

RF-064 アジア-太平洋地域におけるPOPs候補物質の汚染実態解明と新規モニタリング法の開発

(2) 毒性評価および新規モニタリング法の開発

独立行政法人国立環境研究所

循環型社会・廃棄物研究センター

滝上英孝

渡部真文

山本貴士

平成18～19年度合計予算額	7,998千円
(うち、平成18年度予算額	3,999千円)
※上記の合計予算額には、間接経費	1,846千円を含む

[要旨] 培養細胞を用いた芳香族炭化水素受容体（ダイオキシン受容体）／ルシフェラーゼレポーター遺伝子を導入したDR-CALUXを用いて、国内外の底質、土壤を対象に塩素化／臭素化ダイオキシン類の化学分析とCALUXによるバイオアッセイを用いた統合評価を行い、ダイオキシン類縁化合物のプロファイリングを試みた。その上で、アジア地域における効率的なフィールド調査に資するモニタリング技術としてのバイオアッセイ適用と精度管理のあり方について考察を行った。途上国における廃棄物の不適正処理に係るPOPs候補物質の排出挙動解明に資する知見を得るために、プラスチック中臭素系難燃剤の光分解特性の把握および分解生成物の同定を試みるとともに、パイロットスケールの実験炉で廃基板の燃焼実験を実施し、不完全燃焼あるいは、完全燃焼過程における臭素系難燃剤やその副生成物の挙動を把握した。

[キーワード] ダイオキシン類縁化合物、臭素系難燃剤、バイオアッセイ、燃焼、光分解

1. はじめに

本サブテーマでは、まず、土壤、底質試料を対象にして、ダイオキシン類縁化合物の毒性発現メカニズムであるAh受容体結合を基本としたバイオアッセイ（DR-CALUX、dioxin-responsive chemical- activated luciferase gene expression）を実施した。DR-CALUXにより得られたバイオTEQ（毒性等量）値を化学分析によって求めた各物質のTEQ値や総TEQ値と比較を行った。化学分析の実測濃度をTEQに換算するにはTCDD毒性等価係数（TEF）を用いるが、本研究で対象とするPOPs候補物質の多くは公式に認められたTEFがない。そこで、DR-CALUXにおける臭素系難燃剤やダイオキシン類縁化合物のTCDD比活性等の情報を活用して、土壤や底質試料における各物質の

毒性寄与プロファイルを解析した。本研究では国内、アジアの途上国における土壤や底質試料のバイオアッセイ結果を化学分析結果と比較し、その毒性寄与プロファイルの特徴を明らかにするとともに、バイオアッセイについて途上国に適用する際の精度管理の要点について、化学分析に頼らずに実施する観点からの提言を行った(本テーマをバイオアッセイ研究と呼ぶことにする)。

次に、プラスチック中臭素系難燃剤の光分解挙動についての研究を実施した。ポリ臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs) やデカブロモジフェニルエタン(DeBDethane)などの有機臭素化合物(図1)は、プラスチック製品等の難燃剤としての需要が継続しており、その使用に伴う国際的な環境汚染の拡大が懸念されている^{1, 2)}。既に使用が規制されている有機塩素化合物と異なり、PBDEsの環境中濃度は近年まで上昇していることが報告されるなど^{3, 4)}、PBDEsに関してはこれまで多くの科学的知見が集積され、その蓄積性や毒性の高さから欧州RoHS指令の対象物質に指定されている。DecaBDE製剤の主成分である10臭素化ジフェニルエーテル(BDE209)は熱や光による分解を受けやすく、臭素化ダイオキシン類(PBDD/Fs)の発生源の一つと報告されているが⁵⁾、難燃製品使用時や廃棄後にこれら難燃剤がどのような化学変換を起こすかは不明なままである。DeBDethaneは、規制の強化され始めたPBDEsの代替品として1990年代初期に使用が開始された難燃剤の一つで、2006年のわが国のDeBDethane需要量(6000トン)はDecaBDE製剤(1700トン)を

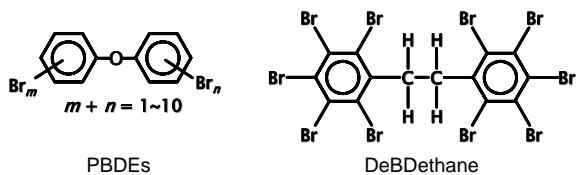


図1 PBDEsとDeBDethaneの構造

大幅に上回っている。DeBDethaneの毒性影響に関する報告はないが、分子内に酸素原子を含まないため燃焼によるPBDD/Fsの生成は認められていない⁶⁾。今後、需要の拡大に伴う環境中濃度の増加が予想される。

これまでに有機溶媒、底質、土壤、ハウスダスト中におけるBDE209の光分解が報告されてきたが⁷⁻¹⁰⁾、難燃製品そのものを対象とした光分解試験は実施されていない。難燃剤の有害性評価は、プラスチックの資源リサイクルを円滑に進めるために重要であるとともに、使用製品の劣化に伴う放散によってダストなどに吸着して生物に取り込まれる可能性も指摘されている^{11, 12)}。最近では、アジア途上国での埋立地に投棄された電気・電子機器廃棄物(E-waste)に含有される臭素系難燃剤に関して、その環境移行メカニズムの解明が求められている¹³⁻¹⁵⁾。また、一般に環境中で卓越するPBDE異性体やPBDD/Fsが製品中のBDE209(もしくはDeBDethane)の光分解に起因するかという点にも興味が持たれるため、プラスチックマトリックス中のBDE209(もしくはDeBDethane)の自然光による分解実験を実施した(本テーマを光分解研究と呼ぶことにする)。

3つ目として、廃基板の不完全燃焼及び制御燃焼下における物質挙動把握を行った。廃電子基板は再生資源として大きな関心が集まっている。一方で、臭素系難燃剤等を数%含有することから、この適正処理がリサイクル/廃棄過程において重要であり、処理を誤ると臭素系難燃剤やそ

の副生成物であるダイオキシン類の環境放出に繋がる。廃基板のリサイクル/廃棄手法は、現在様々な手法が開発されているが、熱処理（焼却、溶融、焙焼）が重要な位置を占める。また、途上国では基板等の廃電子部品を野焼きするなど不適正な処理が多く、結果として臭素系難燃剤の環境汚染が発生していることが報告されている¹³⁾。基板の熱処理過程に関する過去の報告は、塩素化ダイオキシン (PCDD/Fs) やPBDD/Fsの挙動に関する研究、低分子臭素化合物の定性・半定量分析などがあるが¹⁶⁻¹⁸⁾、そのほとんどが燃焼管での試験や野焼き試験によるものある。また、難燃剤自身や臭素化フェノール (PBPhs)、臭素化ベンゼン (PBBzs) 等の挙動に関する情報は少ない。一方で、基板及び実装電子部品に使用される難燃剤の情報は、ほとんど開示されておらず、PBDEsや臭素化ビフェニルの使用規制により、どのような代替物が使用されているかほとんどわかつていない。このため、廃基板中の難燃剤等の含有実態を把握すると共に、パイロットスケールの実験炉で燃焼試験を行い、不完全燃焼下及び制御燃焼下における有機臭素化合物等の挙動を把握し、環境排出係数を算出した（本テーマを廃基板燃焼挙動研究と呼ぶ）。

