

ミニレビュー

ダイオキシン類の残留実態と農作物への移行性*

桑 原 雅 彦*

独立行政法人 農業環境技術研究所

(平成 14 年 8 月 21 日受理)

Soil Contamination with Dioxins and the Accumulation of the Chemicals to Agricultural Plants

Masahiko KUWAHARA

*Department of Environmental Chemistry, National Institute for Agro-Environmental Sciences, Kannondai
3-1-3, Tsukuba, Ibaraki 305-8604, Japan***Key words:** dioxins, PCDD, PCDF, Co-PCB, plant accumulation, congener, homologue, pg-TEQ.

1. は じ め に

POPs (Persistent Organic Pollutants; 残留性有機汚染物質) と称される一群の化学物質は、熱、酸、アルカリなどの物理・化学的ならびに微生物などの生物的分解に対して安定性が極めて高い。そのため、POPs は環境中に長期間残留し、様々な生物の神経系や内分泌系のかく乱、および免疫機能の低下等の作用を引き起こす可能性が疑われている。特に、塩素系有機化合物は食物連鎖を通じて生物濃縮される傾向が強く、生態系内では高次捕食者ほど高濃度で蓄積している。これらの化合物のうち、ダイオキシン類〔ポリ塩化ダイベンゾーパラダイオキシン (PCDD)、ポリ塩化ダイベンゾフラン (PCDF)、ポリ塩化ビフェニールの異性体群のコプラナー PCB (Co-PCB)〕は高濃度暴露における発がん性や動物実験による催奇形性などが認められたことにより、汚染原因の究明と汚染の拡大防止に対する有効な対策を構築することが強く求められている。

食料の安全性に関する意識・関心が高まるなか、農林水産物の安全性確保と農業生態系の保全に向けた有効な取り組みが強く求められている。本稿ではわが国の農耕地土壌におけるダイオキシン類の蓄積実態とその動態、および農作物への移行・蓄積性について、これまでに農業環境技術研究所ダイオキシンチームで得られた成績を中心に紹介する。

2. 農耕地土壌中ダイオキシン類の蓄積実態とその由来

わが国でかつて使用された 2,4-D, PCP, CNP, NIP, X-52, PCNB などの有機塩素系農薬の製剤中には、それらの合成過程で副生したと思われるダイオキシン類が不純物として混入していたことが確認されている。とりわけ、PCP からは高塩素化異性体の 7 および 8 塩素化物 PCDD/Fs が、CNP からは逆に低塩素化異性体の 4 塩素化物 1,3,6,8-, 1,3,7,9-TeCDD と 2,4,6,8-TeCDF が特徴的に検出される^{1,2)}。そして、PCP は 1950 年代末～1960 年代中頃にかけて、CNP は 1960 年代中頃～1980 年代中頃にかけて、何れも主要水田用除草剤として全国的に使用されたため、本邦水田土壌中および水田からの排水路底泥中からは高濃度の上記異性体が普遍的に検出され、土壌中ダイオキシン類全異性体の大部分がこれら異性体で占められている (図 1)。但し、OCDD を除き、これら異性体は毒性評価の対象になっていないため、毒性の強さ (毒性当量: TEQ) には全く寄与しない。このため、本邦水田土壌中ダイオキシン類濃度は欧米の農耕地土壌³⁻⁶⁾ よりもかなり高いが、濃度の割に毒性当量は小さい。また、大気降下物に伴った燃焼由来の異性体も低濃度ながら検出され、水田土壌は塩素系農薬および大気降下物由来のダイオキシン類による複合的な異性体組成を呈していることが窺われる⁷⁾。

一方、これまでの飛灰や燃焼ガスの分析結果から、一般的に焼却過程で生成するダイオキシン類には全ての異性体が含まれ、特に高塩素化異性体の割合が高いことが知られている^{8,9)}。そして、燃焼過程で生成したダイオキシン類は

