環境および食品中のダイオキシン関連物質について

宮 田 秀 明 *

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) は物理化学的性質および生物学的作用が極めて類似している化合物である。PCDDs, PCDFs はともに塩素が最大 8 個まで置換可能であるために、その置換塩素の数や位置により、それぞれ、75 種類および 135 種類の同族体および異性体が存在する。両化合物による環境汚染源として (1) PCBs^{1,2)}, ポリ塩化フェノール³⁾ およびポリ塩化フェノールを原料とする殺菌剤, 防腐剤, 除草剤^{4,5)} (2) 一般家庭および産業廃棄物焼却場^{6,7)} (3) 製鉄工場, 銅精錬工場, マグネシウム工場⁸⁻¹⁰⁾ (4) 被覆電線再生処理場⁸⁾ (5) 製紙工場^{11,12)} (6) 産業廃棄物埋立地¹³⁻¹⁵⁾ (7) 家庭用ストーブ¹⁶⁾ (8) 自動車の廃ガス¹⁷⁾ (9) 水道水¹⁸⁾ などが明らかにされている。近年, 分析技術, 分析器具および分析装置の開発により, ppt (10^{-12} g/g) オーダーあるいはそれ以下の PCDD, PCDF 異性体分析が可能になり, 両化合物による環境汚染の実態が明らかにされてきている。しかし, これらの多くの研究はアメリカ, 西ドイツ, フランスおよびスウェーデンなど諸外国において精力的に進められているのが現状である。従って, 諸外国におけるデータを中心に環境および食品の PCDD, PCDF 汚染を解説する。

1. 環境中の PCDDs, PCDFs

1) 底質および土壌

湖は比較的閉鎖系であるとともに, 河川や海洋に較べて堆積物の撹拌も少ない。また, 底質中は無酸素状態に近いために, 底生生物による堆積物撹拌の可能性も低い。このために, 湖の底質を用いて PCDDs, PCDFs の年代順汚染状況が調べられている^{19,20)}。アメリカ五大湖の 1 つであるヒューロン湖の 3 箇所から採取した底質はいずれも 4 塩化～8 塩化の PCDDs および

PCDFs を含んでいたが, 8 塩化 PCDD (O_8 CDD) が圧倒的に多く, 次に 7 塩化 PCDDs (H_7 CDDs) および 7 塩化 PCDFs (H_7 CDFs) の多い成分であった。採取場所によって異なるが, 1930～1950 年頃から PCDDs, PCDFs 濃度が有意的に増加しており, 塩化芳香族炭化水素の生産量と比例している (Fig. 1)。このことから, PCDDs, PCDFs の主要な汚染源は, PCDDs, PCDFs の前駆物質となる塩化環状化合物を含む廃棄物の焼却場であると考えられている。同様なことは, スイスのチューリッヒ湖, ボルデック湖およびルーガノ湖の底質についても認められており, 1940

Fig. 1 U.S. consumption of coal (top), production of selected synthetic chlorinated aromatic compounds* (middle) and the total PCDDs and PCDFs in the four Lake Huron cores (bottom)

*including mono- and dichlorobenzene, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, esters, and salts, and pentachlorophenol

* 摂南大学薬学部助教授
Hideaki MIYATA

～1950年にかけて有意にPCDDs, PCDFs濃度が上昇していた。湖によって相違するが、底質と共に堆積する総PCDDs, PCDFs量は190～300pg (10^{-12} g)/cm²/年である²¹⁾。一方、西ドイツのコンスタンス湖の底質はアメリカやスイスのものと異なり、PCDFsは4塩化および5塩化PCDFs (T_4 CDFs, P_5 CDFs)の多い組成を示していたが、総PCDDs, PCDFs濃度は、1955～1956年から1976年にかけて急増し、逆に1976～1981年では減少している²²⁾(Fig. 2)。スウェーデン環境庁によるバルチック海の底質結果²³⁾においても、一番新しい0～2 cmの底質中のPCDDs, PCDFsを最も毒性の強い2378- T_4 CDDに換算した毒性評価値(2378- T_4 CDD Toxic equivalents, TEQ)は22pg/gであり、下層の2～4 cmの28pg/gよりも低いことが報告されていることから、近年、PCDDs, PCDFs汚染は減少傾向にあるものと推測される。Fig. 2に示すように、西ドイツでは、PCDDs, PCDFsと同様な傾向を示すものは、フタル酸エステル類(DBP+DEHP)およびヘキサクロシクロヘキサン(HCHs)である。1970年初期に製造が中止されたPCBやDDTの場合は、より古い年代から減少傾向にある、一方、多核芳香族炭化水素(PAH)は、すでに1944～1954年で高濃度を示しており、石炭、石油な

どの化石燃料の消費と密接に関連しているものと考えられるが、近年ではかなり減少している。他方、ヘキサクロベンゼン(HCB)はPCDDs, PCDFsとほぼ同程度の濃度であるが、後者と異なり、増加傾向にある。

五大湖のスベリオル湖に存在するローヤル島のシスキウィット湖は水面17mの位置にあり、河川による物質の流入や、人為的活動による直接汚染のない場所である。この湖の底質中のPCDDs, PCDFs組成比はヒューロン湖の底質やセントルイスおよびワシントンで採取した大気粒子中のものと等しく、また、1940年以降のものに高い濃度が観察されている。従って、中西部の廃棄物焼却場やミシガン州の化学廃棄物の焼却により生成したPCDDs, PCDFsの大気経由の汚染であると考えられている²⁴⁾。

一方、西ドイツの人口密集地域や工業地帯を流れるネッカー川、ドナウ川およびライン川の底質中の、PCDDsとPCDFsはともに高塩素化物程高い濃度を示し、廃棄物焼却場飛灰よりも木材防腐剤や殺菌剤などに多用されているペンタクロフェノール(PCP)中のPCDDs, PCDFsのパターンに似ていた²⁵⁾。さらに、ガスクロマトグラフ・質量分析計(GC-MS)分析による異性体組成解析(Fig. 3)では、1234678- H_7 CDF/1234689- H_7 CDFの濃度比1.08～1.73はPCP由来の特徴を示すことから、ネッカー川、ドナウ川の汚染源は使用されたPCP、ライン川はPCPナトリウム塩製造時の廃棄物埋立地からの浸出液や雨水漏出液であると推測されている。これらの底質中の主要成分である O_8 CDD濃度は最高2 ppbまでの値である。また、1980～1985年に採取された排水槽のスラッジも上記河川の底質と同様なPCDDs, PCDFs組成を示し、主要な汚染源はPCPとみなされている。 O_8 CDD濃度は2.5～51.1ppb(平均13.6ppb)と河川のものより高濃度汚染をうけていた²²⁾(Table 1)。

アメリカのハドソン川の底質はPCDDs 10.4ppb, PCDFs 1.2ppbでありPCDDs/PCDFs比が8.5と圧倒的にPCDDsが多い²⁵⁾(Table 1)。このパターンは前述の五大湖の底質パターンと類似している。一方、1986年に採取した大阪市内を流れる河川8カ所の底質中PCDDs, PCDFsの平均濃度は9.8ppb, 7.8ppb, 大阪湾北港5カ所の底質はPCDDs 12ppb, PCDFs 5.1ppbであり、その組成パターンは廃棄物焼却飛灰のものとはほとんど類似しており、焼却飛灰が汚染源と考えられる²⁶⁾。大阪の河川や北港のPCDDs/PCDFs比は1.2と0.65であり、西ドイツやアメリカに比べて

