

ダイオキシン類挙動モデルハンドブック

平成16年3月

環境省環境管理局総務課

ダイオキシン対策室

目次 -

用語・略語・表記方法.....	1
1. はじめに.....	3
2. 環境中のダイオキシン類の挙動.....	5
2.1. ダイオキシン類とは.....	5
2.2. 排出源.....	9
2.3. 環境中のダイオキシン類濃度.....	13
2.4. 各媒体の蓄積形態.....	16
2.5. ダイオキシン類摂取量.....	30
2.6. 環境中の挙動解析について.....	32
2.6.1. 予測モデルについて.....	33
2.6.2. ダイオキシン類の挙動の説明.....	35
3. 大気中の挙動.....	38
3.1. 同一媒体内の挙動.....	39
3.1.1. 粒子相と蒸気相の分配.....	39
3.2. 媒体間での挙動.....	40
3.2.1. 沈着.....	40
3.2.2. 流域土壌の巻き上げ.....	41
3.2.3. 土壌間隙空気の拡散.....	41
3.2.4. 蒸気相と水域の溶存態との交換.....	41
3.3. 変換.....	42
3.3.1. 分解.....	42
4. 土壌中の挙動.....	44
4.1. 同一媒体内での挙動.....	45
4.1.1. 土壌吸着、土壌水中、間隙空気間での分配.....	45
4.1.2. 移動.....	46
4.2. 媒体間での挙動.....	47
4.2.1. 大気からの沈着.....	47
4.2.2. 大気への巻き上げ.....	47
4.2.3. 土壌中間隙空気からの拡散.....	47
4.2.4. 土壌からの水域への土壌水流出.....	47
4.2.5. 侵食等による土壌の流出.....	47
4.3. 変換.....	48
4.3.1. 分解.....	48
4.4. 半減期.....	48
5. 水域中の挙動.....	49
5.1. 同一媒体内での挙動.....	50
5.1.1. 懸濁態と溶存態での分配.....	50
5.2. 媒体間での挙動.....	51
5.2.1. 大気からの沈着.....	51
5.2.2. 大気との交換.....	51
5.2.3. 土壌からの水域への土壌水流出.....	51
5.2.4. 侵食等による土壌の流出.....	51
5.2.5. 懸濁態の沈降.....	51

5.2.6. 底質からの溶出	52
5.2.7. 底質の巻き上げ	52
5.3. 分解.....	52
5.4. 半減期	52
6. 底質中の挙動	53
6.1. 同一媒体内の挙動	54
6.1.1. 底質中の分配.....	54
6.2. 媒体間での挙動	54
6.2.1. 水域からの沈降	54
6.2.2. 水域への溶出.....	54
6.2.3. 底質の巻き上げ	54
6.3. 変換.....	54
7. 生物相の挙動	55
7.1. 水生生物中濃度	56
7.2. 植物中濃度.....	59
7.3. 陸上生物中濃度.....	61
8. 物理化学的パラメータ.....	62
8.1.1. 水への溶解度 (Water Solubility)	63
8.1.2. 蒸気圧(Vapor Pressure)	66
8.1.3. ヘンリー定数 (Henry's Constant)	69
8.1.4. 分配係数(Partition Coefficient).....	75
8.1.5. 反応量子収率(Photo Quantum Yields).....	79
8.2. 環境特性	79
9. 実測調査	81
9.1. 目的.....	81
9.2. 調査概要	81
9.3. 結果.....	82
10. 光分解実験.....	90
10.1. 目的	90
10.2. 実験方法	90
10.3. 結果.....	91
10.4. 補足	91
11. 参考文献	93

ダイオキシン類挙動モデルハンドブック作成にあたって

ダイオキシン類は、我が国においては、主に焼却系の発生源から排出され、大気や水、土壌等の環境媒体を経ながら人や生態系へと移行するが、その過程のダイオキシン類の動態や挙動に関する知見は非常に限られている状況にある。

本ハンドブックは、現在のダイオキシン類の挙動に関する知見をわかり易い形で整理すべく環境省環境管理局が国土環境株式会社に請け負わせて原案を作成し、「ダイオキシン類の環境中挙動の把握に関する調査検討委員会」の委員にご助言いただき、とりまとめたものである。なお、今後の科学的知見の集積等を踏まえ、必要があれば改定を行なう予定である。

本ハンドブックがダイオキシン類についての理解を深める手助けとなるとともに、環境保全活動の一助になれば幸いである。

平成16年3月

環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室

用語・略語・表記方法

ここで使用する用語、略語、表記方法について以下に示す。

ダイオキシン類	PCDDs(ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン)、PCDFs(ポリ塩化ジベンゾフラン)、及びPCDDs、PCDFsと同様の毒性を持つ Co-PCBs(コプラナーポリ塩化ビフェニル)の総称
PCDDs	ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン
PCDFs	ポリ塩化ジベンゾフラン
PCBs	ポリ塩化ビフェニル
Co-PCBs	ポリ塩化ビフェニル(PCBs)の中で2つのベンゼン環が同一平面上にあって扁平な構造を有するものをいう。オルト位(2, 2', 6及び6')に置換塩素をもたない異性体(ノンオルト体)及びオルト位に置換塩素が1個ある異性体(モノオルト体)がある。WHOは表 2.3に示す12種類の異性体にTEFを定めており、ダイオキシン類対策特別措置法においてもこの12種類がCo-PCBsとして定められている。以前はオルト位に置換塩素が2個ある異性体(ジオルト体)2種類(2,2'3,3',4,4',5-HpCB、2,2',3,4,4',5,5'-HpCB)にもWHO/IPCSのTEFが定められていたが、1997年にWHOにより提案された中からは除外された。
同族体	塩素の置換数が同じで置換位置だけを異にする化合物の一群を指す
TeCDDs	テトラ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン
PeCDDs	ペンタ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン
HxCDDs	ヘキサ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン
HpCDDs	ヘプタ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン
OCDD	オクタ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン
TeCDFs	テトラ塩化ジベンゾフラン
PeCDFs	ペンタ塩化ジベンゾフラン
HxCDFs	ヘキサ塩化ジベンゾフラン
HpCDFs	ヘプタ塩化ジベンゾフラン
OCDF	オクタ塩化ジベンゾフラン
TeCBs	テトラ塩化ビフェニル
PeCBs	ペンタ塩化ビフェニル
HxCBs	ヘキサ塩化ビフェニル
HpCBs	ヘプタ塩化ビフェニル

異性体 異性(塩素の置換位置が異なる)の関係にある化合物で、ここでは各個別の化合物を指す

2,3,7,8-位塩素置換異性体

2,3,7,8-位に置換塩素をもつテトラからオクタ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン7種とテトラからオクタ塩化ジベンゾフラン 10種の計 17 異性体(p6, p7を参照)

CNP 1,3,5-trichloro-2-(4-nitrophenoxy)benzene、水田除草剤 PCP の代替として用いられた農薬

PCP Pentachlorophenol、水田除草剤

TEF Toxicity Equivalency Factor (毒性等価係数)
最も毒性が強い 2,3,7,8-TCDD の毒性を1として、他のダイオキシン類の異性体の毒性の強さを換算した係数。現在、1998年にWHOで正式に決定されたTEF(Van den Berg et al.,1998)が広く使われている。

TEQ Toxicity Equivalency Quantity (毒性等量)
毒性等価係数を用いてダイオキシン類の毒性を足し合わせた値

1. はじめに

近年ダイオキシン類の人や生物への影響が懸念されている。人体へのリスク評価を検討するためには、長期間にわたる平均的な摂取量を、1日あたりの摂取量の方で評価することが重要である。人や生物の摂取経路としては、まず排出源から大気、土壌、水域、底質に分配され、次に水生生物、植物、動物に移動し、それらを通して人が摂取することが考えられる。日本における各媒体(大気、土壌、水域、底質)の体積イメージと、媒体間で行なわれるダイオキシン類の挙動(循環)の概念図を図1.1に示す。このように排出されたダイオキシン類がどのように循環してどこに蓄積されるかを把握することは、人へのリスク評価とそれを踏まえた総合的な対策を構築する上で重要である。

本ハンドブックでは、ダイオキシン類が排出され、各媒体(大気、土壌、水中、底質)に輸送・蓄積される過程の概略を紹介するとともに、各媒体間の物質の移動量及び各媒体の蓄積量の推定例を紹介する。またダイオキシン類濃度推定の一例として、経年変化に対応したモデルの例もふまえて物質移動量、蓄積量を評価するためにしばしば用いられるパラメータ(物理化学的定数等)について示す。環境中のダイオキシン類の物理化学的定数等に関しては、既存文献や報告資料等の結果を取りまとめた。U.S.EPAの出版物等を初めとして、この種のハンドブックは数多くあるため、本ハンドブックでは環境中のダイオキシン類の挙動と関連の物理化学的定数の関連に重点をおいて取りまとめた。

図1.2に、本ハンドブックの説明構成を示す。

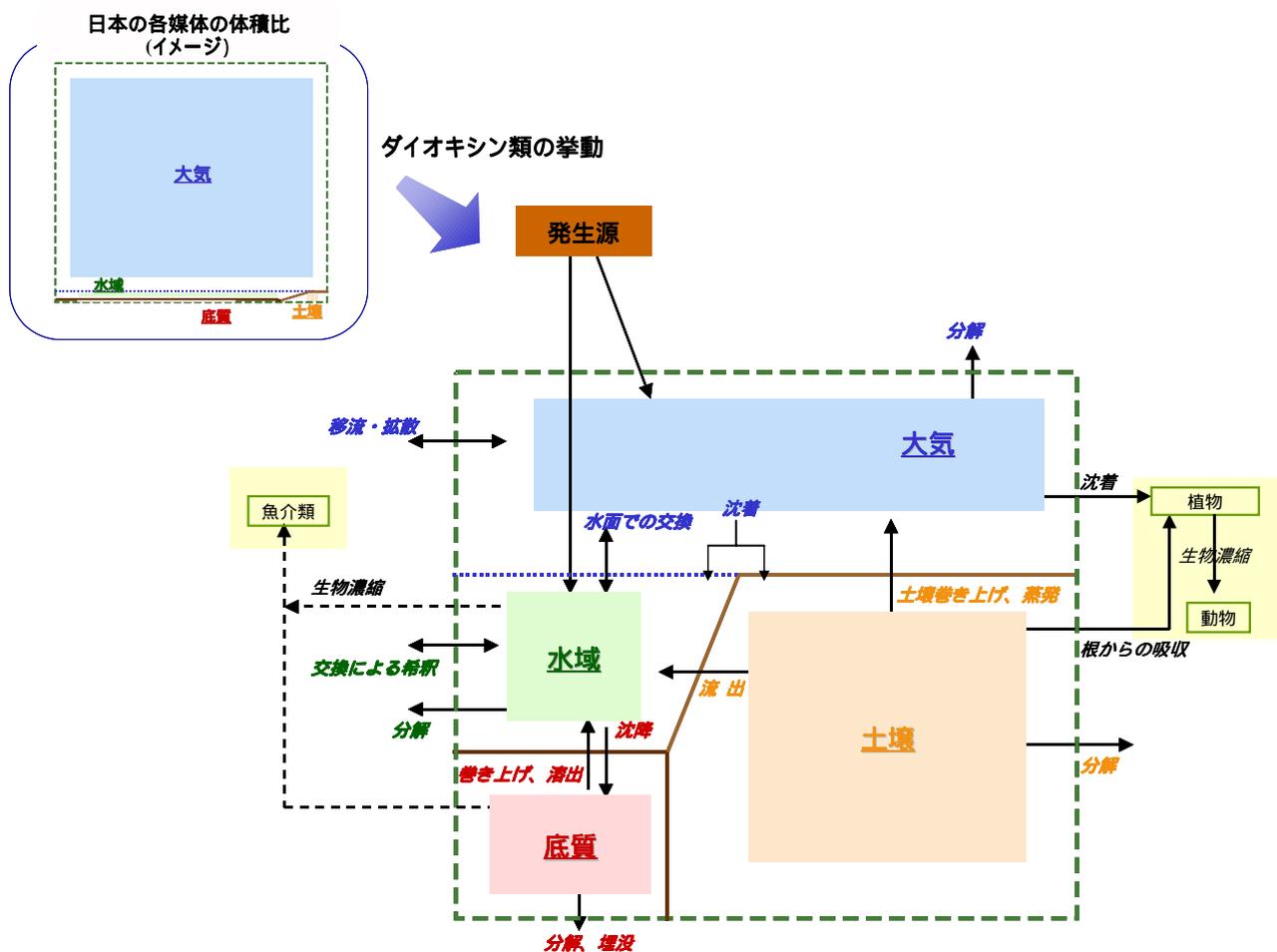


図 1.1 ダイオキシン類の環境中の挙動の概念図
(ただし、各環境媒体の体積比を無視した表示である)

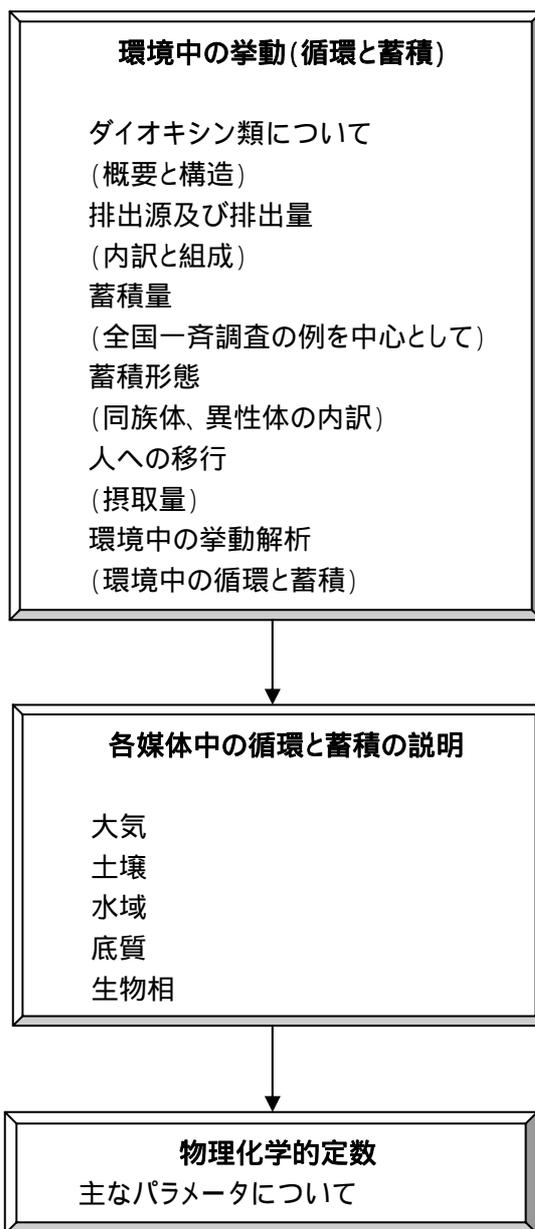


図 1.2 本ハンドブックの構成

2. 環境中のダイオキシン類の挙動

ここでは、ダイオキシンについて、発生源、環境中の濃度、摂取量、蓄積形態、そしてそのダイオキシン類の挙動を把握するために必要なモデルについて説明する。

2.1. ダイオキシン類とは

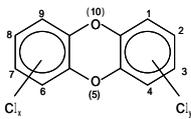
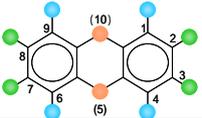
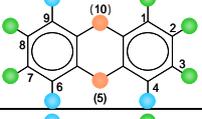
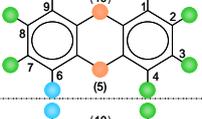
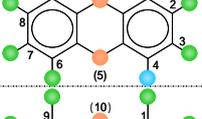
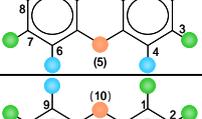
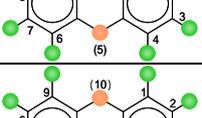
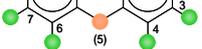
ダイオキシン類とは、ポリ塩化ジベンゾ - パラ - ジオキシン (PCDDs) と、ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs)、コプラナーPCB (Co-PCBs) の総称である。PCDDs、PCDFs は、ベンゼン環2つが酸素で結合しており、そこに塩素が付いた構造をしている。Co-PCBs は、ベンゼン環2つが結合し、そこに塩素がついているポリ塩化ビフェニル (PCBs) のなかでも、PCDDs、PCDFs と同様に2つのベンゼン環が同一平面上にある扁平構造を、比較的取りやすいとされている化合物である。

PCDDs、PCDFs では1~4、6~9の位置に、Co-PCBs では2~6、2'~6'位置に塩素や水素が付いており、塩素が付く場所、数によってその種類が変わる。これにより、PCDDs は75種類、PCDFs は135種類、Co-PCBs は十数種類が存在する。この中で、毒性があるとみなされているのは、PCDDs、PCDFs では、2,3,7,8の位置に塩素があるもの、そしていくつかのCo-PCBsである。毒性の強さはそれぞれ異なっており、2,3,7,8位に塩素が存在するPCDD (2,3,7,8-TeCDD) がダイオキシン類の仲間の中で最も毒性が強いことが知られている。

塩素の置換数が同じで、置換位置が異なる化合物の一群であるPCDDs、PCDFsの同族体の物質名を表2.1、表2.2に示す。またCo-PCBsについては塩素が、オルト位(2,2',6,6'位)に置換されていないノンオルト体、一つ置換されているモノオルト体の物質名を表2.3に示す。また、各表には毒性等価係数(TEF)が存在する異性体物質名、化学構造及び毒性等価係数(TEF)を示す。

ダイオキシン類の挙動

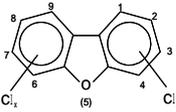
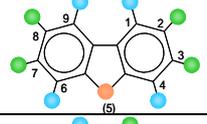
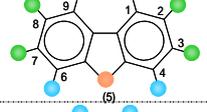
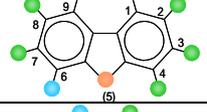
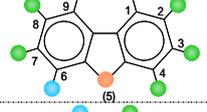
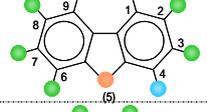
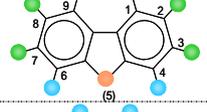
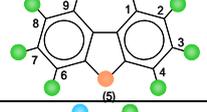
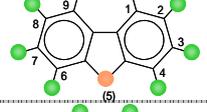
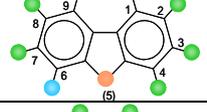
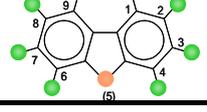
表 2.1 PCDDs の構造式及び毒性等価係数

PCDDs	同族体			2,3,7,8-位塩素置換異性体		
	塩素(Cl)数	同族体名	異性体数	化合物名	化学構造 ^{*1}	TEF 値 ^{*2}
 <p>($x+y=1 \sim 8$) 1~4,6~9位に塩素が置換している</p>	1 (mono)	MoCDDs	2	-	-	-
	2 (di)	DiCDDs	10	-	-	-
	3 (tri)	TrCDDs	14	-	-	-
	4 (tetra)	TeCDDs	22	2,3,7,8-TeCDD		1
	5 (penta)	PeCDDs	14	1,2,3,7,8-PeCDD		1
	6 (hexa)	HxCDDs	10	1,2,3,4,7,8-HxCDD		0.1
				1,2,3,6,7,8-HxCDD		0.1
				1,2,3,7,8,9-HxCDD		0.1
7 (hepta)	HpCDDs	2	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0.01	
8 (octa)	OCDD	1	OCDD		0.0001	

*1 ● 水素(H) ● 酸素(O) ● 塩素(Cl)

*2 1997年にWHOより提案され、1998年に正式に決定されたもの(Van den Berg et al., 1998)

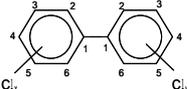
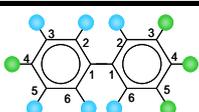
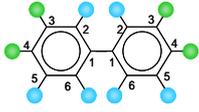
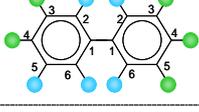
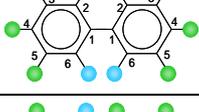
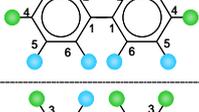
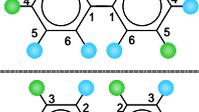
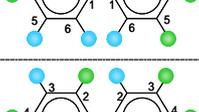
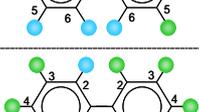
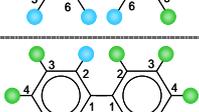
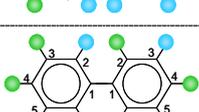
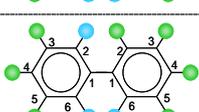
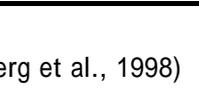
表 2.2 PCDFs の構造式及び毒性等価係数

PCDFs	同族体			2,3,7,8-位塩素置換異性体		
	塩素(Cl)数	同族体名	異性体数	化合物名	化学構造 ^{*1}	TEF 値 ^{*2}
 <p>(x+y=1 ~ 8) 1 ~ 4,6 ~ 9 位 に塩素が置換している</p>	1 (mono)	MoCDFs	4	-	-	-
	2 (di)	DiCDFs	16	-	-	-
	3 (tri)	TrCDFs	28	-	-	-
	4 (tetra)	TeCDFs	38	2,3,7,8-TeCDF		0.1
	5 (penta)	PeCDFs	28	1,2,3,7,8-PeCDF		0.05
				2,3,4,7,8-PeCDF		0.5
	6 (hexa)	HxCDFs	16	1,2,3,4,7,8-HxCDF		0.1
				1,2,3,6,7,8-HxCDF		0.1
				1,2,3,7,8,9-HxCDF		0.1
				2,3,4,6,7,8-HxCDF		0.1
	7 (hepta)	HpCDFs	4	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0.01
				1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0.01
8 (octa)	OCDF	1	OCDF		0.0001	

*1 ● 水素(H) ● 酸素(O) ● 塩素(Cl)

*2 1997年にWHOより提案され、1998年に正式に決定されたもの(Van den Berg et al., 1998)

表 2.3 Co-PCBs の構造式及び毒性等価係数

PCBs	異性体数	Co-PCBs				
		オルト位 (2,2',6,6') 塩素置換数	化合物名	IUPAC No.	化学構造*1	TEF 値*2
 <p>(x+y=1 ~ 10) 2~6、2'~6'位 に塩素が置換して いる</p>	0 (non)		3,4,4',5-TeCB	81		0.0001
			3,3',4,4'-TeCB	77		0.0001
			3,3',4,4',5-PeCB	126		0.1
			3,3',4,4',5,5'-HxCB	169		0.01
			2,3,3',4,4'-PeCB	105		0.0001
			2,3,4,4',5-PeCB	114		0.0005
			2,3',4,4',5-PeCB	118		0.0001
			2',3,4,4',5-PeCB	123		0.0001
	1 (mono)		2,3,3',4,4',5-HxCB	156		0.0005
			2,3,3',4,4',5'-HxCB	157		0.0005
			2,3',4,4',5,5'-HxCB	167		0.00001
			2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	189		0.0001

*1  水素(H)  塩素(Cl)

*2 1997年にWHOより提案され、1998年に正式に決定されたもの(Van den Berg et al., 1998)

2.2. 排出源

環境中のダイオキシン類の起源としては、焼却施設や工場からの排ガス及び排水、そして過去に水田で使用された除草剤（農薬）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)などが挙げられる(Wakimoto et al., 1988; 高菅ら, 1995; Masunaga, 1999; ダイオキシン類対策関係省庁会議メンバー省庁, 2003)。環境中のダイオキシン類の起源の概念図を図 2.1 に示す。

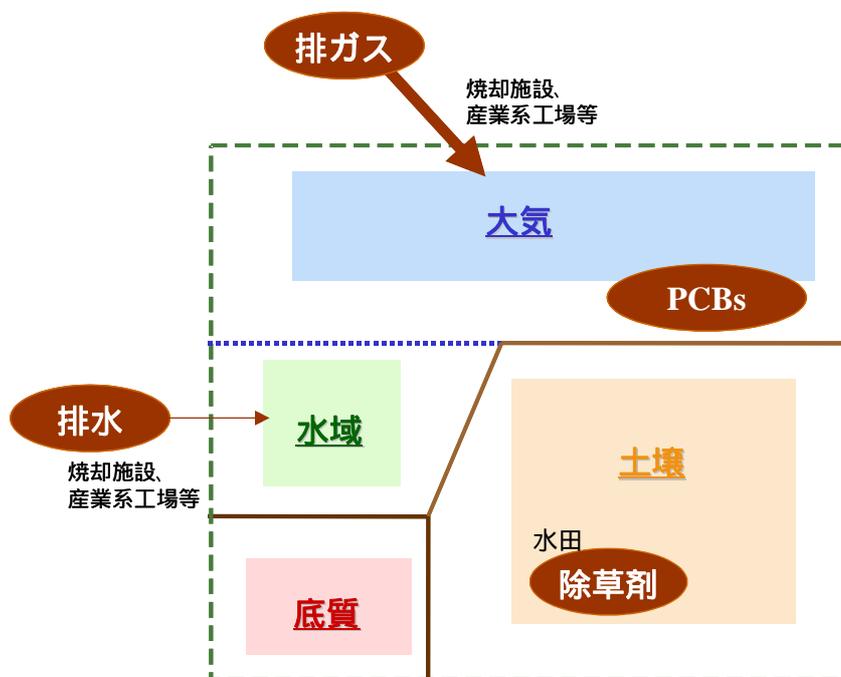


図 2.1 環境中ダイオキシン類の起源

現在のダイオキシン類の排出源

日本の現在のダイオキシン類の排出源は、主に焼却施設であるが、その他に製鋼用電気炉や鉄鋼業焼結工程また製紙の漂白工程などの産業工程や、たばこや自動車排出ガスなどが考えられている。環境省が報告している日本におけるダイオキシン類の平成 9 年度から平成 14 年度の年間排出量を、表 2.4 及び図 2.2 に示す(環境省, 2003)。これによると焼却施設などからの大気への排出が大部分を占めることが分かる。これらのダイオキシン類は、燃焼・焼却などの熱反応や、工業的塩素化プロセス及び漂白プロセス等により発生する(環境庁, 1997; 環境庁ダイオキシンリスク評価研究会監修, 1997; 平岡, 1990; 渡辺ら, 2000)。

これらの主な排出源には対策がとられており(ダイオキシン類対策特別措置法等)、平成 9 年からの 5 年間で、排出量は約 88%削減されていることが分かる。

ダイオキシン類の挙動

表 2.4 ダイオキシン類排出量インベントリー

排出源		排出量 (g-TEQ/year) ¹⁾					
		平成9年	平成10年	平成11年	平成12年	平成13年	平成14年
大気への排出	一般廃棄物焼却施設	5000	1550	1350	1019	812	370
	産業廃棄物焼却施設	1500	1100	690	555	533	265
	小型廃棄物焼却炉等	700 ~ 1153	700 ~ 1153	517 ~ 848	544 ~ 675	342 ~ 454	112 ~ 135
	火葬場	2.1 ~ 4.6	2.2 ~ 4.8	2.2 ~ 4.9	2.2 ~ 4.8	2.2 ~ 4.9	2.2 ~ 4.9
	産業系発生源	463	329	301	264	204	190
	(製銅用電気炉)	(228.5)	(139.9)	(141.5)	(131.1)	(95.3)	(94.8)
	(鉄鋼業 炉結工程)	(135)	(113.8)	(101.3)	(69.8)	(65.0)	(51.1)
	(亜鉛回収施設)	(47.4)	(25.4)	(21.8)	(26.5)	(9.2)	(14.7)
	(アルミニウムスクラップ溶解施設)	(30.7)	(28.8)	(23.0)	(22.2)	(19.6)	(16.2)
	(その他の業種)	(21.8)	(20.9)	(13.3)	(14.2)	(14.7)	(13.6)
	タバコの煙	0.1 ~ 0.2	0.1 ~ 0.2	0.1 ~ 0.2	0.1 ~ 0.2	0.1 ~ 0.2	0.1 ~ 0.2
自動車排出ガス	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	
大気への総排出量	7667 ~ 8123	3683 ~ 4138	2862 ~ 3195	2386 ~ 2519	1895 ~ 2009	941 ~ 967	
水への排出	一般廃棄物焼却施設	0.044	0.044	0.035	0.035	0.019	0.008
	産業廃棄物焼却施設	5.27	5.27	5.29	2.47	1.47	0.856
	産業系発生源	6.14	5.67	5.77	4.80	1.99	0.99
	下水道終末処理施設	1.09	1.09	1.09	1.09	0.99	0.505
	共同排水処理施設	0.126	0.126	0.126	0.126	0.107	0.208
	最終処分場	0.093	0.093	0.093	0.056	0.027	0.021
	水への総排出量	12.77	12.30	12.40	8.57	4.60	2.58
総排出量	7680 ~ 8135	3695 ~ 4151	2874 ~ 3208	2394 ~ 2528	1899 ~ 2014	944 ~ 970	

1) 対象物質PCDDs, PCDFs, Co-PCBとLWHO-TEF(1998)を用いて推計
出典) 環境省, 2003

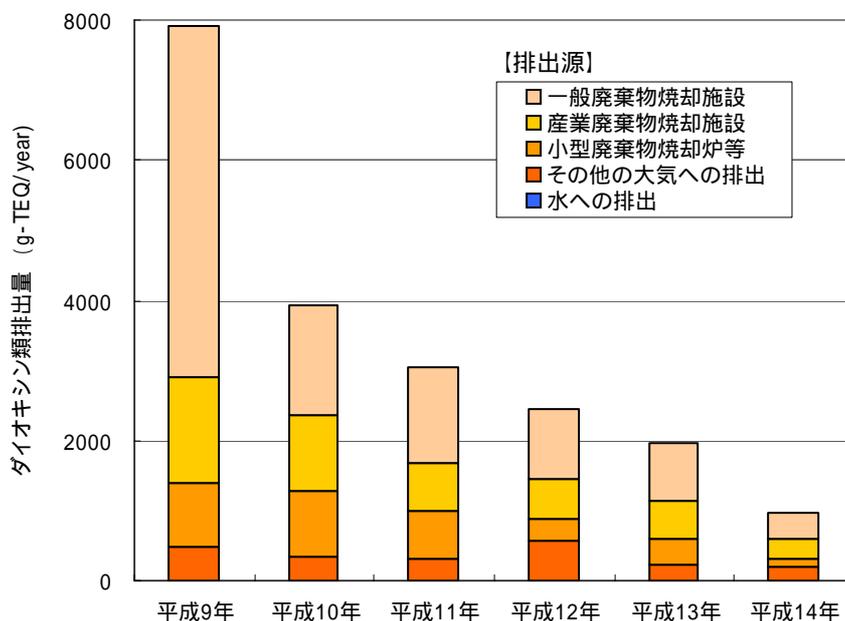


図 2.2 ダイオキシン類総排出量の経年変化 (環境省, 2003)

(幅のある値についてはその中央値を使用)

過去の農薬中の不純物としてのダイオキシン類排出の可能性

現在も過去に使用された農薬(CNP、PCP等)不純物などによるダイオキシン類の多くが土壌や底質に蓄積されていると考えられている。東京湾底質では、統計解析を用いた底質の起源解析により、未だに農薬起源のダイオキシンの影響が大きいと報告されている(益永ら, 2001; Sakurai, 2003)。

これまで使用された農薬のうち、不純物としてダイオキシン類を含むことが報告されているものには、CNP(クロロニトロフェン)、PCP(ペンタクロロフェノール)、PCNB(ペンタクロロニトロベンゼン)、2,4-D(ジクロロフェノキシ酢酸)、MCP、TPN(クロロタロニル)等がある(環境庁, 1997)。日本の水田土壌には、主に除草剤であるPCPとCNPに起源するダイオキシン類が存在すると言われている。

これら農薬の現在の扱いは、CNP、PCP、PCNBについては、既に登録が失効し使用禁止(産廃業者による適正処理の依頼)となっている。また2,4-D、MCP、TPNについては、現在も農薬登録がされているが、農薬中ダイオキシン類の検査基準¹未満となっている(農林水産省, 2002)。

CNP、PCP及びその他の農薬について以下に示す。

PCP

農薬としてのPCPは、過去において水田の初期除草剤などとして全国的に使用されたが、水生生物に対する毒性回避のため水田への使用量は急減し、1986年以降出荷はなくなっている。PCPは農薬以外にも用途があり、過去においては木材防腐剤として使用された。農薬と同様に、PCPの木材防腐剤としての使用は自主規制により現在は無い。

(環境中への放出量)

農薬中のダイオキシン類濃度はばらつきが大きく、環境中への放出量の推定は難しいとされている。益永は、大雑把なダイオキシン類の環境中への放出量を推定し報告している。これによると、PCPの使用期間は1955～1983年頃で、総使用量が164,000トン、原体中のダイオキシン類の平均含有量は1,500 ng-TEQ/gとなり、ダイオキシン類の放出量は250 kg-TEQと推定されている(益永, 2002)。

CNP

PCPに代わってジフェニルエーテル系の農薬CNPが使用されてきた。このCNPも現在農薬登録はなく、出荷もなくなっており、実質的にCNPの使用はない。

(環境中への放出量)

PCPと同様、益永によるCNPからのダイオキシン類放出量の推定例を示す。CNPの使用期間は、1965～1994年、総使用量は78,000トン、原体中のダイオキシン類の濃度は年次変遷があり1981年以前では平均3,600 ng-TEQ/g、1982年以降では平均22 ng-TEQ/gとなり、ダイオキシン類の放出量は210 kgTEQと推定されている(益永, 2002)。

その他の農薬

2,4-Dは最近の製品では検出下限以下となっている(農林水産省, 2002)。MCP、TPNからは微量ながらダイオキシン類が検出されることがある(益永ら, 2002)。最近では、検出下限以下と報告されている(農林水産省, 2002)。

¹検査基準: 農薬中ダイオキシン類の基準として、作物残留があった場合でも人の健康影響を未然に防止することが可能であり、環境影響を十分低くすることが可能な水準。(参照; 参考資料 農薬に含まれるダイオキシン類の調査結果について)

ダイオキシン類の挙動

PCBs について

環境中のダイオキシン類の要因の一つとして、過去に使用された PCB 製品が考えられる(中野ら, 2000; 酒井ら, 2002)。底質中の Co-PCBs において、過去に使用された製品 PCB の寄与が大きいと報告されている(Sakurai et al., 2002)。PCBs についての説明を以下に示す。

PCBs の有する様々な特性(例えば化学的安定性、耐熱性、耐酸化性、耐酸・耐アルカリ性、金属に対する非腐食性、難水溶性、高絶縁性、高沸点、不燃性)のため、トランスやコンデンサー等の絶縁油、熱交換器の熱媒体、各種合成樹脂や塗料の難燃剤、感圧複写紙の溶媒、各種機械の潤滑油など広範囲にわたって使用された。日本においては累計約 59,000 トンが生産され、内約 54,000 トンが国内で使用され、さらにその 3 分の 2 は電気絶縁用として用いられた(高菅ら, 1995; 環境省, 2003)。

PCBs のうち Co-PCBs と呼ばれる異性体は、PCDDs・PCDFs と同様の毒性をもつ。ノンオルト体の Co-PCBs は日本やアメリカの PCBs 製品中にそれぞれ 0.1 ~ 0.6%含まれていることが報告されている(Kannan et al., 1987; Schulz et al., 1989)。

以下に PCBs の参考資料としていくつかの URL を示す。

ポリ塩化ビフェニル(PCB)廃棄物の適正な処理に向けて(パンフレット)
(<http://www.env.go.jp/recycle/poly/pcb-pamph/index.html>)

PCB 廃棄物処理事業ホームページ(<http://www.jec.go.jp/pcbtop.htm>)

2.3. 環境中のダイオキシン類濃度

環境中にはそれぞれの媒体中にダイオキシン類が存在する。環境省(環境庁)は全国一斉調査により大気、降下ばいじん、土壌、水域、底質、水生生物中の濃度を測定している。平成10年度全国一斉調査及び農用地等の実態調査(環境省, 2000)で調査された媒体別、地域別のTEQ換算値を図2.3に示す。また環境基準の定まっている大気、水域、土壌、底質については環境基準値も同時に示す。ただし、この調査では、Co-PCBsが測定されていないものも幾つか含まれていることから、Co-PCBsが測定されているもののみを対象としている。そのサンプル数、及び中央値を表2.5に示す。また同表に媒体によっては各地点での複数回の測定結果を含んでいるが、ここでは地点ごとの平均値ではなく、地点ごと季節ごとの値を使用している。

表 2.5 環境中のダイオキシン類濃度

調査媒体	中央値	データ数
大気	0.14 (pg-TEQ/m ³)	400 (100 地点 × 4 季節)
降下ばいじん	16 (pg-TEQ/m ² /日)	206 (103 地点 × 2 季節)
公共用水域水質	0.10 (pg-TEQ/L)	283 (125 地点 + 発生源周辺 (79 地点) × 2 季節)
公共用水域底質	0.40 (pg-TEQ/g-乾重量)	205 (205 地点)
土壌	2.7 (pg-TEQ/g)	286 (286 地点)
水生生物	1.1 (pg-TEQ/g-湿重量)	368
水田土壌	34 (pg-TEQ/g)	67

