

Source and Behavior Analyses of Dioxins Based on Composition Data

組成情報に基づいたダイオキシン類の
汚染源および挙動の解析

Shigeki Masunaga, Isamu Ogura, Yuan Yao
and Takeo Sakurai

益永茂樹、小倉勇、姚 元、桜井健郎

Dioxin study in the project

本プロジェクトにおけるダイオキシン研究

排出対策のリスク便益評価
Risk/benefit analysis of emission reduction
燃焼発生源対策の社会経済評価（岸本の発表）

生態リスク評価
Ecological risk assessment
カワウの生態リスク評価モデル（村田の発表）

野生生物の体内挙動
Internal behavior in animals
カワウの体内蓄積（井関の発表）

食物連鎖・生物濃縮
Food chain, biomagnification
水生生態系における挙動（康の発表）

環境中挙動
Environmental behavior
大気中挙動・流域挙動

発生源の解明
Emission sources
汚染源としての農薬

歴史的変遷
Historical trend
東京湾・宍道湖・魚

コンジェナー情報の活用（PCDD/F congener information）
コンジェナー情報解析手法

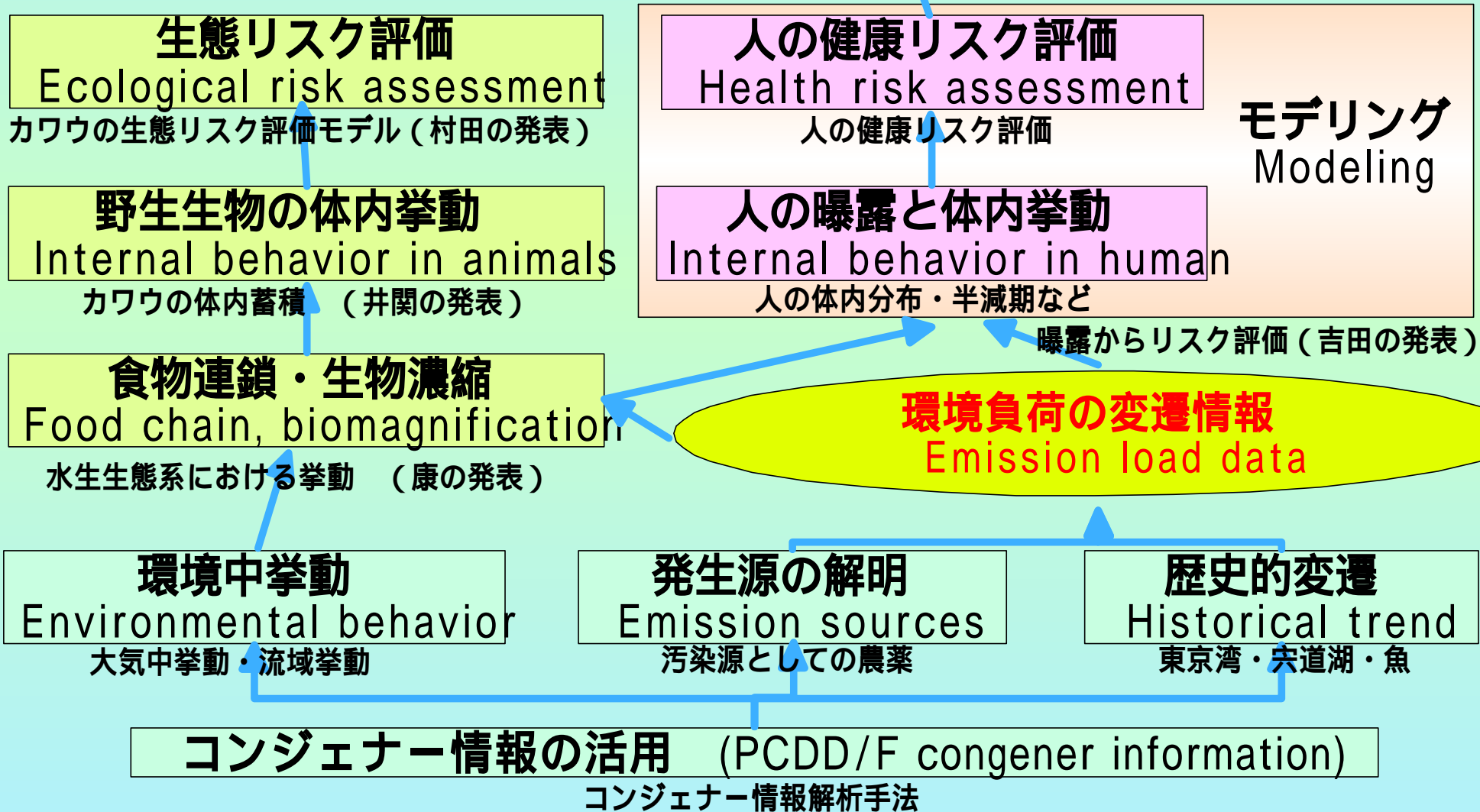
人の健康リスク評価
Health risk assessment
人の健康リスク評価

人の曝露と体内挙動
Internal behavior in human
人の体内分布・半減期など

モデリング
Modeling

環境負荷の変遷情報
Emission load data

曝露からリスク評価（吉田の発表）

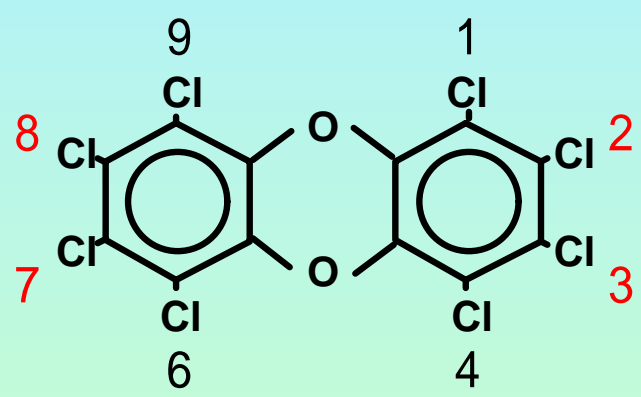


Content of this presentation

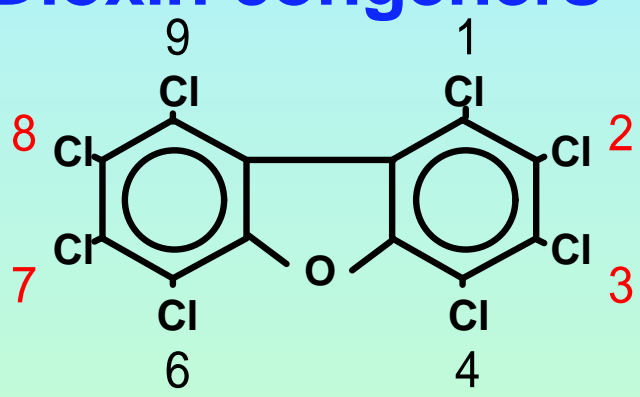
本発表の主な内容

- 1 . ダイオキシンの環境挙動：
大気中挙動を中心に、支配する因子を解明
Behavior of dioxins, especially in air, based on detailed congener-specific information.
- 2 . 発生源探索手法の開発と応用
コンジェナー情報による主成分分析など
Development of source identification method based on congener-specific information.
- 3 . 東京湾流域におけるダイオキシン汚染の変遷と収支
Mass balance of dioxins in Tokyo Bay basin.

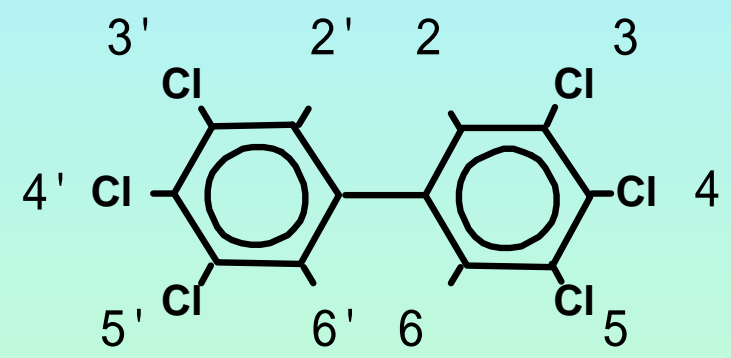
Dioxin congeners



Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin (PCDD)
 ポリ塩素化ジベンゾ-*p*-ダイオキシン



Polychlorinated dibenzofuran (PCDF)
 ポリ塩素化ジベンゾフラン

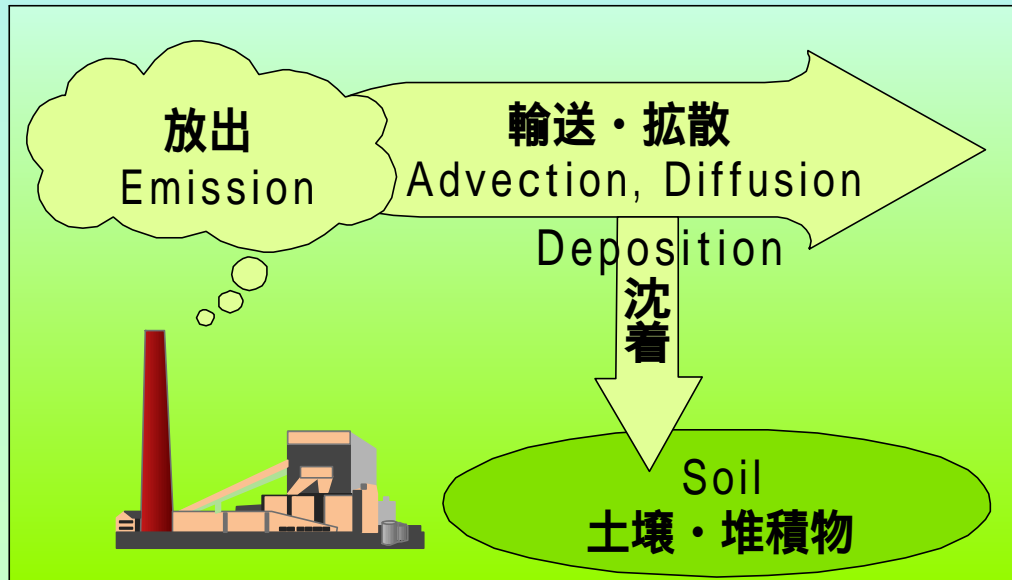


Polychlorinated biphenyl (PCB)
 ポリ塩素化ビフェニール

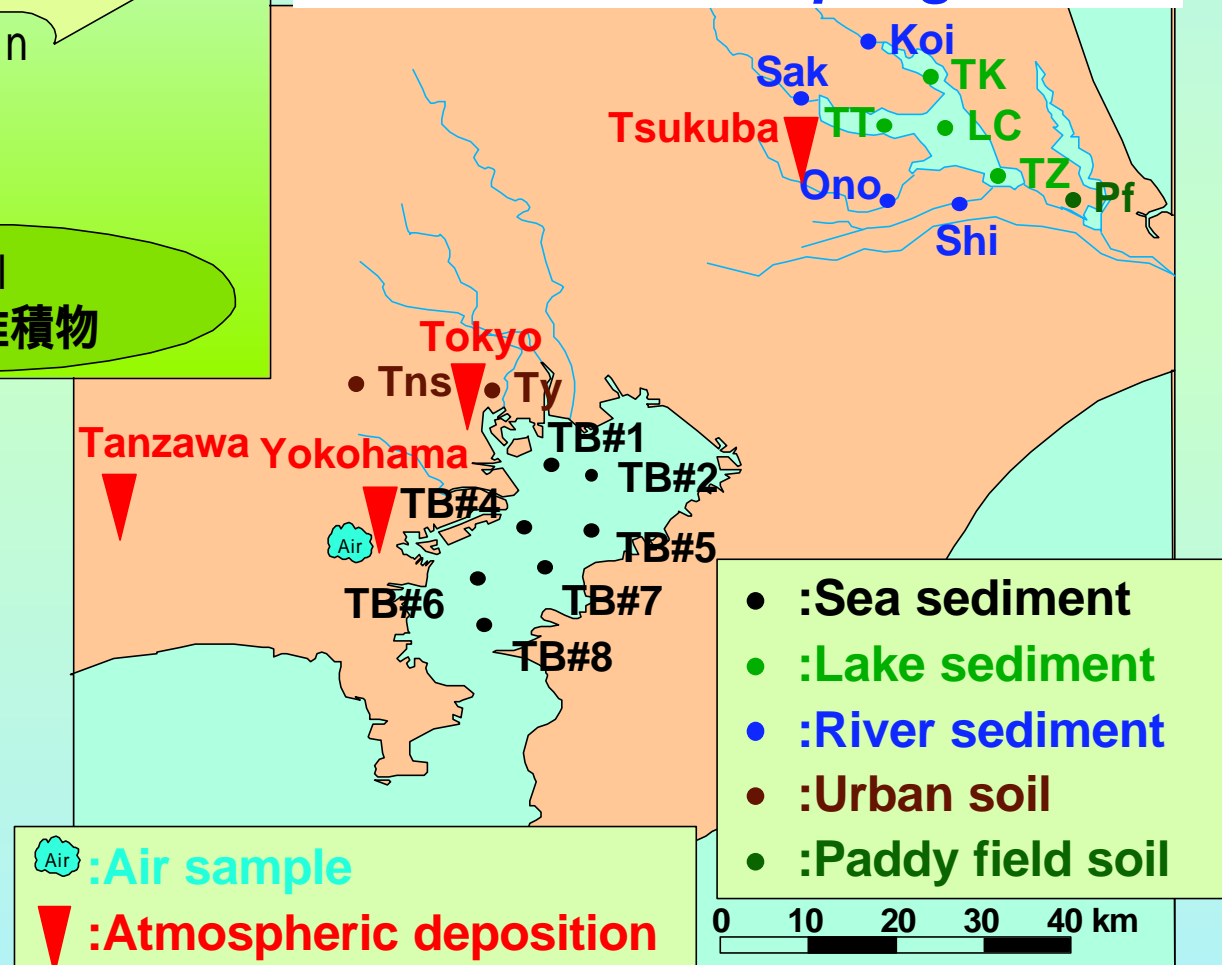
No. of Cl 塩素数	Dioxins	No. of congeners コンジェナーの数		No. of 2378-		Furans	No. of congeners コンジェナーの数		No. of 2378-	
1	M ₁ CDD	2	26	0	7	M ₁ CDF	4	48	0	10
2	D ₂ CDD	10		0		D ₂ CDF	16		0	
3	T ₃ CDD	14		0		T ₃ CDF	28		0	
4	T ₄ CDD	22	49	1	7	T ₄ CDF	38	87	1	135
5	P ₅ CDD	14		1		P ₅ CDF	28		2	
6	H ₆ CDD	10		3		H ₆ CDF	16		4	
7	H ₇ CDD	2		1		H ₇ CDF	4		2	
8	O ₈ CDD	1		1		O ₈ CDF	1		1	

Environmental behavior of dioxins

ダイオキシン類の大気中挙動



Location of sampling sites



Samples

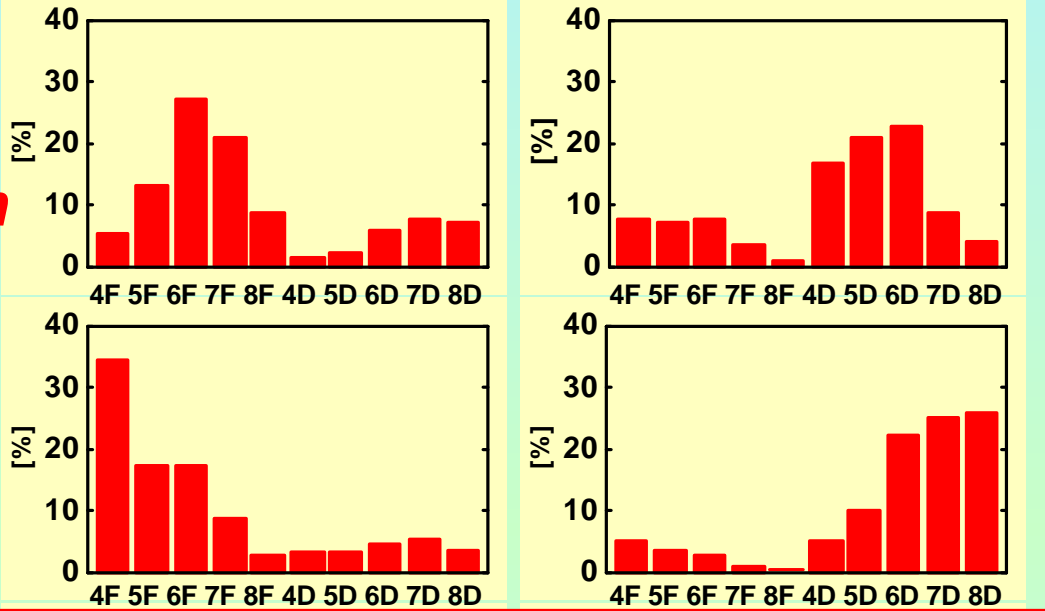
- Combustion source
- Air
- Atmospheric deposition (wet and dry)
- Soil
- Sediment

