

Table 4 内分泌攪乱物質による SXR 遺伝子の活性化

Ligand	human	mouse	rat	rabbit	
4-nonylphenol	+	+	+	-	
bisphthalate	+	+	+	+	
alachlor	+	+	+	-	
chlordane	+	+	+	+	
chlorpyrifos		+	+	+	+
DDT	+	+	+	+	
DDE	+	+	+	-	
dieldrin	+	+	+	+	
endosulfan	+	+	+	+	
kepone	+	-	+	+	
methoxychlor	+	+	+	+	
PCB184	-	+	+	-	
PCB196	-	+	+	-	
phytoestrogens	+	-	-	+	
bisphenol A	+	-	-	+	

Table 5 ヒト臓器に存在する環境化学物質の代謝に関与する P450 の分類

1A1	Lung, kidney, GI tract, skin, placenta, lymphocytes
1A2	Liver,
1B1	Liver, kidney, mammary, prostate, uterus, foetus
2A6	Liver, nasal membrane,
2B6	Liver, GI tract, lung
2C	Liver, GI tract, lung
2D6	Liver, GI tract
2E1	Liver, lung, placenta
2F1	Liver, lung, placenta
2J2	Liver, heart
3A4	Liver, GI tract, lung, placenta, Fetus, uterus, kidney,
4A11	Liver, kidney
4B1	Lung, placenta
4F	Liver

ダイオキシン類環境モニタリングデータの解析

研究者 吉田喜久雄 経済産業省産業技術総合研究所 資源環境技術総合研究所

研究要旨

To characterize transfer of dioxins among the environmental media, environmental monitoring data of dioxins measured by Japan Environment Agency was analyzed using normalized homologue-compositions and isomer-contents in dioxin-homologues in each medium. The homologue-compositions showed similarity between air and deposited particulate and between paddy soil and sediment. The normalized isomer-contents showed considerable similarity among air, deposited particulate, soil, and sediment. However, the compositions and the isomer-contents in aquatic organisms were quite different from those in other media.

A. 研究目的

一般に、ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン (PCDDs) とポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) にコプラナーポリ塩化ビフェニル (co-PCBs) を含めてダイオキシン類と総称される。わが国におけるダイオキシン類の耐容一日摂取量 (TDI) は、母ラットに投与された 2,3,7,8-四塩化ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン (TCDD) の雌児動物への生殖毒性試験での母ラットの体内負荷量に基づいて設定されている (中央環境審議会環境保健部会他, 1999)。

ダイオキシン類は一般及び産業廃棄物焼却施設、未規制小型廃棄物焼却炉や製鋼用電気炉等からの環境排出に加え、過去に使用された一部の水稻用除草剤や熱媒体や絶縁剤として使用されたポリ塩化ビフェニル (PCBs) にも不純物として含まれていたことが報告されている (Wakimoto ら, 1988; 高菅ら, 1995; Masunaga, 1999; ダイオキシン対策関係閣僚会議メンバー省庁, 1999)。ダイオキシン類については、国民の関心が高く、上記のように TDI が改訂されるとともに環境、食品及び人体組織中のダイオキシン類濃度が測定されている (環境庁, 1999a, 1999b, 1999c, 2000; 厚生省, 1998, 1999)。ダイオキシン類の毒性は異性体毎に異なるため、2,3,7,8 位に塩素が置換した 17 の PCDD/Fs 異性体と *h*コリ及び *m*コリ塩素置換の 12 の co-PCBs 異性体に設定された毒性等価係数 (TEF) (van den Berg ら, 1998) を用いて換算される毒性等量 (TEQ) で表される。このため、環境、食品、生体等の試料中のダイオキシン類も TEQ で表示されることが多いが、各異性体の物性や環境残留性は基本骨格、置換塩素の数及び位置等の違いにより異なり、ダイオキシン類に占める各異性体の比率は、排出源から環境中を輸送され、他の媒体に分配される過程で変化する。

ダイオキシン類による人の健康リスクを効果的に削減する対策を講ずるためには、高リスク集団を特定し、その集団に対するリスク削減対策を社会経済学的な分析 (リスク便益分析, 費用便

益分析)により評価しなければならず、これらの分析を行うには、ダイオキシン類の発生源から人に至る輸送過程を定量的に把握する必要がある。しかし、既に記述したようにダイオキシン類の場合、発生源と摂取経路が多岐に亘るため、発生源から人に至る過程を明確にすることは容易ではない上に、上記のように、輸送過程の間にダイオキシン類の各異性体の比率は変化する。しかし、同一の同族体に属する異性体の物性と残留性は、他の同族体の異性体に比べて差は少なく、全体に占める各同族体の組成比は媒体毎に異なっても、同一同族体の異性体存在比は大きく変動せず、排出源の特徴を保存していると考えられている (Hagenmaier ら, 1994)。さらに、同族体の組成比も、媒体中の濃度ほどには変動しないと考えられ、環境媒体中の同族体組成比からダイオキシン類同族体や異性体の媒体間移動過程をより簡便に解析できる可能性が示唆される。

本研究では、すでに公表されている環境モニタリングデータをもとに、規格化された各種環境媒体中の同族体組成比と特定の異性体の同族体中における存在比を算出し、いくつかのダイオキシン類発生源の比率と比較するとともに、同族体組成の変動から環境媒体移動について解析した結果について報告する。

B. 研究方法：データ解析

ダイオキシン類の環境モニタリングデータとして、環境庁の緊急全国一斉調査と農用地土壌等の実態調査結果を用いた(環境庁, 1999a, 2000)。これらの調査では、PCDD/Fs 異性体として、2, 3, 7, 8 位に塩素が置換した 17 異性体に加えて 1, 3, 6, 8-TCDD, 1, 3, 7, 9-TCDD 及び 1, 2, 7, 8-四塩化ジベンゾフラン (TCDF) の計 20 異性体が測定されている。一方、co-PCBs では、TEF が設定されている 12 の異性体に加えて、2, 2', 3, 3', 4, 4', 5-七塩化ビフェニル (HpCB) 及び 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-HpCB の計 14 異性体が測定されている。そこで、環境媒体中のダイオキシン類の異なる排出源からの寄与と媒体間の移動特性を解析するために、同族体の組成比と同族体内での異性体の存在比を、以下に記載する手順で算出した。また、環境媒体間の PCDD/Fs 同族体の移動特性を解析する際には、すでに発表した数理モデル (Yoshida ら, 2000) を使用した。

