

## 4.5 ダイオキシンの発生源解析と環境動態（横浜国立大学研究グループ）

### 1) 日本のダイオキシン汚染原因の解析

数年前まで日本はダイオキシン汚染が深刻で、都市ごみや産業廃棄物焼却が主たる原因だという認識が一般的であり、政府は焼却施設を対象としたダイオキシン対策を急速に採ってきた。しかし、本プロジェクトの研究成果はこのような認識が誤りであることを証明し、実態に基づいた対策の再構築が必要なことを明らかにした。以下では、環境汚染の対策を立案する時に最初に解明しなければならない、汚染源の特定に関する研究とダイオキシン類の環境挙動に関する研究の成果を述べる。

#### 1) - (1) 主要な汚染源の主成分分析による推定

プロジェクトではダイオキシン汚染の原因解明を試み、ほぼ満足のゆく結果を得た。その成功の理由の一つはダイオキシン類の全コンジェナー分析を行い、その詳細データに基づいて解析を行った点にあった。具体的には、四塩素から八塩素までのダイオキシンとジベンゾフランの全コンジェナーを対象に分析を行い、ガスクロマトグラフによる分離能による制限から80余りの単独、あるいは複数のコンジェナー群として同定、定量した。本研究では環境汚染状況を支配する要因を抽出する目的で主成分分析によりこの詳細データを解析した。抽出された要因は汚染源として解釈が可能であった。主成分分析とは変量群の中から群全体の特徴を表す典型的な指標、すなわち主成分を見いだす統計手法である。しかしながら、全コンジェナーの詳細分析は一般には行われておらず、多くの環境モニタリングにおいては毒性の強いとされる2,3,7,8-塩素置換コンジェナーだけが分析の対象とされている。そこで、全コンジェナー情報と2,3,7,8-コンジェナーを中心とする情報では汚染源の解析力にどのような違いがあるかを、具体例を用いて比較した。例としたのは東京湾の表層堆積物7地点と堆積物コア1本(13層)および、関東地域の3地点の土壌、計23試料である(Sakurai et al. 2000; Yao et al. 2000)。

##### 1) - (1) - (1) 全コンジェナー情報による主成分分析

全コンジェナー情報(23試料、82のコンジェナー・グループ)を用いたときの主成分分析の結果を最初に示す。計算は統計ソフト(Statistica 2000, Rel. 5.5A, StatSoft, Inc.)を用いた。結果を表4-5-1に示す。固有値が1以上の(情報量が入力した1つの試料のそれより大きい)主成分として5つが抽出され、主要な3成分で累積寄与率が93%となった。それらは、因子負荷量の大きいコンジェナーの特徴から(図4-5-1) 燃焼、ペンタクロロフェノール(PCP)および、クロロニトロフェン(CNP)由来のダイオキシンと解釈された。PCP

と CNP は日本で大量に使用された水田除草剤である。また、小さい2つの主成分の解釈は困難であった。

表4 - 5 - 1 . 種々の組成情報における主成分分析結果  
(バリマックス回転後、固有値 > 1 の主成分)

情報	主成分	寄与率	累積寄与率	特徴的コンジェナー [ 因子負荷量 > 0.7 ]	解釈
全コンジェナー	PC1	0.50	0.50	TeCDFs & PeCDFs & HxCDFs の大部分、PeCDDs の多く、HxCDDs のいくつか。	燃焼
	PC2	0.25	0.75	HxCDDs & HpCDFs の大部分、HxCDFs のいくつか、HpCDDs、OCDD、OCDF。	PCP
	PC3	0.18	0.93	1,3,6,8-/1,3,7,9-TeCDDs & PeCDDs, 2,4,6,8-TeCDF	CNP
	PC4	0.021	0.95	(1,2,4,7,9-/1,2,3,4,9-/1,2,3,8,9-PeCDFs)*	困難
	PC5	0.016	0.98	(1,2,8,9-TeCDF)*	困難
2,3,7,8-コンジェナー	PC1	0.50	0.50	HxCDDs、HpCDD、OCDD、2,3,7,8-TeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、HpCDF、OCDF。	困難
	PC2	0.46	0.96	2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、PeCDFs、1,2,3,6,7,8-/2,3,4,6,7,8-/1,2,3,7,8,9-HxCDFs。	困難
2,3,7,8-コンジェナー + 非	PC1	0.45	0.45	OCDD、OCDF、HpCDDs、HpCDFs、HxCDDs と HxCCFs のいくつか。	PCP
	PC2	0.40	0.85	TeCDFs & PeCDFs & HxCDFs の大部分。	燃焼
2,3,7,8-同族体	PC3	0.11	0.96	非 2378-TeCDDs、非 2,3,7,8-PeCDDs。	CNP
2,3,7,8-コンジェナー + いくつかのコンジェナー + 非	PC1	0.41	0.41	OCDD、OCDF、HpCDDs、HpCDFs、HxCDDs & HxCDFs のいくつか。	PCP
	PC2	0.38	0.79	TeCDFs & PeCDF & HxCDFs の大部分。	燃焼
2,3,7,8-同族体	PC3	0.18	0.96	1,3,6,8-/1,3,7,9-TeCDDs、他 -TeCDDs、他 -PeCDDs。	CNP