Dioxin homologue profiles 同族体組成の比較

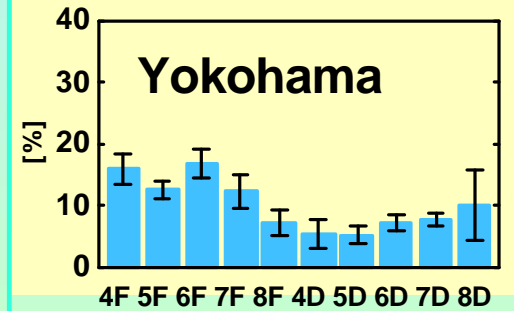
Source

Combustion

燃烧

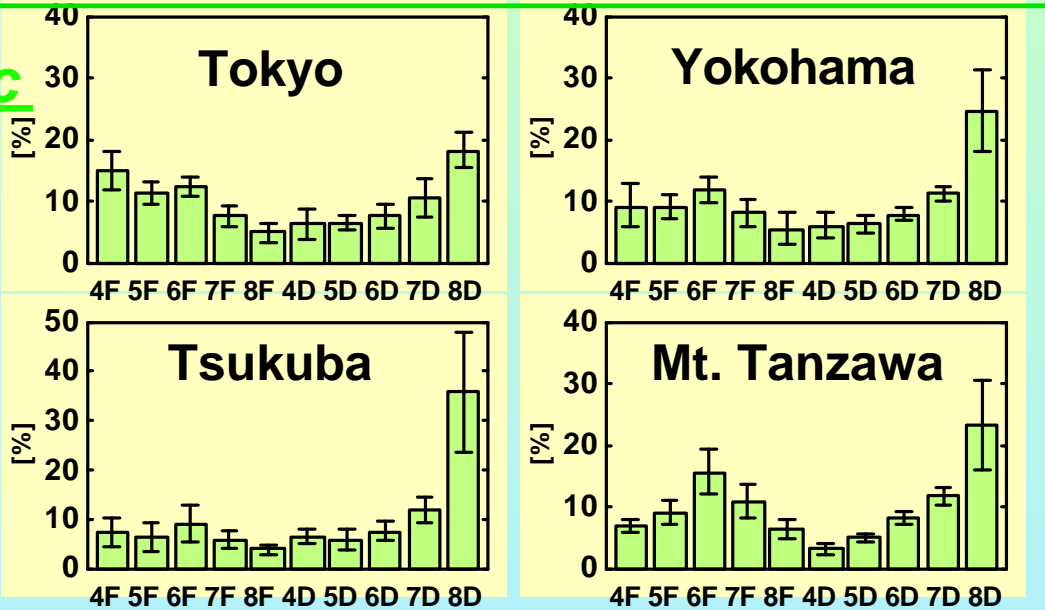


Air

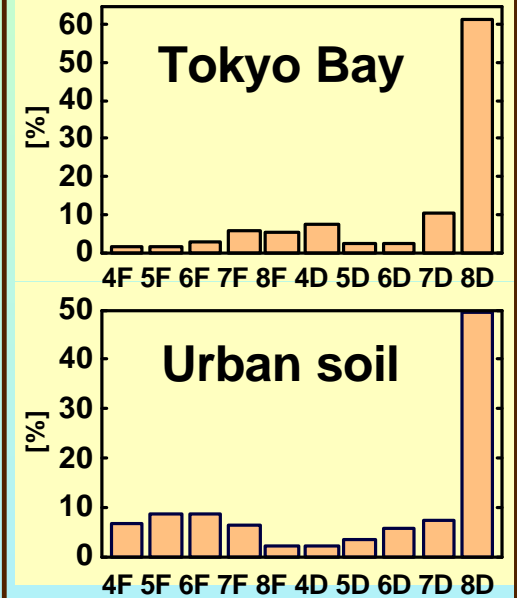


Atmospheric deposition

大気沈着



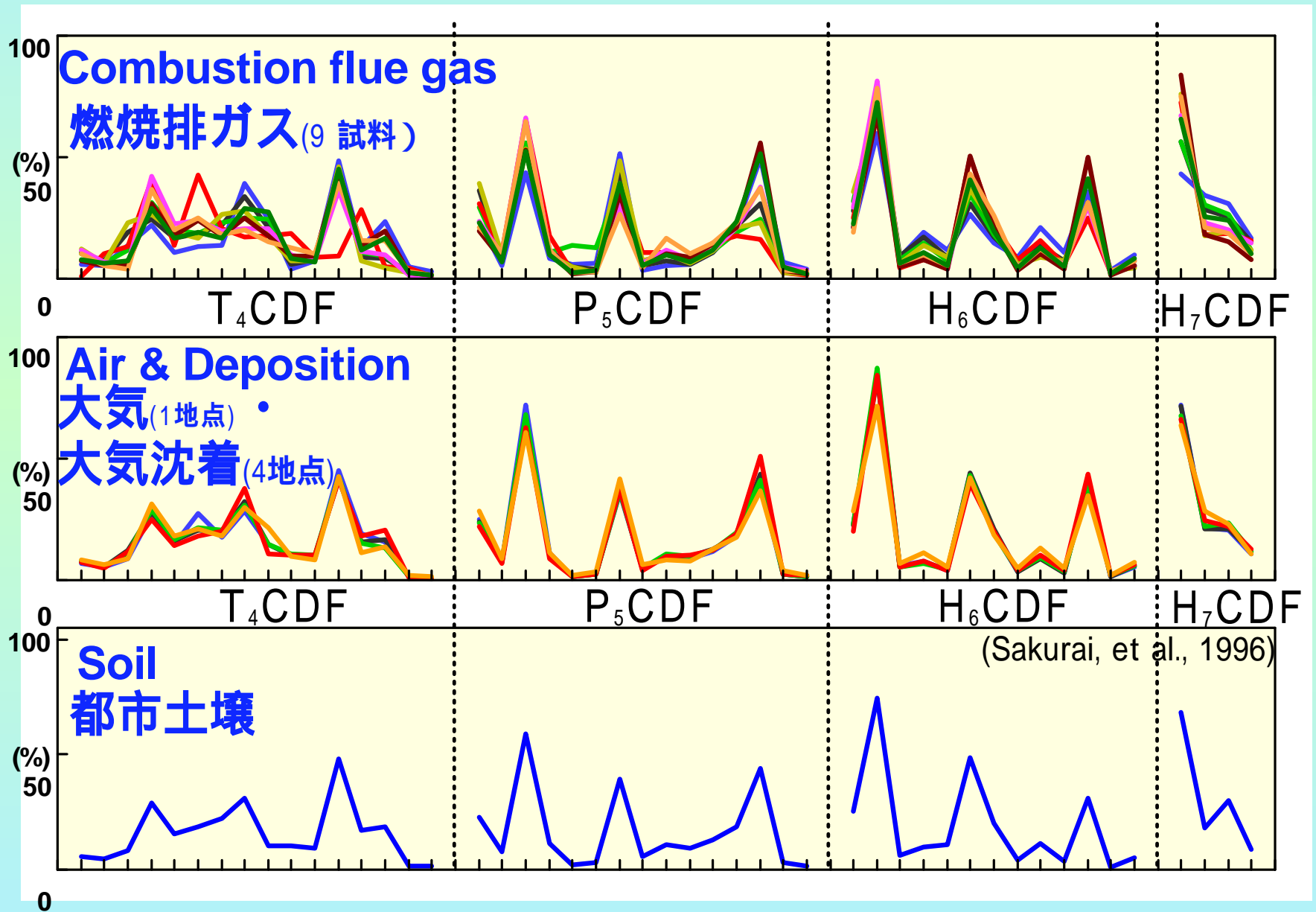
Soil, sediment



Isomer profiles in various samples

異性体組成の比較

Isomer composition (% in each homologue)

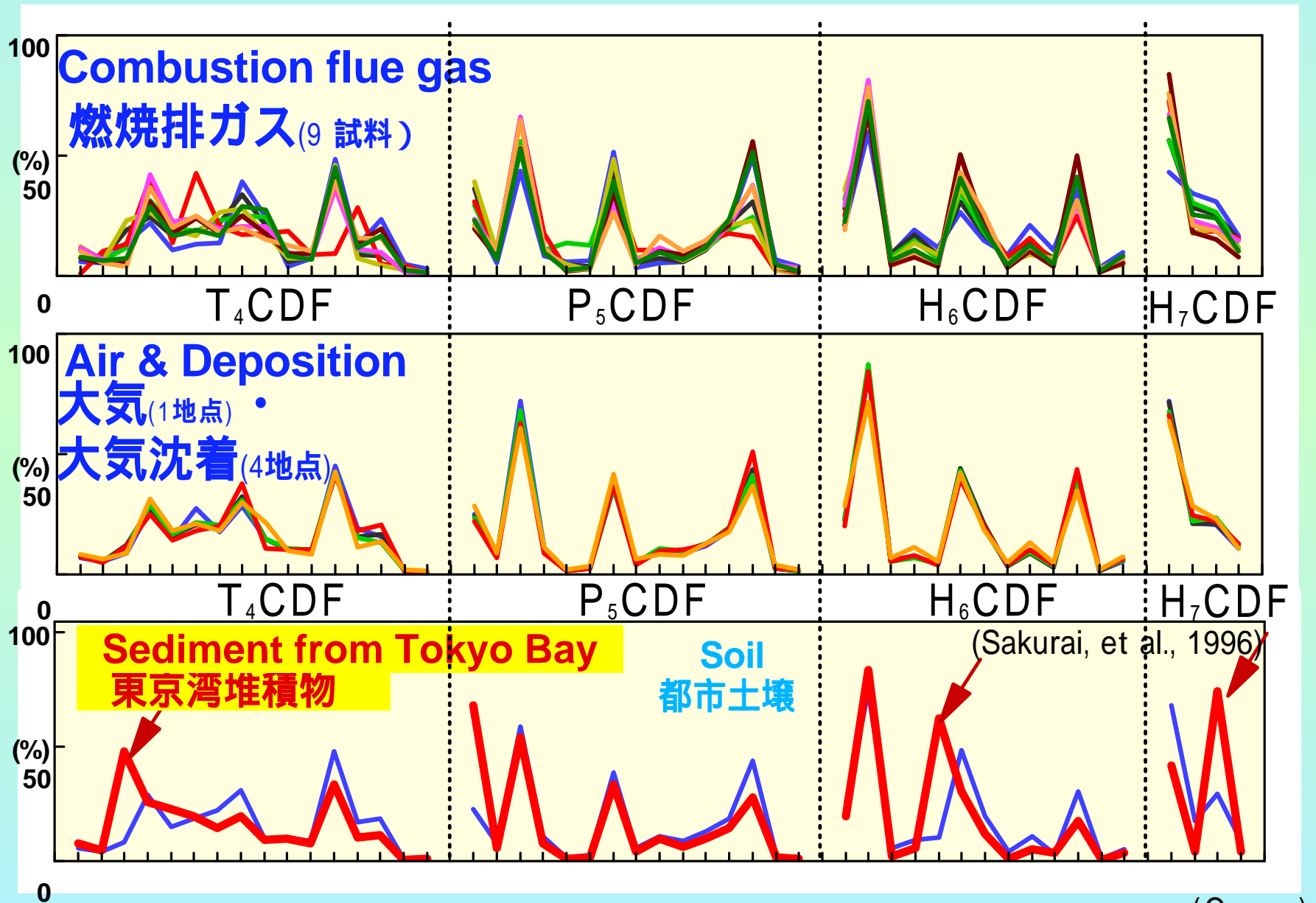


(Ogura)

Isomer profiles in various samples

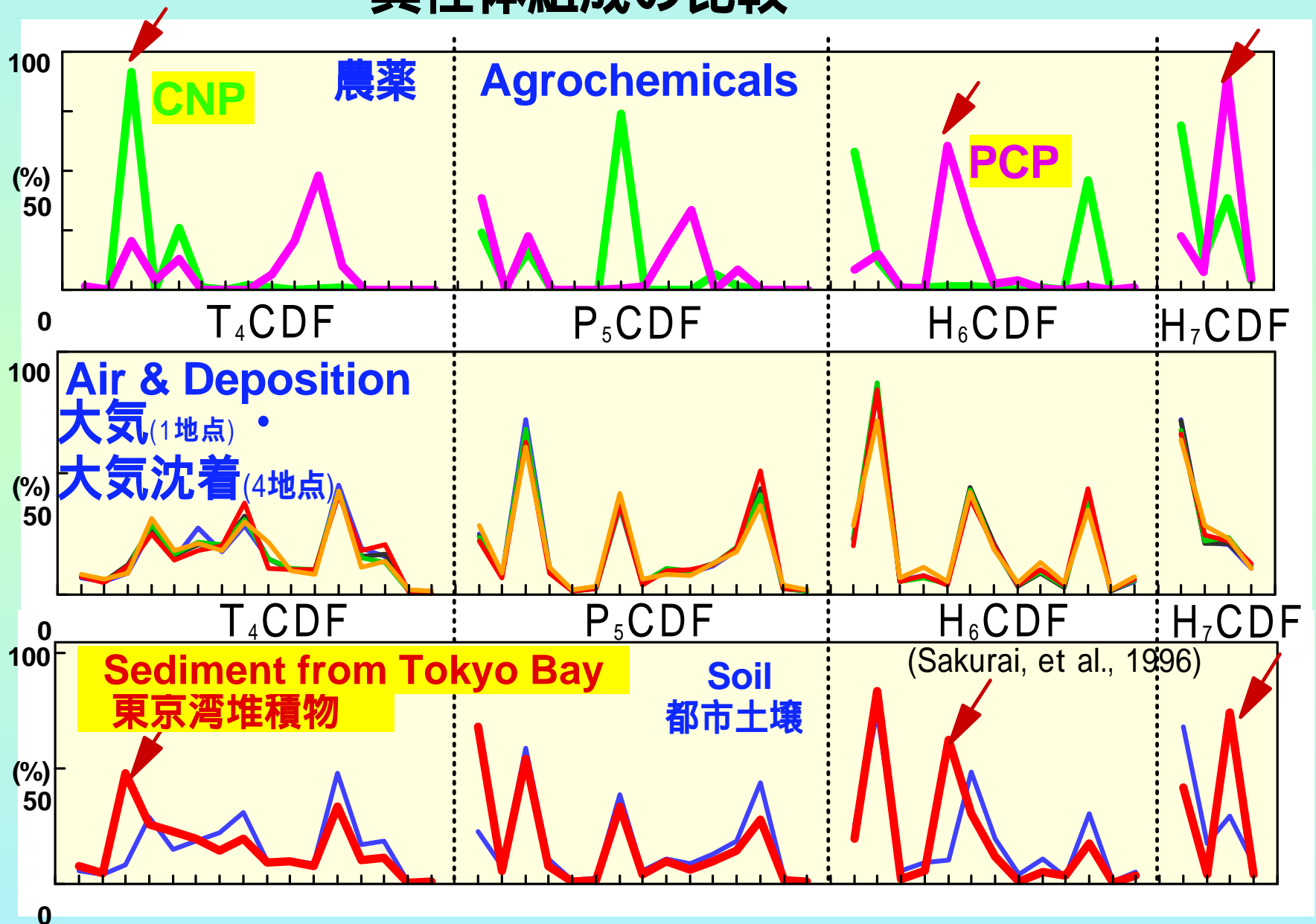
異性体組成の比較

Isomer composition (% in each homologue)



Isomer profiles in various samples 異性体組成の比較

Isomer composition (% in each homologue)
異性体組成 (%)



(Ogura)

Results of congener-specific analysis

詳細なコンジェナー情報から分かったこと

- 1 . 大気、大気沈着、および、大気経由で汚染された土壌中のダイオキシン異性体組成は一致し、それは、燃焼排ガスの平均的組成とみられる。

Isomer profiles of air, atmospheric deposition and urban soil are all very similar, and probably representing average profile of combustion sources.