1. 同族体組成比

PCDDs と PCDFs については、4～8 塩素置換の下記同族体の組成比を千分率として算出した。

TCDDs	: 四塩化ジベンゾ- <i>p</i> -ジオキシン	PeCDDs	: 五塩化ジベンゾ- <i>p</i> -ジオキシン
HxCDDs	: 六塩化ジベンゾ- <i>p</i> -ジオキシン	HpCDDs	: 七塩化ジベンゾ- <i>p</i> -ジオキシン
OCDD	: 八塩化ジベンゾ- <i>p</i> -ジオキシン		
TCDFs	: 四塩化ジベンゾフラン	PeCDFs	: 五塩化ジベンゾフラン
HxCDFs	: 六塩化ジベンゾフラン	HpCDFs	: 七塩化ジベンゾフラン
OCDFs	: 八塩化ジベンゾフラン		

co-PCBs については、*ノル* PCBs, *ノル* PCBs 及び *ノル* PCBs の 3 同族体の組成比を同様に算出した。

2. 同族体内の異性体存在比

OCDD と OCDF を除く PCDDs と PCDFs 18 異性体の同族体での存在比を以下のように算出した。

r1 : 1, 3, 6, 8-TCDD/TCDDs	r2 : 1, 3, 7, 9-TCDD/TCDDs
r3 : 2, 3, 7, 8-TCDD/TCDDs	r4 : 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD/PeCDDs
r5 : 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD/HxCDDs	r6 : 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD/HxCDDs
r7 : 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD/HxCDDs	r8 : 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD/HpCDDs
r9 : 1, 2, 7, 8-TCDF/TCDFs	r10 : 2, 3, 7, 8-TCDF/TCDFs
r11 : 1, 2, 3, 7, 8-PeCDF/PeCDFs	r12 : 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF/PeCDFs
r13 : 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF/HxCDFs	r14 : 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF/HxCDFs
r15 : 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF/HxCDFs	r16 : 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF/HxCDFs
r17 : 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF/HpCDFs	r18 : 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF/HpCDFs

同様に、co-PCBs の 14 異性体の同族体内に占める組成比を算出し、以下のように表示した。

rP1 : 3, 3', 4, 4'-TCB/ノオル PCBs	rP2 : 3, 4, 4', 5-TCB/ノオル PCBs
rP3 : 3, 3', 4, 4', 5-PeCB/ノオル PCBs	rP4 : 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB/ノオル PCBs
rP5 : 2, 3, 3', 4, 4'-PeCB/モノオル PCBs	rP6 : 2, 3, 4, 4', 5-PeCB/モノオル PCBs
rP7 : 2, 3', 4, 4', 5-PeCB/モノオル PCBs	rP8 : 2', 3, 4, 4', 5-PeCB/モノオル PCBs
rP9 : 2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB/モノオル PCBs	rP10 : 2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB/モノオル PCBs
rP11 : 2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB/モノオル PCBs	rP12 : 2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB/モノオル PCBs
rP13 : 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5-HpCB/ジオル PCBs	rP14 : 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-HpCB/ジオル PCBs

なお、co-PCBs の略号は以下のように定義される。

TCB : 四塩化ビフェニル	PeCB : 五塩化ビフェニル
HxCB : 六塩化ビフェニル	HpCB : 七塩化ビフェニル

3. 発生源

発生源における PCDDs と PCDFs の同族体組成比と異性体存在比として、一般廃棄物焼却施設の飛灰 (Yasuhara ら, 1987)、水田除草剤 PCP と CNP (益永ら, 2000) について算出した。飛灰、除草剤及び PCB 製品中のこれらの比率を図 1～図 3 に示す。

co-PCBs の発生源での組成比と存在比としては、PCB 製品の Kanechlor (KC-300, KC-400, KC-500, KC-600) (高菅ら, 1995) について算出した。これらの比率を図 4 に示す。

4. 環境媒体

環境庁の緊急全国一斉調査結果を 4 地域 (発生源周辺, 大都市域, 中小都市域, バックグラウンド) の 5 環境媒体 (大気, 降下ばいじん, 土壌, 底質, 水生生物) 別に算出した。

なお、緊急全国一斉調査では、測定地点が発生源周辺, 大都市域, 中小都市域, バックグラウンドに加えて重点地域の 5 地域に分類されているが、重点地域は発生源周辺であるため、重点地域を発生源周辺にまとめた。また、土壌については、農用地土壌等の実態調査での水稲土壌も計

算を行った。

C. 研究結果

1. 大気

4地域での各同族体の年平均大気中濃度の算術平均、変動係数及び中央値を表1に示す。中央値で比較した場合、PCDDとPCDFs同族体濃度は発生源周辺と大都市ではほぼ等しく、中小都市ではこれらに比べ若干低く、バックグラウンドではほぼ1桁低かった。co-PCBs同族体濃度は、発生源周辺、大都市、中小都市ではほぼ同じであり、バックグラウンドではその約1/2であった。

4地域での平均同族体組成比に大きな違いはなく、PCDD/FsではTCDDs、TCDFs及びPeCDFsの比率が高く、co-PCBsではモノル PCBsの比率が高かった(表1)。各同族体の組成比の変動係数は濃度に比べて小さい。

同族体内の異性体の存在比は4地域ではほぼ同じであり、1,3,6,8-TCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD及び1,2,3,4,6,7,8-HpCDFが各々TCDDs、HpCDDs及びHpCDFsの主要異性体であり、3,3',4,4'-TCB、2,3',4,4',5-PeCB及び2,2',3,4,4',5,5'-HpCBが各々ノルル、モノル及びジルル PCBsの主要異性体である(図5)。測定地点数が少ないバックグラウンドを除く3地域での主要異性体存在比の変動係数は30%未満であった。

2. 降下ばいじん

4地域での各同族体の年平均降下ばいじん中濃度の算術平均、変動係数及び中央値を表2に示す。中央値で比較した場合、PCDDsとPCDFs同族体濃度は発生源周辺、大都市、中小都市、バックグラウンドの順で低くなった。co-PCBs同族体濃度は、発生源周辺、大都市及び中小都市ではほぼ同じであり、バックグラウンドではその1/2以下であった。

4地域での平均同族体組成比に大きな違いはなく、PCDDとPCDFsではTCDDs、TCDFs、PeCDFs及びOCDDの比率が高く、co-PCBsではモノル PCBsの比率が高かったが、大気と比べ、モノル PCBsの比率が若干低下し、逆にジルル PCBsの比率が増加した(表2)。各同族体の組成比の変動係数は濃度に比べて小さい。

同族体内の異性体の存在比は、4地域ではほぼ同じであり、1,3,6,8-TCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD及び1,2,3,4,6,7,8-HpCDFが各々TCDDs、HpCDDs及びHpCDFsの主要な異性体であり、3,3',4,4'-TCB、2,3',4,4',5-PeCB及び2,2',3,4,4',5,5'-HpCBが各々ノルル、モノル、ジルル PCBsの主要異性体である(図6)。主要異性体存在比の変動係数はほぼ20%以下であった。

3. 土壌

水稻土壌を含む5地域での各同族体の土壌中濃度の算術平均、変動係数及び中央値を表3に示す。中央値で比較した場合、PCDDsとPCDFs同族体濃度は発生源周辺、大都市及び中小都市ではほぼ等しく、バックグラウンドで若干低い。水稻土壌では、発生源周辺に比べTCDDsで540倍、OCDDとTCDFsで40倍、その他の同族体で10倍以上高い。co-PCBs同族体濃度は、大都市と中小都市

でほぼ同じであり、次いで発生源周辺とバックグラウンドが若干低く、水稻土壌は発生源周辺とほぼ同じであった。

水稻土壌を除く4地域での同族体組成比に大きな違いはなく、PCDDとPCDFsではOCDDの比率が高く、co-PCBsではモノル PCBsの比率が高かった。水稻土壌のPCDD/FsではTCDDsとOCDDの比率が高いが、co-PCBsでのパターンは全地域において同じであった(表3)。各同族体の組成比の変動係数は濃度に比べて小さいが、変動係数が100%を超える同族体が大气や降下ばいじんに比べて多くなった。