\* 因子負荷量 > 0.3

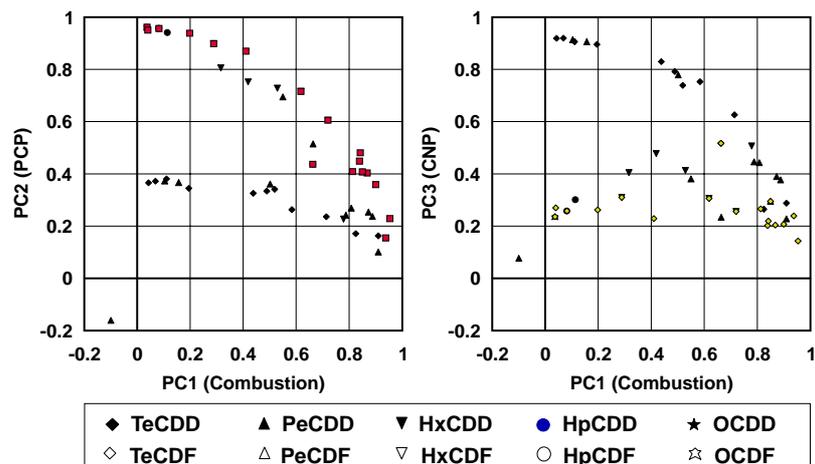


図4 - 5 - 1 . 全コンジェナー情報による主成分分析結果の因子負荷量プロットは2,3,7,8-塩素置換コンジェナー

1) - (1) - (2) 2,3,7,8-置換コンジェナー情報による主成分分析

2,3,7,8-コンジェナーのみの情報を用いて解析した場合は(23 試料、17 コンジェナー) 固有値が1を越える主成分は2つしか抽出されなかった(表4 - 5 - 1)。17個の2378-コンジェナーが、前節で行った全コンジェナーを用いた場合の因子負荷量プロットにおいてどこに位置するかを図4 - 5 - 1に示した。燃焼とPCP に対しては因子負荷量(その主成分との相関の強さ)が0.8を越える2,3,7,8-コンジェナーが複数存在する。しかし、CNP に対しては因子負荷量が0.5を越える2,3,7,8-コンジェナーは1つしかなく、それも0.6程度である。2,3,7,8-コンジェナー情報だけではCNP 由来のダイオキシンを抽出し難いことは明らかである。

1) - (1) - (3) 2,3,7,8-置換コンジェナー + 同族体組成による主成分分析

次に、同族体組成を加えた場合を検討する。各同族体濃度から2,3,7,8-コンジェナー濃度を差し引いた非2,3,7,8-同族体濃度を情報として加えて主成分分析を行った。変数の数は2,3,7,8-コンジェナー17種に非2,3,7,8-の4~7塩素までの同族体の8種が加わり、合計25になる。全コンジェナー情報による解析で得られた主要3主成分に対応すると判断される3主成分が抽出された(表4 - 5 - 1)。これは、非2,3,7,8-TeCDDs と非2,3,7,8-PeCDDs がCNP に対応する主成分において高い因子負荷量を有しているからである。すなわち、燃焼、CNP、PCP の3つの発生源だけを考慮すれば良い場合には、同族体情報を加えることは有効である。しかし、固有値1以上の他の主成分は抽出されず、この他の要因を抽出できるかは疑問である。また、寄与率ではPCP の寄与が大きく見積もられ、2,3,7,8-コンジェナーが比較的高塩素に多いことがこの偏りを生じていると見られた。

### 1) - (1) - (4) 2,3,7,8-置換コンジェナー + 1,3,6,8-TeCDD 等のコンジェナー + 同族体組成

1,3,6,8-や 1,3,7,9-TeCDD など CNP 中で濃度の高いコンジェナー等を 2,3,7,8-コンジェナーに加えて個別に定量するという試みが最近しばしば行われるようになった。これらの情報を加えた効果を見積もってみる。解析に加えたのは、1,3,6,8-、1,3,7,9-TeCDDs と 1,3,6,8-、1,2,7,8-TeCDFs の 4 コンジェナーである。変数は 29 となる。得られた結果は表 4 - 5 - 1 で、2,3,7,8-コンジェナー + 同族体組成の場合とほとんど変わらなかった。加えた変数 1,3,6,8-と 1,3,7,9-TeCDDs は CNP に対応する主成分と関係が深く、1,3,6,8-と 1,2,7,8-TeCDF は燃焼と関係が深いと解析された。従って、これらを加えることで、解析の信頼性を上げる効果はあってもそれ以外の要因の抽出に至る可能性は低いと考えられる。

### 1) - (2) 重回帰分析により抽出された発生源からの寄与の推定

主成分分析では、コンジェナー（変数）間の相関から計算された相関行列に基づいて解析を進めたため、結果として得られた各主成分の寄与率は実際の濃度を反映しない。また、各試料（ケース）に対して算出される因子スコアも実際の汚染濃度に対応はしない。そこで、実際のダイオキシン濃度に対応する各汚染源の寄与を求めるには別の解析方法が必要となる。ここでは重回帰分析により実際の寄与率を求めることにした。独立変数として発生源のダイオキシン組成を、従属変数として各試料のデータを入力することで、寄与を計算した。