2. 研究目的

（1）バイオアッセイ研究

国内やアジア各地から採取された土壤および底質試料を対象に、バイオアッセイを用いたダイオキシン類縁化合物の包括的毒性評価と寄与物質の解析（TIEアプローチ）を行うことを目的とした。

バイオアッセイ研究については、以下の3本立ての構成とした。

1) DR-CALUX によるPOPs候補物質のダイオキシン様活性の評価

DR-CALUXバイオアッセイを用いて各種標準物質のダイオキシン様活性を評価することにより、DR-CALUXのキャラクタリゼーションを実施した。

2) 国内外底質・土壤中のダイオキシン様化合物のバイオアッセイ/化学分析統合評価

アジア地域における効率的なフィールド調査に資するモニタリング技術としてのバイオアッセイ適用可能性を模索するため、国内外で採取した底質・土壤試料を対象にDR-CALUXを実施した。同時にHRGC/HRMSにより測定したPCDD/FsおよびDL-PCBs、PBDD/Fs等の濃度に基づく毒性等量値との比較を行い、ダイオキシン類縁化合物のCALUX-TEQ（バイオアッセイ値）への寄与率を見積もった。

3) モニタリング技術としてのバイオアッセイ適用のための精度管理に向けた方法論の提案

アジア、太平洋地域におけるPOPs候補物質のモニタリング技術として、簡便迅速なバイオアッセイは有用であると考えられるが、適切な精度管理を行って、バイオアッセイとしての必要精度を担保しなければならないと考えられる。そのための具体的な方法論について整理を行った。

また、下記の（2）、（3）のテーマについては、次期POPs候補物質の分析法の開発およびフィールド調査・挙動解析への適用を図ることを目的として実施した。

(2) 光分解研究

本研究では、DecaBDE製剤およびDeBDethane製剤を対象に太陽光照射試験を実施し、プラスチック中難燃剤の分解挙動の解明および分解生成物の同定を試みた。プラスチック母材としては、家電製品の筐体に広く使用されているハイインパクトポリスチレン(HIPS)を選定した。代表的な難燃製品としてテレビケースも光分解試験に供試し、PBDEsの低臭素化物およびPBDD/Fsの生成挙動の解明を目的とした。

(3) 廃基板燃焼挙動研究

本研究では、廃基板中の臭素系難燃剤等の含有量や組成についての情報を得るとともに、燃焼実験を行って、不完全燃焼下及び制御燃焼下における有機臭素化合物等の排ガス及び残渣への排出挙動を把握し、環境排出係数を算出し、有機臭素化合物等の排出インベントリ構築に資することを目的とした。

3. 研究方法

(1) バイオアッセイ研究

1) DR-CALUXバイオアッセイ

DR-CALUXでは、遺伝子組み換えH4IIE-*luc*細胞のアリルハイドロカーボン受容体(AhR)に結合するリガンドが標的物質となり、AhRが介在するホタル(*Photinus pyralis*)ルシフェラーゼ遺伝子発現で評価する¹⁹⁾。DR-CALUXには、オランダBioDetection System社より分与されたラットの肝がん細胞株(H4IIE-*luc*)を使用した(図2)。本細胞株はAarts et alの報告¹⁹⁾にあるように開発されたものである。試料定量は、TCDD濃度にして1-4 pM相当の活性値(TCDDの検量線の線形領域)を示すデータが、TCDDの検量線に内挿され、TCDD等量値(CALUX-TEQ)として算出された。

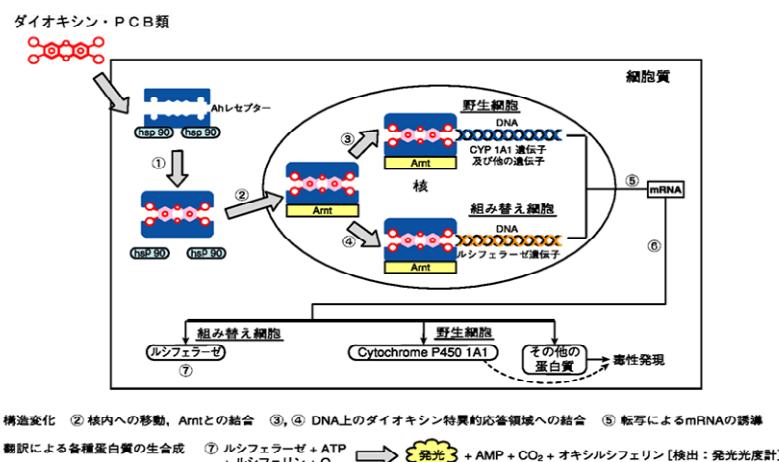


図2 DR-CALUXアッセイの原理

2) 国内外底質・土壤中のダイオキシン様化合物のバイオアッセイ/化学分析統合評価

国内底質試料として、大阪湾表層底質6点および、コア底質1点を採取して、PCDD/Fs、PBDD/Fs、ダイオキシン様PCBs (DL-PCBs) 、PBDEsの分析を行い底質中動態についての把握を試み、一方でDR-CALUXによりダイオキシン様活性の包括的把握を行い、化学分析、CALUXバイオアッセイデータの相互比較、考察を行った。採取底質からの抽出、分析／バイオアッセイ試料の調製（ソックルスレー抽出、多層シリカゲルクロマトグラフィー、活性炭クロマトグラフィー）については、ラベル化物の添加の有無の他は、分析／バイオアッセイ間で前処理方法を共通化して行った。CALUXには活性炭クロマトグラフィーで得られた2画分をそれぞれ供した。

国外土壤試料として、カンボジア、ベトナム、インド各国の現地で採取した土壤試料9点（ダンピングサイト及び対照地域）を対象にDR-CALUXを実施した。国内底質における研究アプローチと同様に、HRGC/HRMSにより測定したPCDD/FsおよびDL-PCBs、PBDD/Fs等の濃度に基づく毒性等量値との比較を行った。本研究では、採取土壤抽出液からのバイオアッセイ試料の前処理に多層シリカゲルカラムとアルミナカラムを用いた自動前処理装置を使用し、前処理操作の簡便化、高精度化についても試みた。

