

## 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

益永茂樹<sup>1,2</sup>, 姚元<sup>1,2</sup>, 小倉勇<sup>1</sup>, 桜井健郎<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 横浜国立大学環境科学研究センター

<sup>2</sup> 科学技術振興事業団CREST

<sup>3</sup> 国立環境研究所

**キーワード**：ダイオキシン、汚染源解析、環境挙動、コンジェナー組成、異性体組成、主成分分析、重回帰分析、物質収支、東京湾

### 要 旨

ダイオキシン類の詳細なコンジェナー組成情報を利用した汚染源解析、および、環境挙動解析の手法と結果を報告する。具体的には、燃焼排出源から大気への放出から大気中における種々の挙動を経て地上に沈着するプロセスにおける挙動の違いが同族体（ホモログ）別に記載できること。さらに、異性体組成は環境プロセスを経ても変化しにくいことを明らかにした。また、コンジェナー組成情報からダイオキシン類の汚染源の同定と汚染源寄与率を算定する統計的手法を提案した。最後に、これらの成果を利用して東京湾流域のダイオキシン類の収支算定結果を紹介した。

### 1. はじめに

本プロジェクトでは化学物質のリスク評価と管理の具体的な事例としてダイオキシン類を取り上げて研究を進めてきた。環境モニタリングに基づいた発生源と挙動解析、曝露評価、人への健康リスク評価、野生生物への生態リスク評価、そして、発生源対策の便益評価に至るまでの多岐な研究が実施された。本発表ではその中で、環境モニタリング結果を用いた発生源と挙動解析を中心に紹介する。他の部分は、吉田喜久雄、井関直政、村田麻里子、岸本充生らによって発表される。

一般に化学物質の規制を行う場合、基礎情報としてその汚染源と影響の大きさを把握することが必要である。しかし、わが国のダイオキシン対策は実態把握無しに開始されたと言っても過言でない。本プロジェクトは、ダイオキシン類の発生源と汚染の変遷を明らかにし、ダイオキシン問題の現代的な意味を理解する上で大きな成果を上げた。この推進に大きな役割を果たしたのが、ダイオキシン類に存在する多数のコンジェナーに基づいた環

境モニタリングから環境挙動や発生源解析に至る環境科学手法の開発と利用である。ここでは、これまでの成果を総括して紹介する。

## 2. ダイオキシン類の大気中挙動

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がある。本研究では、ダイオキシン類の詳細なコンジェネラー組成データに基づいて、関東地域を対象にそれらプロセスを検討した(Ogura *et al.*, 2001a; Ogura *et al.*, 2001b)。

### 2.1 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、ホモログ組成(塩素数別の組成)の一致は見られないが、同一ホモログ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ホモログ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。

### 2.2 ガス態 - 粒子吸着態の分配におけるホモログ間の相違

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、Figure 1 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。このようなホモログ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。

### 2.3 大気沈着におけるホモログ間の相違

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(Figure 2)。得られたホモログ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、粒子吸着態のホモローク間の相違は、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。

#### 2.4 大気中運命のホモローク間の相違

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。上記のようなホモローク間の挙動の違いを反映した結果の一部を Figure 3 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、OCDF では気温による違いは見られなかった。これはガス - 粒子分配の温度影響の違いが関係している。

#### 2.5 異性体とホモローク組成の媒体間変化

以上の結果から、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、性質が異なるホモローク間では挙動が異なってくる。従って、環境中で組成が保たれるのは異性体組成だけである。現実には異性体組成も化学的および生物学的性質の違いにより変化する可能性があるが、発生源との対応を議論する場合は、少なくとも異性体組成を基本とすべきである。

### 3 . 発生源解析の手法

本プロジェクトでは日本における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。成功の理由の一つはダイオキシン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である。ここでは、一般に普及している 2378-置換コンジェナーのデータとどのように情報量が違うのか、具体例を用いて比較して見る。例としたデータは本プロジェクトで分析した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 地点の土壌の計 23 試料である (Sakurai *et al.* 2000; Yao *et al.*, 2000)。

#### 3.1 主成分分析による汚染の要因や特徴の抽出

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。本研究では、ダイオキシン類による環境汚染状況を支配する要因を抽出する目的で用い、相関行列を用いた解析を行った。従って全てのコンジェナーの情報は等しく扱われ、特定のコンジェナーの濃度レベルが高くてそれが解析結果に大きな影響を与えることはない。

##### 1) 全コンジェナー情報による主成分分析

最初に全てのコンジェナー情報 (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示す。計算は統計ソフト (STATESTICA 2000, Rel. 5.5A, StatSoft, Inc.) を用いた。結果を Table 1 に示す。固有値が 1 を越えるものとして (情報量が入力した試料のそれより大きい)、3 つの大きな主成分と 2 つ小さな成分が抽出された。主要な 3 成分で累積寄与率が 93% となった。それら 3 つはそれらの因子負荷量の大きいコンジェナーの特徴から、それぞれ、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、小さい成分の解釈はできなかった。