* 第 27 回大会シンポジウムの講演者による解説。

* 〒305-8604 茨城県つくば市観音台 3-1-3

E-mail: mkuwahara@niaes.affrc.go.jp

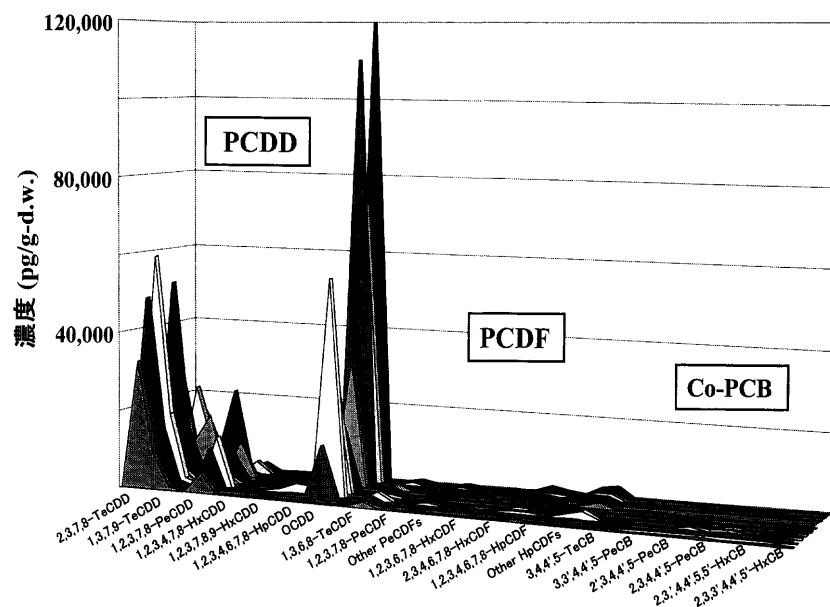


図1 本邦水田土壤中ダイオキシン類異性体組成

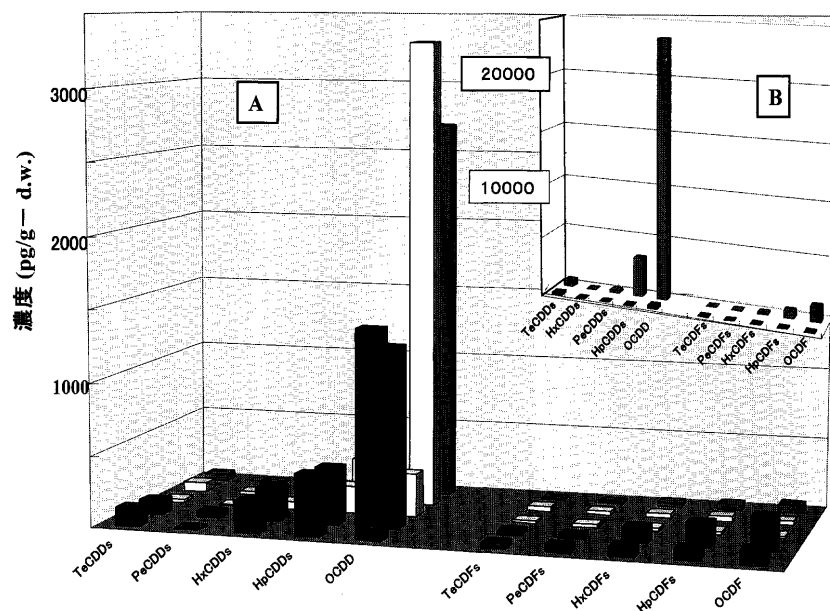


図2 本邦畑土壤中ダイオキシン類同族体組成

大気中に拡散し、大気降下物と共に汚染負荷物質として都市や山間地、ならびに農耕地土壤に到達する。したがって、焼却施設周辺の土壤から検出されるダイオキシン類とその異性体組成は、焼却施設の飛灰および排ガス中ダイオキシン類とその異性体組成に近似している。

畑地には通常、異なった複数の作物が栽培され、栽培面積も狭小で、それぞれの作物に対応した栽培管理が行われてきた。したがって、除草剤の使用頻度は水田よりもはるかに少なく、特定の薬剤に偏重することもなかったと思われる。畑土壤中ダイオキシン類の分析事例は水田土壤に比較して少ないが、濃度は通常、水田土壤中のそれよりも格段に低い。これは薬剤の使用頻度が低かったことや、使用

