

ダイオキシン類の流域内挙動の総合解析 - 宍道湖の事例研究 -

益永 茂樹^{1,2)}

- 1) 横浜国立大学環境科学研究センター
2) 科学技術振興事業団戦略的基礎研究推進事業

1. はじめに

過去2回のワークショップでは、近年堆積した東京湾や霞ヶ浦の底質中ダイオキシン類の大きな部分が農薬不純物由来と推定されること、および、過去40年間の累積環境放出量においても農薬の寄与が燃焼由来より大きいと推定されることを発表した。今回はこれらの推定を宍道湖の年代測定された堆積物(底質)コア試料の分析により確認すると共に、宍道湖流域におけるダイオキシン類の挙動を総合的に解析する。

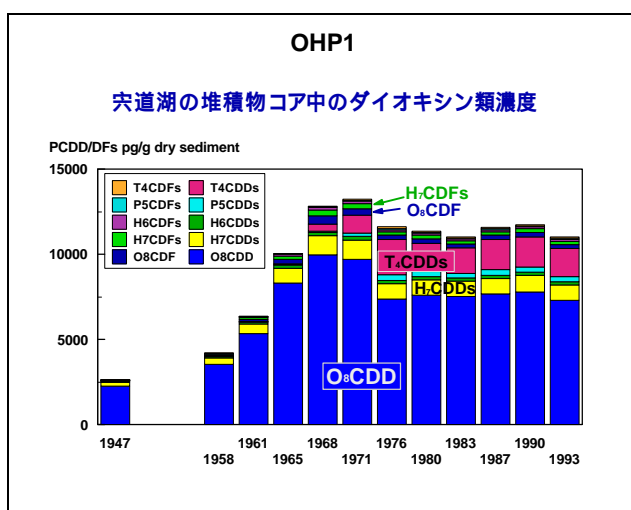
2. データの収集

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、それぞれ、姚と小倉、および、康がダイオキシン類とコプラナーPCB(co-PCB)の分析を行った。

3. 解析と議論

3.1 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。(OHP1)

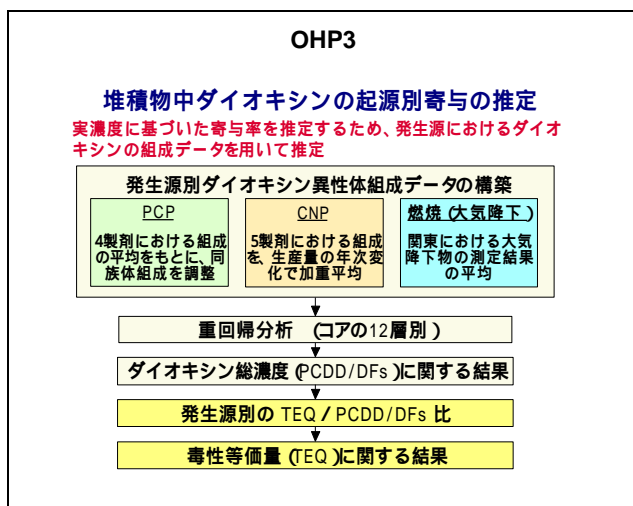
1960年代の急上昇はO₈CDDやH₇CDDによっていた。また、1970年代初めO₈CDDは減少しているが、T₄CDDは増加していた。PCDD/DFsの由来を解析するために異性体別分析データ(単一または複数の異性体からなる83のピークを変数とし、コアを切った12個の円盤をケースとした)に対し、相関行列を