全コンジェナー情報をまとめて一度に重回帰分析した場合には、結果が発生源の組成に大きく依存するという問題があった。特に農薬の場合、製剤によりダイオキシン組成の変動が大きく、その平均的なコンジェナー組成を決定することが難しい。特に PCP の場合、OCDD 濃度が他のコンジェナーに比べて飛び抜けて高いので、OCDD 濃度の設定が重回帰分析結果を左右した。しかし、各同族体内の異性体組成は比較的一定していた。このようなことから、新しい試みとして、同族体別に重回帰分析し、それらを集計するという方法を考えた。この方法は、環境媒体間を移動する間に生じる同族体組成の変化の影響も受けないという利点も併せ持っている。今回の解析では、主要な発生源（独立変数）が 3 つなので、重回帰分析には 4 つ以上の異性体（ケース）が必要である。このため、PCDDs では、HxCDDs、HpCDDs と OCDD を、PCDFs では HpCDFs と OCDF を合わせて計算する必要があった。それでも、全コンジェナーをまとめて解析するより、入力情報として必要な各発生源の同族体組成の不確かさによる解析の不安定さを大きく減らすことができた。このことは、重回帰分析結果から求めた TEQ の推定値が実測の値に近くなったことで間接的に示された。

### 1) - (3) 宍道湖流域におけるダイオキシン類の収支

以上に示した主成分分析と重回帰分析を組み合わせた汚染源解析を宍道湖流域に適用した結果を以下に示す。ここの解析に用いたデータは、金井ら（地質調査所）により 1994 年に採取され、年代測定された宍道湖の堆積物コアと、山室ら（地質調査所）により採取された宍道湖の生物試料を本プロジェクトにおいて分析したものである。

#### 1) - (3) - (1) 宍道湖堆積物コアに記録された汚染の歴史

堆積物中のダイオキシン類 (PCDD/DFs) は 1940 年代から 1950 年代にかけてゆっくり上昇、1960 年代に急上昇、1970 年代初めに少し減少した後、変化は少なかった。1960 年代の急上昇は O<sub>8</sub>CDD や H<sub>7</sub>CDD によっていた。また、1970 年代初め O<sub>8</sub>CDD は減少しているが、T<sub>4</sub>CDD は増加していた。PCDD/DFs の由来を解析するために異性体別分析データ（単一または複数の異性体からなる 83 のピークを変数とし、コアを切った 12 個の円盤をケースとした）に対し、相関行列を用いた主成分分析を適用した。その結果、第 3 主成分までで累積寄与率は 95% を越え、それらの特徴的な異性体から、第一主成分と第二主成分を、それぞれ、ペンタクロロフェノール (PCP)、クロロニトロフェン (CNP) に含まれたダイオキシン不純物と判断した。両者は日本で大量に使用された水田除草剤である。第三主成分は特徴が必ずしも完全に一致はしないが、4~5 塩素の PCDD/DF 異性体で因子負荷量が大きいものが多かったので、もう一つのダイオキシン類の主たる発生源である燃焼由来と解釈した。以上より、宍道湖堆積物中 PCDD/DFs は主として上記の 3 つの由来からなるとして扱えることになる。そこで、これらの 3 つの発生源における異性体組成のデータを用いて重回帰分析により堆積物での寄与の大きさを算出した。PCP の異性体組成は、本プロジェクトにおいて日本の PCP 製剤 (n=4) について測定した組成比率の平均を同族体組成が主成分分析から予想されたものに近くなるよう修正して得た。CNP の異性体組成としては、本プロジェクトにおいて測定した CNP 製剤 (n=5) の組成比率を使用量の変遷で加重平均したものをを用いた。燃焼由来の異性体組成としては、本プロジェクトにおいて関東地域の大気降下物の測定から得た組成の平均を用いた。結果は図 4 - 5 - 2 に示す通りで、PCP 由来は 1960 年代後半に最大になり、その後はわずかに減少。CNP 由来は 1975 年頃に最大になりその後はわずかに減少。燃焼 (大気降下) 由来は 1960 年代後半に最大になりその後はほぼ一定と推定された。この結果を毒性等価量 (TEQ) に換算するため、各発生源の異性体組成における TEQ / PCDD/DFs 比を用いて計算した結果は図 4 - 5 - 3 の様になった。宍道湖の最近の堆積物 (表層堆積物) では、PCP、CNP、お

よび、燃焼の寄与率は、それぞれ、50%、4%、46%程度と推定された。

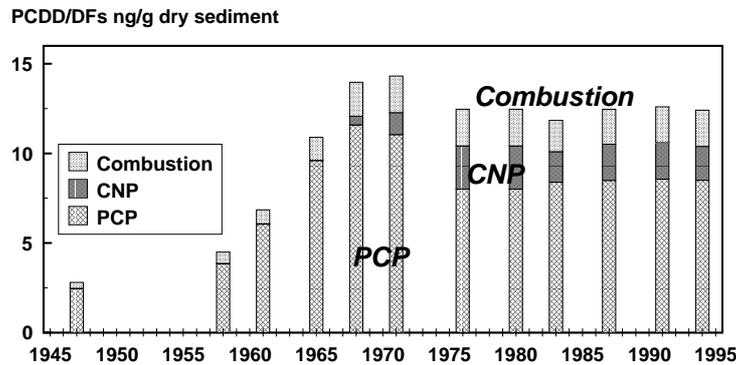


図4 - 5 - 2 . 宍道湖堆積物に記録された発生源別ダイオキシン類汚染の変遷の推定結果 (PCDD/DFs 表示)