- 2 . 環境試料間で、同族体組成は一致しない。

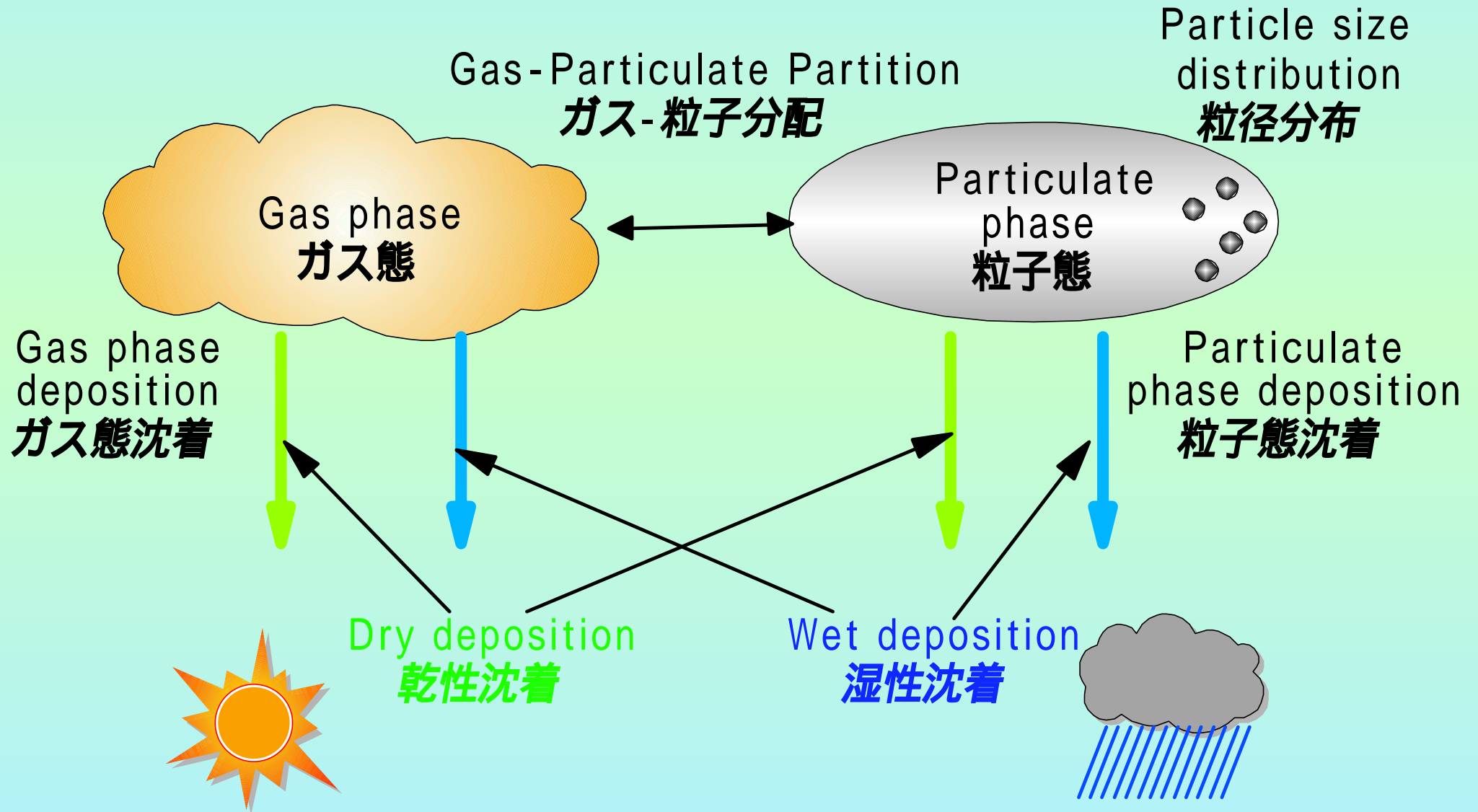
Homologue profiles of different environmental media are different.

- 3 . 発生源との対応を解析するには、異性体組成で議論する必要がある。

Isomer profiles must be used for discussion of pollution sources.

Atmospheric processes of dioxins

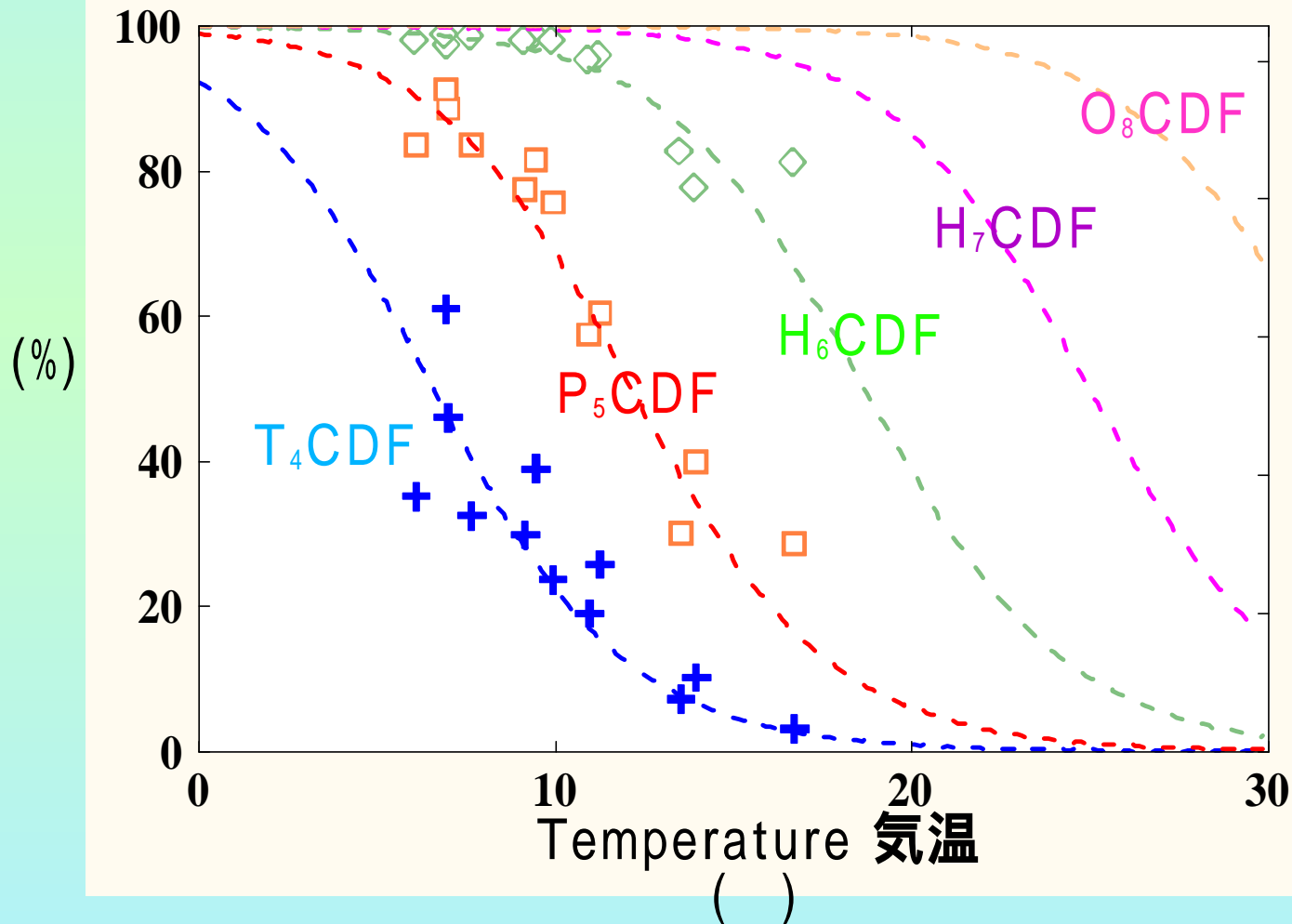
大気中におけるダイオキシンの挙動



Effect of temperature on gas-particle partition

ガス - 粒子分配に対する気温の影響

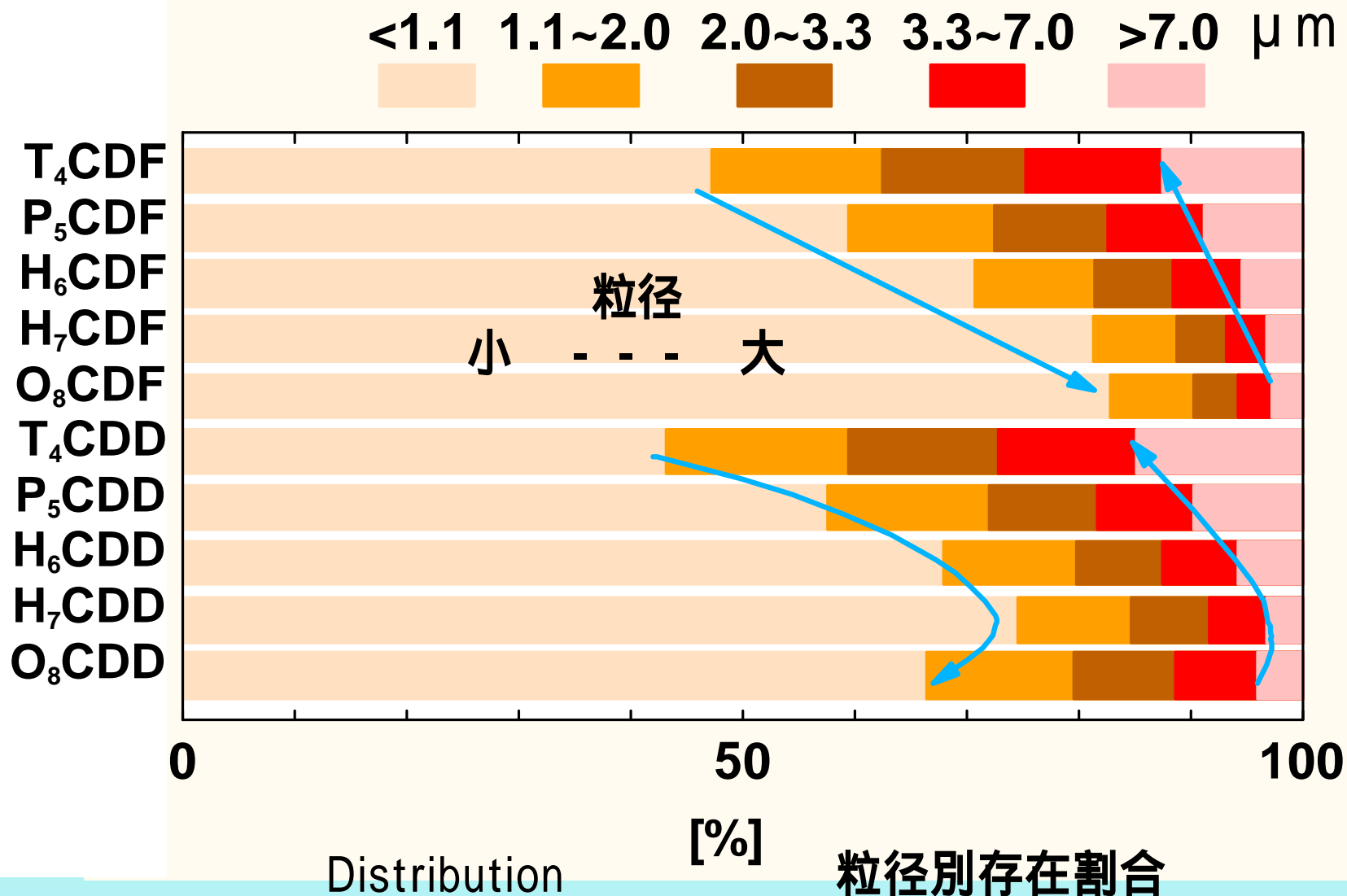
Ratio of particulate fraction
粒子態割合



(Ogura)

Particle size distribution for each homologue

粒子態ダイオキシン類の粒径別存在量



(Ogura)

Dry deposition rate 乾性沈着速度

乾性沈着 = 粒子態の重力沈降 + ガス態の土壌・水面への溶解

$$\text{Dry deposition flux} = V_p C_p + V_g C_g$$

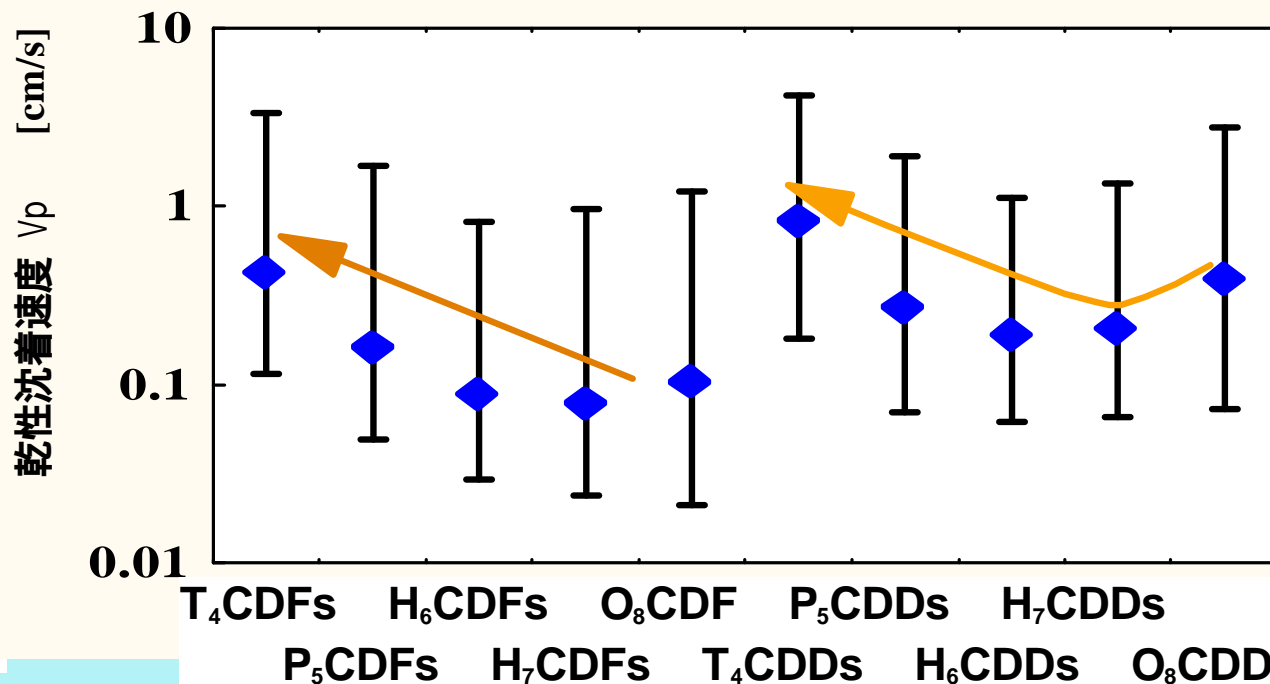
V_p : deposition rate of particulate phase dioxin

V_g : deposition rate of gas phase dioxin

C_p : particulate phase dioxin concentration

C_g : gas phase dioxin concentration

V_p
Dry deposition rate of
particulate
(cm/s)



Geometric mean
幾何平均

I
Range
範囲

(Ogura)