された薬剤中のダイオキシン類濃度が低かったことも関係していると考えられる。また、畑土壤から検出される異性体の大部分はPCDDで、塩素数が多くなるほど濃度が高くなる反面、PCDFでは異性体による濃度差はPCDDほど顕著ではない。したがって、畑土壤中の異性体組成は複雑で、通常、燃焼由来のパターンに近い(図2A)。しかし、ある作物では1960年代を中心に、病害防除剤として落葉期にPCPをかなり長期間使用した地帯があり、当該作物の栽培土壤からは使用中止後30年以上経過した現在でも、PCP由来と推定される高濃度のOCDDが検出され(図2B)、当該異性体の土壤環境中における安定した物理化学的性質が窺われる。

3. 水田土壌中ダイオキシン類の動態

発生源から排出されたダイオキシン類は広く環境中に拡散し、農耕地土壌中に流入してきた。そこで、汚染源や汚染状況の変遷を時系列的に把握する目的で、1960 年前後から毎年採集し、農業環境技術研究所に保管されている全国十数地点の水田土壌のうち、その数地点について3年毎に抽出したサンプルについて分析を実施した。

これらの土壌中ダイオキシン類濃度は何れも1960 年前後から急激に上昇し、1970 年代初め頃にピークに達し、その後は緩やかに減少していた。また、ダイオキシン類の組成は1960 年前後に急激に変化し、PCDF が減少して90%以上がPCDD に置き換わり、以後1990 年代末までこの傾向は継続した。その異性体組成は1960 年以降OCDD が急激に増加して全体の80%を占めていたが、1960 年代末からは急激にOCDD の割合が減少し、代わって1,3,6,8-, 1,3,7,9-TeCDD が急増した。そして、以後1990 年代末までこの傾向は変化せず、PCDD の80~90%がOCDD と1,3,6,8-, 1,3,7,9-TeCDD で占められている¹⁰⁾。したがって、1960 年前後に当該土壌中ダイオキシン類とその異性体組成は質量ともに急激に変化し、更にその数年後には異性体組成が再び急激に変化していることが分かった。これらの変化は当該地帯におけるPCP およびCNP の使用実態（使用期間と使用量）と符号しており、当該土壌中に流入したダイオキシン類は1960 年前後から化学物質由来に大きく変化し、PCP およびCNP がその後の土壌中ダイオキシン類とその異性体組成に大きく影響したことが分かった。

以上の結果から、供試土壌中ダイオキシン類濃度および異性体組成の経時変化を明らかにすることにより、その要

因の特定ならびに土壌中ダイオキシン類の今後の経時変化を予測するための有効な手段になり得ることが確認できた。また、環境中ダイオキシン類の動態を把握するためには、各環境諸相（土、水、大気および生物）における蓄積実態を時系列的に解明することが不可欠で、水田から流域内湖沼や河川、および沿岸湾内に流入し底質中に堆積したダイオキシン類の濃度や異性体組成の経時変化¹¹⁻¹³⁾を検討することも有効な手段になり得る。但し、これらのサンプルは長期間の変動を明らかにするためには適しているが、発生源から堆積地点に到達するまでに水を媒体にした移動、沈降、分解等によるタイムラグがあり、複数の発生源からの要因が複雑に関与しているため、解析には細心の注意が必要である。

4. 環境中ダイオキシン類の作物への主要移行経路

発生源から環境中に放出されたPOPs の動態は多くの研究者の興味を引いてきたが、植物における動態が注目されるようになったのは最近のことである。環境中ダイオキシン類の植物への主要移行経路について、主に農作物を対象に検討された。1980 年代中頃までは移行性に関与する各種要因を厳密に分離した実験系が組み立てられていなかったこと、分析機器や分析技術等の手法に問題があったため、相反する結果が報告されてかなり混乱した時期があった。しかし、1980 年代中頃以降は実験系が改善され、1990 年代中頃には作物への主要移行経路は大気経由の降下物によることが確認された（表1）。ただし、数種ウリ科作物では根からの吸収を強く示唆する結果¹⁴⁾が報告されている。