- 1) データの出典: 水田土壌-農用地等の実態調査(環境省・農林水産省, 2000)、それ以外の媒体-H10 全国一斉調査(環境庁, 1999)
- 2) H10 全国一斉調査では、媒体によっては各地点での複数回の測定結果を含むものであり、地点ごとの平均値ではない。
- 3) 検出下限以下のデータは0として計算

以下に平成10年度全国一斉調査で対象となった調査地点の区分を示す。

【調査地点について】

1. 発生源周辺、大都市及び中小都市 :

全国 47 都道府県及び 12 政令指定都市において、次の基準に基づいた地点

- 1) 発生源周辺 廃棄物焼却炉等のダイオキシン類の主要な発生源と考えられる施設の周辺地域
- 2) 大都市(人口密集地域) 都道府県においては、県庁所在地等の都道府県を代表する都市で、工業専用区域、1)に定義される区域及び管下政令指定都市を除く地域 政令指定都市においては、工業用区域及び 1)に定義される区域を除く人口密集地域
- 3) 中小都市(平均的な人口規模の地域) 都道府県においては、平均的な人口規模の市町村で、工業用区域及び 1)に定義される区域を除く地域 政令指定都市においては、工業用区域及び 1)に定義される区域を除く平均的な人口規模の地域

2. バックグラウンド :

ダイオキシン類の環境汚染が非常に小さいと考えられる地域を全国から7地点選定

3. 重点地域 :

全国 59 地域の発生源周辺から任意の 20 地域において、一部の媒体について測定地点を多く配置し、重点的に調査を行なった地域(各媒体の追加地点数は、大気、降下ばいじん、公共用水域水質、公共用水域底質では各1地点、土壌では8地点)

ダイオキシン類の挙動

また、各媒体における環境基準(ダイオキシン類対策環境省庁会議メンバー省庁, 2003)を以下に示す。

【環境基準】

大気	:	年平均値	0.6 pg-TEQ/m ³	以下
水質	:	年平均値	1 pg-TEQ/L	以下
底質	:		150 pg-TEQ/g	以下
土壌	:		1,000 pg-TEQ/g	以下

以下にダイオキシン類の環境基準に関する資料を紹介する。

ダイオキシン類対策特別措置法

(<http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/kaizen/kisei/taiki/dxnlaw/dioxin.htm#ho>)

ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁及び土壌汚染に係る環境基準

(<http://www.env.go.jp/kijun/dioxn.html>)

ダイオキシン類対策特別措置法に基づく水質汚濁のうち水底底質汚染に係る環境基準の設定等について (<http://www.env.go.jp/council/toshin/t093-h1403.html>)

「ダイオキシン類対策特別措置法に基づく水質汚濁に係る環境基準の設定、特定施設の指定及び水質排出基準の設定等について」に係る中央環境審議会答申について

(<http://www.env.go.jp/press/press.php3?serial=1904>)

大気汚染にかかわるダイオキシン類環境基準専門委員会報告書(案)

(<http://www.env.go.jp/houdou/gazou/2073/1537/591.pdf>)

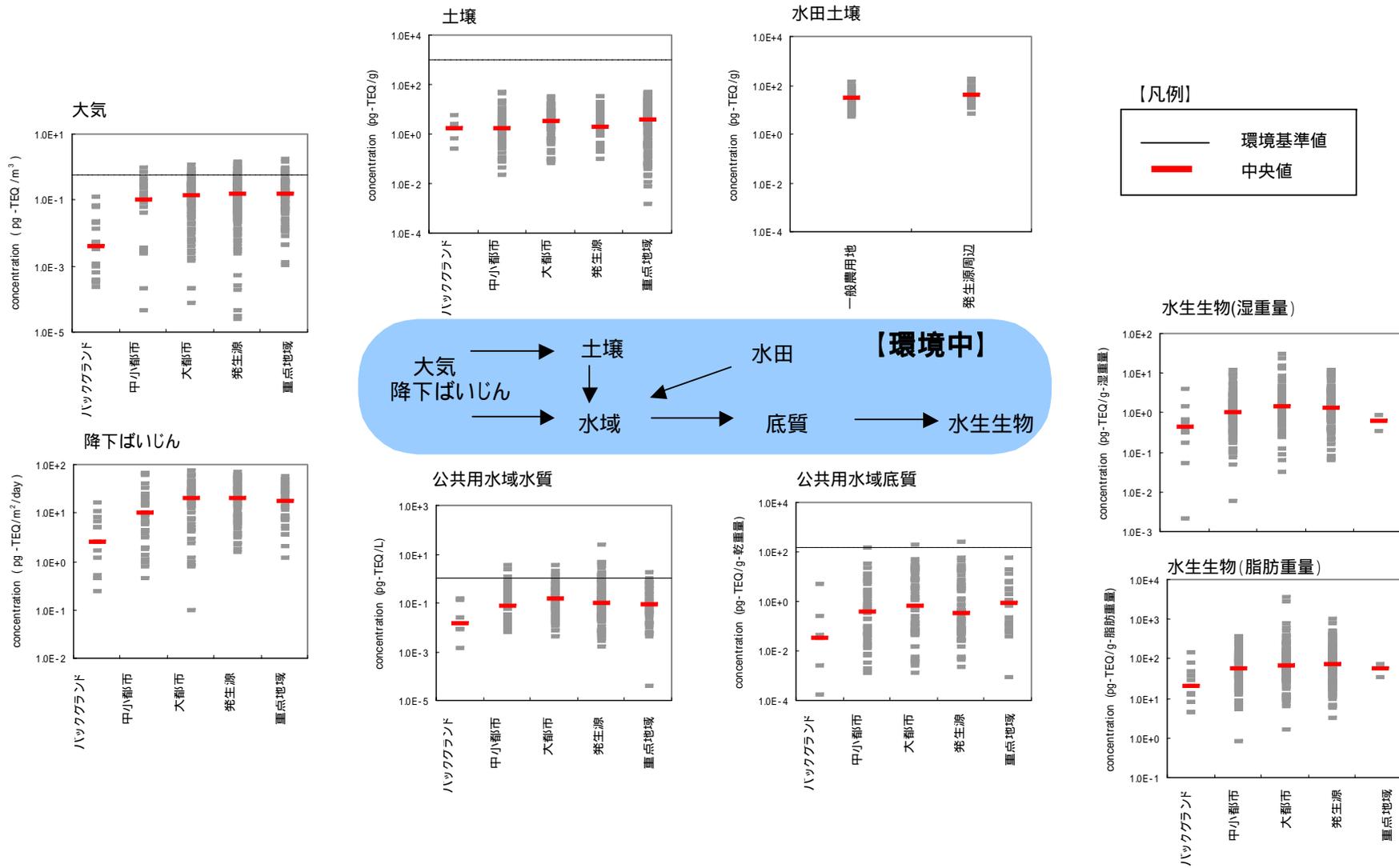


図 2.3 各媒体中のダイオキシン類濃度(TEQ) (環境省, 1999)

媒体によっては各地点での複数回の測定結果を含むものであり、地点ごとの平均値ではない。

ダイオキシン類の挙動

2.4. 各媒体の蓄積形態

環境中に排出されたダイオキシン類は、各媒体に蓄積される。蓄積されているダイオキシン類の組成パターンは、発生源の特性や発生源から環境中への移動時の変化によって異なる。

図 2.5、図 2.6、図 2.7、図 2.8 に実測値から作成した各媒体と排出源のダイオキシン類組成パターンを、同族体の濃度・TEQ 換算値や 2,3,7,8 塩素置換同位体の濃度・TEQ 換算値ごとに示す。またこの作図にあたって使用したデータ及び方法は図 2.4 に示す。

発生源としては、一般・産業廃棄物焼却施設からの排ガス、過去に使用されてダイオキシン類が不純物として含まれている一部の水稻用除草剤、熱媒体や絶縁材として使用されたポリ塩化ビフェニル (PCBs) が挙げられる (2.2 節)。各図に発生源、における組成パターンを環境中の組成比と同様に示す。排ガス、除草剤である PCP、CNP_s の組成比は、個々に異なり特性があることが見られる。

排出されてからのダイオキシン類の移動経路は、大まかには大気 降下ばいじん 水域・土壌 底質となる。この移動の間に各媒体の特性によって、その蓄積パターンは異なってくる。組成比パターンとしては全体的に以下の特徴が見られる。

- 発生源はそれぞれ違った組成パターンを示す。
- 大気と降下ばいじん類似する。
- 土壌と底質で類似する。
- 水生生物では他の媒体とは異なったパターンを示す。

各媒体において組成比が大きなものを、同族体を例にとって以下に示す。

(同族体濃度組成比)

焼却施設排出ガス	: HxCDDs、TeCDFs、PeCDFs、HxCDFs、モノオルト PCBs
大気	: TeCDDs、TeCDFs、PeCDFs、モノオルト PCBs
降下ばいじん	: TeCDDs、OCDD、TeCDFs、PeCDFs、モノオルト PCBs
土壌	: TeCDDs、OCDD、モノオルト PCBs
公共用水域水質	: TeCDDs、OCDD、モノオルト PCBs
水田土壌	: TeCDDs、OCDD、モノオルト PCBs
公共用水域底質	: TeCDDs、OCDD、モノオルト PCBs
水生生物	: TeCDDs、OCDD、ノンオルト PCBs、モノオルト PCBs

また、対象地域を発生源周辺、大都市、中小都市、バックグラウンドの 4 地域とした大気・降下ばいじん・公共用水域水質・土壌の同族体組成比図を図 2.9 に示す。各媒体ともに地域による大きな差は見られなかった。

また大まかな蓄積形態を把握するために、図 2.10、図 2.11 に PCDDs、PCDFs、Co-PCBs の構成比を示す。そして、Co-PCBs に焦点を当てトータル TEQ への寄与率を図 2.12 に示す。

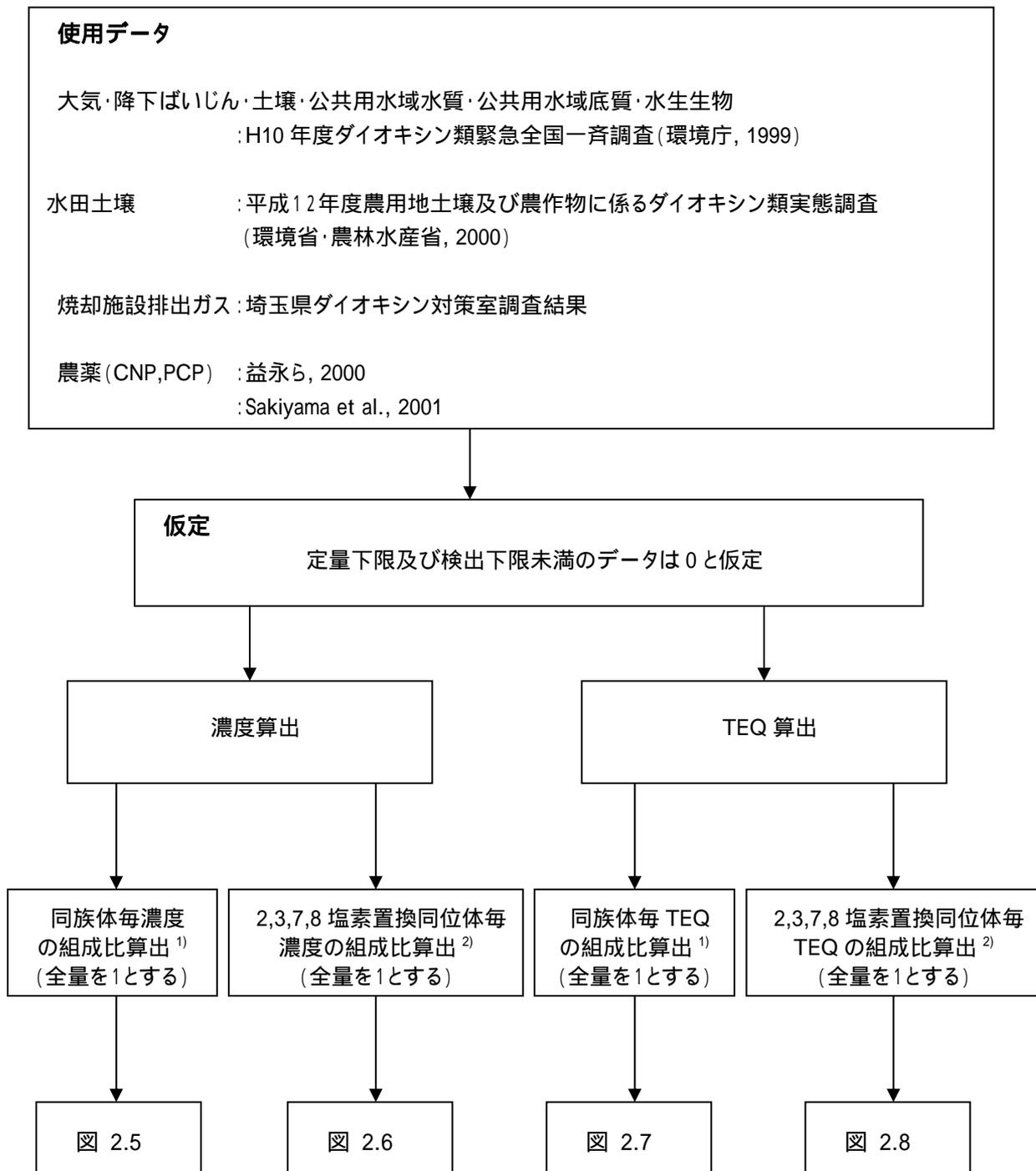


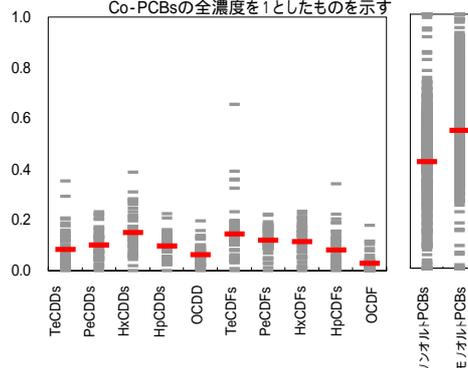
図 2.4 組成比図作成のフローチャート

- 1) 組成 : TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, HpCDDs, OCDD, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs, HpCDFs, OCDF, ノンオルト PCBs, モノオルト PCBs,
算出方法: 全組成を1として、各組成の濃度比を算出
(例外) 排ガスについては、同族体のデータが PCDDs, PCDFs, Co-PCBs についてすべて測定した例がないため、PCDDs, PCDFs の全濃度を1として組成比を算出したものと、Co-PCBs の全濃度を1として組成比を算出したものを別途示す。
- 2) 組成 : 2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、OCDD、2,3,7,8-TeCDF、1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF、OCDF、3,4,4',5'-TeCB、3,3',4,4'-TeCB、3,3',4,4',5'-PeCB、3,3',4,4',5,5'-HxCB、2',3,4,4',5'-PeCB、2,3',4,4',5'-PeCB、2,3,3',4,4'-PeCB、2,3,4,4',5'-PeCB、2,3',4,4',5,5'-HxCB、2,3,3',4,4',5'-HxCB、2,3,3',4,4',5,5'-HpCB
算出方法: 全組成の濃度を1として、各組成の濃度比を算出

ダイオキシン類の挙動

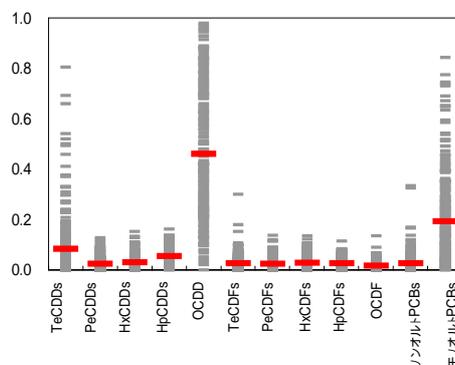
焼却施設排出ガス

注) PCDDs, PCDFsの全濃度を1として組成比を算出したものと、Co-PCBsの全濃度を1としたものを示す

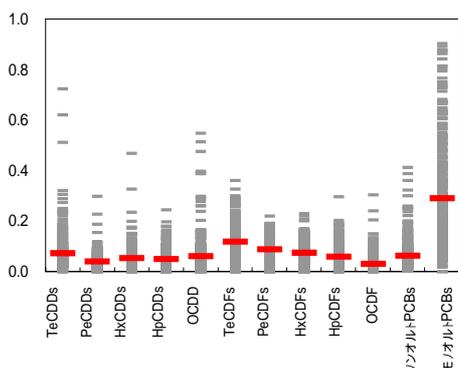


焼却

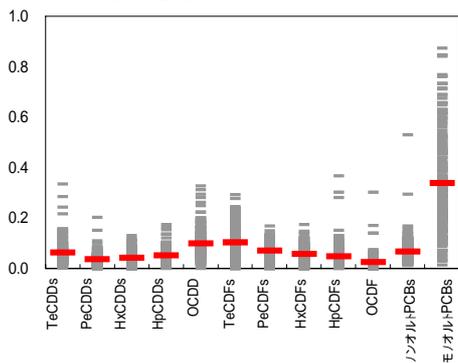
土壌



大気



降下ばいじん



大気
降下ばいじん

土壌

水域

公共用水域水質

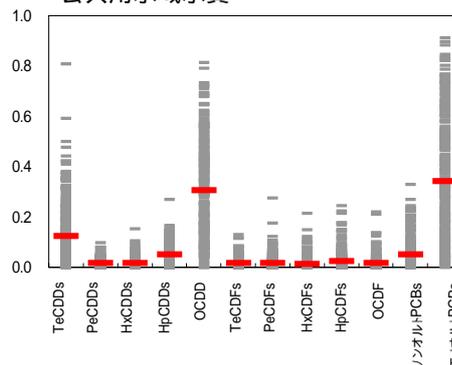
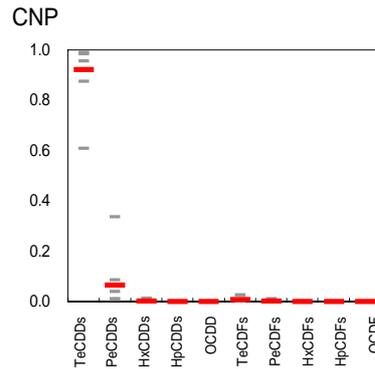
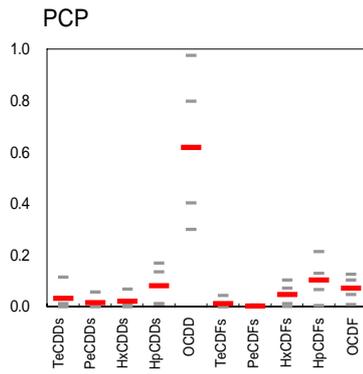
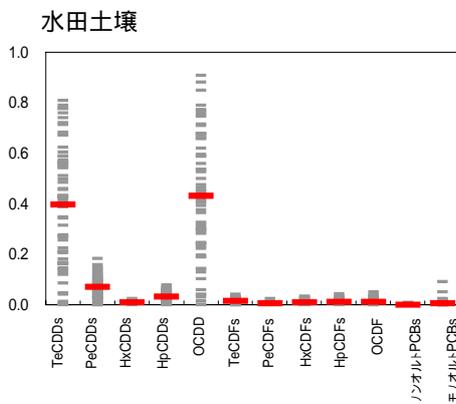


図 2.5 環境媒体中及び発生源における
大気・降下ばいじん・公共用水域水質・公共用水域底質・土壌・水生生物：環境庁，1999(表 2.5 参照)



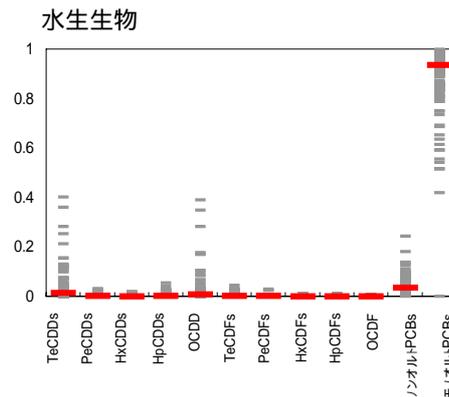
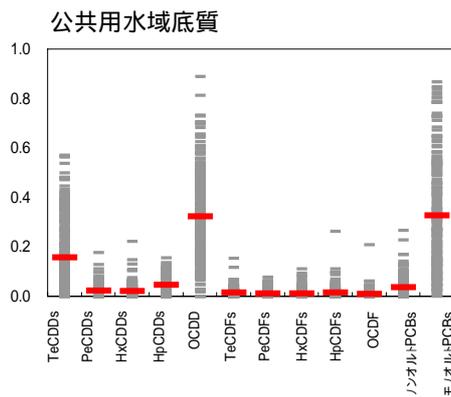
【発生源】

農薬



【例】

- 組成比(全量を1とする)
- 平均値



ダイオキシン類の同族体組成比(濃度)

水田土壌:環境省・農林水産省, 2000、 PCP・CNP:益永ら, 2000; Sakiyama et al., 2000、 排出ガス:埼玉県(2000)

ダイオキシン類の挙動

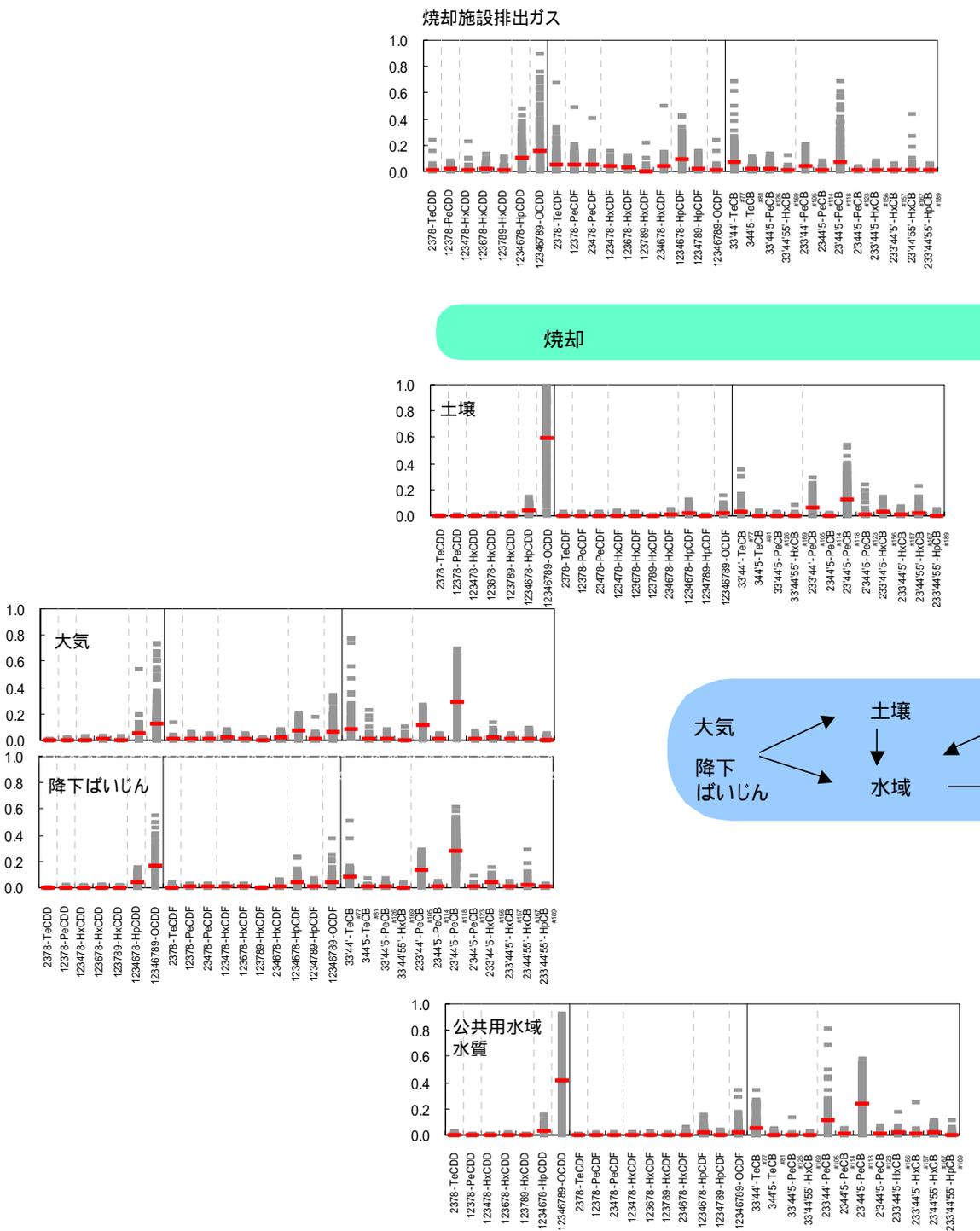
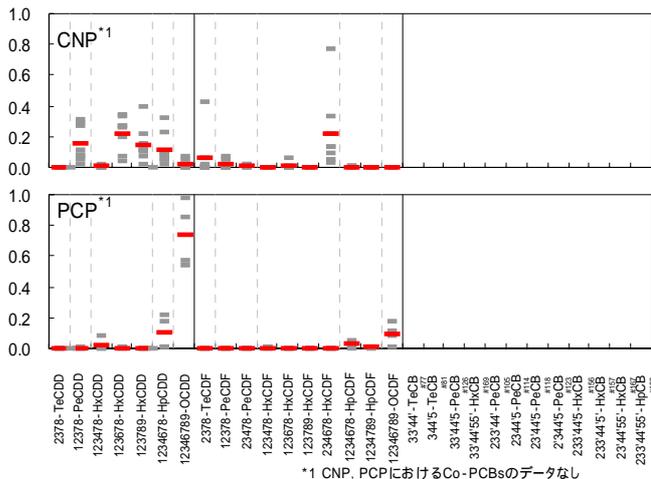
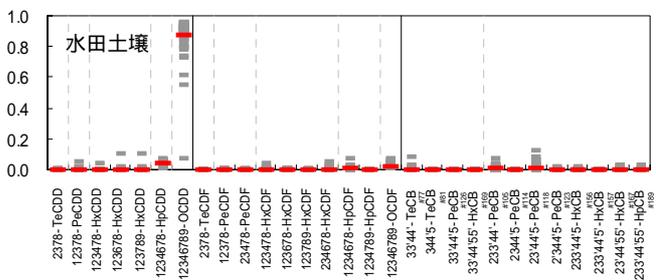


図 2.6 環境媒体中及び発生源における
大気・降下ばいじん・公共用水域水質・公共用水域底質・土壌・水生生物：環境庁，1999(表 2.5 参照)



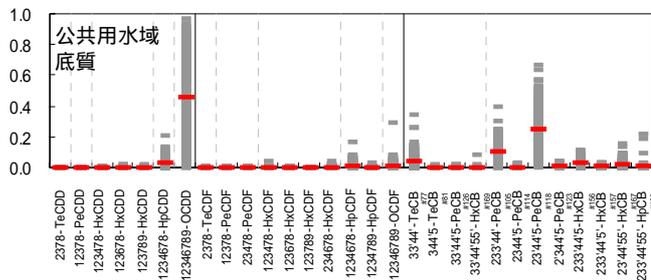
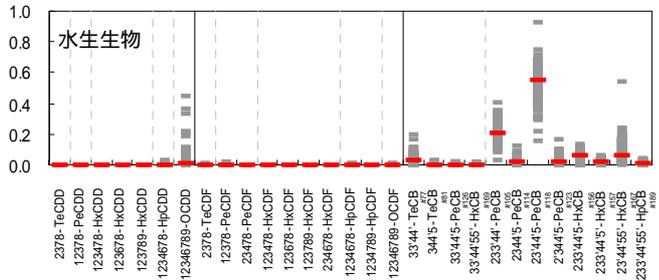
*1 CNP, PCPにおけるCo-PCBsのデータなし

農業 【発生源】



(例)
 ■ 組成比 (全量を1とする)
 — 平均値

水田 【環境中】
 底質 → 水生生物



2,3,7,8-塩素置換異性体の組成比 (濃度)

水田土壌: 環境省・農林水産省, 2000; PCP・CNP: 益永ら, 2000; Sakiyama et al., 2000; 排出ガス: 埼玉県(2000)

ダイオキシン類の挙動

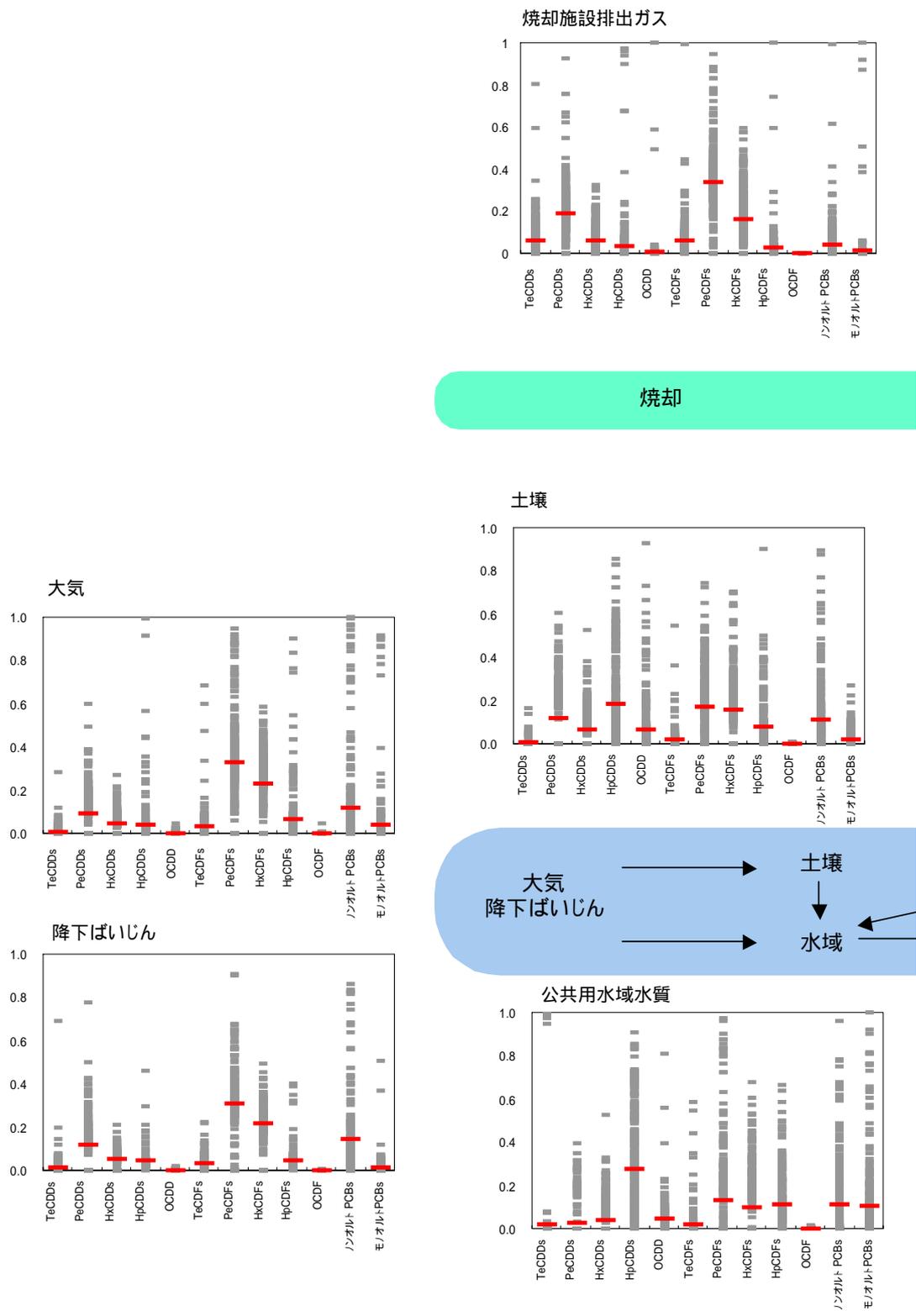
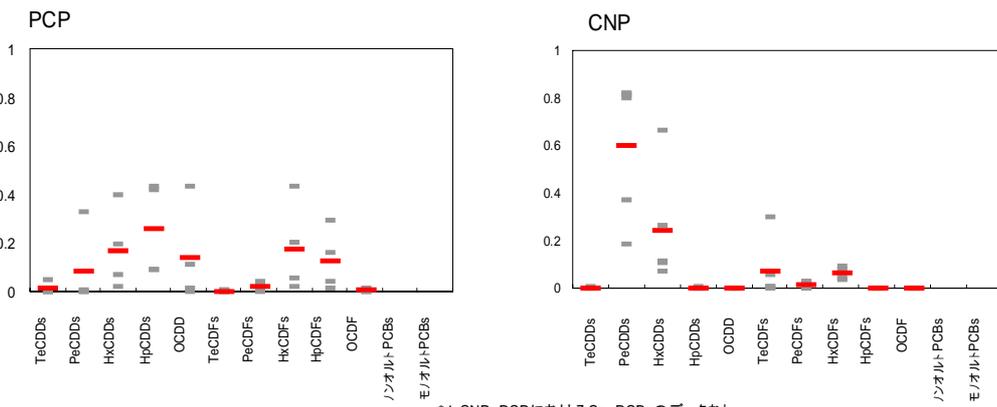
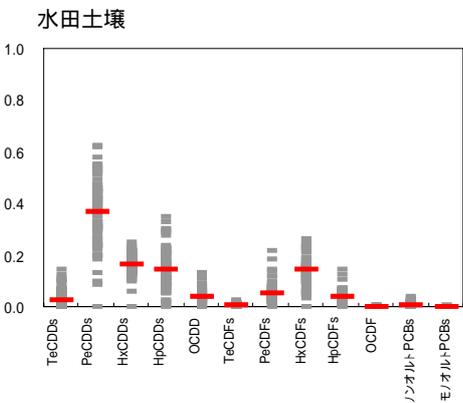


図 2.7 環境媒体中及び発生源における
大気・降下ばいじん・公共用水域水質・公共用水域底質・土壌・水生生物:環境庁, 1999(表 2.5 参照)

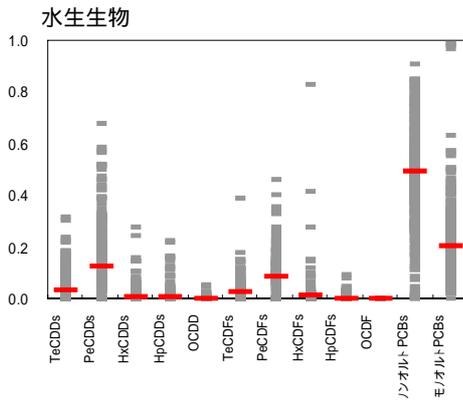
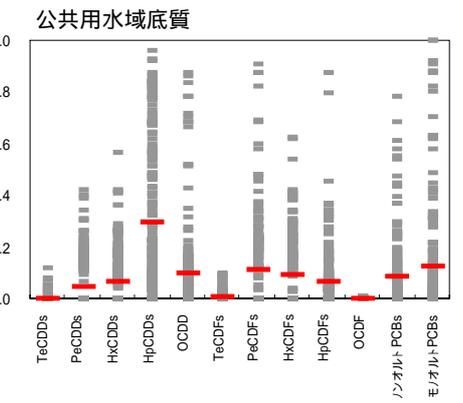


*1 CNP, PCPにおけるCo-PCBsのデータなし

農業 **【発生源】**



【例】
 ■ 組成比(全量を1とする)
 - 平均



同族体組成比 (TEQ)

水田土壌: 環境省・農林水産省, 2000; PCP・CNP: 益永ら, 2000; Sakiyama et al., 2000; 排出ガス: 埼玉県(2000)

