0616	0.0942	
1,2,3,4,5,8-	0.1688	0.0042	0.0317	0.1137	0.1788	
1,2,3,6,7,8-	0	0.0293	0.0645	0	0	

3. 2 底質中PCNsの異性体組成

底質中のPCNsの量はTable 5に示す通りで、3～5塩素化物の異性体組成は鶴見川、洞海湾、京浜運河の底質で測定できたが、新潟県上越市の関川、保倉川の試料では今回抽出に供した試料量では検出限界(各0.1ng/g)以下であった。

Table 4の4, 5, 6列目にそれぞれ鶴見川、洞海湾、京浜運河の底質中のPCNs異性体組成を示す。ただし、京浜運河の試料で6塩素化物の濃度は、異性体組成を精度良く求めるには不十分であったため記載していない。

3. 3 類似度の計算

以上で典型的発生源および汚染底質試料中におけるPCNs異性体組成値がTable 4にまとめられた。これらの値を基に、Moritaら⁹⁾の提案した類似度の計算を行った。試料A, Bに含まれる同族体のうちのある異性体成分*i*の含有率をそれぞれ*A_i*, *B_i*とした場合の組成の類似度*S*は

$$S = \sum (A_i B_i) / (\sum (A_i)^2 \sum (B_i)^2)^{1/2}$$

Table 5 Concentration of PCNs in sediments (ng/g)

Congener	Tsurumi R.	Dokay Bay	Keihin Canal
Trichloronaphthalene	43	5.3	2.3
Tetrachloro-	36	5.8	2.2
Pentachloro-	17	8.0	1.9
Hexachloro-	4	8.3	0.9

Table 6 Similarity indices of isomer compositions between sediment and source samples

		To sources		To sample	
Trichloronaphthalene					
	HW	Ash A	Ash B	Tsurumi	Dokai
Tsurumi R.	0.905	0.138	0.056	-	-
Dokai Bay	0.962	0.215	0.103	0.982	-
Keihin Canal	0.948	0.151	0.065	0.992	0.996
Tetrachloronaphthalene					
	HW	Ash A	Ash B	Tsurumi	Dokai
Tsurumi R.	0.616	0.415	0.237	-	-
Dokai Bay	0.825	0.478	0.425	0.912	-
Keihin Canal	0.838	0.395	0.416	0.893	0.987
Pentachloronaphthalene					
	HW	Ash A	Ash B	Tsurumi	Dokai
Tsurumi R.	0.810	0.542	0.577	-	-
Dokai Bay	0.870	0.516	0.648	0.983	-
Keihin Canal	0.892	0.550	0.686	0.966	0.989
Hexachloronaphthalene					
	HW	Ash A	Ash B	Tsurumi	Dokai
Tsurumi R.	0.874	0.256	0.761	-	-
Dokai Bay	0.935	0.207	0.702	0.960	-

で定義される。

各底質試料の発生源に対して、および試料間での類似度を3～6塩素化物各同族体別にTable 6に示す。

4. 考察

4. 1 類似度による起源の評価と生物分解の影響

底質試料間では類似度は非常に高くほとんどの試料、同族体について0.96以上であり、唯一4塩素化物の場合鶴見川底質中と他の底質試料の類似度は0.9程度に下がっている。ハロワックスと底質との間の類似度も、鶴見川底質に対して4塩素化物での0.62と低いほかは全て0.8以上と概して高い値を示している。一方、底質と焼却由来のPCNsとの間の類似度は、B炉試料の5, 6塩素化物に対してのみ高くなっているがそれでも0.65～0.76で底質とハロワックスの間の類似度を下まわり、他はほとんど0.5以下で、3～4塩素化合物では特に低いことが分かる。以上の結果から判断して、ここで分析した底質試料中に検出されたPCNsは、化学合成起源のものの率が高いと考えられる。4塩素化物で底質とハロワックスの類似度が低いことの原因として、環境中での生物分解等による組成変化があげられる。

環境試料中では、生物分解作用により発生源のパターンが変化しているはずであるから、本来は変化を考慮したパターンと比較しなければならない。しかし、そのようなデータは得られていないので、ここではあくまで発生源と考えられるものの自体の組成と比較した。環境中でのPCNsパターンが発生源パターンに対して何らかの規則性のある傾向を持つ相違を示すならば、その原因が生物分解等による変化として妥当なものかどうか問題になる。

この相違の内容を個々の異性体についてみるために、ハロワックスおよび底質試料における主なPCNs異性体含有率を図2に比較して示す。図より、主にナフタレン環のperi位置(いわゆるα位)が塩素置換された異性体ほどハロワックスと比較して底質試料中では比率が低くなっていることが分かる。特に鶴見川底質ではこの傾向が強く、1,4,5-Tri, 1,4,5,8-Tetra, 1,2,5,8-Tetraなど4塩素化物以下でperi置換の多い異性体ほど顕著に比率が下がっている。

1-, 4-, 5-, 8-はナフタレン環上で反応性が高い位置であり、生物分解による脱塩素が優先的に起こっても不思議ではなく、鶴見川の底質では分解活性が高いものと考えられる。