（2）光分解研究

1) 試料

DecaBDE製剤もしくはDeBDethane製剤をそれぞれ約0.1%含有させたHIPS (HIPS+DecaBDE、HIPS+DeBDethane) および廃テレビケースの3種類の粉末試料を光照射試料として調整した。まず、市販のDecaBDE製剤およびDeBDethane製剤（ともに粉末）をトルエンで約100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ に調整した。各溶液500 mLに非難燃化HIPS (AGI02、A & M Styrene Co.、Ltd.、Japan) 約50 gを混合し、一晩振とう機にかけ完全に溶解させた後、シャーレに流し込んでドラフト内で乾燥させた。固化した試料を凍結粉碎した後、300 μm および106 μm のステンレス篩にかけ、106～300 μm の粒径のものを光照射試料とした。テレビケース試料は50台の廃製品を混合粉碎(<2 mm) した一部を凍結粉碎後、他の試料と同様に篩をかけて照射試料とした。調整した粉末試料0.30 gを石英チューブに封入し、2006年9月から2007年5月の間、国立環境研究所内のガラス張りの温室 (22°C) で太陽光に暴露させた。また、石英チューブの中の粉末試料に0.5 mLのヘキサン洗浄水を添加したものの（水添加試料）および石英チューブをアルミホイルに包んだ遮光試料も温室内に同時に設置し、水分や温度、時間経過がPBDEsの光分解に及ぼす影響を評価した。暴露開始から7、14、28、56、112、224日目に石英チューブを回収し、

試料は分析時までアルミホイルに包んで冷暗所に保管した。

2) 化学分析

分析法の概略を図3に示す。トルエンで完全に溶解させた試料を粗抽出液と

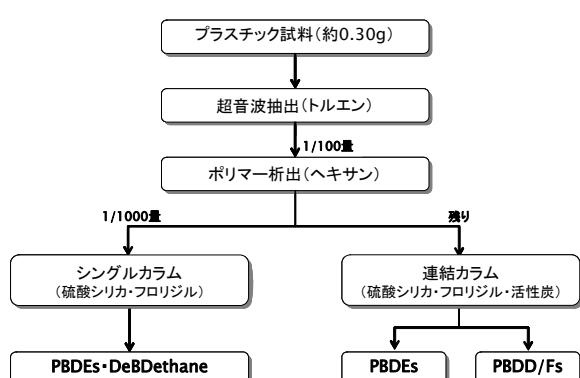


図3 プラスチック試料中有機臭素化合物の分析フロー

し、その一部をヘキサンに滴下してポリマーを析出させた。ポリマーを除去した試料にクリーンアップスパイクを添加後、硫酸シリカゲル・フロリジルカラムおよび活性炭分散シリカゲルカラムで分画・精製した。最終溶液にシリンジスパイクを加え、PBDEs、DeBDethane、PBDD/FsをHRGC/HRMSで定性・定量した。

(3) 廃基板燃焼挙動研究

1) 廃基板試料

廃基板は、パソコンを中心としたOA機器の基板で、2007年に廃棄物処理業者から入手した。放熱板などの大型で硬い金属部品を除去後、一軸式の破碎機で約5 mm各に破碎し、分析用及び燃焼試験用試料とした。

2) 燃焼試験及び試料採取

廃基板の燃焼試験は、(独) 国立環境研究所の熱処理プラントで実施した²⁰⁾ (図4)。この実験炉は、ダイオキシン類排出削減対策をした最近の実炉を模したものである。破碎した廃基板を定量供給後、一次燃焼は840°C、二次燃焼は900°Cで燃焼した。排ガス試料は、図4のポイントで採取した。採取方法は、JIS K0311の手法で行った²¹⁾。また、焼却灰及び飛灰も採取し、分析に供した。一次燃焼は、出口排ガスの一酸化炭素濃度が15,000ppmと極めて高く、また炎がほとんどみられない不完全燃焼状態(くん焼状態)であった。このため、一次燃焼出口を不完全燃焼下、その後の排ガス処理を経たものを制御燃焼下とした。

3) 化学分析及び機器分析

本研究では、排ガス及び灰試料についてPBDEs及びDeBDethane、テトラブロモビスフェノールA(TBBPA)、ヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)、PBBzs、PBPhs、PBDD/Fs、モノ臭素化ポリ塩素化ダイオキシン(PXDD/Fs)、PCDD/Fsを、廃基板試料については上記に加えリン酸トリエステル類(PFRs)及び全臭素量を分析対象とした。

排ガス試料からの上記有機物質の抽出は、JIS K0311に準じた²¹⁾。灰試料は、平成12年厚告第1

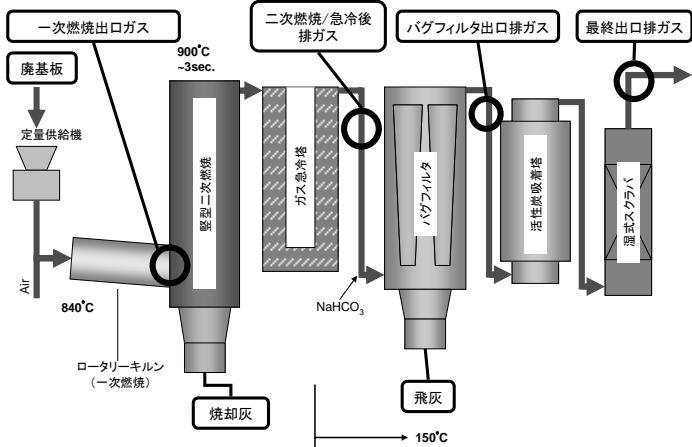


図4 実験炉のフローとサンプリングポイント

号に準じ²²⁾廃基板試料はトルエンによるソックスレーで抽出、若しくは、トルエンで超音波抽出した。各々の有機物質は内標準物質を添加後、必要に応じてカラムクロマトグラフィーによる精製を行った。TBBPA及びHBCDsは液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計で、リン酸トリエステル類はガスクロマトグラフ/四重極型質量分析計で、それ以外の有機物質はHRGC/HRMSで定性・定量した。臭素の分析は、ボンベ燃焼後イオンクロマトグラフ法で行った。

4. 結果・考察

(1) バイオアッセイ研究

1) 標準品を用いたDR-CALUXのバリデーション

DR-CALUXによる各種標準物質の評価を行った結果、大部分のPCDD/FsのCALUX-TEFとWHO-TEFの差は5倍以内であり、よく一致した。DL-PCBsについてはCALUX-TEFと WHO-TEFの差はPCDD/Fsよりも大きい傾向（1～250倍）にあるものの、ダイオキシン様PCBsの活性についても十分検出できると考えられた。