ダイオキシン類の挙動

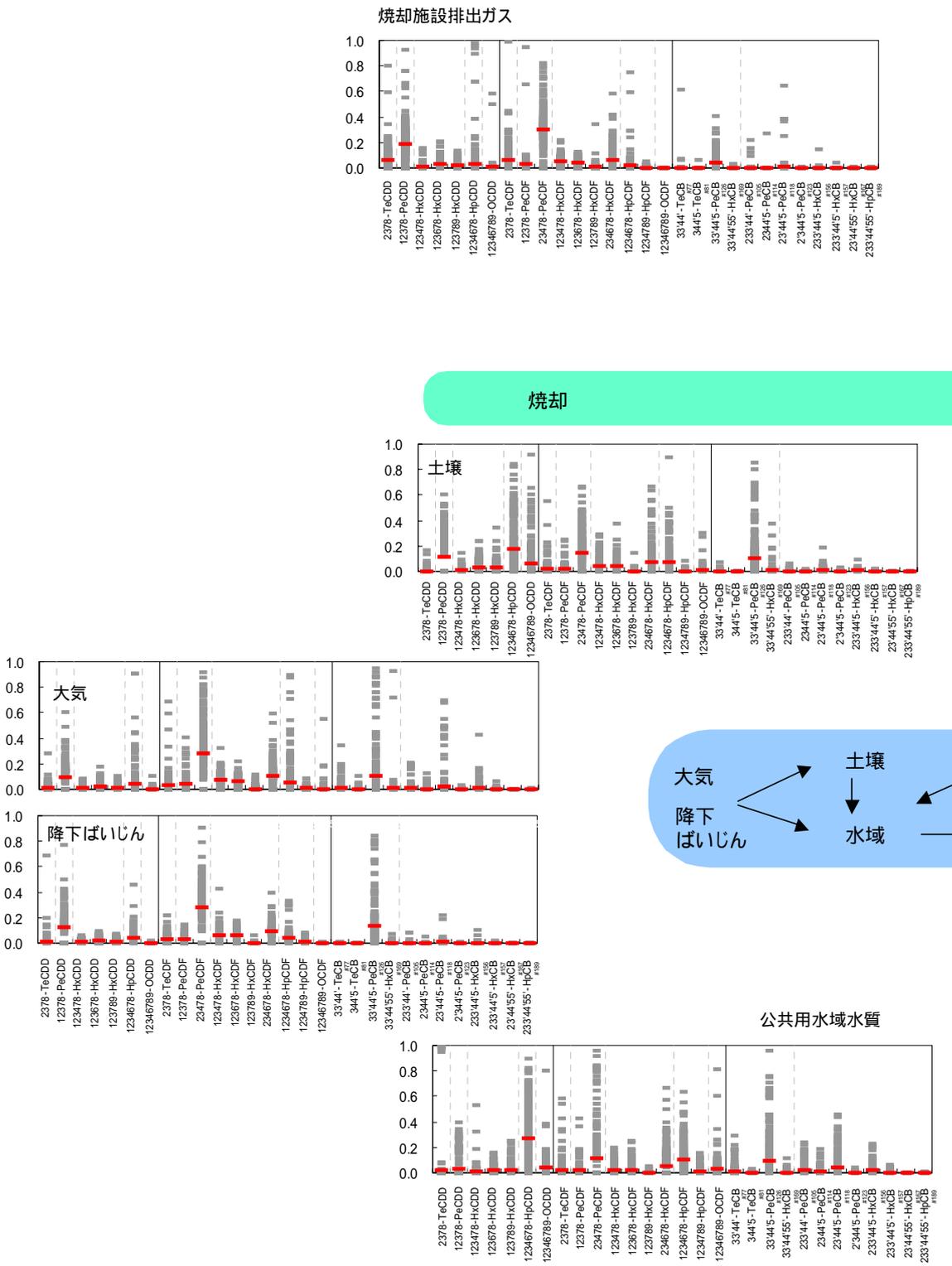
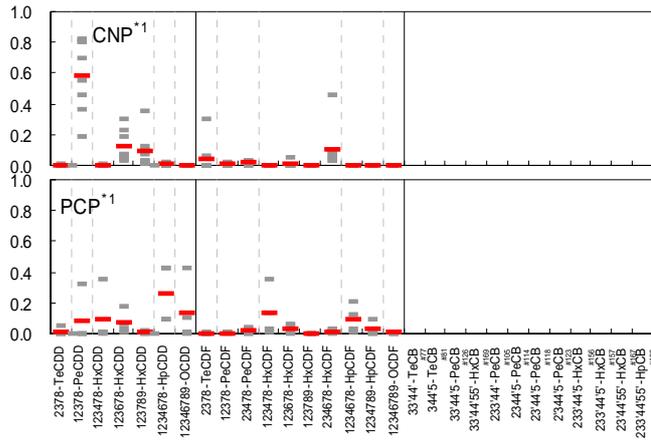
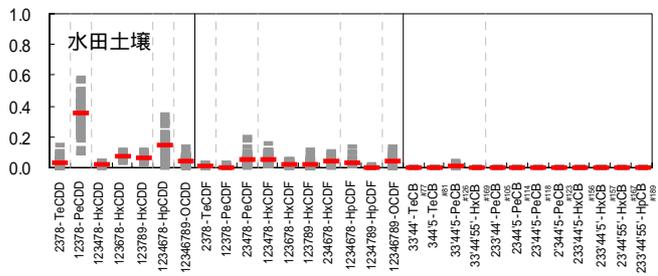


図 2.8 環境媒体中及び発生源における
大気・降下ばいじん・公共用水域水質・公共用水域底質・土壌・水生生物・環境庁, 1999(表 2.5 参照)



*1 CNP, PCPにおけるCo-PCBsのデータなし

農薬 【発生源】

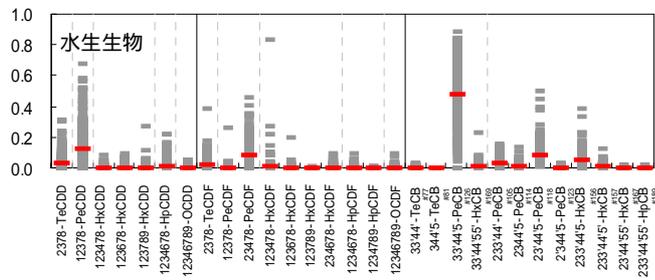


【凡例】

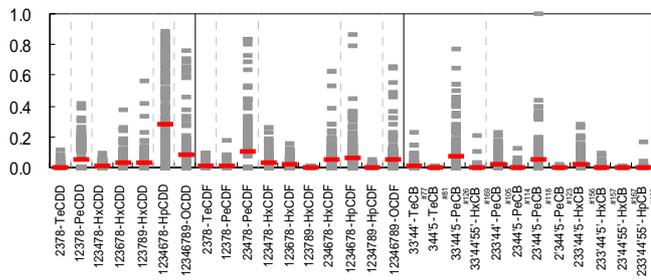
— 組成比 (全量を1とする)
— 平均

水田 【環境中】

底質 → 水生生物



公共用水域底質



2,3,7,8-塩素置換異性体の組成比 (TEQ)

水田土壌: 環境省・農林水産省, 2000; PCP・CNP: 益永ら, 2000; Sakiyama et al., 2000; 排出ガス: 埼玉県(2000)

ダイオキシン類の挙動

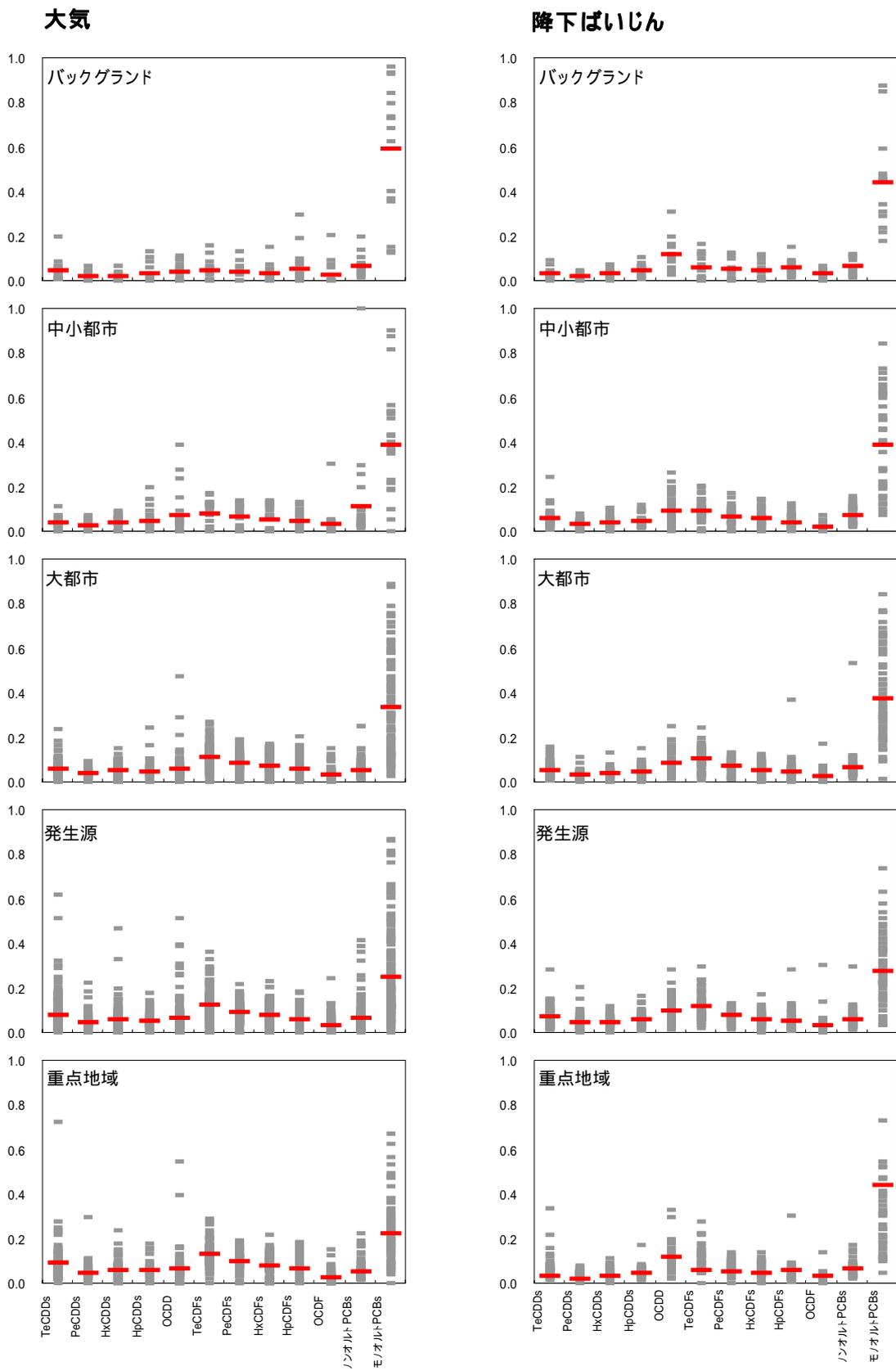
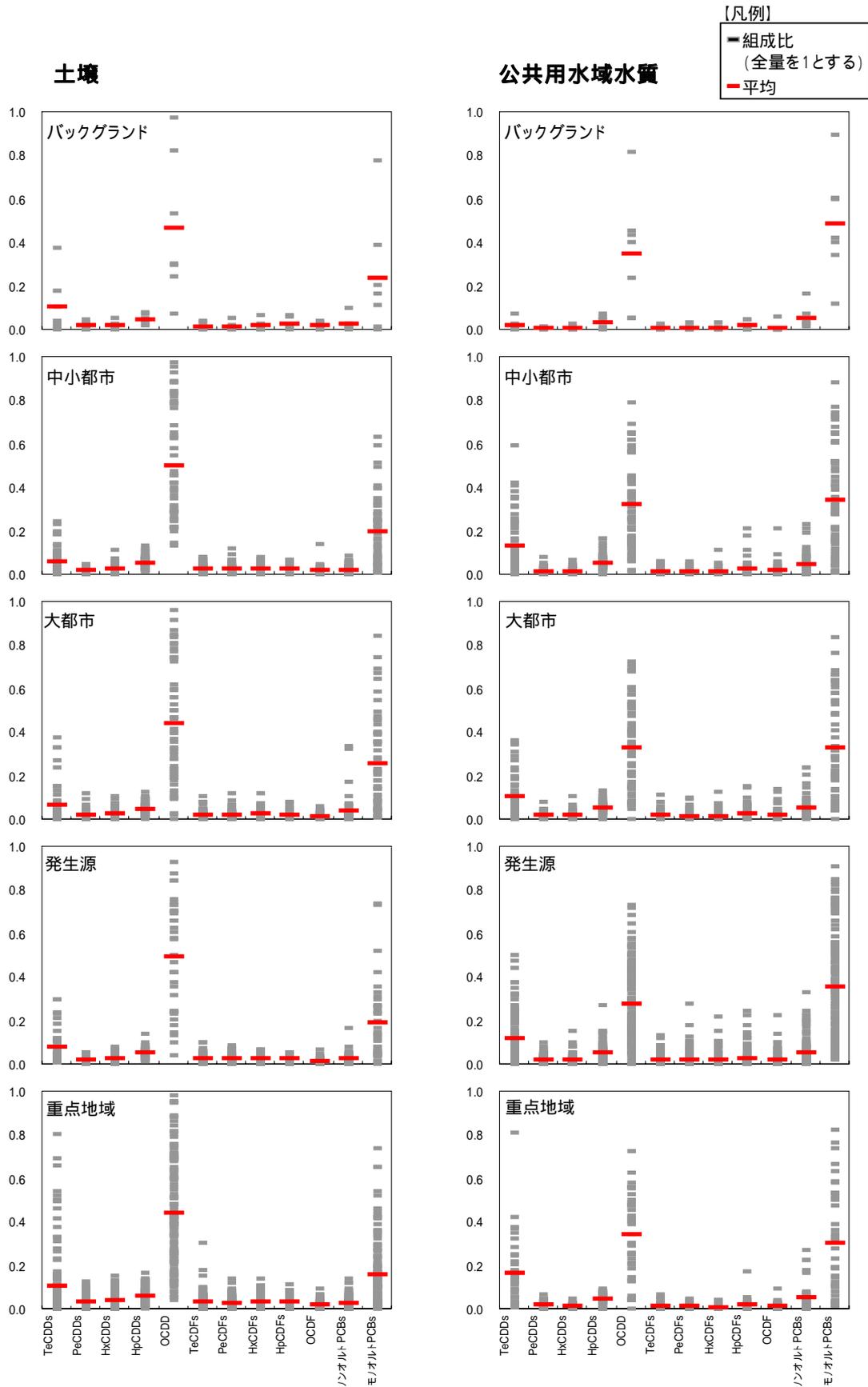


図 2.9 地域別各媒体におけるダイオキシン類の



同族体組成比(濃度)

環境庁, 1999(表 2.5 参照)

ダイオキシン類の挙動

各環境媒体中(大気、降下ばいじん、土壌、公共用水域水質、公共用水域底質、水生生物)におけるダイオキシン類の構成比を図 2.10、図 2.11 に示す。他の媒体と異なり濃度及び TEQ ともに Co-PCBs の割合が高い値を示している。

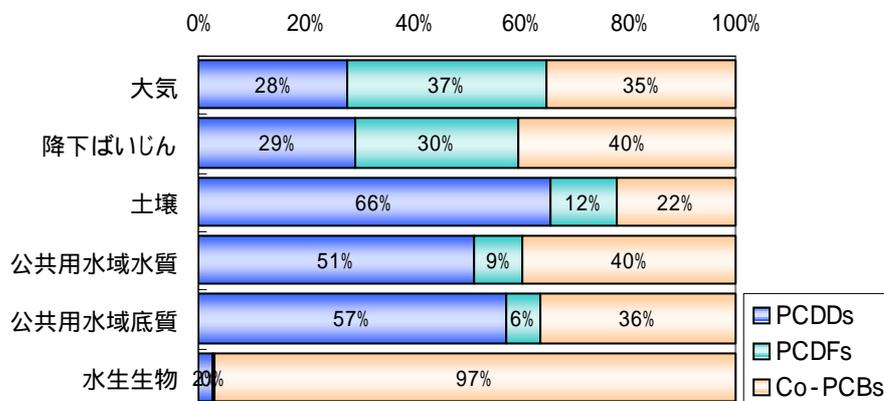


図 2.10 環境媒体中におけるダイオキシン類の構成比(濃度)

環境庁, 1999(表 2.5 参照)

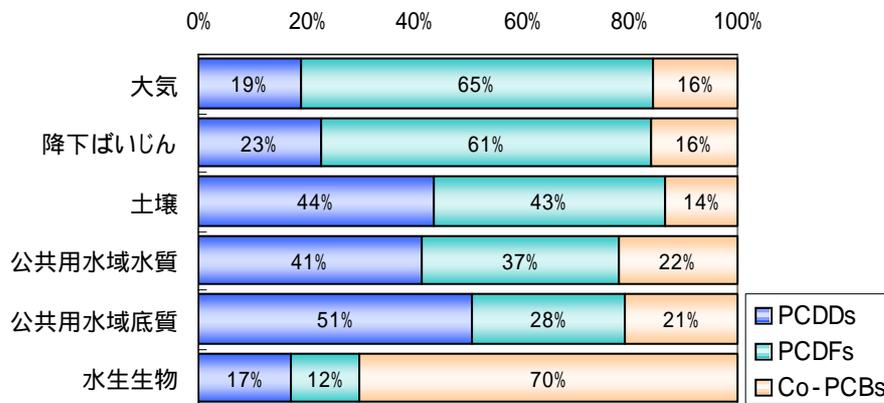


図 2.11 環境媒体中におけるダイオキシン類の構成比(TEQ)

環境庁, 1999(表 2.5 参照)

各媒体における Co-PCBs のトータル TEQ への寄与率を図 2.12 に示す。Co-PCBs の TEQ の割合は水生生物以外の媒体においては、2 割以下のものが 65%以上であり、寄与率は一般に低い。しかし一部の試料においては、寄与率が高いものも幾つか存在している。図 2.7 によると焼却施設排出ガスにおいて Co-PCBs のトータル TEQ への寄与率は小さいことから、焼却施設以外の発生源が寄与していることが考えられる。また、水生生物において他の媒体と大きく傾向が異なるのは、環境媒体から水生生物への移行率の相違(Co-PCBs>>PCDDs, PCDFs)が大きな要因であると推測される。

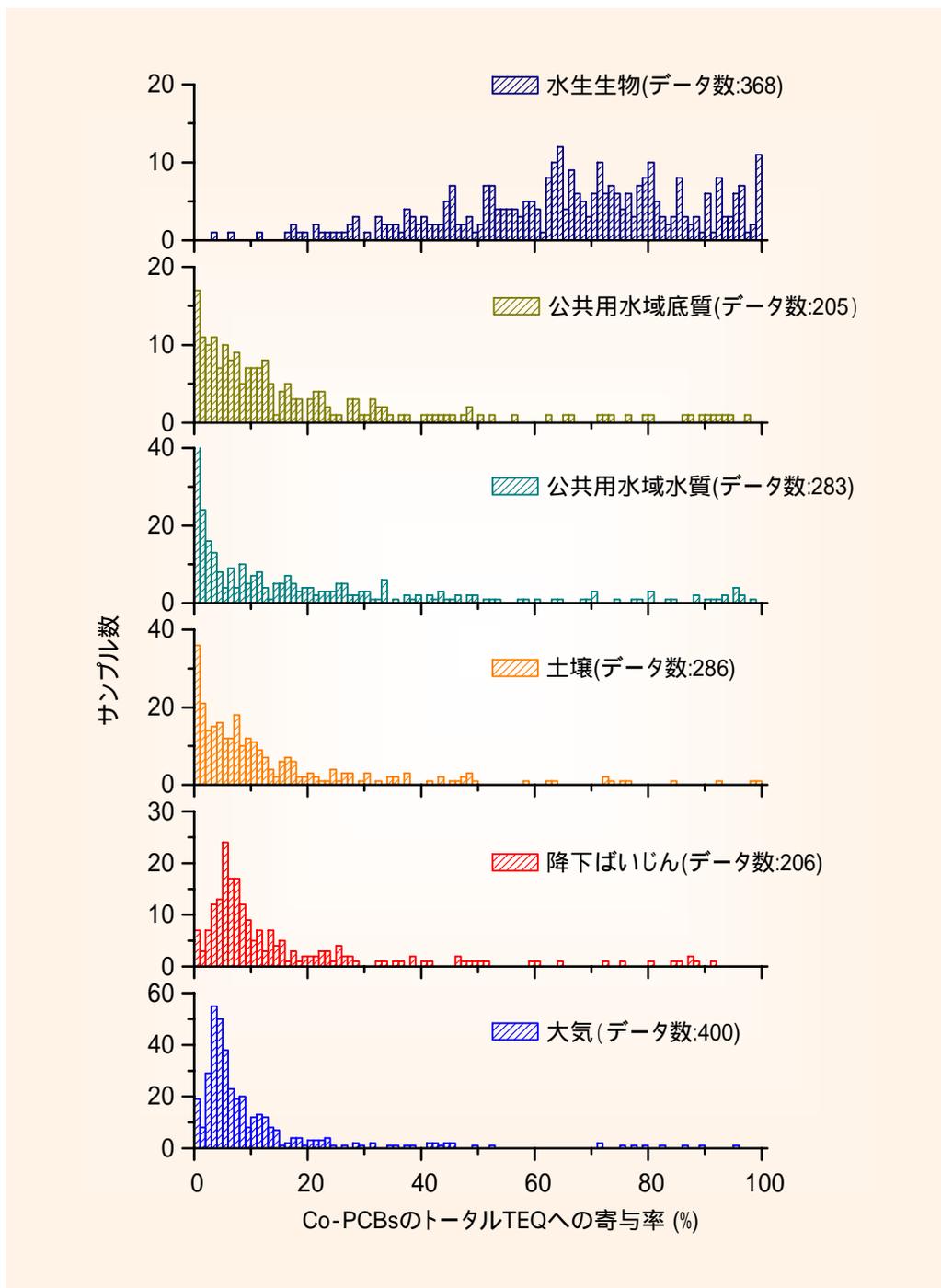


図 2.12 環境媒体中における Co-PCBs のトータル TEQ への寄与率

環境庁, 1999(表 2.5 参照)

ダイオキシン類の挙動

2.5. ダイオキシン類摂取量

日本人のダイオキシン類の 1 日当りの平均摂取量の推定は幾つか報告されている。ここにその一例を示す。

日本人の一般的な食生活で摂取されるダイオキシン類量は、平成 13 年度の調査結果では、約 1.63 pg-TEQ と推定されている(厚生省, 2003)。この値を用いたダイオキシン類の 1 日の平均的な摂取量は、1.68 pg-TEQ/(kg·day)(ダイオキシン類対策環境省庁会議メンバー省庁, 2003)と推定され、食事からの摂取が大半を占めている。また平成 10 年度は 2.1 pg-TEQ/(kg·day)(ダイオキシン類対策環境省庁会議メンバー省庁, 1999)であり、経年的には減少している。いずれも長期間にわたる平均的な 1 日あたりの耐容摂取量(TDI)を下回っている。

図 2.13 にダイオキシン類の 1 日平均摂取量の推定結果を示す。図には、平成 10 年度の摂取量推定値と平成 13 年度の摂取量推定値を示す。両年とも食事からの摂取が多く、その中でも魚介類からの摂取量が多いことが見て取れる。ダイオキシン類の多くは大気に排出されるが、その後土壌、水域、底質に分配され、水生生物や植物、動物に移動する。日本人はその中でも水生生物である魚介類からの摂取が多い。

以下に参考資料として、ダイオキシン類の 1 日平均摂取量の報告を示す。

ダイオキシンリスク評価検討会報告書(環境庁)

(http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/kento/hr_r_idx.html)

ダイオキシンの耐容一日摂取量(TDI)について(環境庁, 厚生省)

(<http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/report/TDI/all.pdf>)

ダイオキシン類の野生生物における蓄積状況等及びダイオキシン類による人の暴露実態調査の結果について - 平成 13 年度調査結果 - (環境省)

(<http://www.env.go.jp/press/press.php3?serial=3838>)

平成 12、13 年度 ダイオキシン類精密暴露調査結果について(環境省)

(http://www.env.go.jp/press/file_view.php3?serial=4176&hou_id=3258)

【平成10年度ダイオキシン類摂取量推定値】

(ダイオキシン類対策環境省庁会議メンバー省庁, 1999)

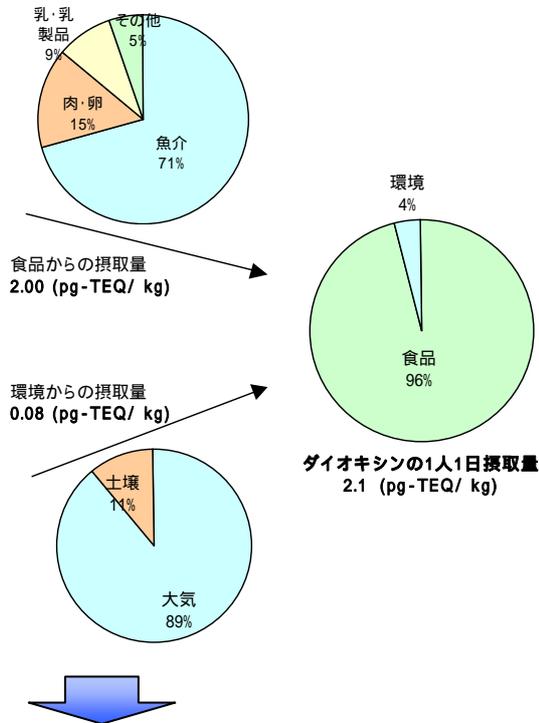
【食品】

食品群	体重1kg当り ダイオキシン1日摂取量 ^{*1} (pg-TEQ/ kg)
魚介	1.41
肉・卵	0.31
乳・乳製品	0.17
雑穀・芋	0.03
有色野菜	0.03
嗜好品	0.01
砂糖・菓子	0.01
豆・豆加工品	0.01
野菜・海藻	0.01
加工食品	0.01
油脂	0.00
米	0.00
果実	0.00
飲料水	0.00
合計	2.00

*1 平成10年度食品からのダイオキシンの一日摂取量(厚生労働省, 1999)

【環境】

媒体	体重1kg当り ダイオキシン1日摂取量 (pg-TEQ/ kg)
大気	0.070
土壌	0.008
合計	0.078



【平成13年度ダイオキシン類摂取量推定値】

(ダイオキシン類対策環境省庁会議メンバー省庁, 2003)

【食品】

食品群	体重1kg当り ダイオキシン1日摂取量 ^{*1} (pg-TEQ/ kg)
魚介	1.34
肉・卵	0.15
乳・乳製品	0.07
雑穀・芋	0.03
有色野菜	0.02
嗜好品	0.01
砂糖・菓子	0.00
豆・豆加工品	0.00
野菜・海藻	0.00
加工食品	0.00
油脂	0.00
米	0.00
果実	0.00
飲料水	0.00
合計	1.63

*1 平成13年度食品からのダイオキシンの一日摂取量(厚生労働省, 2003)

【環境】

媒体	体重1kg当り ダイオキシン1日摂取量 (pg-TEQ/ kg)
大気	0.039
土壌	0.012
合計	0.051

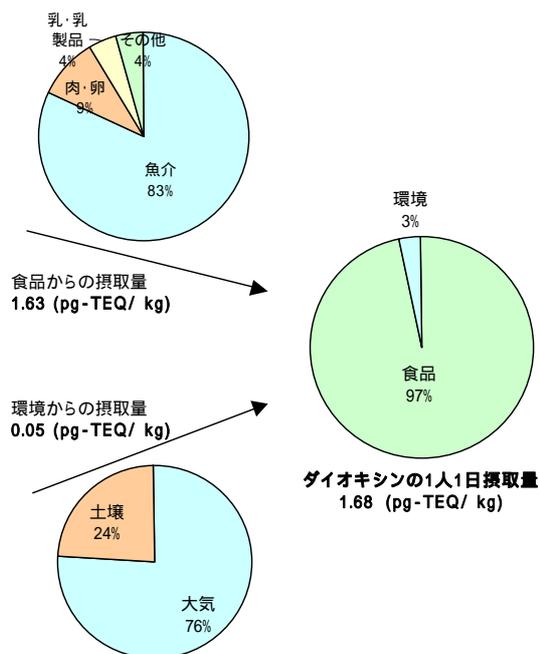


図 2.13 日本における1日1人あたりのダイオキシン類摂取量(体重 1kg)の推定例

ダイオキシン類の挙動

2.6. 環境中の挙動解析について

化学物質の人への影響を把握するためには、生物や環境媒体からどの程度摂取しているのか把握することが必要である。それには環境中の濃度及び生物中の濃度を知る必要がある。未知の環境中の濃度を把握するには、実際に測定する方法と数値モデルから推定する 2 つの方法がある(図 2.14)。環境中濃度の正確な把握には、実際に対象地点のサンプルをとり濃度を測定することが望ましい。しかし、必要なデータを全て測定するには、同一の場所において連続的に濃度を測定することが必要となり、それを実際に行なうことは、経済的にも技術的にも困難である。そこで、それを補うための手段として挙げられるのが、予測モデルである。予測モデルを用いることで、排出源からの排出量を削減するのに伴い、環境にどのような効果をもたらすかの推測をすることも可能である。ただし、モデルによる計算はあくまでも何らかの仮定条件の上で成り立っていることに注意しなくてはならない。

2.6 章では、化学物質の挙動を予測する代表的なモデル、及びダイオキシン類の挙動を予測するためのモデルの 1 例を示す。各媒体の挙動の定式化の例及び使用する代表的なパラメータについては、3 章以降で示す。

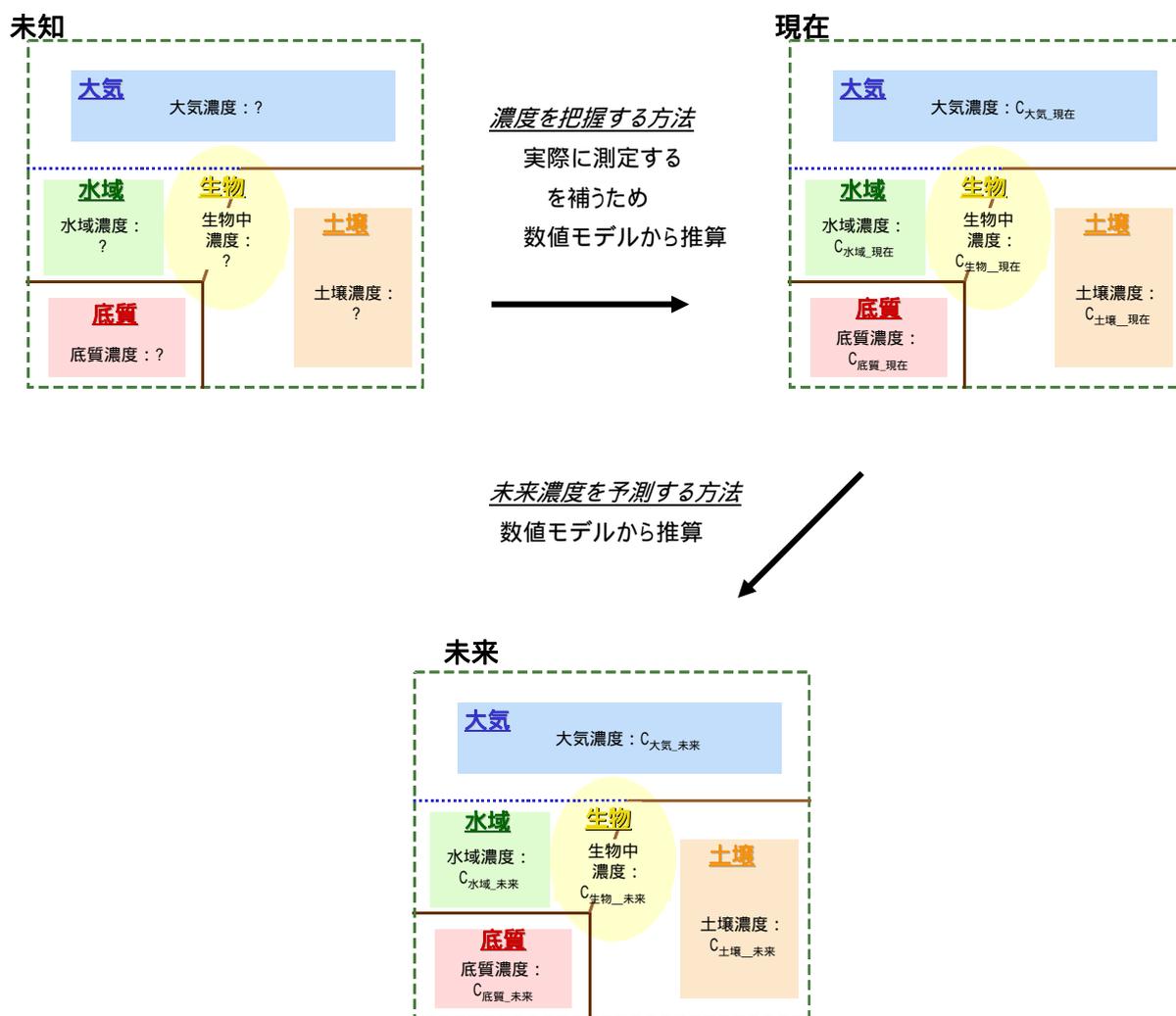


図 2.14 環境中の濃度把握方法

2.6.1. 予測モデルについて

予測モデルは、目的(定性的な濃度予測、一般的な環境の濃度予測、局地的環境の濃度予測、代替物質との濃度比較、地域間の濃度比較、対策に対する効果の予測、経時的な濃度予測等)により、設定する仮定や数値モデル化が異なる。そのため、予測モデルは目的に応じて多種作成されて紹介されている。どの環境媒体の濃度が高くなるかといった定性的な濃度予測の場合、定常状態や平衡状態を仮定して数値モデル化する。また、経時的な濃度変化を確認したいときには、流出入する量の変化や各媒体間での移動速度の変化に対応させる必要があり、非定常計算を行う。化学物質の予測方法として濃度の代わりにフガシティー(逃散能)(Mackay, 1991)(熱力学的な状態をあらわす変数)がしばしば用いられる。

化学物質挙動解析モデル例の比較を表 2.6 を示す。さらに参考として、化学物質モデルデータベースの URL 及びダイオキシン類についてのモデルについての報告のいくつかを参考資料として以下に示す。

化学物質環境動態モデルデータベース、国立環境研究所化学物質環境リスク研究センター
(<http://w-chemdb.nies.go.jp/models/index.html>)

Exposure Assessment Tools and Models, U.S.EPA The Office of Pollution Prevention and Toxics
(<http://www.epa.gov/opptintr/exposure/>)

Yoshida,K., Nakanishi,J. (2003) Estimation of Dioxin risk to Japanese from the past to the future. *Chemosphere* 53(4), 427-436.

Suzuki,N., Yasuda,M., Sakurai,T., Nakanishi,J. (2000) Simulation of long-term environmental dynamics of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans using the dynamic multimedia environmental fate model and its implication to the time trend analysis of dioxins. *Chemosphere* 40(9-11), 969-976.

平井 康宏, 加藤 利崇, 高月 紘, 酒井 伸一, 2001、発生源推定と動的な多媒体環境運命予測によるヘキサクロロベンゼンの底質濃度トレンド推定 *環境化学*, 11(4), 793-804.

