

## (1) 報 文

---

- 1) 環境におけるダイオキシン類の同族体・異性体組成の特性について .....19
- 2) 胃腸炎ウイルスの流行状況について（2002－2005年度） .....25

# 環境におけるダイオキシン類の同族体・異性体組成の特性について

二村哲男、上田精一郎、久枝和生\*、佐々木清

\*廃棄物対策課

## Composition of PCDDs/PCDFs and Coplanar-PCBs in Enviromental Samples

Tetsuo Futamura, Seiichiro Ueda, Kazuo Hisaeda, Kiyoshi Sasaki

Key words : ダイオキシン類 dioxins、同族体 homolog、異性体 Isomer

### 要旨

平成10年度からの本県のダイオキシン類のデータについて同族体、異性体の解析を行った。

環境大気、水質、底質及び土壌の4つの媒体について、環境省の全国調査結果と比較することにより、本県のダイオキシン類の汚染状況がわかった。すべての媒体において、汚染の程度は全国平均に比べ低かったが、過去に使用された除草剤やPCB製品の影響を強く受けていることが示唆された。

### 1 目的

県においては、平成10年度から環境（大気、水質、底質、土壌）中のダイオキシン類について調査を行い、平成12年度から当センターで分析を実施した。環境基準はそれぞれの媒体ごとに毒性等量（TEQ）で定められている。しかし、毒性等量（TEQ）ではダイオキシン類の基準に合致しているかどうかの判断をするだけで、組成の詳細についてはわからない。このため、ダイオキシン類の実測濃度による同族体・異性体組成を解析することにより、本県の環境中のダイオキシン類の汚染状況の特性について把握する。

### 2 調査方法

#### 2.1 調査対象地域

大分県全域（大分市を除く。）とする。

#### 2.2 調査データ

平成10年度から17年度までに本県が実施した測定

結果（一般環境調査のみで発生源周辺調査を除く。環境大気は17年度を除く。水質は河川水のみ）表1～4に示す。

平成10年度に環境省が実施した「ダイオキシン類緊急全国一斉調査」の結果<sup>1)</sup>を表5に示す。

#### 2.3 調査項目

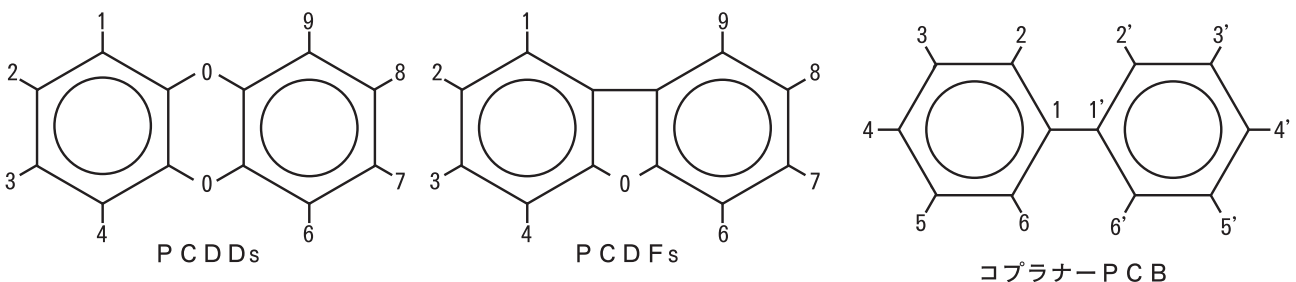
ポリ塩化ジベンゾ - パラ - ジオキシン（以下「PCDDs」という。）

ポリ塩化ジベンゾフラン（以下「PCDFs」という。）

コプラナーポリ塩化ビフェニール（以下「Co-PCB」という。）とする。

なお、以下PCDDs及びPCDFsの同族体は塩素数を表す頭文字Te（テトラ）、Pe（ペンタ）、Hx（ヘキサ）、Hp（ヘプタ）、O（オクタ）により表記する。また、Co-PCBはnon-PCB（ノンオルソ）、mono-PCB（モノオルソ）の2種類に分けて扱う。図1にダイオキシン類の構造図を示す。

図1 ダイオキシン類の構造図



2.4 分析方法

2.4.1 大気

有害大気汚染物質測定方法マニュアル

(ダイオキシン類及びコプラナPCBs)

(平成11年3月環境庁大気保全局大気規制課)

ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル

(平成13年8月環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室、大気環境課)

2.4.2 水質

工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナPCBの測定方法 (JIS K0312:1999)

2.4.3 底質

ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル

(平成12年3月環境庁水質保全局水質管理課)

2.4.4 土壌

ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル

(平成12年1月環境庁水質保全局土壌農薬課)

3 結果

3.1 測定データの集計結果

(表1~4に大分県のデータを示す。)

