ポリクロロジベンゾチオフェン(PCDTs)の検出, 光分解性と内分泌攪乱作用の可能性の検討

中井 智司¹⁾, Maria P. Espino²⁾, 野村 祐吾¹⁾, 細見 正明¹⁾

¹⁾東京農工大学大学院 共生科学技術研究部 生存科学研究拠点
(〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16)

²⁾Institute of Chemistry, University of the Philippines
(Diliman, Quezon City 1101, Philippines)

[平成16年 8月19日受理]

Detection of Polychlorinated Dibenzothiophenes (PCDTs) in the Environmental Samples and Investigation of their Photodegradability and Dioxin-like Endocrine Disruption Potency

Satoshi NAKAI¹⁾, Maria P. ESPINO²⁾, Yugo NOMURA¹⁾ and Masaaki HOSOMI¹⁾

¹⁾Strategic Research Initiative for Survival Paths, Tokyo University of Agriculture and Technology
(2-24-16 Nakamachi, Koganei, Tokyo 184-8588)

²⁾Institute of Chemistry, University of the Philippines
(Diliman, Quezon City 1101, Philippines)

[Received August 19, 2004]

Summary

This research was carried out to analyze polychlorinated dibenzothiophenes (PCDTs) in soil and fly ash samples collected in Japan and to estimate dioxin-like endocrine disrupting potency and photodegradability of PCDTs. PCDTs were detected in both fly ash and soil samples, though the concentrations were lower than that of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofuran (PCDFs). An assay using an Ah-immunoassay[®] kit for the 5 isomers with chlorine atoms substituted at 2,3,7,8-positions demonstrated the Ah receptor binding activities of the isomers except for OCDT, indicating that PCDTs have potency to cause dioxin-like endocrine disruption. The degradation of PCDTs by UV irradiation proceeded in connection with dechlorination. The photodegradation rates of 2,3,7,8-TeCDT and OCDT were lower than the corresponding isomers of PCDFs, i.e. 2,3,7,8-TeCDF and OCDF, indicating that PCDTs are more stable against photodegradation.

Key words: Ah receptor, fly ash, photodegradation, polychlorinated dibenzothiophenes, soil.

1. はじめに

近年、ダイオキシン類のみならず、その類縁物質として塩素が臭素やフッ素に置換された臭素化ダイオキシン

やフッ化ダイオキシンが注目されるようになった。平成14年10月には環境省により「ポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法」が作成されるなど、それらの発生源や環境中での分

布、分解性などの情報が蓄積されつつある。一方、ダイオキシン類縁物質はハロゲンの置換物だけではなく、ダイオキシン類の基本骨格自体が類似しているものもあり、このような物質に対してもダイオキシン類縁物質として注意を払う必要がある。

ポリクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン (PCDDs)、ポリクロロジベンゾフラン (PCDFs) は、ベンゼン環の間に酸素を含む複素環化合物である。また、酸素が同じ16族に属する元素である硫黄に置換されたチアントレンやジベンゾチオフェン (Fig. 1) は PCDDs や PCDFs の骨格と類似している。近年、塩素化物であるポリクロロチアントレン (PCTAs) やポリクロロジベンゾチオフェン (PCDTs) が海外の底質や土壌などの環境試料から検出された¹⁻⁷⁾。Buser and Rappe (1991) は、米国ニュージャージー州のパサイック川河口ニューアーク湾から採取したカニに含まれる2,3,7,8-TeCDD を HRGC/HRMS を用いて分析した際、2,3,7,8-TeCDD のモニタリングに使用したチャンネル (m/z 320) に大きな未知物質のピークを認めた。そして、これを分析し、未知の物質が2,4,6,8-TeCDT (Fig. 1) であることを明らかにした³⁾。さらに、Pruell et al. (1993) はパサイック川の底質を分析し、2,4,6,8-TeCDT の濃度 (3680pg/g-dry wt) は2,3,7,8-TeCDD (656pg/g-dry wt) や2,3,7,8-TeCDF (334pg/g-dry wt) よりも高かったと報告した⁴⁾。