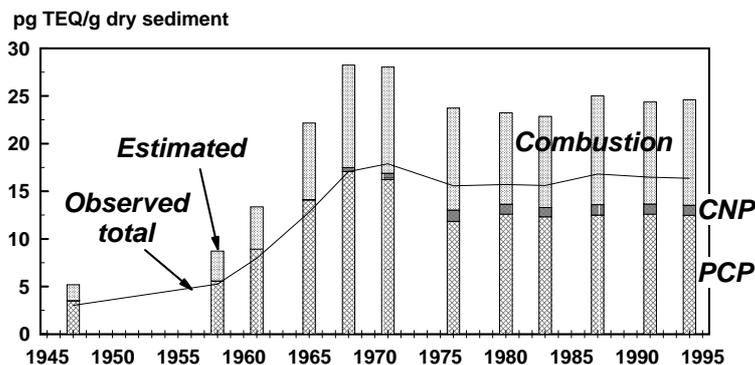


図4 - 5 - 3 . 宍道湖堆積物に記録された発生源別ダイオキシン類汚染の変遷の推定結果 (WHO-TEQ 表示) 折れ線表示は実測されたTEQ濃度。

### 1) - (3) - (1) 宍道湖流域におけるダイオキシンの収支

ダイオキシン類の宍道湖流域への負荷量を、農薬の使用量と農薬中ダイオキシン含量のデータから推定した。農薬使用量の変遷は島根県への出荷量の変遷を水田面積の比率で宍道湖流域に割り振って求めた。PCP のダイオキシン含量は、世界中での報告例 (PCDD/DFs : n=33、WHO-TEQ : n=9) の算術平均を用いた。CNP については測定例 (PCDD/DFs : n=9、WHO-TEQ : n=5) の年次変遷によった。また、燃焼由来は宍道湖流域での大気降水量測定例(環境庁 1998 年度、PCDD/DFs : n=1、WHO-TEQ : n=1) によった。次いで、宍道湖の湖底堆積物としてのダイオキシン類堆積量の年次変遷を、堆積物中濃度は湖内全域均一で、堆積速度は地点により異なる(金井らのデータによる)として、コアの分析結果に基づいて算出した。農薬からの毎年の環境負荷量を累積した累積負荷量と

湖底堆積量年次変遷の2つの線は、PCPとCNPの両ケースとも、ほぼ平行して立ち上がったが、湖底堆積の方が数年早いように見えた。この原因として、堆積物コアの年代測定の誤差、堆積物の垂直混合、および、農薬散布期は農地からの流出率が大きい、などが考えられる。ここで、宍道湖底へのダイオキシンの堆積量は流域の農地に残存しているダイオキシン総量に比例すると仮定すれば（流出率一定の仮定）、湖底堆積量の年次的変化と平行するように流域残留量が増加したとして、流域からのダイオキシン類の消失速度を推定することができる。シミュレーション結果から、流域からのダイオキシン類の消失速度は0.9～1.4%/年（半減期として50～77年）と推定された。ここでの消失機構としては、流出、揮発、分解、埋没（土地利用の変更に伴う土壌の舗装なども含む）などが含まれる。

以上の推算結果を1945～1994年の50年間について積算すると表4-5-2のように総括された。PCDD/DFsでは、PCPからの負荷量がCNPの約1.3倍である。流域からの消失量ではPCPはCNPの約2倍となり、差が開いているのは、PCPの方が古い時代に使用された結果の反映である。流域からの消失量のうち宍道湖底に堆積した量の比率は、PCPがCNPの約2倍となっている。WHO-TEQでは、この比率はさらに大きく約5倍となっている。もし、PCPとCNP由来のダイオキシン類が環境中で同じ挙動をするならば、この比率はほぼ同じになることが期待される。実際には両者のダイオキシン組成は違っているので挙動にも差があるが、大きな差ではないとすれば、ここでの解析に用いたCNP中のPCDD/DFs含量の推定がPCPのそれに対してPCDD/DFsでは2倍まで、TEQで

表4-5-2. 宍道湖流域における過去50年間（1945-1994）のダイオキシンの収支

	汚染源	流域への 負荷量	流域土壌 中残留量	流域土壌 からの 消失量	湖底へ の 堆積量	消 失 負荷量 比	堆積量 消失量 比
PCDD/DFs (kg)	PCP	610	360	250	36	41%	14%
	CNP	480	320	160	5.1	32%	3%
	燃烧	23*	-	-	7.0	-	-
WHO-TEQ (g TEQ)	PCP	680	420	260	37	38%	14%
	CNP	780	650	130	2.0	17%	2%
	燃烧	330*	-	-	27	-	-