臭素化ダイオキシン類、臭素系難燃剤及びPCNsのCALUX-TEFについて、PXDDs (X=Cl、Br)、PBDD/FsおよびPBBsのCALUX-TEFは各々0.19～0.86、0.0027～0.77、0.0028～0.16であり、塩素化ダイオキシン類と同等或いはそれ以上の活性を有すると考えられた。一方、臭素系難燃剤のCALUX-TEF は 10^{-6} ～ 10^{-4} であり、比活性は臭素化ダイオキシン類に比べて明らかに弱いと考えられた。PCNsのCALUX-TEF は 10^{-5} ～ 10^{-3} であり、PCDD/Fsよりは弱いものの、明らかな活性が観察された。PAHsのCALUX活性については、CALUX-TEFは 10^{-4} ～ 10^{-3} でありPCDD/Fsと比べて弱いものの、明らかな活性が観察された。

以上のようにPCDD/Fs、PCBs以外のPOPs候補物質である臭素化ダイオキシン、臭素系難燃剤、PCNs、PAHsにもAhR結合活性が認められ、DR-CALUXバイオアッセイによる環境試料評価ではこれらの物質の活性を包括的に検出することができると考えられた。従って、これらバイオアッセイの環境、廃棄物モニタリング等への適用の可能性が示唆された。

2) 国内外底質・土壤中のダイオキシン様化合物のバイオアッセイ/化学分析統合評価

国内底質（大阪湾）試料の結果を図5に示す。表層底質試料においては、CALUXで求めたTEQ (CALUX-TEQ, 3.7 - 140 pg/g dry weight) とWHO-TEQ (1.8 - 92 pg/g dry weight) との間に高相関 ($r^2 = 0.96$) が観察された。一方、コアスライス試料のWHO-TEQおよびCALUX-TEQの範囲はそれぞれ5.5 - 47 pg/g dry weight、27 - 76 pg/g dry weightであった。表層、コア試料を問わず、CALUX-TEQはWHO-TEQの1-5倍値を示し、塩素化ダイオキシン類、DL-PCBs以外のダイオキシン様物質の存在が示唆されるが、今回、実測されたPBDD/Fs、PBDEsの個別異性体濃度に、CALUXで実験的に求めたTEFを乗じて臭素化物のCALUX-TEQへの寄与見積もりを試算した。その結果、表層底質試料では測定されたCALUX-TEQの平均11% (4.7-31%) について測定した臭素化物が占めており、臭素化物の中では特に、DeBDE (BDE-209) と2, 3, 7, 8-TeBDFからの寄与が大きいものと推定された。

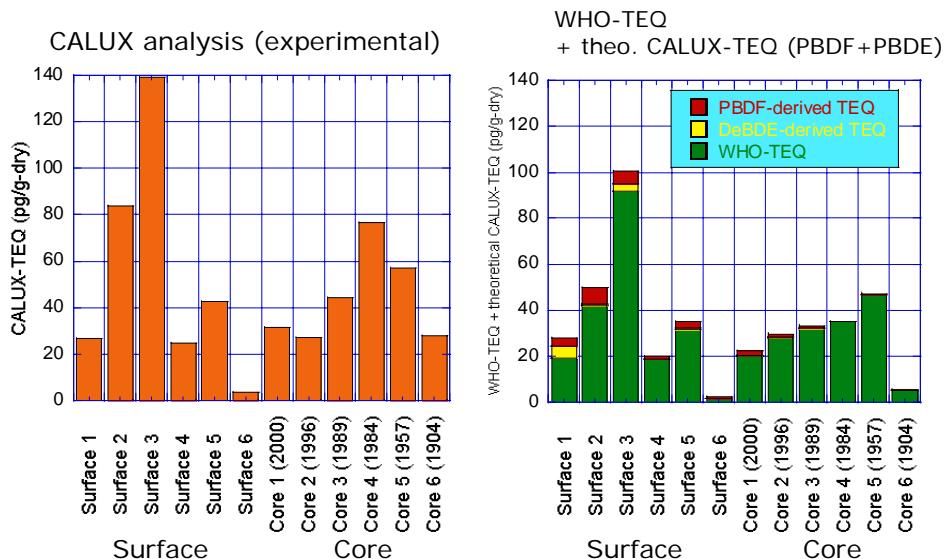
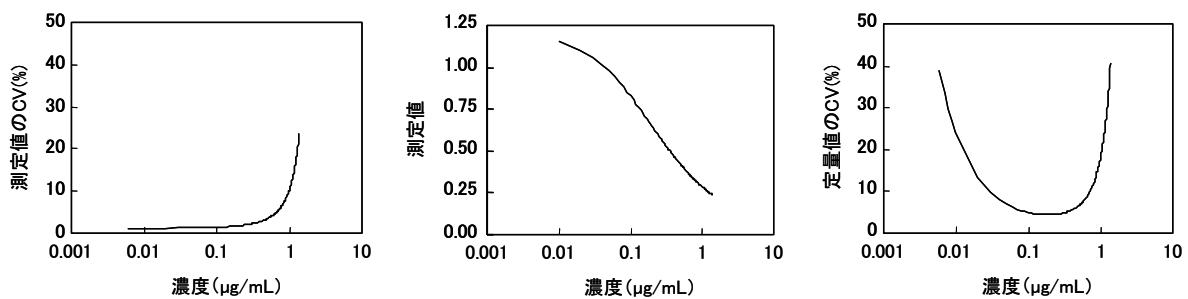


図5 大阪湾底質におけるバイオアッセイ及び化学分析 (TEQ試算値) の比較

海外土壤試料中の、塩素化ダイオキシン類の毒性等量値(WHO-TEQ)について表1に示す。WHO-TEQの範囲は0.14–1,700 pg/g dry weightであり、4桁の広がりをもっていた。一方、臭素を含むダイオキシン類(PBDD/Fs、MoBPCDD/Fs)の個別異性体濃度にその塩素化体のカウンターパート(PBDD/Fs、MoBPCDD/Fsの臭素基と同位置に塩素基がある塩素化ダイオキシン類の異性体)のTEF(毒性等価係数)を乗じて毒性等量試算値を試算したが、PCDD/Fsからの毒性等量寄与が卓越しており、PBDD/Fs、MoBPCDD/Fsについては相対的に濃度が低かった。当該土壤におけるCALUX-TEQは、<1.4–2,300 pg/g dry weightであり、定量下限未満の低濃度試料以外の土壤試料6点については、CALUX-TEQとWHO-TEQ(あるいは、PBDD/Fs、MoBPCDD/Fsの毒性等量試算値を合わせた値)の比は、全て0.5–2.0の範囲にあった。これにより、対象とした土壤試料ではDR-CALUXによるモニタリングにより、化学分析によるWHO-TEQ値を精度よく予測できていた。