わが国で近年実施された主要農作物中ダイオキシン類実態調査¹⁵⁾から、作物の可食部からはほとんどダイオキシン

表1 ダイオキシン類の作物への移行性に関する主要な報告

発表者(年次)	根からの吸収*	作物	注
Isensee, A. R. & G. E. Jones (1971)	△~X	ダイズ	安定同位体 土壌混入
Iwata, Y. & F. A. Gunter (1976)	○(?)	ニンジン	
Cocussi, S. <i>et al.</i> (1979)	○	サクランボ、イチジク、ナシ、ユリ ニンジン、ジャガイモ、タマネギ	
Wipf, H. K. <i>et al.</i> (1982)	X	ニンジン、ジャガイモ、牧草	大気降下物による汚染
Strek, H. J. & J. B. Webber (1982)	X	ジャガイモ、小麦、牧草 牧草	PCBs, 根の表皮に局在
Young, A. L. (1983)	○		土壌混入
Sacchi, G. A. <i>et al.</i> (1986)	△~X	トウモロコシ、ダイズ	酸化したダイオキシンの付着
Facchetti, S. <i>et al.</i> (1986)	X	トウモロコシ、ダイズ	
McCady, J. K. <i>et al.</i> (1990)	X	トウモロコシ、ダイズ	
Wild, S. R. & K. C. Jones (1991)	X	ニンジン	安定同位体、水耕栽培
Muller, J. F. <i>et al.</i> (1993)	X	リンゴ、ナシ	#
Husler, A. & H. Marshner (1993)	X	レタス、ニンジン、牧草	#
Schroll, R. <i>et al.</i> (1994)	X	ニンジン	#
Husler, A. <i>et al.</i> (1994)	○	ズッキーニ、カボチャ、キュウリ	
Welsh-Paush, K. <i>et al.</i> (1995)	X	ライグラス	土壌および大気の制御

*: ○: 顕著, △: 若干, X: 無し

#: 土壌と作物体中のダイオキシン濃度および異性体に相関性無し

類は検出されていない。しかし、マイナーな大多数の農作物や可食部以外の部位については調査が不足しており、ダイオキシン類の農生態系への侵入経路、環境中からの作物への移行経路や蓄積等に関する知見はほとんど得られていないのが実状である。

コメに関し既に米国で、ダイオキシン類が混入した2,4,5-Tを散布した圃場で収穫した玄米、および市販の白米中ダイオキシン類濃度は全て検出限界値以下であったことが報告されている¹⁶⁾。わが国の調査でも玄米中からはダイオキシン類はほとんど検出されなかったが、玄米以外の稲体各部位におけるダイオキシン類の分布実態は不明であった。稲藁や籾殻は堆肥の有機質資材および家畜の粗飼料として不可欠で、これらの部位におけるダイオキシン類の濃度実態を知ることは、農生態系におけるダイオキシン類の動態や畜産製品の安全性を考慮するうえで重要である。そこで、ダイオキシン類の蓄積した土壌でイネを栽培し、全生育期間中の葉ならびに収穫時の地上部各部位におけるダイオキシン類の濃度および異性体組成について検討した。

イネ葉中ダイオキシン類濃度は、田植え直後に一時的に全生育期間中で最も高くなったが、イネの生育が進むにつれて急速に低下した後ほぼ一定となり、収穫期にかけて再び漸増する傾向が認められた。一方、移植直後のイネ葉中からは土壌中に蓄積した除草剤由来と推定される少数の特徴的な異性体が検出されるが、生育が進むにつれて異性体組成は次第に複雑になり、生育後期には燃焼由来の降下物の異性体組成に近似した。したがって、イネ葉は生育初期には移植作業に起因した田面水中の土壌粒子に付着したダイオキシン類の影響を強く受けるが、生育が進むにつれて次第に大気経由の降下物に由来すると推定されるダイオキシン類の影響を強く受けていることが分かった。これらの結果は、イネ葉から検出されるダイオキシン類濃度と異性体は動的に変化しており、試料の採取時期、採取位置および試料の前処理に十分配慮しなければならない必要性を示している¹⁷⁾。