パサイック川は、不純物として2,3,7,8-TeCDD を含む2,4,5-T によって汚染されていることが知られているが^{53,7,8)}、そのパサイック川の底質中の2,4,6,8-TeCDT の濃度が2,3,7,8-TeCDD よりも高かったことは興味深い。これまでに、廃棄物や PCBs の焼却、パルプ漂白や金属再生工程が PCDTs を排出することが明らかとなっており^{7,9-12)}、この他、硫黄を含む化学製品の製造や使用も PCDTs の排出源として疑われている⁷⁾。しかしながら、これらではパサイック川で検出された高濃度の2,4,6,8-TeCDT を説明できず、未知の発生源の存在が示唆された⁷⁾。また、PCTAs の発生源に関しては、廃棄物の焼却が挙げられているが、測定例自体がほとんどなく、情報は不足している。

一方、PCTAs や PCDTs がダイオキシン類様の内分泌攪乱作用を引き起こす可能性も確認されている。

Kopponen et al. (1994) は、マウス肝癌の培養細胞 Hepa-1 のサブクローンを用い、2,3,7,8-TeCTA や2,3,7,8-TeCDT によるアリルハイドロカーボンヒドロキシラーゼ (AHH) 及び7-エトキシレゾルフィン O-デエチラーゼ (EROD) 誘導活性を測定した。その結果、2,3,7,8-TeCTA, 2,3,7,8-TeCDT に AHH/EROD 誘導活性が認められ、2,3,7,8-TeCTA, 2,3,7,8-TeCDT がダイオキシン類様の内分泌攪乱作用を引き起こしていることが確認された¹³⁾。また、2,3,7,8-TeCDD, 2,3,7,8-TeCTA, 2,3,7,8-TeCDT の EC_{50} は、各々約 8 pM, 700 pM, 7.5 nM と求められ、これより2,3,7,8-TeCTA, 2,3,7,8-TeCDT の毒性等価係数は、0.01, 0.001程度と報告した¹³⁾。

このように、PCTAs や PCDTs にはダイオキシン類様の内分泌攪乱作用が懸念されることから、これらの環境中でのレベルや分解性を明らかにしておくことが不可欠である。また、内分泌攪乱作用に関しても、情報を蓄積し、これらが注意すべき物質であるか否かを検証することが必要となる。しかしながら、わが国でこれまでに報告された情報は、煤塵や焼却施設の排ガスの分析結果¹⁰⁾のみであった。また、環境中における分解性を報告した例はなく、4 塩素化以上の高塩素化物の内分泌攪乱作用の可能性を検討した例も見られなかった。そこで、本研究では標準物質の入手が可能であった PCDTs を対象とし、わが国の土壌や飛灰を実際に分析すると共に、標準物質を用いて PCDTs の光分解性を評価した。さらに、PCDTs によるダイオキシン類様の内分泌攪乱作用に関する情報を蓄積するため、Ah レセプターに対する PCDTs の結合能を評価した。

2. 実験方法

2. 1 クリーンアップ法の検討

我が国では、各種試料中のダイオキシン類の分析方法がマニュアル化されており、いくつかの手法は公定法として幅広く利用されている。ダイオキシン類の分析試料と同じ方法で PCDTs の分析試料を調製できるのであれば、これまでに或いは今後、ダイオキシン類の分析のために調製した試料を PCDTs の分析に使用することが可能となり、環境中の PCDTs のレベルに関するデータの蓄積が容易になると期待できる。Sinkkonen et al.

Fig. 1 Structures of thianthrene, dibenzothiophene and 2,4,6,8-tetrachlorodibenzothiophene (2,4,6,8-TeCDT)

(2001) が行った PCDTs と PCDDs, PCDFs の分析試料の調製では, PCDTs は PCDDs や PCDFs と同様に挙動したとされ⁶⁾, また, Sielex and Anderson (1997) は, EPA8280法に従って試料を前処理すると, PCDTs は PCDDs や PCDFs と同じ画分に含まれたと報告した¹⁵⁾. そこで本研究では, 「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」¹⁶⁾, 「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」¹⁷⁾に準拠したクリーンアップ操作を行い, PCDTs の回収率を第一に確認することとした.