Wet deposition rate 湿性着速度

湿性沈着 = 粒子態の雨滴による洗浄 + ガス態の雨滴への溶解

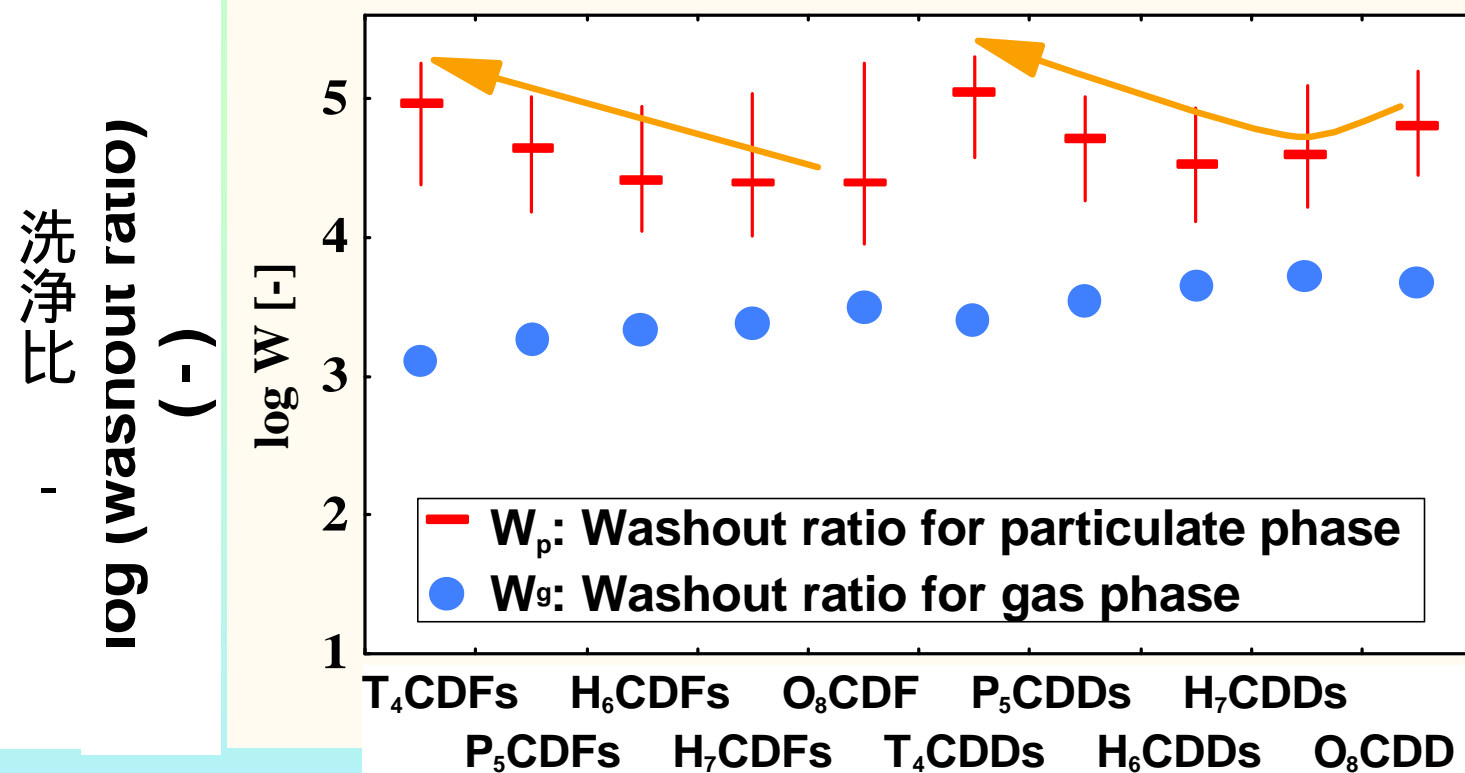
$$\text{Concentration in rain} = W_p C_p + W_g C_g$$

W_p : washout ratio for particulate phase dioxin

W_g : washout ratio for gas phase dioxin

C_p : particulate phase dioxin concentration

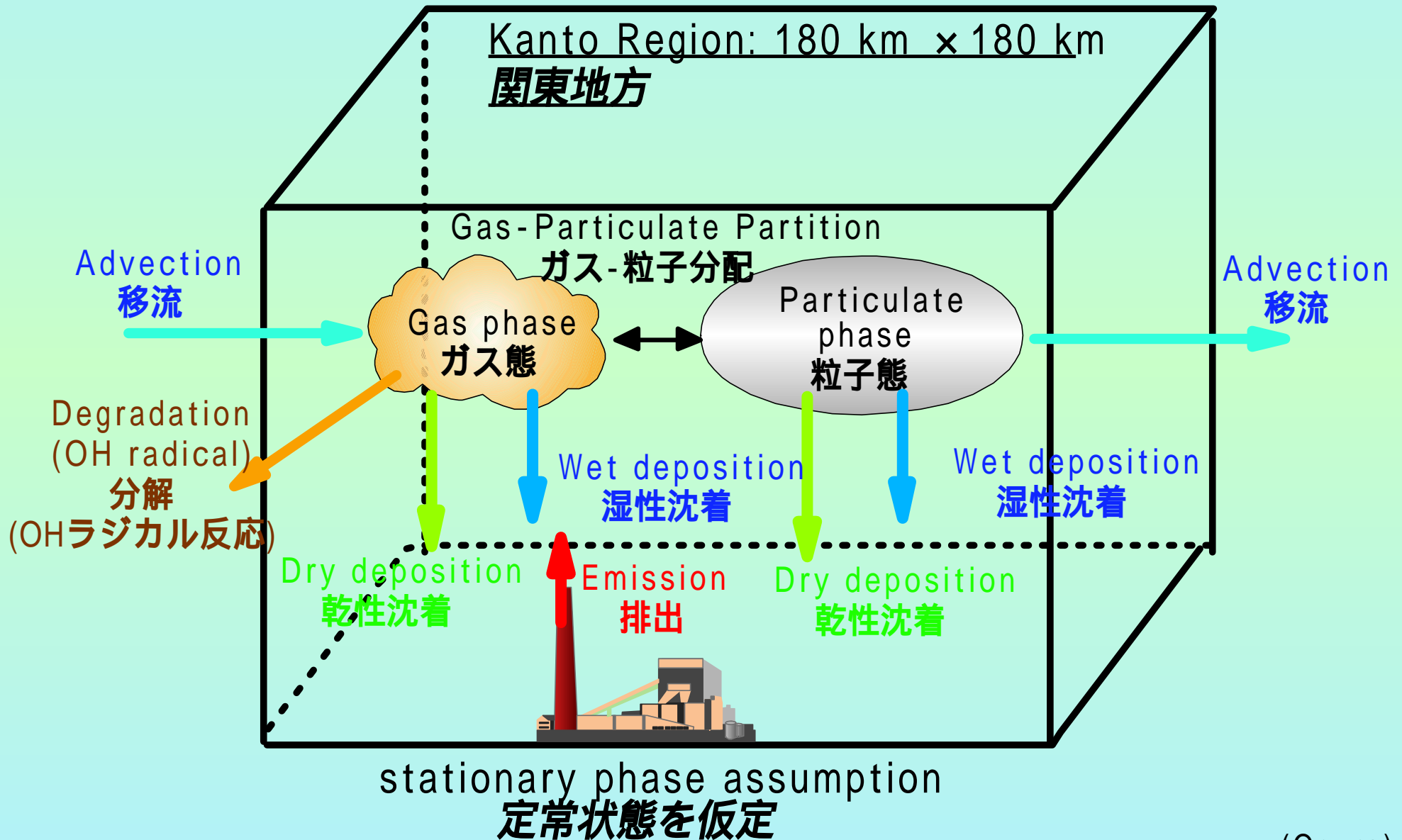
C_g : gas phase dioxin concentration



(Ogura)

Simple simulation model of dioxins in Kanto region

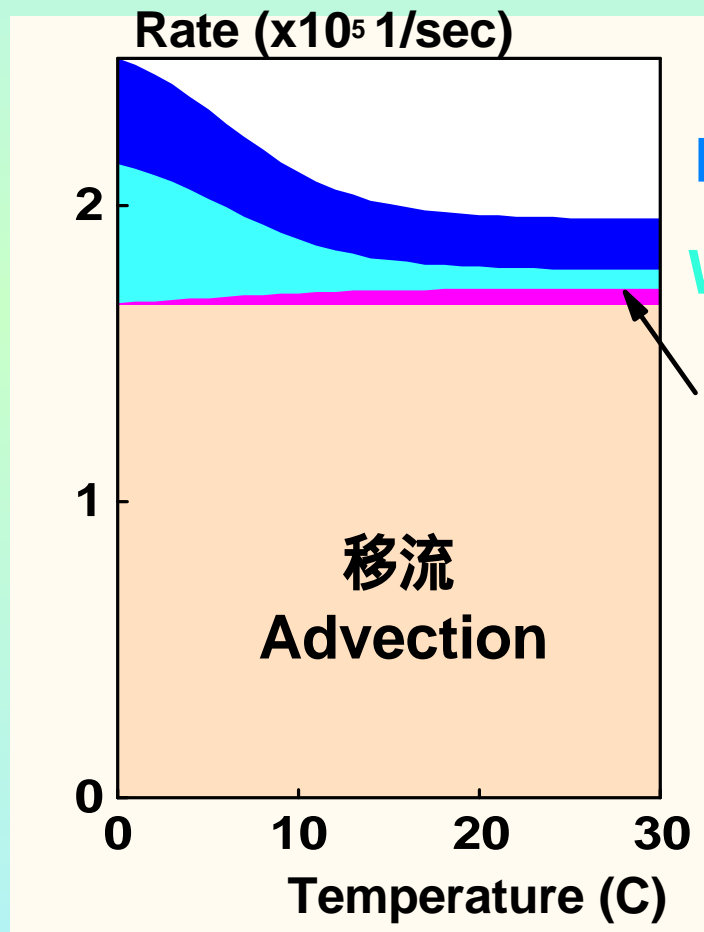
簡単な関東地方のダイオキシン挙動シミュレーション



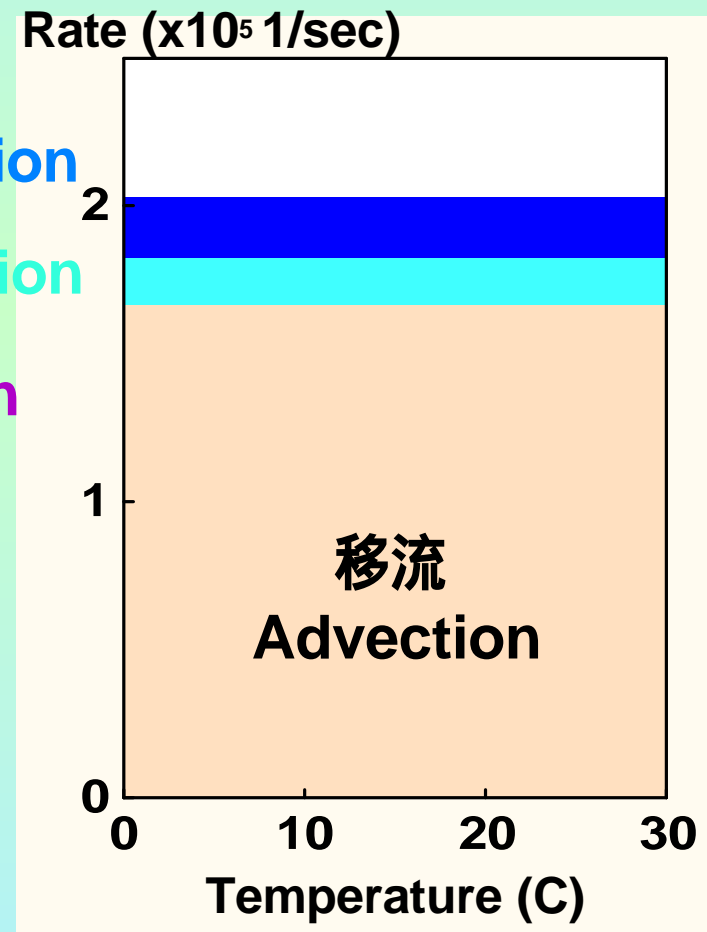
Fate of dioxins in the air

ダイオキシンの大気中運命

T_4 CDF



O_8 CDF

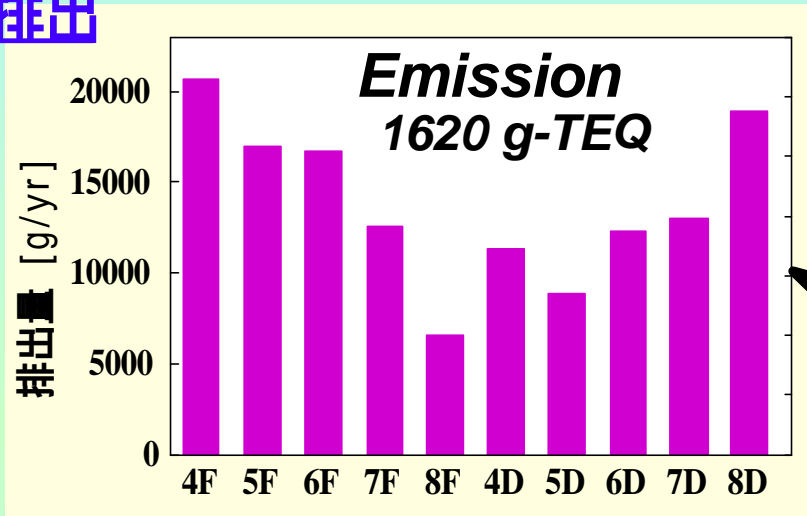


(Ogura)

Relationship between emission, aerial concentration and deposition

排出、大気中濃度、大気沈着の関係

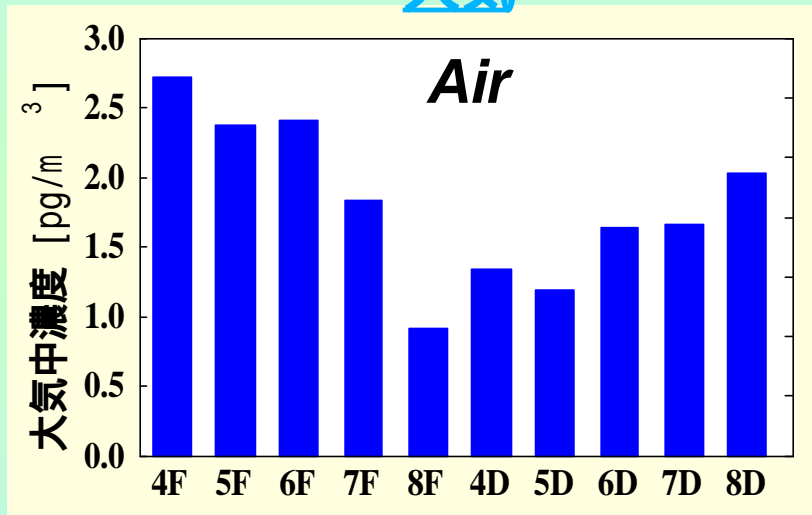
排出



H10年都市ゴミと産廃焼却からの推定排出量540 g-TEQ

推定

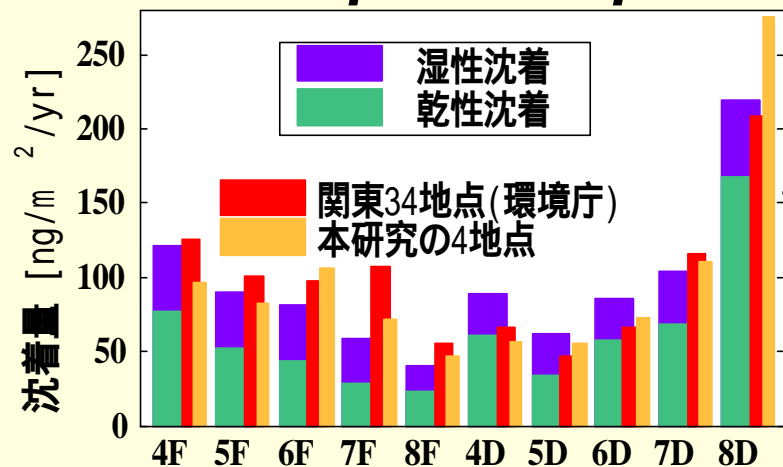
大気



H10関東地方66地点の測定結果から（環境庁）

大気沈着

Atmospheric deposition



推定

- : Wet deposition estimated
- : Dry deposition estimated
- : Total deposition measured by EA
- : Total deposition measured in this study

(Ogura)

Source identification using dioxin congener-specific information

コンジェナー情報による汚染源解析

Analytical procedure

1. Principal component analysis
2. Interpretation of extracted principal components
3. Obtaining congener profiles of identified sources
4. Estimation of contributions from various sources

解析手順

- 1 . 主成分分析による主成分（要因）の抽出
- 2 . 主成分の解釈 発生源の同定
- 3 . 発生源のコンジェナー情報の取得
- 4 . 重回帰分析による発生源寄与の算出