Fig. 2 The levels of various environmental pollutants in sediment core from West German Lake Constance

Fig. 3 Comparison on distribution patterns of H_6CDDs and H_7CDFs in various samples in West Germany

Table 1 Average concentrations of PCDDs and PCDFs in sludge sediment from various locations

Sample	Location	Concentration (ppb)			PCDDs/PCDFs
		OCDD	PCDDs	PCDFs	
Sewage sludge ²²⁾	West Germany	13.6 (59.7)	19.5	2.73	7.1
River sediment ²⁵⁾	Hudson R., U.S.A.	6.31 (60.7)	10.4	1.23	8.5
River sediment ²⁷⁾	Wisconsin R., U.S.A.	20.6 (68.7)	30.0	2.40	12.5
River sediment ²⁶⁾	Osaka, Japan	5.5 (56.1)	9.8	7.8	1.3
Sea sediment ²⁶⁾	Osaka, Japan	7.9 (65.8)	12.0	5.1	1.5

Figure in parenthesis shows a percentage of $OpCDD$ to total PCDDs

相対的にPCDFsの多いのが特徴である。西ドイツでも一般廃棄物焼却飛灰では、PCDDsとPCDFs濃度がほぼ等しいことが報告されている²²⁾。

アメリカのウイスコンシン州を流れるウイスコンシン川に1930年代に建造された26マイルの長さの貯水槽からの底質はPCDDs 29.9ppb, PCDFs 2.4ppb (PCDDs/PCDFs=12.5)を含んでいるが廃棄物焼却飛灰中のものとは異なり T_4CDDs や T_4CDFs では2378-塩素置換体が主成分を成している²⁷⁾(Table 2)。このようなパターンは、製紙工場におけるPCDDs, PCDFs生成の特徴である^{11,28)}ことから、この河川の底質は製紙工場からの排水汚染もかなりうけているものと考えられる。事実、この底質には、繊維状物質がかなり含まれていることが明らかにされている。

オランダのアムステルダム付近に位置する除草剤の245-T製造時の廃棄物を含む工場廃棄物埋立地の浸出液が流れ込む運河の底質は、2378- T_4CDD 0.05~5 ppbで局地的に高濃度汚染されていた例もある³¹⁾。

Table 2 Isomer ratios of 2378- T_4CDD and 2378- T_4CDF in various samples

Sample	Location	Isomer ratio (%)	
		2378- T_4CDD	2378- T_4CDF
River sediment ²⁷⁾	Wisconsin R. U.S.A.	92.4	42.4
Pulp mill sludge ²⁸⁾	Värö Sweden	52.1	55.6
Pulp mill sludge ¹¹⁾	U.S.A.	100.0	51.0
MSW* flue gas ⁸⁾	Umeå Sweden	1.2	2.9
MSW* fly ash ²⁹⁾	Urban City Japan	< 1.0	6.2
MSW* fly ash ³⁰⁾	Midwest U.S.A.	0.36	-
MSW* fly ash ³⁰⁾	East Coast U.S.A.	0.89	-

* : municipal solid wastes incinerator

アメリカの中西部中部および大西洋沿岸部の製鉄所、自動車製造所および化学製品製造所から1 km以内における20地点の土壤中の2378- T_4CDD 濃度はn.d. (< 0.0002ppb)~0.0094ppbという低いレベルであった。しかし、ミシガン州、ミッドランドにあるダウケミカル社の周辺市街地では0.022~0.45ppbと高くなり、245-Tの製造や廃棄物の焼却にともなう汚染を受けていたことが明らかにされている³²⁾。

2) 生 物

水生生物に関するPCDDs, PCDFsの分析は、1980年前後を中心として、もっぱら強毒性の2378- T_4CDD を中心とするものであり、特に、除草剤の245-T製造に関連した汚染実態を明らかにする目的で行われた。アメリカ環境保護庁(US EPA)のHarlessら(1982)³³⁾は大量の245-Tを生産していたダウケミカル社のミッドランド工場付近のティタパワシー川、ティタパワシー川河口およびティタパワシー川が流入するヒューロン湖のサギノー湾で1978年に捕獲したナマズ、コイ、スズキ、バスおよびコバンイタダキが2378- T_4CDD で高濃度汚染を受けていることを明らかにしている。特に、底息性のナマズやコイでは、汚染頻度や汚染濃度が高く、ナマズの場合は、8検体の総てが陽性で、検出範囲は28~695ppt, 平均157pptにも達していた。その後1978~1983年にかけて、この川が注ぎ込むヒューロン湖のサギノー湾を中心とした五大湖の魚類における2378- $TCDD$ 汚染実態調査が、ニューヨーク州衛生局³⁴⁾およびアメリカ食糧医薬品庁(US FDA)³⁵⁾を中心として精力的に行われている(Table 3)。五大湖の分析結果では、化学廃棄物埋立地や245-T製造工場が隣接するオンタリオ湖で45検体中44検体(< 3~107ppt), ヒューロン湖で7検体中6検体(<

Table 3 2378-T₄CDD residues in fish collected in and around Great Lakes

Workers	Sampling location	Sampling period	No. of sample	No. of positive	Concentration (ppt)
Okeefe et al. (1983) ³⁴⁾	Cayuga Creek	1980	12	12	12-131
	L. Superior	1980	1	1	1.0
	L. Michigan	1979	5	0	ND(5)
	L. Huron	1980	7	6	ND(2)-29.5
	L. Erie	1980	17	5	ND(2)-2.6
	L. Ontario	1978-'80	45	44	ND(3)-107
Fehringer et al. (1985) ³⁵⁾	Tittabawassee R.	1983	1	1	93
	L. Superior	1983	2	0	ND(2.5)
	L. Michigan	1983	7	0	ND(2.5)
	L. Huron	1979-'83	65 (62*)	17 (16*)	ND(2.5)-102 (ND-102*)
	L. Erie	1981-'83	14	0	ND(2.5)
	L. Ontario	1981	8	5	ND(2.5)-46

* : samples from Saginaw Bay in L. Huron

2~29.5ppt) に2378-T₄CDDが検出された。さらに、続く1981~1983年の分析結果においても同様な傾向であったが、検出率は減少し、オンタリオ湖で8検体中5検体(<2.5~46ppt)、ヒューロン湖で65検体中17検体(<2.5~102ppt)となっていた。一方、上流のスペリオール湖やミシガン湖では1検体(1.0ppt)を除いて検出されていない。

コイの場合、2378-T₄CDDの蓄積場所は、脳上部の脂肪組織(100)>腹壁脂肪組織(78)>脳(42)>肝臓(33)>筋肉(6.9)の順になっており、脂肪組織に多く蓄積している²⁷⁾[()内の数字は相対濃度]。一方、魚食鳥であるニシンカモメの卵中の2378-T₄CDD濃度は、魚の場合と同様に、ヒューロン湖(141ppt)およびオンタリオ湖(90ppt)で高く、スペリオール湖、ミシガン湖およびエリー湖で低かった³⁶⁾。オンタリオ湖の同一地点で採取されたニシンカモメ中の2378-T₄CDD濃度は1973年で最も高く、1450pptであるが、その後1984年の90pptまで急減し、1976年以降半減率は正常になったと報告されている³⁷⁾。