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

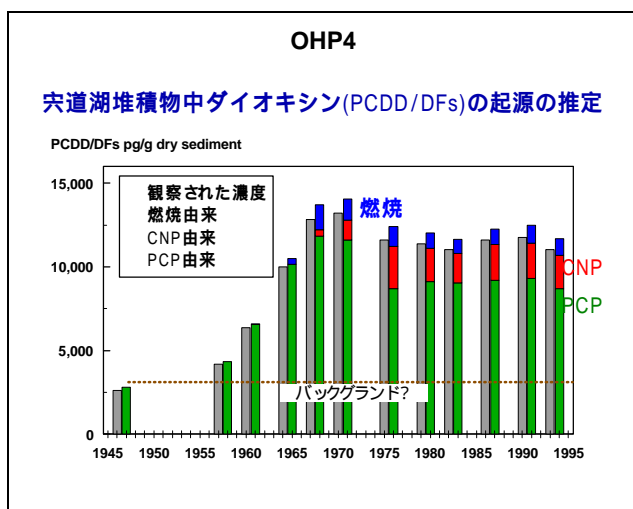
これらの特徴的な異性体から、第一主成分と第二主成分を、それぞれ、ペンタクロロフェノール (PCP)、クロロニトロフェン (CNP) に含まれたダイオキシン不純物と判断した (OHP2)。

OHP2				
主成分分析の結果				
主成分	寄与率 (%)	累積寄与率 (%)	特徴的な異性体 (因子負荷量の大きい異性体)	推定起源
第1主成分	46.9	46.9	O ₂ CDD, H ₇ CDDs, O ₂ CDF, most of H ₇ CDFs	PCP (ペンタクロロフェノール)
第2主成分	31.8	78.7	2468-T ₁ CDF, 1368/1379-T ₁ CDD, 12368-P ₁ CDD	CNP (クロロニトロフェン)
第3主成分	16.3	95.1	some of T ₁ CDDs & T ₁ CDFs, 12467-P ₁ CDD, 12367-P ₁ CDD	燃烧由来 / 大気沈着

両者は日本で大量に使用された水田除草剤である。第三主成分は必ずしも特徴が完全には一致はしないが、4～5塩素の PCDD/DF 異性体で因子負荷量が多いものが多かったため、もう一つのダイオキシン類の主たる発生源である燃烧由来と解釈した。以上より、宍道湖堆積物中 PCDD/DFs は主として上記の3つの由来からなること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。(OHP3)

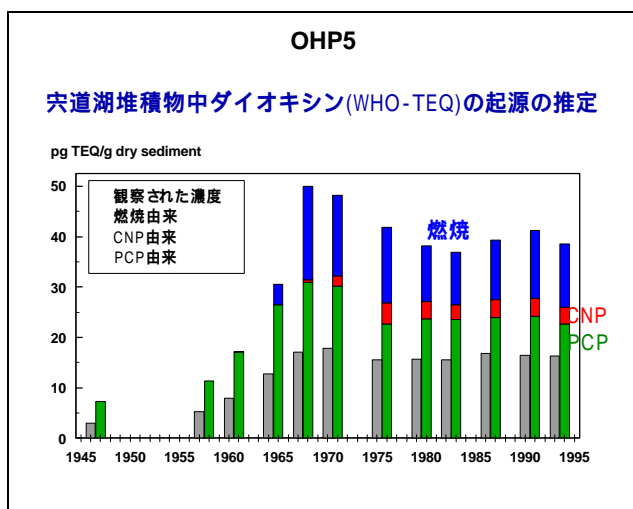


PCP の異性体組成は、本プロジェクトにおいて日本の PCP 製剤 (n=4) について測定した組成比率の平均を同族体組成が主成分分析から予想されたものに近くなるよう修正して得た。CNP の異性体組成としては、本プロジェクトにおいて測定した CNP 製剤 (n=5) の組成比率を使用量の変遷で加重平均したものをを用いた。燃烧由来の異性体組成としては、本プロジェクトにおいて関東地域の大気降下物の測定から得た組成の平均を用いた。