同族体内の異性体の存在比は、5地域でほぼ同じであり、1,3,6,8-TCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD及び1,2,3,4,6,7,8-HpCDFが各々TCDDs, HpCDDs及びHpCDFsの主要異性体であり、3,3',4,4'-TCB, 2,3',4,4',5-PeCB及び2,2',3,4,4',5,5'-HpCBが各々ノル,モノル及びジル PCBsの主要異性体である(図7)。測定地点数が少ないバックグラウンドを除く4地域での主要異性体の変動係数は50%未満であった。

4. 底質

4地域での各同族体の底質中濃度の算術平均、変動係数及び中央値を表4に示す。中央値で比較した場合、PCDDs, PCDFs及びco-PCBs同族体濃度は大都市で高く、発生源周辺と中小都市で若干低くなり、バックグラウンドでは他の地域より低かった。

4地域での平均同族体組成比に大きな違いはなく、PCDDsとPCDFsではOCDDとTCDDsの比率が高く、co-PCBsではモノル PCBsの比が高かったが、土壌中と比べて、モノル PCBsの比率が増加し、逆にジル PCBsの比が低下した(表4)。各同族体の組成比の変動係数は同族体濃度に比べて小さいが、変動係数が100%を超える同族体が土壌と同様に多くなった。

同族体内の異性体の存在比は、4地域でほぼ同じであり、1,3,6,8-TCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD及び1,2,3,4,6,7,8-HpCDFが各々TCDDs, HpCDDs及びHpCDFsの主要異性体であり、3,3',4,4'-TCB, 2,3',4,4',5-PeCB及び2,2',3,4,4',5,5'-HpCBが各々ノル,モノル及びジル PCBsの主要異性体である(図8)。測定地点数が少ないバックグラウンドを除く3地域での主要異性体の変動係数は50%未満であった。

5. 水生生物

4地域での各同族体の水生生物中濃度の算術平均、変動係数及び中央値を表5に示す。中央値で比較した場合、PCDDsとPCDFs同族体濃度は全地域でほぼ同じであった。co-PCBs同族体濃度は発生源周辺、大都市及び中小都市でほぼ同じであり、バックグラウンドでは他の地域に比べ低かった。

4地域での平均同族体組成比に大きな違いはなく、PCDDsとPCDFsではTCDDsの比率が最も高く、OCDD, TCDFs及びPeCDFsの比率も高い。co-PCBsでは、モノル PCBsの比率が高く、ノル PCBsの比率がかなり低下し、モノル PCBsが増加した(表5)。各同族体の組成比の変動係数は同族体濃度に比べて小さいが、変動係数が100%を超える同族体が多かった。

同族体内の異性体の存在比は、4地域でほぼ同じであり、1,3,6,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 2,3,7,8-TCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF 及び 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF が各々 TCDDs, PeCDDs, HpCDDs, TCDFs, PeCDFs 及び HpCDFs の主要異性体であり、3,3',4,4'-TCB, 2,3',4,4',5-PeCB 及び 2,2',3,4,4',5,5'-HpCB が各々ノオキ,モノオキ,ジオキ PCBs の主要異性体である(図9)。さらに、他の媒体では値が非常に小さい 2,3,7,8-TCDD, 3,4,4',5-TCB, 3,3',4,4',5-PeCB の比率も高くなった。全地域での PCDDs と PCDFs 主要異性体の変動係数がさらに大きくなったが、co-PCBs 主要異性体の変動係数は 20%未満であった。

D. 考察

環境媒体中での PCDDs と PCDFs 同族体の平均的な組成比は、大気と降下ばいじん、土壌と底質で類似し、水生生物では他の媒体と異なったパターンと考えられた。また、同一媒体での組成比は、土壌媒体での水稲土壌を除いて地域差は見られなかった。Co-PCBs 同族体の組成比は PCDDs と PCDFs 同族体ほど大きな変化はなく、さらに、同一媒体での組成比に地域差は見られなかった。

PCDDs と PCDFs 及び co-PCBs の各同族体内の異性体存在比は、大気、降下ばいじん、土壌及び底質でほぼ同じであり、地域差も見られなかった。しかし、水生生物では、低塩素数の異性体存在比が高く、他の環境媒体では 1,3,6,8-TCDD に次いで TCDDs 内で高い存在比の 1,3,7,9-TCDD がかなり小さく、特定の異性体が特異的に水生生物に取込まれていることがわかる。

国外での測定では、大気中では高塩素数 PCDDs 同族体と低塩素数 PCDFs 同族体の組成比が高い (Eitzer と Hites, 1989; Hagenmaier ら, 1994)。しかし、環境庁のモニタリングでは TCDDs が OCDD と同程度の比率になっており、同様の傾向は Kurokawa らも報告している (Kurokawa ら, 1996)。図 1 に示すように、一般廃棄物焼却施設の飛灰中では、HpCDDs, OCDD 及び HpCDFs が主要な PCDD/Fs 同族体で、大気及び降下ばいじん中の PCDDs と PCDFs 同族体の平均的組成比は、飛灰中の組成比とは異なっていることから、TCDDs 等の低塩素数同族体は高塩素数同族体に比べ沸点が低く、大気中に多量にガス態で存在すると考えられる。一方、異性体存在比については、TCDDs に占める 1,3,6,8-TCDD の存在比を除いて、飛灰と環境媒体の間に大きな差異は認められなかった。

大気中に放出される化学物質は空気と浮遊粒子間で分配され、希釈されながら、移流により排出源から風下に輸送され、この輸送過程の間に乾性・湿性沈着と OH ラジカルによる酸化等により大気中から消失すると考えられる。数学的モデルによる計算では、沈着、移流及び分解の各プロセスの速度は同族体毎に異なるが、移流が主要で排出源から離れた場所の大気中の同族体組成は排出源周辺と大きく異ならなかった(表6)。しかし、4地域の全測定地点における夏期と冬期の PCDD/Fs 同族体組成を比較したところ、夏期に TCDDs の比率が高い(図10)。TCDDs は過去に水田に大量に散布された CNP 中の主要 PCDD/Fs 同族体であり、現在でも水稲土壌中の TCDDs 残留濃度が非常に高かったことから焼却施設からの排出に加えて、気温が高い夏期には水稲土壌からの揮発が寄与している可能性も示唆される。

co-PCBs でも、夏期と冬期でモノオキ PCBs とジオキ PCBs の比率が若干変動したが、水稲土壌中の co-PCBs 濃度は PCDDs 及び PCDFs に比べかなり低いいため、大気中 co-PCBs に土壌中からの揮発は

寄与しないと考えられる。

水稲土壌の PCDDs 及び PCDFs 同族体組成比は、図 2 に示す過去に散布された PCP と CNP の重合組成比とほぼ一致している。発生源周辺、大都市、中小都市及びバックグラウンドの土壌中 PCDDs 及び PCDFs が大気からの沈着に起因するとすれば、以下の式で示されるように、土壌中濃度 (C_{soil}) は大気からの全沈着速度 ($DEPOS$) と土壌中からの消失 1 次速度定数 (k_{soil}) で決定される。

$$C_{soil} = \frac{DEPOS}{W_{soil} \times k_{soil}} \{1 - \exp(-k_{soil} \times t)\}$$