近年になって2378-T₄CDD以外のPCDDs、PCDFs異性体にも関心がもたれ、全異性体を対象とした分析が行われるようになった。サギノー湾で採取されたコイやニシンカモメは2378-T₄CDDをそれぞれ94ppt、160ppt含むとともに、他のPCDD異性体を291pptおよび39ppt含有していた³⁸⁾。検出されたPCDDs、PCDFsはいずれも高毒性の2378塩素置換体を主要構成成分としているものである。PCDDパターンは採取場所によって異なっており、オンタリオ湖のルーズベルトやミシガン湖のソーガタックでは、PCDDsの全てが2378-T₄CDDであるのに対して、サギノー湾やティタパワシー川のコイでは2378-T₄CDDは総PCDD濃度の24%と36%にすぎない。エリー湖のクリトン港のコイや、非汚染地帯と考えられるローヤル島の

シスキウト湖では2378-T₄CDDは不検出であるが、高塩化PCDDsの汚染が認められる。同様にPCDFsについても採取地によりかなり異性体組成が変動している。H₆CDFsやH₇CDFsはサギノー湾のものに、高い比率で存在する。しかし、オンタリオ湖、ミシガン湖、シスキウト湖では2378-T₄CDFが約50%を占めている。従って、このような汚染パターンや汚染程度の相違は汚染源の種類による影響と考えられる。また、局地的汚染例として、オランダのアムステルダム近郊の廃棄物埋立地における汚染がある。そこには有機塩素系殺虫剤製造時の廃棄物2000~3000トンが捨てられており、クロロベンゼン、クロロフェノール、PCDDs、PCDFsが水系を通じて土壌や運河を汚染している。そこに生息するウナギの肝臓は2378-T₄CDD 96~97ppt、総PCDFs 2350~2765ppt、および筋肉と脂肪は、2378-T₄CDD 104~144ppt、総PCDFs 4276~5193pptもの高濃度汚染を受けていた³¹⁾。

一方、特定汚染源はないと考えられているスウェーデンのウメ川、バルチック海およびボスニア湾に生息するサケやニシンも2378塩素置換体を主成分とするPCDDsやPCDFsに汚染されていた(Table 4)。その汚染濃度は、2378-T₄CDD : <0.6~6 ppt, 2378-T₄CDF : 3.0~62ppt, 総PCDDs : 0.6~41.3ppt, 総PCDFs : 13.1~298.0pptであり比較的高濃度である^{28,29)}。また、ボスニア湾、バルチック海およびスウェーデンの西海岸に生息し、魚を主食とするアザラシにもPCDDs、PCDFsが検出され、2378-T₄CDDは、2.0~28ppt, 総PCDDsおよび総PCDFsは、9.8~167.6ppt, 5.6~147.7pptである^{23,39)}(Table 5)。他方、北極海のトロムゾやスピッツベルゲンで捕獲されたア

Table 4 Residue levels of PCDDs and PCDFs in fish and fish-eating bird collected in Sweden

Isomer	Salmon Ume R. 1978 ³⁹⁾	Salmon Ume R. 1985 ²⁸⁾	Herring Baltic Sea 1981 ³⁹⁾	Herring Gulf of Bothnia 1983 ²⁸⁾	Guillemot Baltic Sea 1971 ³⁹⁾
2378-T ₄ CDD	6	1.6	0.6	< 0.6	17
12378-F ₅ CDD	22	6.6	n.d.	1.1	26
2378-Sub-H ₆ CDD	7.6	3.7	n.d.	1.5	20.5
1234678-H ₇ CDD	0.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1234678-H ₇ CDD	0.9	1.4	n.d.	0.8 *	0.6
OgCDD	4.3	n.d.	n.d.	n.d.	0.2
Total	41.3	13.3	0.6	3.4	64.3
2378-T ₄ CDF	62	20.5	3.9	5.5	0.2
2378-sub-F ₅ CDF	110	41.2	6.8	8.2	98.8
2378-sub-H ₆ CDF	20.5	12.2	1.7	1.6	19.2
2378-sub-H ₇ CDF	44.7	1.4	0.7	0.8	0.5
OgCDF	61	0.5	n.d.	n.d.	Tr
Total	298.2	75.8	13.1	16.1	119.7
PCDDs/PCDFs	0.14	0.18	0.05	0.21	0.54

* : including 1234678-H₇CDD

Table 5 Residue levels of PCDDs in seal from Sweden and Norway

Isomer	Seal * n=5 Sweden Baltic sea 1983-1987 ⁽²³⁾	Seal * n=2 Sweden West coast 1987 ⁽²³⁾	Seal * n=1 Finland G. Bothnia 1978 ⁽³⁹⁾	Seal * n=2 Norway Arctic S. Tromsø 1987 ⁽²³⁾	Seal * n=4 Norway Arctic S. Spitsbergen 1981 ⁽²³⁾	Crabbeater Seal n=4 Norway Spitsbergen 1986 ⁽²³⁾
T ₄ CDD	6.0	3.0	28	5.5	9.4	0.2
P ₅ CDD	12.3	3.6	80	10.6	14.7	n.d.
H ₆ CDD	11.4	2.2	76	6.6	3.8	n.d.
H ₇ CDD	n.d.	n.d.	1.6	0.7	n.d.	n.d.
O ₈ CDD	9.8	4.3	2.5	5.9	8.7	1.3
Total	40.0	13.1	168.1	29.3	36.6	1.5
T ₄ CDF	11.6	5.9	12	8.9	8.9	1.5
P ₅ CDF	18.1	3.3	129	6.8	8.1	2.7
H ₆ CDF	0.7	n.d.	5.0	n.d.	n.d.	n.d.
H ₇ CDF	n.d.	n.d.	0.2	n.d.	n.d.	n.d.
O ₈ CDF	n.d.	n.d.	1.8	n.d.	n.d.	n.d.
Total	30.4	9.2	148.0	15.7	17.0	4.2
PCDDs/ PCDFs	1.32	1.42	1.14	1.87	2.15	0.36

★ : mainly fish eating seals including common seal, gray seal, ringed seal or harp seal

ザラシもほぼ同程度のPCDDs, PCDFs汚染を受けていた²³⁾。従って、PCDDs, PCDFs汚染は地球規模的に広がっているものと推測される。

Table 5 に示すように、北極海で採取されたカニを主食とするカニクイアザラシの濃度は同地点の魚食アザラシよりも低く、PCDDs 1.5ppt, PCDFs 4.2ppt であり²³⁾、食物連鎖による相違が認められる。スウェーデンのサケやアザラシの汚染濃度はスウェーデン人と同程度であるが、そのパターンは大きく異なっており、人に比べて、PCDDsで4塩化〜6塩化物の割合が圧倒的に多く、高塩素化合物が少ない。PCDFsでも4塩化および5塩化物が多く、その他の物が低くなっている³⁹⁾。