表 2.6 既存の化学物質予測モデルの特徴

モデル構造		CalTOX	ChemCAN	HAZCHEM	SimpleBOX	Suzuki et al. (2000)
定式化		フガシティー	フガシティー	フガシティー	濃度	濃度
解法		Excel	解析解	行列による逆解法	Lotus123 コンパイル	非定常計算
適用環境		カリフォルニア州	カナダの24地域と全域	ヨーロッパ10地域と全域	オランダ	日本全域
区画の 取り 扱い	大気	考慮				
	土壌	1領域3層	1領域	2領域(土地利用を考慮)	3領域(土地利用を考慮)	1領域
	底質	考慮				
	水域	考慮				
	水生生物		水域の1成分		独立した区画	
	懸濁物質		水域の1成分		独立した区画	水域の1成分
	陸域の植生	考慮	(別途に暴露量モデルで考慮)			
同一 媒体中 の過程	土壌	揮発とガス吸着				
	水域	揮発とガス吸着				
	底質	吸脱着				
	水生植物		平衡状態(分配係数で考慮)		一次反応式で考慮	
媒体間 の過程	土壌 大気	土壌粒子の再浮遊	-			土壌粒子の再浮遊
	大気 土壌	湿性沈着、乾性沈着				
	大気 水域	湿性沈着、乾性沈着				
	土壌 水域	土壌水流出と侵食				
	水域 底質	堆積過程				
	底質 水域	堆積物の再浮遊				堆積物の再浮遊溶出
	その他	植物による取り込み				
分解などによる減少過程		一次反応式で考慮				
領域 外へ の流 出	大気	移流				移流
	土壌	地下水に流出	水域に流出		地下水に流出	
	水域	移流				移流
	底質	埋没				

参照; SETAC, 1995

2.6.2. ダイオキシン類の挙動の説明

ダイオキシン類の環境中における挙動の把握のために、発生源、各媒体での蓄積形態、媒体間の移動過程を図 2.15 に示す。

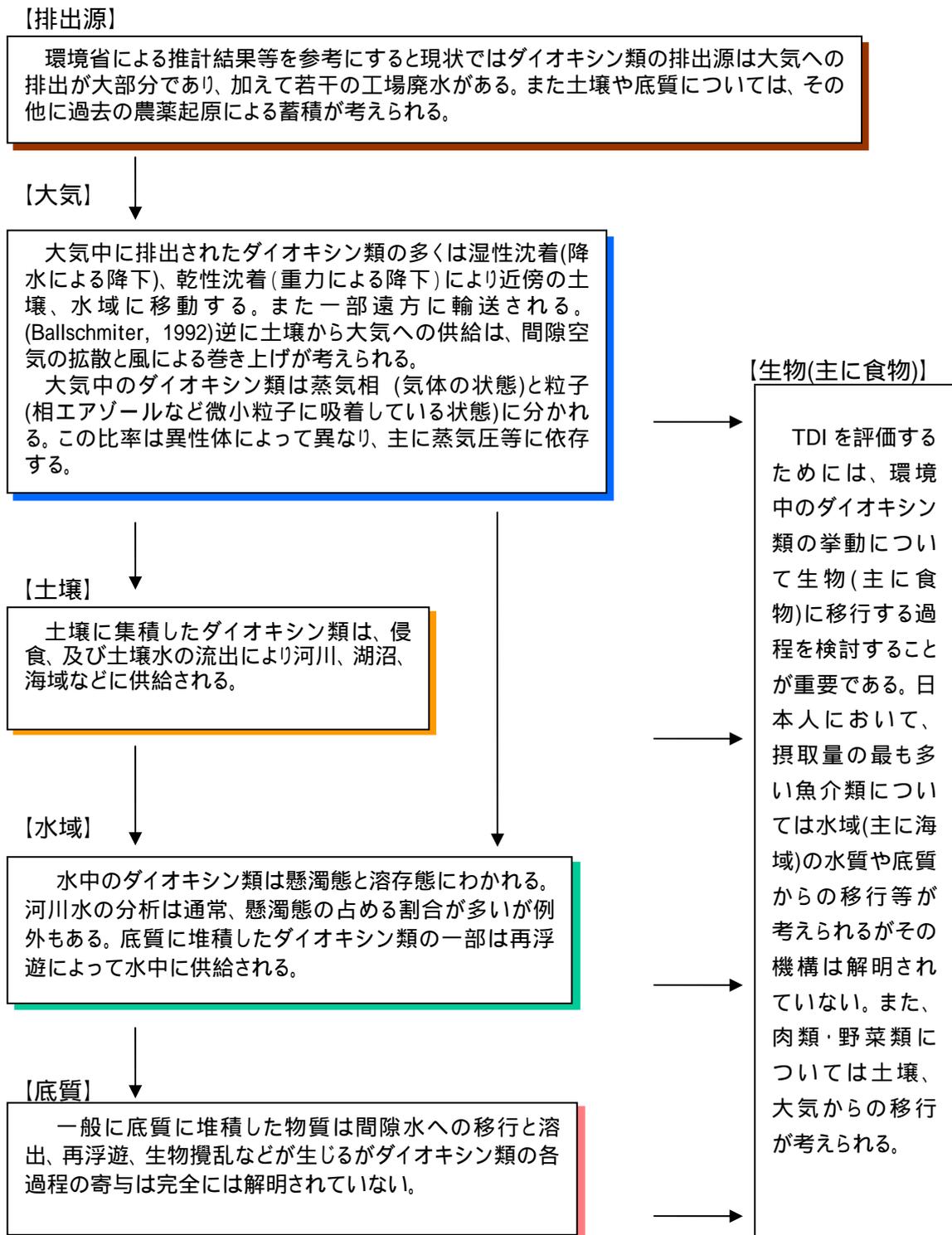


図 2.15 ダイオキシン類の媒体間の移動

ダイオキシン類の挙動

環境中に排出されたダイオキシン類が循環し(人間が摂取する食物を含む)各媒体に蓄積する過程を図 2.16 に示す。

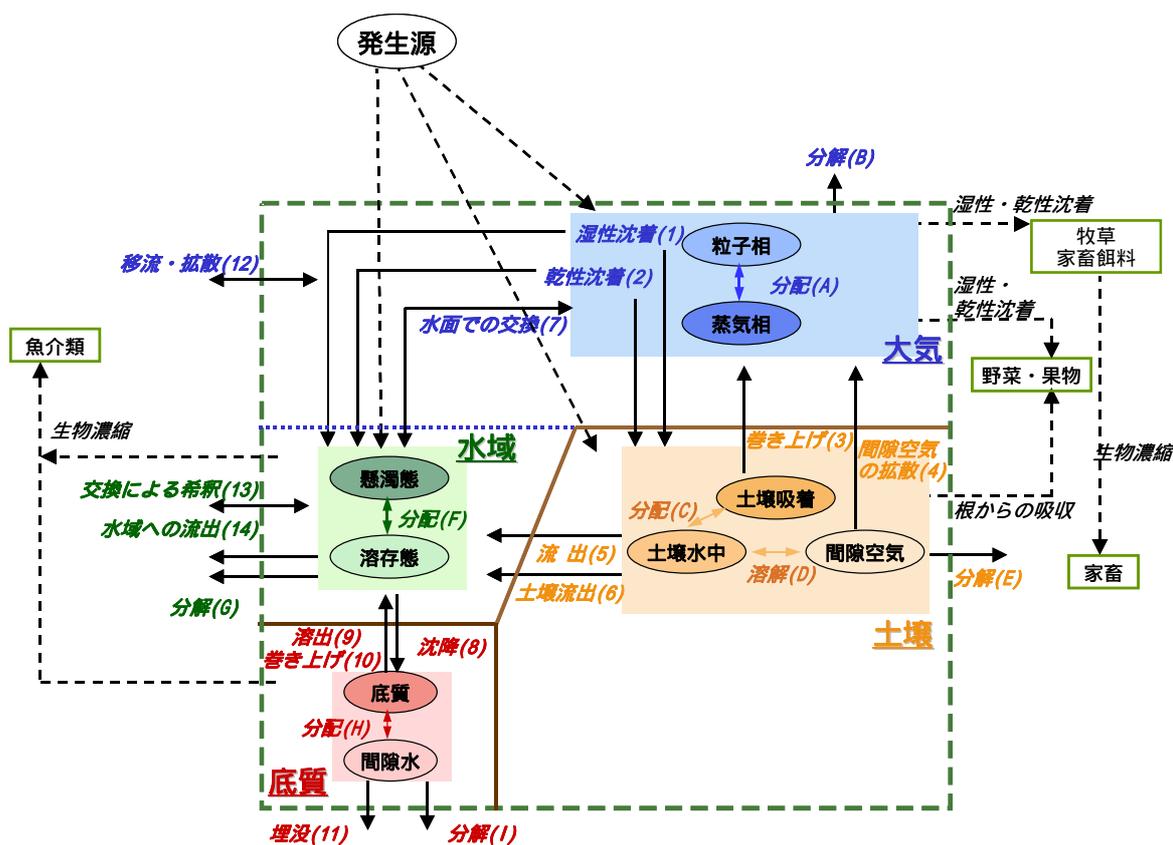


図 2.16 環境中のダイオキシン類の移行と蓄積の概念図

また、挙動(媒体間・媒体内の移行、蓄積過程)を定量化する試みはいくつか行われている。表 2.7 に各挙動解析に用いられている主なパラメータの例を示す。

表 2.7 挙動過程と関連するパラメータ

分類	媒体	過程	番号	算出に用いられる物理化学定数、及びパラメータ(例)
異なる媒体間(輸送)	大気区画 土壌区画	湿性沈着	(1)	溶解度、ヘンリー定数、洗浄係数
		乾性沈着	(2)	エアロゾルの沈降速度定数
		巻き上げ	(3)	風速、摩擦係数
		間隙空気の拡散	(4)	拡散係数、空隙率
	土壌区画 水域区画	流出	(5)	流出
		土壌流出	(6)	侵食速度定数
	大気区画 水域区画	湿性沈着	(1)	溶解度、ヘンリー定数、洗浄係数
		乾性沈着	(2)	エアロゾルの沈降速度定数
		水面での大気との交換	(7)	境界層厚、拡散係数
	水域区画 底質区画	懸濁粒子の沈降	(8)	沈降速度定数
		溶出	(9)	流速、摩擦係数、空隙率
巻き上げ		(10)	流速、限界掃流速	
埋没		(11)	堆積速度定数	
媒体外との交換	領域外大気	大気の流れ・拡散	(12)	風速等
	領域外水域	水域の交換による希釈	(13)	流量等
同一媒体内(移動)	大気区画	粒子相と蒸気相の分配	(A)	蒸気圧、融点
		分解	(B)	分解速度定数、反応量子収率
	土壌区画	土壌中の分配(土壌中の吸・脱着)	(C)	有機炭素-水分配係数、有機炭素含有率 オクタノール-水分配係数
		間隙大気の溶解	(D)	溶解度、ヘンリー定数
		土壌中の分解	(E)	分解速度定数
	水域区画	水中の分配(溶在態と懸濁態)	(F)	有機炭素-水分配係数、有機炭素含有率 オクタノール-水分配係数
		水中の分解	(G)	分解速度定数
	底質区画	底質中の分配(底質と間隙水)	(H)	有機炭素-水分配係数、有機炭素含有率 オクタノール-水分配係数
		底質中の分解	(I)	分解速度定数
生物への移行と濃縮	水域、底質	水生生物への移行濃縮		濃縮係数
	生物への移行・濃縮	家畜への移行・濃縮		濃縮係数
		牧草、家畜飼料への沈着		エアロゾルの沈降速度定数、分解速度定数
		野菜・果物への沈着		エアロゾルの沈降速度定数、分解速度定数
		根菜の根からの吸収		濃縮係数、土壌-水分配係数

3. 大気中の挙動

図 3.1 に大気中のダイオキシン類の挙動の一例について示す。排出源より大気中に排出されたダイオキシン類は、大気中の粒子に吸着した状態で粒子相に存在するものと、気体の状態で蒸気相に存在するものとに分配される。それぞれの形態で存在するダイオキシン類の大気外への移動には、土壌、水域への湿性沈着・乾性沈着、水域への溶解、対象地域外への移流・拡散がある。また他の媒体からの大気への移動は、水面からの蒸発、土壌粒子の巻き上げ、土壌間隙空気の拡散が挙げられる。変換プロセスとしては分解が挙げられる。

上記で示した主な大気中の挙動について、大気内の挙動と大気とその他の媒体間の挙動とに分けて表 3.1 に示す。各プロセスは、図 3.1 の記号とともに、各挙動が大気ダイオキシン類量を減少させるプロセスを“-”で、増加させるプロセスを“+”で示す。また各プロセスを式化する際に必要とされる主なパラメータの一例も同表に示す。

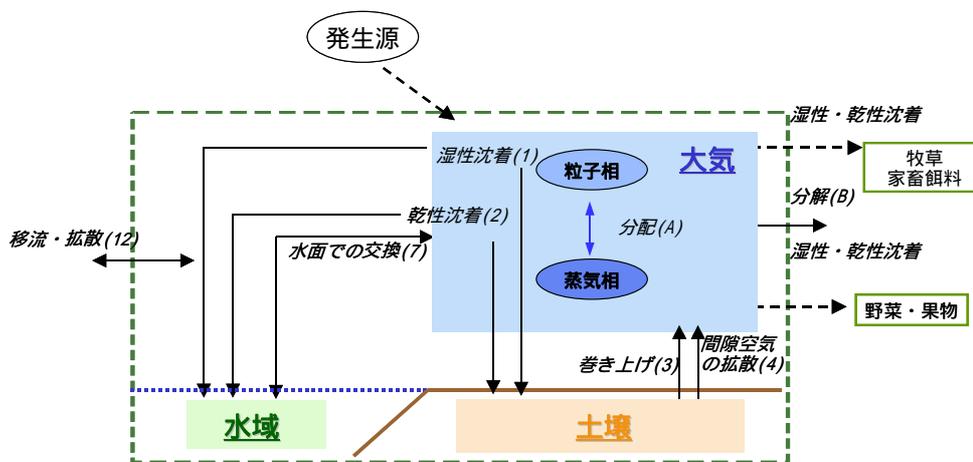


図 3.1 大気中の挙動

表 3.1 大気中の挙動に関連するプロセス

対象媒体	プロセス	記号	増減	算出に用いられる物理化学的定数・パラメータ(例)	
大気内	大気	粒子相と蒸気相との分配	(A)	±	蒸気圧
大気と他媒体間	土壌	湿性沈着	(1)	-	洗浄係数、ヘンリー定数、エアロゾルの沈降速度定数
		乾性沈着	(2)	-	エアロゾルの沈降速度定数
		巻き上げ		+	土壌巻き上げ量、限界風速、被覆率
		間隙空気の拡散		+	拡散係数、境界層厚、分子拡散係数、空隙率
	水域	湿性沈着	(1)	-	- 土壌間の湿性沈着同様 -
		乾性沈着	(2)	-	- 土壌間の乾性沈着同様 -
		交換	(7)	±	分子拡散係数、ヘンリー定数、境界層厚
	植物	湿性沈着	(1)	-	- 土壌間の湿性沈着同様 -
		乾性沈着	(2)	-	- 土壌間の乾性沈着同様 -
		生物への移行・濃縮		-	エアロゾルの沈降速度定数
生物	吸着		-	エアロゾルの沈降速度定数	
領域外	移流と拡散	(12)	-		
変換	分解		-	分解速度定数	

ダイオキシン類の挙動

3.2. 媒体間での挙動

大気中ダイオキシン類の他媒体間での代表的なプロセスとして、次の 4 プロセスが挙げられる。沈着(湿性、乾性)による大気から土壌・水域への移動、巻き上げによる土壌から大気への移動、土壌間隙から大気中への拡散、蒸気相と水域の溶存態との交換である。

個々のプロセスを式化した一例を次に示す。

3.2.1. 沈着

沈着には降水作用による湿性沈着と、重力・乱流拡散による乾性沈着がある。図 3.3 はその概念図である。

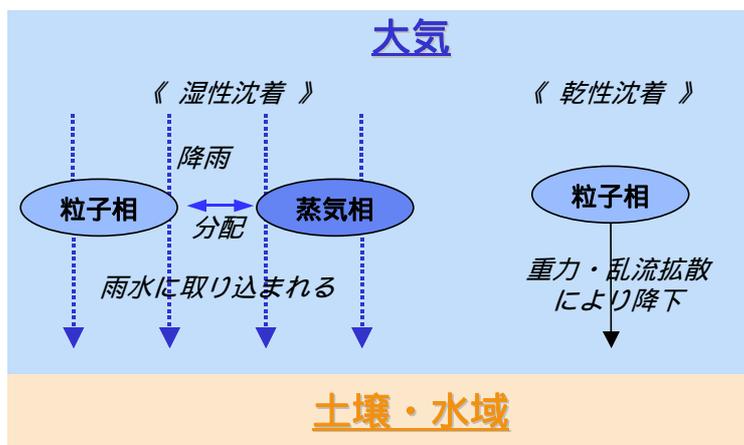


図 3.3 湿性沈着・乾性沈着の概念図

湿性沈着

大気中のダイオキシン類は、降水作用(雨、雪、雹など)により物理的に洗い流され、土壌及び水域に沈着する。大気中のダイオキシン類は、蒸気相及び粒子相に存在し、各相で湿性沈着が行なわれる。

蒸気相(気体)のダイオキシン類は、雨水(液体)に溶け込み大気中から除去される。雨水に溶け込むダイオキシン類量から蒸気相の湿性沈着フラックスが求められる。雨水に取り込まれる量は、雨水と大気(気体)とが平衡状態にあることを仮定し、ヘンリーの法則(8.1.3 章)を用いて算出する。この仮定は環境大気の蒸気相中の化学物質が降雨に取り込まれる速度が十分に速い場合に成立する。

雨滴に取り込まれる過程を速度論的に取り扱う事例もあるが(SO_2 の取り込みなど)時定数は数分のオーダーである。長期的な変動を検討する場合は、目的局所平衡は妥当な仮定である。ただしヘンリー定数を用いて計算では、純水の雨水への取り込み量なので、疎水性の物質の場合は他のマトリクス(媒質)によって形成される液滴上面の油膜への溶け込みにより、湿性沈着フラックスはさらに大きくなるが予想される。逆に、平衡に達していない場合は、フラックスはより小さくなる。

粒子相のダイオキシン類は、落下する雨水へのブラウン拡散、慣性衝突、さえぎり等によって取り込まれる。この機構は複雑であるが、洗浄係数という一つのパラメータで簡略化して取り扱うことがしばしば行われる。ブラウン拡散は、エアロゾルの粒子が小さいほど、また慣性衝突やさえぎりによる捕捉は逆に粒径の大きいものほど捕捉量が大きくなり、洗浄係数が大きくなる。

乾性沈着

非降雨時の大気中粒子状物質は、地表(土壌、植物、水面)に重力や乱流拡散等によって沈着する。この乾性沈着により重力による沈着量はエアゾールの沈降速度を用いて評価することが可能である。

また本ハンドブックの作成に当り、湿性・乾性沈着量についての実験を行った。実験の詳細については、9章に示す。

3.2.2. 流域土壌の巻き上げ

土壌粒子中のダイオキシン類は、風による土壌の侵食によって巻き上げられ大気中へ輸送される。その土壌からの巻き上げ量は、巻き上げフラックスに土壌区画の表面積を乗じることで得ることが出来る。

巻き上げフラックスの算定は地上風と土壌の状態から算定する。算定のためには土壌の巻き上げ量は、巻き上げが起きる土壌を限定するための土壌の植物による被覆率、風速、巻き上げが起こりうる風速を限定するための限界風速、などから算出する。

3.2.3. 土壌間隙空気の拡散

土壌の気相中ダイオキシン類は、土壌の間隙空気から大気へ拡散される。土壌間隙大気の拡散量は、土壌気相と大気の蒸気相との交換フラックスに土壌面積を乗じることで算出できる。土壌間隙からの拡散は、境界層の厚さ、空隙率、大気拡散係数に依存すると考えられる。

3.2.4. 蒸気相と水域の溶存態との交換

水面では、蒸気相と水域の溶存態との交換が行なわれる。交換量は、水面の大気との境界層の拡散フラックス(単位面積単位時間あたりの拡散量)に依存する。通常、水面の拡散フラックスを求める方法として一般に用いられている方法を以下に示す。この算出方法では、大気と水域の間に薄い境界層を想定し、上面は大気と平衡状態、下面は水中の濃度と等しいとして拡散によって計算される。風速、水面状態の影響は境界層厚として考慮される。このほかに蒸発過程などによりダイオキシン類の水中・大気中の輸送が生じると考えられる。

ダイオキシン類の挙動

3.3. 変換

3.3.1. 分解

ダイオキシン類の大気における分解では光によるものが重要な機構の一つであると考えられる (Karlheinz et al., 1999)。光分解については、有機溶媒中での反応についての研究は多く存在するが、環境中での分解速度についてはまだ不確実性を多く含んでいる。光分解には直接的な反応と間接的な反応があり以下にその詳細を示す。

また、U.S.EPA ではダイオキシン類の半減期を媒体ごとに紹介している。以下に参考資料として示す。

U.S.EPA (1998) Chemical Fate Half-Lives for Toxics Release Inventory (TRI) Chemicals.

(<http://www.epa.gov/opptintr/exposure/docs/trichem.pdf>)

【直接光分解】

直接光分解では物質は太陽光を吸収し、励起状態から反応する。この反応は環境の様々な部分で生じ、反応速度も過程によって異なる。PCDDs、PCDFs の分解は 290 nm 以上の波長の光を吸収する (Pohland et al., 1972; Auty et al., 1984)。この直接光分解速度は、光量子収率による (Atkinson, 1997)。また、蒸気相の直接光分解は、測定が困難であることから研究例は少ない。

【間接光分解】

間接光分解では、NO₃ラジカルや O₃ラジカル、OHラジカルのような不安定な反応性物質が太陽光エネルギーで生成し、環境中の化学物質と反応する。NO₃ラジカルや O₃ラジカルは OHラジカル反応と比較して反応速度が小さいことから、OHラジカルとの反応が主なプロセスであると考えられている (Atkinson, 1997)。以下に蒸気相及び粒子相における分解について述べる。

蒸気相

その特徴は明らかになっていないが、最も重要な分解機構の一つと考えられているガス態の分解は、OHラジカル反応による影響が最も大きいと考えられている (Atkinson, 1997)。ここでは、OHラジカルのみでの分解速度定数及び半減期について示す。OHラジカルと各塩素数のガス態 PCDDs 及び PCDFs のモデル計算により算出された反応速度定数 (Atkinson, 1996, 1997; Brubaker et al., 1997) 及び、大気中 OHラジカル濃度を 9.7×10^5 mol/cm³ (Prinn et al., 1995) とした場合の対流圏における半減期を表 3.2 に示し、グラフ化したものを図 3.4 に示す。反応機構としては、OHラジカルが主として芳香族環のハロゲン置換されていない位置に付加し、ヒドロキシシクロヘキサジエニル構造となり、この中間段階は通常水酸化された 2 次生成物を形成して安定する (Atkinson, 1991)。また反応性は、塩素数の増加に伴い低下する。

粒子相

粒子結合態の分解は非常にゆっくり行われるか、行われないと考えられている (Karlheinz et al., 1999)。

2,3,7,8-TeCDD・・・飛灰吸着の状態、実験室の環境下で模擬太陽光を 40 時間照射された場合、2,3,7,8-TeCDD の減少量は 8% と小さい (Mill et al, 1987)。

2,3,7,8-TeCDD・・・実環境にて飛灰中 (病院焼却炉、一般廃棄物焼却炉、石炭発電所) の CDDs、CDFs は、2～6 日の間では光分解は起こらなかった (Koester et al., 1992)。

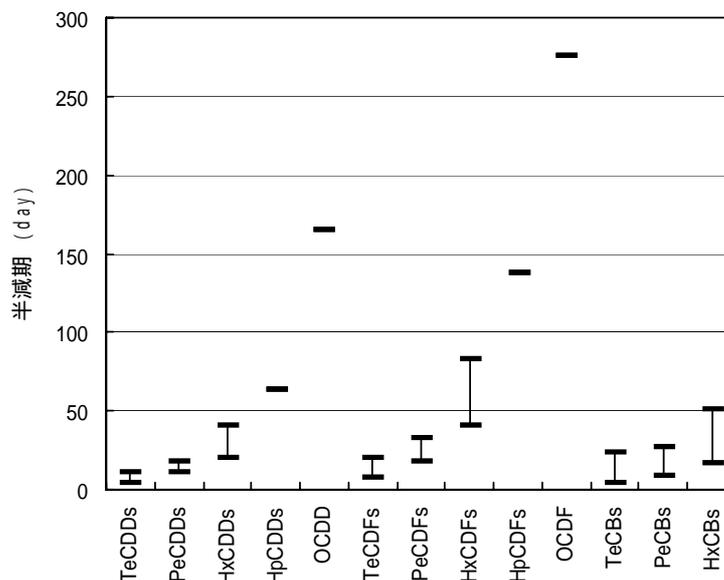
表 3.2 対流圏蒸気相における PCDDs/ PCDFs/ Co-PCBs
の OH ラジカルによる半減期

同族体	反応速度定数 ¹⁾ K _{OH} [(10 ⁻¹² cm ³ / mol·sec)]	半減期 ²⁾ t ^{1/2} [day]	出典	手法
TeCDDs	0.7 ~ 1.7	5 ~ 12	Atkinson(1997)	分推
PeCDDs	0.45 ~ 0.75	11 ~ 18	"	分推
HxCDDs	0.2 ~ 0.4	41 ~ 21	"	分推
HpCDDs	0.13	64	Brubaker(1997)	分推
OCDD	0.05	165	"	分推
TeCDFs	0.4 ~ 1.0	8 ~ 21	Atkinson(1997)	分推
PeCDFs	0.25 ~ 0.45	18 ~ 33	"	分推
HxCDFs	0.1 ~ 0.2	41 ~ 83	"	分推
HpCDFs	0.06	138	Brubaker(1997)	分推
OCDF	0.03	276	"	分推
TeCBs	0.35 ~ 1.7	5 ~ 24	Atkinson(1997)	分推
PeCBs	0.3 ~ 0.9	9 ~ 28	"	分推
HxCBs	0.16 ~ 0.5	17 ~ 52	"	分推

1) 25 °C における反応速度定数 (計算値)

2) $t_{1/2} = \ln 2 / (K_{OH} \cdot [OH])$, $[OH] = 9.7 \times 10^5$ [mol/cm³] (Prinn et al.,1995)

分:分析値、推:推算値



(出典:表 3.2 を参照)

図 3.4 対流圏蒸気相における PCDDs / PCDFs/ Co-PCBs
の OH ラジカルによる半減期

4. 土壌中の挙動

図 4.1 に代表的な土壌中ダイオキシン類の挙動について示す。土壌中のダイオキシン類は、土壌粒子に吸着したものと、土壌間隙の水中及び空気中とに分配されている。それぞれの形態で存在するダイオキシン類の土壌以外の媒体への移動は、大気への巻き上げ、間隙空気の拡散、水域への流出、土壌流出が挙げられる。また他の媒体からの土壌への移動は、大気からの湿性沈着、乾性沈着が挙げられる。変換プロセスとしては、分解が挙げられる。

上記で示した主な土壌中の挙動について、同一媒体(大気)内の挙動、媒体間の挙動に分けて表 4.1 に示す。各プロセスは、図 4.1 の記号とともに示し、各挙動が土壌中ダイオキシン量を減少されるプロセスを“-”で、増加させるプロセスを“+”で示す。各プロセスを定式化する時に、用いられるパラメータ条件の一例についても示す。

土壌中の挙動では、有機炭素-水分配係数と有機炭素含有率が重要な値となる。

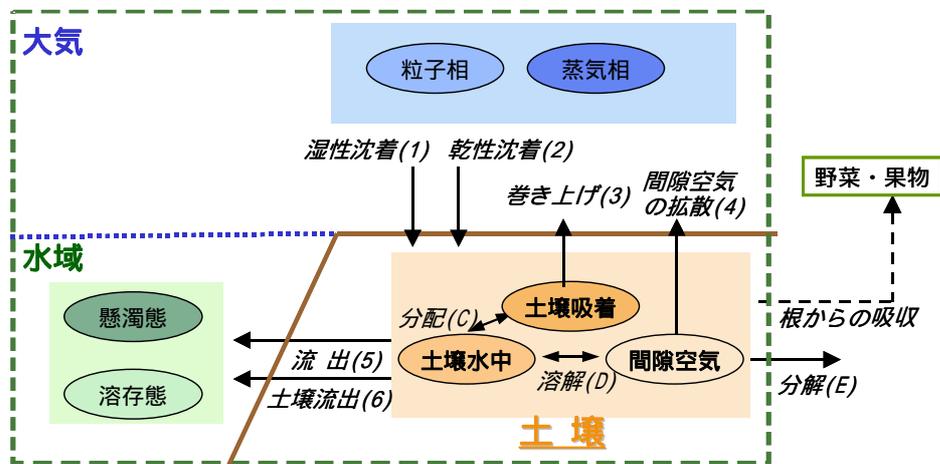


図 4.1 土壌中の挙動

表 4.1 土壌中の移行と蓄積

対象媒体		プロセス	記号	増減	算出に用いられる 物理化学定数・パラメータ(例)
同一媒体内	土壌	土壌吸着、土壌水中、間隙 空気間での分配	(C) (D)		水分含有量、空隙率、土壌密度、吸着定数、 ヘンリー定数
土壌と 他媒体間	大気	湿性沈着	(1)	+	洗浄係数、ヘンリー定数、 エアロゾルの沈降速度定数
		乾性沈着	(2)	+	エアロゾルの沈降速度定数
		巻き上げ	(3)	-	土壌巻き上げ量、限界風速、風速、土地利用
		間隙空気の拡散	(4)	-	拡散係数、境界層厚、分子拡散係数、空隙率
	水域	流出	(5)	-	土壌層厚、水分含有量、流出量
		土壌流出	(6)	-	侵食速度定数
植物	根からの吸収		-	濃縮係数、土壌-水分配係数	
変換		分解	(E)	-	分解速度定数

4.1. 同一媒体内での挙動

4.1.1. 土壌吸着、土壌水中、間隙空気間での分配

土壌中では、ダイオキシン類は土壌粒子に吸着したものの(固相)、間隙水中に溶解しているもの(液相)、そして間隙空気に含まれるもの(気相)に分配される。その分配は物性及び土壌の性質に左右される。以下に固相 液相及び液相 気相の分配について説明する。

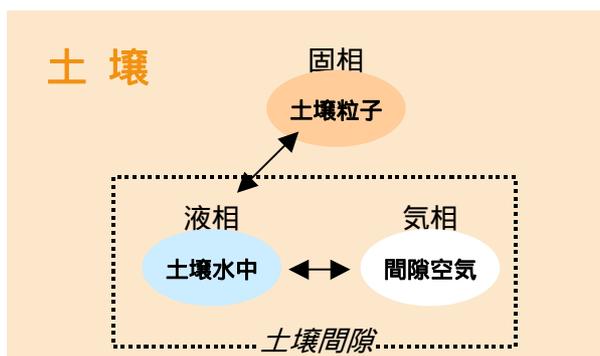


図 4.2 土壌中における媒体内の挙動

【土壌水中量と土壌粒子の吸着量(固相 液相)の分配】

土壌中の粒子に吸着するか土壌水中に溶解するかは、汚染物質の土壌中に存在する有機炭素への吸着のしやすさによって表される。土壌粒子に吸着している汚染物質は、その粒子に含まれる有機炭素へ吸着しており、その吸着のしやすさを示したパラメータとして有機炭素-水分配係数が挙げられる。分配に影響する要素の一つとして極性が考えられる。非極性物質は有機炭素-水分配係数が大きく有機物質に吸着しやすいことから粒子の種類により多く吸着する。逆に極性物質は、水に溶けやすいことから土壌水中に多く分配される。

ダイオキシン類の場合、非極性物質であることから、有機炭素に吸着しやすく、水に溶けにくい。よって水中に溶出する量は少なく、土壌粒子に吸着しているものが多い。

分配係数を用いた固相 液相の分配は、以下の式で計算される。

$$D_{\text{soil}} = D_{\text{solution}} \times K_d$$

D_{solution} : 土壌水中の濃度(pg/m³)

D_{soil} : 土壌粒子中の濃度(pg/g)

K_d : 吸着定数 ($K_{\text{OC}} \times \text{OC}$ で求めた。OC は土壌中の有機炭素の比率を示す。)

また分配係数については 8.1.4 章で述べる。

ダイオキシン類の挙動

【土壌水中と間隙空气中(液相 気相)での分配】

土壌水中に存在するか、間隙空气中に存在するかは、その汚染物質の気化しやすさで表すことができる。これを表すパラメータとしてヘンリー定数(8.1.3 章)がある。ヘンリー定数が大きく、気化しやすい物質は、間隙空气中に多く分配される。ヘンリー定数を用いた液相 気相の分配は、以下の式で計算される。

$$D_{\text{solution}} = D_{\text{air}} \times R \times T / H$$

D_{solution}	: 土壌水中の濃度(pg/m^3)
D_{air}	: 間隙空气中の濃度(pg/m^3)
H	: Henry 定数($(\text{Pa} \cdot \text{m}^3)/\text{mol}$)
R	: 気体定数($(\text{Pa} \cdot \text{m}^3)/\text{mol} \cdot \text{K}$)
T	: 気温(K)

4.1.2. 移動

上記では土壌中の状態の移動について述べたが、ここでは土壌中の深さ方向への移動について示す。深さ方向への挙動には塩素数による差が見られないことから、土壌中でのダイオキシン類の移動は化学的な吸着脱離反応に由来せず、物理的な輸送過程に支配されていると考えられている(McLachlan et al., 1996)。一般的には、物質に対する土壌の吸着力が強ければ、その物質の土壌中での移動速度は小さくなる。また土壌中の有機物の量が多ければ、非極性物質(脂溶性物質)に対する土壌の吸着力は強くなる(Yanders et al., 1989)。ダイオキシン類は土壌への吸着力が強く、上下の移動がほとんどないと報告されている。以下にその移動速度についての知見を示す。

土中に 40ppt の TeCDD 含有のオレンジ剤を添加した結果、12 年間で約 10cm の移動が実験にて確認された。
: (Freeman et al., 1985)

土壌カラム 0 ~ 125cm に採取した土壌中では 4 年間でほとんど移動は見られない。
: (Freeman et al., 1986)

土壌表面のダイオキシン類は土壌表面数 cm 以内に存在する。
: (Liem, 1993)

大阪府能勢町の土壌では、深さ 0 ~ 5cm で 2,900 pg-TEQ/g、深さ 5 ~ 10cm で 520 pg-TEQ/g、深さ 15 ~ 20cm で 100 pg-TEQ/g、深さ 0.5 m、1.0 m、2.0 m では 1 pg-TEQ/g 以下であった。
: (豊能郡美化センターダイオキシン対策検討会, 1998)

4.2. 媒体間での挙動

土壌中のダイオキシン類が、他の媒体から流入する代表的なプロセスには、大気からの湿性・乾性沈着があり、流出プロセスとしては、間隙空気の拡散、土壌巻上げによる減少、土壌水の流出、侵食等による土壌の流出等が挙げられる。以下に土壌とその他の媒体間での挙動の定式化例について述べる。

4.2.1. 大気からの沈着

3.2.1 章に示した。

4.2.2. 大気への巻き上げ

3.2.2 章に示した。

4.2.3. 土壌中間隙空気からの拡散

3.2.3 章に示した。

4.2.4. 土壌からの水域への土壌水流出

土壌水中の溶存態ダイオキシン類は水域へ流出する。ダイオキシン類が流出する量は、土壌水中のダイオキシン類濃度に流出量を乗じて求めることができる。土壌水中のダイオキシン類の実測値はほとんどないが土壌の分析結果と、分配係数から推定する。また流出量を得るためには対象流域の水収支を把握することが必要である。

ただしダイオキシン類は難溶解性のため土壌水として流出する量は少ない。

4.2.5. 侵食等による土壌の流出

土壌の粒子に吸着しているダイオキシン類は、侵食作用によって河川に輸送される。ダイオキシン類の侵食量は、土壌中のダイオキシン類濃度と土壌侵食量によって決まる。土壌侵食は主に降雨時の土砂によるもので、侵食量は土壌の特性に依存している。実際には地表面処理や堤防、その他の土壌侵食を防ぐ対策のために侵食が防止されることから、土壌特性だけでなく、人為的な影響を考慮する必要がある。

ダイオキシン類の挙動

4.3. 変換

4.3.1. 分解

一般的に土壌中に存在するダイオキシン類は非常に安定で、分解速度は非常に小さい。そのため半減期は長く、短くて数十年と多くの報告では見積もられている。土壌中のダイオキシン類の分解については、光化学的分解と微生物的分解が考えられている。光化学的分解が環境中におけるダイオキシン類の最も重要な分解作用であるが、土壌中においては光の透過が妨げられるため、土壌表層部でのみ起こる(土壌中のダイオキシン類に関する検討会, 1999)。以下にダイオキシン類の光分解及び微生物的分解についての知見を紹介する。

土壌中の濃度に比べ土壌表面の濃度は非常に低いことから、ダイオキシン類の紫外線による光化学的分解が考えられる。農薬工場爆発事件がおこったセベソにおける地表 8cm 以下でのダイオキシン類の濃度は 8cm 以内の濃度の 10 倍であった。(Di Domenico et al., 1980)

光化学的分解は水素供給の元で加速し、表層の半減期は数日程度である。

(Liem et al., 1993)

土壌中の有機物やミネラルによってダイオキシン類の分解は行なわれない

(Paustenbach et al., 1992; Puri et al., 1992)

微生物学的分解については、好氣的、嫌氣的な分解実験の報告がされている。以下に報告例を示す。

2,3,7,8-TeCDD の微生物の分解はほとんどなされない。(Arthur et al., 1989)

セベソの農薬工場爆発事件による汚染土壌に有機堆肥を添加した結果、分解の促進は見られない。

(Camoni et al., 1982)

分解力が強い微生物 (*Phanerochaete chrysosporium*) による分解は約 2%であった。

(Bumpus et al., 1985)

また近年、リグニン分解酵素を分泌する白色腐朽菌によるダイオキシン類の分解の可能性についての研究が進められている。(高田ら, 1998)

4.4. 半減期

ダイオキシン類は非常に安定であり分解速度が遅いことから、半減期も非常に長い。2,3,7,8-TeCDD 以外の同族体や Co-PCBs の半減期についての報告は少ないが、一般的には、PCDFs は PCDDs より分解速度が速く、また、塩素化の程度が高いほど半減期は長いと言われている。

次に土壌中のダイオキシン類移動、分解を含めた自然条件下での半減期の測定例を示す。

2,3,7,8-TeCDD の半減期はセベソの農薬工場爆発事件にて放出された直後で 5 ヶ月、放出後 1 ヶ月で 1 年、放出後 17 ヶ月で 10 年以上 (Di Domenico et al., 1980)

2,3,7,8-TeCDD の半減期を砂及び粘土、ロームにおいて 435 ~ 650 日

(Kearney et al., 1972)

表層では 10 年、深層では 100 年

(Nauman et al., 1987)

光化学的分解は、汚染直後に生じる半減期の短いプロセスで、吸着された後の分解は蒸発等によるもので半減期は長期である

(Liem et al., 1993)