ここで、 W_{soil} は土壌コンパートメントの重量である。

沈着には、大気中のガス態ダイオキシン類が拡散により直接的に、あるいは降雨水に溶解に伴って間接的に土壌に移行する 2 通りのプロセスに加え、大気中ばいじんへの吸着態がばいじんの重力降下と降雨水によるばいじんの捕捉により土壌への移行する 2 通りのプロセスがある。環境モニタリングで測定された降下ばいじんは、吸着態の重力降下に伴う移動量であるため、沈着に伴う土壌中ダイオキシン類濃度を考える際には、他の 3 プロセスも考慮する必要がある。ばいじん降下量と土壌中濃度の中央値を用い定常状態を仮定して、全沈着量と PCDDs 及び PCDFs 同族体の土壌中半減期を推定した (表 7)。ばいじん降下量と土壌中濃度は変動係数が大きいいため、得られた半減期の妥当性に関してさらに検討が必要と思われるが、PCDDs 及び PCDFs 同族体の土壌中半減期は低塩素同族体ほど短く、PCDDs に比べ PCDFs が短い傾向にあることが示された。

co-PCBs については、このような計算を行うのに必要な物性値等が十分に測定されておらず、今後の研究が待たれる。しかし、水稲土壌中の co-PCBs 同族体濃度は発生源周辺等の地域とほぼ同じであることから、水稲土壌中の co-PCBs は主に大気からの沈着によると考えられる。

過去に熱媒体や絶縁剤として使用された PCBs の主な環境放出媒体については、あまり明確ではないが、土壌や水系が想定される。しかし、図 3 及び図 4 に示す PCB 製品の同族体組成比や異性体存在比のパターンは、環境媒体中のパターンに反映されなかった。PCBs の使用に伴って環境中に放出された PCDDs 及び PCDFs は 50 kg 程度と推定されており、これらの同族体組成比に大きな変化を及ぼすとは考えられないが、co-PCBs については、かなり膨大な量が環境に放出されたと予想される。しかし、co-PCBs による環境汚染はかなり局在化していると思われる。

環境モニタリング解析結果から、PCDDs 及び PCDFs の環境動態を発生源と関連付けて考察したが、平均的な取り扱いでは、Hagenmaier らが提案しているクラスター分析によるダイオキシン類の発生源の特定は困難であり、今後は、個別の調査地点での地域特性を考慮した発生源解析が必要と考えられる。

参考文献

- 環境庁 (1999a): ダイオキシン類緊急全国一斉調査について—平成 10 年度実施—
- 環境庁 (1999b): 平成 10 年度農用地及び農作物に係わるダイオキシン類調査結果について
- 環境庁 (1999c): 平成 10 年度人のダイオキシン類蓄積状況等調査結果報告書
- 環境庁 (2000): 平成 11 年度農用地土壌及び農作物に係わるダイオキシン類実態調査結果について

- て
- 厚生省 (1998):平成9年度食品中のダイオキシン類等汚染実態調査報告について
- 厚生省 (1999):平成10年度食品からのダイオキシンの一日摂取量調査(トータルダイエツトスタ
ディ) について
- ダイオキシン対策関係閣僚会議メンバー省庁編 (1999):ダイオキシン類, 関係省庁共通パンフレ
ット
- 高菅卓三, 井上毅, 大井悦雅 (1995):各種クリーンアップ法と HRGC/HRMS を用いたポリ塩化ビフ
ェニル (PCBs) の全異性体詳細分析方法. 環境化学 5(3) 647-675.
- 中央環境審議会環境保健部会, 生活環境審議会, 食品衛生調査会 (1999):ダイオキシンの耐容一
日摂取量 (TDI) について
- 益永茂樹, 高菅卓三, 中西準子 (2000):農薬中のダイオキシン類の BPX5 カラムによる全異性体分
析. 横浜国立大学環境科学研究センター紀要 26(1) 1-10.
- Eitzer, B. D. and R. A. Hites (1989): Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans
in the Ambient atmosphere of Bloomington, Indiana. Environ. Sci. and Technol. 23
1389-1395.
- Hagenmaier, H., C. Lindig, and J. She (1994): Correlation of Environmental Occurrence of
Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans with Possible Sources. Chemosphere
29(X) 2163-2174.
- Kurokawa, Y., T. Matsueda, M. Nakamura, S. Takeda, and K. Fulamachi (1996): Characterization
of Non-ortho Coplanar PCBs, Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in the
Atmosphere. Chemosphere 32(3) 491-500.
- Masunaga, S. (1999): Toward a Time Trend of Dioxin Emissions and Exposure. Proceedings of
the 2nd International Workshop on Risk Evaluation and Management of Chemicals. 1-10
Yokohama.
- Van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld ATC, Brunstrom B, Cook P, Feeley M, Giesy JP, Hanberg
A, Hasegawa R, Kennedy SW, Kubiak T, Larsen JC, van Leeuwen FX, Liem AK, Nolt C, Peterson
RE, Poellinger L, Safe S, Schrenk D, Tillitt D, Tysklind M, Younes M, Waern F, Zacharewski
T. (1998) Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife.
Environ Health Perspect. 106(12):775-92.
- Wakimoto, T., N. Kannan, M. Ono, R. Tatsukawa, and Y. Masuda (1988): Isomer-specific
Detemination of Polychlorinated Dibenzofurans in Japanese and American Polychlorinated
Biphenyls. Chemosphere 17(4) 743-750.
- Yasuhara, A., H. Ito, and M. Morita (1987): Isomer-Specific Detemination of Poly-
chlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in Incinerator-Related Environmental
Samples. Environ. Sci. and Technol. 21(10) 971-979.
- Yoshida, K., S. Ikeda and J. Nakanishi (2000): Estimation of Dioxin-Levels in Japanese by

Mathematical Models: Time Course from the Past to the Future. Proceedings of the 3rd International Workshop on Risk Evaluation and Management of Chemicals. 94-106 Yokohama.