表1 アジア土壤試料のバイオアッセイ値 (CALUX-TEQ) とダイオキシン類の毒性等量の比較



Sample	カンボジア			ベトナム			インド		
	D3	DSS-14	C3	DS-4	DS-7	DO-4	DS-9	DS-15	DS-20
CALUX-TEQ (pg/g-dry)	2300	19	<1.4	6.3	6.8	<1.8	87	94	<1.8
%CV (n=3)	2.5	7.9	-	11	15	-	11	5.6	-
WHO-TEQ (sum)(pg/g-dry)	1700	36	2	4.2	5.4	0.39	51	170	0.16
PCDD/F-TEQ(pg/g-dry)	1700	29	2	3.6	4.4	0.36	46	160	0.14
DL-PCB-TEQ(pg/g-dry)	NA	7.2	NA	0.64	1	0.027	4.7	9.9	0.019
"PBDD/F"-TEQ (pg/g-dry)								1.4	
"MoBPCDD/F"-TEQ (pg/g-dry)	120								
Bio/chemical ratio	1.3	0.53	-	1.5	1.3	-	1.7	0.55	-

NA; not analyzed, Bio/chemical ratio: CALUX-TEQ/ (WHO-TEQ+PBDD/F-TEQ+MoBPCDD/F-TEQ)

3) モニタリング技術としてのバイオアッセイ適用のための精度管理に向けた方法論の提案

バイオアッセイを適用する地域や媒体によらず、共通に必要な要件であるが、バイオアッセイのデータの品質を保証するために、導入した方法については、適用に先立って分析方法のバリデーション（妥当性確認）を実施し、下記に示す方法によって、精度プロファイルを作成し、定量範囲（定量下限及び定量上限）、検出下限を求める必要があると考えられる。

①精度プロファイル

分析値の変動係数 $[CV(r_c)]$ を測定対象成分の濃度に対してプロットした図を、精度プロファイルと定義する。精度プロファイルには、測定値の CV のプロット及び定量値（検量線により定量した値）の CV のプロットの 2 種類がある。免疫測定方法を例に、代表的な精度プロファイルを、図 6 に示す。

a) 測定値の精度プロファイル

b) 検量線

c) 定量値の精度プロファイル

図6 精度プロファイル及び検量線（免疫測定方法の例）

測定値の $CV (r_m)$ から定量値の $CV (r_c)$ への変換は、検量線の微分係数 (dY/dX) を用いて、標準偏差 (SD) 間の変換を行って、図7に示すようを行う。

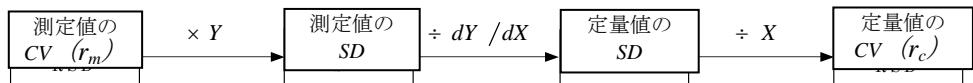


図7 測定値の $CV (r_m)$ から定量値の $CV (r_c)$ への変換

この変換は、次の式による。

$$r_c = \frac{r_m Y}{(dY/dX)X}$$

ここに、
 X : 定量値
 Y : 測定値
 r_c : 定量値の CV
 r_m : 測定値の CV

②定量下限及び定量上限

定量下限とは、試料に含まれる測定対象成分の定量が可能な最小量又は最小濃度であり、定量上限とは、定量が可能な最大量又は最大濃度である。定量値の $CV (r_c)$ が10 %を示す測定対象成分の量又は濃度を、それぞれ定量下限及び定量上限とする考え方がある（図8）。

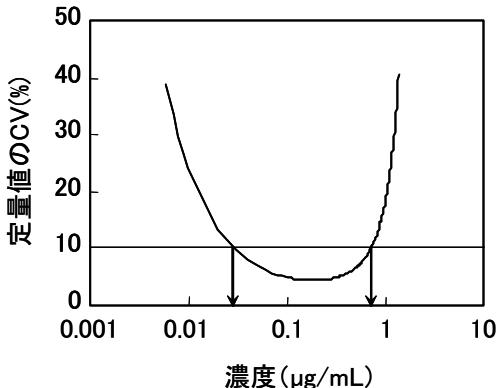


図 8 定量下限及び定量上限の求め方

③検出下限

検出下限とは、試料に含まれる測定対象成分の検出可能な最低の量又は濃度である。定量値の $CV (r_c)$ が30%を示す目的値の量又は濃度を検出下限とする考え方がある。ただし、この場合、検出下限は、精度プロファイルのU字曲線の低濃度側とする。

④他の分析方法との比較

既に分析方法 (GC-MSなど) がある場合は、それらの方法と比較を行うとよいと考えられる。具体的には同一の標準品、又は値の異なる幾つかの試料を用いて測定を行い、既存測定方法との相関性を明らかにしておくことが望ましいと考えられる。

バイオアッセイのモニタリング適用にあたっての日常的な精度管理について、特に試料の前処理の精度及び測定の精度が確保されていることの確認を行うため、下記に示すような操作ブランク試料及び濃度既知試料について必要な前処理及び試料調製を行って測定を行い、結果を評価する必要があると考えられる。また、適切な頻度で、二重測定を行い、管理図を作成し、記録することが望ましいと思われる。

⑤操作ブランク試料

操作ブランク試料の調製は、測定試料の調製などに起因する汚染を確認し、試料の測定に支障のない測定環境を確認するために行うものであり、試料のサンプリング及び前処理に用いるのと同じ試薬などを用いて試料と同様に行う。試薬、資材の変更など前処理操作に大きな変更があった場合及び試料間汚染 (クロスコンタミネーション) が予想される高濃度試料の前処理を行う場合にも操作ブランク試料を調製する。操作ブランク試料測定値 (以下、操作ブランク測定値という。) が高い場合は、試料測定値の補正に操作ブランク測定値を用いる必要があるが、操作ブランク測定値が大きいと、試料測定値の信頼性が低下するため、操作ブランク測定値は極力低減を図るのが望ましいと考えられる。

⑥濃度既知試料

標準的な濃度既知試料（標準物質溶液、濃度既知の環境試料など）であり、適切な頻度（例えば、一連の分析操作ごと）で、前処理から測定までの工程に精度管理上の問題が発生していないことを、定期的に確認するために用いる試料のことを指す。抽出及び前処理操作における十分な回収率を確認する目的では、通常、定量下限以上の濃度既知試料を用いることとなっている。一方、前処理操作における十分な精製度を確認する目的では、検出下限以下の濃度既知試料を用いて測定を行い、検出下限値を超えないことを確認する必要がある。また、測定系（測定、定量操作）の異状の有無を確認する目的では、通常、標準物質溶液又は濃度既知の前処理済み試料を用いる。

⑧二重測定

測定試料数に応じ適切な頻度で二重測定を行い、定量下限以上の測定値について、十分な再現性のあることを確認する必要がある。二重測定は、試料の前処理から行う必要がある。

