水田土壤中ダイオキシン類の起源と推移

清家 伸康¹⁾, 大谷 卓¹⁾, 上路 雅子¹⁾, 高菅 卓三²⁾, 都築 伸幸³⁾

¹⁾独立行政法人農業環境技術研究所 (〒305-8604 茨城県つくば市観音台3-1-3)

²⁾(株)島津テクノリサーチ (〒604-8436 京都市中京区西ノ京下合町1)

³⁾農林水産省生産局 (〒100-8950 東京都千代田区霞が関1-2-1)

[平成14年10月1日受理]

Temporal Change of Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins, Dibenzofurans and Dioxin Like Polychlorinated Biphenyls Source in Paddy Soils

Nobuyasu SEIKE¹⁾, Takashi OTANI¹⁾, Masako UEJI¹⁾,
Takumi TAKASUGA²⁾ and Nobuyuki TSUZUKI³⁾

¹⁾National Institute for Agro-Environmental Sciences
(3-1-3 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8604)

²⁾Shimazu Techno-Research Inc.

(1 Nishinokyo-Shimodaicho, Nakagyo-ku, Kyoto 604-8436)

³⁾The Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries of Japan
(1-2-1 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8950)

[Received October 1, 2002]

Summary

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans (PCDD/Fs) and dioxin like polychlorinated biphenyls (Co-PCBs) in agrochemical formulations, such as PCP and CNP, and paddy soils collected and preserved from 1960 were investigated. Different concentrations and compositions of PCDD/Fs in PCP could be found between synthesized by chlorination of phenol and hydroxylation of hexachlorobenzene. We calculated PCDD/Fs emission from PCP and CNP from 1958 to 1994. It was expected that PCDD/Fs emission from PCP was increased from early 1960s, then, rapidly reduced from early 1970s. On the other hand, that from CNP was increased from the latter half of 1960s instead of PCP.

Concentration of PCDD/Fs and TEQ in paddy soils was increased during 1960s~1970s. Then the contamination has been reduced in recent years. It can be observed that transition of OCDD and 1,3,6,8-TeCDD concentrations and circulation of PCP and CNP were well agreed. Principal component analysis was applied to 2,3,7,8-substituted congener contributions to TEQ to evaluate the time trends of PCDD/Fs sources in paddy soils. It was thought that contribution to TEQ by 2,3,7,8-substituted congeners originated from PCP and CNP were reduced, however, that from combustion process was gradually increased in recent 20 years.

Key words: PCDDs, PCDFs, Paddy Soil, PCP, CNP

1. はじめに

ダイオキシン類〔Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), 及び Dioxin like polychlorinated biphenyl (Co-PCBs), PCDDs + PCDFs の場合は PCDD/Fs と略記〕の主な起源として、燃焼・焼却過程¹⁾が挙げられる。さらに Polychlorinated biphenyl (PCBs)²⁻⁴⁾や有機塩素系農薬⁵⁻¹²⁾といった化学製品の製造過程が考えられている。燃焼・焼却過程で生成する PCDD/Fs には全異性体が含まれる。一方、絶縁体等として使用された PCBs²⁻⁴⁾からは、主に PCDFs が検出され、PCDDs は不検出あるいは極微量しか検出されない。また、2,4,5-trichlorophenoxy acetic acid (2,4,5-T) 及びその誘導体⁶⁾では主として 2,3,7,8-TeCDD が⁷⁾、Pentachlorophenol (PCP)^{10,11)}では主に OCDD/F や HpCDD/Fs といった塩素数が多い異性体が検出される。そして 1,3,5-trichloro-2-(4-nitrophenoxy) benzene (CNP)^{11,12)}では主に 1,3,6,8-TeCDD や 1,3,7,9-TeCDD といった塩素数の少ない異性体が不純物として含まれていた。このように PCDD/Fs の組成はその起源毎に特徴的であり、これを利用して環境試料の起源推定を行うことが可能である。

我が国の水田では、PCP および CNP 製剤が除草剤として使用された。Fig. 1 に両製剤の出荷量に含有率を乗じた原体としての出荷量の推移¹³⁾を示した。PCP 製剤は 1960 年頃から使用が開始されたが、魚介類に対する毒性回避のため、1970 年代前半に水田への使用が急減し、1990 年に農業登録が失効した。CNP 製剤は 1960 年代後半から PCP 製剤に代わって使用されるようになったが、1996 年に農業登録が失効した。しかし、河川、湖沼および沿岸底質中の PCDD/Fs は、過去に水田で使用された

PCP および CNP 製剤中の不純物として含まれる PCDD/Fs が影響していることが指摘されている¹⁴⁻¹⁶⁾。従って、過去の水田土壌中のダイオキシン類を分析することは、過去の汚染状況の把握、および将来予測を行う上で重要であると考えられる。

そこで、本報では PCP および CNP 製剤中のダイオキシン類を分析し、含有濃度と組成を明らかにし、両製剤から排出されたダイオキシン類量を算出し、これを基に水田土壌中ダイオキシン類濃度を試算した。一方、1960 年から農業環境技術研究所に保存されている水田土壌中 PCDD/Fs を分析し、濃度及び組成の推移について検討を行い、水田土壌中ダイオキシン類に対する PCP および CNP 製剤の影響について解析した。

2. 実験方法

2. 1 試料

1966 年から 1985 年製造と推定される PCP 製剤 10 検体、1972 年から 1994 年製造と推定される CNP 製剤 24 検体を分析試料とした。

水田土壌試料は、1960 年以後毎年同一圃場で採取されたものである。これらの試料は、風乾・篩別後、二重栓付きのポリエチレン瓶に暗所保存されていた。分析試料は 1960 年以後 3 年おきの計 14 検体とした。なお、ポリエチレン瓶から試料を取り出す際に、開封によるコンタミネーションを考慮して、表層部を除去した。