E. 研究発表

F. 知的所有権の取得状況

特許

なし

実用新案登録

なし

その他

なし

表1 大気中ダイオキシン類同族体濃度及び同族体組成比

同族体		TCDDs	PeCDDs	HxCDDs	HpCDDs	OCDD	TCDFs	PeCDFs	HxCDFs	HpCDFs	OCDF	ノオパ/PCBs	モ/オム/PCBs	ジ/オム/PCBs		
		濃度, pg/m ³ (変動係数, %)														
発生源周辺 (n=138/64)	平均	1.63	1.24	1.65	1.36	1.62	2.93	2.45	2.29	1.68	0.84	1.23	4.76	0.74		
	変動係数	115	138	134	99	102	80	91	96	86	92	118	83	97		
	中央値	1.24	0.85	1.05	1.07	1.24	2.23	1.68	1.43	1.02	0.57	0.88	3.63	0.53		
大都市 (n=118/26)	平均	1.20	0.96	1.33	1.38	2.16	2.68	2.25	2.17	1.81	0.98	0.98	6.62	0.84		
	変動係数	85	110	95	99	187	80	87	102	118	141	56	74	78		
	中央値	1.04	0.69	0.99	0.88	1.21	2.07	1.57	1.32	1.02	0.56	0.83	4.81	0.69		
中小都市 (n=118/6)	平均	1.08	0.78	1.16	1.31	1.96	2.14	1.82	1.80	1.54	0.76	1.03	7.90	1.08		
	変動係数	76	99	104	124	181	80	92	113	115	111	83	122	121		
	中央値	0.92	0.51	0.71	0.73	0.88	1.68	1.23	1.11	0.92	0.48	0.67	4.40	0.65		
バックグラウンド* (n=7/4)	平均	0.27	0.08	0.08	0.17	0.19	0.27	0.17	0.17	0.30	0.21	0.57	3.03	0.64		
	変動係数	185	166	125	170	118	153	146	183	209	197	116	38	133		
	中央値	0.10	0.05	0.05	0.06	0.09	0.12	0.10	0.05	0.07	0.02	0.25	3.08	0.25		
存在比, % (変動係数, %)																
発生源周辺	平均	111	67	82	78	94	183	137	115	91	46	182	708	109		
	変動係数	65	54	50	36	61	33	26	37	36	59	45	11	36		
	平均	97	58	76	81	112	180	134	114	99	49	126	774	101		
大都市	変動係数	62	36	30	41	68	29	25	32	48	65	29	7	32		
	平均	104	55	77	85	117	176	131	107	96	52	148	757	95		
	変動係数	63	35	36	38	64	37	31	39	42	73	58	9	27		
バックグラウンド*	平均	123	34	53	207	172	132	82	55	93	52	133	744	124		
	変動係数	67	85	66	171	98	56	73	75	63	148	86	14	93		

括弧内の数値は PCDD/Fs 測定地点数 / co-PCBs 測定地点数を表わす

表2 大気降下ばいじん中ダイオキシン類同族体濃度及び同族体組成比

同族体		TCDDs	PeCDDs	HxCDDs	HpCDDs	OCDD	TCDFs	PeCDFs	HxCDFs	HpCDFs	OCDF	ノンホル/PCBs	ホル/PCBs	シ*ホル/PCBs	
		降下速度, pg/m ² /day (変動係数, %)													
発生源周辺 (n=79/48)	平均	210	135	158	180	310	304	229	206	194	117	135	659	190	
	変動係数	99	115	112	113	93	75	86	103	155	222	67	80	106	
	中央値	147	110	137	132	230	263	182	163	95	54	108	473	94	
大都市 (n=59/28)	平均	158	96	108	147	272	274	190	151	158	82	203	1068	698	
	変動係数	110	101	83	120	102	64	66	74	197	183	117	102	326	
	中央値	135	89	87	102	170	266	181	140	94	50	122	609	132	
中小都市 (n=59/20)	平均	135	84	108	137	272	247	177	149	132	67	118	653	172	
	変動係数	72	85	96	97	90	79	81	85	133	127	64	104	124	
	中央値	118	65	77	88	181	220	158	108	76	36	97	421	98	
バックグラウンド (n=8/7)	平均	34	15	32	50	110	77	68	79	82	44	36	328	126	
	変動係数	144	80	104	122	112	134	145	161	162	155	49	111	180	
	中央値	14	14	30	34	67	53	39	40	33	21	39	196	42	
存在比, % (変動係数, %)															
発生源周辺	平均	117	65	72	84	158	174	117	94	78	43	155	663	182	
	変動係数	60	48	39	35	40	36	29	37	62	93	37	18	73	
	中央値	108	59	62	83	162	194	123	77	99	40	133	684	183	
大都市	平均	51	49	44	35	37	38	26	38	47	68	44	21	78	
	変動係数	104	57	67	88	182	178	116	93	77	40	147	683	168	
	中央値	55	33	40	28	41	31	28	32	53	53	39	9	38	
中小都市	平均	60	31	59	102	232	118	96	97	136	69	105	655	240	
	変動係数	90	61	36	52	44	60	50	52	44	25	64	35	105	
	中央値														

括弧内の数値は PCDD/Fs 測定地点数 / co-PCBs 測定地点数を表わす

表3 土壌中ダイオキシン類同族体濃度及び同族体組成比

同族体		TCDDs	PeCDDs	HxCDDs	HpCDDs	OCDD	TCDFs (変動係数, %)	PeCDFs	HxCDFs	HpCDFs	OCDF	ノオパ/PCBs	モノオパ/PCBs	ジ・オパ/PCBs	
		濃度, pg/g					存在比, % (変動係数, %)								
発生源周辺 (n=219/161)	平均	255	52	55	134	1362	41	39	52	60	55	26	213	133	
	変動係数	314	188	135	172	168	168	151	151	173	250	131	181	205	
	中央値	38	17	25	40	360	15	18	22	19	14	13	86	36	
大都市 (n=59/59)	平均	147	35	39	78	816	34	33	39	40	30	189	703	455	
	変動係数	346	223	122	123	145	137	129	129	133	151	476	290	399	
	中央値	38	18	22	50	280	20	19	22	20	13	16	170	74	
中小都市 (n=59/59)	平均	56	23	40	171	1303	33	36	41	56	52	22	204	117	
	変動係数	112	146	160	397	217	169	184	187	236	287	122	140	157	
	中央値	35	13	19	37	400	11	17	17	15	9	13	101	54	
バックグラウンド (n=6/6)	平均	71	14	16	42	920	10	11	16	15	11	12	221	39	
	変動係数	171	104	99	64	154	113	79	95	59	119	56	186	104	
	中央値	29	12	13	30	178	8	15	16	16	9	11	71	24	
水稲土壌 (n=46/46)	平均	27302	2927	446	2219	23301	766	220	256	582	502	27	147	66	
	変動係数	85	72	74	123	126	69	55	71	87	99	166	105	125	
	中央値	20500	2500	385	1400	14000	645	190	240	475	415	17	95	35	
発生源周辺	平均	115	34	45	79	548	39	35	41	40	23	94	609	296	
	変動係数	132	91	96	59	45	138	97	95	83	104	88	28	64	
	平均	98	32	41	70	577	43	39	41	37	22	82	594	324	
大都市	変動係数	123	84	80	49	41	116	100	93	70	86	80	28	58	
	平均	84	24	37	77	621	33	31	32	36	24	78	619	303	
	変動係数	104	75	84	52	33	100	103	94	67	100	59	24	53	
バックグラウンド	平均	124	25	28	77	565	25	25	32	54	42	102	679	218	
	変動係数	127	96	107	65	50	112	112	109	93	112	49	33	95	
	平均	491	55	8	36	366	15	4	5	12	10	107	627	263	
水稲土壌	変動係数	51	55	38	64	66	47	50	80	75	80	38	19	52	