甲殻類のカニは魚類と異なり、2378塩素置換体以外に他の多くの異性体を含んでいることがカナダのNorsstromら(1985)により明らかにされたこと⁴⁰⁾から、汚染源検出の指標生物として魚類よりも敵していると考えられている。Rappeら(1987)²⁸⁾は、スウェーデンの西海岸からカニを採取して分析している。バックグラウンド値と考えられるカニの肝臓からは2378-T₄CDDが4.5〜4.8ppt(総TCDDs濃度の26〜28%)および2378-T₄CDFが31〜47ppt(34〜41%)検出された。一方、Värofjordenのものは極めて高濃度の2378-T₄CDD 144ppt(TCDDsの85%)および2378-T₄CDF 590ppt(TCDFsの74%)を含有していた。後者の場合のように他の異性体に比べて2378-T₄CDD, 2378-T₄CDFの組成比が極めて高くなる現象はパルプ工場による汚染の特徴であり、Väroの製紙工場が汚染源になっていた。その製紙工場にある排水処理槽の底質中には総T₄CDDsおよびT₄CDFsが230,

1600ppt含まれており、その中2378-T₄CDD, 2378-T₄CDFはそれぞれ52%と56%という高比率で存在している。Manöら(1988)⁴¹⁾もフィンランドのボスニア湾におけるPCDDs, PCDFsの汚染実態を把握するために、魚類(ヒラメ, タラ), 甲殻類(エビ, カニ)および貝類(イガイ)を採取して分析をしており、PCDDs, PCDFs発生源と考えられるマグネシウムプラントやニッケル精錬所が局所的汚染源であり、5〜20kmの範囲内では、比較的高濃度汚染されていることを明らかにしている。

我々は、魚類や甲殻類に比べてより定息性であり、容易に採取可能なムラサキイガイを指標生物として、日本の各海域や大阪湾のPCDDs汚染実態を究明してきた^{42,43)}。

大阪湾北港、大阪湾岬町、北海道噴火湾および北海道利尻島から採取した試料はいずれもPCDDs, PCDFsに汚染されており(Table 6)、各同族体における異性体パターンは極めて類似していることから、特異的汚染源に影響されたものでなくグローバルな汚染によるものと考えられた。その汚染程度は、人口密度や産業活動などと関係があり、都市型汚染である。他の環境汚染物質による汚染程度の重度な大阪湾北港および軽度の大阪湾岬町を1984年12月〜1986年6月まで詳細に調査をした結果、50kmの距離があるにもかかわらず2地点における汚染濃度は密接に相関していた。また、代表的な環境汚染物質であるPCBsの濃度は北港が岬町の6倍にもかかわらず、PCDDsはわずかに1.3倍にすぎないことから、同程度の広範囲なPCDDs汚染が推測される。

日本の各海域から採取したムラサキイガイのPCDDs, PCDFsの各同族体における異性体パターンは、いずれも廃棄物焼却飛灰中のものと極めて類似しており²⁶⁾、諸外国でみられた魚類、甲殻類、鳥類、アザラシなどのように、2378塩素置換異性体は主要構成成分

Table 6 Average concentrations of PCDDs and PCBs in blue mussel from various locations⁴³⁾

location	PCDDs (ppt)						PCBs (ppb)
	4Cl	5Cl	6Cl	7Cl	8Cl	total	
Hokko*	140	20	23	26	42	250	65
Misaki-cho**	68	14	14	33	61	190	11
Funka bay***	8.8	4.3	4.2	6.0	6.5	30.0	1.20
Rishisi island***	2.4	1.9	3.3	n.d.	n.d.	7.6	0.56

* : Average value of 13 samples collected from December 1984 to June 1986

** : Average value of 11 samples collected from December 1984 to June 1986

*** : Value of a sample collected in May 1985

n.d.: not detected

ではない。このことは摂取や代謝において特異性が低いことを意味しているものと考えられる。また、PCDDsとPCDFsの総濃度はほぼ等しく、大阪北港における1986年の平均値は250および200pptである。諸外国におけるPCDFsよりPCDDsに偏重する汚染パターンとは異なっている。

大阪湾に注ぐ河川や大阪北港の底質、焼却飛灰の分析などから、主要な汚染源は焼却飛灰であると考えられる²⁶⁾。しかし、ムラサキガイ中のT₄CDDsとT₄CDFsは総濃度の48および61%を占め、主要な構成成分である。一方、焼却飛灰では0.6%および8%にすぎない。一般的に、低塩素化物になるにつれて水溶解性が増加傾向にあることが指摘されている。これが大きな要因と推測されたが、焼却飛灰から抽出した多数のPCDDs、PCDFs異性体の混在する場合、溶解度はもとの存在比にほぼ比例している⁴⁴⁾。従って、溶解性の差異がムラサキガイにおける特異的な組成比構成の要因にはならないと考えられる。実験室的に取り込み実験をした場合、PCDDs、PCDFsとも低塩素化物程よく取り込まれることが明らかになり、ムラサキガイ/暴露海水の濃度比、すなわち生物濃縮係数は低塩素化物程高くなる傾向である⁴⁵⁾(Table 7)。実験開始78日目においてはPCDDsではT₄CDDsはO₈CDDに比べて11倍高い濃縮係数であった。一方、PCDFsではその差が拡大し、T₄CDFsはO₈CDFの1700倍も大きい値を示していた。両化合物を通じT₄CDFsが極めて大きい値を示しているのに注目される。各同族体における暴露水中からの消失率は3倍以内と比較的近似していることから考えて、高塩素化物ほど、実験水槽壁や貝殻表面に付着し易いものと推測される⁴⁶⁾。ムラサキガイの場合、魚類ほどではないが2378塩素置換PCDDs異性体は若干取り込まれ易い傾向にあった。PCDFsでは2378-T₄CDF、23478-P₅CDFに

ついて同様なことが観察されるが、6塩化および7塩化では必ずしも2378塩素置換体が多く取り込まれていない。すなわち、123678-H₆CDF、1234679-H₇CDF異性体では取り込み率が高く、逆に1234678-H₇CDFでは低かった。

一方、排出をみた場合、実験開始127日目における総PCDDおよびPCDFの排出率は83%と86%であった。T₄CDDsおよびT₄CDFsも近似した排出率を示し、それぞれ83%および87%であり、排出による著明なパターン変化は認められない⁴⁵⁾。従って、ムラサキガイの特異的なPCDDs、PCDFs組成は主として各同族体の取り込み率の相違に起因するものである。

魚類における2378塩素置換体の高蓄積性については、アメリカの環境保護庁によって精力的に研究が行われている。五大湖のPCDDs、PCDFs汚染のモニタリングで多く採取されたコイに焦点が当てられている。グローバルな汚染を引き起こしている焼却飛灰中PCDDsおよびPCDFsのコイによる取り込み率は、焼却飛灰の種類によって大きく変動する。東海岸およびミッドウエストの焼却場から採取された飛灰は色、有機炭素含量、T₄CDDs含量がかなり相違している。これらのものを40ℓの水に添加し、コイを30日間飼育した結果、ミッドウエスト飛灰は東海岸のわずか1/12の2378-T₄CDD量であるのに、コイ中の蓄積濃度は逆に12倍高い。このような取り込み量の差は飛灰中の有機炭素量の差によることが指摘されている⁴⁶⁾。一方、これらの飛灰中には2378-T₄CDDが総T₄CDDsの1%以下の微量成分として存在しているにもかかわらず、コイ体内にはこの異性体のみ残留していた。

他のPCDDsおよびPCDFs同族体についても、2378塩素置換体のものが主としてコイ体内中に蓄積されていた^{27,47)}。生物体内蓄積性の指標として、生体利用係数すなわち〔(生体脂肪中の濃度)/(生息域底質の有機