- データなし。 \* 1998年の大気沈着量の測定値を使って推定した。

は 5 倍まで過大であった可能性を示唆していることになる。一般に、農薬中のダイオキシン含量のばらつきは非常に大きいので、平均含量の推定における不確実性は避けられないところである。また、今回の結果を利用すれば、堆積物での測定結果から農薬中のダイオキシン平均含量を逆に推定する可能性が開ける。このためには、もう一つ絶対値を知る必要がある（例えば、PCP 中のダイオキシン含量とか湖底への流達率）。今後の課題である。

#### 1) - (4) 東京湾流域におけるダイオキシン類の収支

同様の解析を東京湾流域についても行った。

##### 1) - (4) - (1) 東京湾に堆積したダイオキシン類の起源とその変遷

既に 1.1 節において汚染源解析の例として東京湾のデータを用いた。その結果よりダイオキシン汚染は、燃焼、PCP、および、CNP の 3 つの主要な源に由来することが分かった。解析結果を図 4-5-4 に示す。宍道湖の場合とほぼ同様の結果を得たが、農薬の使用が止まった後の汚染の低減の度合いが異なっている。図 4-5-5 には PCP と CNP の東京湾流域での推定使用量、それら農薬由来のダイオキシン類の流域への推定負荷量、および、堆積物コア中農薬由来のダイオキシン類濃度の変遷を示した。農薬使用量は東京湾流域の各県への出荷量統計（農薬要覧）と各県の東京湾流域との重なりから計算した。PCP 由来のダイオキシン負荷量は PCP の使用量に PCP のダイオキシン含量報告例の平均値（1,120  $\mu\text{g/g}$ ）をかけて算出した。また、CNP 由来の負荷量は CNP のダイオキシン含量が年を追って減少した（Masunaga and Nakanishi, 1999）として求めた。

PCP の使用量増加に少し遅れて堆積物中 PCP 由来のダイオキシン汚染の増加が、また、CNP の場合も同様な関係が観察された。PCP と CNP 由来のダイオキシンの流域への負荷量はそれぞれ 1960 年代中頃、1970 年代初頭に最大になり、その後急速に減ったと推定されたのに対し、堆積物中の濃度はそれほど急速な低下を示さず、最近まで汚染が尾を引いている。このことは、流域に負荷されたダイオキシン類が農地からゆっくりと河川などを通じて流下し、引き続き沿岸海域を汚染している実態を示している。このことは日本人のダイオキシン摂取が魚介類中心である点を考慮すると、大きな意味を有する。すなわち、陸上に蓄積されたダイオキシン類がこれからも水域を汚染し続けることになる。

##### 1) - (4) - (2) 東京湾流域におけるダイオキシン収支

1951 年～1995 年の 45 年間の農薬由来ダイオキシン類の収支を宍道湖流域で仮定したように、流域土壌中の量に比例して流出するとの仮定の下で推定

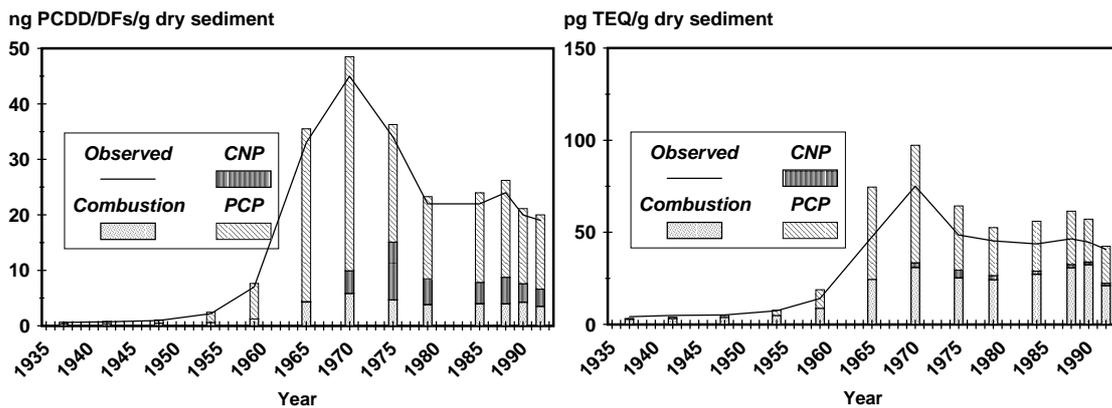


図4 - 5 - 4 . 東京湾堆積物コアにおける起源別ダイオキシン汚染の変遷の推定結果 左図は PCDD/DFs 表示。右図は TEQ 表示。

た。流域へのダイオキシン類負荷量は、PCP から 11,000 kg PCDD/DFs ( 12 kg TEQ ) および、CNP から 6,500 kg PCDD/DFs ( 10 kg TEQ ) となった。また、燃焼由来の汚染の変遷は、1960 年代以降の変化が少ないとの推定結果であったので、現在の大気降水量をそのまま用いることにし、関東地域における大気沈着ダイオキシン量の測定結果に基づいて推定した ( Ogura et al. 2001a )。これらの結果を表 4 - 5 - 3 にまとめた。

他方、東京湾に堆積しているダイオキシン総量は、堆積物コアの分析結果に基づいた年次変遷を元に、表層堆積物における平面濃度分布に基づいた補正を施して推定した。この結果も表 4 - 5 - 3 に示した。