水田におけるダイオキシン類の半減期はおよそ 25 年(松山平野の実測値)

(脇本ら, 1998)

2,3,7,8-TeCDD では、地表面(地表 0.1cm)で 9 ~ 15 年、地表下で 25 ~ 100 年

(Paustenbach et al., 1992)

5. 水域中の挙動

図 5.1 に水域中ダイオキシン類の代表的な挙動について示す。水域中のダイオキシン類は、懸濁物質に吸着した懸濁態及び水中に溶けた状態の溶存態として存在する。ダイオキシン類の媒体外への移動は、大気への拡散や底質への沈着が挙げられる。また他の媒体からの水域への移動は、大気からの湿性沈着、乾性沈着、土壌侵食、土壌水流入、底泥からの巻き上げ、溶出、発生源からの流入が挙げられる。変換プロセスとしては、分解が挙げられる。

上記で示した主な水域中の挙動について、同一媒体(水域)内の挙動、媒体間の挙動に分けて表 5.1 に示す。各プロセスは、図の記号とともに示し、各挙動が土壌中ダイオキシン量を減少させるプロセスを“-”で、増加させるプロセスを“+”で表した。各プロセスを定式化する時に用いられるパラメータの一例も示す。

水中のダイオキシン類は懸濁態が大半を示す場合が多い(例外もある)。最も重要なプロセスの一つは、懸濁態の沈着である。土壌と同様に有機炭素含有率や有機炭素-水分配係数は重要な値である。

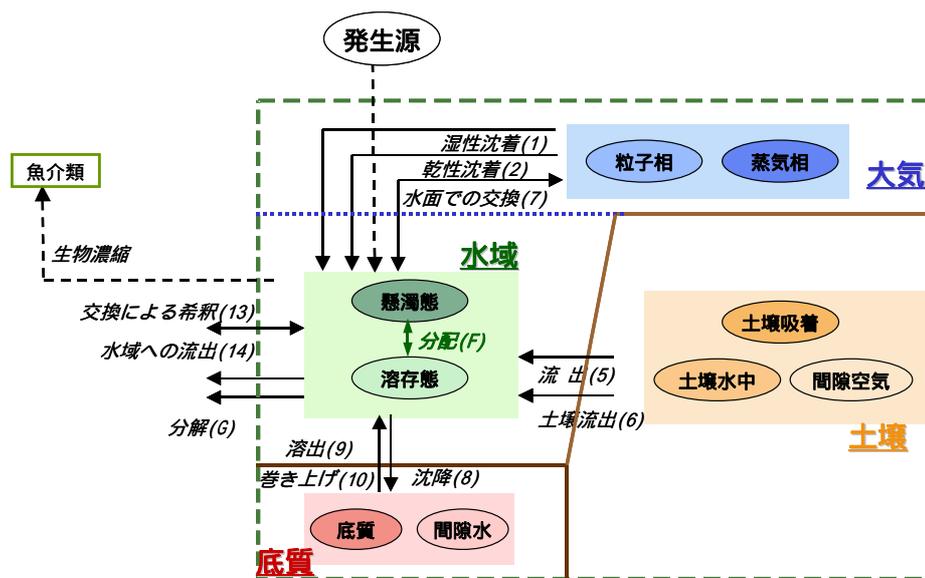


図 5.1 水中の挙動

表 5.1 水域の予測モデルに使用される代表的なプロセス

対象媒体		プロセス	記号	増減	算出に用いられる 物理化学定数・パラメータ(例)
同一媒体内	水中	懸濁態と溶存態での分配			吸着定数、有機炭素含有率、有機炭素 - 水分配係数
水域と他媒体間	大気	湿性沈着	(1)	+	洗浄係数、ヘンリー定数、エアロゾルの沈降速度定数
		乾性沈着	(2)	+	エアロゾルの沈降速度定数
		大気との交換	(7)	±	分子拡散係数、ヘンリー定数、境界層厚
	土壌	流出	(5)	+	土壌中水収支
		土壌流出	(6)	+	侵食速度定数
	底質	懸濁態の沈降	(8)	-	懸濁態の沈降速度定数
		底質からの溶出	(9)	+	分子拡散係数、境界層厚
底質の巻き上げ		(10)	+	巻き上げ定数、せん断応力、(流速、限界応力)	
生物	生物への移行・濃縮		-	濃縮係数	
領域外		交換による希釈	(13),(14)	-	
変換		分解	(G)	-	分解速度定数

5.1. 同一媒体内での挙動

5.1.1. 懸濁態と溶存態での分配

水中で懸濁態として生じるダイオキシン類は、有機物に吸着される。この割合は、有機炭素量に依存する。概念図を図 5.2 に示す。

懸濁態と溶存態との分配を求める式の例を下に示す。有機炭素と水との間の分配係数算出方法の 1 例であり、Karickhoff らの報告 (Karickhoff et al., 1979) を参考とした。

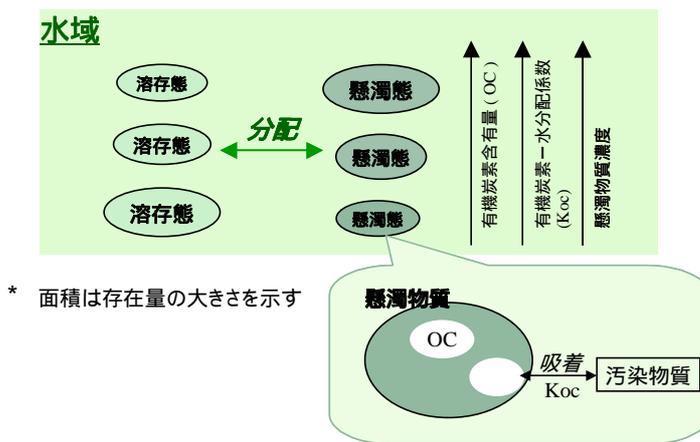


図 5.2 水中における懸濁態と溶存態の分配

(水中の懸濁態及び溶存態の分配の定式化)

$$E_{pat} / SS = E_{diss} \times K_d$$

$$K_d = K_{oc} \times OC$$

$$\text{Log}(K_{oc}) = \text{log}(K_{ow}) - 0.21$$

E_{diss} : 水中濃度(溶存態) (pg/m³)

E_{pat} : 水中濃度(懸濁態) (pg/m³)

SS : 水中の懸濁態濃度 (g/g)

K_d : 吸着定数 (-)

OC : 土壌中の有機炭素含有率 (g/g)

K_{oc} : 有機炭素と水との間の分配係数 (-)

5.2. 媒体間での挙動

水域からの流入流出としては、工場排水などによる供給、湿性乾性沈着による大気からの供給、水中と気相との交換、流域土壌からの供給、流域への流出、懸濁態の沈降、底質からの溶出、底質からの巻き上げ、分解による減少が考えられる。

5.2.1. 大気からの沈着

3.2.1 章を参照

5.2.2. 大気との交換

3.2.4 章を参照

5.2.3. 土壌からの水域への土壌水流出

4.2.4 章を参照

5.2.4. 侵食等による土壌の流出

4.2.5 章を参照

5.2.5. 懸濁態の沈降

水中のダイオキシン類は懸濁物質に吸着して懸濁態として底質へと沈降する。沈降量は沈降速度と懸濁態ダイオキシン類濃度に依存する。懸濁態の沈降による除去速度は以下の式から得られる。

$$\text{Sink} = Sv \times E_{pat}$$

Sink : 沈降フラックス (pg/(m²·day))

Sv : 懸濁態の沈降速度定数 (m/day)

E_{pat} : 水域中の懸濁態中ダイオキシン類の濃度 (pg/m³)

ダイオキシン類の挙動

5.2.6. 底質からの溶出

一般に化学物質の底質からの溶出は、間隙水濃度、直上水濃度、拡散係数、直上水濃度、拡散係数、境界層厚から、以下の式で計算される。

$$\text{Release}^j = D \times (F_{\text{solution}}^j - E_{\text{diss}}^j) / L$$

Release ^j	: 底質からの溶出速度 (pg/(m ² ·day))
D	: 水中のイオンの分子拡散係数 (m ² /day)
F _{solution} ^j	: 底質の間隙水中の濃度 (pg/m ³)
E _{diss} ^j	: 直上水の濃度(溶存態) (pg/m ³)
L	: 底質の境界層の厚さ (m)

5.2.7. 底質の巻き上げ

底質中のダイオキシン類は、巻き上げに伴って、水中に移動する。巻き上げフラックスの算出方法の例として、底質の巻き上げ量の計算式(Odd et al.,1972)を以下に示す。

$$\text{Res}_{\text{sed}}^j = M \times \left(\frac{\tau_{\text{cr}}}{\tau} + 1 \right) \times F_{\text{sediment}}^j$$

$$= \left(\frac{\tau_{\text{cr}}}{2} \right) \times f_w \times u_B^2$$

Res _{sed} ^j	: 底質の巻き上げ (pg/(m ² ·day))
M	: 巻き上げ定数(底質の含水比率、底質の種類などによる定数) (-)
τ	: 底面のせん断応力 (Pa)
τ_{cr}	: 巻き上げの生じる限界のせん断応力 (Pa)
F _{sediment} ^j	: 底質粒子中の濃度 (pg/g)
u _B	: 水域の流速 (m/s)
ρ_w	: 水域密度 (g/m ³)
f _w	: 摩擦係数変換 (-)

5.3. 分解

光分解は、有機溶媒が水中に存在し、水素ドナー存在下において促進される。溶媒中に存在するダイオキシンの光分解については、いくつか報告されていてその半減期は数分から数日に渡っていることが報告されている(Karlheinz et al., 1999)。溶媒をヘキサデカンとし、UV ランプによる光分解実験の場合、2,3,7,8-TeCDDの半減期は57分(Nestrick et al., 1980)と報告されている。また池の中の半減期は、0.94~2.5日と報告されている(Friesen et al., 1990a; Friesen et al., 1993)。粒子に吸着した状態のダイオキシン類の光分解実験では、溶媒中と比較すると分解が遅く、その半減期は数日から数週間と報告されている(Crosby et al., 1971; Nestrick et al., 1980; Buser, 1988)。

また、本ハンドブックの作成に当り、溶媒中のダイオキシン類の分解速度についての実験を行った。その詳細を10章に示す。

5.4. 半減期

主な減少プロセスは懸濁態の沈着によるものであり、その半減期は1,3,6,8-TeCDD、OCDDでそれぞれ2.6、4.0日という報告されている(Servos et al., 1992)。蒸発による2,3,7,8-TeCDDの半減期は、川、池についてそれぞれ15日、32日と推定されている(Podoll et al., 1986)。生物への移行・濃縮に関しては、その機構は明らかにされていない。

6. 底質中の挙動

図 6.1 に底質中ダイオキシン類の代表的な挙動について示す。底質中のダイオキシン類は、底質粒子に吸着したものと、底質間隙の水中とに分配されている。それぞれの形態で存在するダイオキシン類の媒体外への移動は、水域への底質の巻き上げと溶出が挙げられる。また他の媒体からの底質への移動は、水域中懸濁態の沈降が挙げられる。変換プロセスとしては、分解及び埋め立てプロセスが挙げられる。

上記で示した主な底質中の挙動を、同一媒体(底質)内の挙動と媒体間の挙動に分けて、表 6.1 に示す。各プロセスは、図 6.1 の記号で示し、底質中ダイオキシン量を減少されるプロセスは、“-”を増加させるプロセスは“+”で表した。各プロセスを式化する際に、必要とされるパラメータについても同様に示す。

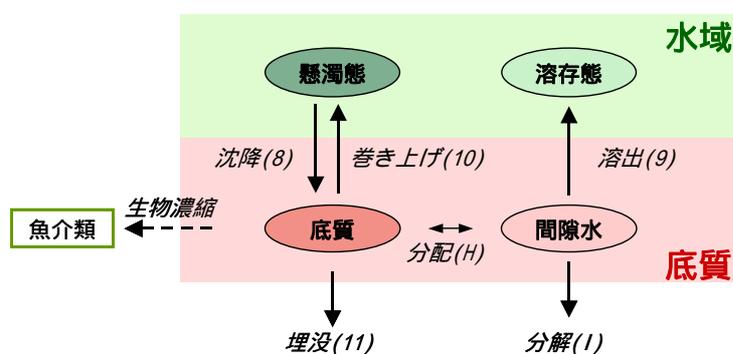


図 6.1 底質中の挙動

表 6.1 底質中の挙動

対象媒体		プロセス	記号	増減	算出に用いられる 物理化学定数・パラメータ(例)
同一媒体内	底質	底質粒子と間隙水との分配	(H)		空隙率、分配係数、底質の密度
	水域	沈降	(8)	+	懸濁態の沈降速度定数
		溶出	(9)	-	分子拡散係数、境界層厚
		巻き上げ	(10)	-	巻き上げ定数、せん断応力、水域密度、摩擦係数、流速、限界応力
	生物	水生生物へのへの移行・濃縮		-	濃縮係数
領域外		埋没	(11)	-	堆積速度定数
変換		分解	(I)	-	分解速度定数

ダイオキシン類の挙動

6.1. 同一媒体内の挙動

6.1.1. 底質中の分配

底質中のダイオキシン類には、底質に吸着された状態のものと、間隙水中に溶存態として存在するものがある。これらは、以下の式で分配される。どちらに分配されるかは、その底質の有機炭素含有率と汚染物質の性質に依存する。有機炭素への吸着のしやすさは、有機炭素-水分配係数によって示される。ダイオキシン類は非極性物質であることから、水に溶けにくく粒子に吸着しやすい。

底質に吸着されているダイオキシン類の量と、間隙水中のダイオキシン類量の関係式を以下に示す。

(底質粒子と底質間隙水との分配)

$$F_{\text{sediment}} = F_{\text{solution}} \times K_d$$

F_{solution} : 間隙水中の濃度 (pg/m³)

F_{sediment} : 底質粒子に吸着されている濃度 (pg/g)

K_d : 底質中の分配係数

6.2. 媒体間での挙動

底質の輸送には、沈降による供給、水域への溶出、底質の巻き上げ、埋没が挙げられる。輸送の中で重要なプロセスとしては、水域からの懸濁態の沈降である。また底質の巻き上げや溶出が起きる割合は、その要因である流速や場所によって異なる。

6.2.1. 水域からの沈降

5.2.5 章を参照

6.2.2. 水域への溶出

5.2.6 章を参照

6.2.3. 底質の巻き上げ

5.2.7 章を参照

6.3. 変換

分解と埋没が考えられる。

7. 生物相の挙動

ダイオキシン類は、その強い脂溶性と安定性から、環境中のダイオキシン類を取り込んで生物相へ蓄積される。生物相へのダイオキシン類移動の概念図を図 7.1 に示す。人への移行が考えられるのは、その摂取量が多い水生生物、肉、野菜などからである(参考; 2.5 章)。特に日本においては、水生生物からの摂取量の占める割合は大きい。そこで、本章では環境中のダイオキシン類がどのように水生生物、肉、野菜に移動するか、濃度推定を行なう上での予測モデルに使用する定式化例を示す。

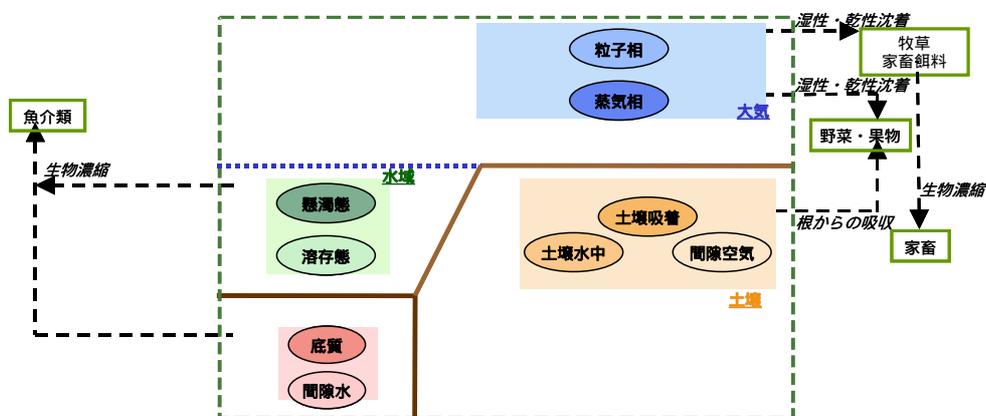


図 7.1 予測モデルの生物相における構造図

ダイオキシン類の挙動

7.1. 水生生物中濃度

水域に生息する生物は、環境媒体中(水中の溶存態、懸濁態、底質)に含まれるダイオキシン類を体内に取り込む。水生生物のダイオキシン類の移動概念図を図 7.2 に示す。水生生物は、ダイオキシン類を環境媒体を通して摂取する経路と、低次栄養段階の生物を通して摂取する経路が考えられる。また、取り込まれるダイオキシン類量は、代謝・排出が異性体によって異なることから、異性体によって生物への蓄積量が異なる。

その移動経路がどのように行なわれているのか、食物連鎖からの移行・濃縮はどのように行なわれているのかの説明をここで示す。また水生生物への移行・濃縮を示す濃縮係数を求める式の例も示す。

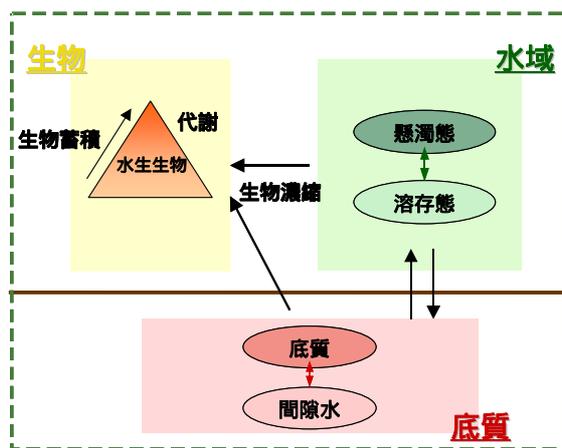


図 7.2 水生生物へのダイオキシン類移動経路

[水生生物への移行・濃縮経路]

環境媒体 水生生物

- ・ 水媒体から水生生物への移行・濃縮
- ・ 底質の経口摂取

低次栄養段階 高次栄養段階生物への移行・濃縮

以下に幾つかの報告されている知見を示す。

一般的な生物への移行・濃縮について

- ・ 多くの有機化合物の K_{ow} (参照:8.1.4 章)と生物濃縮係数(BCF)の関係が確立されている。(Veith et al., 1979)
- ・ 魚と水中での化学物質の濃度の平衡定数として生物濃縮係数(BCF)を定義しており、 $\log BCF = 0.85 \times \log K_{ow} - 0.70$ ($r^2 = 0.897$) であり、様々な化学物質の分配係数から推定されている。しかしながら PCDDs の BCF-Kow の関係では、BCF が過大に評価されており、溶存有機炭素への吸着分を含め評価されている可能性がある (Servos et al., 1989)。
- ・ 化合物種によって生物による濃縮率は異なる (先山ら, 1998)。

環境媒体からのダイオキシン類の生物濃縮 (bioconcentration) について

- PCDDs, PCDFs の生物濃縮係数 BCF (bioconcentration factor) は、PCBs や DDT とは違い、水溶解性や Kow のような性質から予想したものよりも低い事が報告されている (Muir et al, 1985)。
- PCDDs、PCDFs の蓄積がえら膜からの取り込みでは説明できないことから、生物濃縮の研究から生物蓄積の研究へと移行してきている。
(生物濃縮係数 BCF 生物蓄積係数 BAF(bioaccumulation factor))
- 生物への取り込みやすさを示す底質での BI (bioavailability index) は、塩素置換数が 4~6 の PCDDs、PCDFs においては塩素置換数が増加するにつれて減少することが示されている (Kuehl et al., 1987)。
- 蟹や海老のような無脊椎動物では、水から PCDDs、PCDFs のほとんど全ての異性体を取り込み、その組成を変えずに蓄積する (Oppenhuizen et al., 1990)。一方魚は 2,3,7,8-位塩素置換体のみを選択的に蓄積する傾向があることが報告されている (Rappe et al., 1991)。
- 水への溶解度の上昇に伴い、生物相 底質濃縮係数 BSAF 値が上昇する傾向がみられ、両者の間には高い相関が見られた。水への溶解度が重要な役割を果たしていることが示唆された。Co-PCBs は、PCDDs, PCDFs に比べて食物連鎖による蓄積性が高いことを示唆している (内藤ら, 2002)。

生物 生物のダイオキシン類の蓄積 (biomagnification) について

- TeCDD, PeCDD 異性体がニジマス、fathead minnow において生物変性され、蓄積性が低下することが報告されている (Muir et al., 1988)。
- 定常状態において、魚脂質中の PCDDs, PCDFs 濃度を底質の濃度から予測できると報告されている (Van der Weiden et al., 1989)。
- 食物連鎖が第一段階の取り込み経路であり、次に汚染底質との接触であることが示されている。そして水曝露は生物蓄積において重要でないことが明らかであるとされている (Batterman et al., 1989)。
- PCDDs、PCDFs の生物体内濃縮濃度は、栄養段階の上昇に伴い、総濃度は減少する傾向が見られた。これに対して Co-PCBs は栄養段階の上昇に伴い、濃度は上昇する傾向がみられた。また非 2,3,7,8-塩素置換異性体と、2,3,7,8-塩素置換体を比較すると、前者よりも後者が高い蓄積性を示す (内藤ら, 2002)。

(参考) 生物濃縮と生物蓄積の違い

生物濃縮 (bioconcentration)・・・	周囲を取り巻く媒体から取り込む
生物蓄積 (biomagnification)・・・	餌から化学物質を取り込む

ダイオキシン類の挙動

【濃縮係数の定式化について】

汚染物質濃度は魚の種によって異なる。これらは餌の違い、年、移動パターン、脂質含有率、地域特性等が異なるため濃縮係数が異なるからである。また同じ魚についても異なる脂質含有率が報告されているため、現時点での一般化は困難とされている(U.S.EPA, 1992)。

ここに濃縮係数の算出方法の1例を示す。

生物相 底質濃縮係数 BSAF(biota to sediment accumulation factor)

この濃縮係数は、魚の脂質のみに起こると仮定しているため、魚の摂取を考慮する場合には、全魚組織中の濃度を推定するための補正係数が必要となる。魚中の濃度は、単純魚の全量に対する脂質量を濃縮係数に乗ずることによって得られる(U.S.EPA, 1992)。

$$BSAF = C_{\text{liquid}} / C_{\text{oc}}$$

$$C_{\text{oc}} = C_{\text{sed}} / OC_{\text{sed}}$$

BSAF : 生物相-底質濃縮係数 (-)

C_{liquid} : 魚の脂質中の汚染物質濃度 (mg/kg)

C_{oc} : 底質の有機炭素中の汚染物質濃度 (mg/kg)

C_{sed} : 底質中の汚染物質濃度 (mg/kg)

OC_{sed} : 底質の有機炭素含有率 (-)

7.2. 植物中濃度

植物中へのダイオキシン類の移行は、大気及び降下ばいじん、土壌中を經由して生じる。野菜、果物、牧草・家畜飼料を代表として、その概念を図 7.3 に示す。ダイオキシン類は、その吸着による結合の強さから、土壌から植物への移行はわずかであり(Hulster et al., 1994)、植物にとって重要な汚染経路は大気からのもので、葉の気孔による吸収と、浮遊粒子や土壌侵食による葉表面への沈積と見積もられている(Hembrock Heger, 1990)。蓄積の程度は、周囲の汚染度や植物特有のパラメータ(表面積、脂溶性クチクラ層厚)によって決められる。

ここでは、植物への移動経路と植物中の濃度を予測するための濃縮係数算出例を示す。

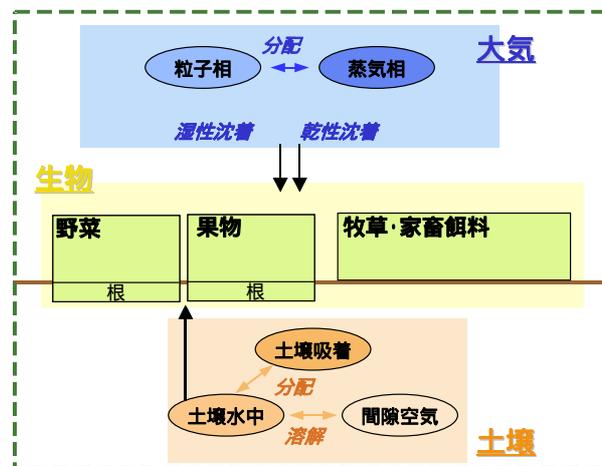


図 7.3 植物へのダイオキシン類の移動経路

【経路】

土壌から植物への移動経路

土壌 (分配) 間隙水 (吸収) 根 茎・葉
 土壌 (巻き上げ) 茎・葉

大気から植物への移動経路

大気 (沈着) 茎・葉・果実
 大気 (呼吸) 葉

以下に代表とする植物のダイオキシン類移動経路を示す。

- 根菜 : 土壌 (分配) 間隙水 根
- 牧草 : 土壌 (巻き上げ) 草
- 果菜 : 大気 (沈着) 果実
- 葉菜 : 土壌 (巻き上げ) 葉、土壌 (呼吸) 葉

ダイオキシン類の挙動

これらの経路から、ダイオキシン類の移動量は、 土壌 間隙水量、 根の吸収量、 土壌からの巻き上げ量、 大気からの沈着量、 茎、葉、果実の表面からの吸収量が挙げられる。ダイオキシン類は脂溶性であることから、 からの移動量は小さく、 からの移動量が大いことが考えられる。この過程はまた降下ばいじんによる付着、及び果物の果皮に含まれるワックス層への移動である。ただし一般には植物への移動そのものは、大きくないと考えられる。

【濃縮係数の定式化について】

植物中濃度は、家庭栽培の果実や野菜からの曝露量の推定、また牛肉や乳製品の食物連鎖の定式化に対して必要である。以下に植物中濃度の算出方法の1例を示す (Briggs et al., 1982)。

地表面下

$$C_{bgv} = (C_s \times RFC \times VG_{bg}) / Kd_s$$

C_{bgv} : 地表面下の植物中の濃度 (mg/kg)

C_s : 土壌中の汚染物質濃度 (-)

RFC: 根濃縮係数 (-)

VG_{bg} : 補正係数 (-)

Kd_s : 土壌-水分配係数 (L/kg)

地上

$$C_{abv} = C_{vpa} + C_{ppa}$$

C_{abv} : 植物中の濃度(地上) (mg/kg)

C_{vpa} : 蒸気の吸収の寄与量 (mg/kg)

C_{ppa} : 粒子沈着量 (mg/kg)

$$C_{vpa} = (B_{vpa} \times C_{va} \times VG_{ag}) / (1000 \times d_a)$$

B_{vpa} : 大気 - 葉移動係数 (-)

C_{va} : 大気中の蒸気相濃度 (mg/m³)

VG_{ag} : 補正係数 (-)

d_a : 空気密度 (1.19 kg/m³)

$$C_{ppa} = F / (1000 \times k_w \times Y_j)$$

F : 植物表面への沈着速度 (μg/(m²·yr))

k_w : 分解速度定数 (1/yr)

Y_j : 作物の生育密度 (kg/m²)

$$F = C_{pa}(V_d \times I_j + RN \times R_w \times W_p \times I_j)$$

C_{pa} : 粒子中汚染物質 (μg/m³)

V_d : 沈着速度 (m/yr)

I_j : 作物への沈着率 (-)

RN : 年間降水量(m/yr)

R_w : 降雨後の植物への残存率 (-)

W_p : 粒子の流出係数 (-)

7.3. 陸上生物中濃度

肉、牛乳からもダイオキシン類の摂取がある。(参照:2.5章)。陸上生物は、食物連鎖の中でダイオキシン類を移行・濃縮する。ここではダイオキシン類でもよく研究されている牛肉及び牛乳について示す。牛の場合は、牧草に沈着したダイオキシン類を摂取することによって、ダイオキシン類を体内に蓄積させる。以下に牛乳脂肪中の濃度に含まれるダイオキシン類の量を推定する定式の例を示す(環境庁ダイオキシンリスク評価研究会監修, 1997)。

$$C_{\text{fat}} = (\text{BCF} \times \text{DF}_s \times B_s \times \text{AC}_s) + (\text{BCF} \times \text{DF}_g \times \text{AC}_g) + (\text{BCF} \times \text{DF}_{\text{h/s}} \times \text{AC}_{\text{h/s}})$$

C_{fat} : 牛乳脂肪中の濃度 (pg/gfat)

BCF : 生物濃縮係数 (-)

DF_s : 乳牛試料内の土壌の割合 (-)

B_s : 土壌からの bioavailability (摂取したうちの体に吸収された割合) (-)

AC_s : 土壌中の濃度 (pg/g)

DF_g : 乳牛試料のうち牧草の割合 (-)

AC_g : 牧草中の濃度 (pg/g)

$\text{DF}_{\text{h/s}}$: 乳牛食餌のうち干草・穀物の割合 (-)

$\text{AC}_{\text{h/s}}$: 上記中の濃度 (pg/g)

ダイオキシン類の挙動

8. 物理化学的パラメータ

環境中のダイオキシン類の分布、移動の挙動を把握する際に、物理化学的特性が重要となる。化学物質は環境中で物理化学的特性に応じた特徴的な存在状況を示すと考えられ、物理化学的特性に基づいたモデルによる解析も試みられている(環境省, 2001)。ここでは、重要とされる各パラメータについての説明と、報告されている値を示す。

主なパラメータとして、水への溶解度、蒸気圧、ヘンリー定数、分配係数がある。これらの値はU.S.EPAが文献調査を実施し推薦値を報告している。なお U.S.EPA では、これらの値の参照を許していないことから、紹介されている文献を参考文献とし示す。

8.1.1. 水への溶解度 (Water Solubility)

ダイオキシン類は水への溶解度が小さにくい物質である。水への溶解度について、定義、及びダイオキシン類の報告値を以下に示す。

定義

水への溶解度とは、所定温度における、単位容量あたりの水に溶解する最大の量である。

水への溶解度が用いられる主な挙動

一般的には環境中の物質の移動、分布、残留の挙動を把握するのに用いられる。水への溶けやすさを示すことから、水媒体との移動量を求めるのに用いられる。以下に水への溶解度が必要とされる挙動について示す。また気相と液相の平衡状態を記述するパラメータ、ヘンリー定数を間接的に推定する場合に溶解度と蒸気圧を用いることがある。

湿性沈着

湿性沈着により大気からの除去量を評価する際に用いられる。大気中の蒸気相の湿性沈着量を考慮した場合、溶解度が高いほど降雨に溶けやすく大気から除去されやすい。

ダイオキシン類の水への溶解度

水への溶解度は、水に溶けやすい極性物質の場合では高く、非極性物質では低くなる。ダイオキシン類は非極性物質であるため非常に解け難く、1L に対してマイクログラムからナノグラムのオーダーでしか溶けず、非常に溶けにくい物質である。

水への溶解度は温度に依存し、温度が上昇するにつれ、より溶けやすくなる。Doucette らは実験からダイオキシン類の水への溶解度と温度の相関関係を導いている(Doucette, 1988)。以下にその式を示す。

$$\text{Log}S_T = \text{log}S_{25} + 0.0235 \times T - 0.588$$

S_T : 温度 T における水への溶解度
 S_{25} : 温度 25 による水への溶解度
 T : 4 40 の温度 ()

PCDDs/PCDFs における水への溶解度、測定された際の温度、出典元及び手法を、表 8.1、図 8.1 に示す。Co-PCBs の水への溶解度を表 8.2、図 8.2 に示す。表に括弧で示した値に関しては推定されたものを表す。分析で求められた値は、以下の方法で得られている。

2,3,7,8-TeCDD:

検出器にガスクロマトグラフを用いたカラム溶出法 (Marple et al., 1984)

1,2,3,4-, 1,2,3,7-, 1,3,6,8-TeCDD, 1,2,3,4,7-PeCDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD:

HPLC generator column 技術を用いた測定法 (Fresen et al, 1985; Shiu et al., 1988)

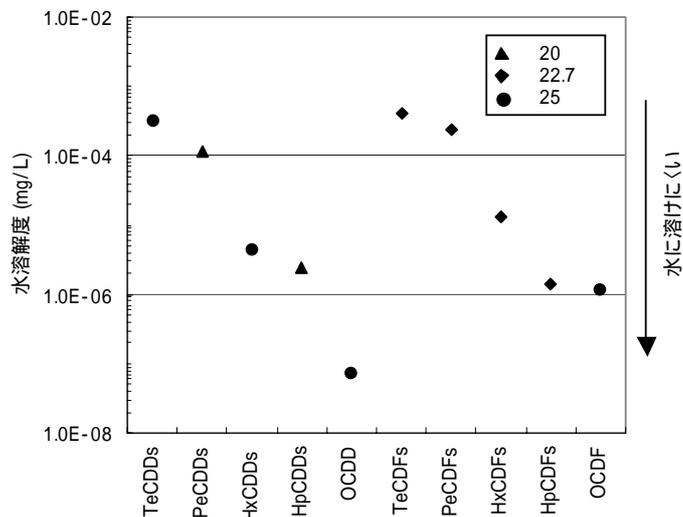
2,3,7,8-TeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF:

GC/MSD(ガスクロマトグラフ質量分析装置)を用いた測定 (Frisen et al., 1990)

表 8.1 PCDDs / PCDFs の水への溶解度

	水溶解度 (mg/L)	温度 ()	出典	手法
2,3,7,8-TeCDD	1.93E-05	25	Marple et al.(1986b) ^{a)} , Mackay et al.(1992a)	分推
TeCDDs Average	3.30E-04	25	Mackay et al.(1992a), Friesen et al.(1985) ^{a)} Webster et al.(1985), Marple et al.(1986b)	分推
PeCDDs Average	1.18E-04	20	Friesen et al.(1985)a), Mackay et al.(1992a)	分推
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4.42E-06	25	Friesen et al.(1985)a), Mackay et al.(1992a)	分推
HxCDDs Average	4.4E-06	25	"	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.40E-06	20	Friesen et al.(1985)a), Mackay et al.(1992a)	分推
HpCDDs Average	2.4E-06	20	"	
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	7.40E-08	25	Shiu et al.(1988) ^{a)} , Mackay et al.(1992a)	分推
2,3,7,8-TeCDF	4.19E-04	22.7	Friesen et al.(1990b) ^{a)}	分推
TeCDFs Average	4.2E-04	22.7	"	
2,3,4,7,8-PeCDF	2.36E-04	22.7	Friesen et al.(1990b) ^{a)}	分推
PeCDFs Average	2.4E-04	22.7	"	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	8.25E-06	22.7	Friesen et al.(1990b) ^{a)}	分推
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.77E-05	22.7	"	
HxCDFs Average	1.3E-05	22.7	"	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.35E-06	22.7	Friesen et al.(1990b) ^{a)}	分推
HpCDFs Average	1.4E-06	22.7	"	
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	1.16E-06	25	Friesen et al.(1990b) ^{a)}	分推

a) HPLC generator column
分:分析値、推:推算値



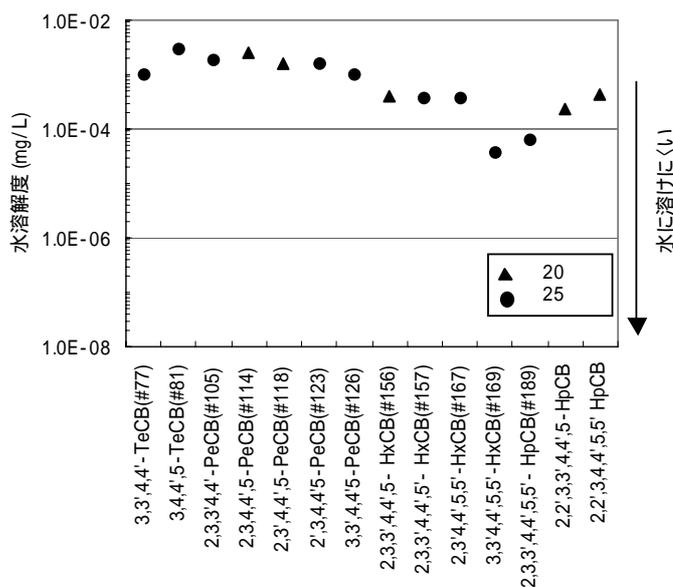
(出典:表 8.1 を参照)