Table 7 Ratios of PCDD and PCDF congener concentrations in blue mussel versus exposure aquarium (=1.0)

Experimental day	PCDDs					
	4Cl	5Cl	6Cl	7Cl	8Cl	Total
0	6.9	2.5	0.9	0.2	0.2	0.9
22	41.0	50.0	34.9	22.6	5.7	25.6
50	235.5	221.1	142.5	89.1	38.2	111.9
64	505.7	432.8	241.3	128.5	45.5	187.9
78	1464.8	846.7	460.5	297.7	130.0	401.1
Experimental day	PCDFs					
	4Cl	5Cl	6Cl	7Cl	8Cl	Total
0	133.3	3.3	2.6	0.2	0.1	1.3
22	733.3	50.4	12.9	1.0	0.3	9.2
50	2691.7	400.0	135.7	12.2	4.8	74.8
64	7600.0	683.6	176.8	8.7	4.9	116.7
78	32825.0	1529.8	756.8	27.2	19.2	384.9

Table 8 Comparison of isomer dependent bio-availability indices (BI)

Compound	Concentration		BI	BI Normalized to TCDD
	Fish pg/g lipid*	Sediment pg/g Carbon**		
2,3,7,8-TCDD	1,500	5,480	.27	1.00
2,3,7,8-TCDF	350	5,870	.06	.22
1,2,3,7,8-PeCDD	60	1,000	.060	.22
1,2,3,4,7,8-PeCDF	55	194	.28	1.04
1,2,3,6,7,8-; 1,2,3,4,7,8-HxCDD	200	5,800	.035	.13
1,2,3,6,7,8-HxCDF	200	360	.037	.14
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	340	70,600	.0048	.018
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	31	9,360	.0033	.012

* based on 8% lipid

** based on 3.1% organic carbon

炭素中の濃度)) が用いられる。PCDDs の場合、塩素数の少ないもの程大きな値を示している。PCDFs についても、23478-PeCDF を除けば同様なことが言及できる。すなわち、低塩化物ほど魚類による取り込み率が高い²⁷⁾(Table 8)。

ウイスコンシン川のベテンウェル貯水槽で捕獲した 1.5kg のコイを清水中で 336 日間飼育した場合、PCDDs, PCDFs とともに難排出性の化合物であり、336 日後においても体内蓄積量の 19~100% が残留している。特に、塩素数が増加するにつれて排出率は低下しており、O₈CDD や O₈CDF では全く排出されていなかった。コイ体内における 2378-T₄CDD の生物学的半減期は 300~320 日であることが明らかにされている²⁷⁾。一方、体内に摂取するルートとして経鰓よりも経口が主要であることも指摘されている。

3) 市販紙製品

アメリカの EPA による“National Dioxin Study”(1987) の結果として、パルプや製紙工場の下流中に生息する淡水魚が 2378-T₄CDD に汚染されていることが明らかとなり、これらの工場からの汚染が推測された⁴⁸⁾。1986 年 6 月~1987 年 1 月にかけて行われた EPA と製紙工場による協同ダイオキシンスクリーニング調査で、軟材や硬材を原料としたクラフトパルプの漂白過程に 2378-T₄CDD と 2378-T₄CDF を主成分とする PCDDs, PCDFs の生成が確認された¹²⁾。その結果、漂白済乾燥パルプ中にも上記の化合物が含まれていることも明らかにされている。1987 年アメリカのラズベガスで開催された Dioxin '87 シンポジウムで、Rappe らはスウェーデンのパルプ工場から採取した漂白済パルプ中には 2378-T₄CDD が < 1~11 ppt, 2378-T₄CDF < 1~50 ppt 含まれていることを発表して以来¹³⁾、スウェーデンでは市販紙製品のダイオキシン汚染にマスコミが焦点を当て、一大関心事となっている。その後、不漂白の「ダイオキシンフリー」の紙製品が高価で市販されるようになった。スウェー

デンで市販されている漂白済のショッピングバッグ、タバコの巻紙、コーヒーフィルターから 2378-T₄CDD が < 0.06~5.0 ppt, 2378-T₄CDF 0.92~22 ppt および総 PCDDs, PCDFs が 0.3~8.3 pg T E Q / g の濃度で検出された。一方、不漂白の「ダイオキシンフリー」のショッピングバッグおよびコーヒーフィルターから、2378-T₄CDD : 0.3~2.0 ppt, 2378-T₄CDF : 3.2~13 ppt, 総 PCDDs, PCDFs : 1.9~3.8 T E Q pg T E Q / g であり、漂白済製品の 1/3~1/2 の T E Q 濃度であり、ダイオキシンフリーではなかった⁴⁹⁾(Table 9)。

2. 食品中の PCDDs, PCDFs

食品における PCDDs, PCDFs の汚染実態は国によって異なっている。アメリカやカナダでは P C P 由来による高塩化 PCDDs, PCDFs 汚染が問題になっている。1979~1984 年に全米各地から集められた食品のアメリカ FDA の分析結果では、P C P 0.05 μg / g (ppm) 以上含有している食品はほとんどが H₆CDDs ~ O₈CDD の高濃度汚染を受けていた。その食品は、ベーコン (206)、鶏肉 (322)、鶏卵 (80~2258)、牛肝臓 (782~4258) [() 内の数字は PCDDs の濃度, ppt] である。汚染鶏卵はテキサス州やアーカンサス州の特定地域のものであった。テキサス州では P C P 混入飼料による汚染であり、アーカンサス州では農場の土が高濃度 P C P 汚染 (250 ppm) を受けていた⁵⁰⁾。一方、P C P 0.01~0.05 ppm の牛乳 (58 検体)、P C P 不検出の牛肉 (16 検体)、鶏卵 (17 検体)、牛肝臓 (22 検体) からは PCDDs は検出されなかった。他方、245-T 汚染のあるミズリー州、アーカンサス州、およびルイジアナ州からの牛脂肪、大豆、米、ナマズからは、2378-T₄CDD は全て検出限界 (5~10 ppt) 以下であった⁵⁰⁾。

カナダのオンタリオ、ケベック、スリタイムズ州からの鶏脂や豚脂の 62% が 10 ppb 以上の P C P を含んでおり、その大半は 20~30 ppb であった。鶏肝臓の陽性率 (10 ppb 以上) は 27% と低かったが、豚肝は 5 検体とも総て陽性で、50~340 ppb の高い濃度であった⁵¹⁾。20 ppb 以上の鶏脂 20 検体の中 H₆CDDs, H₇CDDs, O₈CDD が 50%, 62%, 46% のものに検出され、その平均濃度は 18.5, 41.1 および 52.0 ppt で高塩化物程高くなっている (Table 10)。同様に、H₆CDFs, H₇CDFs も検出されたが、4 塩化および 5 塩化の PCDDs, PCDFs は総て不検出であった。しかし、P C P 陰性の鶏脂 6 検体中 4 検体に PCDDs が検出され、H₆C

Table 9 Concentration of PCDDs and PCDFs in paper products and others

Product	TCDD-EQUIV. Nordic	2378-TCDF	2378-TCDD	23478-PeCDF	12378-PeCDD
unbleached shoppingbag	1.9	3.2	0.30	0.22	< 0.4
bleached shoppingbag	5.7	7.6	1.3	< 0.4	0.37
cigarette-paper	4.4	15	1.4	0.41	< 0.5
unbleached coffeefilter	3.8	13	2.0	0.29	< 0.4
bleached coffeefilter	8.2	22	5.0	0.91	0.58