PCP 由来の PCDD/DFs の流達率は CNP のそれより大きな値となった。これは PCP の方が CNP より古い時代に使用されたためと考えられる。また、PCP では PCDD/DFs と TEQ で求めた流達率はほぼ同じ程度になったのに対し、CNP では 4 倍の差があった。農薬中のダイオキシン濃度には大きな変動があることから、

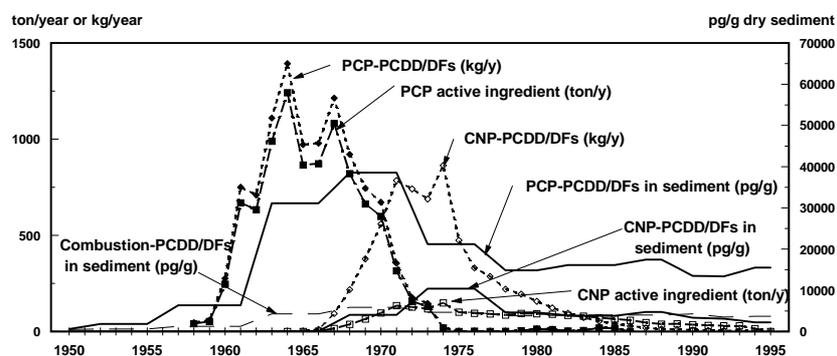


図4 - 5 - 5 . 東京湾流域における PCP と CNP の使用量、それら由来のダイオキシンの負荷量、および、それら由来のダイオキシンの湾内への堆積量の推定結果

推定にこの程度の誤差が生じるのはやむを得ないところであろう。燃焼由来のダイオキシンは高めの流達率が出された。これは、雨による湿性沈着など流失しやすい形での負荷が大きいためと、負荷量推定に現在の沈着測定値を用いたための負荷量が過小評価の可能性が指摘できる。

表 4 - 5 - 3 . 東京湾流域における 1951 ~ 1995 年までの  
45 年間のダイオキシン収支

汚染源	流域への 負荷量 [I] (kg) (g TEQ)	流域土壌 中残留量 (kg) (g TEQ)	流域土壌 からの消 失量 [L] (kg) (g TEQ)	東京湾内 堆積量 [A] (kg) (g TEQ)	L/I 比 [L/I] (%) (%)	A/L 比 [A/L] (%) (%)	A/I 比 [A/I] (%) (%)
PCP	11,000 <i>12,000</i>	2,800 <i>3,100</i>	7,800 <i>8,700</i>	760 <i>1,200</i>	71 <i>73</i>	9.7 <i>14</i>	7.2 <i>10</i>
CNP	6,500 <i>10,000</i>	960 <i>2,100</i>	5,500 <i>8,200</i>	140 <i>65</i>	84 <i>82</i>	2.5 <i>0.79</i>	2.2 <i>0.63</i>
燃焼	42 <sup>**</sup> <i>460<sup>**</sup></i> 340 <sup>#</sup> <i>3,600<sup>#</sup></i>			150  950			40 <i>(33)<sup>***</sup></i> 23 <i>(14)<sup>***</sup></i>

\* 上段：PCDD/DFs kg 表示. イタリック体の下段：TEQ g 表示.

\*\* 東京湾の水表面への直接負荷量。

# 東京湾流域の陸上土壌への負荷量。

\*\*\* 陸上への負荷量に対する流出率。

## 2) 日本の農薬中のダイオキシン類

汚染源解析の結果により PCP や CNP 等の農薬からダイオキシン類が大量に環境に放出されたことが明らかになった。しかし、日本で使用された農薬中のダイオキシン含量に関する報告は非常に少ない。そこで、使い残されていた農薬を農家の倉庫を回って探し出し、分析した。その結果、1960 ~ 1970 年代に使用された PCP と 1970 年代から 1980 年代に使われた CNP にはかなりの高濃度でダイオキシン類を含んでいたことが明らかになった。特に、CNP 中のダイオキシン含量は年次的に減少傾向が観察された (図 4 - 5 - 6)。これらのデータは汚染源に関する基礎情報として非常に貴重なものである。

## 3) ダイオキシン類の大気放出から沈着までの環境挙動

現在のダイオキシン類の発生源は燃焼が中心と考えられている (環境庁, 2000)。従って、将来のダイオキシン規制の効果を予測するには、燃焼発生源か

ら大気挙動を経て沈着に至るプロセスの理解が必要である。(Ogura et al. 2001a; Ogura et al. 2001b)。プロジェクトでは大気中のダイオキシン類の組成と挙動を詳細に解析した。