2. 2 ダイオキシン類の分析法

2. 2. 1 抽出及びクリーンアップ

PCP および CNP 製剤中ダイオキシン類の抽出は、剤型により異なる方法を用いた。粒剤と水和剤はジクロロメタンによるソックスレー抽出、乳剤はジクロロメタン

Fig. 1 Temporal change of PCP and CNP shipment¹³⁾ in Japan

による振とう抽出を行い、原体についてはジクロロメタンに溶解し、これらを粗抽出液とした。粗抽出液に内部標準物質として ^{13}C -2,3,7,8-TeCDDと17種の ^{13}C -2,3,7,8-位塩素置換 PCDD/Fs (Wellington Laboratories 製) 及び14種の ^{13}C -Co-PCBs (Wellington Laboratories 製) を添加した。クリーンアップは、過去の報告例¹⁰⁻¹²⁾から両製剤中 PCDD/Fs は異性体により濃度が大きく異なることが予想されたため、高濃度の異性体およびその他の異性体分析用に分けて行った¹⁷⁾。PCP 製剤の場合、高濃度の異性体分析のクリーンアップではシリカゲルカラムを、その他の異性体分析ではシリカゲルカラムを2, 3回、さらにアルミナカラムと活性炭カラムを用いた。CNP 製剤の場合、高濃度の異性体分析ではシリカゲルカラムを、その他の異性体分析ではシリカゲルカラムを2~3回、アルミナカラムを2回、クリーンアップとして順次用いた。その後、シリンジスパイク (^{13}C -PCDD/Fs および ^{13}C -Co-PCBs, Wellington Laboratories 製) を添加し、GC/MS 測定用試料とした。

土壌試料は、トルエンで24時間ソックスレー抽出し

た。粗抽出液に内部標準物質として17種の ^{13}C -2,3,7,8-位塩素置換 PCDD/Fs (Wellington Laboratories 製) 及び14種の ^{13}C -Co-PCBs (Wellington Laboratories 製) を添加した。その後硫酸処理、多層シリカゲルカラム (硝酸銀シリカゲル, 硫酸シリカゲル, KOH シリカゲル), 活性炭カラムによるクリーンアップを行った。その後、シリンジスパイク (^{13}C -PCDD/Fs および ^{13}C -Co-PCBs, Wellington Laboratories 製) を添加し、GC/MS 測定用試料とした。

2. 2. 2 GC/MS 測定および同定・定量

ダイオキシン類の測定は HRGC-HRMS (HP6890-AutoSpec-Ultima Micromass 製と HP6890-JMS700 日本電子製) を用い SIM 法で行った。分析条件を Table 1 と Table 2 に示した。なお、農業製剤の分析においては、2,3,7,8-位塩素置換の異性体について妨害の疑いの可能性がある試料については2~3種の GC カラムにより定量値の確認分析を行なった。従って1試料につき PCDD/Fs については3~4回の注入を行った。

同定は、2,3,7,8-位塩素置換 PCDD/Fs と Co-PCBs に

Table 1 Operational conditions of HRGC/HRMS for PCDD/Fs analysis

GC/MS HP6890(Hewlett-Packard) / AutoSpec Ultima(Micromass)	
...GC Conditions...	
Column	SP-2331 (0.32 mm i.d. x 60 m, 0.20 μm)
Oven Temp.	160 °C, 1 min - 6 °C/min → 200 °C - 3 °C/min → 260 °C, 30min 170 °C, 1 min - 20 °C/min → 210 °C - 2 °C/min → 255 °C, 30min
Column	DB-17HT (0.32 mm i.d. x 60 m, 0.15 μm)
Oven Temp.	130 °C, 1 min - 30 °C/min → 200 °C - 4 °C/min → 300 °C, 5min
Column	DB-5 (0.25 mm i.d. x 60 m, 0.25 μm)
Oven Temp.	130 °C, 1 min - 30 °C/min → 200 °C - 4 °C/min → 240 °C - 6 °C/min 300 °C, 15min 160 °C, 1 min - 20 °C/min → 200 °C - 5 °C/min → 240 °C - 2.5 °C/min 280 °C, 22.5min
...MS Conditions...	
Resolution	10000
Ionizing Current	500 μA
Ionizing Voltage	35-40 eV
Ion Source Temp.	290 °C
Accel. Voltage	8 kV
Monitor Ions	^{12}C
TeCDDs	319.8965, 321.8937
PeCDDs	353.8576, 355.8547, 357.8516
HxCDDs	389.8157, 391.8128
HpCDDs	423.7767, 425.7738
OCDD	457.7377, 459.7348
TeCDFs	303.9016, 305.8987
PeCDFs	337.8627, 339.8598
HxCDFs	373.8208, 375.8179
HpCDFs	407.7818, 409.7789
OCDF	441.7428, 443.7399
	^{13}C
TeCDDs	331.9368, 333.9339
PeCDDs	365.8978, 367.8949, 369.8919
HxCDDs	401.8559, 403.8530
HpCDDs	435.8169, 437.8140
OCDD	469.7779, 471.7750
TeCDFs	315.9419, 317.9389
PeCDFs	349.9029, 351.9000
HxCDFs	385.8610, 387.8581
HpCDFs	419.8220, 421.8191
OCDF	453.7830, 455.7801

Table 2 Operational conditions of HRGC/HRMS for Co-PCBs analysis

GC/MS	HP6890 (Hewlett-Packard) / JMS-700(JEOL) or HP6890(Hewlett-Packard) / AutoSpec Ultima(Micromass)			
GC Conditions				
Column	DB – 5MS (0.25 mm i.d. x 60 m, 0.25 μm)			
Oven Temp.	150 °C, 1 min – 20°C/min → 185 °C – 2°C/min→ 245 °C – 6°C/min → 290°C, 14min 160 °C, 1 min – 20 °C/min → 200 °C – 5 °C/min → 240 °C – 2.5 °C/min 280 °C, 22.5min			
MS Conditions				
Resolution	10000			
Ionizing Current	500 μA			
Ionizing Voltage	40 eV			
Ion Source Temp.	290 °C			
Accel. Voltage	8 kV			
Monitor Ions	¹² C		¹³ C	
	TeCBs	289.9224, 291.9194	TeCBs	301.9626, 303.9597
	PeCBs	325.8804, 327.8775	PeCBs	337.9207, 339.9178
	HxCBs	359.8415, 361.8385	HxCBs	371.8817, 373.8788
	HpCBs	393.8025, 395.7995	HpCBs	405.8428, 407.8398