4. 2 焼却起源PCNsの特徴的異性体

焼却由来試料A, B間では、3～4塩素化物での類似度は0.6～0.8と底質やハロワックスに対してよりは高くなっている。ただし、例外として5塩素化物ではBの試

Fig. 2 Comparison of major isomer content between Halowax and sediments

料に対してA試料とハロワックスの類似度は大差なく、6塩素化物では逆にハロワックスの方がBに近くになっている。このような点から、焼却生成物としての指標として用いるなら、3および4塩素化物同族体が適していると考えられる。特に6塩素化物ではピーク数が少ないため類似度に差が現れにくくなる。

異性体についてみると、ストーカ炉からの試料中に多い1,2,3,6,7-や2,3,6,7-異性体は、ハロワックス中にはほとんどなく、これらの炉からの排出物の指標として用い得ると考えられる。しかし、流動床炉ではこれらの異性体の比率は低い場合も多いので、他の異性体を指標に用いる必要がある。一部の流動床炉では、1,8-位の置換率が高い組成となっていて、これは特に3～4塩素化物において特徴的パターンとして現れ、焼却プラント間でも発生源の判別指標となり得る。また、普遍的な燃焼起源のPCNsの指標が必要な場合は、大半の焼却プラントで比較的高い率で生成している、1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,3,4-などの異性体が候補となる。実際に、洞海湾の底質からは小さいながらこれらのピークも現れている。しかし、ここで検討した以外にもPCNsが発生する特殊な化学プロセスが原因でこれらの異性体が生成する可能性も無視できず、燃焼起源のPCNsが本当に検出されたかどうかについてはダイオキシンなど他種類の化学物質の有無や空間的分布を調べる必要がある。

5. おわりに

以上のように、鶴見川河口、洞海湾、京浜運河の底質を分析した結果、いずれも化学合成されたPCNsが主な起源であると判断された。これらの試料は全て工業地帯

Table 7 Similarity indices of PCNs isomer composition between source samples

Trichloronaphthalene	Ash A	Ash B
Halowax	0.220	0.147
Ash A	-	0.632
Tetrachloronaphthalene	Ash A	Ash B
Halowax	0.371	0.564
Ash A	-	0.799
Pentachloronaphthalene	Ash A	Ash B
Halowax	0.320	0.628
Ash A	-	0.644
Hexachloronaphthalene	Ash A	Ash B
Halowax	0.127	0.570
Ash A	-	0.425

での試料であり、妥当な結果と考えられる。しかし、PCNsはすでに20年以上前に製造が中止されているため、過去に排出されたものが残留しているのか、あるいは封入されている廃棄物などからの漏出があるのかが大きな問題である。後者の場合は早急に対策を講じる必要がある。焼却による生成物については、識別用異性体が明らかになったので、今後コアサンプルなどについて同様の解析を試みたい。

要 約

底質中に検出されるポリ塩素化ナフタレン (PCNs) の異性体組成を3～6塩素化物についてそれぞれ分析し、発生源での組成を示すと考えられる試料と比較することによってその起源を推定した。ここで分析した鶴見

川, 京浜運河, 洞海湾の底質では, いずれも化学合成されたハロワックスとの類似度が高い組成を示したが, 一部の異性体が例外的に減少していた。この原因はこれらの異性体が構造的に生物分解を受けやすいためと説明できる。一方, 廃棄物焼却起源のPCNsは, 一部の流動床炉でハロワックス類似の組成の6塩素化物異性体が生成するケースを除き, ハロワックスおよび底質試料との類似度は低く, 化学合成起源のものと区別ができることが分かった。

文 献

- 1) A. Hanberg, F. Wærn, L. Asplund, E. Haglund and S. Safe: Swedish Dioxin survey: Determination of 2,3,7,8-TCDD toxic equivalent factors for PCBs and PCNs using biological tests, *Chemosphere*, **20**(7-9), 1161-1164 (1990)
- 2) 滝澤行雄, 「芳香族塩素化合物」: 環境保健レポート, No. **42**, 83-110 (1975)
- 3) 中野 武, 沖 典男, 辻 正彦, 奥野年秀: 廃棄物の焼却に伴う有機塩素化合物の生成, *環境化学*, **2**(4), 833-844
- 4) G. Dörr, M. Hippelein and H. Kaupp: Analysis and seasonal/regional variability of ambient air concentration of polychlorinated naphthalenes, *Organohalogen Compounds*, **20**, 95-98 (1994)
- 5) 尾崎 邦雄, 本山俊介, 村山 等: ガラスキャピラリーカラム付ガスクロマトグラフを用いたポリ塩素化ナフタレンの分析, 新潟県公害研究所研究報告, 1981(6), 105
- 6) 今川 隆, 山下信義, 宮崎 章: フライアッシュ及びハロワックス中のテトラ〜ペンタクロロナフタレン異性体の同定, *環境化学*, **3**, 221-230 (1993)
- 7) 今川 隆, 山本佳孝: 原子発光検出器によるポリ塩素化ナフタレン製剤組成の分析, *分析化学*, **43**, 629-633 (1994)
- 8) T. Imagawa and M. Takeuchi: Relation between Isomer Composition of Polychlorinated Naphthalenes and Congener Composition of PCDDs/PCDFs from Incinerators, *Organohalogen Compounds*, **23**, 487-490 (1995)
- 9) M. Morita, A. Yasuhara and H. Ito: Isomer specific determination of PCDD and PCDF in Incinerator related samples, *Chemosphere*, **16**(8-9), 1959-1964 (1987)