表1 大気

単位: pg/m<sup>3</sup>

同族体	平均	最小	最大	中央	標準偏差	個数
TeCDDs	0.508	0.0017	4.0	0.28	0.633	129
PeCDDs	0.166	0.0000	3.2	0.084	0.330	129
HxCDDs	0.195	0.0032	2.9	0.10	0.327	129
HpCDDs	0.227	0.0033	4.2	0.11	0.449	129
OCDD	0.336	0.0000	4.1	0.16	0.533	129
TeCDFs	0.584	0.0450	3.2	0.44	0.516	129
PeCDFs	0.381	0.0220	4.6	0.24	0.529	129
HxCDFs	0.328	0.0000	6.7	0.17	0.649	129
HpCDFs	0.255	0.0040	6.8	0.11	0.660	129
OCDF	0.130	0.0000	4.6	0.05	0.422	129
non-PCB	0.273	0.0460	1.1	0.21	0.225	83
mono-PCB	1.840	0.1500	6.9	1.2	1.630	83

表2 水質

単位: pg/L

同族体	平均	最小	最大	中央	標準偏差	個数
TeCDDs	21.4	0.0180	110	13.5	23.7	42
PeCDDs	3.37	0.0000	33	1.75	5.50	42
HxCDDs	1.51	0.0000	15	0.74	2.60	42
HpCDDs	5.32	0.0260	54	2.65	9.29	42
OCDD	33.4	0.1000	200	21.0	42.9	42
TeCDFs	1.18	0.0038	8.3	0.80	1.38	42
PeCDFs	0.57	0.0000	5.1	0.33	0.86	42
HxCDFs	0.65	0.0000	6.2	0.38	1.08	42
HpCDFs	1.13	0.0000	9.2	0.63	1.52	42
OCDF	0.91	0.0000	7.9	0.51	1.28	42
non-PCB	0.57	0.0000	3.5	0.23	0.80	42
mono-PCB	8.29	0.0000	56.1	4.53	11.8	42

表3 底質

単位: pg/g

同族体	平均	最小	最大	中央	標準偏差	個数
TeCDDs	133	10.0	790	67.5	160	36
PeCDDs	21.7	1.2	120	9.0	27.8	36
HxCDDs	11.3	0.4	80	2.8	19.0	36
HpCDDs	31.5	1.5	230	7.1	50.8	36
OCDD	244	9.7	190	63	388	36
TeCDFs	7.5	0.2	34	3.4	8.7	36
PeCDFs	4.1	0.3	19	1.9	5.0	36
HxCDFs	4.3	0.0	22	1.9	5.9	36
HpCDFs	5.9	0.4	30	2.6	7.5	36
OCDF	4.6	0.0	21	2.0	5.6	36
non-PCB	8.0	0.0	109	0.9	21.4	36
mono-PCB	33.1	0.0	74	33.5	14.8	36

表4 土壌

単位: pg/g

同族体	平均	最小	最大	中央	標準偏差	個数
TeCDDs	85.2	0.0	1600	11.50	255	88
PeCDDs	13.5	0.0	230	3.30	35.7	88
HxCDDs	9.89	0.0	120	4.15	18.1	88
HpCDDs	30.6	0.0	400	9.65	59.7	88
OCDD	478	1.7	6400	130	1020	88
TeCDFs	9.89	0.0	320	3.05	34.9	88
PeCDFs	7.23	0.0	210	2.55	23.4	88
HxCDFs	9.23	0.0	180	2.75	23.8	88
HpCDFs	16.0	0.0	510	3.55	56.3	88
OCDF	17.9	0.0	850	1.90	91.1	88
non-PCB	3.56	0.0	58	1.10	9.13	88
mono-PCB	39.5	0.0	1000	8.55	140	88

表5 平成10年度ダイオキシン類緊急全国一斉調査 (環境省)

平均値

媒体	TeCDDs	PeCDDs	HxCDDs	HpCDDs	OCDD	TeCDFs	PeCDFs	HxCDFs	HpCDFs	OCDF	non-PCB	mono-PCB	個数
大気	1.15	0.87	1.25	1.34	2.00	2.42	2.04	2.04	1.74	0.90	1.0	5.7	1076
水質	19.3	2.81	2.21	8.15	62.3	2.56	2.10	2.54	4.39	3.71	6.5	43.0	165
底質	273	56.3	65.2	142	897	38.9	43.7	53.9	52.4	34.0	135	1070	146
土壌	206	44.7	50.0	134	1250	37.8	37.3	49.2	57.9	51.5	51.2	255	286

### 3.2 PCDDs及びPCDFsの同族体組成

#### 3.2.1 大気

表1に環境大気を集計結果を示す。

図2に示すようにTeCDDsを除くと、TeCDFsが最も高い山形の組成をしている。これは図3に示す全国調査とおおむね類似した組成となっているが、本県ではTeCDDsが全国調査の2倍以上の割合となっている。