については定量用標準物質及び¹³Cでラベルされた標準物質の保持時間から行い、2,3,7,8-位塩素置換 PCDD/Fs 以外の異性体は Ryan ら¹⁰⁾による相対保持時間及び飛灰抽出物中の PCDD/Fs 保持時間から推定した。

定量は、2,3,7,8-位塩素置換 PCDD/Fs と Co-PCBs については定量用標準物質毎に相対感度係数を求め、内部標準との相対感度比から濃度を算出した。2,3,7,8-位塩素置換 PCDD/Fs 以外の異性体は、同じ塩素数の 2,3,7,8-位塩素置換 PCDD/Fs の相対感度比 (PeCDFs, HxCDDs, HxCDFs および HpCDFs の場合は平均値) から濃度を算出した。

なお考察には、Table 3 に示した農薬中ダイオキシン類の検査基準値¹⁰⁾以上の測定値を用いた。

3. 結果と考察

3. 1 PCP と CNP 製剤中ダイオキシン類について

3. 1. 1 PCP 製剤中ダイオキシン類濃度と組成

Table 4 に各製剤中ダイオキシン類の分析結果を示した。これらの濃度は原体あたりに換算した値である。なお 2,3,7,8-TeCDD 毒性当量 (TEQ) は WHO-TEF²⁰⁾ を用いて算出した。また、推定製造年、剤型 (粒剤, 乳剤, 水溶剤, 原体) および PCP の製造方法も併せて示している。なお製造年は各製剤の最終有効年限から推定した。すなわち、最終有効年限から有効年限 (3 年) を差し引き、これを製造年とした。

PCP 製剤中のダイオキシン類濃度範囲および幾何平均は 4.5~7,500ng-TEQ/g (平均 310ng-TEQ/g) であった。PCP 製剤中のダイオキシン類は, PCDDs, PCDFs とともに塩素数の多い異性体ほど濃度が高い傾向にあるのに

対し, Co-PCBs は 1 検体を除き検査基準値未満であった。

PCP の製造方法は、ヘキサクロロベンゼン (HCB) を水酸化する HCB 法とフェノールを塩素化するフェノール法がある。両製造方法毎にダイオキシン類濃度範囲および幾何平均を算出すると、HCB 法では 4.5~630ng-TEQ/g (平均 38ng-TEQ/g)、フェノール法では 320~7,500ng-TEQ/g (平均 1,300ng-TEQ/g) であり、フェノール法の場合にダイオキシン類濃度が高くなる傾向が認められた。また、2,3,7,8-位塩素置換 PCDD/Fs による TEQ への寄与率を両製造方法別で比較すると (Fig. 2)、いずれの場合も 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD の寄与率が最も高かった。しかし、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 以外で寄与率が高い異性体は、HCB 法では OCDD > 1,2,3,4,7,8-HxCDD $\geq$ 1,2,3,7,8-PeCDD > 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF の順であるのに対し、フェノール法では 1,2,3,6,7,8-HxCDD $\geq$ 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF > OCDD > 1,2,3,4,7,8-HxCDF の順であった。これらのことから、製造方法により PCP 製剤中 PCDD/Fs の濃度及び組成が異なることが考えられた。

3. 1. 2 CNP 製剤中ダイオキシン類濃度と組成

CNP 製剤中のダイオキシン類濃度範囲および幾何平均 (Table 4) は、検査基準未満 (<0.1ng-TEQ/g)~13,000ng-TEQ/g (平均 33ng-TEQ/g) であった。なお検査基準未満が 3 検体あったが、幾何平均値の算出にあたっては検査基準値 (0.1ng-TEQ/g) を用いた。CNP 製剤の場合、PCP 製剤と比較してダイオキシン類濃度範囲が大きい。推定製造年別に見ると、1982 年を境にその前後で明瞭な差が認められた。そこで、推定製造年

Table 3 Inspection standard¹⁹⁾ for dioxins analysis in pesticides

Congeners	Inspection standard (ng/g)	Congeners	Inspection standard (ng/g)
PCDDs		Co-PCBs	
2,3,7,8-TCDD	0.1	3,3',4,4'-TeCB(#77)	1000
1,2,3,7,8-PeCDD	0.1	3,4,4',5'-TeCB(#81)	1000
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	10
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	1000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	10	2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	200
OctaCDD	1000	2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	1000
PCDFs		2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	1000
2,3,7,8-TCDF	1	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	200
1,2,3,7,8-PeCDF	2	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	200
2,3,4,7,8-PeCDF	0.2	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	10000
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	1000
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1		
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1		
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	10		
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	10		
OctaCDF	1000

Fig. 2 Contribution (%) to TEQ by 2,3,7,8-substituted congeners in PCP. Bars denote standard deviation of means