⑨管理図

検量線作成用標準液及び濃度既知試料の測定値については、一連の測定操作ごとに JIS Z 9021²³⁾などに規定した管理図に測定値を記録し、保存するのが精度管理上、望ましい。管理図による処置基準は、管理限界（ $\mu \pm 3\sigma$ ）からの逸脱状況及び管理図の傾向に応じて適切に定める必要がある（ μ ：工程平均、 σ ：定量値の標準偏差）。1 点でも管理限界を超えた場合は、原因の究明及び対策を行うとともに、試料を再測定する。改善のために講じた措置及び再測定の結果について、記録を行う。また、警戒限界（ $\mu \pm 2\sigma$ ）内であっても基準値に対して、一定の傾向で外れていくような状態又は偏った定量値が続くような状態においても原因の究明を行い、必要に応じ対策を行うとともに、試料を再測定する必要がある。なお、管理限界は、あらかじめ十分なサンプル数から求めるのが望ましい。

（2）光分解研究

1) 試料の初期濃度

本研究で使用した試料の初期濃度を表 2 に示す。非難燃化HIPSからはPBDEs、DeBDethane、PBDD/Fsのいずれも検出されなかった。HIPS+DecaBDE試料からは0.13% (1300 mg/kg) のBDE209に加え7-9BDEsや7-8BDFsも検出され、これらの物質がDecaBDE製剤に不純物として含まれていたためと考えられた²⁴⁾。HIPS+DeBDethane試料からは約0.1% (930 mg/kg) のDeBDethaneが検出された。PBDEsおよびPBDD/Fs濃度は検出限界値以下であったことから、これらの物質はDeBDethane製剤には含まれていないことが示された。テレビ

表2 試料中のPBDEs、DeBDethane、PBDD/Fsの初期濃度 (mg/kg)

	HIPS+DecaBDE	HIPS+DeBDethane	TV casing
di-BDEs	nd	nd	0.023 ± 0.0021
tri-BDEs	nd	nd	0.098 ± 0.022
tetra-BDEs	nd	nd	1.7 ± 0.026
penta-BDEs	nd	nd	7.8 ± 0.17
hexa-BDEs	nd	nd	700 ± 52
hepta-BDEs	0.93 ± 0.46	nd	3,900 ± 120
octa-BDEs	4.4 ± 0.95	nd	3,600 ± 190
nona-BDEs	140 ± 24	nd	6,300 ± 630
deca-BDE	1,300 ± 89	nd	96,000 ± 7,400
PBDEs	1,500 ± 67	nd	110,000 ± 7,200
DeBDethane	nd	930 ± 15	140 ± 5.7
PBDDs	nd	nd	0.095 ± 0.014
di-BDFs	nd	nd	0.015 ± 0.000068
tri-BDFs	nd	nd	0.074 ± 0.011
tetra-BDFs	nd	nd	0.22 ± 0.0057
penta-BDFs	nd	nd	0.78 ± 0.091
hexa-BDFs	nd	nd	0.95 ± 0.027
hepta-BDFs	0.099 ± 0.017	nd	1.8 ± 0.052
octa-BDF	0.15 ± 0.0063	nd	19 ± 0.52
PBDFs	0.24 ± 0.023	nd	23 ± 0.36

nd: not detected at or above the detection limits of the analyses, which were 5 ng/g for di- to tetra-BDE congeners, 10 ng/g for penta- to hepta-BDE congeners, 20 ng/g for octa- and nona-BDE congeners, 50 ng/g for deca-BDE and DeBDethane, 10 ng/g for di- to penta-BDD/F congeners, and 30 ng/g for hexa- to octa-BDD/F congeners.

ケース試料のBDE209濃度は約10%で、DecaBDE製剤の意図的な添加が確認された。また、テレビケース試料からはDeBDethaneも検出されたことから、本研究で使用した廃テレビ50台の中にはDecaBDE製剤ではなくDeBDethane製剤によって難燃処理されたものも含まれていたことが示唆された。

2) BDE209およびDeBDethaneの光分解

化学分析の結果、太陽光照射させたHIPS+DecaBDE試料中のBDE209濃度の経時的な減少が認められた（図9A）。遮光試料では実験期間を通してBDE209濃度に変化がなかったことから、紫外線によりBDE209が分解されたことが明らかとなった。光暴露7日目でBDE209濃度は初期値の約50%まで減少し、プラスチック中BDE209が速やかに光分解されることが示された。水添加試料は通常試料よりもBDE209の分解が速かったことから、水分が水素供与体として働き、脱臭素化を促進しているものと考えられた。一方、HIPS+DeBDethane試料では224日間の光暴露期間中にDeBDethane濃度の明瞭な減少が認められなかったことから（図9B）、DeBDethaneはBDE209よりも紫外線に対して安定であることが示唆された。

本研究で観察された現象が一次速度式 ($[BDE209]_t = [BDE209]_0 e^{-kt}$, where $[BDE209]_t$ is the BDE209 concentration at a given time t ; $[BDE209]_0$ is the initial concentration of BDE209; and k indicates the degradation rate) に従うと仮定した場合、プラスチック中BDE209の半減期は51日と求められた。これまでに、紫外線ランプもしくは太陽光の照射によるBDE209の分解が様々な試料を対象に報告されている。今回得られたプラスチック中のBDE209の半減期は、砂、底質、土壤での報告値⁸⁾より長く、ハウスダストで求められたもの¹⁰⁾と同程度であった。また、モンモリロナイトやカオリナイトのような粘土鉱物に吸着させたBDE209の半減期はそれぞれ261日および408日と報告されており⁹⁾、プラスチック中よりも明らかに長い。Söderström et al.⁸⁾は、底質や土壤など天然の基質中ではシリカゲルなど人工的なものよりBDE209の半減期が長く、トルエンを使用したより単純な系で分解速度がもっとも速くなると報告している。実験条件や光強度に加え、基質の表面構造、化学組成などが化学物質の光分解に複雑に関与しているものと考えられる。本研究では微粉碎した試料を使用したが、実際のケーシング試料に光を照射した場合は、光の照射効率が低下するため本研究結果よりも半減期が長くなると予想される。

3) BDE209の脱臭素化と光分解生成物

HIPS+DecaBDE試料の場合、光暴露7日後に6-9臭素化異性体の濃度が数倍増加したことから（図10）、太陽光に当てることでBDE209が脱臭素され低臭素化PBDEsが生成されることが示唆された。しかしながら、その後6-9臭素化異性体の量は増加していないことから、BDE209の分解に伴う低臭素化PBDEsの経時的な生成は不明瞭な結果となった。また、光暴露終了時（224日目）の総PBDEs濃度は初期値の20%以下まで減少し、総濃度に占めるBDE209の割合は90%から44%まで減少した。

本研究では、全ての9臭素化異性体（BDE206、BDE207、BDE208）が光暴露7日後のHIPS+DecaBDE試料中に検出されたことから、太陽光暴露によりもっとも脱臭素化されやすい臭素原子の置換位