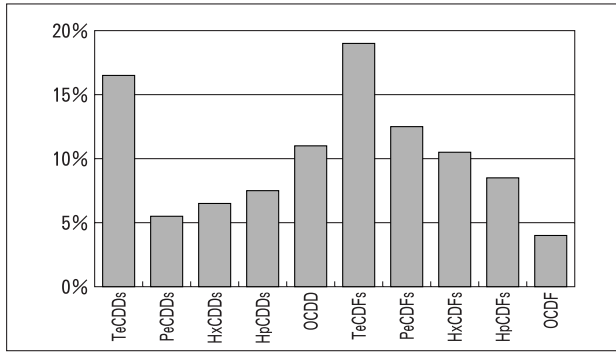


図2 環境大気中のダイオキシン類同族体組成(大分県)

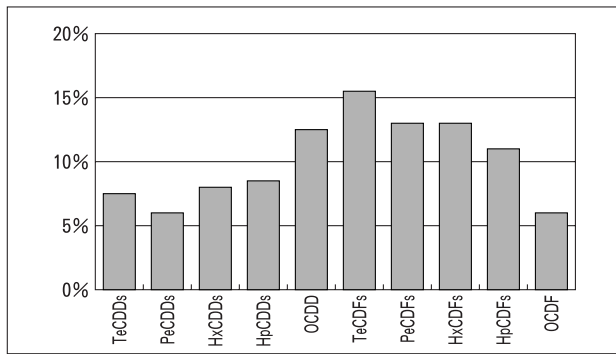


図3 環境大気中のダイオキシン類同族体組成(全国)

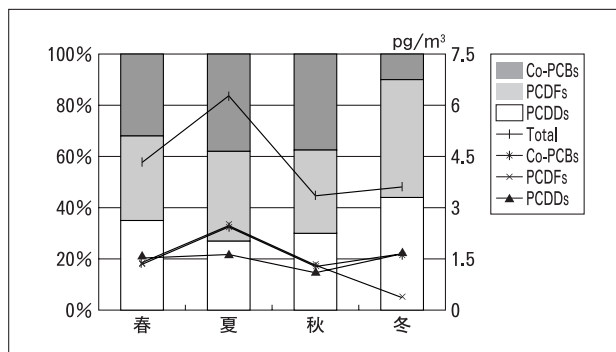


図4 環境大気中のダイオキシン類季節変化

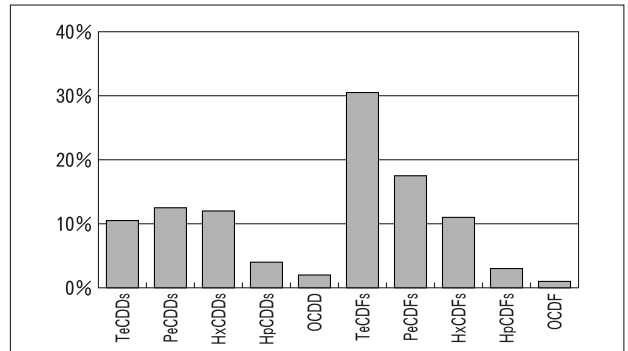


図5 焼却炉の排ガスにおけるダイオキシン同族体組成(大分県)

また、環境大気では季節毎に年4回調査しており、濃度及び組成の季節変化を検討した。図4のように夏最も高く、春がそれに続き、秋と冬が低い傾向を示した。また、PCDDs、PCDFs及びCo-PCBの組成は春、夏、秋はほぼ同じであるが、冬はCo-PCBが非常に低い。一般的にCo-PCBは気温が高いほど揮発・ガス態化し易くなるといわれているが本県の調査でも同様であった。比較のため図5に本県の焼却炉のダイオキシンの同族体組成を示した。

#### 3.2.2 水質

表2に水質を集計結果を示す。

図6に示すようにPCDDsについてはOCDDとTeCDDsが高く他は低い。PCDFsについてはすべて非常に低い組成を示した。図7に示す全国調査と比較するとOCDDとTeCDDsの比が若干異なっていた。

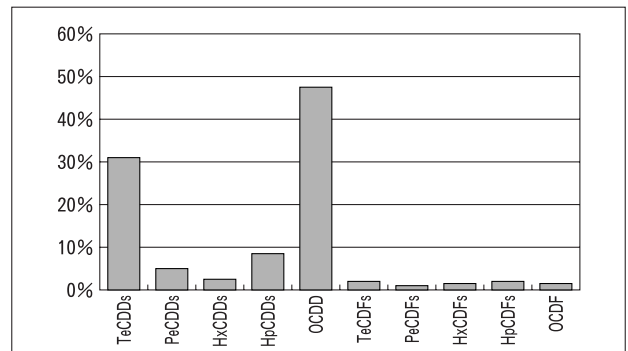


図6 水質中のダイオキシン類同族体組成(大分県)