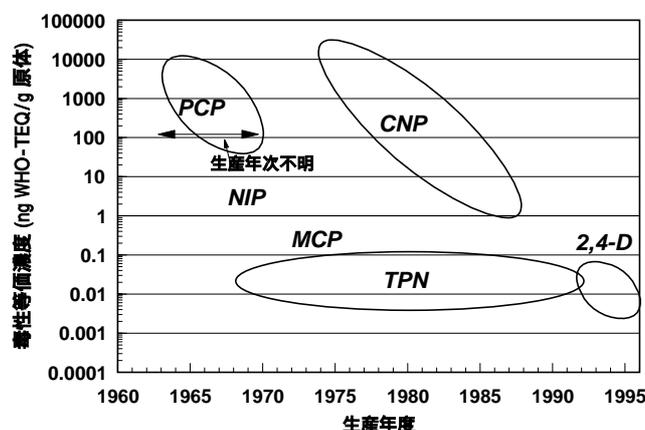


図4 - 5 - 6 . 日本の農薬におけるダイオキシン類含有濃度（原体当たりの WHO-TEQ 濃度）

生産年度は有効期限から推定した。

PCP=ペンタクロロフェノール、CNP=クロロニトロフェン、  
NIP=ニトロフェン、MCP=2-メチル-4-クロロフェノキシ酢酸、  
TPN=クロロラロニル（テトラクロロイソ-フタロニトリル）、  
2,4-D=2,4-ジクロロフェノキシ酢酸。

### 3) - (1) 発生源と環境中におけるダイオキシン類組成

燃焼発生源、大気、大気沈着物、および大気経由でのみダイオキシンが負荷されている土壌のダイオキシン類を測定し、同族体組成（塩素数別の組成）の一致は見られないが、同一同族体に属する異性体組成では、大気、大気沈着、大気経由のみが汚染源と見なせる土壌の全てにおいて非常に良い一致を示すことを明らかにした。さらに、大気と大気沈着では、場所や季節によらず一定した異性体組成が観察された。燃焼発生源における異性体組成は大気中の組成に似ている場合と異なる場合があり、大気中の異性体組成は燃焼発生源が混合・均一化されたか、あるいは、大気中における分解などの変化を受けて一定した組成になったものであることが示唆された。

以上より、環境におけるダイオキシン類の挙動は、物理的性質（蒸気圧、水溶解度、オクタノール水分配係数など）が似ている異性体間では類似し、異性体組成が維持されつつ他の環境媒体に輸送されるのに対し、物理的性質に差がある同族体間では環境媒体を越えて移動するときに違いが生じると理解された。

### 3) - (2) ガス態 - 粒子吸着態の分配における同族体間の相違

大気中のガス態と粒子吸着態のダイオキシン類を分別定量し、温度依存性を調べたところ、図4-5-7に示す関係が存在した。四塩素体(TeCDF)では5でも半分近くがガス態で存在したが、七塩素と八塩素体(HpCDFとOCDF)では30でもほとんど粒子吸着態で存在した。五塩素と六塩素体(PeCDFとHxCDF)では冬はほとんど粒子吸着態、夏はかなりガス態で存在し、気温の影響を大きく受けている。さらに、気温が上昇してもガス態に移行しない不可逆結合部分が存在した。このような同族体による分配の違いは大気沈着などの環境プロセスにおける挙動に違いを生じる。

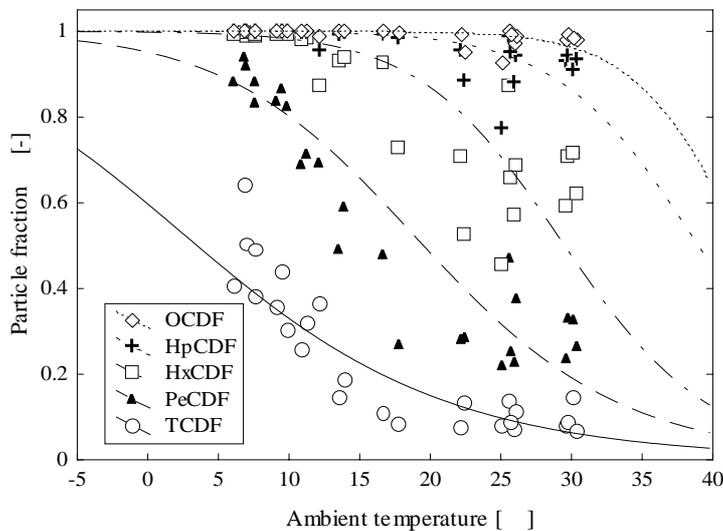


図4-5-7. 同族体別ダイオキシン類のガス - 粒子分配の温度依存

表4-5-4. 粒子態ダイオキシン類の乾性沈着速度

	Average	Geomean	Max.	Min.
TCDF	0.72	0.43	3.3	0.12
PeCDF	0.34	0.17	1.7	0.052
HxCDF	0.17	0.089	0.81	0.030
HpCDF	0.17	0.078	0.96	0.024
OCDF	0.22	0.10	1.2	0.021
TCDD	1.2	0.78	4.2	0.17
PeCDD	0.53	0.29	1.9	0.080
HxCDD	0.32	0.19	1.1	0.062
HpCDD	0.33	0.21	1.3	0.065
OCDD	0.67	0.39	2.7	0.072

表4-5-5. 粒子態とガス態洗浄係数 ( $W_p$ : 粒子態、ダイオキシン類の  $W_g$  ガス態)