Table 4 Concentrations (ng/g) of PCDD/Fs and Co-PCBs in PCP and CNP

Chemical	PCP	PCP	PCP	PCP	PCP	PCP	PCP	PCP	PCP	PCP
Estimated production date	1966	1967	1969	1970	1972	1975	1977	1979	1982	1985
Expiry date	1969	1970	1972	1973	1975	1978	1980	1982	1985	1988
Formulation*	G	G	G	G	W	W	W	W	G	W
Manufacture method**	P	P	H	P	H	P	P	P	H	H
Content of active ingredient	25	25	25	25	86	25	86	86	25	25
1,3,6,8-TeCDD	28	22	6.0	380	0.12	7.3	1.3	5.1	2.7	7.0
1,3,7,9-TeCDD	13	10	1.4	320	<0.1	2.9	<0.1	2.2	1.5	2.9
2,3,7,8-TCDD	0.29	<0.1	0.36	2.0	0.20	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.21
1,2,3,7,8-PeCDD	5.6	0.48	6.4	68	1.1	2.60	0.20	55	0.76	1.3
1,2,3,4,7,8-HxCDD	44	5.6	110	190	24	34	<1	340	5.6	3.2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	640	240	16	8,400	4.0	2,200	160	14,000	400	3.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	35	12	17	520	2.8	110	4.8	260	17	3.7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	19,000	6,800	1,100	480,000	690	41,000	31,000	120,000	18,000	130
OCDD	76,000	720,000	<1,000	14,000,000	62,000	590,000	980,000	670,000	1,600,000	3,300
2,3,7,8-TCDF	<0.1	<0.1	2.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2.0	<0.1	<0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	12	220	9.2	24	<2	12	<2	49	<2	<2
2,3,4,7,8-PeCDF	5.2	<0.2	2.9	3.4	1.3	3.4	0.6	85	<0.2	0.28
1,2,3,4,7,8-HxCDF	680	760	9.2	840	2.9	240	160	770	120	1.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	220	39	3.7	72	1.5	130	40	400	28	<1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	10	<1	<1	<1	<1	6.7	<1	50	<1	<1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	120	44	5.6	140	2.3	58	19	2,200	44	<1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4,800	3,700	88	18,000	36	4,900	90,000	15,000	18,000	13
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	800	2,000	<10	2,500	<10	950	830	920	1,100	<10
OCDF	25,000	60,000	<1,000	260,000	<1000	28,000	970,000	11,000	380,000	280
TeCDDs	60	48	960	1,600	85	26	2.3	13	13	21
PeCDDs	92	26	560	2,100	34	34	1.9	90	38	13
HxCDDs	3,000	480	240	20,000	58	5,500	220	23,000	680	43
HpCDDs	26,000	8,400	1,200	720,000	1,400	63,000	36,000	170,000	24,000	200
OCDD	76,000	720,000	<1000	14,000,000	62,000	590,000	980,000	670,000	1,600,000	3,300
Total PCDDs	110,000	730,000	3,000	15,000,000	64,000	660,000	1,000,000	860,000	1,600,000	3,600
TeCDFs	48	44	27	76	8.0	28	3.5	24	13	2.3
PeCDFs	68	920	34	220	10	330	33	1,200	52	3.6
HxCDFs	3,400	3,880	80	13,000	23	5,300	27,000	22,000	6,800	7.9
HpCDFs	33,000	30,800	190	130,000	57	23,000	360,000	43,000	100,000	57
OCDF	25,000	60,000	<1000	260,000	220	28,000	970,000	11,000	380,000	<1,000
Total PCDFs	62,000	96,000	330	400,000	320	57,000	1,400,000	77,000	490,000	71
Total PCDD/Fs	170,000	800,000	3,800	15,000,000	64,000	720,000	2,400,000	940,000	2,100,000	3,700
3,3',4,4'-TeCB(#77)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
3,4,4',5'-TeCB(#81)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	<1	<1	1.9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
3,3',4,4',5',5'-HxCB(#169)	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
2,3,3',4,4',5'-PeCB(#105)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
2,3,3',4,4',5',5'-HxCB(#157)	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
2,3',4,4',5',5'-HxCB(#167)	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000
2,3,3',4,4',5',5'-HpCB(#189)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
WHO-TEQ	440	320	37	7,500	19	810	1,500	3,300	630	4.5

* G;Granule, W;Water soluble powder

** P;Synthesized by chlorination of phenol, H;Synthesized by hydroxylation of hexachlorobenzene

Table 4 Continued

Chemical	CNP	CNP	CNP	CNP	CNP	CNP	CNP	CNP	CNP	CNP
Estimated production date	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981
Expiry date	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Formulation*	G	G	E	G	G	G	G	G	E	E
Manufacture method**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Content of active ingredient (%)	9	9	20	6	6	9	9	20	20	20
1,3,6,8-TeCDD	5,000,000	3,900,000	6,500,000	5,800,000	5,500,000	4,100,000	4,700,000	4,800,000	4,000,000	3,600,000
1,3,7,9-TeCDD	1,700,000	1,300,000	2,400,000	2,000,000	1,800,000	1,300,000	1,700,000	1,700,000	1,500,000	1,300,000
2,3,7,8-TCDD	170	110	230	220	130	52	89	120	35	45
1,2,3,7,8-PeCDD	710	1,800	2,600	10,000	8,300	610	1,600	2,900	1,700	3,000
1,2,3,4,7,8-HxCDD	11	66	80	420	430	21	79	140	70	140
1,2,3,6,7,8-HxCDD	720	1,300	1,900	6,200	6,000	920	1,200	2,200	2,100	2,100
1,2,3,7,8,9-HxCDD	280	500	750	2,200	2,200	320	470	820	700	750
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	83	290	290	2,200	1,600	230	370	660	550	550
OCDD	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
2,3,7,8-TCDF	160	86	200	220	120	39	51	62	24	21
1,2,3,7,8-PeCDF	77	120	200	520	300	41	100	170	85	125
2,3,4,7,8-PeCDF	87	160	250	900	550	41	110	210	120	160
1,2,3,4,7,8-HxCDF	7.9	12	16	50	30	4.1	11	16	6.5	8.0
1,2,3,6,7,8-HxCDF	41	67	110	250	220	22	53	87	60	85
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	540	1,300	2,300	13,000	9,800	440	1,100	2,900	1,400	2,000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	27	<10	95	430	280	32	<10	120	70	95
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
OCDF	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
TeCDDs	6,800,000	5,400,000	9,500,000	8,000,000	7,700,000	5,600,000	6,300,000	650,000	5,500,000	5,000,000
PeCDDs	320,000	510,000	1,000,000	2,500,000	1,800,000	270,000	410,000	730,000	550,000	550,000
HxCDDs	9,200	14,000	23,000	110,000	87,000	14,000	19,000	39,000	33,000	30,000
HpCDDs	100	340	360	2,700	2,000	280	440	820	650	700
OCDD	<1,000	<1,000	<1,000	1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
Total PCDDs	7,100,000	5,900,000	11,000,000	11,000,000	9,600,000	5,900,000	6,700,000	1,500,000	6,100,000	5,600,000
TeCDFs	160,000	190,000	340,000	270,000	270,000	80,000	140,000	160,000	160,000	220,000
PeCDFs	19,000	36,000	55,000	120,000	95,000	11,000	29,000	49,000	32,000	47,000
HxCDFs	2,100	3,700	6,000	27,000	18,000	2,200	3,300	7,200	4,400	5,000
HpCDFs	34	97	110	530	330	42	77	140	80	110
OCDF	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
Total PCDFs	180,000	230,000	400,000	420,000	380,000	93,000	170,000	220,000	200,000	270,000
Total PCDD/Fs	7,300,000	6,200,000	11,000,000	11,000,000	10,000,000	6,000,000	7,000,000	1,700,000	6,300,000	5,900,000
3,3',4,4'-TCB(#77)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
3,4,4',5-TCB(#81)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
3,3',4,4',5-PeCB(#126)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
2,3,4,4',5-PeCB(#114)	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
2,3,4,4',5-PeCB(#118)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
2',3,4,4',5-PeCB(#123)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
WHO-TEQ	1,100	2,300	3,500	13,000	11,000	860	2,000	3,800	2,200	3,600