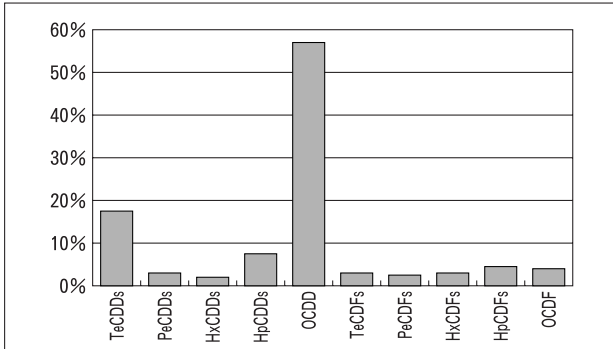


図7 水質中のダイオキシン類同族体組成 (全国)

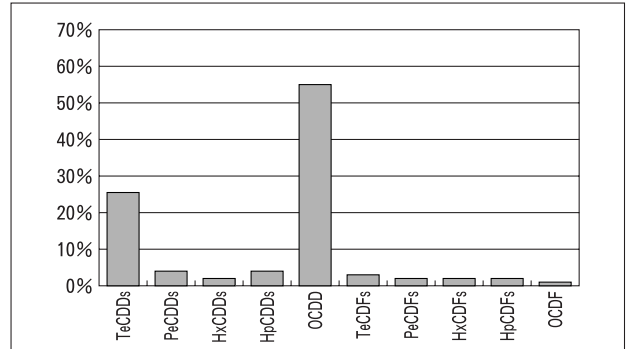


図10 土壌中のダイオキシン類同族体組成 (大分県)

### 3.2.3 底質

表3に底質の集計結果を示す。

図8に示すように水質と基本的に同様な組成を示した。図9に示す全国調査との比較では本県の結果はTeCDDsが高くOCDDは低いという結果であった。水質と底質は相互に関係があることがわかる。

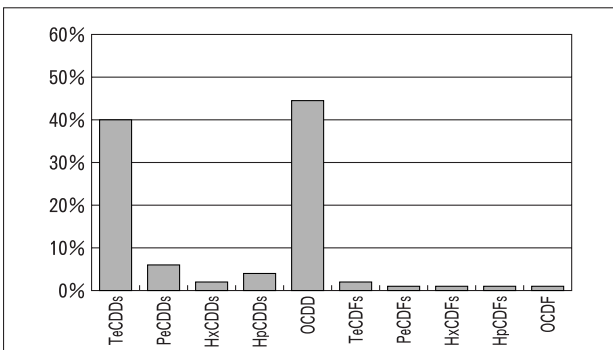


図8 底質中のダイオキシン類同族体組成 (大分県)

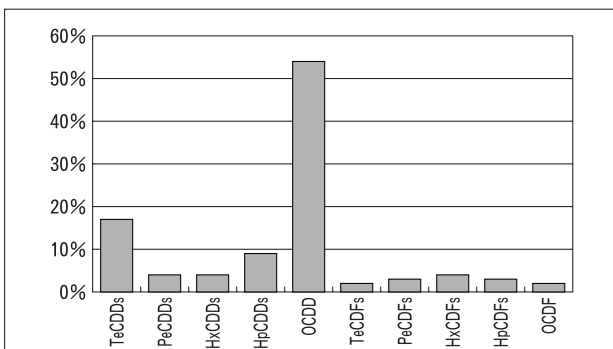


図9 底質中のダイオキシン類同族体組成 (全国)

### 3.2.4 土壌

表4に土壌の集計結果を示す。

図10に示す本県のデータは水質、底質と同じような組成を示した。図11に示す全国調査と比較すると組成はほぼ同様であるが、本県の方がTeCDDsが高くOCDDが低い。

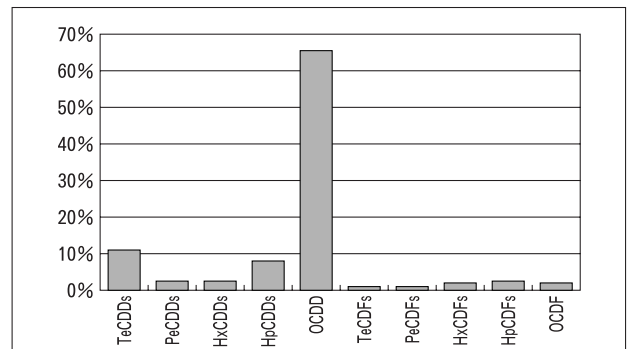


図11 土壌中のダイオキシン類同族体組成 (全国)

### 3.3 Co-PCBの異性体組成

図12に示すように、#118が最も高く50%を占め、2番目に#105が20%を占める異性体組成であった。すべての媒体において若干の相違はあるが、ほぼ同様な異性体パターンを示した。図13に示す全国調査結果も同様な傾向を示した。鐘淵化学工業の製造したPCB製品であるカネクロールKC300 (塩素数3) ~ KC600 (塩素数6) の混合物の異性体組成を図14に示す。#167を除けばほとんど同じ組成を示している。また、このことは、Co-PCBの発生源が製品由来であることを示唆している。PCBは過去にトランスやコンデンサー用の絶縁油、熱媒体、ノーカーボン紙、船底塗料等に大量に使用されてきた経緯がある。PCBは昭和47年に生産中止となったが、難分解性で高蓄積性の性質を持つため、現在でも環境中から検出され過去の汚染による影響が残っている。Co-PCBの環境放出量の推定を図15に示す。