括弧内の数値はPCDD/Fs測定地点数/co-PCBs測定地点数を表わす

表4 底質中ダイオキシン類同族体濃度及び同族体組成比

同族体		TCDDs	PeCDDs	HxCDDs	HpCDDs	OCDD	TCDFs (変動係数, %)	PeCDFs	HxCDFs	HpCDFs	OCDF	ノノル/PCBs	モノル/PCBs	ジノル/PCBs	
		濃度, pg/g					存在比, % (変動係数, %)								
発生源周辺 (n=79/77)	平均	288	59	66	269	1590	54	46	53	89	49	370	2519	1130	
	変動係数	291	265	272	534	482	338	306	318	503	356	519	409	451	
	中央値	48	10	7	17	110	5	3	2	5	2	16	117	31	
大都市 (n=60/59)	平均	288	69	83	169	992	55	64	69	64	42	218	1768	654	
	変動係数	232	201	239	186	186	210	325	310	257	203	283	254	381	
	中央値	72	15	14	30	200	8	7	11	15	13	19	178	42	
中小都市 (n=59/59)	平均	182	43	57	133	876	30	32	43	47	32	98	702	217	
	変動係数	220	250	304	283	261	298	359	375	371	342	297	278	247	
	中央値	46	6	6	17	99	4	3	0	6	3	10	111	15	
バックグラウンド* (n=7/7)	平均	12	3	8	14	148	1	1	5	3	2	3	25	49	
	変動係数	165	158	152	148	203	178	132	265	245	211	248	154	261	
	中央値	3	1	3	5	18	0	0	0	0	0	0	8	0	
発生源周辺	平均	220	37	40	80	516	26	24	18	26	13	71	710	218	
	変動係数	77	89	103	53	35	127	154	156	138	154	65	24	78	
	平均	226	39	40	80	487	28	25	25	31	19	91	705	204	
大都市	変動係数	83	59	88	58	34	118	124	128	113	116	109	22	75	
	平均	246	32	30	77	503	28	18	19	28	17	79	735	185	
	変動係数	92	100	147	70	47	136	139	179	166	194	78	19	75	
中小都市	平均	99	20	41	66	425	21	4	16	10	7	13	721	125	
	変動係数	163	125	137	129	81	176	300	269	230	186	177	58	218	

括弧内の数値は PCDD/Fs 測定地点数 / co-PCBs 測定地点数を表わす

表5 水生生物中ダイオキシン類同族体濃度及び同族体組成比

同族体		TCDDs	PeCDDs	HxCDDs	HpCDDs	OCDD	TCDFs	PeCDFs	HxCDFs	HpCDFs	OCDF	ノナン/PCBs	モノ/PCBs	ジ/PCBs	トリ/PCBs	
		濃度, pg/g (変動係数, %)														
発生源周辺 (n=122/122)	平均	16	1	0.5	1	4	5	2	1	1	0.3	120	3195	799		
	変動係数	276	197	169	279	276	209	171	340	279	572	162	153	148		
	中央値	2	0.3	0.1	0.4	1	1	1	0	0	0	40	1500	309		
大都市 (n=116/116)	平均	13	1	1	1	3	4	2	1	0.3	0.1	153	4326	1055		
	変動係数	451	281	243	186	283	201	185	284	292	280	239	208	250		
	中央値	2	0.2	0	0.3	1	1	1	0	0	0	60	1992	393		
中小都市 (n=115/115)	平均	9	1	0.4	1	3	5	2	1	0.3	0.1	88	2230	638		
	変動係数	279	245	224	236	299	383	252	402	289	368	193	162	174		
	中央値	1	0.2	0	0.2	1	1	1	0	0	0	33	1302	294		
バックグラウンド (n=14/14)	平均	12	1	1	1	3	1	1	0.1	0.4	0.3	12	381	129		
	変動係数	173	145	163	126	164	151	135	181	144	203	111	92	87		
	中央値	1	0.1	0.2	0.5	1	0.4	0.4	0	0.1	0	9	256	106		
		存在比, ‰ (変動係数, %)														
発生源周辺	平均	389	49	26	49	149	146	123	35	25	9	30	772	199		
	変動係数	75	90	135	106	117	104	120	182	200	488	80	15	59		
	平均	369	49	32	53	137	168	127	35	19	6	29	779	111		
大都市	平均	76	122	184	108	129	107	98	194	200	367	79	25	102		
	変動係数	363	43	31	50	162	168	117	32	26	8	28	761	210		
	平均	80	109	152	110	133	114	97	181	308	463	68	13	46		
バックグラウンド	平均	365	53	64	94	192	77	76	14	37	29	24	719	259		
	変動係数	92	166	188	96	119	90	96	193	205	238	67	21	59		

括弧内の数値は PCDD/Fs 測定地点数 / co-PCBs 測定地点数を表わす

表6 大気中ダイオキシン類の消失プロセス寄与率

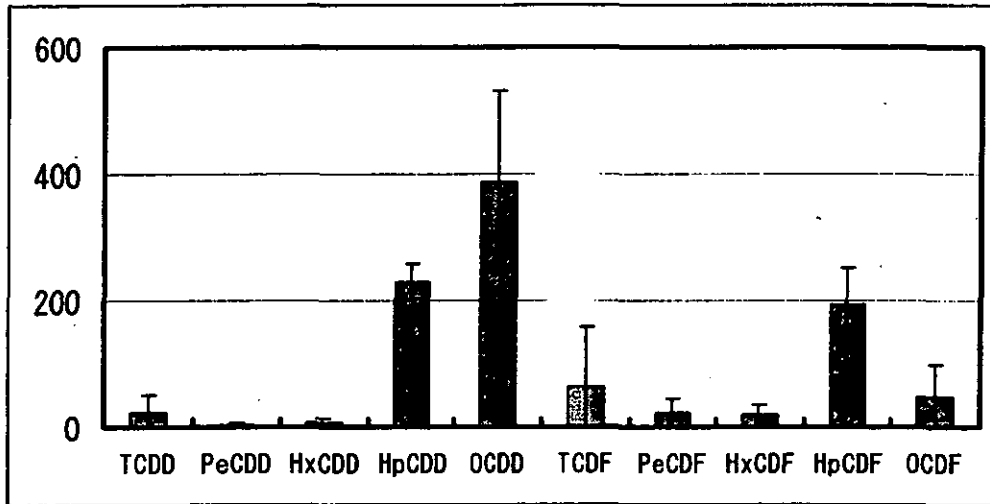
異性体	消失プロセス	排出源からの距離, km					
		1	5	10	20	50	100
2, 3, 7, 8-TCDD	乾性・湿性沈着	0.0	0.2	0.4	0.8	1.9	3.5
	移流	99.9	99.4	98.8	97.6	94.2	89.1
	分解	0.1	0.4	0.8	1.6	3.9	7.4
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	乾性・湿性沈着	0.1	0.5	1.0	2.0	4.8	9.2
	移流	99.9	99.4	98.9	97.8	94.6	89.8
	分解	0.0	0.1	0.1	0.2	0.6	1.0
OCDD	乾性・湿性沈着	0.2	1.1	2.3	4.4	10.4	18.9
	移流	99.8	98.9	97.7	95.6	89.6	81.1
	分解	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2, 3, 7, 8-TCDF	乾性・湿性沈着	0.0	0.2	0.4	0.8	2.1	4.0
	移流	99.9	99.6	99.2	98.5	96.3	92.9
	分解	0.0	0.2	0.3	0.7	1.6	3.1
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	乾性・湿性沈着	0.1	0.5	0.9	1.8	4.5	8.5
	移流	99.9	99.5	99.1	98.1	95.4	91.2
	分解	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.3
OCDF	乾性・湿性沈着	0.1	0.6	1.3	2.5	6.0	11.3
	移流	99.9	99.4	98.7	97.5	94.0	88.7
	分解	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