Table10 Residue levels of PCP and higher chlorinated PCDDs in poultry and pork fat, and liver samples collected from Ontario, Quebec and Maritimes provinces in Canada

Sample	n	PCP (ppb)	PCDDs (ppt)		
			HgCDD	H7CDD	08CDD
Chicken fat	20	> 20 (av.26.9)	18.5±20	41.1±35.5	52.0±72.5
fat	6	< 10	10.4±6.0	9.3± 9.2	20.3±24.1
Chicken liver	3	> 20 (av.111)	3.0±7.3	23.0±10.5	48.7±51.1
Pork liver	5	> 20 (av.170)	n.d.	4.8±2.7	17.5±20.9
fat	2	> 20 (av.41.5)	5	44.0	237
fat	1	< 10	n.d.	n.d.	16

Ds 10.4ppt, H₇CDDs 9.3ppt, O₈CDD 20.3pptで陽性のものより低い。鶏肝の平均PCP濃度は、鶏脂の4倍にもかわからず、PCDD濃度はほぼ同じであった。豚肝はさらに鶏肝より高濃度のPCPを含んでいるが、H₆CDDsはn.d., H₇CDDs, O₈CDDもはるかに低い濃度である。鶏試料中のPCDD成分やパターンはPCP中のものに類似していたが、豚脂の場合、人体内残留成分と同様に限られた数の2378塩素置換体のものが残留していた。

我国の市販鶏、豚および牛の脂肪や肝臓中の総PCDDs濃度は100ppt以下のものが多いが、鶏脂で600ppt, 豚肝臓で360pptの高濃度のものも認められる⁵²⁾。しかし、主成分はH₆CDDsとH₇CDDsであり、O₈CDDは総濃度の5%および7%にすぎず、アメリカやカナダのものとパターンが異なっていた (Table11)。T₄CDDsは9検体の総てに検出され、総濃度の3~70% (平均34%) であり主成分の1つであった。しかし、スウェーデンの牛の脂肪や肝臓からはT₄CDDs~H₆CDDsが検出限界 (1 ppt) 以下であり、H₇CDDs

(3 ppt, 4 ppt), O₈CDD (7 ppt, 25ppt) のみ検出されている³⁹⁾。また、イギリスの牛脂にもT₄CDDsが検出されておらず、P₅CDDs~O₈CDDが存在しており、それぞれ4 ppt以下の濃度であった³⁹⁾。

日本のアサリ、シジミ、カキ中にも4塩化~8塩化PCDDsが検出され、総濃度は肉類と同程度の28~450 pptである。しかし、組成的には肉類のものと全く異なりT₄CDDsが主成分であり (Table11), 総濃度の平均69% (34~80%) を占め、ムラサキイガイのパターンに似ていた⁵²⁾。

小野ら (1987) はマーケットバスケット方式により愛媛県下在住人による食品からの1日PCDDs, PCDFs摂取量を明らかにしている⁵³⁾。成人の1日総PCDDsおよびPCDFs摂取量は5200pgと800pgで圧倒的にPCDDsが多い。PCDDsの中では、T₄CDDs量が最も多く2400pg, 次いで、H₆CDDs 1200pgであり、以下H₇CDDs 720pg, O₈CDD 690pgであり、P₅CDDsが最も少なく170pgとなっている。T₄CDDsは野菜、穀物、P₅CDDsは野菜、卵、H₆CDDsおよびH₇CDDsは卵、鶏肉、およびO₈CDDはブタ肉に主として由来している。アメリカEPAの換算値を用いて計算した1日摂取量 (PCDDs+PCDFs) のTEQは63pgになる。これは、日本人の平均体重を50kgとすると1.3pg/kg体重/日となり、諸外国におけるADI値1~10pg/kg体重/日と接近した値になり、発ガン性に対する安全量0.06pg/kg/日 (USFDA) ~0.1pg/kg/日 (USEPA)⁵⁴⁾よりも極めて高い値であることに注目される。63pgTEQは主として魚、卵、野菜、鶏に由来するものであった (Fig. 4)。一方、TravisとHattemer-Frey (1987)⁵⁵⁾はアメリカ人による、大気、水および食品から摂取する2378-T₄CDD量を多くの分析データをもとにして算出している。それによると2378-T₄CDD摂取量は47pg/成人/日であり、その98%は食品由来であるとしている。食品では、肉類

Table11 Residue levels of PCDDs and PCDFs in various foods

Sample	n	Sampling location	PCDDs (ppt)				
			T ₄ CDD	P ₅ CDD	HgCDD	H ₇ CDD	08CDD
Pork fat ⁵²⁾	2	Japan	12 (29)	n.d.	23	2	4
Liver ⁵²⁾	1	Japan	10 (3)	16	140	170	26
Chicken fat ⁵²⁾	1	Japan	41 (7)	23	420	83	29
fat	1	Japan	10 (30)	n.d.	10	6	7
Cav fat ⁵²⁾	2	Japan	11 (50)	1	6	3	6
fat ³⁹⁾	2	Sweden	n.d.	n.d.	n.d.	3	7
fat ³⁹⁾	2	England	n.d.	1	4	4	4
Liver ⁵²⁾	1	Japan	4 (7)	n.d.	2	28	24
Liver ³⁹⁾	2	Sweden	n.d.	n.d.	n.d.	4	25
Short-necked clam ⁵²⁾	3	Japan	28 (67)	1	3	7	3
Corbicula ⁵²⁾	1	Japan	360 (81)	33	5	17	30
Oyster ⁵²⁾	2	Japan	41 (66)	7	5	5	4

Figure in parenthesis shows a percentage of T₄CDDs to the total

Fig. 4 Estimated daily intake and compositions of 2378-TCDD toxic equivalent V:vegetable E:egg C:chicken P:pork R:rice & wheat B:beef F:fish O:plant oil (1.3pg/kg body weight/day for a person weighing 50kg)

が50%, 牛乳27%, 魚10%, 野菜11%の寄与率であった。また大気が2%, 水(スープおよび高含水の飲料を含む)は<0.01%とほとんど寄与していない。昨年のDioxin '88シンポジウムで発表されたカナダ成人の総PCDDs, PCDFs摂取量では、近年新たに見出された汚染源も組み込み算出されている⁵⁶⁾。

Table12に示すように、各種ルートから人体に摂取される総PCDDs, PCDFs量は145.1pgTEQ/日で、体重1kg当りの換算量(平均体重70kgとする)は2.1pgTEQ/kg体重/日となる。この表に示されるように、カナダでも摂取量の96.3%は食物由来のものであった。その他のルートを通じて体内に取り込まれる量はわずかである。食品中では、肉類、卵、乳製品が大きなウェイトを占めている。

以上の結果から、食品を通して摂取される総PCDDs, PCDFsは100pgTEQ/成人/日前後であると考えられる。しかし、日本の場合、人口密度あるいは人口当りの廃棄物焼却量は、諸外国よりも著しく多いことやPCDDs, PCDFsの人体汚染に地域差が認められる⁵⁷⁾ことなどを考慮すれば、今後、環境、食品などの汚染実態を究明し、PCDDs, PCDFsによる人体影響評価を正しく把握することが急務だと考えられる。