* G;Granule, E;Emulsifiable concentrate

Table 4 Continued

Chemical	CNP	CNP	CNP	CNP	CNP	CNP	CNP	CNP	CNP	CNP
Estimated production date	1982	1983	1983	1985	1985	1988	1990	1991	1991	1991
Expiry date	1985	1986	1986	1988	1988	1991	1993	1994	1994	1994
Formulation*	E	T	E	E	E	E	G	E	E	E
Manufacture method**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Content of active ingredient (%)	20	96.3	20	20	20	20	9	20	20	20
1,3,6,8-TeCDD	3,600,000	2,000,000	150,000	490,000	400,000	380,000	130,000	180,000	190,000	120,000
1,3,7,9-TeCDD	1,300,000	630,000	50,000	110,000	150,000	110,000	60,000	85,000	75,000	50,000
2,3,7,8-TCDD	0.13	<0.1	0.11	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.55	<0.1
1,2,3,7,8-PeCDD	20	4.6	18	2.8	0.27	9.5	<0.1	0.14	37	<0.1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.1	<1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	80	28	80	2.6	<1	6.0	<1	<1	21	<1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	31	10	29	<1	<1	2.4	<1	<1	12	<1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	38	<10	37	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
OCDD	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
2,3,7,8-TCDF	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	4.1	<2	1.2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
2,3,4,7,8-PeCDF	1.2	0.21	1.1	<0.2	<0.2	0.44	<0.2	<0.2	2.1	<0.2
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.2	<1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
2,3,4,6,7,8-HpCDF	20	3.0	17	2.5	<1	5.0	<1	<1	26	<1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
OCDF	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
TeCDDs	4,900,000	2,600,000	200,000	600,000	550,000	490,000	220,000	270,000	300,000	170,000
PeCDDs	70,000	24,000	3,100	950	600	2,300	92	80	6,000	65
HxCDDs	2,400	1,200	140	39	4.7	90	<1	1.6	290	<1
HpCDDs	65	17	75	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
OCDD	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
Total PCDDs	5,000,000	2,600,000	200,000	600,000	550,000	490,000	220,000	270,000	310,000	170,000
TeCDFs	2,300	1,800	180	490	85	550	530	1,600	3,300	1,100
PeCDFs	390	59	24	55	10	120	3.7	7.0	380	1.7
HxCDFs	75	12	55	7.0	1.4	16	<1	<1	47	<1
HpCDFs	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
OCDF	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
Total PCDFs	2,800	1,900	260	550	96	690	530	1,600	3,700	1,100
Total PCDD/Fs	5,000,000	2,600,000	200,000	600,000	550,000	490,000	220,000	270,000	310,000	170,000
3,3',4,4'-TCB(#77)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
3,4,4',5-TCB(#81)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
3,3',4,4',5-PeCB(#126)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
2,3,4,4',5-PeCB(#114)	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
2,3',4,4',5-PeCB(#118)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
2',3,4,4',5-PeCB(#123)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
WHO-TEQ	34	8.8	32	3.3	0.27	11	<0.1	0.14	45	<0.1

*E:Emulsifiable concentrate, T:Technical product, G:Granule.

Table 4 Continued

Chemical	CNP	CNP	CNP	CNP
Estimated production date	1992	1992	1993	1994
Expiry date	1995	1995	1996	1997
Formulation*	G	G	G	E
Manufacture method**	-	-	-	-
Content of active ingredient (%)	9	9	9	20
1,3,6,8-TeCDD	100,000	140,000	140,000	260,000
1,3,7,9-TeCDD	44,000	66,000	63,000	110,000
2,3,7,8-TCDD	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.12	<0.1	<0.1	0.24
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<1	<1	<1	<1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<1	13	<1	<1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<1	5.0	<1	<1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<10	<10	<10	<10
OCDD	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
2,3,7,8-TCDF	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	<2	<2	<2	<2
2,3,4,7,8-PeCDF	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<1	<1	<1	<1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<1	<1	<1	<1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<1	<1	<1	<1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<1	<1	<1	<1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<10	<10	<10	<10
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<10	<10	<10	<10
OCDF	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
TeCDDs	140,000	210,000	200,000	270,000
PeCDDs	96	280	200	250
HxCDDs	1.3	91	<1	1.3
HpCDDs	<10	<10	<10	<10
OCDD	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
Total PCDDs	140,000	210,000	200,000	270,000
TeCDFs	1,400	2,000	1,600	1,500
PeCDFs	5.1	8.3	12	20
HxCDFs	<1	1	<1	<1
HpCDFs	<10	<10	<10	<10
OCDF	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
Total PCDFs	1,400	2,000	1,600	1,500
Total PCDD/Fs	140,000	210,000	200,000	270,000
3,3',4,4'-TCB(#77)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
3,4,4',5-TCB(#81)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
3,3',4,4',5-PeCB(#126)	<1	<1	<1	<1
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	<10	<10	<10	<10
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
2,3,4,4',5-PeCB(#114)	<200	<200	<200	<200
2,3,4,4',5-PeCB(#118)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
2,3,4,4',5-PeCB(#123)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	<200	<200	<200	<200
2,3,3',4,4',5-HxCB(#157)	<200	<200	<200	<200
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	<10,000	<10,000	<10,000	<10,000
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000
WHO-TEQ	0.12	1.8	<0.1	0.24

* G:Granule, E:Emulsifiable concentrate

1972～1981年と1982～1994年の2期間に分けてダイオキシン類濃度範囲および幾何平均を算出した。その結果、推定製造年1972～1981年では860～13,000ng-TEQ/g(平均3,000ng-TEQ/g)であり、推定製造年1982～1994年では検査基準未満(<0.1ng-TEQ/g)～45ng-TEQ/g(平均1.3ng-TEQ/g)となり、平均値では前者の230分の1になっていた。一方、TEQへの寄与率を両期間で比較すると(Fig.3), 両者ともに1,2,3,7,8-PeCDDの寄与率が最も高く、その他の異性体でも種類および寄与率に大きな違いは認められなかった。これらのことから、1982年