寄与率の単位は%

表7 ダイオキシン類同族体の全沈着量と土壌中半減期の推定

同族体	TCDDs	PeCDDs	HxCDDs	HpCDDs	OCDD	TCDFs	PeCDFs	HxCDFs	HpCDFs	OCDF
沈着寄与率, %	ガス態乾性沈着	41	9	4	0	37	20	5	1	1
	吸着態乾性沈着	30	58	73	45	31	54	73	64	69
	湿性沈着	29	33	24	55	60	32	21	35	30
全沈着量, pg/m ² /day	発生源周辺	481	190	189	294	842	337	222	149	78
	大都市	442	154	120	227	852	335	191	147	73
	中小都市	386	112	106	196	458	293	147	119	52
土壌中半減期, 年	発生源周辺	7.5	8.5	12.6	12.9	1.7	5.1	9.4	12.1	17.0
	大都市	8.2	11.1	17.4	20.9	2.2	5.4	11.0	12.9	17.0
	中小都市	8.6	11.0	17.0	17.9	1.5	5.5	11.0	12.0	16.4
平均	8.1	10.2	15.6	17.3	1.8	5.3	10.5	12.3	16.8	

(同族体組成比)



(異性体存在比)

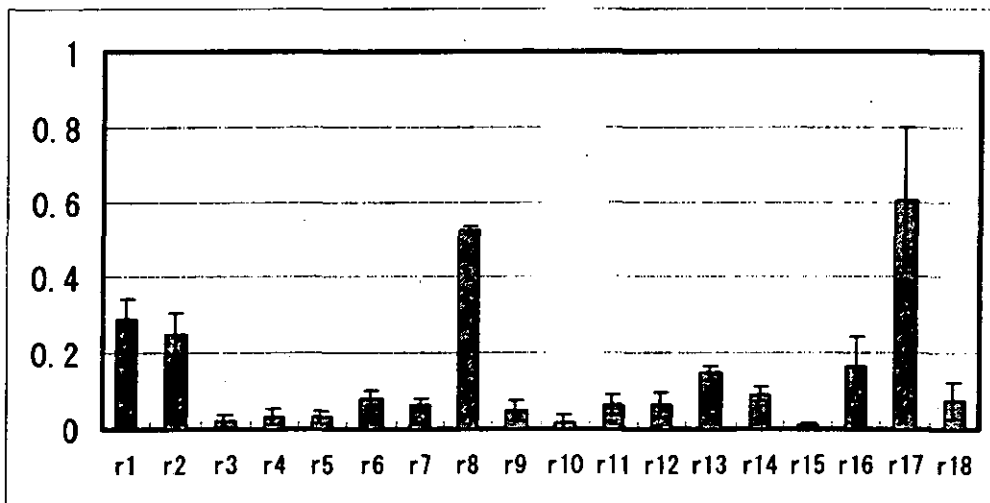
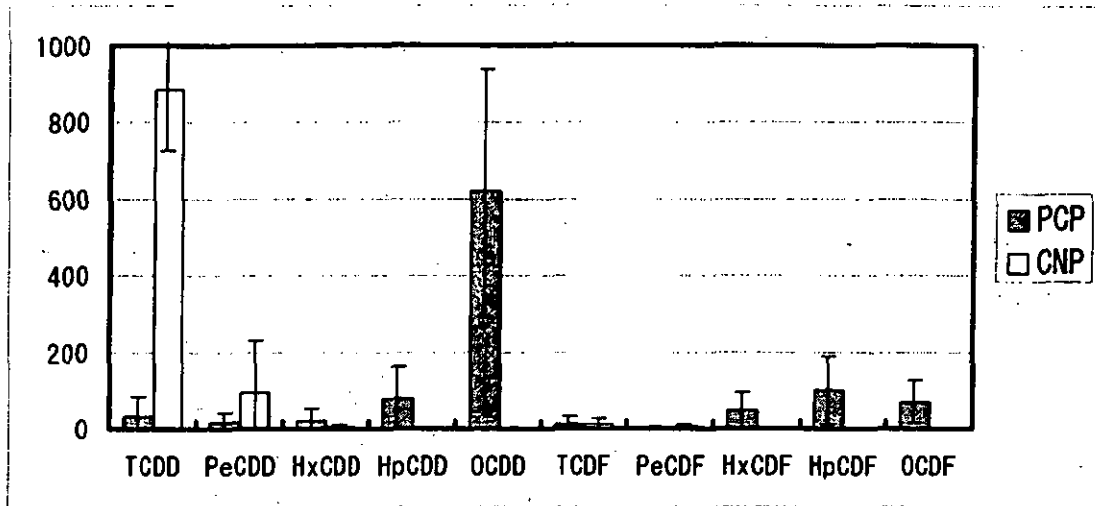


図1 飛灰中PCDD/Fs同族体組成比と同族体内異性体存在比

I : 標準偏差の範囲を示す

(同族体組成比)



(異性体存在比)

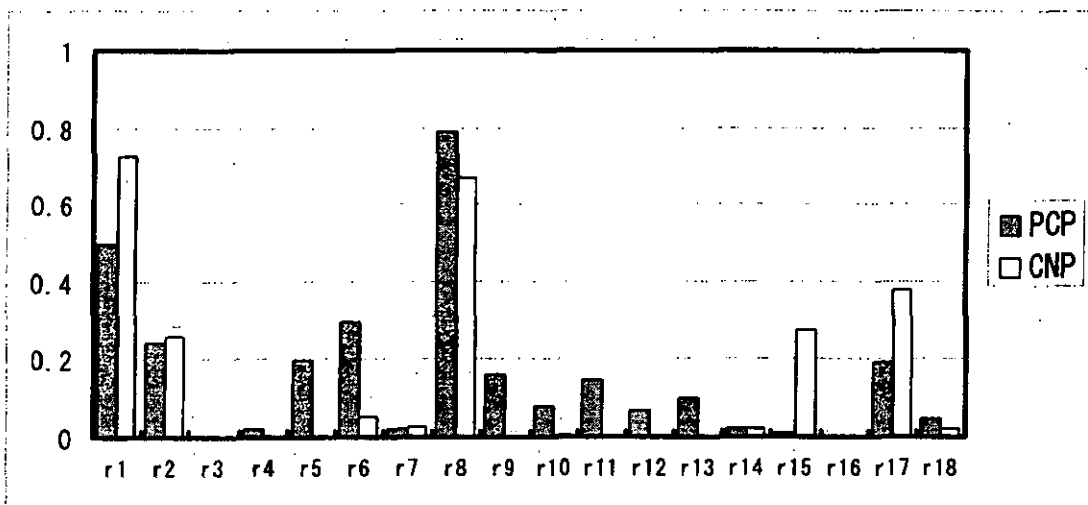
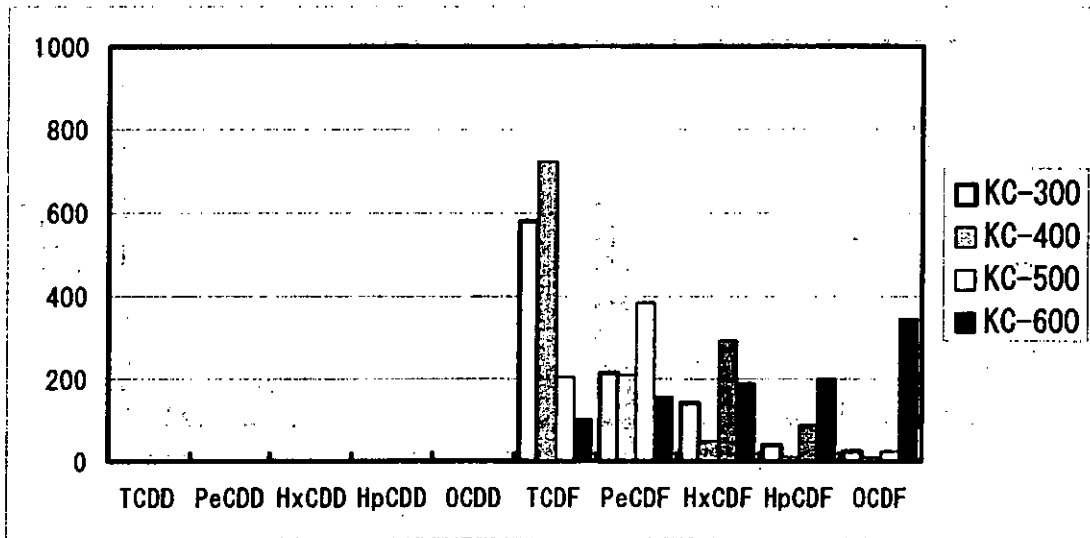