Principal component analysis of Tokyo Bay basin samples - All congeners -

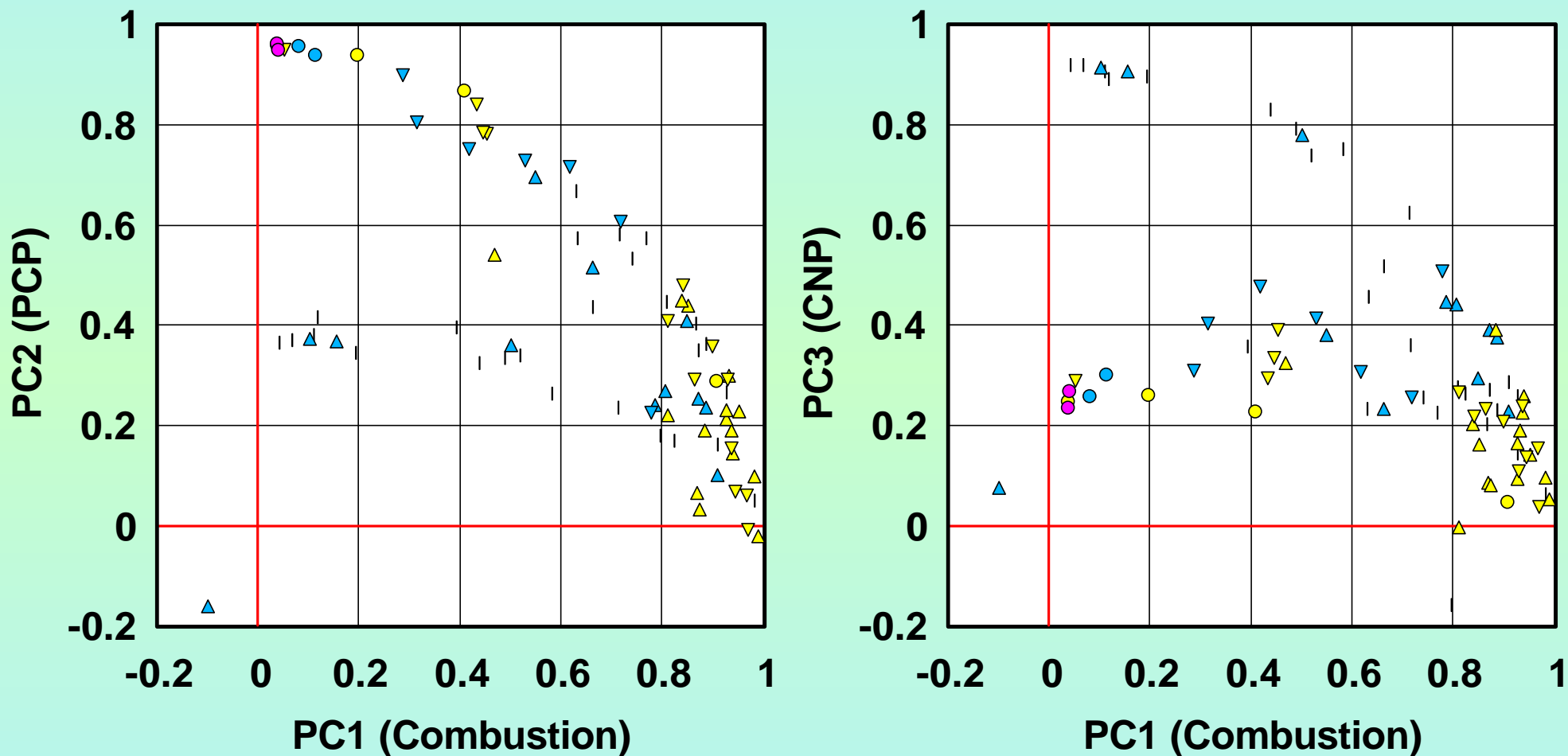
東京湾流域23試料中ダイオキシン組成の主成分分析結果 - 全コンジェナー情報 -

	Contribution 寄与率	Cumulative Contribution 累積寄与率	Characteristic congeners (factor loading > 0.7) 特徴的なコンジェナー	Interpretation 解釈
PC 1	0.50	0.50	most of T ₄ CDFs, half of P ₅ CDDs, most of P ₅ CDFs, some of H ₆ CDDs, most of H ₇ CDFs	Combustion 燃焼
PC 2	0.25	0.75	most of H ₆ CDDs, some of H ₆ CDFs and all of H ₇ CDDs, most of H ₇ CDFs, O ₈ CDD, O ₈ CDF	Penta- chlorophenol (PCP)
PC 3	0.18	0.92	some of T ₄ CDDs and P ₅ CDDs, especially 1368 & 1379-T ₄ CDDs and P ₅ CDDs; 2468-T ₄ CDF	Chloro- nitrophen (CNP)
PC 4	0.021	0.94	(12479-, 12349-, & 12389-P ₅ CDFs)*	Unknown 不明
PC 5	0.016	0.96	(1289-T ₄ CDF)*	Unknown 不明

* Factor loadings were between 0.3 and 0.7. (因子負荷量は0.3 ~ 0.7)

Principal component plot of PCA with all congeners

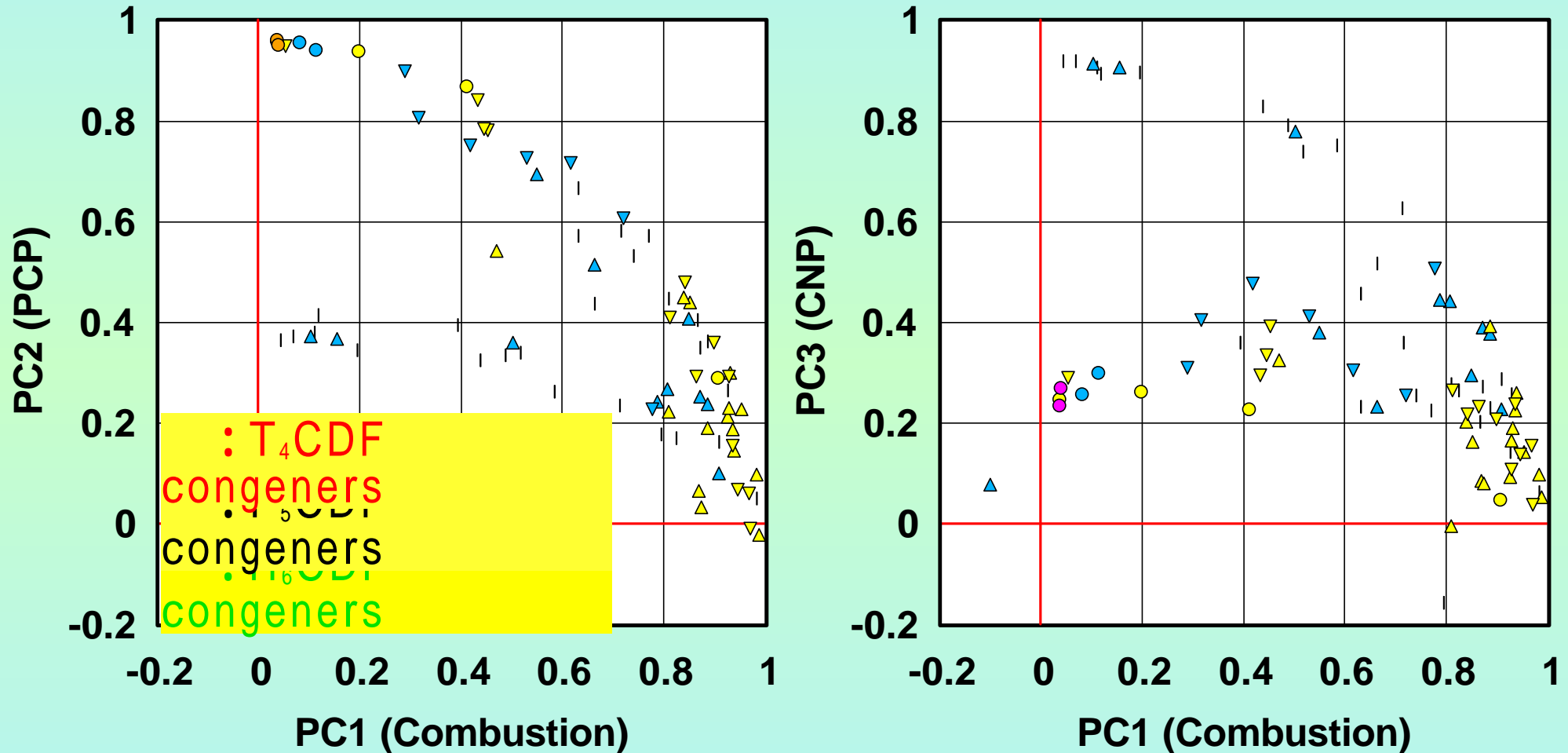
全コンジェナーデータによる主成分分析結果のプロット



T4CDD	▲ P5CDD	▼ H6CDD	● H7CDD	● OCDD/F
T4CDF	▲ P5CDF	▼ H6CDF	● H7CDF	

Principal component plot of PCA with all congeners

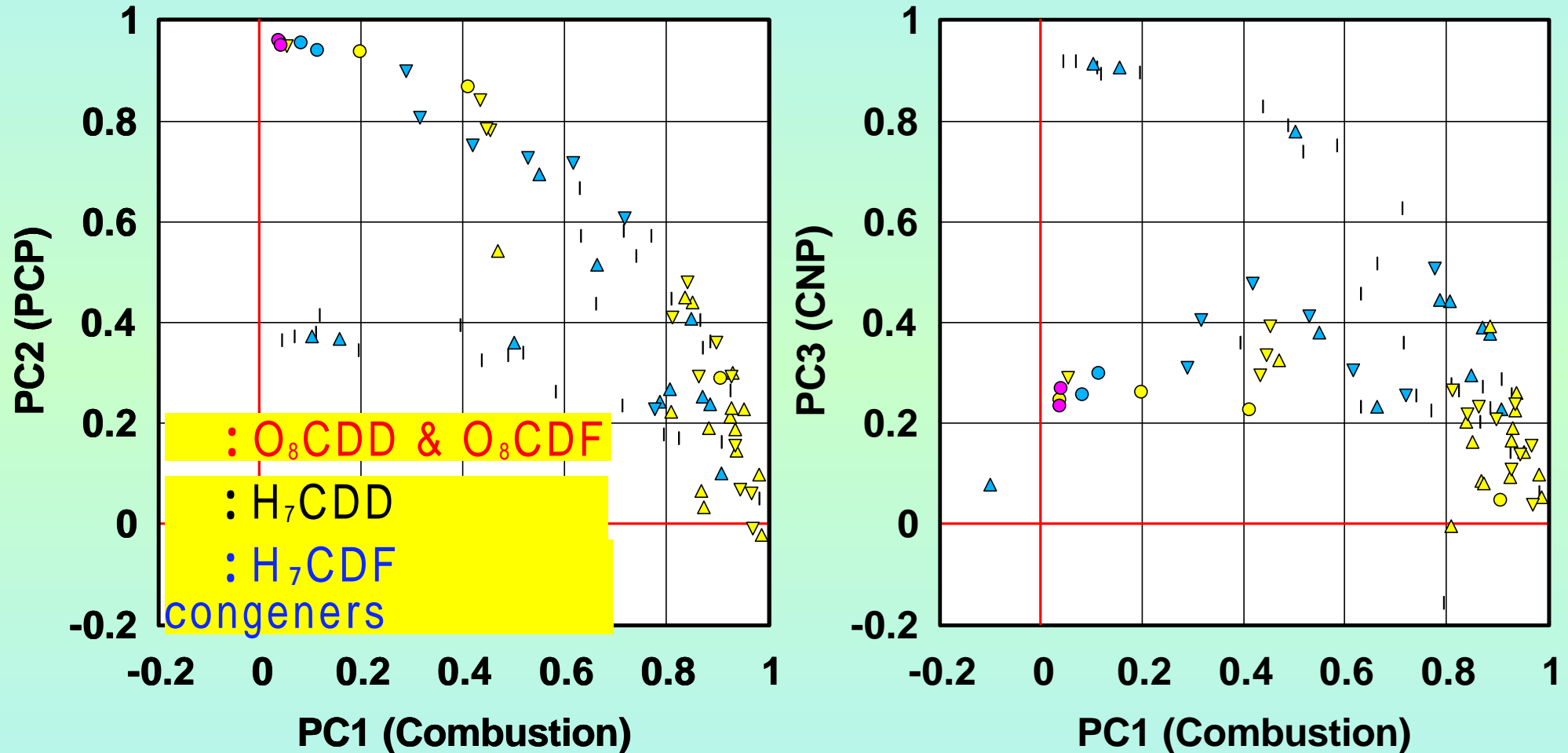
全コンジェナーデータによる主成分分析結果のプロット



T4CDD	▲ P5CDD	▼ H6CDD	● H7CDD	● OCDD/F
T4CDF	▲ P5CDF	▼ H6CDF	● H7CDF	

Principal component plot of PCA with all congeners

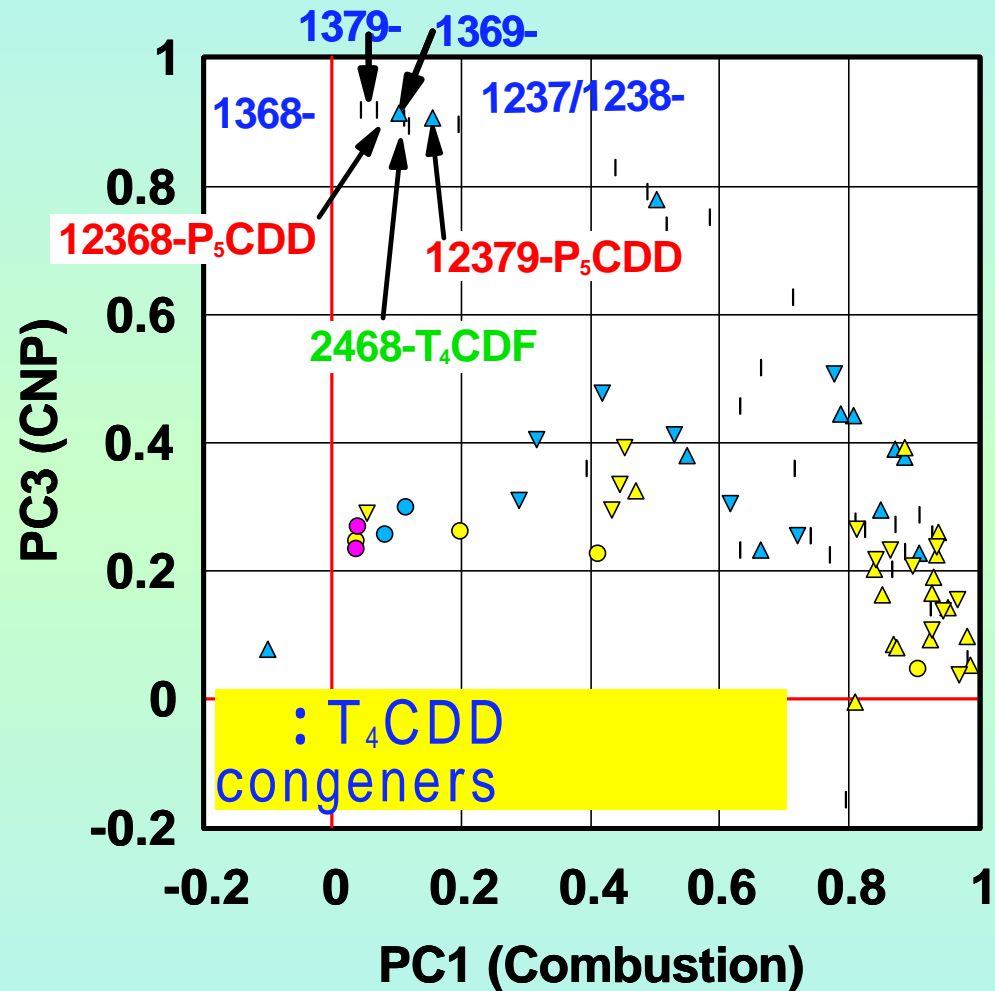
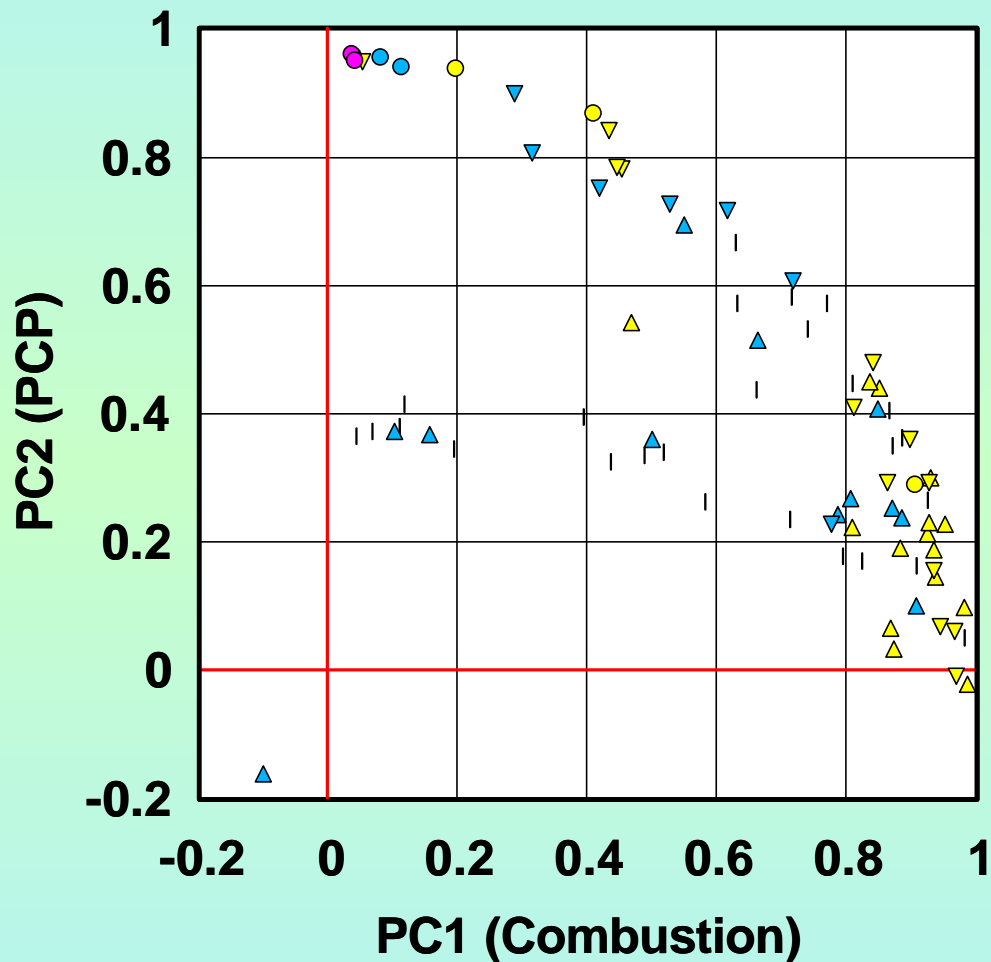
全コンジェナーデータによる主成分分析結果のプロット