置を特定することはできなかった。環境中に卓越するPBDE異性体（BDE47、BDE99、BDE100など）はいずれもパラ位に臭素置換があるが、下水汚泥中²⁵⁾および水熱分解実験²⁶⁾ではBDE209はパラ位もしくはメタ位から脱臭素化されると報告されていることから、Rothenbacher²⁷⁾はDecaBDE製剤の使用はこれら異性体の生成には寄与しないとの考えを示している。しかしながら、今回実施した太陽光照射試験では、HIPS+DecaBDE試料中で同定された6-9BDEsは全てパラ位に臭素置換を持つものであった。照射試料中にBDE47、BDE99、BDE100の生成は認められなかつたが、これらの前駆体となりうる異性体（BDE196、BDE197、BDE183）²⁸⁾は検出された。以上のことより、BDE209のパラ位に置換した臭素原子は紫外線照射に対しては比較的安定なものと考えられた。

本研究では、DecaBDE製剤で難燃加工されたプラスチックを太陽光に照射するとより毒性の高いPBDFsが生成されることを初めて確認することができた。PBDDsの生成は認められなかつた。図10に示すようにBDE209濃度の減少に伴いHIPS+DecaBDE試料中のPBDFs濃度は急増したことから、BDE209の光分解によりPBDFsが生成されることが明らかとなつた。ただし、HIPS+DecaBDE試料中のPBDFs濃度はその後減少したことから、生成したPBDFsも経時的に光分解されることが示された。PBDEsからのPBDFsの生成は分子間のBr₂やHBrが外れて環化した結果であり、例えば、BDE209の2, 2'位に置換している二つの臭素原子が外れることでOBDFが生成される。これまでに、BDE209の光照射によるPBDFsの生成はBDE209から直接生じるのではなく、脱臭素化されたPBDEsを介した二次生成であるとの報告がある⁷⁾。しかしながら本研究では、光照射一週間で様々な異性体の生成が認められたため、検出されたOBDFがBDE209から直接生成されたかどうか結論付けることはできなかつた。

一方、テレビケースの場合は、224日間の太陽光暴露によるBDE209の減少および低臭素化PBDEsの生成は不明瞭であった（図10）。HIPS+DecaBDE試料中のBDE209濃度が約0.1%であるのに対し、テレビケースには約10%のBDE209が添加されていることから、今回認められた試料ごとの光分解挙動の差異は初期濃度の差が一因と考えられた。また、テレビケースには難燃剤以外の多様な添加剤（顔料、紫外線吸収剤、安定剤など）が含まれていることから、より単純な試料であるHIPS+DecaBDE試料において分解速度が速かつたものと考えられた。しかしながら、BDE209の光分解が不明瞭であったテレビケース試料においてもPBDFs濃度は経時的に増加し、224日間の光暴露後には初期値の20倍以上のPBDFs濃度が検出された（図10）。なかでも7BDFsが最も顕著な増加を示した。同族体組成を調

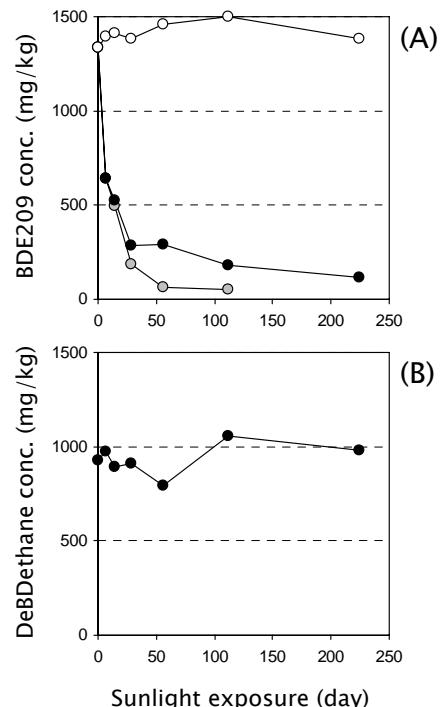


図9 太陽光暴露によるHIPS+DecaBDE試料中のBDE209（A）およびHIPS+DeBDethane試料中のDeBDethane（B）の光分解挙動。○：遮光試料、●：光照射試料、●：水添加試料

べたところ、実験期間を通じてOBDFの割合が最も高く、総PBDFs濃度の60–80%を占めた。テレビケース試料にはBDE209が約10%と非常に高濃度で添加されていることから、本研究ではそのわずかな減少をとらえることができなかつたものと考えられた。しかしながら本研究結果より、テレビケースに添加されたDecaBDE製剤由来のBDE209も同様に光分解し、PBDFsの生成に寄与していることが明らかとなった。BDE209の分解に伴ってPBDFsの生成は続くと考えられるため、テレビケースなど高濃度にBDE209を含む難燃製品は長期継続的にPBDFsを生成し、室内空気やダスト中PBDFsの主要な汚染源となる可能性が示唆された。

光照射試料中のPBDEsおよびPBDFsのマスバランスを計算したところ、224日間の光暴露によりHIPS+DecaBDE試料中のBDE209の90%以上が光分解されたが、BDE209分解量に対する低臭素化PBDEsおよびPBDFsの生成量はそれぞれ1.1%および0.24%とごくわずかであることが明らかとなった。以上のことから、PBDEsの低臭素化物およびPBDD/Fs以外の分解生成物の寄与が大きいことが示唆され、これらの検索が今後の課題となった。これまでに、プロモベンゼン類およびメトキシ化PBDFsがBDE209の光分解生成物として報告例がある^{7, 29)}。テレビケースの場合は、実験期間を通じてPBDEsおよびPBDFsのマスバランスはほぼ一定で、PBDFsの生成は確認されたものの全体に占めるその割合はごくわずかであった。

環境中のPBDD/Fsレベルに関する情報は不足しているのが現状で、これまでに底質 (3.8–590 pg/g dry wt)³⁰⁾、室内ダスト (610–8800 pg/g)³¹⁾、ヒト脂肪組織 (1.9–8.3 pg/g lipid wt)³²⁾などで報告例がある。本研究で対象としたプラスチック試料中で生成されたPBDFs濃度はPBDEsより数桁低値を示したが、光暴露終了時 (224日目) の試料中PBDFs濃度は環境媒体での報告値よりはるかに高く、HIPS+DecaBDE試料およびテレビケース試料中でそれぞれ2.1 mg/kgおよび520 mg/kgに達した。以上のことより、製品使用時および廃棄後の難燃剤のリスクを考えた場合、PBDEs製剤で難燃化された製品は紫外線暴露によりPBDFsを生成するという事実は重要と考えられる。近年、途上国におけるE-wasteの不適正処理に伴う有害化学物質の環境放出^{13–15)}が国際的に問題視されているが、本研究で得られた成果は、野積みにされたE-wasteが環境中PBDFsの重要な負荷源となる可能性を示唆している。