図2 除草剤中PCDD/Fs同族体組成比と同族体内異性体存在比

I : 標準偏差の範囲を示す

(同族体組成比)



(異性体存在比)

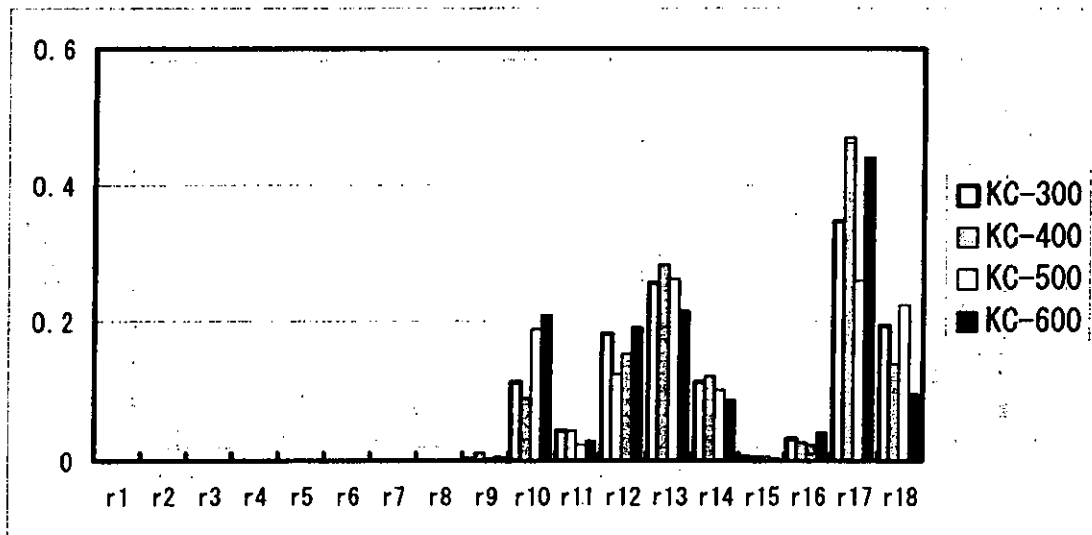
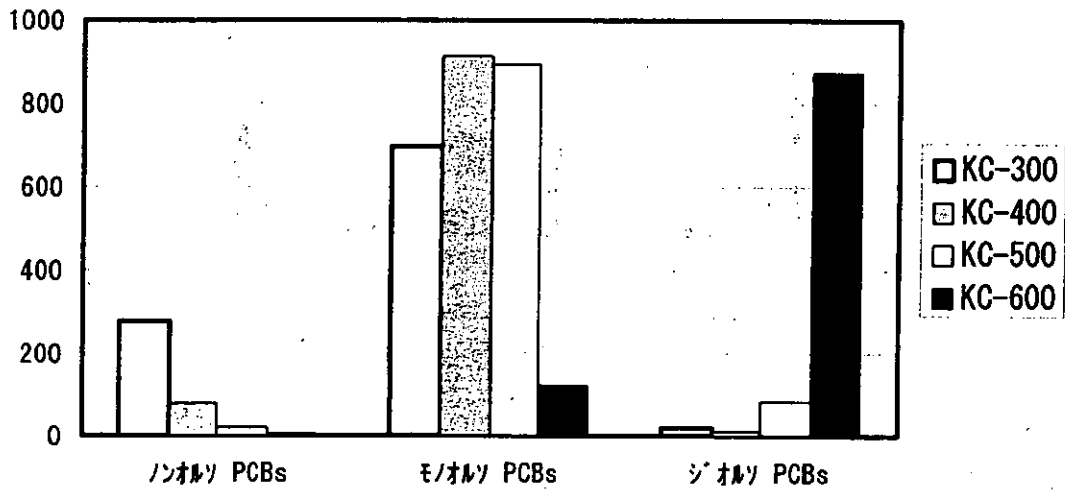


図3 PCB製品中PCDD/Fs同族体組成比と同族体内異性体存在比

(同族体組成比)



(異性体存在比)

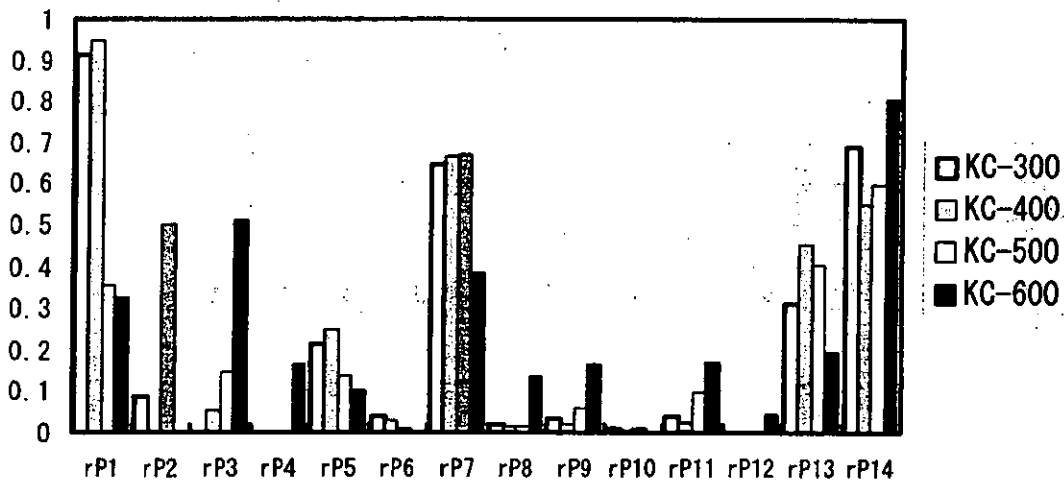


図4 PCB製品中co-PCBs同族体組成比と同族体内異性体存在比