◆	T4CDD	▲	P5CDD	▼	H6CDD	●	H7CDD	●	OCDD/F
◆	T4CDF	▲	P5CDF	▼	H6CDF	●	H7CDF		

Principal component plot of PCA with all congeners

全コンジェナーデータによる主成分分析結果のプロット



T4CDD	▲ P5CDD	▼ H6CDD	● H7CDD	● OCDD/F
T4CDF	▲ P5CDF	▼ H6CDF	● H7CDF	

Principal component analysis of Tokyo Bay basin samples - All congeners -

東京湾流域23試料中ダイオキシン組成の主成分分析結果 - 全コンジェナー情報 -

	Contribution 寄与率	Cumulative Contribution 累積寄与率	Characteristic congeners (factor loading > 0.7) 特徴的なコンジェナー	Interpretation 解釈
PC 1	0.50	0.50	most of T ₄ CDFs, half of P ₅ CDDs, most of P ₅ CDFs, some of H ₆ CDDs, most of H ₇ CDFs	Combustion 燃烧
PC 2	0.25	0.75	most of H ₆ CDDs, some of H ₆ CDFs and all of H ₇ CDDs, most of H ₇ CDFs, O ₈ CDD, O ₈ CDF	Penta- chlorophenol (PCP)
PC 3	0.18	0.92	some of T ₄ CDDs and P ₅ CDDs, especially 1368 & 1379-T ₄ CDDs and P ₅ CDDs; 2468-T ₄ CDF	Chloro- nitrophen (CNP)
PC 4	0.021	0.94	(12479-, 12349-, & 12389- P ₅ CDFs)	Unknown 不明
PC 5	0.016	0.96	(1289-T ₄ CDF)	Unknown 不明

* Factor loadings were between 0.3 and 0.7. (因子負荷量は0.3 ~ 0.7)

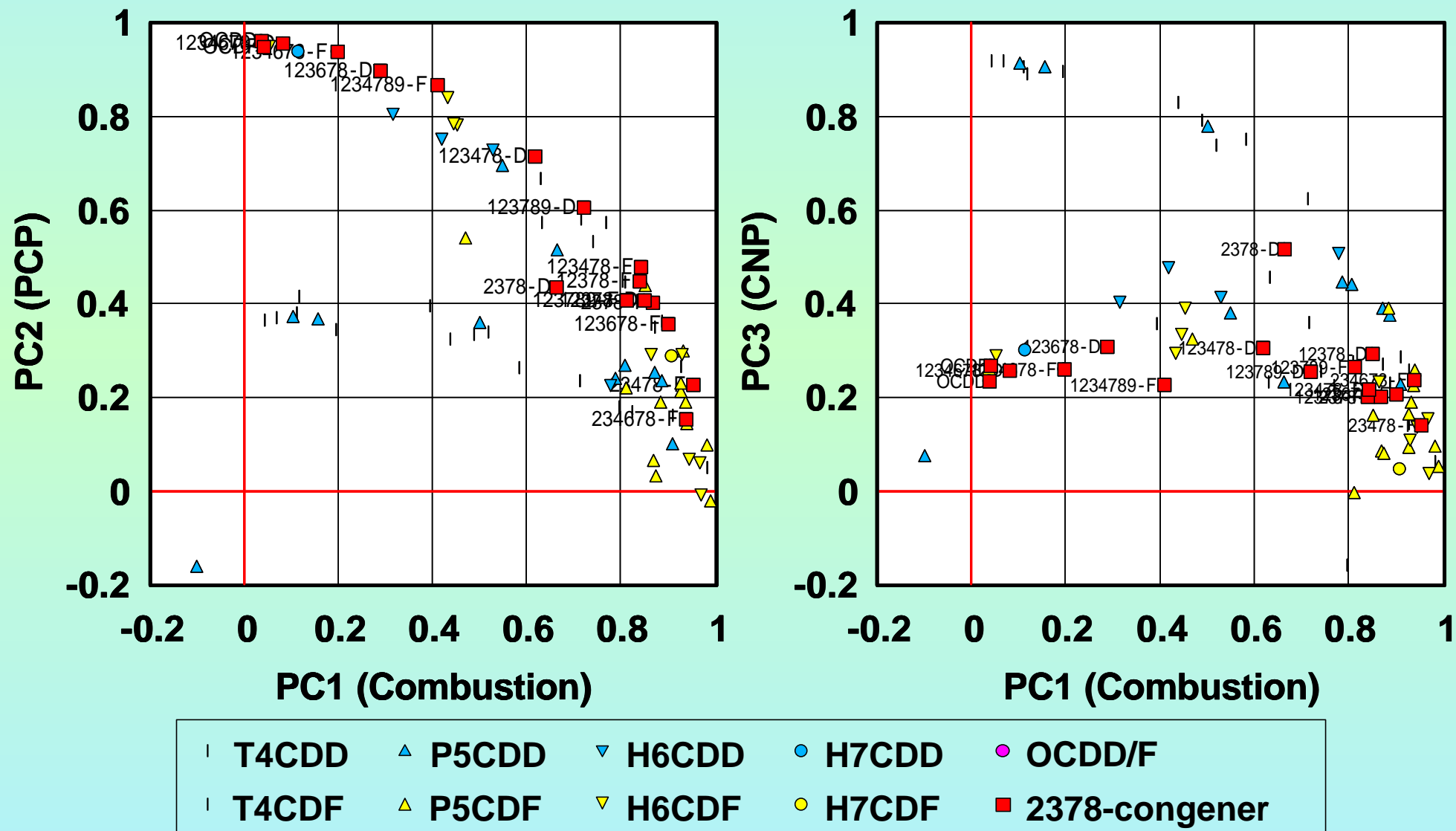
**Principal component analysis of Tokyo Bay basin samples
- 2,3,7,8-chlorine-substituted congeners -**

**東京湾流域試料ダイオキシン組成の主成分分析結果
- 2,3,7,8-置換コンジェナー情報 -**

	Contribution 寄与率	Cumulative Contribution 累積寄与率	Characteristic congeners (factor loading > 0.7) 特徴的なコンジェナー	Interpretation 解釈
PC 1	0.50	0.50	H₆CDDs, H₇CDD, O₈CDD, T₄CDF, 123478-H₆CDF, H₇CDFs, O₈CDF	Impossible 不 能
PC 2	0.46	0.96	T₄CDD, P₅CDD, P₅CDFs, 123678-/234678-/123789-H₆CDF	Impossible 不 能

2378-congeners in PCA plot with all congeners

全コンジェナーを用いた主成分プロットにおける2378置換体の位置



Principal component analysis of Tokyo Bay basin samples

- 2,3,7,8-congeners + homologue profile -

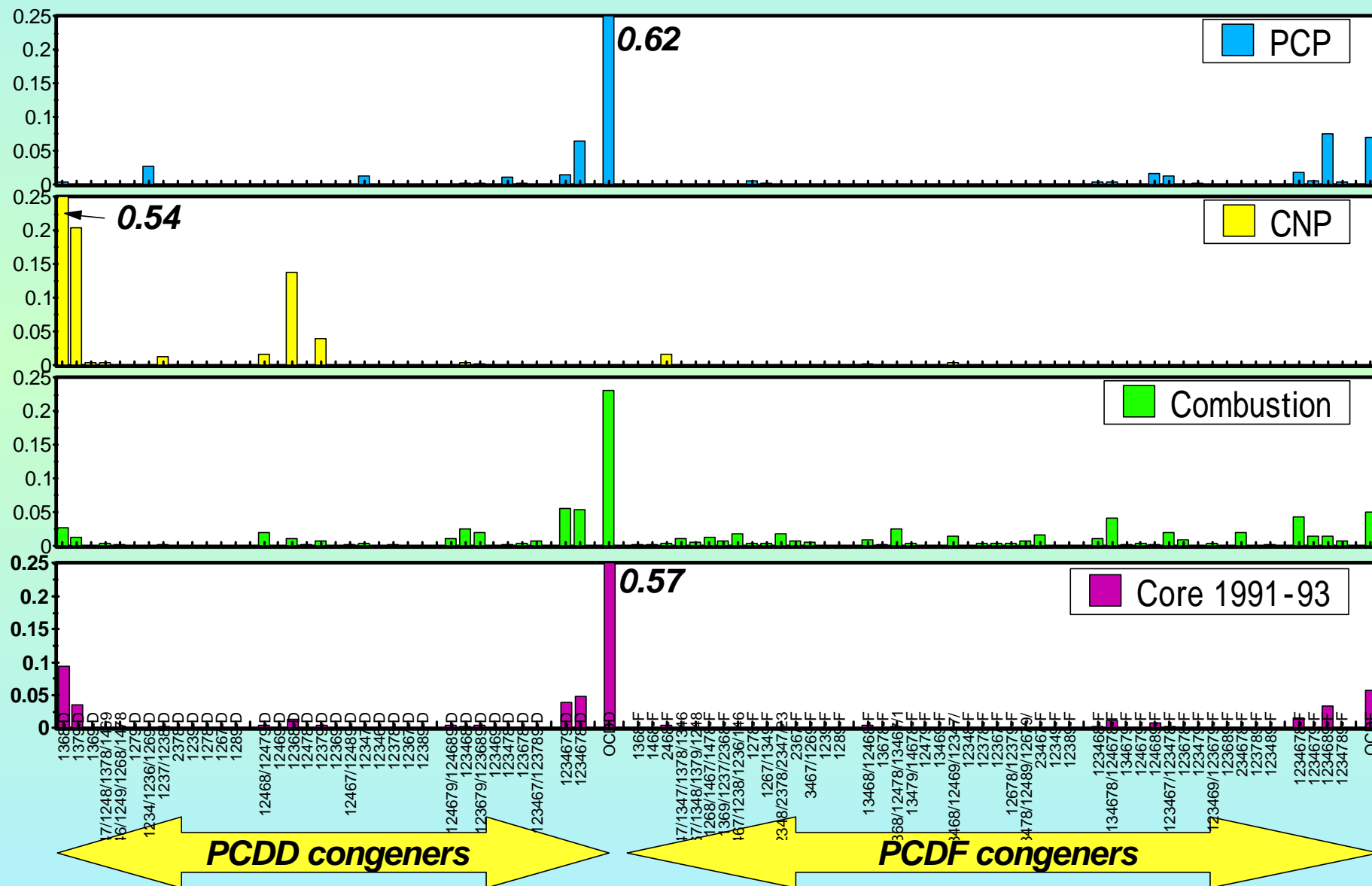
東京湾流域試料ダイオキシン組成の主成分分析結果

- 2,3,7,8-置換体 + 同族体組成情報 -

	Contribution 寄与率	Cumulative Contribution 累積寄与率	Characteristic congeners (factor loading > 0.7) 特徴的なコンジェナー	Interpretation 解釈
PC 1	0.45	0.45	O ₈ CDD, O ₈ CDF, H ₇ CDD, H ₇ CDFs, some H ₆ CDDs and some H ₆ CDFs	PCP
PC 2	0.40	0.85	Most of T ₄ CDFs, P ₅ CDFs and H ₆ CDFs	Combustion 燃 焼
PC3	0.11	0.96	non-2378-T ₄ CDDs and non-2378-P ₅ CDDs	CNP

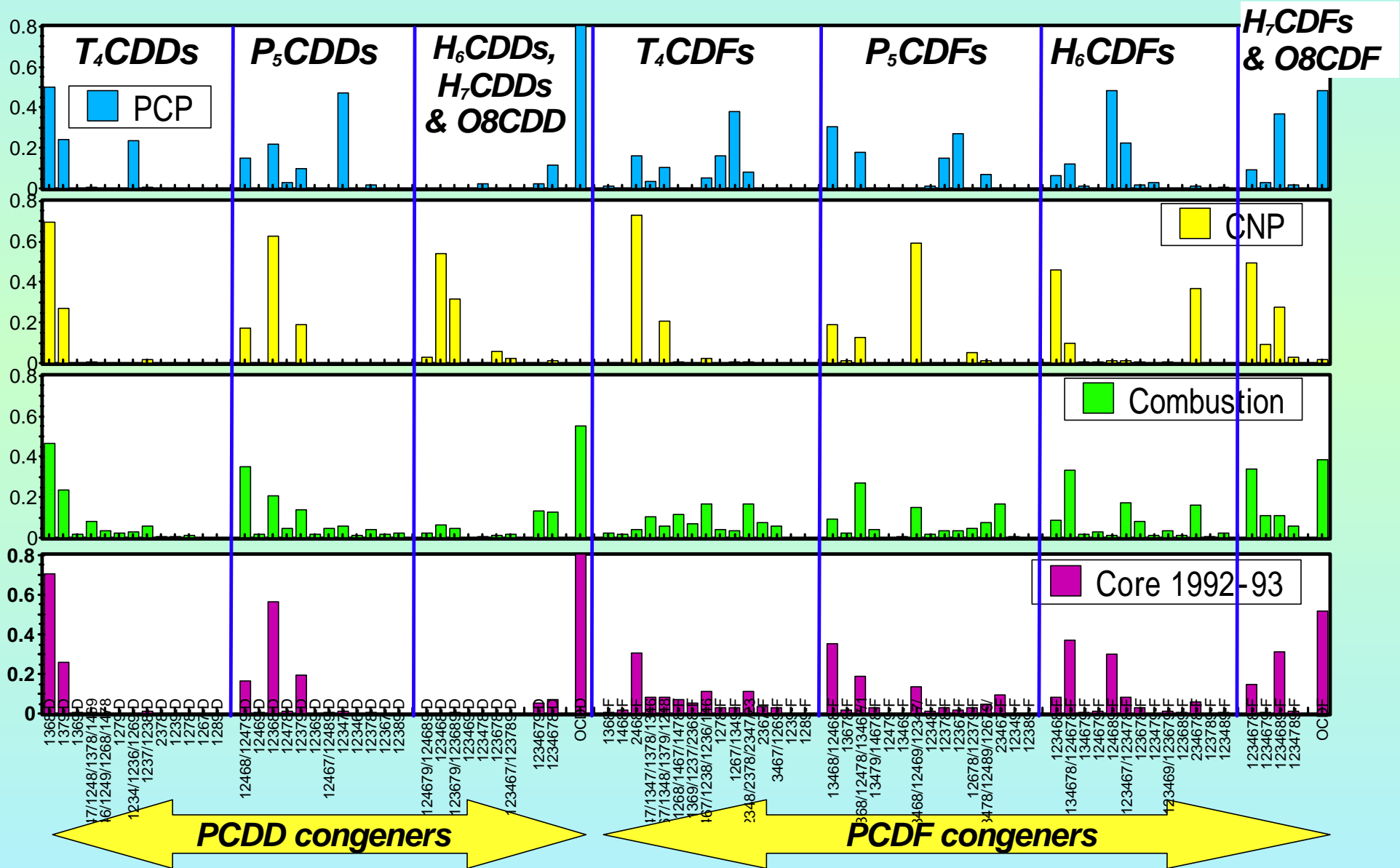
Input data for estimating source contributions: All congeners