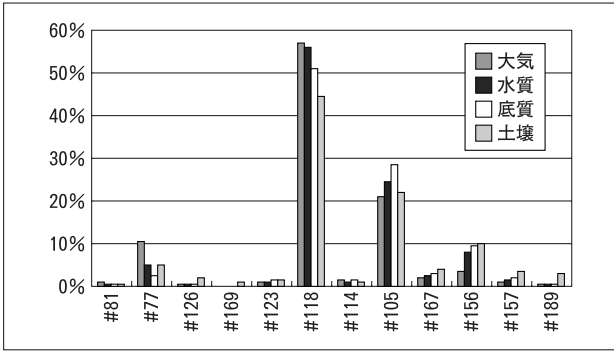


図12 コプラナーPCBの媒体別異性体組成

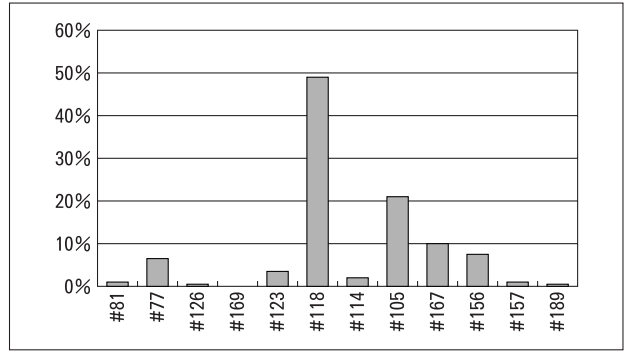


図14 KC-300+400+500+600(1:1:1:1)異性体組成

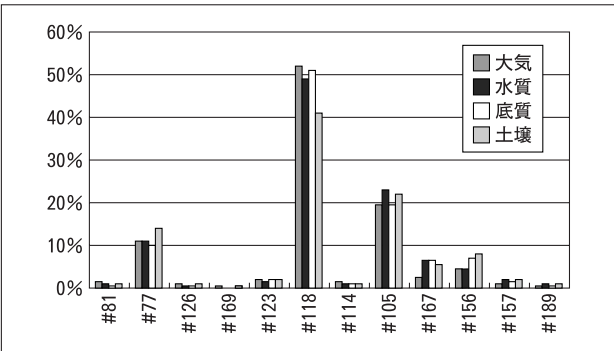


図13 全国調査結果

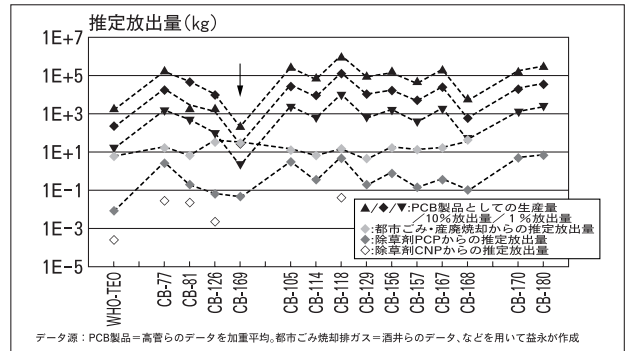


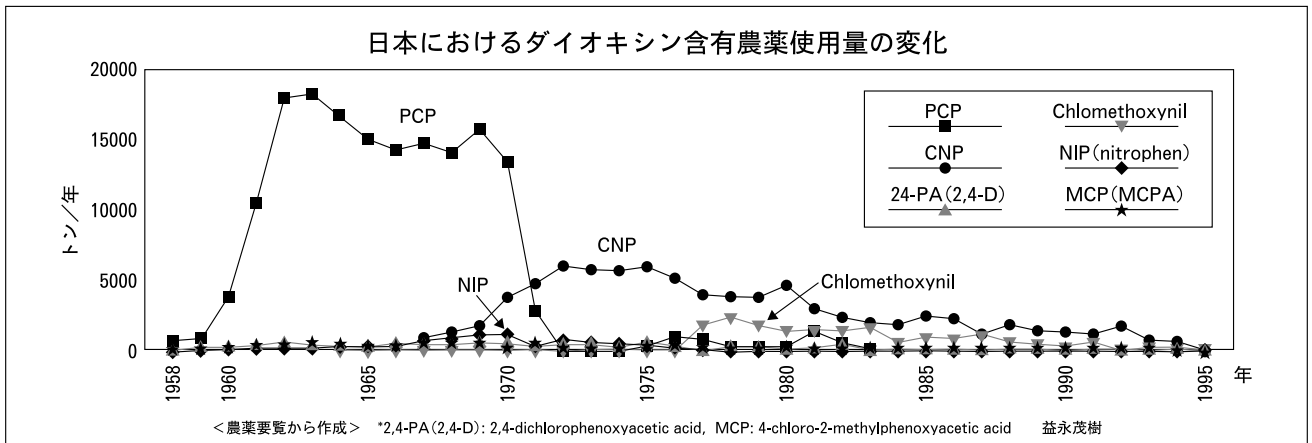
図15 過去40年間におけるco-PCBの環境放出量の推定

### 3.4 除草剤PCP、CNPの使用量及び同族体組成

図16に過去に使用されてきた除草剤のPCP、CNPの使用量の変化を示す。PCPは1958年から1972年

まで、CNPは1966年から1995年まで水田の初期除草剤などに大量に使用されてきた。

図16 除草剤の使用量の変化



PCPには、製造時期により組成割合は異なるが、平均すると図17のようにOCDDが70%程度含まれ、他の同族体が若干含まれる組成を示した。また、

CNPには、図18のようにTeCDDsが90%含有されほとんどであった。PCP、CNPとも製造過程においてダイオキシン類が生成されたものである。

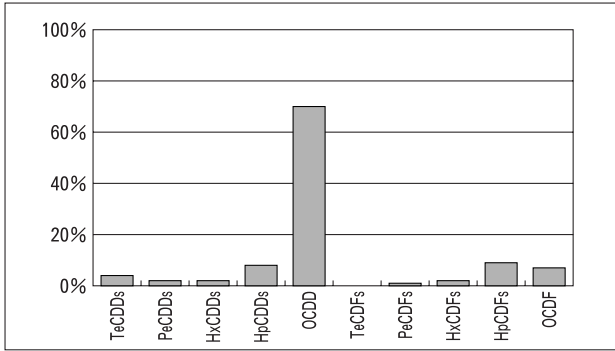


図17 農薬PCPIに含まれるダイオキシン同族体組成

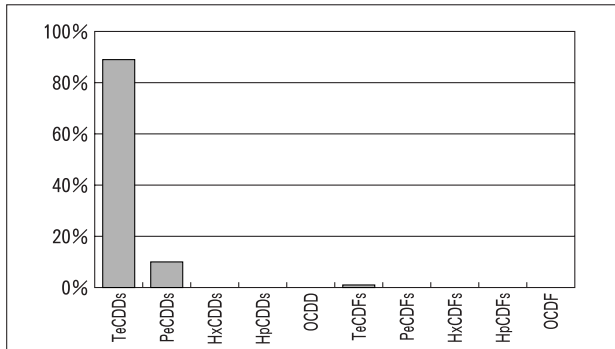


図18 農薬CNPに含まれるダイオキシン同族体組成

## 4 考察

### 4.1 PCDDs及びPCDFs

環境大気、水質、底質及び土壌の4つの媒体についてPCDDs及びPCDFsの同族体組成を見ると、環境大気を除くと、他の媒体は、TeCDDsとOCDDの2つの同族体の割合が非常に高いことがわかる。これは、一般的に言われているように、これまで使用されてきた除草剤のPCP、CNPの影響が大きいものと思われる。すなわち、TeCDDsはCNPの、OCDDはPCPの影響を受けていた。一方、環境大気は燃烧系の影響を強く受けているが、他の媒体同様PCP、CNPの影響も受けていると思われた。