## 2) 2378-置換コンジェナー情報による主成分分析

2378-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(Table 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主成分プロットにおいてどこに存在するかを示したのが Figure 4 である。燃焼と PCP と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 2378-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 2378-コンジェナーは1つしかなく、それも 0.6 程度である。このため、2378-コンジェナー情報だけでは CNP の影響が抽出されにくいことが明らかである。

## 3) 2378-置換コンジェナー + ホモログ組成による主成分分析

次に、ホモログ組成を加えた場合を検討する。各ホモログ濃度から 2378-コンジェナー濃度を差し引いた非 2378-ホモログ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 2378-コンジェナー17 種に非 2378-の 4~7 塩素までのホモログの 8 種が加わり、合計 25 になる。結果が Table 1 で、全コンジェナーによる解析で得られた主要な 3 つの主成分に対応すると判断される主成分が抽出された。これは、非 2378-TeCDDs と非 2378-PeCDDs が CNP に対応する主成分において高い因子負荷量を持っているからである。すなわち、燃焼、CNP、PCP の 3 つの発生源だけを考慮すればよい場合には、ホモログ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が残る。また、寄与率では PCP の寄与が大きく見積もられ、2378-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る。

## 4) 2378-置換コンジェナー + 1368-TeCDD 等のコンジェナー + ホモログ組成

1368-や 1379-TeCDD など CNP 中で濃度の高いコンジェナー等を 2378-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、1368-、1379-TeCDDs と 1368-、1278-TeCDFs の 4 個である。変数は 29 となる。得られた結果は Table 1 で、2378-コンジェナー + ホモログ組成の場合とほとんど変わらなかった。加えた変数 1368-と 1379-TeCDDs は CNP に対応する主成分と関係が深く、1368-と 1278-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。

## 3.2 重回帰分析による抽出された発生源からの寄与の推定

主成分分析は、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。

前回までのワークショップで発表した計算では、全コンジェナー情報をまとめて一度に

重回帰分析した。しかし、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、各ホモログ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、ホモログ別に重回帰分析し、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ホモログ組成の変化の影響も受けにく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ホモログ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も示された。

#### 4．東京湾のダイオキシン収支の再計算

第1回ワークショップにおいて東京湾におけるダイオキシン類の収支を報告した（Masunaga, 1998）。それは、東京湾の表層堆積物における平面濃度分布データのみに基づいた不確実な推定であった。その後、研究の進展により、発生源である農薬中のダイオキシン組成、大気中挙動、年代測定された堆積物コアによるダイオキシン汚染の変遷（Sunada *et al.*, 1999; Yao *et al.*, 2000）が明らかにされ、更に、本発表で述べたような解析手法の改良がなされた。これらの成果を取り込んで、東京湾流域における収支の再計算を試みた。東京湾は日本の人為活動を代表した水域と言える。

##### 4.1 東京湾に堆積しているダイオキシンの起源とその変遷

すでに発生源解析の節で述べた通り、東京湾の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。今回の解析は東京湾の堆積物と一部の土壌試料に限り、霞ヶ浦流域の堆積物データは用いなかったために、既報（Masunaga, 1998）で大きな寄与を有した「不明成分」は存在しなくなり、より明瞭な結果になった。これら3つの寄与割合を試料採取地点図と共に Figure 5 に示す。堆積物コアのデータからは、過去に PCP や CNP 由来のダイオキシン濃度が高い時期があり、その後これら由来の濃度が減少してきたことや、燃焼由来のダイオキシン類も 1970 年頃が最大で、その後は多少減少傾向であることが示唆された。また、大気経由でしか汚染が負荷されなかったと見られる土壌（Tns）では燃焼由来がほぼ 100%、水田土壌（Pf）では CNP 由来が大部分を占めた。

Figure 6 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、堆積物コア中の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 & 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の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。

#### 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年間の農薬由来のダイオキシン類の総負荷量の推定値は、Figure 6に示した結果を積算して、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(Figure 5) 現在の大気降下量をそのまま用いることにし、本研究における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Table 2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Table 2に示した。

今回の新しい結果を第1回ワークショップでの報告と比較すると、以下の相違がある。

- (1) 霞ヶ浦流域のデータを含めずに東京湾のデータのみで解析したことにより、不明の成分が無くなり、より明確な結果が得られた。不明成分は燃焼とCNPに配分された。
- (2) PCP由来のPCDD/DFsでは、負荷量と堆積量の両方共の推定値が増加し、流達率はそれほど変化しなかった。
- (3) CNPと燃焼由来のPCDD/DFsの堆積量が増加し、流達率が上昇した。
- (4) CNP中の2378-置換コンジェナーの情報が増加したことで、TEQによる収支計算が可能になった。

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、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。

## 5. 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、本プロジェクトにおいて人への曝露の将来予測、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利用されると共に、わが国におけるダイオキシン汚染問題に対する認識を変えた。

## 6. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、東京農工大学の高田秀重氏、地質調査所の山室真澄氏と金井豊氏のご協力を得ました。また、本研究は科学技術振興事業団CRESTの支援の下に行われました。ここに記して謝意を表します。

## 7. 引用文献

英語論文に記載。