一方、ポット栽培した収穫期のイネ体地上部各部位のダイオキシン類濃度は葉>籾殻>茎>玄米の順に低下し、玄米中のダイオキシン類濃度は極めて低い。また、異性体組成が顕著に異なった土壌でイネを栽培したところ、収穫時のイネ体地上部各部位のダイオキシン類異性体組成は互いに類似し、土壌中濃度が最も低かったCo-PCBの濃度が顕著に高く、土壌中のダイオキシン類異性体組成とは全く異なっていた(図3)。さらに、分けつ最盛期～出穂直前の維管束液中のダイオキシン類異性体濃度は、全て検出限界値以下であった¹⁸⁾。したがって、栽培環境中からイネ体地上部各部位へのダイオキシン類主要移行経路は、大気経由の降下物による可能性が高いことが分かった。

同様な結果はコムギ¹⁹⁾、ダイズ²⁰⁾、トウモロコシ²¹⁾や各種

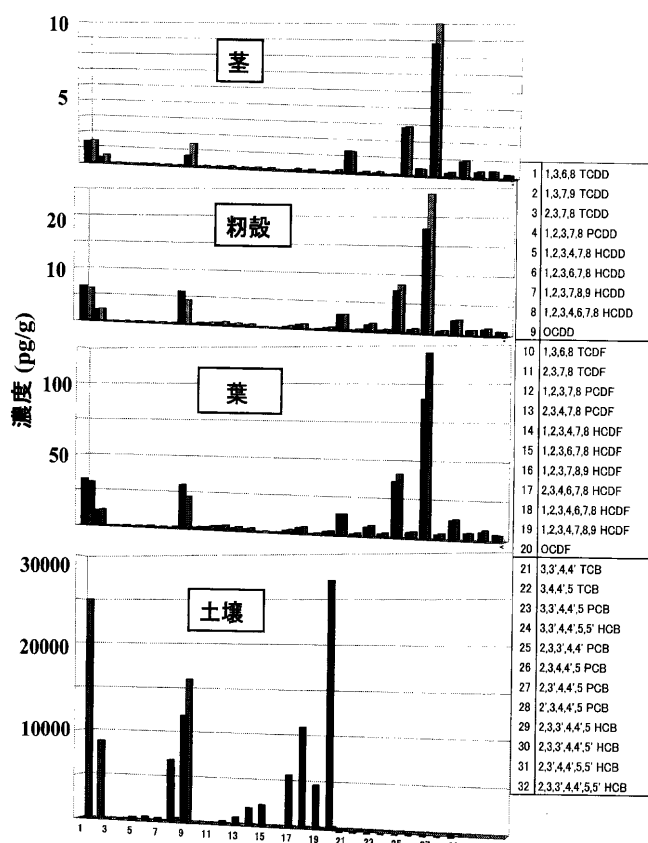


図3 供試土壌およびイネ体部位別ダイオキシン類異性体組成

野菜類²²⁾でも認められ、これら作物へのダイオキシン類の主要移行経路は、大気経由の降下物ならびに作物に付着した土壌粒子由来であることを確認した。したがって、野菜等を介したダイオキシン類摂取量軽減対策として、土壌マルチやトンネル栽培等の被覆栽培、収穫物の洗浄や剥皮が有効であることを明らかにした。

5. 終わりに

本文ではダイオキシン類のわが国農耕地土壌中における分布実態とその由来、および作物を含めた農生態系を中心とする環境動態等について、当所ダイオキシンチームが得た試験成績を中心に紹介した。現在、我々がダイオキシン類の環境中における動態に関し得ている知見は、多くの場合、毒性評価の対象となっている2,3,7,8置換体とCo-PCBに関する情報であり、その他の異性体に関する情報は不足しているのが現状である。ダイオキシン類は異性体により物理・化学的性質が異なり、環境中での挙動もかなり異なるため、各環境相における多数の異性体に関する情報を集積する必要がある。これにより、農生態系への流入と蓄積、ならびに系外への流出(移行)実態が推定可能となり、環境全体としての挙動や収支を動的に把握することが可能になるものと思われる。