また、環境大気、水質、底質及び土壌のそれぞれのTeCDDsとOCDDの比は全国調査と比較して若干異なっていた。OCDDがTeCDDsより高い組成であることは全国調査と同様であるが、本県の方が全国

調査よりTeCDDsが高く、CNPの影響の度合いが高いことがわかった。

なお、PCP、CNPは分解が遅く残留性が高いことから、今後とも継続してダイオキシン類のモニタリングを継続していく必要がある。

### 4.2 Co-PCB

Co-PCBの異性体組成を見ると、環境大気、水質、底質及び土壌のすべての媒体において、PCB製品の異性体組成とほぼ同様な組成を示した。また、益永氏はごみ焼却等やPCP、CNPの農薬からの放出量よりもPCB製品からの環境放出量の方が多いと推定している。このようなことから、PCBの汚染は、過去に使用されたPCB製品の汚染によるものと思われる。ただし、#167のみ、すべての媒体においてPCB製品の組成より割合が少ない結果が得られた。この原因については不明で、今後検討する必要がある。

## 5 まとめ

5.1 今回、これまでの結果を取りまとめ、主として全国の調査結果との比較という観点で解析を行った。本県の濃度の平均値はすべての媒体において、全国平均をかなり下回っていた。

5.2 すべての媒体において、過去に使用された除草剤のPCP、CNPの影響を強く受けていることが示唆された。

5.3 Co-PCBの異性体組成はすべての媒体において、PCB製品のそれと類似しており、製品由来の汚染であると思われた。

5.4 今後、主成分分析等の多変量解析を利用した媒体毎の詳細な解析をすることが必要であると思われる。

## 参考文献

- 1) 平成10年度ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果 (環境省)