汚染源寄与率推定への入力データ: 全コンジェナー組成比



Input data for estimating source contributions: Isomers

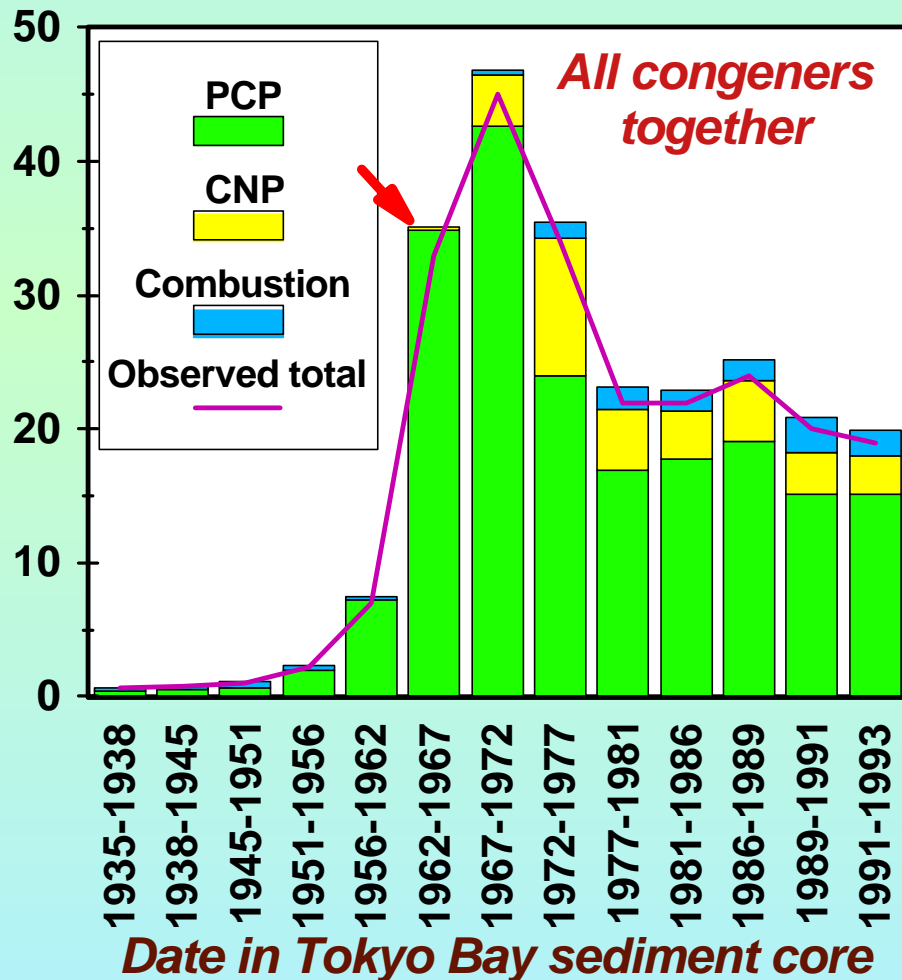
污染源寄与率推定への入力データ: 同族体別組成



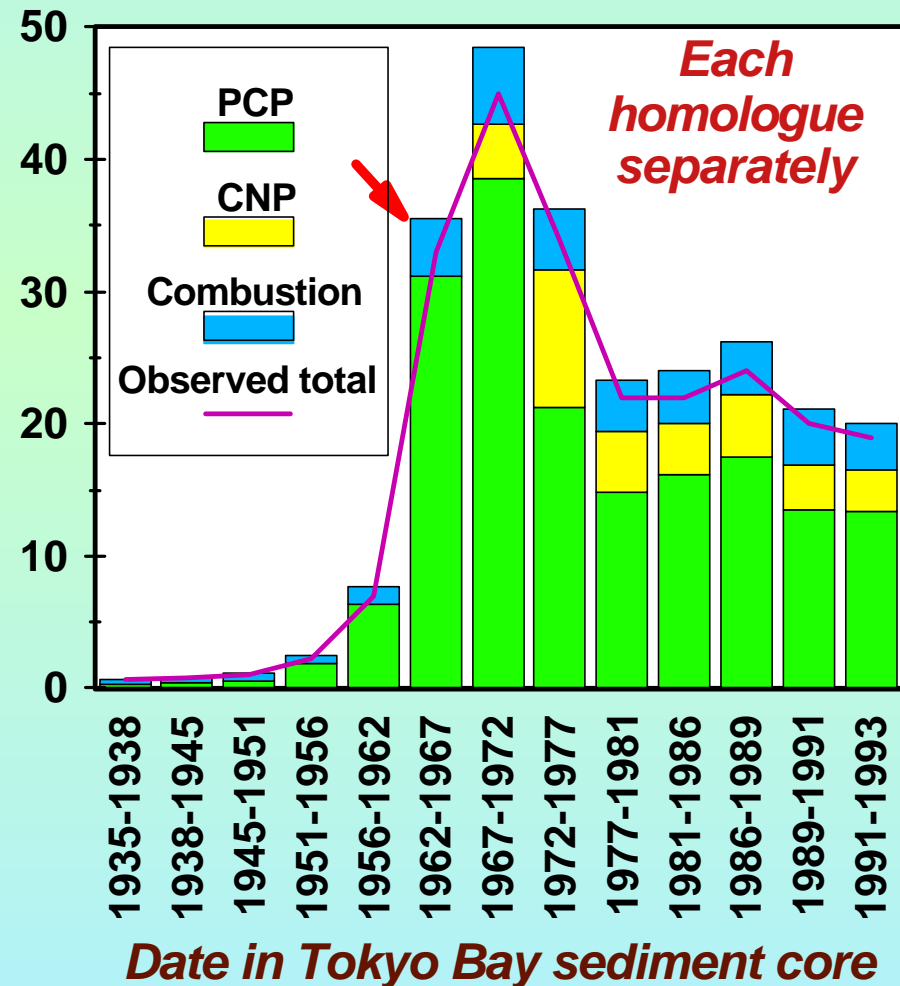
Source apportioning by multiple regression analysis with all congeners together and with homologue separately

全コンジェナー一括および同族体別の重回帰分析による汚染源 寄与の推定結果： 東京湾堆積物コアの場合

ng PCDD/DFs/g dry sediment



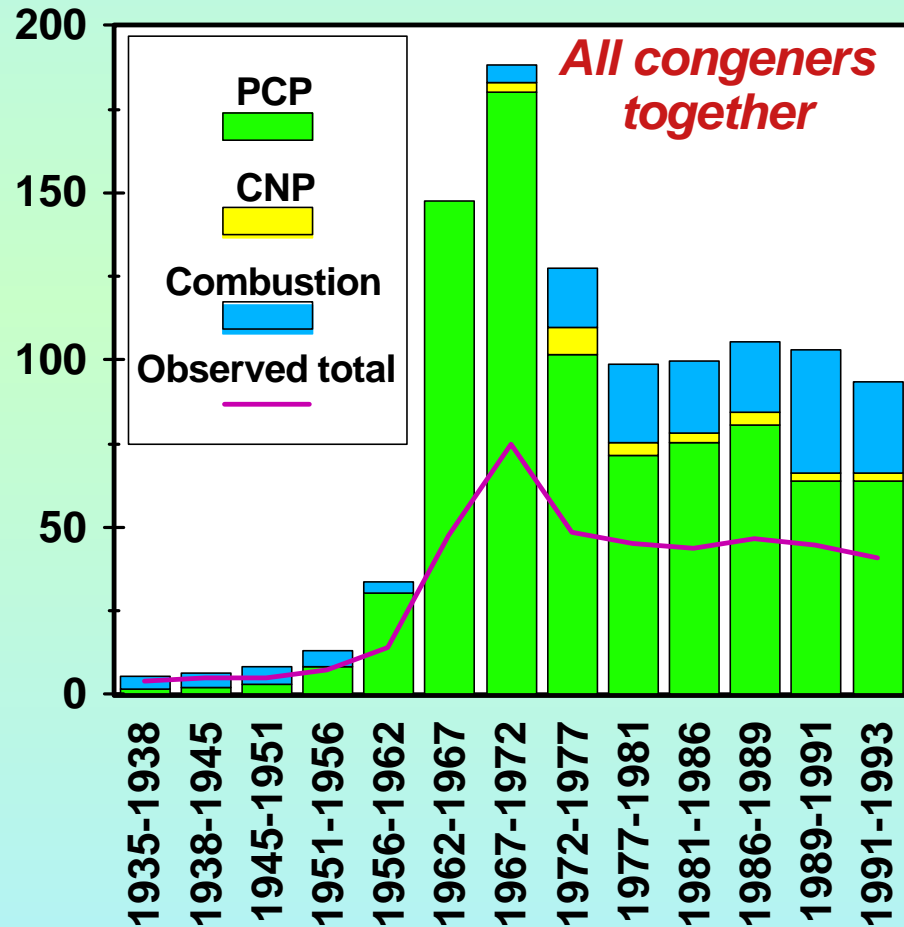
ng PCDD/DFs/g dry sediment



Result of source apportioning in term of TEQ

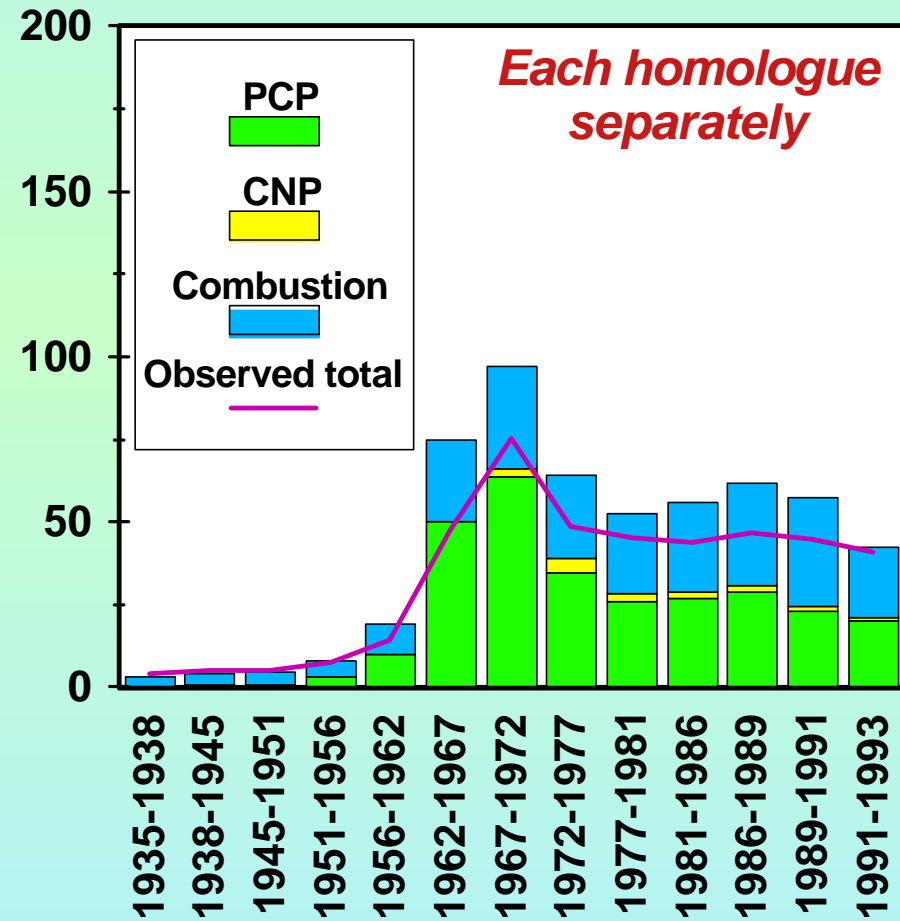
発生源寄与の推定結果 (TEQ)

pg TEQ/g dry sediment



Date in Tokyo Bay sediment core

pg TEQ/g dry sediment



Date in Tokyo Bay sediment core

Application of source apportioning method

Time trend of dioxin pollution in Tokyo Bay basin

汚染源解析手法の応用

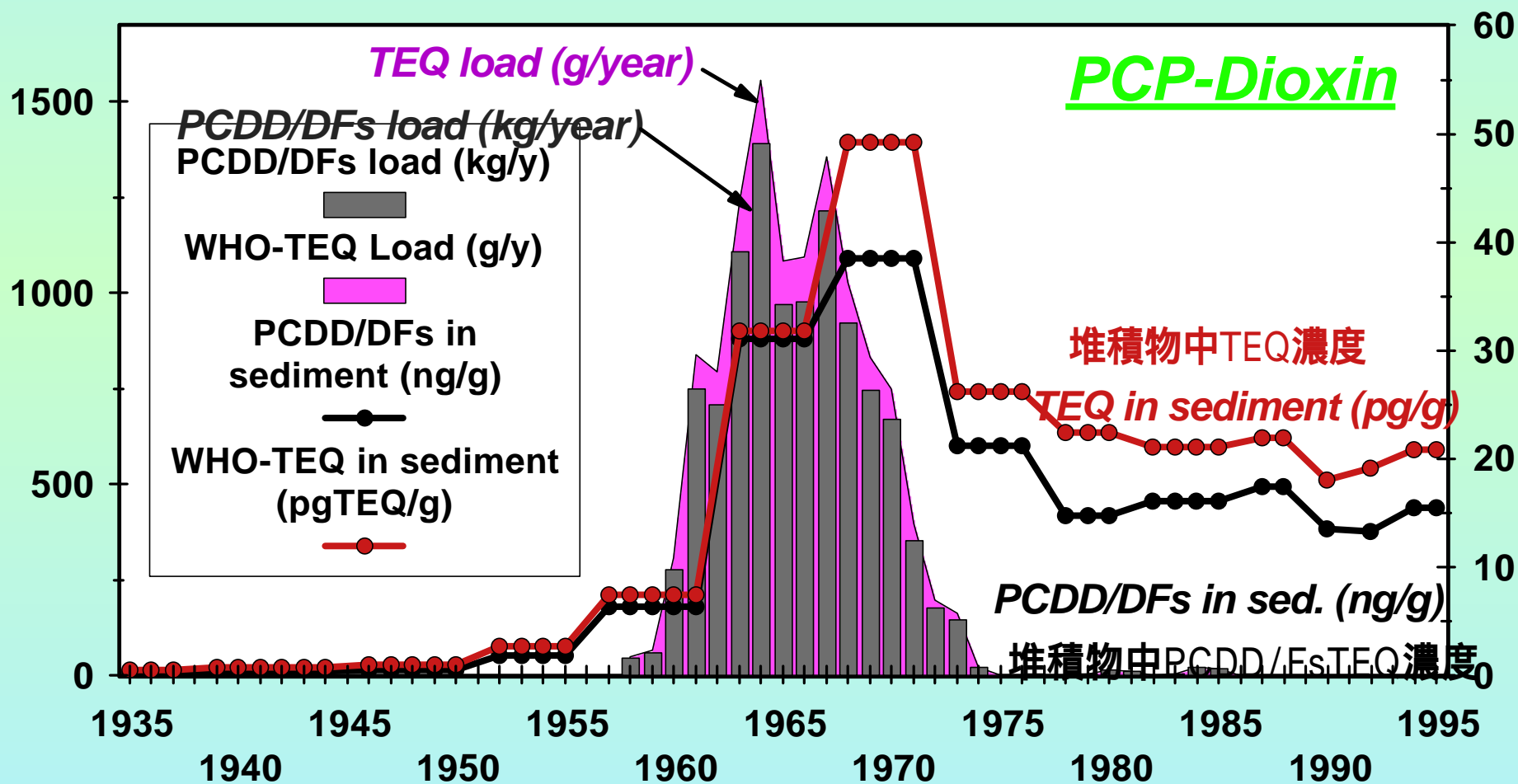
東京湾流域におけるダイオキシン汚染の原因とその変遷

Estimated annual PCP-dioxin load and sediment dioxin concentration in Tokyo Bay basin