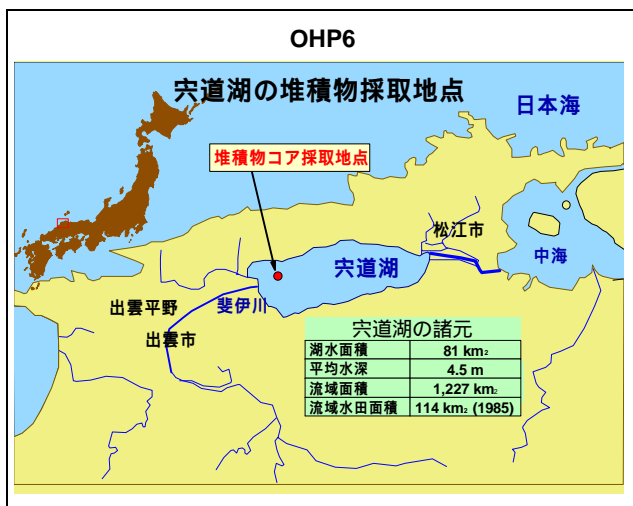
結果は(OHP4)に示す通りで、PCP 由来は 1960 年代後半に最大になり、その後はわずかに減少。CNP 由来は 1975 年頃に最大になりその後はわずかに減少。燃烧 (大気降下) 由来は 1960 年代後半に最大になりその後はほぼ一定と推定された。この結果を毒性等価量 (TEQ) に換算するため、各発生源の異性体組成における TEQ / PCDD/DFs 比を用いて計算した結果は(OHP5)の様になり、年次変遷の傾向は実測と合致するが、絶対値は

2 ~ 3 倍大きな値になった。



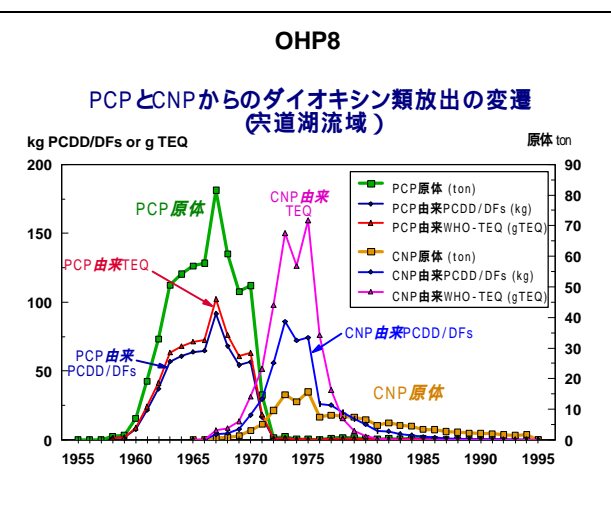
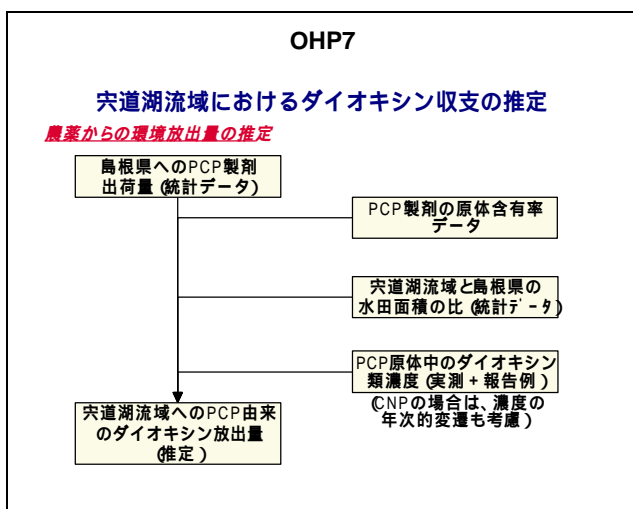
発生源データの不確実性や環境におけるダイオキシン類の変化の可能性から見て、この程度の誤差は避けられないと考える。宍道湖の最近の堆積物(表層堆積物)では PCP、CNP、および、燃烧の寄与率は、それぞれ、60%、10%、30%程度であった。