	$W_p$				$W_g$ (25 °C)
	Average	Geomean	Max.	Min.	
TCDF	100	92	140	34	1.3
PeCDF	48	41	85	16	1.8
HxCDF	32	26	87	10	2.2
HpCDF	34	25	110	10	2.4
OCDF	42	25	180	9.1	3.1
TCDD	120	110	250	47	2.6
PeCDD	55	46	120	19	3.4
HxCDD	38	33	84	12	4.4
HpCDD	48	39	130	16	5.3
OCDD	74	66	160	28	4.7

### 3) - (3) 大気沈着における同族体間の相違

大気中ダイオキシンが地上や水面に沈着するメカニズムとしては、湿性沈着

と乾性沈着がある。湿性沈着は大気中のガス態と粒子吸着態が雨に洗われて沈着するのであり、乾性沈着はガス態が地面や葉の表面に拡散して溶け込むこと、および、粒子吸着態が重力沈降することにより起こる。雨水の測定、および比較的短期間(1～2日間)における晴天時の乾性沈着と大気中濃度の測定から、ガス態と粒子吸着態に対する湿性沈着の洗浄比と乾性沈着の速度を求めた(表4-5-4、4-5-5)。得られた同族体別の洗浄比と乾性沈着速度は粒子吸着態の方がガス態より大きく、また、粒子吸着態の同族体間の相違は、それらが吸着されている粒子の粒径分布の違いにより説明できることが分かった。

### 3) - (4) 大気中運命の同族体間の相違

関東地域を想定し、そこに放出される燃焼由来のダイオキシン類の運命をボックスモデルでシミュレーションした。上記のような同族体間の挙動の違いが反映した結果の一部を図4-5-8に示す。TeCDFでは気温により湿性沈着による大気からの消失速度が大きく異なると推定されたが、PeCDFでは気温による違いは大きくなかった。これはガス-粒子分配の温度影響の違いが関係している。

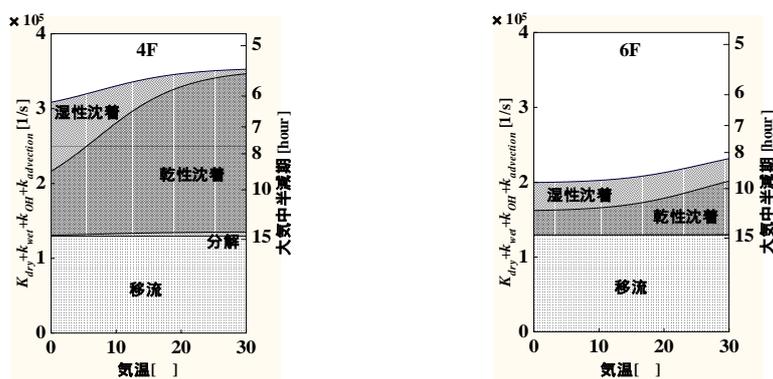


図4-5-8. 関東地方のボックスモデルによるダイオキシン同族体の気温別運命予測結果

### 3) - (5) 異性体と同族体組成の媒体間変化

物理的性質の似たダイオキシン異性体間ではほぼ同様な環境媒体間の挙動が予想されるのに対し、性質が異なる同族体間では挙動が異なってくる。また、以上の研究結果から大気環境中で同族体組成の変化が予測出来るようになった。これらの情報は以下のような目的で利用できる。例えば、測定データの多い一般大気中濃度からその地域の大気への放出量と組成、あるいは、大気沈着の組成と量が推定できる。また、汚染源からの放出量の変化による地上への沈着量の将来予測も可能になる。このように、今回得た情報は利用性の高いものである。

#### 4) まとめ

本プロジェクトにおけるダイオキシン類の発生源解析と環境挙動の研究成果をまとめる。

- 1) ダイオキシン組成情報に基づいた汚染源解析手法を提示し、日本のダイオキシン汚染の主要な原因として、農薬の寄与を指摘すると共に、その大きさを定量的に明らかにした。
- 2) 農薬中のダイオキシン含量を実測し、農薬からの環境放出量の変遷を明らかにした。
- 3) 燃焼発生源から大気中におけるガス・粒子分配、そして、沈着に至る挙動を定量的に解析し、モデル化に必要なパラメータ値を得た。
- 4) 東京湾と宍道湖流域においてダイオキシン汚染の変遷と収支を明らかにした。

以上の成果は、人へのダイオキシン曝露の将来予測、発生源対策の効果、および、生態リスク評価を行う際の基礎情報として貴重であると共に、わが国におけるダイオキシン汚染問題に対する認識に変更を迫るものであった。

#### 引用文献

- Masunaga S., Nakanishi J., 1999. Organohalogen Compounds, 41, 41-44.
- Ogura I., Masunaga S., Nakanishi J., 2001a. Chemosphere in, press.
- Ogura I., Masunaga S., Nakanishi J., 2001b. Chemosphere, in press.
- Sakurai T., Kim J-G., Suzuki N., Matsuo T., Li D-Q., Yao Y., Masunaga S., Nakanishi J., 2000. Chemosphere, 40, 627-640.
- Yao, Y., Takada, H., Masunaga, S., and Nakanishi, J.: Organohalogen Compounds 46, 491-494 (2000)
- 環境庁., 2000. ダイオキシン類の排出量の目録 (排出インベントリー).
- 農林水産省., 1959-1996. 農薬要覧. 日本植物防疫協会.