## 胃腸炎ウイルスの流行状況について (2002-2005年度)

小河正雄、田代潔子\*、吉用省三

\*別府県民保健福祉センター

### Diarrhea virus infection in Oita prefecture (2002-2005)

Masao Ogawa, Kiyoko Tashiro, Shozo Yoshimochi

Key words : 胃腸炎 gastroenteritis、ノロウイルス norovirus、ロタウイルス rotavirus

#### 要旨

2002年度から2005年度にかけて、胃腸炎を起こすウイルスの大分県内における流行状況を調査した。集団発生(67事例)からノロウイルス(41事例)、A群ロタウイルス、アデノウイルス、アイチウイルス(各1事例)を検出した。散発例(153件)から、ノロウイルス(36件)、A群ロタウイルス(33件)、アデノウイルス(4件)、エンテロウイルス(4件)、アストロウイルス(4件)、アイチウイルス(1件)及びサポウイルス(1件)を検出した。ノロウイルスの遺伝子型はGIIが多く、特にGII/4が多かった。アストロウイルス、アイチウイルス、サポウイルスの検査法の導入により、これらのウイルスが本県で初めて検出された。今後、感染性胃腸炎の原因不明例が減少することが期待される。

#### はじめに

ウイルス性胃腸炎は主にノロウイルス、A群ロタウイルス、アデノウイルスによって起きることが知られている。しかし、なお原因不明な事例があるため、これらのウイルスに加え、九州衛生環境技術協議会ウイルス分科会の共同研究としてアイチウイルス、アストロウイルス、サポウイルスの検索を実施し、その流行状況を調査した。また、ノロウイルスの遺伝子型の推移を調査したので、併せて報告する。

#### 材料と方法

検査材料は、2002年度から2005年度に大分県内で発生した食中毒や学校、施設等での集団胃腸炎でウイルス性胃腸炎が疑われた67事例、560件の糞便や吐物を用いた。また、感染症発生動向調査事業において感染性胃腸炎(ウイルス性)で検査依頼のあった153件の糞便を用いた。ノロウイルスの検出はRT-PCR法又はリアルタイムPCR法、A群ロタウイルス及びアデノウイルスの検出にはイムノクロマト法を用いた。これらのウイルスが検出されなかった検体については、胃腸炎の起因ウイルスと考えられる

サポウイルス、アストロウイルス、アイチウイルスの検索をRT-PCR法で行った。

なお、散発性胃腸炎検体の一部については分離培養を行った。

#### 結 果

集団発生67事例中、ノロウイルスを41事例から、A群ロタウイルス、アデノウイルス、アイチウイルスをそれぞれ1事例ずつから検出した(表1)。

散発性胃腸炎153検体中、ノロウイルスを36検体から、A群ロタウイルスを33検体から、アデノウイルス、エンテロウイルス、アストロウイルスをそれぞれ4検体から、アイチウイルス、サポウイルスをそれぞれ1検体から検出又は分離した(表2)。

ノロウイルスの遺伝子型は、集団発生事例ではGI、GIIとも6種類ずつ検出され、事例数はそれぞれ14事例と40事例であった。多い遺伝子型はGII/4とGII/3で、3年連続して検出された(表3)。散発事例ではGI、GIIとも5種類ずつ検出され、検出数はそれぞれ8件と22件であった。多い遺伝子型はGII/4で、3年連続して検出された(表4)。



## 考 察

集団胃腸炎の起因ウイルスは主にノロウイルスで、起因ウイルスが検出できた41事例の全例で検出された。このうち1事例では、ノロウイルスとともにロタウイルスとアデノウイルスが同時に検出された。

1事例からは、同時にアイチウイルスが5件検出された。牡蠣の塩辛が原因食品と推定された事例で、患者からはノロウイルスとアイチウイルスが検出されたが、患者が食べた製品と同一ロットの牡蠣の塩辛からはアイチウイルスが検出された。大分県で初のアイチウイルスによる集団胃腸炎事例<sup>1)</sup>であるが、国内でも珍しい事例であった。

厚生労働省の2005年病因物質別月別食中毒発生状況(速報値)によると、ウイルスが原因物質とされる事件の275件中1件、患者では8,728人中1人がノロウイルス以外のウイルスが原因であるとされている。1998年からの食中毒統計によるとノロウイルス以外のウイルスが原因物質となる食中毒の発生率は0.4%以下である。ノロウイルス以外のウイルスを検索している自治体が少ないことも考えられるが、実際の発生率も低いと推定される。

散発事例で検出された主な起因ウイルスはノロウイルスとロタウイルスで、検出率はそれぞれ23.5%、21.6%であった(図1)。その他のウイルスでは、アデノウイルス、エンテロウイルス、アストロウイルス、サポウイルス、アイチウイルスが検出された。アストロウイルス、サポウイルス、アイチウイルスは、大分県内で初めての検出である。