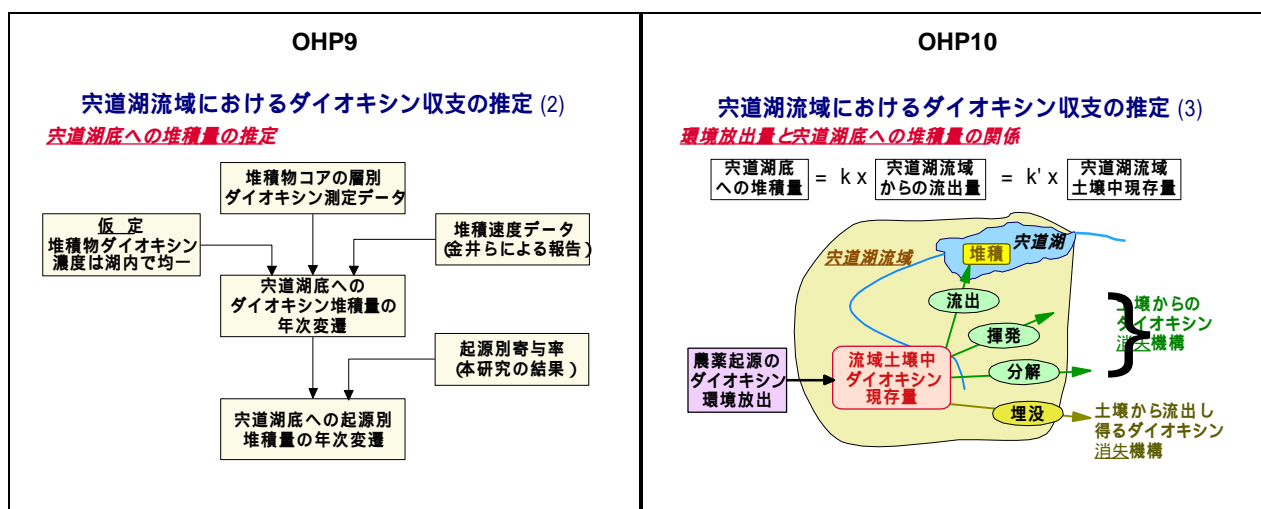
3.2 宍道湖流域におけるダイオキシンの収支



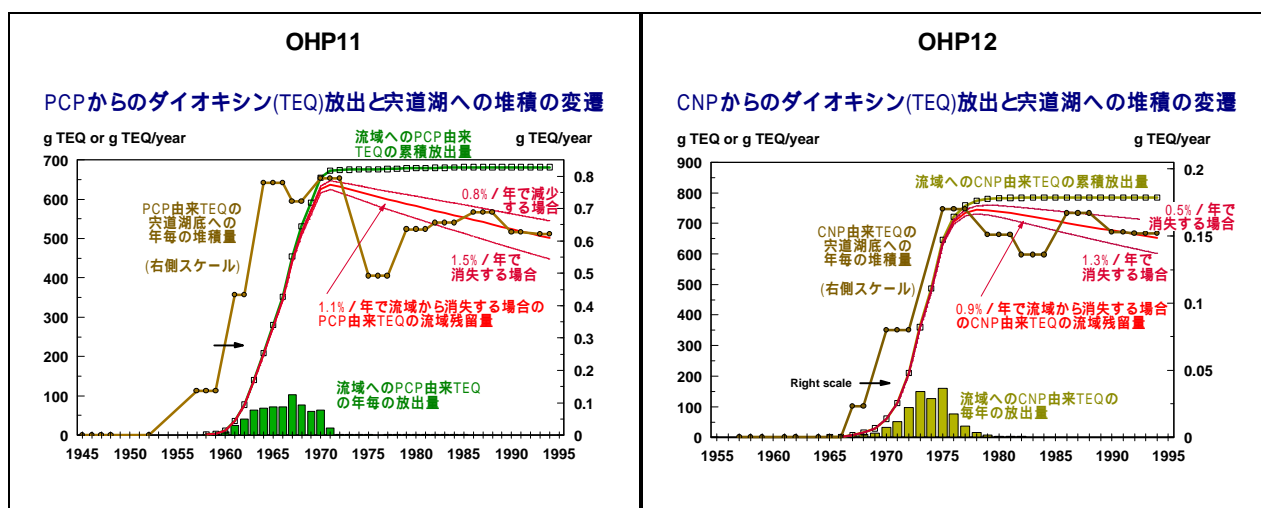
ダイオキシン類の宍道湖流域への負荷量を、農薬の使用量と農薬中ダイオキシン含量のデータから推定した。農薬使用量の変遷は島根県への出荷量の変遷を水田面積の比率で宍道湖流域に割り振って求めた(OHP7-10)。PCPのダイオキシン含量は、世界中での報告例(PCDD/DFs : n=33、WHO-TEQ : n=9)の算術平均を用いた。CNPについては測定例(PCDD/DFs : n=9、WHO-TEQ : n=5)の年次変遷によった。また、燃烧由来は宍道湖流域での大気降下量測定