図 8.1 PCDDs / PCDFs の水への溶解度

表 8.2 Co-PCBs の水への溶解度

	水溶解度 (mg/L)	温度 ()	出典	手法
3,3',4,4'-TeCB(#77)	1.0E-03	25	Mackay et al.(1992b) ^{a)}	分推
3,4,4',5'-TeCB(#81)	2.92E-03	25	Abramowitz and Yalkowsky (1990)	分推
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	1.90E-03	25	Dunnivant et al.(1992)	分推
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	2.58E-03	20	Murphy et al.(1987) ^{a)}	分推
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	1.59E-03	20	"	分推
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	1.64E-03	25	Abramowitz and Yalkowsky (1990)	分推
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	1.03E-03	25	"	分推
2,3,3',4,4',5'- HxCB(#156)	4.10E-04	20	Murphy et al.(1987) ^{a)}	分推
2,3,3',4,4',5'- HxCB(#157)	3.61E-04	25	Abramowitz and Yalkowsky (1990)	分推
2,3,4,4',5,5'-HxCB(#167)	3.61E-04	25	"	分推
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	3.61E-05	25	"	分推
2,3,3',4,4',5,5'- HpCB(#189)	6.26E-05	25	"	分推
2,2',3,3',4,4',5'-HpCB	2.27E-04	20	Murphy et al.(1987) ^{a)}	分推
2,2',3,4,4',5,5' HpCB	4.40E-04	20	"	分推

a) HPLC generator column
分:分析値、推:推算値



(出典:表 8.2 を参照)

図 8.2 Co-PCBs の水への溶解度

ダイオキシン類の挙動

8.1.2. 蒸気圧(Vapor Pressure)

蒸気圧は、物質の揮発性を示し、蒸気圧が大きいほど蒸発しやすい物質であることを示す。蒸気圧は物質の水域、土壌、大気的环境中における分配を把握するのに重要となる物理化学定数である。またヘンリ一定数を導くために使用される。次に蒸気圧の定義、ダイオキシン類の報告値を示す。

定義

蒸気圧とは、一定の温度において液相または固相と平衡にある蒸気相の圧力を示す(理化学辞典, 1987)。

図 8.3 に気化しやすい物質と気化しにくい物質との蒸気圧の関係について示す。気化しやすい物質ほど蒸気圧は大きくなる。

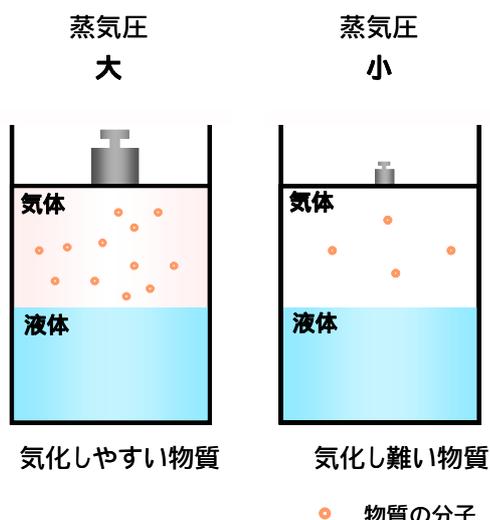


図 8.3 蒸気圧の大小についての概念図

蒸気圧が用いられる主な挙動

大気中のダイオキシン類は蒸気相と粒子相に分配されるが、蒸気圧の高い(塩素数が低い)同族体ほど蒸気相の占める割合が多いことが経験的に知られている。また土壌のストック汚染(過去に排出された汚染物質)により残留したダイオキシン類が、揮発により大気を与える影響の程度を示す指標となると考えられる。PCDDs、PCDFsと比較して蒸気圧の高いCo-PCBsはより気化しやすい。

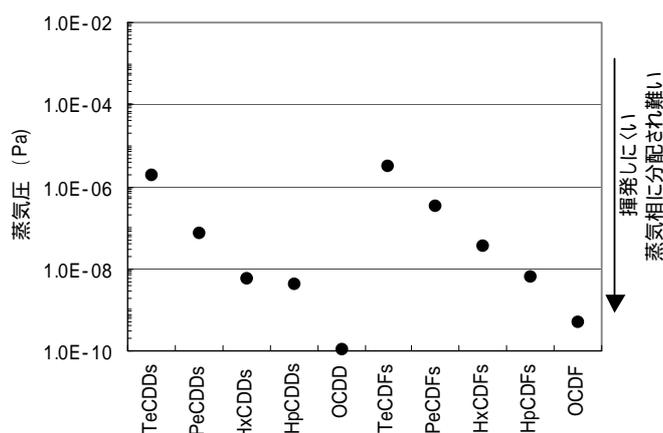
ダイオキシン類の蒸気圧

ダイオキシン類は、蒸気圧が低く難揮発性物質に属する。塩素置換数の増加に伴い、蒸気圧が低下する。表 8.3にPCDDs/PCDFsにおける蒸気圧、測定された際の温度、出典元及び手法を示し、図 8.4に図式化したものを示す。また、Co-PCBsの蒸気圧を表 8.4、図 8.5に示す。PCDDs、PCDFsの蒸気圧実測データは少なく、実測データが存在するものは、2,3,7,8-塩素置換体である。

表 8.3 PCDDs/ PCDFs の蒸気圧

	蒸気圧 (Pa)	温度	出典	手法
2,3,7,8-TeCDD	2.0E-07	25	Rordorf(1987) ^{a)} , Mackay(1992a)	分推
TeCDDs Average	1.9E-06	25	average	
1,2,3,7,8-PeCDD	5.9E-08	25	Rordorf(1987)	分推
PeCDDs Average	7.5E-08	25	average	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	5.1E-09	25	Mackay(1992a)	分推
1,2,3,6,7,8-HxCDD	4.8E-09	25	Rordorf(1987)	分推
1,2,3,7,8,9-HxCDD	6.5E-09	25	"	分推
HxCDDs Average	5.9E-09	25	average	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	7.5E-09	25	Rordorf(1987) Mackay(1992a)	分推
HpCDDs Average	4.3E-09	25	average	
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	1.1E-10	25	Rordorf(1987) Mackay(1992a)	分推
2,3,7,8-TeCDF	2.0E-06	25	Rordorf(1989) Mackay(1992a)	分推
TeCDFs Average	3.3E-06	25	average	
1,2,3,7,8-PeCDF	2.3E-07	25	Rordorf(1989)	分推
2,3,4,7,8-PeCDF	3.5E-07	25	Rordorf(1989) Mackay(1992a)	分推
PeCDFs Average	3.6E-07	25	average	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	3.2E-08	25	Rordorf(1989) Mackay(1992a)	分推
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.9E-08	25	Rordorf(1989)	分推
1,2,3,7,8,9-HxCDF				
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.7E-08	25	Rordorf(1989)	分推
HxCDFs Average	3.7E-08	25	average	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4.7E-09	25	Rordorf(1989) Mackay(1992a)	分推
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.4E-08	25	"	分推
HpCDFs Average	6.3E-09	25	average	
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	5.0E-10	25	Rordorf(1989)	分推

a) 無極性分離相におけるGC保持データ
分: 分析値、推: 推算値



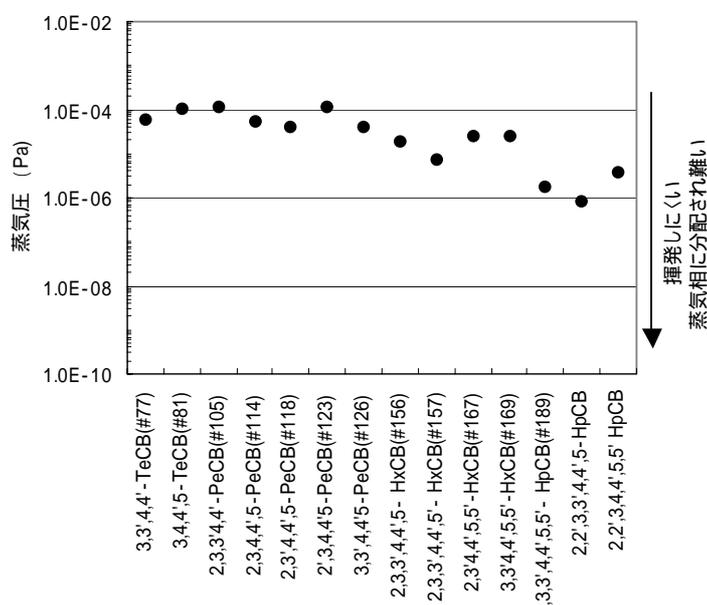
(出典: 表 8.3 を参照)

図 8.4 PCDDs/ PCDFs の蒸気圧

表 8.4 Co-PCBs の蒸気圧

	蒸気圧 (Pa)	温度	出典	手法
3,3',4,4'-TeCB(#77)	6.0E-05	25	Mackay et al.(1992b) ^{a)}	分推
3,4,4',5'-TeCB(#81)	1.0E-04	25	Foreman and Bidleman(1985)	分推
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	1.1E-04	25	Bidleman(1985)	分推
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	5.6E-05	20	Murphy et al.(1987) ^{a)}	分推
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	4.2E-05	20	"	分推
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	1.2E-04	25	Foreman and Bidleman(1985)	分推
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	3.9E-05	25	"	分推
2,3,3',4,4',5'- HxCB(#156)	2.0E-05	25	Foreman and Bidleman(1985)	分推
2,3,3',4,4',5'- HxCB(#157)	7.3E-06	25	"	分推
2,3',4,4',5,5'- HxCB(#167)	2.6E-05	25	"	分推
3,3',4,4',5,5'- HxCB(#169)	2.4E-05	25	Mackay et al.(1992b)	分推
2,3,3',4,4',5,5'- HpCB(#189)	1.7E-06	25	Foreman and Bidleman(1985)	分推
2,2',3,3',4,4',5'- HpCB	8.6E-07	25	Murphy et al.(1987)	分推
2,2',3,4,4',5,5' HpCB	3.6E-06	25	"	分推

a) 無極性分離相におけるGC保持データ
分:分析値、推:推算値



(出典:表 8.4 を参照)

図 8.5 Co-PCBs の蒸気圧

8.1.3. ヘンリー定数 (Henry's Constant)

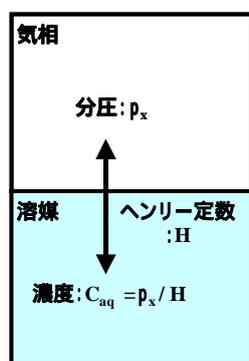
ヘンリー定数は、気相と水相間での分配を示し、物質の水域、土壌、大気的环境中における分配を把握するのに重要となるパラメータである。ヘンリー定数の定義、ダイオキシン類の報告値を示す。

定義

ヘンリーの法則とは、揮発性の溶質を含む希薄溶液が気相と平衡にあるときには、気相内の溶質の分圧 p は溶液中の濃度 c に比例するという法則 ($P = H \times c$) である。すなわち定数 H は、気 - 液相間の分配平衡を表す定数であり、溶質溶媒によるほか、温度によっても異なるこの定数 H をヘンリー定数 ($(\text{Pa} \cdot \text{m}^3)/\text{mol}$) と称し、化学物質が大気中と水中にどの割合で存在するかを表す。ヘンリー定数が大きいほど溶媒に対する溶解量は小さいことを示す。また希薄溶液では、容量モル濃度はモル分率に比例する ($H = C_g/C_{aq}$ 、 C_g : 気体中濃度、 C_{aq} : 溶液中濃度)。

$$P = H \times c$$

- P : 分圧 (Pa) ... (気体中のそれぞれのガスの濃度に比例する)
- H : ヘンリー定数 $((\text{Pa} \cdot \text{m}^3)/\text{mol})$
- c : 溶液中の濃度 (mol/m^3)



(例)

空気中の窒素、酸素を例にとって水にどれだけ溶けるかを図に示す。空気中では酸素より窒素の方が約 4 倍存在しているのに比べ、水中ではその差が小さい。酸素より窒素の方がヘンリー定数が大きいので、より水に溶解しにくい。

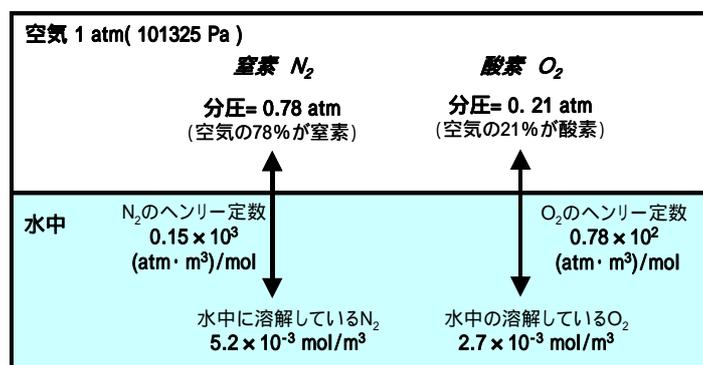


図 気体の水中への溶解例(空気中の窒素と酸素)

ダイオキシン類の挙動

水への溶解度が非常に小さく、気体中の濃度が低い場合、ヘンリー定数は式(1)から推定することが可能である。

$$P = H \times C \quad \dots(1)$$

$$H = P / C$$

P	: 蒸気圧	(Pa)
H	: ヘンリー定数	((Pa·m ³)/mol)
C	: 水への溶解度	(mol/m ³)

また、固体で存在する物質については、ヘンリー定数と水への溶解度及び蒸気圧の関係は過冷却状態の値を用いる。以下にその計算式(2)を示す。

$$H = P_s / C \quad \dots(2)$$

P _s	: 過冷却液体飽和蒸気圧	(Pa)
H	: ヘンリー定数	((Pa·m ³)/mol)
C	: 水への溶解度	(mol/m ³)

ダイオキシン類は環境温度下では固体で存在する。このように固体の状態に存在する物質のヘンリー定数を導く時には、固相の蒸気圧の代わりに過冷却状態の蒸気圧を用いる必要がある。過冷却液体飽和蒸気圧は、液体蒸気圧から以下の関係式(3)から計算される。概略の試算の場合はダイオキシン類の代表的な s_f / R として、6.79 を使用する。(Bidleman, 1988)

$$\ln(P_l / P_s) = S_f \times (T - T_m) / R \times T \quad \dots(3)$$

P _l	: 過冷却液体飽和蒸気圧	(Pa)
P _s	: 固体蒸気圧	(Pa)
S _f	: 融点でのエントロピー変化	((Pa·m ³)/(mol·K))
R	: 気体定数	((Pa·m ³)/(mol·K))
T _m	: 融点	(K)
T	: 環境の温度	(K)

-----過冷却液体飽和蒸気圧の使用について-----

ダイオキシン類は常温では固体で存在しており、蒸気圧として固体蒸気圧と過冷却液体飽和蒸気圧のどちらを用いるかの検討が必要である。過冷却液体蒸気圧と固体蒸気圧の差は融点から離れるほど大きくなる。高融点化合物のヘンリー定数を算出する際に固体蒸気圧を用いると、実測値と離れた値となる。一方過冷却液体飽和蒸気圧を用いて算出したヘンリー定数は、実測値により近い値を示し、過冷却液体飽和蒸気圧を使用することが適当である。(Bidleman, 1988)

その把握にヘンリー定数が用いられる主な挙動

ヘンリー定数は環境中挙動を把握する際に、ダイオキシン類の土壌からの揮発、ガス態から水への溶解、植物への濃縮係数の推定に用いられる。

ダイオキシン類のヘンリー定数

表 8.5 に PCDDs/PCDFs におけるヘンリー定数、出典元及び手法を示し、図 8.6 に図式化したものを示す。また、Co-PCBs のヘンリー定数を表 8.6 及び図 8.7 に示す。またヘンリー定数の実測値はガスページ法等によって得られている。その他の値については、蒸気圧、溶解度、分子構造からの推定によって得られている。

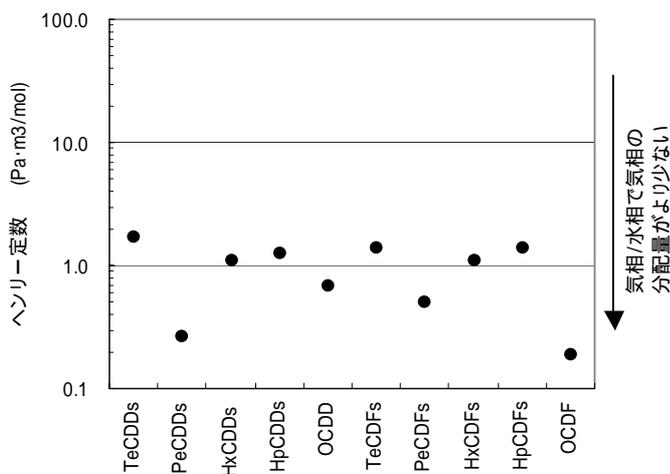
ダイオキシン類の融点

ダイオキシン類のヘンリー定数を推定する際には、過冷却液体飽和蒸気圧が必要となりその算出に融点を用いられる。表 8.7 及び図 8.8 に PCDDs/PCDFs、表 8.8 及び図 8.9 に Co-PCBs における融点、出典元及び手法を示す。

表 8.5 PCDDs/ PCDFs のヘンリー定数

	ヘンリー定数 (Pa·m ³ /mol)	出典	手法
2,3,7,8-TeCDD	3.33	Mackay et al.(1992a) ^{a)}	分推
TeCDDs Average	1.72	average	
PeCDDs Average	0.26	average	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.08	Mackay et al.(1992a) ^{a)}	分推
HxCDDs Average	1.11	average	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.28	Mackay et al.(1992a) ^{a)}	分推
HpCDDs Average	1.28	average	
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.68	Shiu et al.(1988) ^{a)} Mackay et al.(1992a)	分推
2,3,7,8-TeCDF	1.46	Mackay et al.(1992a) ^{a)}	分推
TeCDFs Average	1.42	average	
2,3,4,7,8-PeCDF	0.50	Mackay et al.(1992a) ^{a)}	分推
PeCDFs Average	0.51	average	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.74	Mackay et al.(1992a) ^{a)}	分推
HxCDFs Average	1.11	average	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.43	Mackay et al.(1992a) ^{a)}	分推
HpCDFs Average	1.42	average	
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0.19	calculated(VP/WS)	分推

a) 間接法; 蒸気圧と水溶解度の値から算出
分: 分析値、推: 推算値



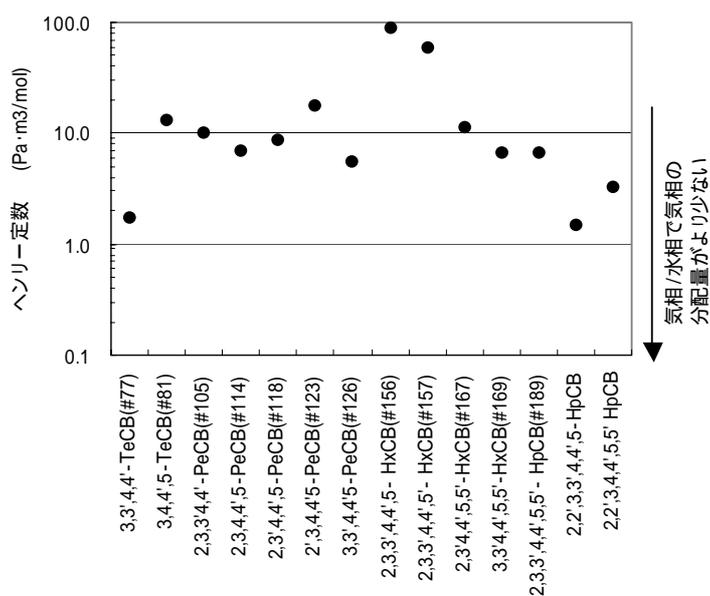
(出典: 表 8.5 を参照)

図 8.6 PCDDs/ PCDFs のヘンリー定数

表 8.6 Co-PCBs のヘンリー定数

	ヘンリー定数 (Pa·m ³ /mol)	出典	手法
3,3',4,4'-TeCB(#77)	1.72	Mackay et al.(1992b) ^{b)}	分推
3,4,4',5'-TeCB(#81)	12.97	Murphy et al.(1987) ^{a)}	分推
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	10.06	Dunnivant et al.(1992) ^{a)}	分推
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	6.99	Murphy et al.(1987) ^{a)}	分推
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	8.61	"	
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	17.63	Dunnivant et al.(1992) ^{a)}	分推
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	5.47	"	
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	88.15	Murphy et al.(1983) ^{a)}	分推
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	58.77	"	
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	11.15	Dunnivant et al.(1992) ^{a)}	分推
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	6.61	"	
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	6.74	"	分推
2,2',3,3',4,4',5'-HpCB	1.52	Murphy et al.(1987) ^{a)}	分推
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB	3.24	"	

a) 間接法; 蒸気圧と水溶解度の値から算出
分: 分析値、推: 推算値

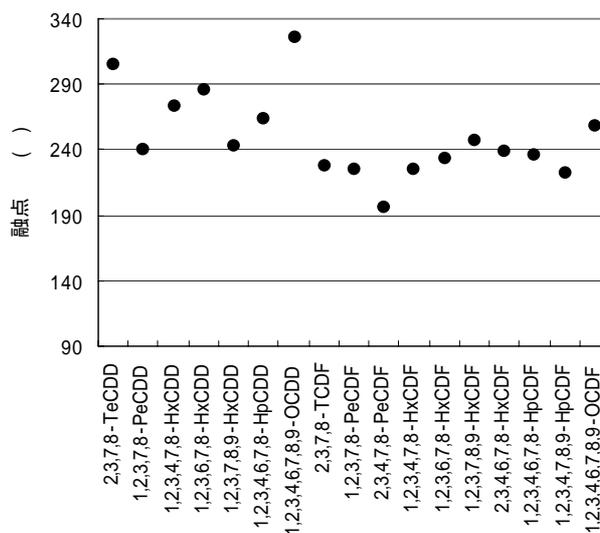


(出典: 表 8.6 を参照)

図 8.7 Co-PCBs のヘンリー定数

表 8.7 PCDDs/ PCDFs の融点

	融点 ()	出典
2,3,7,8-TeCDD	305 - 306	Rordorf (1987)
1,2,3,7,8-PeCDD	240 - 241	"
1,2,3,4,7,8-HxCDD	273 - 275	"
1,2,3,6,7,8-HxCDD	285 - 286	"
1,2,3,7,8,9-HxCDD	243 - 244	"
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	264 - 265	"
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	325 - 326	Friesen et al. (1985)
2,3,7,8-TCDF	227 - 228	Rordorf (1989)
1,2,3,7,8-PeCDF	225 - 227	"
2,3,4,7,8-PeCDF	196 - 196.5	"
1,2,3,4,7,8-HxCDF	225.5 - 226.5	"
1,2,3,6,7,8-HxCDF	232 - 234	"
1,2,3,7,8,9-HxCDF	246 - 249	"
2,3,4,6,7,8-HxCDF	239 - 240	"
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	236 - 237	"
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	221 - 223	"
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	258 - 260	"

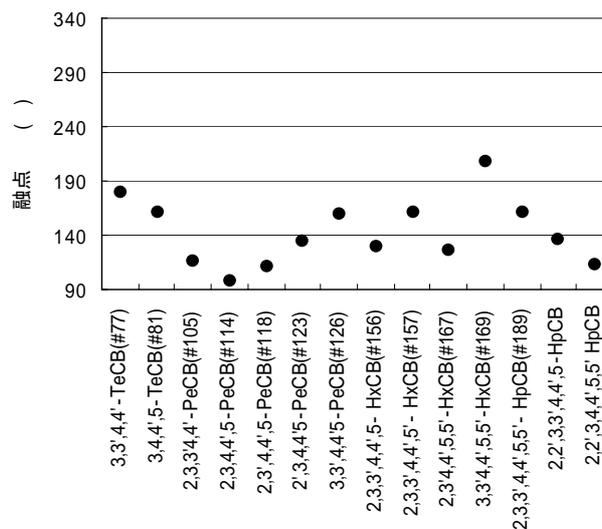


(出典:表 8.7 を参照)

図 8.8 PCDDs/ PCDFs の融点

表 8.8 Co-PCBs の融点

	融点 ()	出典
3,3',4,4'-TeCB(#77)	180 - 181	Bolgar et al. (1995)
3,4,4',5'-TeCB(#81)	160 - 163	"
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	116.5 - 117.5	"
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	98 - 99	"
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	111 - 113	"
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	134 - 135	"
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	160 - 161	"
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	129.5 - 131	"
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	161 - 162	"
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	125 - 127	"
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	208 - 210	"
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	162 - 163	"
2,2',3,3',4,4',5'-HpCB	136.5 - 138.5	"
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB	112.5 - 114	"



(出典:表 8.8 を参照)

図 8.9 Co-PCBs の融点

8.1.4. 分配係数(Partition Coefficient)

定義

分配係数とは、2つの混ざり合わない溶媒(媒体)からなる2相へ溶解した物質の平衡濃度の比である。分配係数の例を図8.10に示す。2つの隣接する媒体に物質が存在する場合、媒体及び物質の性質によってその分配する比率は異なり、分配係数は物質ごと、媒体ごとに設定される。分配係数を見ることによって、対象物質がどの媒体に存在しやすいかを把握することができる。

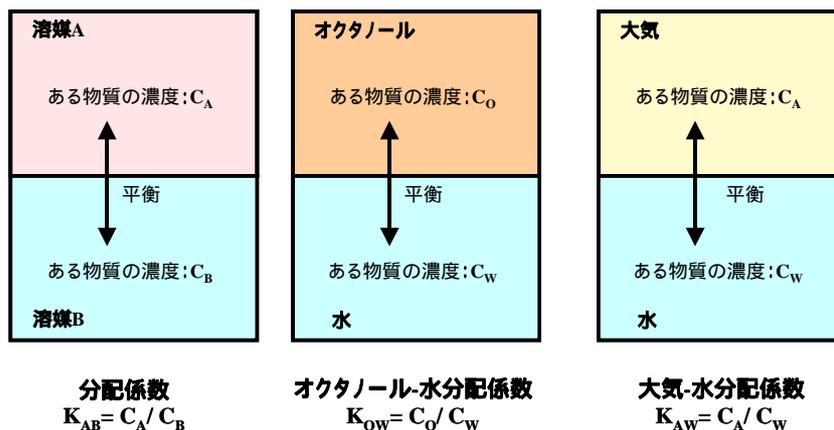


図 8.10 分配係数

分配係数は、実験や理論を元に数式や値が設定されている。分配係数に対する報告例を以下に示す。

- K_{OW} : オクタノール-水分配係数
- K_{oc} : 有機炭素-水分配係数

経験式例

疎水性の化学物質に対する経験式例を以下に示す。

$$K_{oc} = 0.411 \times K_{OW} \quad (\text{Karickhoff, 1981})$$

$$\log K_{oc} = 0.72 \times \log K_{ow} + 0.49 \quad (\text{Schwarzenbach et al., 1981})$$

$$\log K_{oc} = 1.03 \times \log K_{ow} - 0.61 \quad (\text{Seth et al., 1999})$$

*物質によって上記の算出式は異なるので、ダイオキシン類に適切な数式を使用する必要がある。

K_{AW} : 大気-水分配係数

($K_{AW} = P_s / (R \times T \times C)$ P_s : 固体蒸気圧、T: 温度、R: 気体定数、C: 水への溶解度

$K_{AW} = H / (R \times T)$ H: ヘンリー定数、R: 気体定数、T: 温度)

K_p : 土壌-水分配係数

($K_p = y \times K_{oc}$ y: 有機炭素含有率)

(参考) 分配の法則

一定の温度及び圧力のもとで、ある溶質が互いに混ざらない2つの液体に溶解し、平衡に達するとき、各溶液中の濃度比は、溶液が希薄溶液とみなされる範囲内では、溶質の絶対量の多少にかかわらず一定であるという法則。(理化学辞典, 1987)

ダイオキシン類の挙動

その把握に分配係数が用いられる主な挙動

分配係数は挙動の把握においては重要なパラメータである。土壌中の挙動では、土壌粒子と土壌水中及び土壌中の間隙空気との濃度分配を算出する際に有機炭素-水分配係数(K_{OC})が用いられる。水域では、溶存態と懸濁態の分配を算出するために、有機炭素-水分配係数が(K_{OC})が用いられる。また底質中の粒子と間隙水との分配を算出するために、有機炭素-水分配係数が(K_{OC})が用いられる。生物相への移動量を算出する際にもこの分配係数が使用される。

ダイオキシン類の分配係数

ここでは、ダイオキシン類の挙動把握に重要なパラメータであるオクタノール-水分配係数、有機炭素-水分配係数の報告例を示す。

オクタノール-水分配係数(Octanol-Water Partition Coefficient)

疎水性を表すもので、化学物質の環境中挙動を把握するための重要なパラメータの一つである。土壌や底質の吸着の予測をするために用いられる。数値が高いほどオクタノールに分配されやすく、疎水性の相に存在しやすいことを示す。

表 8.9 に PCDDs/PCDFs におけるオクタノール-水分配係数、出典元及び EPA の評価値を示し、図 8.11 に図式化したものを示す。また、Co-PCBs のオクタノール-水分配係数を表 8.10、図 8.12 に示す。表に括弧で示した値に関しては推定されたものを表す。分配係数は数値幅が大きいため、通常、常用対数で示される。

有機炭素-水分配係数 (Organic Carbon-Water Partition Coefficient)

疎水性の強いダイオキシン類は主に有機炭素に吸着する。この吸着能は、有機炭素と水相間の分配を示した有機炭素-水分配係数で表される。粒子状物質と水相間の分配を推定するのに用いられる。また汚染土壌に生息する根菜類中の汚染物質濃度を推定するのにも使用される。

ダイオキシン類の有機炭素-水分配係数を以下に示した。

2,3,7,8-TeCDD:7.39 バッチ法にて採取した土壌において(Jackson et al., 1986)

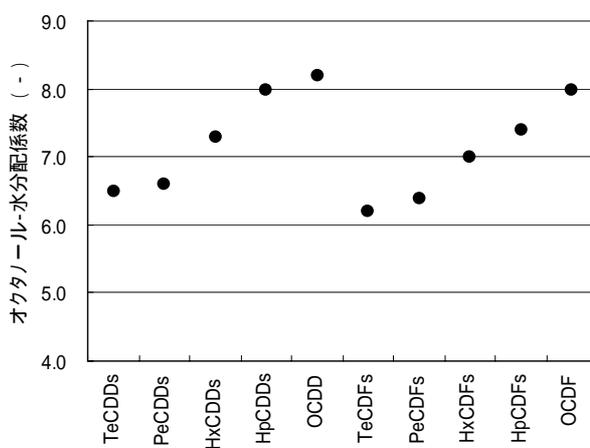
1,2,3,7-TeCDD、1,2,3,4,7-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、2,3'4,4'5-PeCB

:5.97、5.68、5.92、5.7 generator column にて測定(Webster et al., 1986)

表 8.9 PCDDs/ PCDFs のオクタノール-水分配係数

	log Kow (-)	出典	手法
2,3,7,8-TeCDD	6.8	Mackay et al.(1992a)	分推
TeCDDs Average	6.5	average	
1,2,3,7,8-PeCDD	6.6	Sijm et al.(1989) ^{a)}	分推
PeCDDs Average	6.6	average	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	7.8	Mackay et al.(1992a)	分推
HxCDDs Average	7.3	average	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	8.0	Mackay et al.(1992a)	分推
HpCDDs Average	8.0	average	
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	8.2	Shiu et al.(1988) ^{a)} Mackay et al.(1992a)	分推
2,3,7,8-TeCDF	6.1	Mackay et al.(1992a)	分推
TeCDFs Average	6.2	average	分推
1,2,3,7,8-PeCDF	6.79	Sijm et al.(1989)	分推
2,3,4,7,8-PeCDF	6.5	Mackay et al.(1992a)	分推
PeCDFs Average	6.4	average	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	7.0	Mackay et al.(1992a)	分推
HxCDFs Average	7.0	average	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	7.4	Mackay et al.(1992a)	分推
HpCDFs Average	7.4	average	
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	8.0	Mackay et al.(1992a)	分推

a) slow stirring method
分: 分析値、推: 推算値



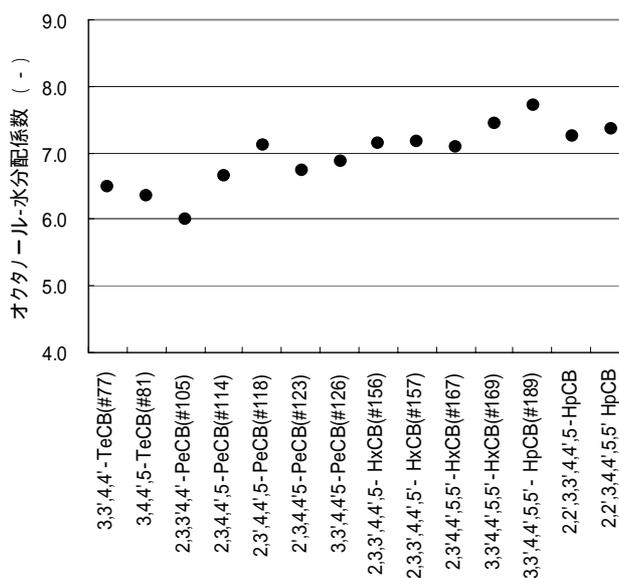
(出典: 表 8.9 を参照)

図 8.11 PCDDs/ PCDFs のオクタノール-水分配係数

表 8.10 Co-PCBs のオクタノール-水分配係数

	log Kow (-)	出典	手法
3,3',4,4'-TeCB(#77)	6.5	Mackay et al.(1992b)	分推
3,4,4',5'-TeCB(#81)	6.4	Hawker annd Connell (1988)	分推
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	6.0	Mackay et al.(1992b)	分推
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	6.7	Hawker annd Connell (1988)	分推
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	7.1	Rapaport and Eisenreich (1984)	分推
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	6.7	Hawker annd Connell (1988)	分推
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	6.9	"	分推
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	7.2	Risby et al.(1990)	分推
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	7.2	"	分推
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	7.1	"	分推
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	7.5	"	分推
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	7.7	Hawker annd Connell (1988)	分推
2,2',3,3',4,4',5'-HpCB	7.3	"	分推
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB	7.4	"	分推

分:分析値、推:推算値



(出典:表 8.10 を参照)

図 8.12 Co-PCBs のオクタノール-水分配係数

8.1.5. 反応量子収率(Photo Quantum Yields)

環境中におけるダイオキシン類にとって、光分解は重要な分解機構である。反応量子収率(分解された分子数 / 吸収された量子数)は、環境中光分解の速度を算出する時に用いられる。反応量子収率とは、光を吸収した量子のうち分解した分子数を示した数値である。反応量子収率が高いほど太陽光を吸収し分解しやすい。

表 8.11 に PCDDs/ PCDFs の反応量子収率を示す。

表 8.11 反応量子収率

	反応量子収率 (mol/einstein)	出典
1,2,3,7-TeCDD	5.42E-04	(Choudhry and Webster, 1989)
1,3,6,8-TeCDD	2.17E-03	(Choudhry and Webster, 1989)
2,3,7,8-TeCDD	2.20E-03	(Dulin et al., 1986)
2,3,7,8-TeCDD	3.30E-02	(Rapaport and Eisenreich, 1984)
2,3,7,8-TeCDD	1.62E-02	(Yan et al., 1995)
1,2,3,4,7-PeCDD	9.78E-05	(Choudhry and Webster, 1987)
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.10E-04	(Choudhry and Webster, 1987)
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.58E-03	(Yan et al., 1995)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.53E-05	(Choudhry and Webster, 1987)
OCDD	2.26E-05	(Choudhry and Webster, 1987)
OCDD	1.25E-03	(Yan et al., 1995)
1,2,4,7,8-PeCDF	1.29E-02	(Choudhry et al., 1990)
1,2,3,4,7,8-HxCDF	6.96E-04	(Choudhry et al., 1990)

同族体の平均値の算出は、この値が塩素置換位及び実験に用いられる溶剤に大きく左右されることから行われていない。

8.2. 環境特性

ここではダイオキシン類の環境動態を把握する場合に用いられる物性定数以外の係数などについて表 8.12 に示した。

表 8.12 環境パラメータ

パラメータ	単位	説明
洗浄比	-	定義：雨水と大気における物質濃度の比 $[\text{洗浄比}] = [\text{雨水中物質濃度}] \div [\text{大気中の物質総濃度 (蒸気相 + 粒子相)}]$ 用途：降雨による汚染物質の大気からの除去量を算出する際に用いる
大気粒子の沈降速度	m/h	定義：大気中粒子の単位時間の下向きへの移動距離 用途：大気中の粒子状物質に吸着している汚染物質の乾性沈着量を算出する際に用いる。 沈降速度は、気象条件と汚染物質の性質に影響される。その要素として、粒径、摩擦速度、粒子表面の状態、重力沈降速度等の多くの条件が関与している。一般的には、粒径30 μm以上の粒子は主に重力の力によって大気中から除かれ、粒径30 μm以下の粒子は、主に乱流拡散によって大気中から除かれる。
巻き上げの限界風速	m/s	定義：流域土壌の巻き上げが生じる最小限の風速を示す。 用途：巻き上げフラックスを求める際に使用する。 限界風速は、地表面の被覆状態、粒子の粒径分布、土壌浸食しない要素の存在などに影響される。
巻き上げの定数：Fx	-	用途：巻き上げフラックスを算出するのに用いられる。
土壌の植物による被覆率	-	定義：土壌を覆っている植物の割合 用途：巻き上げフラックスを算出するのに用いられる。
流域土壌の侵食速度	mm/yr	定義：流域土壌が1年間で侵食される高さ
流達率	-	定義：侵食土砂量に対する流出土砂量の割合
エンリッチメント係数	-	定義：吸着媒体である粒子の有機炭素含有率 × 用途：水域に流出する汚染物質量を算出する際に用いられる。 土壌浸食は軽い土壌粒子から起こり、軽い土壌粒子ほど比表面積が大きく有機炭素含有率も高いことから、流出土壌中の濃度は残っている土壌より濃度が高い。このことから、流出土壌にはエンリッチメント比をかける必要がある。一般的には、有機物、リン、他の土壌構成物に対して、1～5の範囲で割り付けられる。
懸濁粒子の沈降速度	m/day	定義：水域中粒子の単位時間の下向きへの移動距離 用途：懸濁物質の底質への移行量を算出する際に用いる。
間隙水中の分子拡散係数	cm ² /s	
底質の境界層厚	mm	
巻き上げ定数	g/(m ² day)	定義：1日における1m ² あたりの底質の巻き上げ量 用途：1日あたりの巻き上げ量を算出するのに用いられる。 底泥の含水率、種類によって異なる巻き上げ定数、底面のせん断応力、限界せん断応力から導かれる。
限界せん断応力	dyn/cm ²	定義：巻き上げが生じる限界のせん断応力 用途：巻き上げフラックスを算出するのに用いられる。 せん断応力とは、面に働く単位面積当たりの力のうち、面に平行な成分の応力をさす。
摩擦係数	-	定義：底面に働く摩擦力とその抗力の比 用途：底面のせん断応力の算出の際に用いる。