まず, 2,3,7,8-TeCDT (Cambridge Laboratories Inc.), 1,2,3,7,8-PeCDT, 1,2,3,7,8,9-HxCdT, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDT 及び OCdT (エンバイオテックラボラトリー) 各々を20ng 添加したガラス繊維製円筒ろ紙を,

Fig. 2 に示す抽出-前処理操作に供した. そして得られた各画分を高分解能質量分析付きガスクロマトグラフ (GC/HR-MS) (JMS-700, 日本電子) を用いて Table 1 に示す条件にて分析した. PCDTs の同定は Sielex and Anderson (1997)¹⁵⁾が報告した PCDTs リテンションインデックスや塩素の同位体存在比に基づいた. また, PCDDs と PCDTs を見分けるため, 質量分析器の分解能は22000以上とした. なお, ¹³C-でラベルされた PCDTs の入手は困難であったことから, ¹³C-PCDFs (NK-LCS-I, Wellington Laboratories) 及 ¹³C-1,2,3,4-TeCDD, ¹³C-1,2,3,7,8,9-HxCDD (NK-IS-A, Wellington Laboratories) 各々をクリーンアップスパイク, シリンジスパイクとして使用した. これらをモニタリングするための

Fig. 2 Sample preparation procedure for PCDTs analysis

Table 1 Operating condition of GC/HR-MS

Homologue	Tetra-HexaCDTs	Hepta-OctaCDTs
Resolution	22000	24000
Column*	DB-5MS (J&W Scientific) 0.25 mm I.D. × 30 m, 0.25μm	
Oven temp.*	80°C (2 min) — 8 °C/min — 320 °C (5 min)	
Ion source temp.	275°C	
Ionization	Electron Impact	
Ionization current	500 μA (42 keV)	
Injection	1 μℓ (splitless)	
Masses for selected ion monitoring	T4CDTs: 319.8788, 321.8758 H6CDTs: 389.7979, 391.7949 O8CDT: 457.7199, 459.7170	P5CDTs: 355.8369, 357.8339 H7CDTs: 423.7589, 425.7560

*: Reported by Sielex and Anderson (1997)¹⁵⁾

質量数はダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル¹⁶⁾に従った。また、PCDTsの検量線は、2,3,7,8-TeCDT, 1,2,3,7,8-PeCDT, 1,2,3,7,8,9-HxCdT, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDT, OCdT, ¹³C-PCDFs及び¹³C-1,2,3,4-TeCDDを所定の濃度となるように混合した液を分析して得た。

2. 2 試料の分析

試料として、焼却施設に起因するダイオキシン類の汚染土壌として知られる大阪府能勢町土壌、東京都八王子の首都圏中央連絡自動車道(圏央道)建設予定地の焼却灰を含む土壌、及び都内の一般廃棄物焼却炉から採取した飛灰を用いた。これらの試料のダイオキシン類は焼却施設由来と考えられることから、試料からの抽出操作は「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」¹⁷⁾に従った。まず、塩酸処理を行い、ガラス繊維濾紙(0.45μm, アドバンテック)でろ過した後、ろ液はジクロロメタンを用いた液-液抽出に、残渣はトルエンを用いたソックスレー抽出に供した。次に、これらの抽出液を合わせて濃縮後、*n*-ヘキサンに転溶し、*n*-ヘキサン濃縮液をFig.2に示すようにクリーンアップした。2.1で行った予備実験の結果、活性炭埋蔵シリカを用いたカラムクロマトグラフィーにおいて、PCDTsがトルエン画分にのみ含まれていたことが確認されたため、トルエン画分のみを分析に供した。