例(環境庁 1998 年度、PCDD/DFs : n=1、WHO-TEQ : n=1)によった。





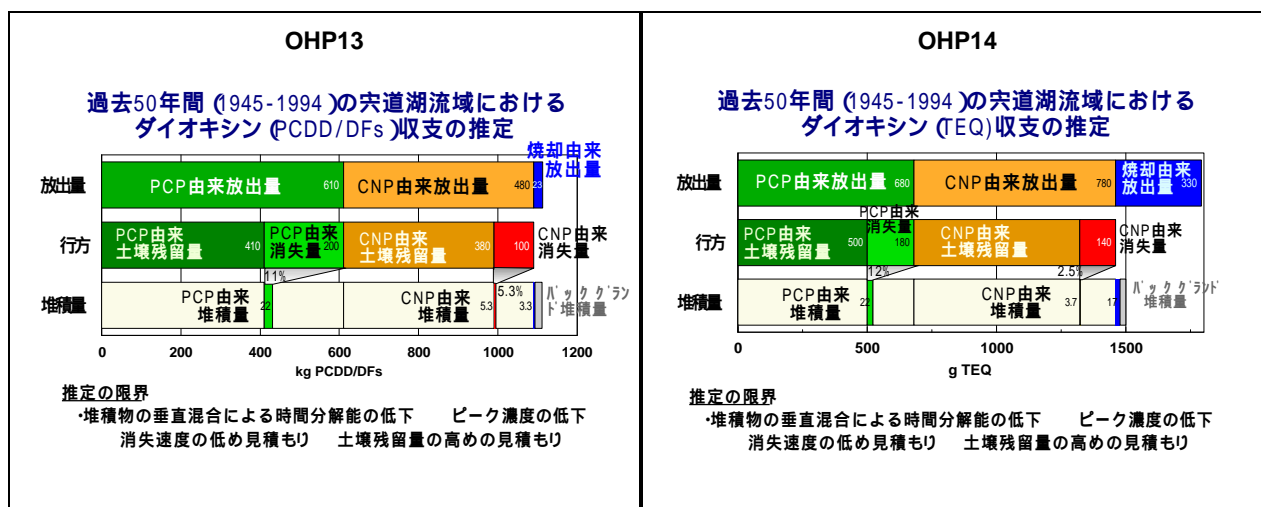
次いで、宍道湖の湖底堆積物としてのダイオキシン類堆積量の年次変遷を、堆積物中濃度は湖内全域で均一で、堆積速度は地点により異なる（金井らのデータによる）として、コアの分析結果に基づいて算出した。これらの結果は TEQ の場合について(OHP11,12)に示した。



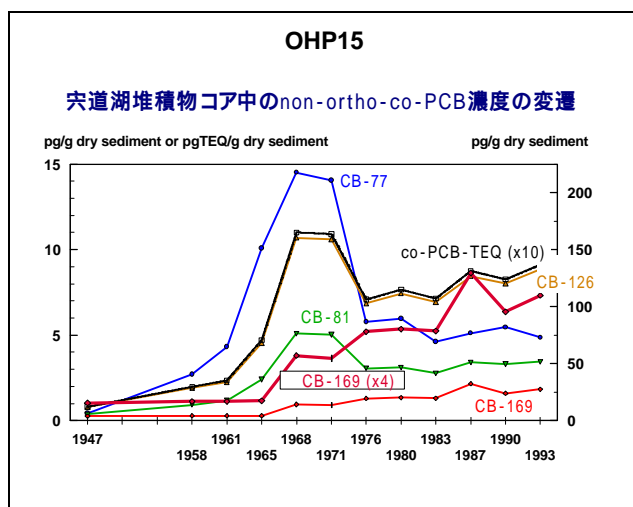
農薬からの毎年の環境負荷量を累積した累積負荷量と毎年の湖底堆積量の変遷の2つの線は、PCP、CNPとも、ほぼ平行して立ち上がったが、湖底堆積の方が数年早いように見える。この原因として、堆積物コアの年代測定の誤差、堆積物の垂直混合、および、農薬散布期は農地からの流出率が高い、などが考えられる。ここで、宍道湖底へのダイオキシンの堆積量は流域の農地に残存しているダイオキシン総量に比例すると仮定すれば（流出率一定の仮定）、湖底堆積量の年次的変化と平行するように流域残留量が変化したとして、流域からのダイオキシン類の消失速度を推定することができる。このシミュレーションも(OHP11,12)に合わせて示した。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(OHP13,14)のように総括される。