9. 実測調査

9.1. 目的

ダイオキシン類環境動態把握の一環として、関東地方の2地点において、1年間に亘り大気中及び大気降下物中のダイオキシン類の測定を行った。本実測調査の目的は、主に大気及び大気降下物中のダイオキシン類の濃度や組成が季節あるいは降雨などの環境イベントによってどのような影響を受けるかを実環境において調べることである。本ハンドブックに主な結果の概要をまとめた。

9.2. 調査概要

大気試料はエアサンプラーを用いて1ヶ月間(月によっては1週間)の連続サンプリングを行い、大気中ダイオキシン類濃度を測定した。大気降下物は大気降下物サンプラーを用いて各月1ヶ月間大気降下物を採取し、降下フラックスを求めた。また、試料は降雨時と非降雨時で分画採取した。さらに気象観測(気温、湿度、風向、風速、降雨時間など)を行った。試料採取期間とその識別を表 9.1 に示す。

表 9.1 試料採取期間

平成 13 年		平成 14 年	
試料採取期間識別	試料採取開始日～終了日	試料採取期間識別	試料採取開始日～終了日
8月 第1週	8/3～8/10	1月	1/4～2/1
第2週	8/10～8/17	2月 第1週	2/1～2/8
第3週	8/17～8/24	第2週	2/8～2/15
第4週	8/25～8/31	第3週	2/15～2/22
9月	9/5～9/28	第4週	2/22～3/1
10月	9/28～11/5	3月	3/1～4/1
11月 第1週	11/5～11/12	4月	4/1～5/2
第2週	11/12～11/19	5月 第1週	5/2～5/9
第3週	11/19～11/26	第2週	5/9～5/16
第4週	11/26～12/3	第3週	5/16～5/23
12月	12/3～1/4	第4週	5/23～5/30
		6月	6/3～7/1
		7月	7/1～8/1
		8月 第1週	8/1～8/8
		第2週	8/8～8/15
		第3週	8/15～8/22
		第4週	8/22～8/29
		第5週	8/29～0/2

ダイオキシン類の挙動

9.3. 結果

2調査地点における大気中のダイオキシン類濃度及びダイオキシン類大気降下フラックスの調査結果をPCDDs/PCDFs及びCo-PCBsについてそれぞれ示す(図 9.1、9.2、9.3、9.4、9.5、9.6及び 9.7)。それぞれの図は以下のことを示す。

図9.1及び図9.2には、2調査地点において降雨時(湿性)と非降雨時(乾性)に分画採取されたダイオキシン類大気降下フラックスの量/比を示す。

図 9.3～図 9.6 には、2調査地点において、非降雨時/降雨時の大気中ダイオキシン類濃度及びダイオキシン類大気降下フラックスの調査期間ごとの濃度変化を示す。

図9.7には、大気中ダイオキシン類濃度及びダイオキシン大気降下フラックスの同族体濃度を地点別、非降雨時/降雨時ごとに示す。

結果をまとめると次のようであった。

- ・ 非降雨時における大気中のPCDDs/PCDFs濃度は夏期より冬季に高い傾向が見られた。
- ・ PCDDs/PCDFs大気降下フラックスは夏期より冬季に大きい傾向が見られた(A地点8月及び9月を除く)。
- ・ 非降雨時における大気中のCo-PCBs濃度は冬季より夏期に高い傾向が見られた。
- ・ Co-PCBs大気降下フラックスに季節との明確な関連性は認められなかった。
- ・ PCDDs/PCDFs、Co-PCBs共に降雨時における降下フラックスは非降雨時におけるそれよりも大きかった。
- ・ 大気中のPCDDs及びPCDFsの同族体組成には、降雨時と非降雨時で明確な差は見られなかった。
- ・ 降雨時における大気降下物中のPCDDs及びPCDFsの同族体組成を非降雨時のそれと比較すると、高塩素化物の占める割合が大きい傾向が見られた。

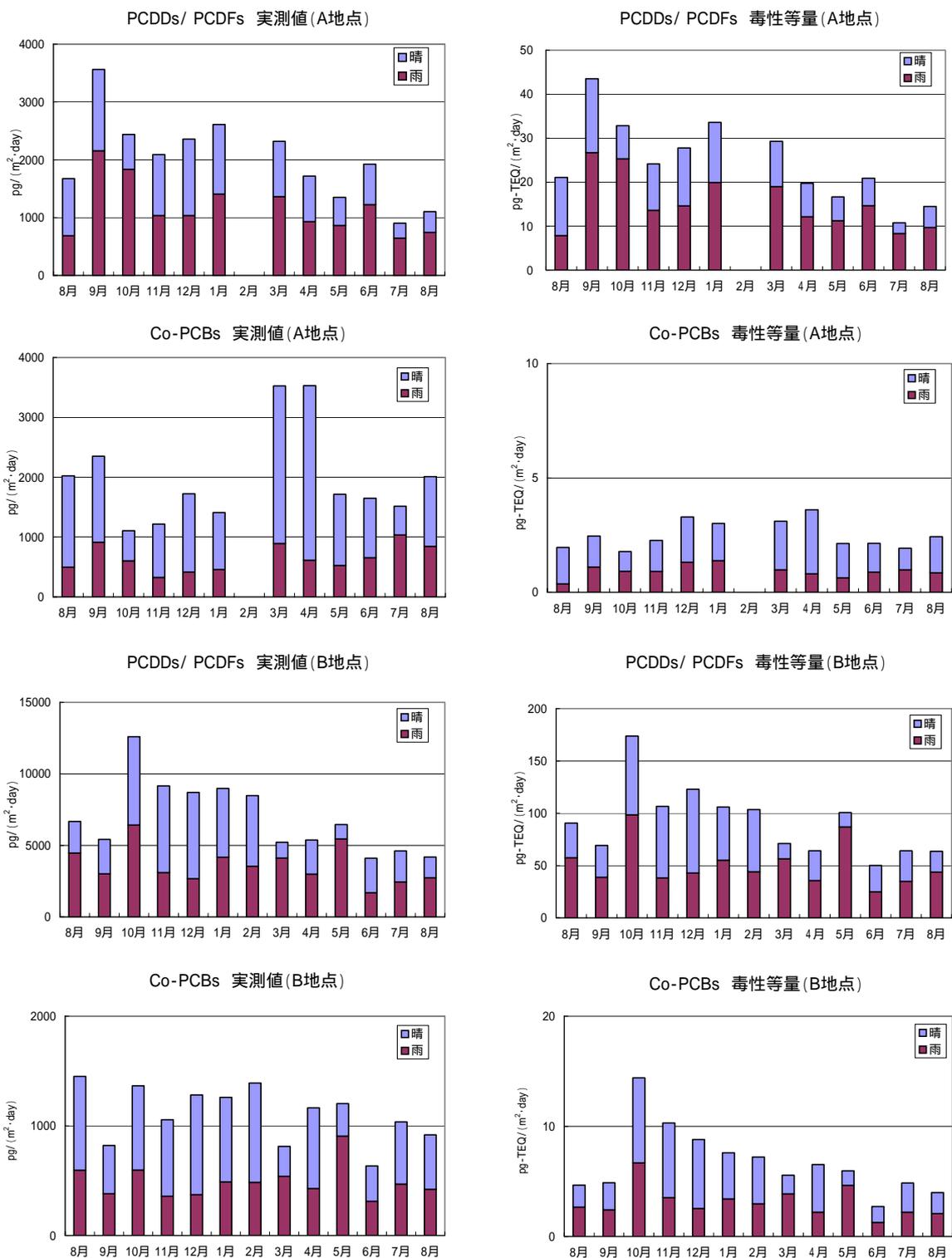


図 9.1 A 地点及び B 地点における PCDDs/PCDFs 及び Co-PCBs の非降雨時・降雨時の降下フラックス(2001 年 8 月～2002 年 8 月)

ダイオキシン類の挙動

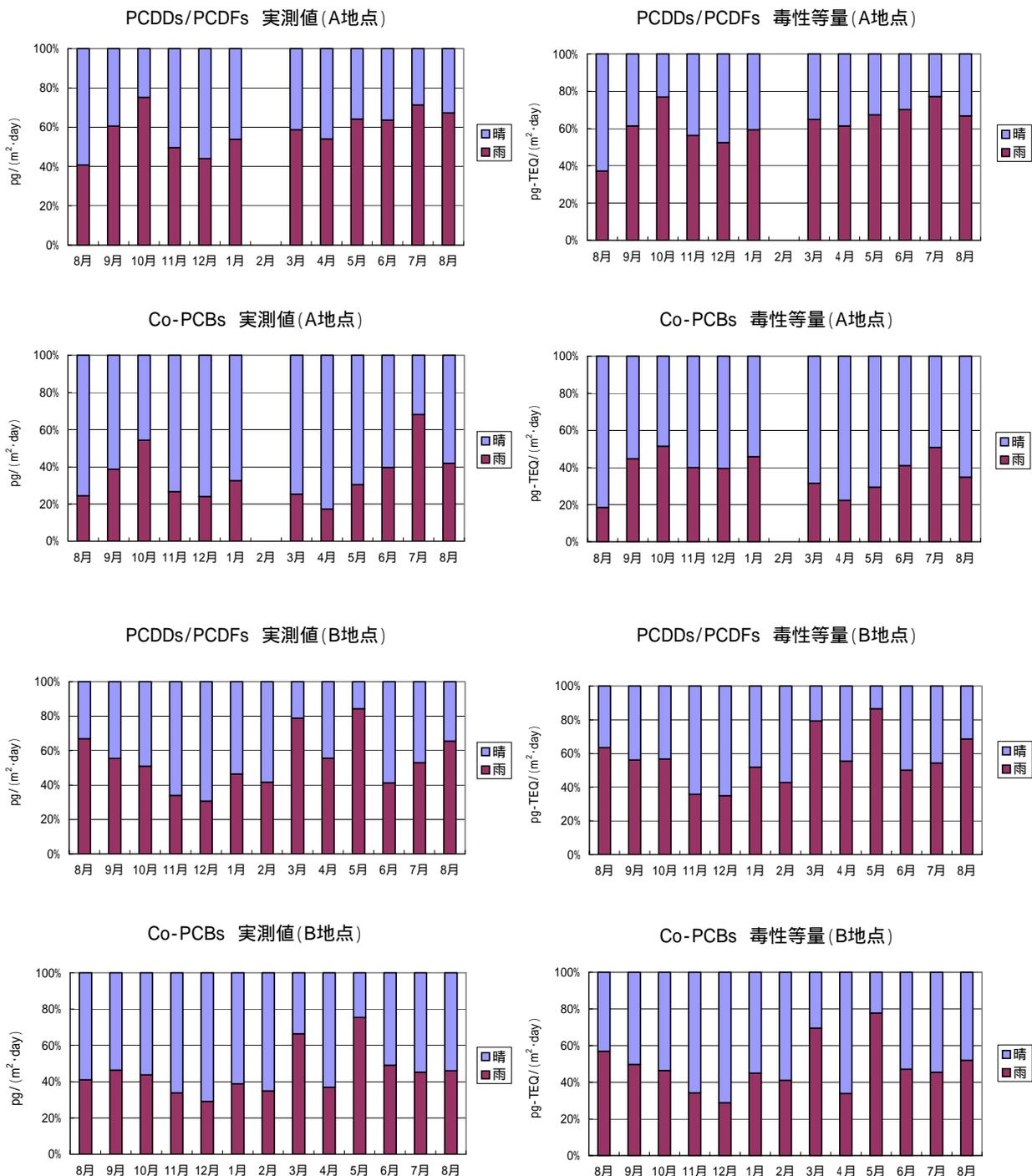


図 9.2 A 地点及び B 地点における PCDDs/PCDFs 及び Co-PCBs の
非降雨時・降雨時のフラックスの全降下フラックスに占める割合
(2001 年 8 月 ~ 2002 年 8 月)

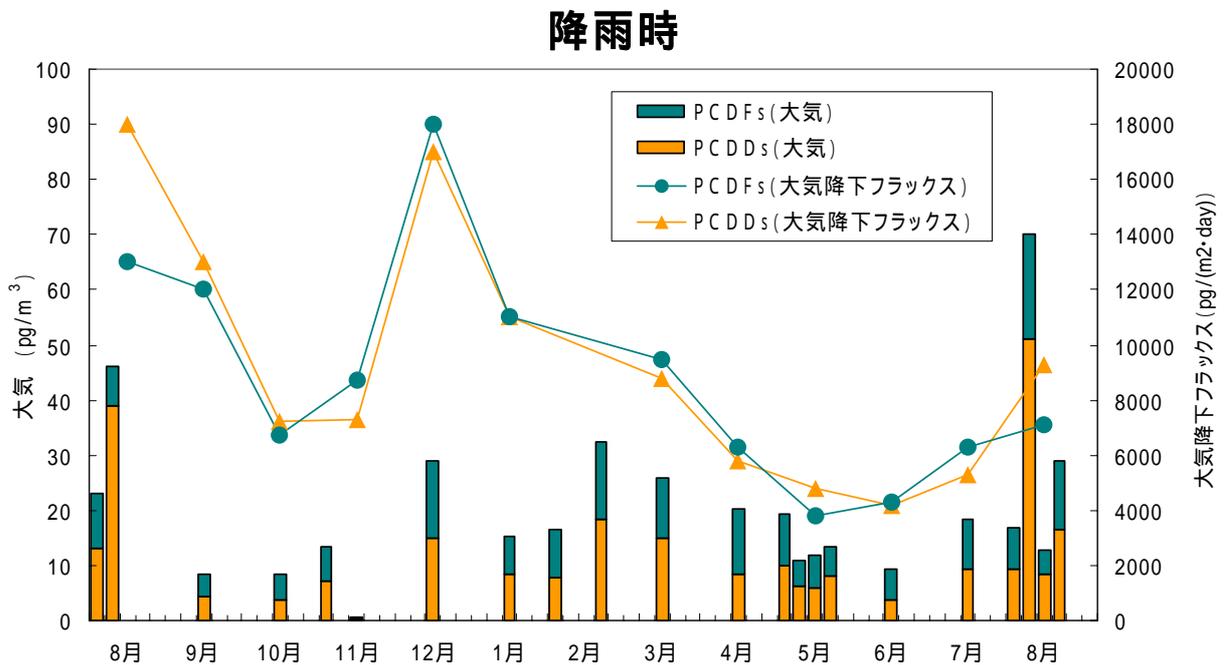
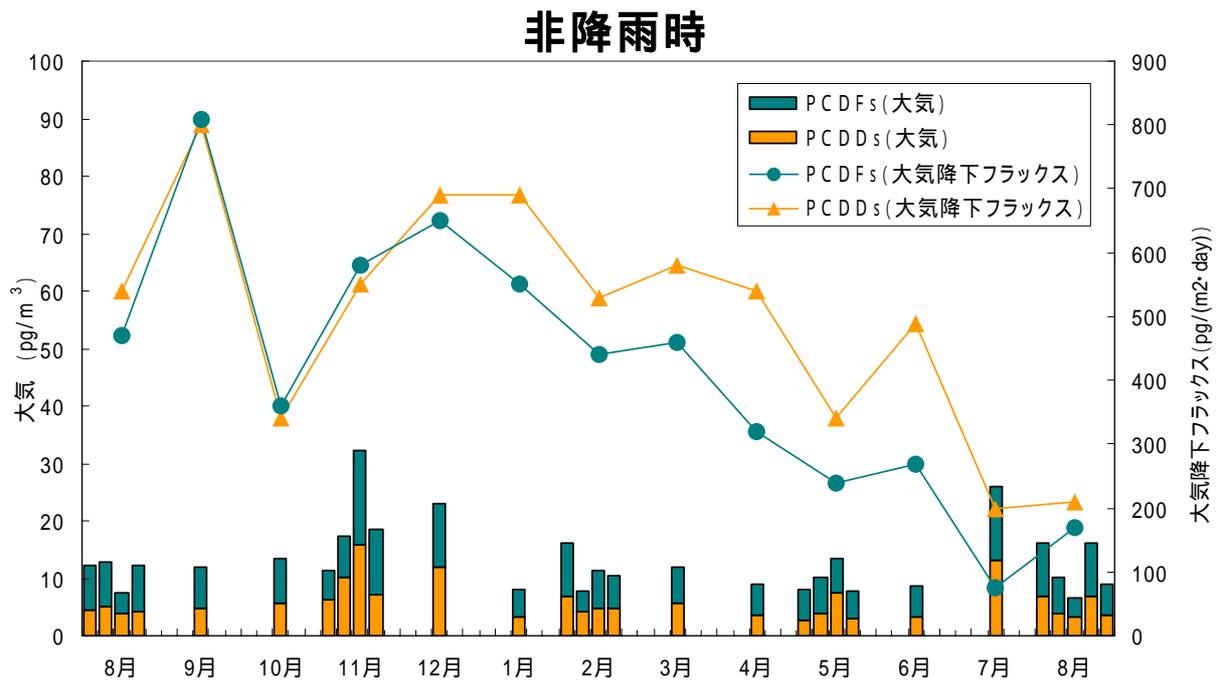


図 9.3 PCDDs/PCDFs の大気濃度と降下フラックス(A 地点)
(2001年8月～2002年8月)

ダイオキシン類の挙動

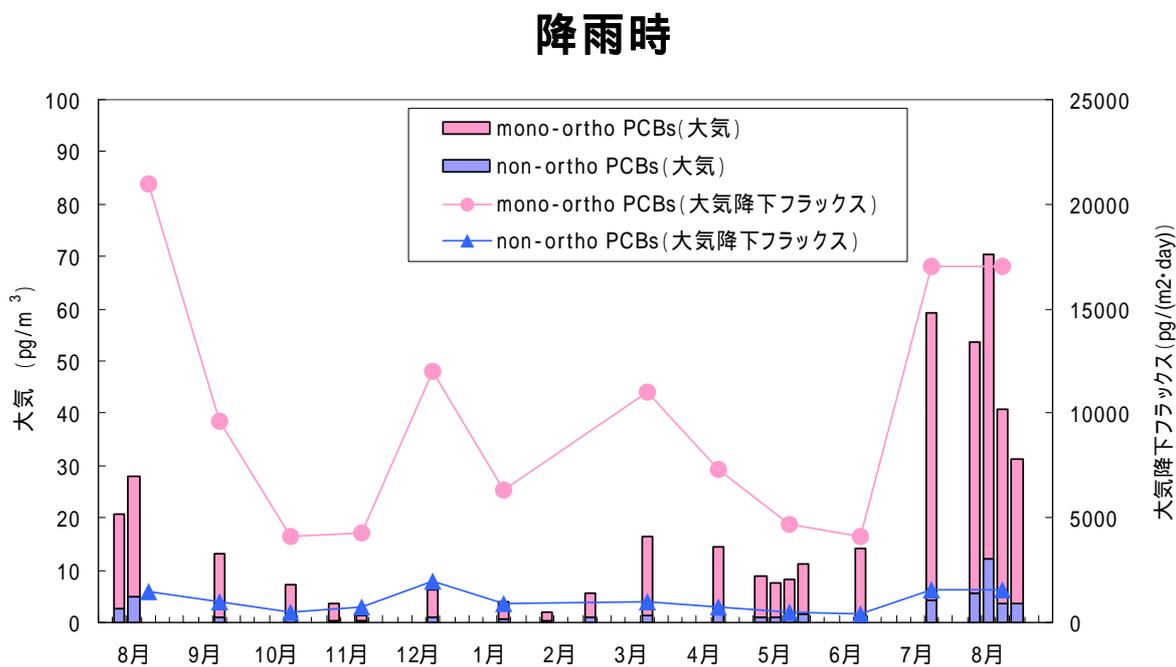
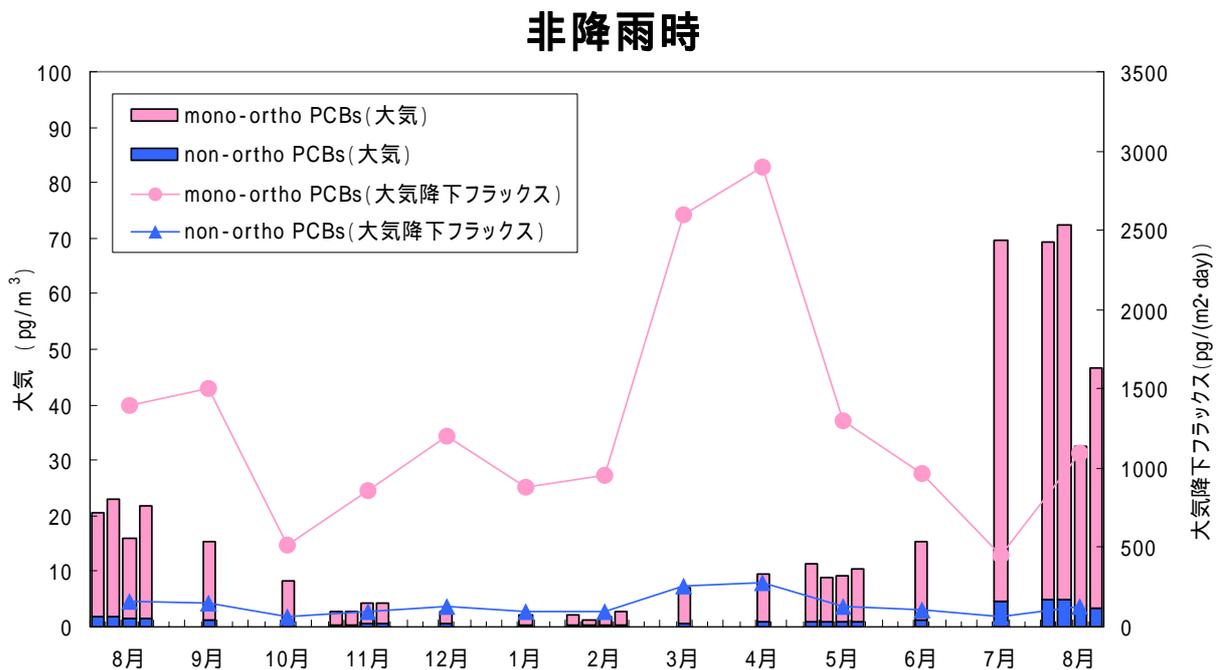
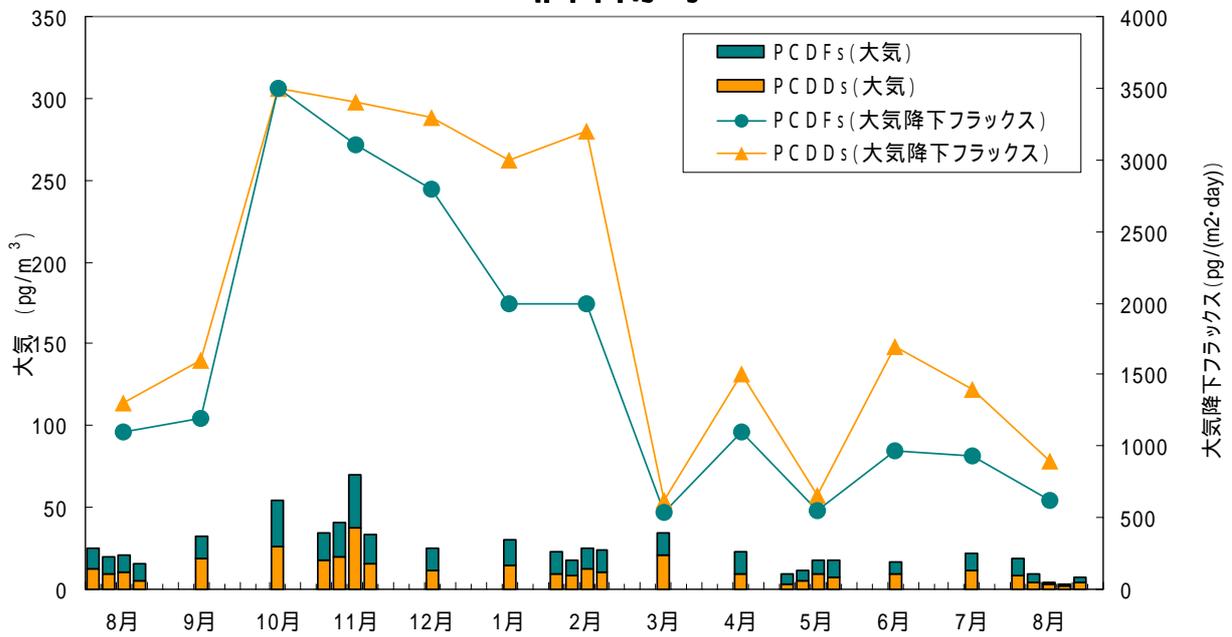


図 9.4 Co-PCBs の大気濃度と降下フラックス(A 地点)
(2001 年 8 月 ~ 2002 年 8 月)

非降雨時



降雨時

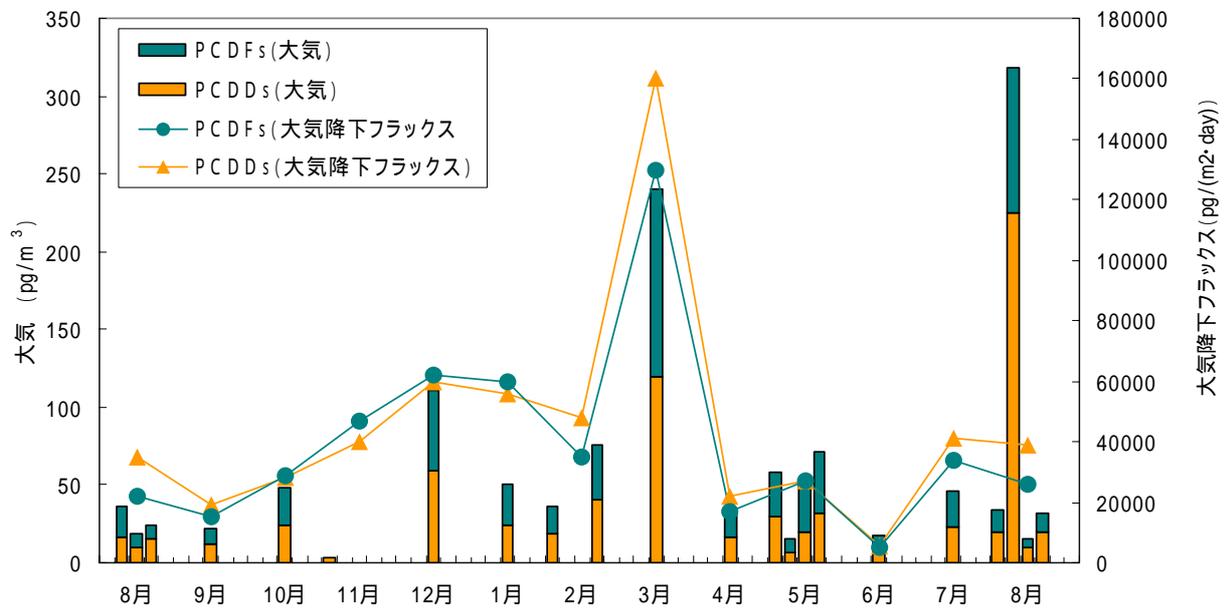


図 9.5 PCDDs/PCDFs の大気濃度と降下フラックス(B 地点)
(2001 年 8 月 ~ 2002 年 8 月)

ダイオキシン類の挙動

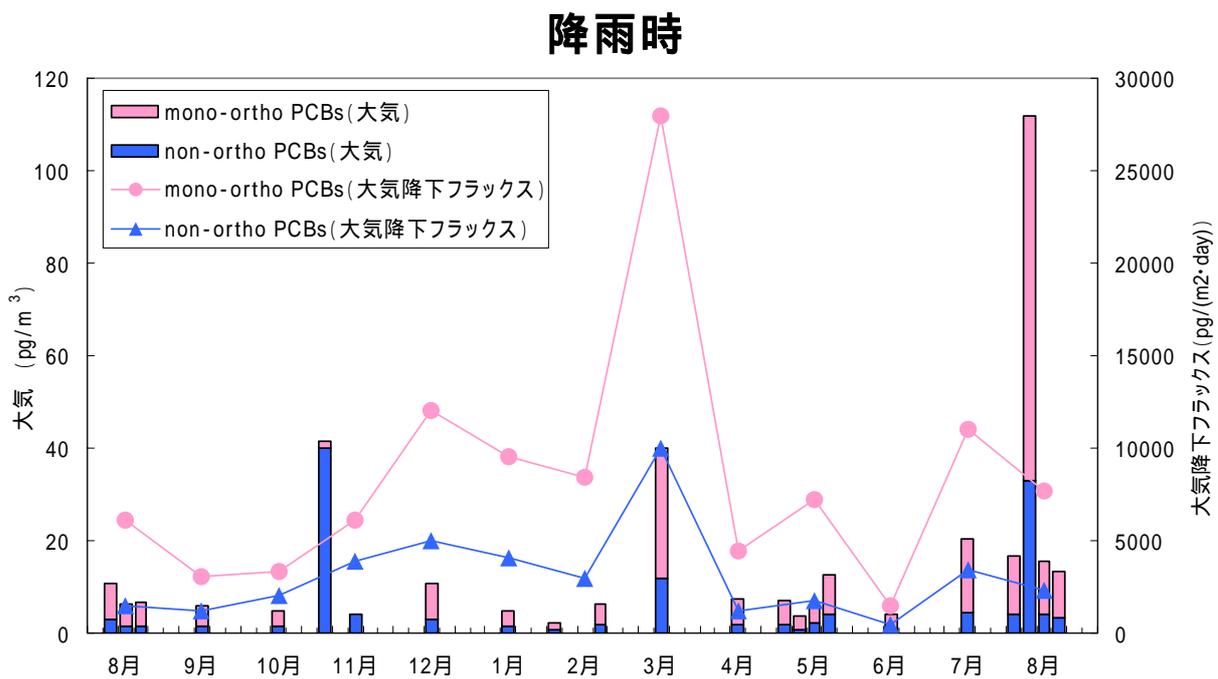
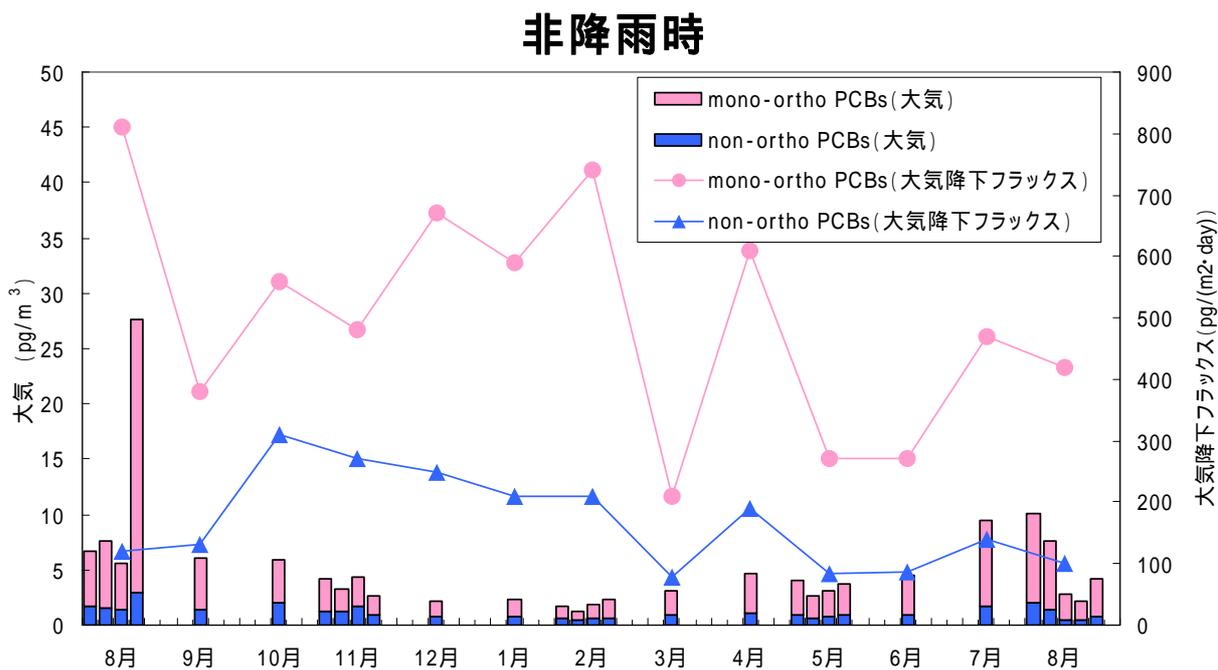
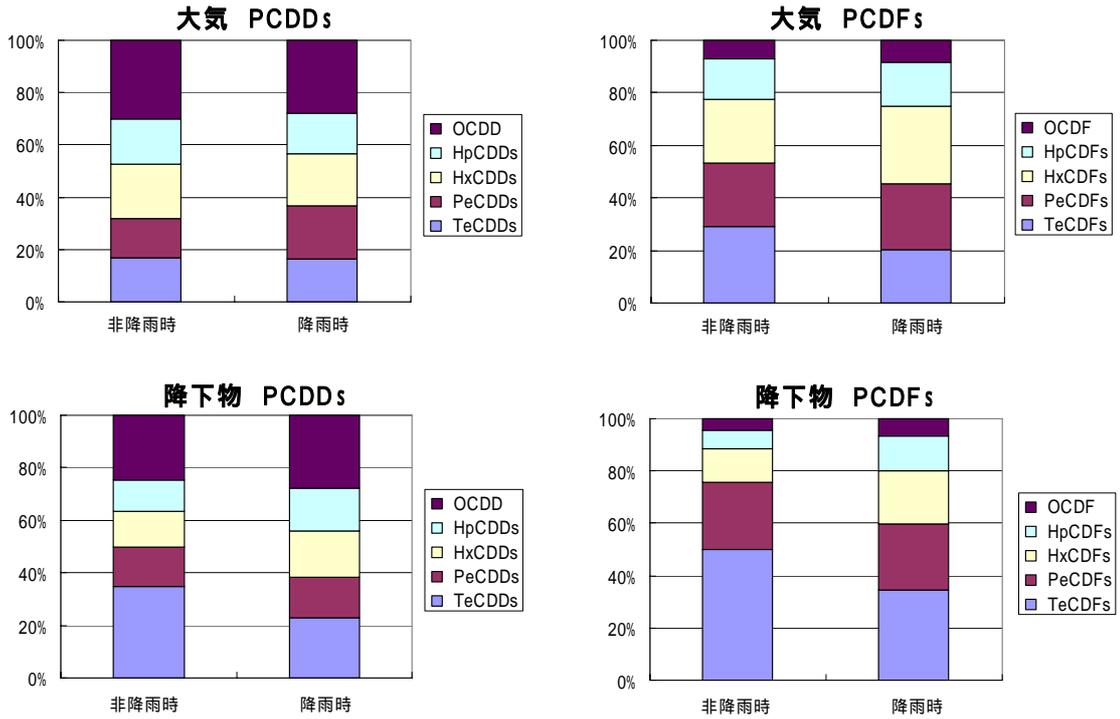


図 9.6 Co-PCBs の大気濃度と降下フラックス(B 地点)
(2001 年 8 月 ~ 2002 年 8 月)