以降では精製といった何らかの製造方法の変化があったものと推測される。

3. 1. 3 PCPとCNP製剤に由来するダイオキシン類総量の推定

1958年から1994年におけるPCPおよびCNP製剤に由来するダイオキシン類の総量を、両製剤中のダイオキシン類濃度(最小値, 最大値, 平均値)に各年度の国内出荷量¹³⁾を乗じることにより推定した。PCP製剤中のダイオキシン類濃度は3. 1. 1項で算出した最小値(4.5ng-TEQ/g)と最大値(7,500ng-TEQ/g), そして平均値は製法毎の幾何平均値に出荷量による加重平均をした値(740ng-TEQ/g)を用いた。CNP製剤中のダイオキシン類濃度は, 3. 1. 2項で算出した推定製造年1972～1981年, および1982～1994年のダイオキシン類濃度の最小値, 最大値, 平均値をそれぞれ用いた。その結果, 両製剤に由来するダイオキシン類の総量は, PCPでは0.84～1,300kg-TEQ(平均120kg-TEQ), CNPでは50～760kg-TEQ(平均180kg-TEQ)と算出された。Masunagaら¹¹⁾もPCP製剤からは440kg-TEQ, CNP製剤からは220～270kg-TEQと推定しており, 本研究の推定値とはほぼ一致していた。Fig.4に両製剤に由来するダイオキシン類総量の算出値(平均値)の経時変化を示した。この算出値から1960年代前半はPCP製剤に由来するダイオキシン類で占められ, 1960年後半からCNP製剤に由来するダイオキシン類が増加し, 1970年代以降はCNP製剤由来で占められていたと推察された。

両製剤に由来するダイオキシン類総量を基に, 現在の水田土壤中ダイオキシン類濃度を試算した。なお, 両製剤が全国で均一に使用され, PCP, CNP両製剤以外には, ダイオキシン類の含有が指摘されている農薬の水田への施用は無いと仮定し, また, 土壤中ダイオキシン類の半減期は25年²¹⁾とした。

$$C_p = \sum_{n=1965}^{1991} [E_p/2^{(2002-n)/25}/S/H/D]$$

$$C_c = \sum_{n=1968}^{1994} [E_c/2^{(2002-n)/25}/S/H/D]$$

まず, PCP, CNP製剤に由来する水田土壤中ダイオキシン類濃度を次式により算出した。

C_p: PCP製剤に由来する水田土壤中ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/g)

C_c: CNP製剤に由来する水田土壤中ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/g)

E_p: n年のPCP製剤に由来するダイオキシン類総量 (pg-TEQ)

E_c: n年のCNP製剤に由来するダイオキシン類総量 (pg-TEQ)

S: n年の水稻作付面積²²⁾ (cm²)

H: 深さ (cm), ここでは30cm²³⁾とした
D: 土壌密度 (g/cm³), ここでは1.2g/cm³とした
その結果, PCP 製剤由来は0.026~43pg-TEQ/g (平均
4.3pg-TEQ/g), CNP 製剤由来は2.6~39pg-TEQ/g (平

均9.2pg-TEQ/g) と計算され, 両製剤に由来する水田土
壤中ダイオキシン類濃度は2.6~82pg-TEQ/g (平均
14pg-TEQ/g) と推測された。環境省と農林水産省によ
る平成12年度農用地土壌および農作物に係るダイオキシ

Fig. 3 Contribution (%) to TEQ by 2,3,7,8-substituted congeners in CNP
Bars denote standard deviation of means

Fig. 4 Temporal change of estimated dioxin emissions from PCP and CNP from 1958 to 1994

ン類実態調査結果²⁰⁾では、水田土壤中ダイオキシン類濃度は5.3~180 (平均44pg-TEQ/g) となっており、今回の試算値とよく一致する。

次に、PCPとCNP製剤に由来する2,3,7,8-位塩素置換PCDD/Fs異性体毎の総量を算出した結果 (Fig. 5), 塩素数が多い異性体ほど多い傾向にあり, 99%以上がPCP製剤に由来していた。その内訳は, 7,8塩素化物はPCP製剤に, 4,5塩素化物はCNP製剤に由来していた。6塩素化物については異性体によって両製剤に由来する割合が異なっていた。

PCDD/Fs異性体毎の総量をTEQに換算すると, 約40%がPCP製剤に由来し, 約60%がCNP製剤に由来していた。また, 1,2,3,7,8-PeCDD > 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD > 1,2,3,6,7,8-HxCDDの順でTEQへの寄与率が大きく (Fig. 6), これらの異性体により約70%が占められていた。1,2,3,7,8-PeCDDでは99%以上がCNP製剤に由来し, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDDはPCP製剤に, 1,2,3,6,7,8-HxCDDは両者に由来していた。しかし, PCDFs異性体による寄与は少なく, 総量の場合とは異なる傾向を示した。

3. 2 水田土壤中ダイオキシン類の推移

3. 2. 1 濃度の推移

Fig. 7に1960年から1999年における水田土壤中ダイオキシン類濃度およびTEQの推移を示す。ダイオキシン類濃度およびTEQの範囲は, それぞれ2,700~130,000pg/g-dryと9.8~210pg-TEQ/g-dryであり, 60年代初期から上昇し, 1970年代以降緩やかに減少していることが分かった。1999年の分析値は48pg-TEQ/g-dryであり, 環境省と農林水産省による調査結果²⁰⁾の平均値 (44pg-TEQ/g-dry) とほぼ一致し, 代表的な水田土壤のサンプルであると考えられる。このような保存土壤中