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。

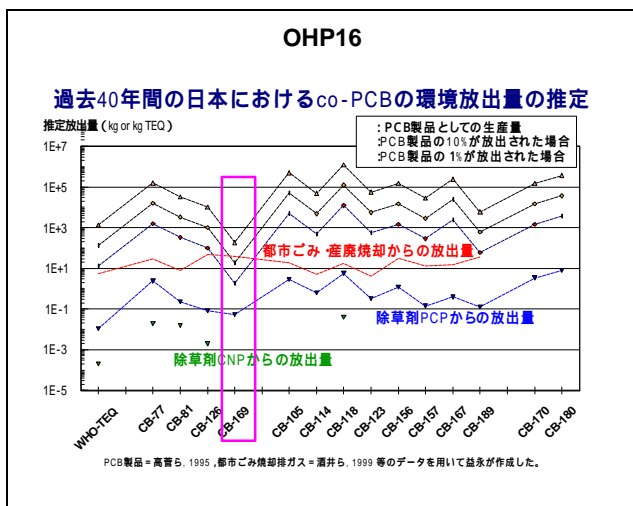


3.3 宍道湖における non-ortho-PCB (co-PCB) の由来

co-PCB については 4 つの non-ortho-PCB のみの分析しか行わなかったため、ダイオキシン類の場合のような主成分分析の適用は困難である。そこで、ここでは co-PCB の主たる発生源は PCB 製品と燃焼プロセスの 2 つであるとの仮定の下に簡単な解析を試みる。

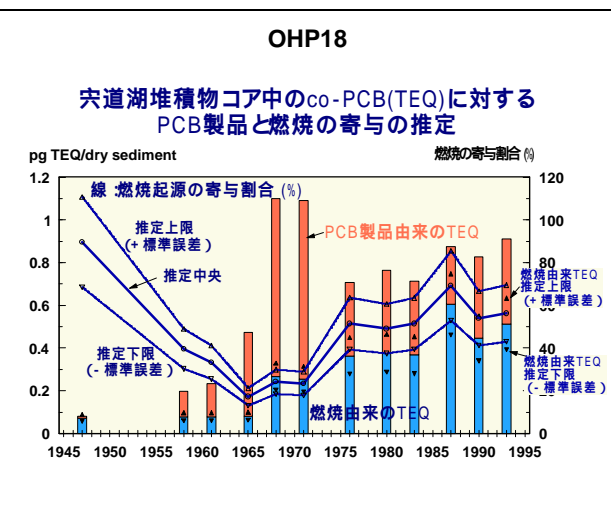
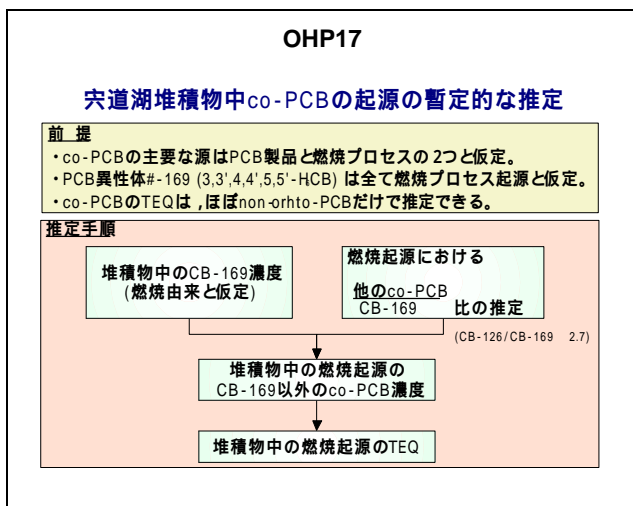
宍道湖堆積物コア中 co-PCB の変遷を (OHP15) に示す。3,3',4,4'-TCB (CB-77)