2. 3 光分解性の評価

PCDTsの光分解性の評価では、2,3,7,8-TeCDT及びOCdTを対象物質として用いた。また、比較のため2,3,7,8-TeCDFやOCDF(Cambridge Laboratories Inc.)を用いた実験も行った。各物質を*n*-ヘキサンを用いて溶解させて初期濃度を約1000pg・μℓ⁻¹に調製し、容量約4cm³の石英キュベット(GL Science, S11-UV-10)に封入した後、これを主波長が254nmである出力5.3Wの低圧水銀ランプ(Germipak, GCL212/11.4/CELL/C)から5mmの位置に置いて紫外線を照射した(Fig.3)。照射開始後、所定の時間毎にキュベット内の*n*-ヘキサン溶液を採取し、各親化合物及びその分解生成物を低分解能質量分析器付きガスクロマトグラフ(GC/LR-MS)

(HP5973-HP6890, Agilent)を用いて分析した(Table 2)。

2. 4 Ah レセプターとの結合能評価

PCDTsのAhレセプターへの結合能の評価のため、2,3,7,8-TeCDT, 1,2,3,7,8-PeCDT, 1,2,3,7,8,9-HxCdT, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDT, OCdTを市販されているAhイムノアッセイキット[®](クボタ)に供した。これら各々を3.2ng/μℓとなるようにジメチルスルホキシドに溶解させて希釈し、Ahイムノアッセイキット[®]のマニュアルに従って交差反応性を評価した。この測定では、標準物質として2,3,7,8-TeCDDを用いて検量線を作成し、これに基づいてPCDTs異性体各々の交差値(E-TEQ: Experimental Toxicity Equivalency Quantity)を求めた。そして、交差値から各々の毒性を2,3,7,8-TeCDDの毒性との相対値(E-TEF: Experimental Toxicity Equivalency Factor)として求めた。

Fig. 3 Schematic view of the photodegradation reactor (1, Teflon cap; 2, Quartz cell; 3, UV lump)

Table 2 Operating condition of GC/LR-MS

Column	HP-5MS (Agilent) 0.32 mm I.D. × 30 m, 0.25μm
Oven temp.	50°C (1 min)-3°C/min -310°C
Ion source temp.	230°C
Ionization	Electron Impact
Mode	Scan
Injection	1 μℓ (splitless)

3. 結果及び考察

3. 1 試料の分析

能勢町土壌や圏央道、焼却飛灰からPCDTsが検出され、わが国にもPCDTsが存在することが示された。能勢町土壌の分析により得られたTe及びPeCDTsのSIMクロマトグラムをFig. 4に示す。PCDTsをEI法で検出する場合、 $[M-Cl]^+$ や $[M-2Cl]^+$ イオンが生成しうることが明らかにされているが^{9,10)}、本分析においても同様の傾向が認められた。DB-5MSを用いた本分析条件では、TeCDTs異性体の中で最も遅く溶出するのが2,3,7,8-TeCDTであったが¹⁵⁾、Fig. 4のa)に示されるように2,3,7,8-TeCDTの溶出後にもピークが現れた。一方、

PeCDTsのクロマトグラムでは(Fig. 4のb))、2,3,7,8-TeCDTの溶出後に現れたピークと類似したピークが認められた。

能勢町土壌や圏央道土壌、焼却飛灰において検出されたPCDTs、PCDDs、PCDFsの同族体の組成をTable 3に示す。能勢町土壌ではTe ~ OCDDTsが検出されたが、圏央道土壌ではOCDDT、飛灰ではHp ~ OCDDTsが検出されなかった(<20pg/g)。これらの試料におけるPCDTsの存在量はPCDDsやPCDFsよりも少なかった。PCDTsはデノボ合成からも生成することが報告されているが¹⁸⁾、PCDTsの架橋構造に含まれる原子は硫黄である。通常、燃焼炉に供給される酸素量と比較して硫黄量は少ないことから、一般的な廃棄物の燃焼では、PCDDsやPCDFs