PCDD/Fsに関する報告例は数少なく^{25,26)}, 非常に貴重である。

Fig. 8にOCDD, 1,3,6,8-TeCDDそして1,3,7,9-TeCDD濃度の推移を示す。OCDD濃度は1960年代前半がピークで, その後減少傾向にある。また, 1,3,6,8-TeCDDと1,3,7,9-TeCDD濃度は1960年代後半から1970年代前半がピークで, その後緩やかに減少しており, これらの異性体濃度のピーク時期に相違が見られる。OCDDはPCP製剤中に, 1,3,6,8-TeCDDと1,3,7,9-TeCDDはCNP製剤中に主要な成分として含まれる異性体であり (Table 4), これらの異性体濃度の推移は, Fig. 1に示したPCPとCNPの国内出荷量の推移¹³⁾と一致している。これらのことから, この水田ではPCPとCNP両製剤が使用され, 水田土壤中のPCDD/Fs, 特にOCDDと1,3,6,8-TeCDDおよび1,3,7,9-TeCDDは, 両製剤の寄与が大きいものと推察される。

3. 2. 2 TEQへの寄与率の推移

Fig. 9に1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, Other PCDDs, PCDFsおよびCo-PCBsによるTEQの寄与率の推移を示した。これらの中で1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDDおよび1,2,3,4,6,7,8-HpCDDがTEQへの寄与率が高く, これらの異性体により60~80%が占められていた。一方, Co-PCBsによる寄与はほとんど無かった。1960年代以降, 寄与率が減少傾向にあるのは1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDDおよびOther PCDDsであった。増加傾向にあるのは1,2,3,7,8-PeCDDとPCDFsであった。減少傾向にある1,2,3,4,6,7,8-HpCDDと1,2,3,6,7,8-HxCDDはPCP製剤中でも寄与率が高く (Fig. 2), その推移はPCP製剤の影響が大きいと考えられる。一方, 増加傾向にある1,2,3,7,8-PeCDDはCNP製剤中で寄与率が高く (Fig. 3), その推移はCNP製剤

Fig. 5 Estimated emissions of 2,3,7,8-substituted congeners from PCP and CNP from 1958 to 1994

Fig. 6 Contribution (%) to TEQ by 2,3,7,8-substituted congeners in PCP and CNP

Fig. 7 Temporal change of PCDD/Fs and Co-PCBs concentrations and TEQ in paddy soils

の影響が大きいと考えられる。しかし、PCDFsについては、CNP 製剤中の PCDFs による寄与率は非常に低く、CNP 製剤からだけでは説明できない。

そこで、これらの推移を統計的に解析するために、主成分分析を用いた (Fig.10)。解析に用いたデータは、水田土壌 (1960～1999年)、Fig. 2 で示した PCP 製剤 (HCB 法とフェノール法)、Fig. 3 で示した CNP 製剤 (1972～1981年および1982～1994年)、および非農耕地土壌中^m 2,3,7,8-位塩素置換 PCDD/Fs の TEQ への寄与率である。なお、Co-PCBs については、水田土壌において TEQ への寄与がほとんど無いこと、PCP、CNP 両製剤中ではほとんどが検査基準値以下であるため (Table 4)、解析から除外した。

第1主成分 (寄与率84%) の固有ベクトルは、1,2,3,7,8-PeCDD や 2,3,4,6,7,8-HxCDF といった CNP 製剤中で寄与率の高い異性体が正の値を取り、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD といった PCP 製剤中で寄与率の高い異性体が負の値を取っている。このことから、第1主成分は PCP と CNP 両製剤の寄与と解釈できる。一方、第2主成分 (寄与率7.1%) の固有ベクトルは、PCDDs 異性体が正の値を取り、PCDFs 異性体が負の値を取っている。このことから、第2主成分は PCDDs および PCDFs による寄与と解釈できる。Fig.10における PCP、CNP 両製剤の主成分得点によるプロットは、これらの解釈を支持する結果を示している。

水田土壌の主成分得点によるプロット (Fig.10) は、

Fig. 8 Temporal change of OCDD, 1,3,6,8-and 1,3,7,9-TeCDD concentrations in paddy soils

Fig. 9 Contribution (%) to TEQ by 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, other PCDDs, PCDFs and Co-PCBs in paddy soils

2,3,7,8-位塩素置換PCDD/FsのTEQへの寄与率が経時的に変化していることを示している。すなわち、1960年ではPCP、CNP両製剤の影響が無いと考えられる非農耕地土壌とプロットが近く、燃焼・焼却過程で生成されたと考えられる2,3,4,7,8-PeCDFといったPCDFsや1,2,3,7,8-PeCDDといった異性体による寄与が高かった。1963年と1966年では1,2,3,4,6,7,8-HpCDDといったPCP製剤中に含まれる異性体による寄与率が、1969年以降では1,2,3,7,8-PeCDDといったCNP製剤中に含まれる異性体による寄与率が高くなっていた。そして

1980年代以降は、Fig. 4で示したPCP、CNP両製剤に由来するPCDD/Fsがそれ以前に比べ非常に少ないため、2,3,7,8-位塩素置換PCDD/Fsによる寄与率の劇的な変化はない。しかし、2,3,4,7,8-PeCDFといったPCDFsによる寄与率が上昇しているため、そのプロットは1960年に向かって推移している。Kjellerら²⁶⁾は、イギリスのローザムステッド農業試験場で1846年から1986年に保存された農耕地土壌中ダイオキシン類を分析した。その結果、この期間の主要なPCDD/Fsの起源は燃焼・焼却過程であり、20世紀初期以降濃度が上昇していることを明ら

Fig. 10 PCA Plot of contribution (%) to TEQ by 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs in paddy soils, PCP, CNP and non cultivated soils²⁷⁾

かにしている。これは、水田土壌においてもバックグラウンドとして、燃焼・焼却過程で生成したPCDD/Fsの汚染があることを示している。これらのことから、近年、特に1980年代以降、水田土壌中のPCDD/Fsは燃焼・焼却過程で生成したPCDD/Fsの大気沈着や流入といったPCP, CNP製剤以外の影響が増加していることが示唆される。

要 約

PCP及びCNP製剤中のダイオキシン類を分析し、その濃度と組成を明らかにした。PCP製剤では製造方法によりダイオキシン類の濃度及び組成が異なることが示唆された。またCNP製剤中のダイオキシン類濃度は1982年以降急激に濃度が減少していることが明らかとなった。両製剤に由来するダイオキシン類総量は、1960年代前半はほとんどがPCP製剤に由来するダイオキシン類で占められ、1960年後半からCNP製剤に由来するダイオキシン類の割合が増加することが推察された。