また、環境中ダイオキシン類の植物への移行に関し我々

が得ている知見は、食品としての安全性を考慮する観点から、主要農作物の可食部について得られた情報が大部分で、マイナーな農作物を含めた大多数の植物についてはほとんど知見を有していない。仮に土壤中ダイオキシン類を根から吸収する植物が見つかり、そのメカニズムが解明され、関連遺伝子を他の植物に導入することが可能になるならば、物理的または化学的手法に代わるダイオキシン類の分解・低減化技術として、植生が環境修復技術として利用できる可能性がある。

引用文献

- 1) T. Yamagishi, T. Miyazaki, K. Akiyama, K. Morita and M. Nakagawa: *Chemosphere* **10**, 1137-1144 (1981).
- 2) S. Masunaga, T. Takahashi and J. Nakanishi: *Chemosphere* **44**, 873-885 (2001).
- 3) C. Rappe and L. Kjeller: *Chemosphere* **16**, 1775-1780 (1987).
- 4) C. S. Creaser, A. R. Fernandes, A. Al-Haddad, S. J. Harrad, R. B. Homer, P. W. Skett and E. A. Cox: *Chemosphere* **18**, 767-776 (1989).
- 5) C. S. Creaser, A. R. Fernandes, S. J. Harrad and E. A. Cox: *Chemosphere* **21**, 931-938 (1990).
- 6) R. Boos, A. Himsl, F. Wurst, T. Prey, K. Scheidl, G. Sperka and O. Glaser: *Chemosphere* **25**, 283-291 (1992).
- 7) 桑原雅彦：研究成果発表会資料（農業環境技術研究所）29-35, 2002.
- 8) H. Hagenmaier, H. Brunner, R. Haag and A. Berchtold: *Chemosphere* **15**, 1421-1428 (1986).
- 9) 飯田芳男, 北野 大, 松原健司：環境化学討論会講演要旨集, pp. 32-33, 2000.
- 10) 清家伸康, 石坂眞澄, 駒崎美佐子, 殷 熙洙, 上垣隆一, 桑原雅彦, 上路雅子：日本農薬学会第 27 回大会講演要旨集, p. 93, 2002.
- 11) N. Seike, M. Yoshida, M. Matsuda, M. Kawano and T. Wakimoto: *Organohalogen Compounds* **39**, 97-100 (1998).
- 12) S. Masunaga, T. Sakurai, I. Ogura and J. Nakanishi: *Organohalogen Compounds* **39**, 81-84 (1998).
- 13) 酒井伸一, 出口晋吾, 浦野慎弥, 高月 紘, 恵 和子：環境化学 **9**, 379-390, 1999.
- 14) A. Husler, J. F. Muller and H. Marschner: *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1110-1115 (1994).
- 15) 環境省, 農林水産省：農用地土壌及び農作物に係るダイオキシン類実態調査結果（1999-2002）.
- 16) D. J. Jense, M. E. Getzendaner, R. A. Hummel and J. Turley: *J. Agric. Food Chem.* **31**, 118-122 (1983).
- 17) 清家伸康, 殷 熙洙, 上垣隆一, 桑原雅彦, 上路雅子：環境化学討論会講演要旨集, pp. 652-653, 2002.
- 18) 桑原雅彦, 上垣隆一, 清家伸康：環境化学討論会講演要旨集, pp. 95-96, 2002.
- 19) 土屋一成, 草 佳奈子：環境ホルモン学会講演要旨集, p. 425, 2001.
- 20) 田村有希博：土壤肥料学会講演要旨集, p. 199, 2001.
- 21) 上垣隆一, 黒川俊二, 吉村義則, 殷 熙洙, 清家伸康, 桑原正矛, 上路雅子：環境化学討論会講演要旨集, pp. 204-205, 2001.
- 22) 殷 熙洙, 清家伸康, 上垣隆一, 桑原雅彦, 石井康雄, 上路雅子：環境化学討論会講演要旨集, pp. 194-195, 2002.

略歴

桑原雅彦

生年月日：1942 年 6 月 30 日

最終学歴：名古屋大学大学院農学研究科博士課程中退（農学博士）

研究テーマ：POPs の作物移行性

趣味：ヘラ釣り、ゴルフ、カラオケ