Fig. 4 SIM chromatograms of the soil taken from Nose town with the values for a) M^+ ion of TeCDTs (m/z 319.8788) and b) $(M+2)^+$ ion of PeCDTs (m/z 355.8369)

Table 3 Concentrations of PCDTs, PCDDs, and PCDFs in the samples [a) Nose soil, b) Kenodo soil, and c) municipal waste fly ash]

a)			
	PCDTs	PCDDs	PCDFs
Tetra	990	630	12000
Penta	610	4800	49000
Hexa	2900	23000	130000
Hepta	750	48000	160000
Octa	1300	44000	88000
Total	6550	120430	439000
b)			
	PCDTs	PCDDs	PCDFs
Tetra	1700	3600	24000
Penta	1700	3600	15000
Hexa	720	3100	11000
Hepta	64	1800	4600
Octa	N.D.	1200	500
Total	4184	13300	55100
c)			
	PCDTs	PCDDs	PCDFs
Tetra	440	2800	12000
Penta	480	4100	8900
Hexa	460	6100	5900
Hepta	N.D.	5600	2900
Octa	N.D.	6000	850
Total	1380	24600	30550

よりも多量の PCDTs が生成しないと考えられた。なお、同様の傾向は一般廃棄物の焼却炉由来の飛灰を分析した既往の研究でも確認されている^{10,14)}。

Buser et al. (1991) は、一般廃棄物の焼却飛灰中の TeCDTs の主要な異性体は、2,3,6,7-/2,3,7,8-/2,4,6,8-TeCDTs であったと報告した¹⁰⁾。Fig. 4 の a) に示されるように、本研究で用いた試料の分析では、2,3,7,8-TeCDT 以外に主要なピークが認められているが、これらの確認には至っていない。

3. 2 光分解

紫外線による OCDT 及び OCDF の分解の様子を Fig. 5 に示す。OCDT が検出下限 ($10\text{pg}/\mu\text{l}$) 以下となったのが 0.5h 後であったのに対し、OCDF は 0.1h で検出されなくなった。これより、OCDT の分解は OCDF よりも遅いことが明らかとなった。また、OCDT や OCDF、2,3,7,8-TeCDT、2,3,7,8-TeCDF の光分解は Fig. 6 に示すように 1 次反応として示すことができた。2,3,7,8-TeCDF の分解は OCDF よりも遅いことが報告されてお

り^{10,20)}、*n*-ヘキサン中では OCDF の分解速度は 2,3,7,8-TeCDF の 10 倍近くであったとされる¹⁰⁾。本実験では約 7 倍の差が認められ、ほぼ同様の結果となった。一方、チオフェン類とフラン類では、2,3,7,8-TeCDF の分解速度定数は 2,3,7,8-TeCDT の 1.5 倍であったのに対し、OCDF の場合、OCDT の 3.2 倍となり、その差は高塩素化物で大きくなった。これらの結果より、PCDTs は PCDFs よりも光に対して安定であることが示された。

紫外線を 15min 照射した後の OCDT 溶液の TIC を Fig. 7 に示す。Tr ~ HpCDTs が検出されており、OCDT が脱塩素化分解されたことが確認された。OCDT の分解において、HpCDTs の中で最も高濃度で検出された異性体は 1,2,3,4,7,8,9-HpCDT であり (Fig. 7)、1,2,3,4,7,8,9-HpCDT の濃度は実験開始 15min 後に最大に達したが、その後は徐々に減少した。さらに脱塩素化された HxCDDTs では、1,2,3,7,8,9-HxCDDT と未知の異性体が主要なピークとして認められた (Fig. 7)。

OCDF の 8 つの塩素の結合力でオルト位が弱いとされており、OCDF の光分解では 1, 9 位の塩素から脱離

Fig. 5 Photodegradation of OCDD/DF in *n*-hexane Fig. 6 Comparison of the photodegradation rates of 2,3,7,8-TeCDF/DT and OCDF/DT in *n*-hexane