札幌医大の津川らによると2003年12月からの1年間に胃腸炎症状で小児科を受診した175名の糞便検体から、ノロウイルス80検体(45.7%)、ロタウイルス46検体(26.3%)、アデノウイルス9検体(5.1%)、アストロウイルス12検体(6.9%)、サポウイルス9検体(5.1%)が検出されている<sup>2)</sup>。ウイルス性胃腸炎の起因ウイルスとして、ノロウイルス、ロタウイルスの割合が多く、次いでアデノウイルス、アストロウイルス、サポウイルス、アイチウイルスなどが検出される傾向は、我々の調査と一致していた。

ノロウイルスの遺伝子型では、集団発生事例、散発事例ともGIIがGIよりも多く、特にGII/4が毎年多く検出されていた。GII/4は、2004年に全国で多く検出され注目されたが、2005年は検出数が減少した。GII/4は変異株や組み換え型<sup>3)</sup>が報告されてお

り、大分県からも変異株が見つかった<sup>4)</sup>。今後もその動向が注目される。

今回の調査により、今まで県内で原因不明となっていた胃腸炎の起因物質の一部が、アストロウイルス、サポウイルス、アイチウイルスであることが判明した。今後、感染症の散発例、集団例、食中毒事例において、原因不明の事例が減り、より適切な治療や行政措置が行われることが期待される。

## 参 考 文 献

- 1) 小河正雄、田代潔子、吉用省三、内山静夫: アイチウイルスが検出された食中毒事例 - 大分県、病原微生物検出情報, 27, 13 (2006)
- 2) 津川毅、木下和子、堤裕幸、中田修二: 小児外来患者における急性胃腸炎原因ウイルスの検討, 臨床とウイルス, 33(2), 51 (2005)
- 3) 西尾治、秋山美穂、愛木智香子、岡部信彦、杉枝正明、入谷展弘、吉澄志磨、西田知子、田中俊光、中込治: ノロウイルスのMexico株類似リコンビナント株の国内での検出状況, 平成17年度厚生労働科学研究費補助金(新興・再興感染症研究事業)食品由来のウイルス性感染症の検出法の高度化、実用化に関する研究分担研究報告書, 73 - 80 (2006)
- 4) 松岡由美子、新屋拓郎、森田美加、平野敬之、小河正雄、瀬戸祥介、秋山美穂、愛木智香子、西尾治: 九州3地研で検出されたノロウイルス(NV)の遺伝子型別について, 平成17年度厚生労働科学研究費補助金(新興・再興感染症研究事業)食品由来のウイルス性感染症の検出法の高度化、実用化に関する研究分担研究報告書, 55 - 65 (2006)

表1 集団発生事例からの胃腸炎起因ウイルス検出状況

	事例数	ノロ	A群ロタ	アデノ	アイチ	アストロ	サポ
2003年度	20 (172)	14 ( 71)	0	0	0	0	0
2004年度	30 (204)	19 (106)	1 (1)	1 (1)	0	0	0
2005年度	17 (184)	8 ( 70)	0	0	1 (5)	0	0
合計	67 (560)	41 (247)	1 (1)	1 (1)	1 (5)	0	0

( ) 内は検体数

表2 散発発生事例からの胃腸炎起因ウイルス検出状況

	検体数	ノロ	A群ロタ	アデノ	エンテロ	アイチ	アストロ	サポ
2003年度	41	9	10	0	1	1	0	0
2004年度	27	10	0	1	1	0	0	0
2005年度	85	17	23	3	2	0	4	1
合計	153	36	33	4	4	1	4	1

表3 集団発生事例から検出されたノロウイルスの遺伝子型

	2003	2004	2005
GI/1	2	1	1
GI/3		4	
GI/4			1
GI/8	1		
GI/12		2	
GI/14			2
GII/1		2	
GII/2	3		
GII/3	3	1	2
GII/4	7	16	3
GII/6		1	1
GII/12	1		

表4 散発事例から検出されたノロウイルスの遺伝子型

	2003	2004	2005
GI/3			1
GI/8		2	
GI/11		1	
GI/12			3
GI/14			1
GII/2			1
GII/3	3		1
GII/4	6	5	1
GII/6		2	2
GII/12			1
GII/6		1	1
GII/12	1		

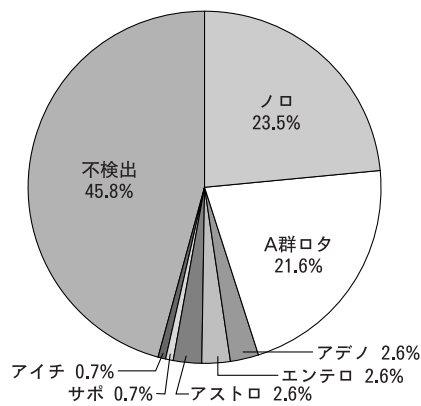


図1 散発事例からのウイルス検出