3,4,4',5-TCB (CB-81) 3,3',4,4',5-PeCB (CB-126) は 1960 年代の終わり頃に最大ピークを持ち、PCB 製品の生産と使用を反映しているが、3,3',4,4',5,5'-HxCB (CB-169) にはピークが見られない。このことは PCB 製品 (カネクロール) には CB-169 があまり含まれていなかったことを示唆する。確認のために PCB 製品やその他の co-PCB の発生源からの co-PCB の環境負荷量を推定した (OHP16)。



廃棄物焼却からの負荷は限られた測定の報告例と前回のワークショップで著者が発表した廃棄物焼却量の変遷の推定結果から算出したので、不確実性が大きい。しかし、CB-169 はすべてのダイオキシン様 PCB の内で PCB 製品において一番少ない異性体であり、この負荷量は燃烧発生源からの負荷量より小さい可能性がここでも示された。更に、CB-126 / CB-169 比は PCB 製品中 (カネクロールの生産量比加重平均) では 55 であるのに対し、

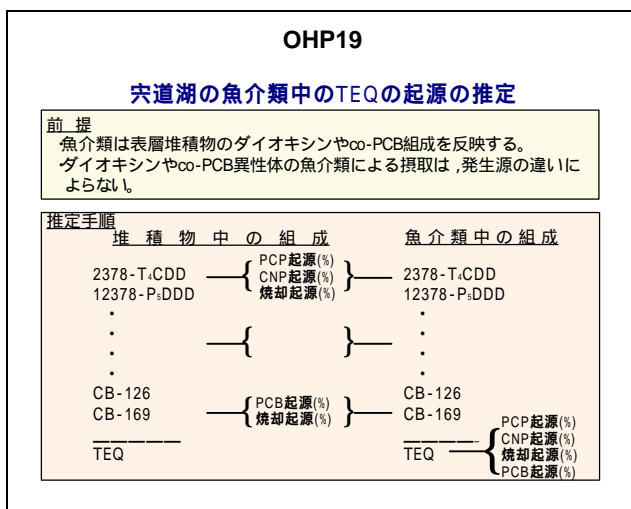
燃烧由来が多いと見られる関東地方の大気降下物の本プロジェクトにおける測定では 2.7 ± 0.7 程度であった。また、ダイオキシン様 PCB の毒性等価係数 (TEF) は CB-126 と CB-169 がその他の異性体に比べて大きいので、TEQ で論じる場合はこの 2 つの異性体について考えれば大きな間違いは生じない。以上のことから、ここでは、CB-169 は全て燃烧由来であると仮定し、燃烧による CB-126 は CB-169 に CB-126 / CB-169 比の 2.7 ± 0.7 を掛けて推定できるとして、宍道湖堆積物コア中の co-PCB-TEQ の由来別寄与を推定した。



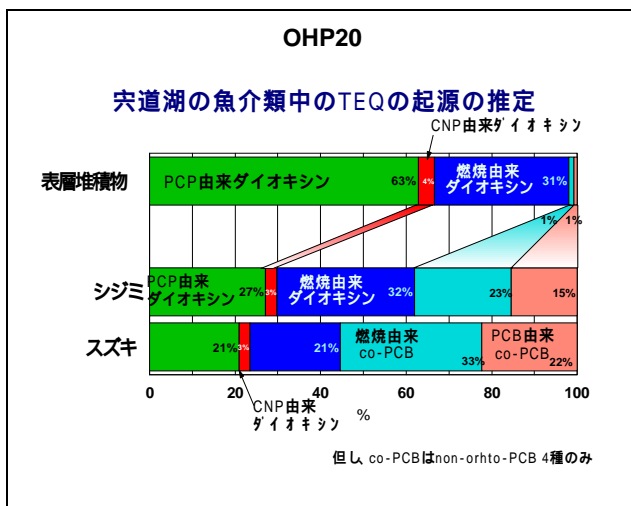
結果は OHP18 で、燃烧由来の co-PCB-TEQ (この場合 4 つの non-ortho-PCB) は一貫して増加傾向にあるが、寄与率では、1940 年代がほぼ 100% 近く、PCB 製品の生産、使用期間に約 20% まで低下し、その後は漸増して近年は 50 ~ 60% 程度と推定された。