東京湾流域におけるPCP由来のダイオキシン負荷と堆積物中濃度

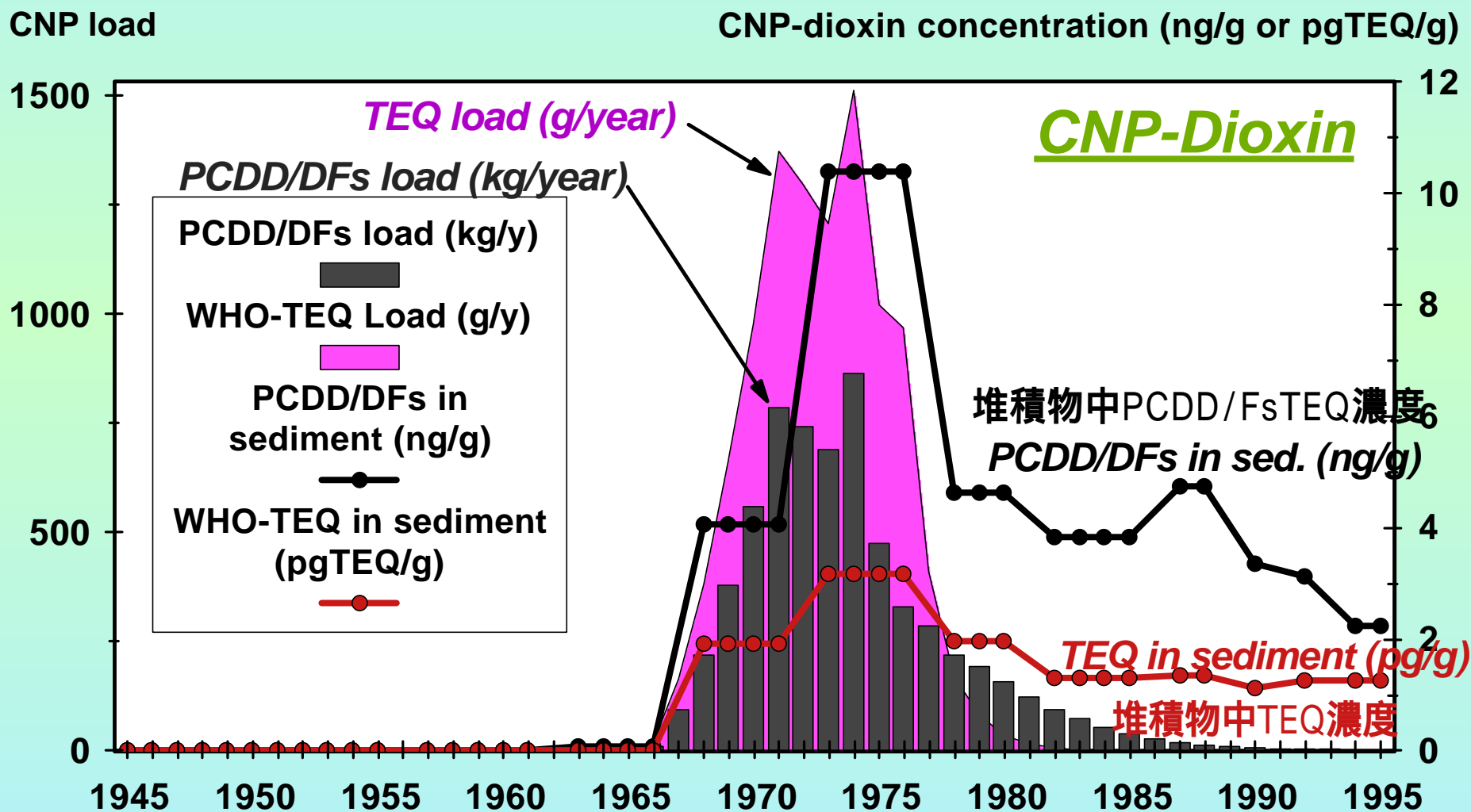
PCP load (kg PCDD/Fs/y, g TEQ/y)

PCP-dioxin concentration (ng/g or pgTEQ/g)



Estimated annual CNP-dioxin load and sediment dioxin concentration in Tokyo Bay basin

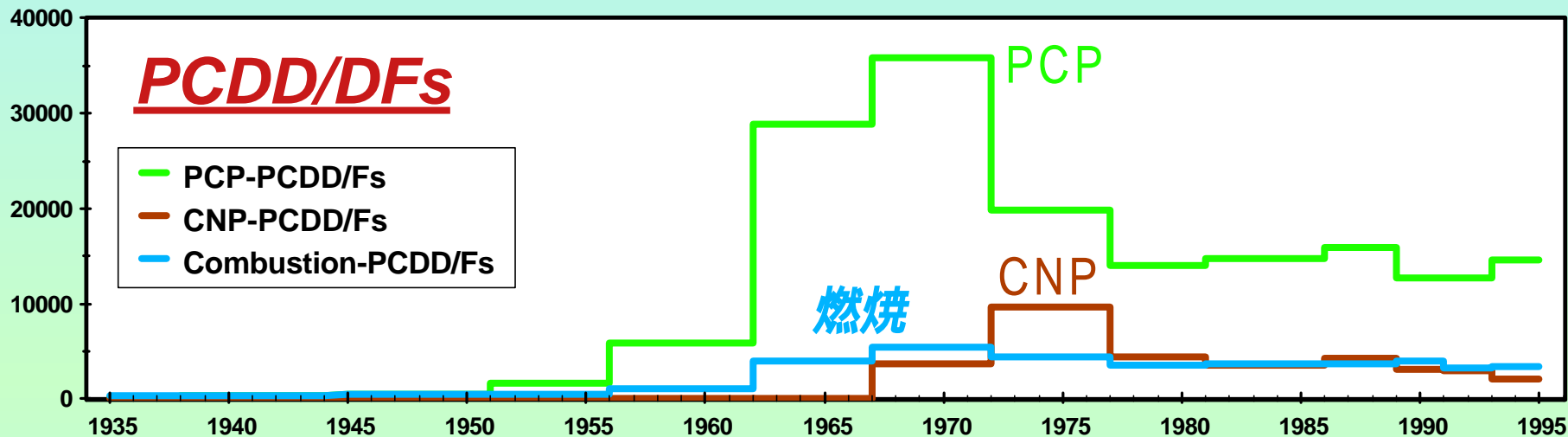
東京湾流域におけるCNP由来のダイオキシン負荷と堆積物中濃度



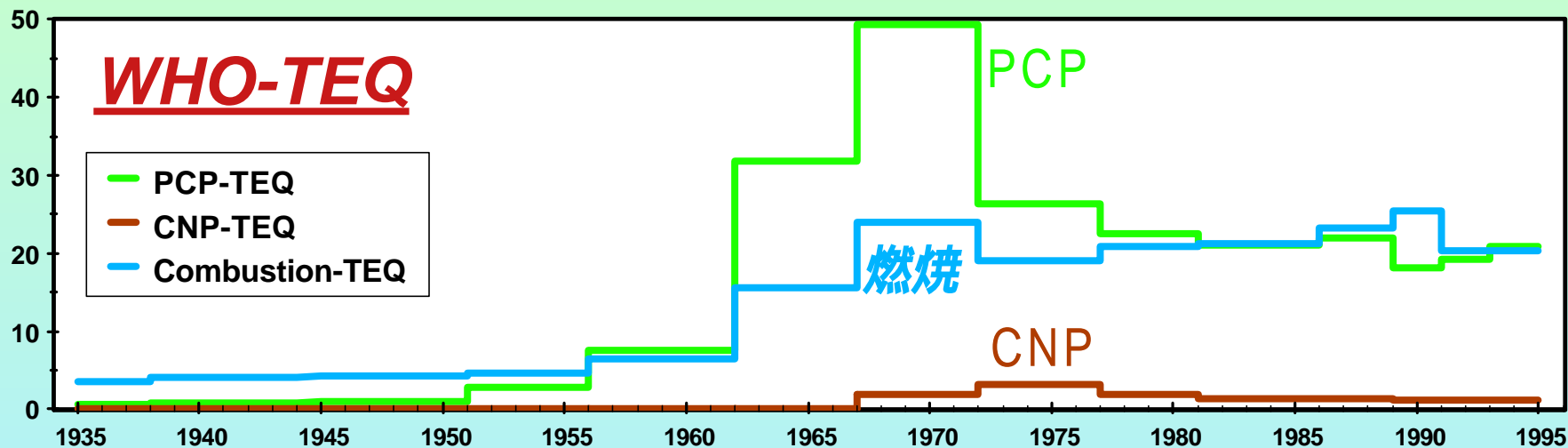
Trend of dioxins from different sources in sediment

東京湾の堆積物における由来別ダイオキシン類濃度の変遷

PCDD/DFs (pg/g)

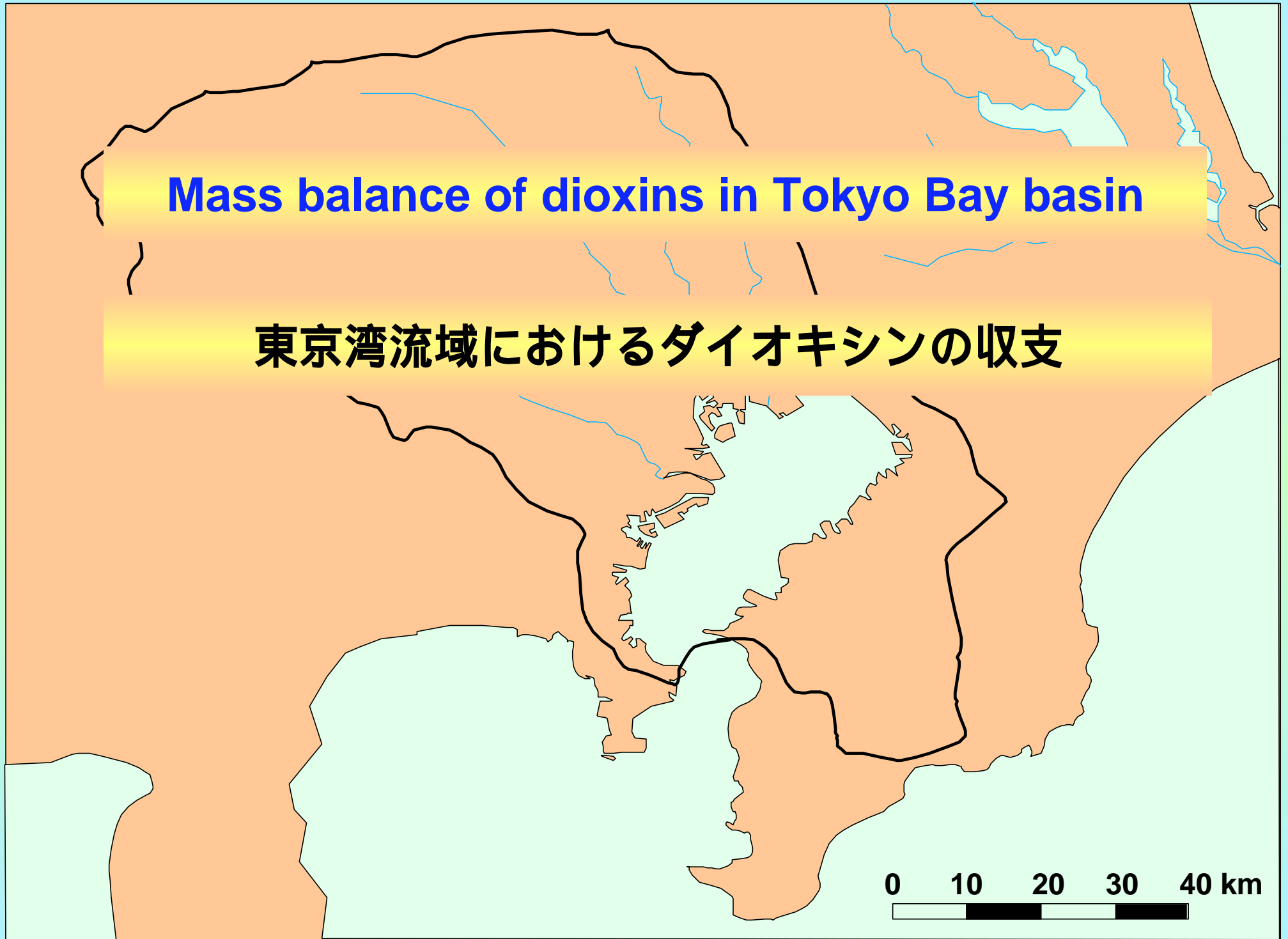


TEQ (pg TEQ/g)



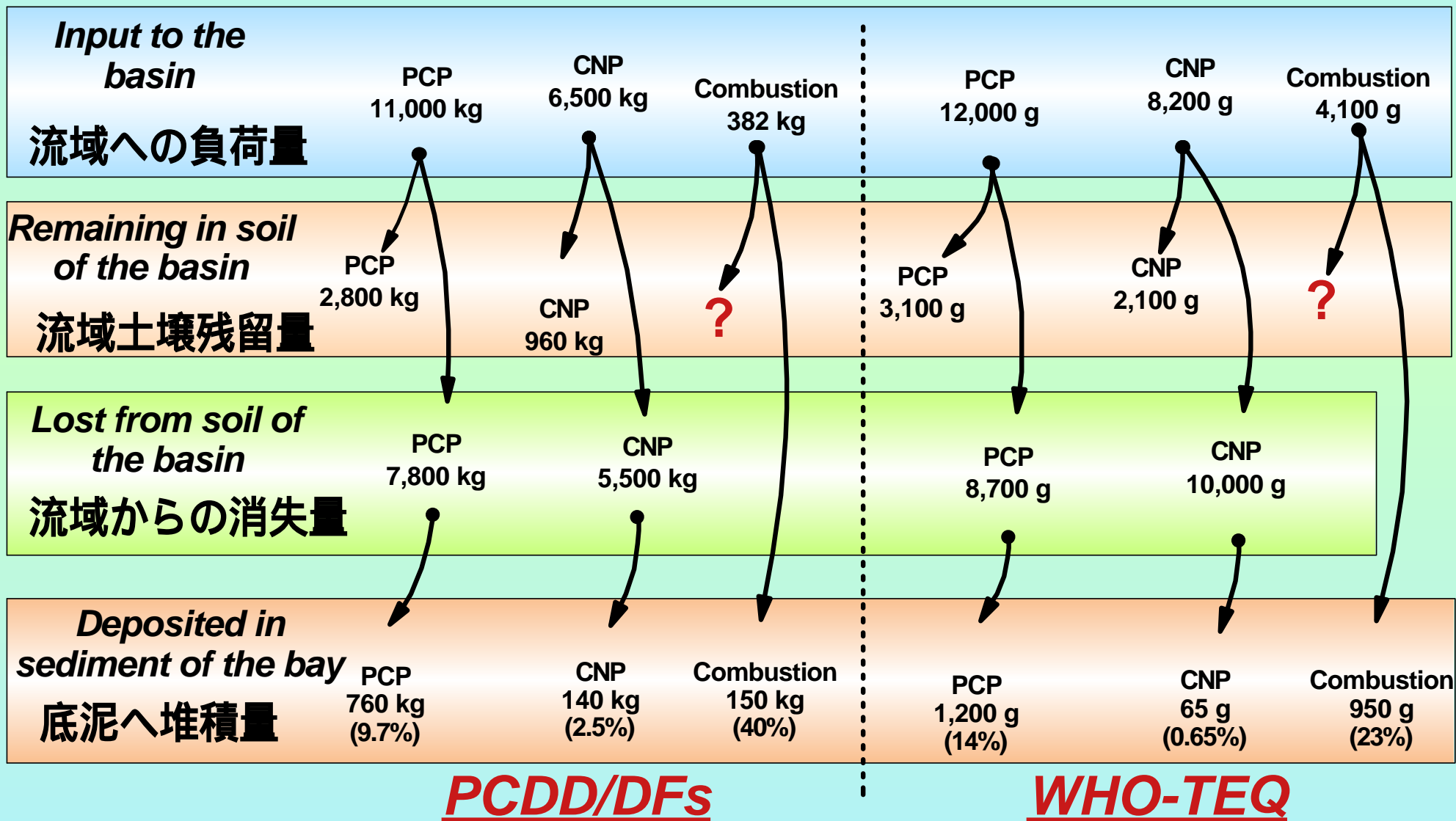
Mass balance of dioxins in Tokyo Bay basin

東京湾流域におけるダイオキシンの収支



Mass balance of dioxins in Tokyo Bay basin (1951-95)

東京湾流域におけるダイオキシンの収支 (1951-1995年)



Summary

まとめ

Major outcomes of this dioxin case study

1. Source identification method
2. Source apportioning method
3. Parameters for atmospheric behavior

ダイオキシンの事例研究を通じて以下の成果をあげた

1 . 汚染源探手法の提示

日本のダイオキシン汚染に占める農薬の重要性を指摘

2 . 汚染源寄与率推算法の提示

複数の汚染源の寄与を推定し、ダイオキシン汚染の将来予測とリスク評価のための基礎情報を提供

3 . ダイオキシンの大気環境挙動パラメータの取得

燃焼系発生源から沈着への定量的解析を可能に