していくことが実験的に確かめられている^{20,21)}。一方、OCDDの光分解では、先に述べたように1,2,3,4,7,8,9-HpCDDや1,2,3,7,8,9-HxCDDが主要なピークとして認められたことから、1,9位ではなく4,6位から脱塩素していく可能性が示された。この考察を検証するためには、1,2,3,4,7,8,9-HpCDDの光分解速度を把握すると共に、OCDDの分解で生成した未知のHxCDDsの同定を行う必要がある。

3. 3 Ah レセプター 結合能

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

HxCDD, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDD, OCDDのAhレセプターに対する結合能を評価した結果をTable 4に示す。OCDDを除く4種のPCDDsはAhレセプターとの結合能を有することが確認された。これより、5～7塩素化のPCDDsはダイオキシン類様の内分泌攪乱作用を引き起こす可能性が明らかとなった。また、4塩素化物以上のAhレセプターとの結合能は、塩素数が多くなるにつれて減少した。

小林(2001)は、本研究で用いたPCDDsと相応のPCDFs異性体のAhレセプターに対する交差反応性を調査し、各々は0.06(2,3,7,8-TeCDF), 0.07(1,2,

Fig. 7 TIC of the OCDD solution after 15 min of UV irradiation

Table 4 Relative response of PCDDs to 2,3,7,8-TeCDD

Isomer	2,3,7,8-TeCDD [pg-E-TEQ/ng]	E-TEF [-]
2,3,7,8-TeCDD	111	0.1
1,2,3,7,8-PeCDD	117	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	44	0.04
1,2,3,4,7,8,9-HpCDD	50	0.05
OCDD	N.D.	* -

*: Value could not be calculated.

3,7,8-PeCDF), 0.6 (1,2,3,7,8,9-HxCDF), 0.07 (1,2,3,4,7,8,9-HpCDF), 0.008 (OCDF) であると報告した²⁰⁾。本実験で認められた2,3,7,8-TeCDDや1,2,3,7,8-PeCDDの交差反応性は、対応するPCDF異性体の交差反応性よりもやや大きく、1,2,3,7,8,9-HxCDD, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDDの場合は逆に小さくなっており、PCDDsはPCDFsとほぼ同レベルの交差反応性を示すと予想された。

一方、マウス肝癌培養細胞 Hepa-1のサブクローンをを用いたAHH/EROD誘導活性の評価では、2,3,7,8-TCDDの誘導活性は2,3,7,8-TeCDDの約1/1000であったとされ¹⁹⁾、本実験で認められたE-TEFよりも低い値となっている。現時点では、これら以外にPCDDsによるダイオキシン類様内分泌攪乱作用の可能性を考察できるデータは得られていないが、PCDDsのダイオキシン類様

内分泌攪乱作用のポテンシャルはPCDFsと同程度かそれよりも低いと予想された。但し、生物体内への蓄積や代謝は、種によって異なると予想され、今後、環境中のPCDDsの分布の調査と共にPCDDsの毒性に関する知見を蓄積していく必要があると考えられる。

4. まとめ

本研究では、わが国の環境試料のPCDDsを分析すると共に、それらのAhレセプター結合能や光分解性を評価した。得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 一般廃棄物の焼却飛灰や土壌においてPCDDsを検出した。その濃度はPCDDsやPCDFsよりも低かった。
- 2) PCDDsの光分解は脱塩素化を伴って進行した。また、PCDDsの分解速度はPCDFsよりも小さく、

PCDTs は PCDFs よりも光に対して安定であることが示された。OCDT の脱塩素化経路は OCDF と異なり、1,9位ではなく4,6位の塩素の脱離から進行していく可能性が明らかとなった。

- 3) 2,3,7,8-TeCDT, 1,2,3,7,8-PeCDT, 1,2,3,7,8,9-HxCdT, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDT に Ah レセプターとの結合能が認められ、PCDTs はダイオキシン類様の内分泌攪乱作用を引き起こす可能性が明らかとなった。また、これらの結合力は塩素数の増加と共に減少した。