参 考 文 献

- 1) H. Miyata, A. Nakamura, T. Kashimoto. Separation and Detection of polychlorodibenzofurans (PCDFs) on Japanese commercial PCBs (Kanechlors) and their heated preparation. J. Food Hyg. Soc. of Japan, 17, 227-230 (1976)
- 2) G. W. Bowes, M. J. Mulvihill, B. R. Simoneit, A. L. Burlingame, R. W. Reisebrough. Identification of chlorinated dibenzofurans in American polychlorinated biphenyls. Nature, 256, 305-307 (1975)
- 3) H. R. Buser, H. -P. Bosshardt. Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in commercial pentachlorophenols by combined gas-chromatography-mass spectrometry. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 59, 562-569 (1976)
- 4) C. Rappe, H. R. Buser. Chemical properties and analytical method in "Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products", R. D. Kimbrough, Ed., Elsevier /North-Holland Biomedical

Table12 Estimated daily intake amounts of PCDDs and PCDFs by Canadian adult (pgTEQ/day)

Food	pgTEQ	Route	pgTEQ
Fish	17.0 (12.1)	Food	139.7 (96.3)
Pork	3.6 (2.6)	Air (20m ³)	4.0 (2.8)
Beef	21.8 (15.6)	Water (1.5 l)	0.1 (0.07)
Chicken	11.2 (8.0)	Soil (0.02g)	1.0 (0.7)
Egg	24.4 (17.5)	Paper products	0.25 (0.03)
Milk/day	31.1 (22.3)	Consumer products	0.05 (0.17)
Fruit	13.3 (9.5)		
Vegetable	11.0 (7.9)	Total	145.1 (100.0)
Wheat-based products	6.3 (4.5)		
Total	139.7 (100)		

Figure in parenthesis shows a total percentage of an intake amount through each foodstuff.

Figure in parenthesis shows a total percentage of an intake amount through each route.

Press, Amsterdam, 1980, pp. 41-76

- 5) W. P. Cochran, J. Singh, W. Miles, B. Wakeford, J. Scott. Analysis of technical and formulated products of 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid for the presence of chlorinated dibenzo-p-dioxins in "Chlorinated Dioxins And Related Compounds-Impact on the Environment", O. Hutzinger, R. W. Frei, E. Merian, F. Pocchiari, Eds., Pergamon Press, Oxford, 1980, pp. 209-214
- 6) K. Olie, M. v.d. Berg, O. Hutzinger. Formation and fate of PCDD and PCDF from Combustion process. Chemosphere, 12, 627-636 (1983)
- 7) H. Hagenmaier, M. Kraft, W. Jäger, V. Mayer, K. Lützke, D. Siegl. Comparison of various sampling method for PCDDs and PCDFs in stack gas. Chemosphere, 15, 1187-1192 (1986)
- 8) S. Marklund, L. -O. Kjeller, M. Hansson, M. Tysklund, C. Rappe, C. Ryan, H. Collazo, R. Dougherty. Determination of PCDDs and PCDFs in incineration samples and pyrolytic products in "Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Perspective". C. Rappe, G. Choudhary, L. H. Keith, Eds., Lewis Pub. Inc., MI, 1986, pp. 79-92
- 9) M. Oehme, S. Mäno. Metallurgical processes as new sources for PCDF and PCDD and their implement on the environment. Abstract 250, DIOXIN 88, Umeå, Sweden, August 1988
- 10) J. H. Southerland, W. B. Kuykendal, W. H. Lamason, A. Miles, D. A. Oberacker. Assessment of combustion sources as emitters of chlorinated dioxin compounds: A re-

- port on the results of Tier 4 of "The National DIOXIN Study". *Chemosphere*, 16, 2161-2168 (1987)
- 11) S. E. Swanson, C. Rappe. Emissions of PCDDs and PCDFs from the pulp industry. *Chemosphere*, 17, 681-691 (1988)
 - 12) U.S. Environmental Protection Agency. Paper Industry Cooperative DIOXIN Screening Study (EPA-440/1-88-025); March 1988
 - 13) C. Först, L. Stieglitz, G. Zwick. Isomer-specific determination of PCDD/PCDF in oil extracts from water leachates of a waste landfill. *Chemosphere*, 17, 1935-1944 (1988)
 - 14) H. Heide. TCDD in bottom sediments and eel around a refuse dump near Amsterdam, Holland. *Chemosphere*, 12, 503-509 (1983)
 - 15) G. Reggiani, Localized contamination with TCDD-Seveso, Missouri and Other areas in "Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products, R. Kiombrough, Ed., Elsevier/North-Holland Bimedical Press, Amsterdam, 1980, pp. 303-371
 - 16) H. Thoma. PCDD/F-concentration in chimney soot from house heating systems. *Chemosphere*, 17, 1369-1379 (1988)
 - 17) S. Marklund, C. Rappe, M. Tysklind. Identification of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in exhausts from areas run on leaded gasoline. *Chemosphere*, 16, 29-36 (1987)
 - 18) L. -O. Kjeller, R. Andersson, C. Rappe. Analysis of PCDDs and PCDFs in water samples and sludge samples, Problems and results. Abstract 75, DIOXIN 88, Umeå, Sweden, August 1988
 - 19) J. M. Czuczawa, R. A. Hites. Historical record of polychlorinated dioxins and furans in Lake Huron sediments in "Chlorinated Dioxins & Dibenzofurans in the Total Environment II, L. H. Keith, C. Rappe, C. Choudhary, Eds., Butterworth Pub., Boston, 1985, pp. 59-63
 - 20) J. M. Czuczawa, R. A. Hites. Sources and fate of PCDD and PCDF. *Chemosphere*, 15, 1417-1420 (1986)
 - 21) J. M. Czuczawa, F. Niessen, R. A. Hites. Historical record of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Swiss lake sediments. *Chemosphere*, 14, 1175-1179 (1985)
 - 22) H. Hagenmaier, H. Brunner, R. Haag, A. Berchtold. PCDDs and PCDFs in Sewage sludge, river and lake sediments from south west Germany. *Chemosphere*, 15, 1421-1428 (1986)
 - 23) Swedish National Environmental Protection Board. The Swedish dioxin survey-status report-, November 1988
 - 24) J. M. Czuczawa, B. D. Mcveety, R. A. Hites. *Science*, 226, 568-569 (1984)
 - 25) J. D. Petty, L. M. Smith, P.-A. Bergquist, J. L. Johnson, D. L. Stalling, C. Rappe, Composition of polychlorinated dibenzofuran and dibenzo-p-dioxin residue in sediments of the Hudson and Housatonic river in "Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment", C. Choudhary, L. H. Keith, C. Rappe, Eds., Butterworth Pub. MA, 1983, pp. 203-207
 - 26) H. Miyata, K. Takayama, J. Ogaki, M. Mimura, T. Kashimoto. Study on polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in rivers and estuaries in Osaka Bay in Japan. *Toxicol. Environ. Chem.*, 17, 91-101 (1988)
 - 27) D. W. Knehl, P. M. Cook, A. R. Batterman, D. Lothenbach, B. C. Butterworth. Bioavailability of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from contaminated Wisconsin river sediment to carp. *Chemosphere*, 16, 667-679 (1987)
 - 28) C. Rappe, R. Andersson, P. -A. Bergqvist, C. Brohede, M. Hansson, L. -O. Kjeller, G. Lindström, S. Marklund, M. Nygren, S.E. Swanson, M. Tysklind, K. Wiberg. Overview on environmental fate of chlorinated dioxins and dibenzofurans. — Sources, levels and isomeric pattern in various matrices-. *Chemosphere*, 16, 1603-1618 (1987)
 - 29) H. Miyata unpublished data
 - 30) D. W. Knehl, P. M. Cook, A. R. Batterman, D. B. Lothenbach. Bioavailability of 2378-tetrachlorobenzo-p-dioxin from municipal incinerator fly ash to freshwater fish. *Chemosphere*, 14, 427-437 (1985)
 - 31) H. Heida, K. Olie. TCDD and chlorinated dibenzofurans in top soil and biological samples from a contaminated refuse dump. *Chemosphere*, 14, 919-924 (1985)
 - 32) T. J. Nestrick, L. L. Lamparski, N. N. Frawley, R. A. Hummel, C. W. Kocker, N. H. Mahle, J. W. McCoy, D. L. Miller, T. L. Peters, J. L. Pillepich, W. E. Smith, S. W. Tobey. Perspectives of a large scale environmental survey for chlorinated dioxins: Overview and soil data. *Chemosphere*, 15, 1453-1460 (1986)
 - 33) R. L. Harless, E. O. Oswald, R. G. Lewis. Determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in fresh water fish. *Chemosphere*, 11, 193-198 (1982)
 - 34) P. O'keefe, C. Meyer, D. Hilker, K. Aldous, B. Jelus-Tyror, K. Dillon, R. Donnelly. Analysis of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Great Lakes fish. *Chemosphere*, 12, 325-332 (1983)
 - 35) N. V. Fehrer, S. M. Walters, R. J. Kozara, L. Schneder. Survey of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in fish from the Great Lakes and selected Michigan rivers. *J. Agric. Food Chem.*, 33, 626-630 (1985)
 - 36) D. L. Stalling, R. J. Norstorm, L. M. Smith, M. Simon.