3.4 宍道湖の魚介類のダイオキシン類とco-PCB 汚染

宍道湖で採取されたシジミ (n=3) とスズキ (n=3) で観察されたダイオキシンと co-PCB の平均汚染に対し、由来の推定を試みる。



これらの水生生物の汚染は表層堆積物におけるダイオキシンと co-PCB の汚染を反映する、すなわち、表層堆積物中のこれら化学物質を由来の異なっても同一の吸収率で取り込むと仮定して推算する。異性体別に表層堆積物での由来別の組成が水生生物での組成に反映するとして計算すると、水生生物の TEQ における由来別の寄与が求められ、その結果は OHP20 の様になった。



表層堆積物では、PCP、CNP、燃焼由来のダイオキシン、燃焼由来の co-PCB、および、PCB 製品由来の co-PCB の総 TEQ に対する寄与率は、それぞれ、63%、4%、31%、1%、1% である。シジミでは、27%、3%、32%、23%、15% であり、スズキでは、21%、3%、21%、33%、22% となった。生物では PCP の寄与が低下し、その代わりに、焼却と PCB 製品由来の co-PCB の寄与が大幅に増大している。この傾向はシジミよりスズキで顕著である。結果としてダイオキシンと co-PCB を加えた燃焼由来の TEQ 寄与率は表層堆積物で約 30%であったのが、魚介類では 60%程度に拡大している。一般に燃焼で発生する co-PCB-TEQ は総 TEQ の高々5%程度であるが、魚介類では半分程度になり、燃焼発生源の抑制は、魚介類中ではダイオキシンと co-PCB の制御に同じ程度の効果があることが示唆された。

4. 結論

宍道湖の堆積物コアの分析より、ダイオキシン類による水域の汚染は 1960 年代から 1970 年代にかけて最大であったことが証明された。さらに、詳細な異性体別分析結果を用いた統計解析により、除草剤の PCP と CNP、および、燃焼が主要な汚染源であり、それらの歴史的な宍道湖への流入負荷の変遷がほぼ明らかにできた。すなわち、PCP と CNP からの湖への流入負荷はそれぞれ、1960 年代後半と 1970 年代に最大になり、その後は若干の減少が見られた。これに対し、燃焼由来のダイオキシン類は 1960 年代後半に最大に達し、

その後はほぼ一定で推移したと見られる。現在の表層堆積物中での TEQ に対する PCP、CNP、燃焼の寄与率は、それぞれ、約 60%、10%、30%程度である。

農薬から流域の農地に負荷されたダイオキシン類は 1% / 年程度（半減期で 50~77 年）で消失していると推定された。流域に負荷された総量のうち、すでに消失したのは PCP で約 1/3、CNP で約 1/5 程度と推定され、今後もゆっくりとした流出が続くと見られる。

co-PCB に関しては、近年の表層堆積物中では PCB 製品由来と燃焼由来がほぼ半分ずつを占めていると推算された。

以上の堆積物における解析結果に基づいて宍道湖の魚介類中のダイオキシンと co-PCB による総 TEQ の由来別の寄与を解析した。その結果、表層堆積物ではわずか 2%程度の寄与しかない co-PCB が魚介類では 50%程度に達すること、燃焼由来のダイオキシンと co-PCB の寄与は魚介類ではほぼ同程度で、合わせると 50%程度であることなどが示唆された。

上記の通り、過去に蓄積された土壤汚染が水圏の汚染に及ぼす影響や、汚染源対策による魚介類汚染削減効果の予測の際に依拠すべき基礎的情報が本研究により得られた。