このように、本報では焼却飛灰や土壌中の PCDTs を分析した結果や PCDTs の Ah レセプターとの結合能、そして光分解性を評価した。現時点では、わが国において PCDTs など含硫黄ハロゲン化複素環化合物の環境レベルや発生源に関する報告は他になく、生物に対する影響や環境中の残留性に関する情報は極めて限られている。今後、含硫黄ハロゲン化複素環化合物が注目すべき物質であるかを検証するために、情報を蓄積していくことが必要であろう。

謝 辞

PCDTs の分析データの解析に関して、有益な助言を頂いたドイツミュンスター大学の Anderson 教授に心から感謝する。また、分析では本学卒業生である小林広和氏（三菱化学安全科学研究所）、真鍋勝行氏（株式会社ヤクルト）に御協力いただいた。ここに心から感謝の意を表す。なお、本研究は、(財)とうきゅう環境浄化財団及び東京農工大学21世紀 COE プログラム「新エネルギー・物質代謝と生存科学の構築」の援助の下で行われた。ここに記し、深甚の謝意を表す。

要 約

本研究では、わが国の環境試料のポリクロロジベンゾチオフェン (PCDTs) を分析し、PCDTs のレベルを明らかにすると共に、PCDTs の Ah レセプターに対する結合能や光分解性を評価した。PCDTs は、焼却飛灰や土壌において検出されたが、その濃度は PCDDs や PCDFs よりも低かった。一方、Ah イムノアッセイキットを用いて 2,3,7,8- 位に塩素を有する 5 種の PCDTs の Ah レセプターへの結合力を評価した結果、2,3,7,8-TeCDT, 1,2,3,7,8-PeCDT, 1,2,3,7,8,9-HxCdT, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDT に Ah レセプターとの結合能が認められ、PCDTs はダイオキシン類様の内分泌攪乱作用を引き起こす可能性が明らかとなった。PCDTs は脱塩素化を伴って分解されたが、PCDTs の分解速度は PCDFs よりも小さく、PCDTs は PCDFs よりも光に対して安定であることが示された。

文 献

- 1) Hilker, D.R., Aldous, K.M., Smith, R.M., O'Keefe, P.W., Glerty, J.F., Jurusik, J., Hibbins, S.W., Spink, D. and Parilo, R.J.: Detection of sulfur analog of 2,3,7,8-TCDD in the environment. *Chemosphere*, **14**, 1275-1284 (1985)
- 2) Peterman, P.H., Smith, L.M., Stalling, D.L. and Petty, J.D.: Identification of chlorinated biphenylenes and other polycyclic aromatic compounds formed from the incineration of PCB-dielectric fluids at a capacitor plant's disposal site. *Proceedings of the 34th Annual conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Cincinnati, OH, June 8-13, 486-487 (1986)
- 3) Buser, H.-R. and Rappe, C.: Determination of polychlorodibenzothiophenes, the sulfur analogues of polychlorodibenzofurans, using various gas chromatographic/Mass spectrometric techniques. *Analytical Chemistry*, **63**, 1210-1217 (1991)
- 4) Pruell, R.J., Rubinstein, N.I., Taplin, B.K., LiVolsi, J.A.A. and Bowen, R.D.: Accumulation of polychlorinated organic contaminants from sediment by three benthic marine species. *Arch Environmental Contaminant Toxicology*, **24**, 290-297 (1993)
- 5) Claus, E., Heininger, P., Bade, M., Jurling, H. and Raab, M.: Mass spectrometric identification of polychlorinated dibenzothiophenes (PCDBTs) in surface sediments of the river Elbe. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **361**, 54-58 (1998)
- 6) Sinkkonen, S., Paasivirta, J. and Lahtipera, M.: Chlorinated and methylated dibenzothiophenes in sediment samples from a river contaminated by organochlorine wastes. *Journal of Soils and Sediments*, **1**, 1-6 (2001)
- 7) Huntley, S.L., Wenning, R.J., Paustenbach, D.J., Wong, A.S. and Luksemburg, W.J.: Potential sources of polychlorinated dibenzothiophenes in the Passaic river, New Jersey. *Chemosphere*, **29**, 257-272 (1994)
- 8) Belton, T.J., Hazen, R., Ruppel, B.E., Lockwood, K., Mueller, R., Stevenson, E. and Post, J.J.: A study of dioxin (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin) contamination in select finfish, crustaceans and sediment of New Jersey waterways. Office of Science and Research, New Jersey Department of Environmental Protection (1985)
- 9) Sinkkonen, S., Kolehmainen, E., Koistinen, J. and Lahtipera, M.: High-resolution gas chromatographic-