A 地点



B 地点

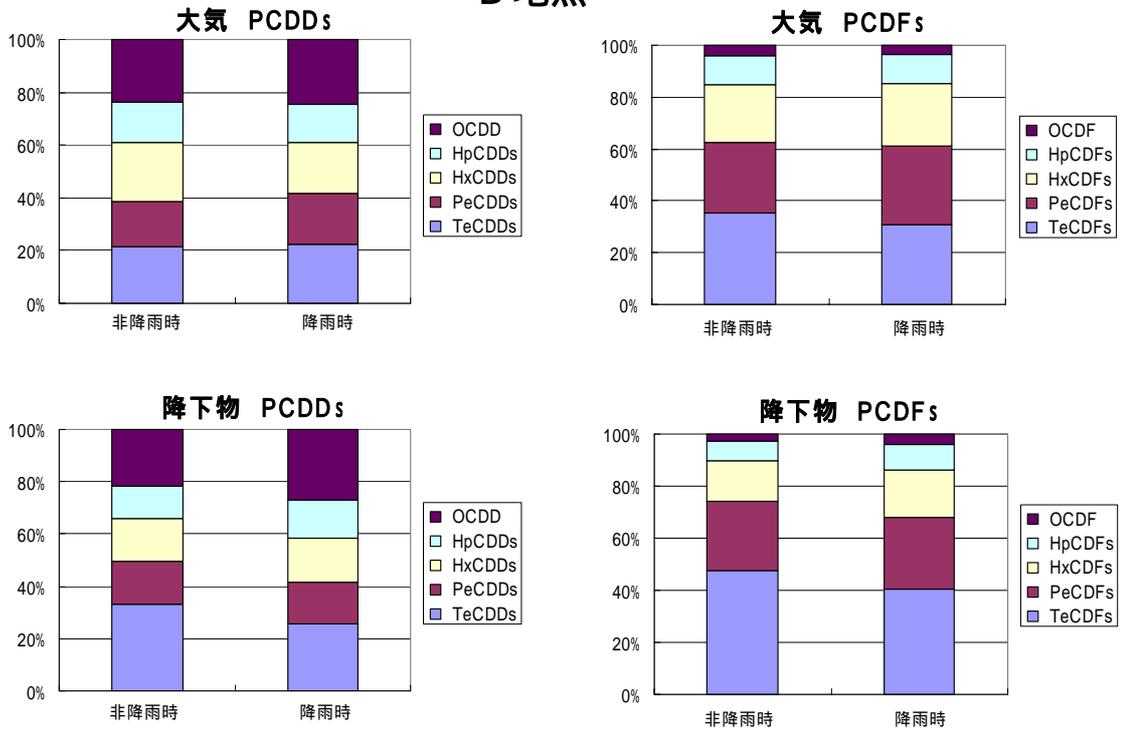


図 9.7 同族体組成比(実測濃度)

10. 光分解実験

10.1. 目的

ダイオキシン類の環境動態を把握するためには各化合物に関する分解速度のパラメータは重要である。種々の環境媒体中での分解速度に関する報告例は各章にて紹介したが、同一の実験条件で各化合物の分解速度を求めた例はない。そこで、PCDDs のいくつかの 2,3,7,8-位塩素置換異性体について同一の条件で光照射実験を行い、相対的な分解速度の比較を行った。なお、ここで言う分解とは『その化合物の減少』を意味し、構造的な分解の他に脱塩素による事象も含まれる。

10.2. 実験方法

表 10.1 に示す化合物結晶 (Wellington laboratories 社製) を非沸騰蒸留にて精製したデカンに溶解し、石英製バイアル²に入れ、自然光照射を行った。予備実験において『脱塩素反応』及び『塩素原子の転位』を無視することができないと判明したので、本実験においては、『上位塩素化合物の脱塩素による下位塩素化合物の生成』及び『塩素原子の転位による異性体の生成』が分解速度の評価に影響を与えないように、各化合物は1種類のみバイアルに入れ、化合物毎にバイアル(被照射検体)を用意した。被照射バイアルはターンテーブル上にて回転させ、各バイアルへの照射エネルギーが均一となるように配慮した。照射時間と分解の関係は予備実験を何度か行い、最終的な測定において感度の観点から正確さと精度を確保可能なように照射時間と試料採取間隔を決定した。光照射中に予め決めた時間間隔にてバイアルから溶液をデジタルシリンジで一定量分取し、測定対象化合物と同一の構造を持つ ¹³C 化合物 (Wellington laboratories 社製) を同位体スパイクとして添加し、内標準法にて HRGC/HRMS 測定を行った。光照射のエネルギー量は放射照度計にて 220 ~ 300nm 及び 310 ~ 400nm の波長のエネルギー積算量をそれぞれ計測した。コントロール試料として各試験溶液1種類を入れたバイアルを遮光したのもそれぞれ用意し同様に実験に供し、実験期間中の濃度変化が無いことを確認した。また、デカンのみを入れたバイアルをブランク試料として準備し、実験中の汚染がないことを確認した。なお、被照射溶液中の PCDDs 各化合物濃度は、試料溶液調整後 HRGC/HRMS にて測定し、調整濃度を確認すると共に、照射実験開始時(照射時間ゼロ時間)にも一部分取し照射済み溶液と同一バッチにて濃度を再度測定し、バイアル内壁への吸着による影響が無いことを確認した。

表 10.1 実験対象化合物と定量に使用した同位体

実験対象化合物	各実験対象化合物の定量に使用した同位体スパイクの種類
2,3,7,8-TeCDD	¹³ C-2,3,7,8-TeCDD
1,2,3,7,8-PeCDD	¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDD
1,2,3,4,7,8-HxCDD	¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDD
1,2,3,7,8,9-HxCDD	¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDD
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
OCDD	¹³ C-OCDD

² 石英製バイアル: 実験中の溶液の揮散が生じないように透明擦り合わせとし、透明擦り合わせ栓で蓋をし、継目部分はフッ素樹脂製テープでシールした。

10.3. 結果

図 10.1 及び 10.2 に放射照度とバイアル中の各化合物濃度比の関係を示す。結果をまとめると次のようである。

・濃度指数軸において相対濃度は直線であった。

・分解速度は次の順位であった。

2,3,7,8-TeCDD > 1,2,3,7,8,9-HxCDD > 1,2,3,7,8-PeCDD

> 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD > 1,2,3,4,7,8-HxCDD = OCDD

・220～300 nm 及び 310～400 nm の波長で測定した放射照度積算値と各化合物濃度比の関係には差はなかった。

・2,3,7,8-TeCDD と OCDD の分解速度は、近似直線の傾きで約 10 倍の差であった。

10.4. 補足

本実験では溶媒としてデカンを用いている。予備実験において、溶媒としてメタノール及び水を用いた実験を行ったが、バイアル内壁への目的化合物の吸着や、分解速度の遅延により確からしい結果を得ることは困難であった。デカンの溶媒効果が実際の環境中における分解速度に合致しているかどうかを確認することは困難であるが、同一条件で正確に行った光照射分解実験の結果として今後の基礎的なパラメータを知るための情報としては有用であると考えられる。

本実験は平成 14 年 12 月 12 日から平成 15 年 1 月 20 日に亘って行った。光照射は実験期日中の 10:00～16:00 の間で行っている(実験日によって照射時間帯は異なる)。実験期間中の単位時間における放射照度は表 10.2 に示す通りであるので、図 10.1 及び 10.2 の横軸(放射照度)の積算値の時間換算のおおよその目安となる。例えば、測定波長領域図 220-300 nm の 1 時間当たりの光照射量は 1.05 J/cm^2 であるので、図 10.1 における 20 J/cm^2 は約 19hr(1 日 7 時間として約 2.7 日間)の照射ということになる。

表 10.2 実験期間中の 2 つの測定波長領域における
単位時間当たり放射照度の最小、最大及び平均
(単位: $\text{J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{hr})$)

測定波長領域	最小	最大	平均
220-300 nm	0.46	1.90	1.05
310-400 nm	1.57	5.84	3.60

ダイオキシン類の挙動

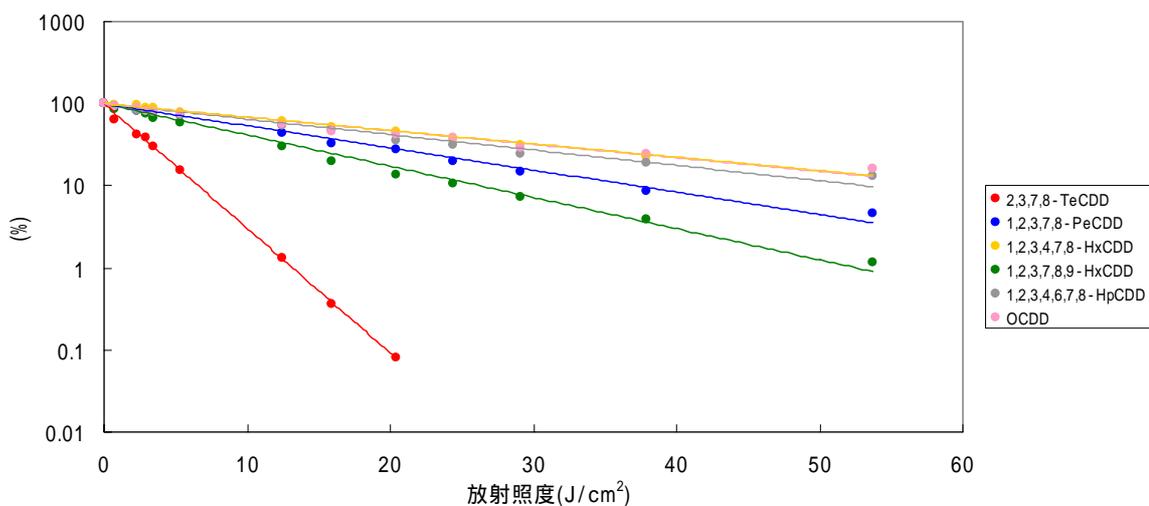


図 10.1 各化合物の濃度比と照射放射照射度(220-300 nm)との関係

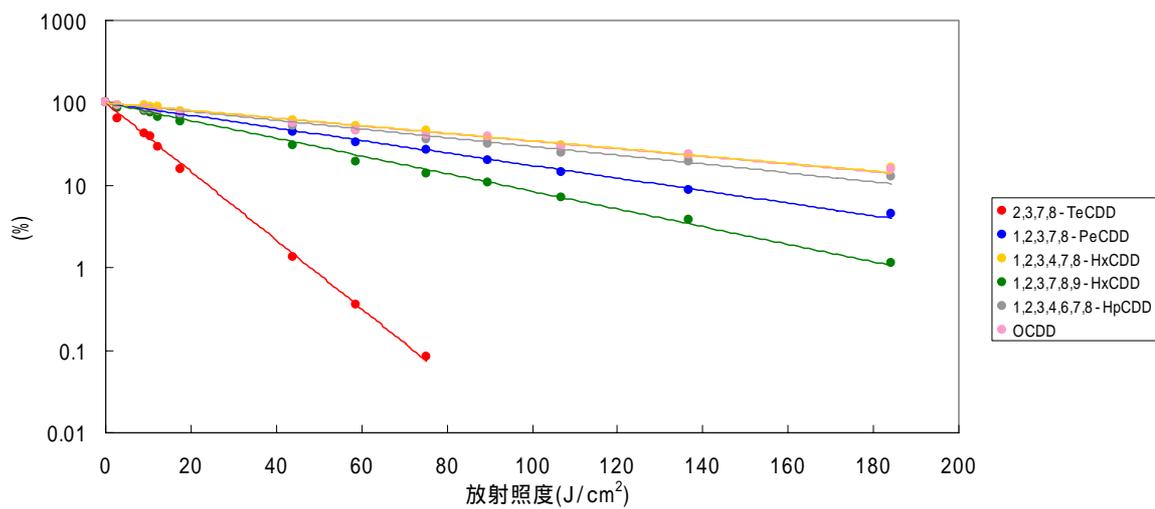


図 10.2 各化合物の濃度比と照射放射照射度(310-400 nm)との関係

11. 参考文献

Abramowitz,R., Yalkowsky,S.H. (1990) Estimation of aqueous solubility and melting point for PCB congeners. *Chemosphere* 21(10-11), 1221-1229.

Arthur, M.F., Frea, J.I. (1989) 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin: aspects of its important properties and its potential biodegradation in soils. *J. Environ. Qual.* 18, 1-11.

Atkinson,R. (1991) Atmospheric lifetimes of dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *The Science of the Total Environment* 104(1-2), 17-33.

Atkinson,R. (1996) Atmospheric chemistry of PCBs, PCDDs and PCDFs. *Issues in Environmental Science and Technology.* 6, 53-72.

Atkinson,R. (1997) Atmospheric chemistry of PCBs, PCDDs and PCDFs. *Issues in Environmental Science and Technology* 6, Chlorinated Organic Micropollutants., The Royal Society of Chemistry, 53-72.

Auty,A.R., Jones,A.C. , Phillips,D. (1984) Fluorescence excitation spectra and decay times of jet-cooled dibenzofuran and the dibenzofuran water complex. *Chemical Physics Letters* 112(6), 529-533.

Batterman,A.R., Cook,P.M., Lodge,K.B., Lothenbach,D.B., Butterworth,B.C. (1989) Methodology used for a laboratory determination of relative contributions of water, sediment and food chain routes of uptake for 2,3,7,8-TCDD bioaccumulation by lake Trout in lake Ontario. *Chemosphere* 19, 451-458.

Bidleman,T.F. (1988) Atmospheric processes wet and dry deposition of organic-compounds Are controlled by their vapor particle partitioning. *Environ.Sci.Technol.* 22(4), 361-367.

Bolgar, M., Cunningham, J., Cooper, R., Kozloski, R., Hubball, J., Miller, D.P., Crone, T., Kimball, H., Janooby, A., Miller, B., Fairless, B. (1995) Physical, spectral and chromatographic properties of all 209 individual PCB congeners. *Chemosphere* 31(2), 2687-2705.

Briggs,G.G., Bromilow,R.H., Evans,A.A. (1982) Relationships Between Lipophilicity and Root Uptake and Translocation of Non-ionised Chemicals by Barley. *Pestic. Sci.* 13, 495-504.

Brubaker,W.W., Jr.Hites,R.A. (1997) Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: Gas-phase hydroxy radical reactions and related atmospheric removal. *Environ.Sci.Technol.* 31, 1805-1810.

Bumpus, J.A., Tien, M., Wright, D., Aust, S.D. (1985) Oxidation of persistent environmental pollutants by a white rot fungus. *Science* 228, 1434-1436.

Buser,H.R (1988) Rapid photolytic decomposition of brominated and brominated/chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Chemosphere* 17, 889-903.

ダイオキシン類の挙動

Camoni, I., Dimuccio, A., Pontecorvo, D., Taggi, F., Vergori, I. (1982) Laboratory investigation for the microbial degradation of ,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in soil by addition of organic compost. Pergamon Ser. Environ. Sci. 5, 95-103.

Choudhry,G.G., Webster,G.R.B. (1987) Environmental photochemistry of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and dibenzo-para-dioxins (PCDDS) a review. Toxicol. Environ.Chem. 14, 43-61.

Choudhry,G.G., Webster,G.R.B. (1989) Environmental photochemistry of PCDDs. 2. Quantum yields of the direct phototransformation of 1,2,3,7- tetrachlorodibenzo para - dioxin, 1,3,6,8 - tetrachlorodibenzo-para- dioxin,1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzo-para-dioxin, and 1,2,3,4,6,7,8,9- octachlorodibenzo-para-dioxin in aqueous acetonitrile and their sunlight half-lives. J. Agric. Food Chem. 37, 254-261.

Choudhry,G.G., Foga,M., Webster,G.R.B., Muir,D.C.G., Friesen,K. (1990) Photochemistry of halogenated benzene-derivatives .11. quantum yields of the direct phototransformation of 1,2,4,7,8-pentachlorodibenzofuran and 1,2,3,4,7,8- hexachlorodibenzofuran in aqueous acetonitrile and their sunlight half-lives. Toxicological and Environmental Chemistry 26, 181-196.

Crosby,D.G., Wong,A.S., Plimmer,J.R., Woolson,E.A. (1971) Photodecomposition of chlorinated dibenzo-p-dioxins. Science 195, 748-749.

Dickhut,R.M., Andren,A.W., Armstrong,D.E. (1986) Aqueous solubilities of 6 polychlorinated biphenyl congeners at 4 temperatures. Environ. Sci. Technol. 20(8), 807-810.

Di Domenico A., Silano,V., Viviano G., Zapponi,G. (1980) Accidental release of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo -para-dioxin (TCDD) at Seveso,Italy.5. environmental persistence of TCDD in soil.Ecotoxicology and Environmental Safety 4, 339-345.

Doucette,W.J., Andren,A.W. (1988) Aqueous solubility of selected biphenyl, furan, and dioxin congeners. Chemosphere 17(2), 243-252.

Dulin,D., Drossman,H., Mill,T. (1986) Products and quantum yields for photolysis of chloroaromatics in water. Environ. Sci. Technol. 20, 72-77.

Dunnivant,F.M., Eizerman,A.W., Jurs,P.C., Hasan,M.N. (1992) Quantitative structure property relationships for aqueous solubilities and Henry's Law Constants of polychlorinated biphenyls. Environ. Sci. Technol. 26(8), 1567-1573.

Eitzer,B.D., Hites,R.A (1989) Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans in the ambient atmosphere of Bloomington , Indiana.,Environ.Sci.Technol. 23(11), 1389-1395.

Fiedler,H., Hutzinger,O. (1991) Senken fur Dioxine: Photochemischer Abbau., Eco-Inforna Press, Bayerth.Organohalogen Compounds 5, 58-62.

Foreman,W.T., Bidleman,T.F. (1985) Vapor pressure estimates of individual polychlorinated biphenyls and commercial fluids using gas chromatographic retention data. J. Chromatog. 330(2), 203-216.

Freeman, R. A., Schroy, J. M.(1986) Modeling the transport of 2,3,7,8-TCDD and other low volatility chemicals in soils. *Environ. Prog.* 5(1), pp28-33.

Freeman, R.A., Hileman, F.D., Noble, R.W., Schroy, J.M. (1987) Experiments on the mobility of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin at Times Beach, Missouri. In: Exner, J.H. ed., *Solving Hazardous Waste Problems*, ACS Symposium Series Number 338.

Friesen,K.J., Sarna,L.P., Webster,G.R.B. (1985) Aqueous solubility of polychlorinated dibenzo-p-dioxins determined by high-pressure liquid-chromatography. *Chemosphere* 14(9), 1267-1274.

Friesen,J.K., Muir,D.C.G., Webster,G.R.B. (1990a) Evidence of sensitized photolysis of polychlorinated dibenzo-para-dioxins in natural waters under sunlight conditions. *Environ. Sci. Technol.* 24(11), 1739-1744.

Friesen,K.J., Vilks,J., Muir, D.C.G. (1990b) Aqueous solubilities of selected 2,3,7,8-substituted polychlorinated dibenzofurans (PCDFs). *Chemosphere* 20(1-2), 27-32.

Friesen, K.J., Loewen, M.D., Foga, M.M. (1993) Environmental aquatic photodegradation of chlorinated dibenzofurans and their photoproducts. *Organohalogen Compounds* 12, 135-137.

Hawker,D.W., Connell,D.W. (1988) Octanol water partition-coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. *Environ.Sci.Technol.* 22(4), 382-387.

Hembrock Heger,A. (1990) PCDD/F Levels in Soils and Plants of Northrhine Westfalia. *Organohalogen Compounds* 1, 475-478.

Hulster A,Muller J.F,Marschner H (1994) Soil-plant transfer of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to vegetables o the cucumber family, *Sci.Technol.* 28(6), 1110-1115.

Jackson,D.R., Roulier,M.H., Grotta,H.M., Rust,S.W., Warner,J.S. (1986) Solubility of 2,3,7,8-TCDD in contaminated soils. In, *Chlorinated dioxins and dibenzofurans in perspective*. Rappe,C., Choudhary,G., Keith,L.H., Eds. Michigan, Lewis Publishers, Inc., 185-200.

Kannan,N., Tanabe,S., Wakimoto,T., Tatsukawa,R. (1987) A simple method for determining non-ortho substituted PCBs in Kanechlors, Arochlors and environmental samples. *Chemosphere* 16(8-9), 1631-1634.

Karickhoff,S.W., D.S.Brown, T.A.Scott. (1979) Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 13, 241-248.

Karickhoff,S.W. (1981) Semiempirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on Natural sediments and Soils. *Chemosphere* 10(8), 833-846.

Karlheinz Ballschmiter,Reiner Bacher. (1999) ダイオキシン - 化学・分析・毒性 -

ダイオキシン類の挙動

Kearney,P.C., Woolson,E.A., Ellington,C.P. (1972) Persistence and Metabolism of Chlorodioxins in Soils. Environ.Sci.Technol. 6, 1017-1019.

Koester,C.J. , Hites,R.A. (1992) Photodegradation of polychlorinated dioxins and dibenzofurans adsorbed to fly ash., .Environ.Sci.Technol. 26(3), 502-507.

Kuehl,D.W., P.M.,Cook, A.R. Batterman, D. Lothenbach, B.C.Butterworth. (1987) Bioavailability of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans from contaminated Wisconsin river sediment to carp. Chemosphere 14, 807-810.

Liem A.K. (1993) Integrated Criteria Document Dioxins.Report No.710401032, RIMV, 33-35.

Mackay,D., Mascarenhas,R., Shiu,W.Y., Valvani,S.C., Yalkowsky,S.H. (1980) Aqueous solubility of polychlorinated biphenyls. Chemosphere 9(5-8), 257-264.

Mackay D. (1991) Multimedia Environmental Fate Models, The Fugacity Approach, Lewis Publishers, Chelsea, Mii.

Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C. (1992a) Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins, and dibenzofurans. Chelsea, MI: Lewis Publishers.

Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C. (1992b) Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: mono aromatic hydrocarbons, chlorobenzenes, and PCBs. Chelsea, MI: Lewis Publishers.

Marple,L., Brunck,R., Throop,L. (1986a) Water solubility of 2,3,7,8- tetrachlorodibenzo -para-dioxin. Environ.Sci.Technol. 20(2), 180-182.

Marple,L., Berridge,B., Throop,L. (1986b) Measurement of the water octanol partition-coefficient of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-para-dioxin. Environ.Sci.Technol. 20(4), 397- 399.

Marple,L., Brunck,R., Berridge,B., Throop, L. (1987) Experimental and calculated physical constants for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. In, Solving hazardous waste problems. Exner, J.H., Eds. ACS Symposium Series 338. Developed from a symposium sponsored by the Division of Environmental Chemistry at the 191st meeting of the American Chemical Society, New York, New York, April 13-18, 1986. pp. 105-113.

Masunaga,S. (1999) Toward a time trend analysis of dioxin emission and exposure. Proceeding of the 2nd International Workshop on Risk Evaluation and Management of Chemicals, 1-10.

McLachlan, M.S., Sewart, A.P., Bacon, I.R., Jones, K.C. (1996) Persistence of PCDD/Fs in a sludge-amended soil. Environ.Sci.Technol. 30(8), 2567-2571.

Mill, T., Rossi, M., McMillen, D., Coville, M., Leung, D., Spang, J. (1987) Photolysis of tetrachlorodioxin and PCBs under atmospheric conditions. Internal report prepared by SRI international for USEPA, Office of Health and Environmental Assessment, Washington, D.C.

Muir, C.G., Yarechewski, A.L., Corbet, R.L., Webster, G.R.B., Smith, A.E. (1985) Laboratory and field studies on the fate of 1,3,6,8 - tetrachlorodibenzo-p-dioxin in soil and sediments. *J. Agric. Food Chem.* 33, 518-523.

Muir, C.G., Yarechewski, A.L., (1988) Dietary accumulation of four chlorinated dioxin congeners by rainbow trout and fathead minnow. *Environ Toxicol Chem* 7, 227-236.

Murphy, T.J., Pokojowczyk, J.C., Mullin, M.D. (1983) Vapor exchange of PCBs with Lake Michigan, the atmosphere as a sink for PCBs. In, *Physical Behavior of PCBs in the Great Lakes*, Mackay, D., Paterson, S., Eisenreich, S.J., Simmons, M.S., eds. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, pp. 49-58.

Murphy, T.J., Mullin, M.D., Meyer, J.A. (1987) Equilibration of polychlorinated biphenyls and toxaphene with air and water. *Environ. Sci. Technol.* 21(2), 155-162.

Nauman, C. H., Schaum, J. L. (1987) Human exposure estimation for 2,3,7,8-TCDD. *Chemosphere* 16(8-9), 1851-1856.

Nestrick, T.J., Lamparski, L.L., Townsend, D.I. (1980) Identification of tetrachlorodibenzo-p-dioxin isomers at the 1ng level by photolytic degradation and pattern recognition techniques. *Anal. Chem.* 52, 1865-1874.

Odd, N.V.M., Owen, M.W. (1972) 2-layer model of mud transport in the Thames Estuary, *Proceedings of the Institution of Civil Engineers* 7517S, 175-205.

Opperhuizen, A., Sijm, DTHM. (1990) Bioaccumulation and biotransformation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in fish. *Environ Toxicol Chem* 9, 175-186.

Paustenbach, D.J., Wenning, R.J., Lau, V., Harrington, N.W., Rennix, D.K., Parsons, A.H. (1992) Recent developments on the hazards posed by 2,3,7,8-tetrachlorobenzo-para-dioxin in soil, implications for setting risk-based cleanup levels at residential and industrial sites. *J. Toxicol. and Environ. Health* 36, 103-149.

Podoll, R.T., Jaber, H.M., Mill, T. (1986) Tetrachlorodibenzodioxin - Rates of volatilization and photolysis in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 20(5), 490-492.

Pohland, A.E., Yang, G.C. (1972) Preparation and Characterization of Chlorinated Dibenzo-p-dioxins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 20(6), 1093-1099.

Prinn, R.G., Weiss, R.E., Miller, B.R., Huang, J., Alyea, F.N., Cunnold, D.M., Fraser, P.J., Hartley, D.E., Simmonds, P.G. (1995) Atmospheric trends and lifetime of CH₃CCl₃ and global OH concentrations. *Science* 269, 187-192.

Puri, R.K., Quiping, Y., Orazio, C.E., Yanders, A.F., Kapila, S., Cerlesi, S., Facchetti, S. (1992) Transport

ダイオキシン類の挙動

and persistence of chlorinated organics in varied soil environments. Presented at: Dioxin'92, 12th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds; Tampere, Finland; August 1992.

Rapaport, R.A., Eisenreich, S.J. (1984) Chromatographic determination of octanol water partition coefficients (K_{OW}s) for 58 polychlorinated biphenyl congeners. *Environ.Sci.Technol.* 18(3), 163-170.

Rappe, C. (1991) Sources of human exposure to PCDDs and PCDFs. In: Gallo, M., Scheuplein, R., Van der Heijden, K. eds. *Biological basis for risk assessment of dioxins and related compounds*. Banbury Report #35. Plainview, NY: Cold Spring Harbor Laboratory Press.

Risby, T.H., Hsu, T.B., Sehnert, S.S., Bhan, P. (1990) Physicochemical parameters of individual hexachlorobiphenyl congeners. *Environ.Sci.Technol.* 24(11), 1680-1687.

Rordorf, B.F. (1985) Thermodynamic and thermal - properties of polychlorinated compounds - the vapor pressures and flow tube kinetics of 10 dibenzo-para-dioxins. *Chemosphere* 14(6-7), 885-892.

Rordorf, B.F. (1987) Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion for 29 halogenated dibenzo-p-dioxins. *Thermochimica Acta* 112(1), 117-122.

Rordorf, B.F. (1989) Prediction of vapor-pressures, boiling points and enthalpies of fusion for 29 halogenated dibenzo-para-dioxins and 55 dibenzofurans by a vapor-pressure correlation method. *Chemosphere* 18(1-6), 783-788.

Sakiyama, T., Fukushima, M., Nakano, T. (2001) Isomerspecific analysis of diphenyl ether herbicide(CNO) for mono- to octa-CDDD/F at sub-ppb levels. *Organohalogen Compounds* 50, 103-107.

Sakurai, T., Suzuki, N., Morita, M. (2002) Examination of dioxin fluxes recorded in dated aquatic-sediment cores in the Kanto region of Japan using multivariate data analysis. *Chemosphere* 46 (9-10), 1359-1365.

Sakurai, T. (2003) Dioxins in aquatic sediment and soil in the Kanto region of Japan: Major sources and their contributions. *Environ.Sci.Technol.* 37(14), 3133-3140.

Schulz D.E., Petrick G. und Duinker J.C. (1989) Complete Characterization of Polychlorinated Biphenyl Congeners in Commercial Aroclor and Clophen Mixtures by Multidimensional Gas Chromatography-Electron Capture Detection. *Environ. Sci. Technol.* 23(7), 852-859.

Schwarzenbach, R.P., Westall, J. (1981) Transport of Non-polar Organic-Compounds from Surface-Water to Groundwater - Laboratory Sorption Studies. *Environ.Sci.Technol.* 15(11), 1360-1367.

Servos, M. R., Muir, D.C.G. (1989) Effect of suspended sediment concentration on the sediment to water partition coefficient for 1,3,6,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Environ.Sci.Technol.* 23, 1302-1306.

Servos, M.R., Muir, D.C.G., Webster, G.R.B. (1992) Environmental fate of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in lake enclosures. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 49, 722-734.

Seth,R., Mackay,D., Muncke,J. (1999) Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 33(14), 2390-2394.

SETAC (1995) *The Multimedia Fate Model: A Vital Tool for Predicting the Fate of Chemicals*, pp23.

Shiu,W.Y., Doucette,W., Gobas,F.A.P.C., Andren,A., Mackay, D. (1988) Physical-chemical properties of chlorinated dibenzo-para-dioxins. *Environ. Sci. Technol.* 22(6), 651-658.

Sijm,D.T.H.M., Wever,H., de Vries,P.J., Opperhuizen, A. (1989) Octan-1-ol water partition- coefficients of polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans - experimental values determined with stirring method. *Chemosphere* 19(1-6), 263- 266.

Suzuki,N., Yasuda,M., Sakurai,T., Nakanishi,J. (1996) Modeling the profile transformation of PCDDs and PCDFs in the environment. *Organohalogen Compounds* 28 , 16-19.

Suzuki,N., Yasuda,M., Sakurai,T., Nakanishi,J. (1998) Model simulation of environmental profile transformation and fate of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by the multimedia environmental fate model. *Chemosphere* 37(9-12), 2239-2250.

Suzuki,N., Yasuda,M., Sakurai,T., Nakanishi,J. (2000) Simulation of long-term environmental dynamics of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans using the dynamic multimedia environmental fate model and its implication to the time trend analysis of dioxins. *Chemosphere* 40(9-11), 969-976.

U.S.EPA (1995) Great Lakes Water Quality Initiative technical support document for the procedure to determine bioaccumulation factors. Washington, D.C., U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water. EPA-820-B-95-005.

U.S.EPA (2000) Draft Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds. Draft Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds Part I: Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds. Volume 3. Chapter 2.

Van der Welden,M.E.J., Craane,L.H.J., Evers,E.H.G., et al. (1989) Bioavailability of PCDDs and PCDFs from bottom sediments and some associated biological effects in the carp (*Cyprinus carpio*). *Chemosphere*, 19, 1009-1016.

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., van Leeuwen,F.X.R., Liem,A.K.D., Nolt,C., Peterson,R.E., Poellinger,L., Safe,S., Schrenk,D., Tillitt,D., Tysklind,M., Younes,M., Warn,F., Zacharewski,T. (1998) Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife. *Environ. Health Perspect* 106(12), 775-792.

Veith,G.D., D.L.Defoe, B.V. Bergstedt. (1979) Measuring and estimating the bioconcentration factor of chemicals on fish. *J. Fish. Res. Board Can.* 36, 1040-1048.

ダイオキシン類の挙動

Wakimoto,T., Kannan,N., Ono,M., Tatsukawa,R. (1988) Isomer- specific determination of PCDFs in Japanese and American polychlorinated biphenyls. *Chemosphere* 17(4), 743-750.

Webster,G.R.B., Friesen,K.J., Sarna,L.P., Muir, D.C.G. (1985) Environmental fate modeling of chlorodioxins - determination of physical constants. *Chemosphere* 14(6-7), 609-622.

Webster,G.R.B., Muldrew,D.H., Graham,J.J., Sarna, L.P., Muir, D.C.G. (1986) Dissolved organic matter mediated aquatic transport of chlorinated dioxins. *Chemosphere* 15(9-12), 1379-1386.

Yamasaki,H., Kuwata,K., Miyamoto,H. (1982) Effects of ambient-temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic-hydrocarbons. *Environ.Sci.Tecnol.* 16, 189-192.

Yan, Q., Kapila, S., Sivils, L.D., Elseewi, A.A., Yanders, A.F. (1995) Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs): effects of sensitizers and inhibitors on phototransformation. *Organohalogen Compounds* 24, 173-178.

Yanders, A.F., Orazio, C.E., Puri, R.K., Kapila, S. (1989) On translocation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin: time dependent analysis at the Times Beach experimental site. *Chemosphere* 19(1-6), 429-432.

Yoshida,K., Ikeda,S., Nakanishi,J. (2000) Estimation of Dioxin-Levels in Japanese by mathematical models: Time Course from the past to the future. *Proc. 3rd Int. Workshop on Risk Evaluation and Mangement of Chemicals, Yokohama, Japan* , 94-105.
(<http://risk.kan.ynu.ac.jp/yoshida/rmg/ws2000/ws00yoshida.html>)

Yoshida,K., Nakanishi,J. (2003) Estimation of Dioxin risk to Japanese from the past to the future. *Chemosphere* 53(4), 427-436.

環境省、2001、平成 13 年度第 2 回内分泌攪乱化学物質問題検討会
(<http://www.env.go.jp/chemi/end/kento1302/mat05/mat05-13.pdf>)

環境省、2003、ダイオキシン類の排出量の目録(排出インベントリー)
(<http://www.env.go.jp/air/report/h15-05/index.html>)

環境省、2003、PCB廃棄物処理事業評価検討会～中間とりまとめ～

環境省・農林水産省、2000、平成 12 年度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。
(<http://www.env.go.jp/press/press.php3?serial=2817>)

環境庁、1997、ダイオキシン排出抑制対策検討会報告書

環境庁、1999、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。
(<http://www.env.go.jp/press/press.php3?serial=1908>)

環境庁ダイオキシンリスク評価研究会監修、1997、ダイオキシンのリスク評価(中央法規)

厚生省、2003、平成13年度食品からのダイオキシン類一日摂取量調査等の調査結果について
(<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2003/01/h0116-1.html>)

埼玉県、2000、埼玉県ダイオキシン対策室焼却施設排出ガス調査結果(私文書)

酒井 伸一、出口普吾、高月紘、2002、日本の底質に含有されるポリ塩化ダイオキシン類とポリ塩化ビフェニルの歴史トレンドと堆積フラックスに関する比較論的研究、環境科学会誌、15(5)、361-376.

先山 考則、福島 実、1998、水圏環境におけるダイオキシン類の汚染実態と挙動解明に関する研究、大阪市立環境科学研究所報告、83-88.

ダイオキシン類対策環境省庁会議メンバー省庁、1999、ダイオキシン類、関係省庁共通パンフレット
(<http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/pamph/1999/index.html>)

ダイオキシン類対策環境省庁会議メンバー省庁、2003、ダイオキシン類、関係省庁共通パンフレット
(<http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/pamph/2003.pdf>)

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 vol.5、No.3、647-675.

高田 智、1998、ダイオキシン類の白色腐朽菌による分解の可能性、第23回日本環境化学会講演会予稿集、35-40.

土壌中のダイオキシン類に関する検討会、1999、土壌中のダイオキシン類に関する検討会第1次報告.

内藤 航、金 建成、益永 茂樹、2002、東京湾の水生生物の食物連鎖におけるダイオキシン類の挙動、第36回水環境学会年会要旨.(<http://risk.kan.ynu.ac.jp/publish/naito/naito200203b.pdf>)

中野 武、松村 千里、鶴川 正寛、藤森 一男、2000、起源推定におけるPCB異性体の役割、第9回環境化学討論会要旨、448-449.

農林水産省、2002、農薬に含まれるダイオキシン類の調査結果について
(<http://www.maff.go.jp/soshiki/syokuhin/heyu/dioxin.html>)

豊能郡美化センターダイオキシン対策検討会、1998、豊能郡美化センター周辺に置けるダイオキシン類の環境調査()報告書

平岡 正勝、1990、廃棄物処理におけるダイオキシン類の生成と制御、廃棄物学会誌 vol.1、No.1、20-37.

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 vol.26、No.1、1-9.

ダイオキシン類の挙動

益永 茂樹、姚 元、高田 秀重、桜井 健郎、中西 準子、2001、東京湾のダイオキシン汚染：組成と汚染源推定、地球化学 35、159-168.

益永 茂樹、2002、農薬のダイオキシン不純物、廃棄物学会誌 vol.13、No.5、247-254.

理化学辞典第 5 版、1998、岩波書店

脇本 忠明、1998、農用地土壌におけるダイオキシン類の分布と動態、第 23 回日本環境化学会講演会予講集、15

渡辺 功、宮野 啓一、小泉 義彦、鶴川 昌弘、2000、浄水処理における低塩素化ジベンゾフランの生成、第 9 回環境化学討論会要旨、20-21.