- Patterns of PCDD, PCDF and PCB contamination in Great Lakes fish and birds and their characterization by principal components analysis. *Chemosphere* 14, 627-643 (1985)
- 37) D. J. Hattett, M. G. Brooksbank. Trends of TCDD and related compounds in the Great Lakes: The Lake Ontario ecosystem. *Chemosphere* 15, 1405-1416 (1986)
 - 38) D. L. Stalling, L. M. Smith, J. D. Petty, J. W. Hogan, J. L. Johnson, C. Rappe, H. R. Buser. Residues of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Laurentian Great Lakes fish in "Human and Environmental Risks of Chlorinated Dioxins and Related Compounds", R. E. Tucker, A. L. Young, A. P. Gray, Eds., Plenum Press, New York, 1983, pp. 221-240
 - 39) M. Nygren, C. Rappe, G. Lindström, M. Hansson, P.-A. Borgqvist, D. Marklund, L. Domellof, L. Handell, M. Olsson. Identification of 2,3,7,8-substituted polychlorinated dioxins and dibenzofurans in environmental and human samples in "Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Perspective", C. Rappe, G. Choudhary, L. H. Keith, Eds., Lewis Pub. Inc., MI, 1986, pp. 17-34
 - 40) R. J. Norstrom, M. Simon, C. Rappe, P.-A. Bergqvist. Abstract 177, DIOXIN 85, Bayreuth, FRG., September 1985
 - 41) S. Mäno, P. Furst, M. Oehme. Concentration levels of PCDD and PCDF in the Norwegian environment. Abstract 362, DIOXIN 88, Umeå, Sweden, August 1988
 - 42) H. Miyata, K. Takayama, J. Ogaki, T. Kashimoto, S. Fukushima. Monitoring of PCDDs in Osaka Bay using blue mussel. *Chemosphere*, 16, 1817-1822 (1987)
 - 43) H. Miyata, K. Takayama, J. Ogaki, T. Kashimoto, S. Fukushima. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins in blue mussel from marine coastal water in Japan. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 39, 877-886 (1987)
 - 44) H. Miyata, K. Takayama, M. Mimura, T. Kashimoto, S. Fukushima. Study on specific congener profiles of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in blue mussel in Osaka Bay in Japan: Aqueous Solubilities of PCDDs and PCDFs. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, in press
 - 45) H. Miyata, K. Takayama, M. Mimura, T. Kashimoto. Investigation on contamination sources of PCDDs and PCDFs in blue mussel in Osaka Bay in Japan. *Chemosphere*, in press
 - 46) D.W. Kuehl, P.M. Cook, A.L. Batterman, D.B. Lothenbach, B. C. Butterworth, D. L. Johnson. Bioavailability of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin from municipal incinerator fly ash to freshwater fish. *Chemosphere*, 14, 427-437 (1985)
 - 47) D. W. Kuehl, P. M. Cook, A. R. Batterman. Uptake and depuration studies of PCDDs and PCDFs in freshwater fish. *Chemosphere*, 15, 2023-2026 (1986)
 - 48) United State Environmental Protection Agency (USEPA). The National Dioxin Study, Tiers, 3,5,6 and 7, EPA Washington, D. C., February 1987
 - 49) K. Wiberg, K. Lundstrom, B. Glas, C. Rappe. PCDDs and PCDFs in consumers' paper products. *Chemosphere*, in press
 - 50) D. Firestone, R. A. Niemann, L. F. Schneider, J. R. Gridley, D. E. Brown. Dioxin residue in fish and other foods in "Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Perspective", C. Rappe, G. Choudhary, L. H. Keith, Eds., Lewis Pub. Inc., MI, 1986, pp. 355-365
 - 51) J. J. Ryan, R. Lizotte, T. Sakuma, B. Mori. Chlorinated dibenzo-p-dioxins, chlorinated dibenzofurans and pentachlorophenol in Canadian chicken and pork samples. *J. Agric. Food Chem.*, 33, 1021-1026 (1985)
 - 52) J. Ogaki, K. Takayama, H. Miyata, T. Kashimoto. Levels of PCDDs and PCDFs in human tissues and various foodstuffs in Japan. *Chemosphere*, 16, 2047-2056 (1987)
 - 53) M. Ono, Y. Kashima, T. Wakimoto, R. Tatsukawa. Daily intake of PCDDs and PCDFs by Japanese through food. *Chemosphere*, 16, 1823-1827 (1987)
 - 54) U. S. Environmental Protection Agency. A Cancer Risk-Specific Dose Estimate for 2,3,7,8-TCDD (EPA-600/6-88/007Aa); June 1988
 - 55) C. C. Travis, H. A. Hattemer-Frey. Human exposure to 2,3,7,8-TCDD. *Chemosphere*, 16, 2331-2342 (1987)
 - 56) B. Birmingham, A. Gilman, D. Grant, J. Salminen, M. Boddington, B. Thorpe, I. Wile, P. Toft, V. Armstrong. PCDD/PCDF multimedia exposure analysis for the Canadian population: Detailed exposure estimation. Abstract 332, DIOXIN 88, Umeå, Sweden, August 1988
 - 57) T. Kashimoto, K. Takayama, M. Mimura, H. Miyata, Y. Murakami, H. Matsumoto. PCDDs, PCDFs, PCBs, coplanar-PCBs and organochlorinated pesticides. *Chemosphere*, in press