- mass spectrometric determination of neutral chlorinated aromatic sulphur compounds in stack gas. *Journal of Chromatography A*, **641**, 309-317 (1993)
- 10) Buser, H.-R., Dolezal, I.S. and Wolfensberger, M.: Polychlorodibenzothiophenes, the sulfur analogues of the polychlorodibenzofurans identified in incineration samples. *Environmental Science and Technology*, **25**, 1637-1643 (1991)
 - 11) Sinkkonen, S., Paasivirta, J., Koistinen, J., Lahtipera, M. and Lammi, R.: Polychlorinated dibenzothiophenes in bleached pulp mill effluents. *Chemosphere*, **24**, 1755-1763 (1992)
 - 12) Sinkkonen, S., Vattulainen, A., Aliotta, J.-P., Paasivirta, J., Tarhanen, J. and Lahtipera, M.: Metal reclamation produces sulphur analogues of toxic dioxins and furans. *Chemosphere*, **28**, 1279-1288 (1994)
 - 13) Kopponen, P., Sinnkonen, S., Poso, A., Gynther, J. and Kärenlamp, S.: Sulfur analogues of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and diphenyl ethers as inducers of CYP1A1 in mouse hepatoma cell culture and structure-activity relationships. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **13**, 1543-1548 (1994)
 - 14) 中尾晃幸, 中田麻依子, 青笹 治, 太田壮一, 宮田秀明: ダイオキシン類緑化合物 (ダイベンゾチオフェン, ダイベンゾチアンスレン, ダイベンゾフェノキサチン) の分析方法の検討及び汚染実態の究明, 環境化学討論会予稿集, Vol.12th, 36-37 (2003)
 - 15) Sielex, K. and Anderson, J.T.: Separation of polychlorinated dibenzothiophenes from polychlorinated dibenzodioxins and —furans. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **359**, 261-266 (1997)
 - 16) 環境庁水質保全局土壌農薬課: ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル (2000)
 - 17) 厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課: 廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル (1997)
 - 18) Bechtler, R., Stieglitz, L., Zwick, G., Will, R., Roth, W. and Hedwig, K.: Influence of elemental sulfur on the de-novo-synthesis of organochlorine compounds from residual carbon on fly ash. *Chemosphere*, **37**, 2261-2278 (1998)
 - 19) 李 炳大, 小林晶子, 細見正明: 残留性有機汚染物質 (POPs) の分解性—その3 光による分解—, 用水と排水, **41**, 483-491 (1999)
 - 20) 鈴木 滋, 中村朋之, 清野陽子, 加藤謙一, 高橋正弘, 橋本俊次, 伊藤裕康, 森田昌敏: PCDDs, PCDFs 分析過程での光分解による内標準法の問題点, 環境化学, **13**, 705-718 (2003)
 - 21) Wagenaar, W.J., Boelhouwers, E.J., Kok de, H.A.M. and Groen, C.P.: A comparative study of the photolytic degradation of octachlorodibenzofuran (OCDF) and octachlorodibenzo-*p*-dioxin (OCDD). *Chemosphere*, **31**, 2983-2992 (1995)
 - 22) 小林康男: Ah レセプターを利用したダイオキシンの簡易測定, 資源環境対策, **9**(37), 65-70 (2001)