また水田土壌中ダイオキシン類濃度およびTEQは、60年代初期から上昇し、その後緩やかに減少していることが分かった。濃度の推移に影響しているのはPCP, CNP製剤の使用であり、両製剤に主に含まれるOCDDと1,3,6,8-TeCDDそして1,3,7,9-TeCDDといった異性体から確認できた。しかし、2,3,7,8-位塩素置換PCDD/FsのTEQへの寄与率について主成分分析により解析したところ、PCP, CNP製剤に由来するダイオキシン類だけではなく、燃焼・焼却過程で生成したダイオキ

シンといった両製剤以外の起源からの寄与割合が徐々に増加していることが明らかとなった。

文 献

- 1) Hiraoka, M. and Okajima, S.: Source control technologies in MSW incineration plants. *Organohalogen Compounds*, **19**, 275-291 (1994)
- 2) Wakimoto, T., Kannan, N., Ono, M., Tatsukawa, R. and Masuda, Y.: Isomer-specific determination of polychlorinated dibenzofurans in Japanese and American polychlorinated biphenyls. *Chemosphere*, **17**, 743-50 (1988)
- 3) Kodavanti, P.R., Kannan, N., Yamashita, N., Derr-Yellin, E.C., Ward, T.R., Burgin, D.E., Tilson, H.A. and Birnbaum, L.S.: Differential effects of two lots of Arochlor1254; Congener-specific analysis and neurochemical end points. *Environmental Health Perspectives*, **109**, 1153-1161 (2001)
- 4) Malisch, R.: Determination of PCDD/PCDF in PCB products and milk samples; correlation between PCB- and PCDD/PCDF-contamination of milk samples. *Organohalogen Compounds*, **20**, 209-214 (1994)
- 5) Buser, H. and Bosshardt, H.P.: Determination of 2, 3,7,8-tetrachlorodibenzo-1,4-dioxin at parts per billion levels in technical-grade 2,4,5-trichlorophenoxyacetic Acid, in 2,4,5-T alkyl ester and 2,4,5-T

- amino salt herbicide formulations by quadrupole mass fragmentography. *J. Chromatography*, **90**, 71-77 (1974)
- 6) Rappe, C.: Identification and quantification of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in 2,4,5-T-ester formulations and herbicide orange. *Chemosphere*, **7**, 431-438 (1978)
 - 7) Cochrane, W.P., Singh, J.S., Miles, W. and Wakeford, B.: Determination of chlorinated dibenzo-*p*-dioxin contaminations in 2,4-D products by gas chromatography-mass spectrometric techniques. *J. Chromatography*, **217**, 289-299 (1981)
 - 8) Jensen, S. and Renberg, L.: Contaminants in pentachlorophenol; Chlorinated dioxins and predioxins. *AMBIO*, **1**, 62-65 (1972)
 - 9) Buser, H.R.: Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins separation and identification of isomers by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatography*, **114**, 95-108 (1975)
 - 10) Hagenmainer, H. and Brunner, H.: Isomerspecific analysis of pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate for 2,3,7,8-substituted PCDD and PCDF at sub-ppb levels. *Chemosphere*, **16**, 1759-1764 (1987)
 - 11) Masunaga, S., Takasuga, T. and Nakanishi, J.: Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations. *Chemosphere*, **44**, 873-885 (2001)
 - 12) Yamagishi, T., Miyazaki, T., Akiyama, K., Morita, M., Nakagawa, J., Hori, S. and Kaneko, S.: Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in commercial diphenyl ether herbicides, and in freshwater fish collected from the application area. *Chemosphere*, **10**, 1137-1144 (1981)
 - 13) 日本植物防疫協会：農薬要覧 (1958-2000)
 - 14) 清家伸康, 松本めぐみ, 松田宗明, 河野公栄, 脇本忠明：松山平野における底質中ダイオキシン類の分布と挙動, 環境化学, **12**, 89-96 (2002)
 - 15) 酒井伸一, 出口晋吾, 浦野真弥, 高月 紘, 恵和子：琵琶湖および大阪湾底質中のダイオキシン類に関する歴史トレンド解析, 環境化学, **9**, 379-390 (1999)
 - 16) Masunaga, S., Yao, Y., Ogura, I., Nakai, S., Kanai, Y., Yamamuro, M. and Nakanishi, J.: Identifying sources and mass balance of dioxin pollution in lake Shinji basin, Japan. *Environmental Science and Technology*, **35**, 1967-1973 (2001)
 - 17) 高菅卓三, 阿部昌宏, 井上 毅：ダイオキシン特定異性体分離を目的としたアルミナカラムクロマトグラフィーの検討, pp252-253, 第9回環境化学討論会講演要旨集 (2000)
 - 18) Ryan, J.J., Conacher, H.B.S., Panopio, L.G., Lau, B.P.Y. and Hardy, J.A.: Gas chromatographic separations of all 136 tetra- to octa-polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases. *J. Chromatography*, **541**, 131-183 (1991)
 - 19) 農林水産省：農薬に含まれるダイオキシン類の調査結果について, 2002年4月
 - 20) Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A.T.C., Brunstrom, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J.P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., Kubiak, T., Larsen, J.C., Rolaf van Leeuwen, F.X., Djen Liem, A.K., Nolt, C., Peterson, R.E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D., Tysklind, M., M Younes, M., Warn, F. and Zacharewski, T.: Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives*, **106**, 775-792 (1998)
 - 21) 脇本忠明：農用地土壌におけるダイオキシン類の分布と動態, pp15-19, 第23回環境化学講演会 (1998)
 - 22) 日本統計協会：日本長期統計総覧
 - 23) 環境庁：ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル, 2000年1月
 - 24) 環境省・農林水産省：平成12年度農用地土壌および農作物に係るダイオキシン類実態調査結果, 2001年8月
 - 25) Kjeller, L.-O., Jones, K.C., Johnston, A.E. and Rappe, C.: Increases in the Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and -furan content of soils and vegetation since the 1840s. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1619-1627 (1991)
 - 26) Alcock, R.E., McLachlan, M.S., Johnston, A.E. and Jones, K.C.: Evidence for the presence of PCDD/Fs in the environment prior to 1900 and further studies on their temporal trends. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1580-1587 (1998)
 - 27) 環境庁：ダイオキシン類緊急一斉調査結果について (平成10年度実施), 1999年9月