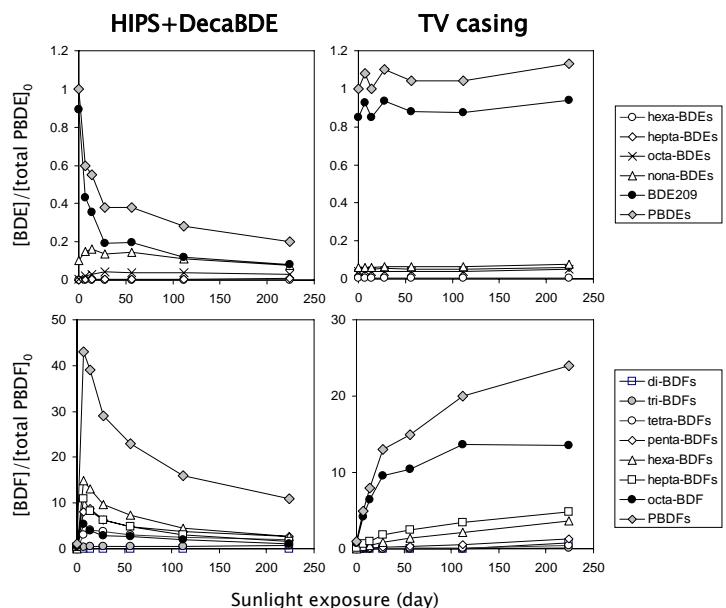


図10 HIPS+DecaBDE試料およびテレビケース試料中のPBDEsおよびPBDFsの分解/生成挙動。[A] : 物質Aのモル濃度

(3) 廃基板燃焼挙動研究

1) 廃基板中の臭素系難燃剤等の含有量

廃基板から検出された臭素系難燃剤等の含有量を図11に示す。最も高濃度で検出されたのは、PBDEsで430 mg/kgであった。次いで、DeBDethane > PBPhs > PFRs > TBBPA > PBBzs > PBDD/Fs > PCDD/Fsの濃度順位であった。HBCDs及びPXDD/Fsは不検出（それぞれ、<700 ng/g、<0.02 ng/g）であった。

PBDEs異性体の中で最も高濃度で検出されたのはdecaBDEで総PBDEsの90%以上を占めており、次いで nonaBDEs > octaBDEsとなっていた（図12）。このことは、DecaBDE製剤の使用を意味している。興味深いことに、PBDEsに次いで DeBDethaneの濃度が高くなっていた。この物質はDecaBDE製剤の代替物の1つで³³⁾、国内においてもDecaBDE製剤の減少に伴い、需要量が増加している難燃剤である。PBPhsの中ではtriBPhsの濃度が最も高く、総PBPhs濃度の98%を占めていた（図12）。TriBPhsのほとんどを占めていた2、4、6-triBPhs自身は難燃剤として使用されないが、TBPPAやそのオリゴマー、tribromophenyl allyl etherなどの難燃剤の原料やエンドキャップとしての使用が報告されており³⁴⁾、実際にTBBPA carbonateオリゴマー製剤やbis(tribromophenoxy) ethane製剤、臭素化エポキシ樹脂に数十～数百 μg/gのレベルで混入していることが報告されている³⁵⁾。PBBzsの異性体では、hexaBBzが最も高濃度で総PBBzsの57%

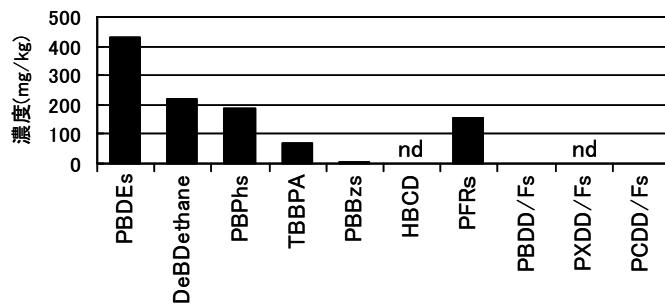


図11 廃基板中の臭素系難燃剤等の含有量

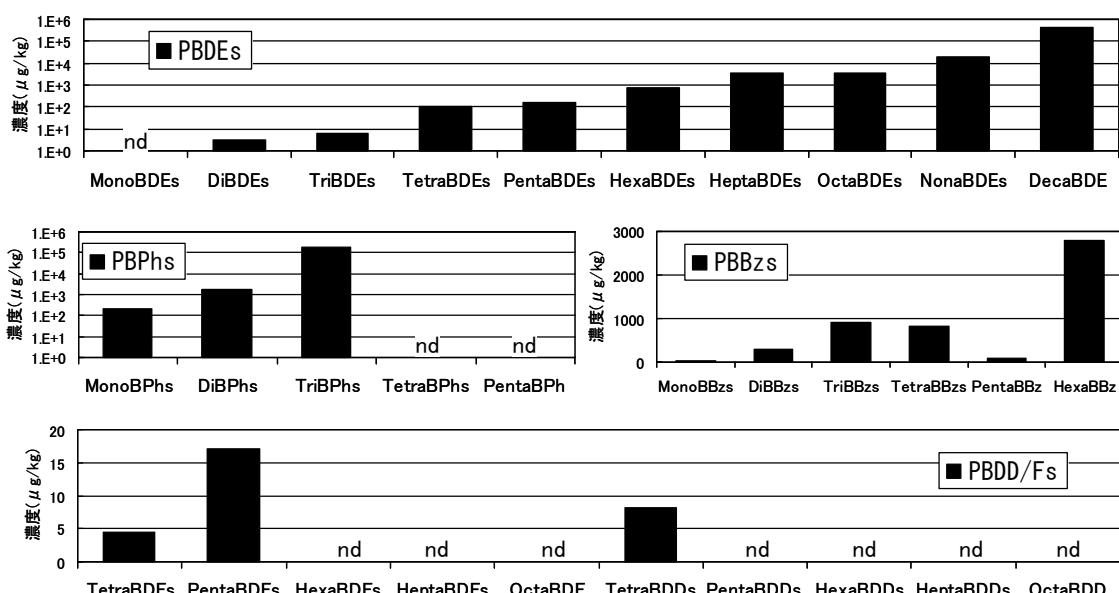


図12 廃基板中の有機臭素化合物の同族体組成

を占めていた（図12）。この製剤は、年間350トンの使用が報告されている⁷⁾。次いで、triBBzsやtetraBBzsの割合が高くなっていた。PBDD/Fsは、pentaBDFsが最も高濃度であった（図12）。本研究の廃基板中octaBDFは検出されなかった(<8ng/g)。今回検出されたdecaBDE濃度がDecaBDE製剤の使用量と考えた場合、廃基板におけるDecaBDE製剤中のoctaBDFの濃度は<20,000ng/gとなり、Hanariら³⁶⁾の報告値（29,540～47,978ng/g）と近い値となった。しかしながら、過去に報告されたDecaBDE製剤中のpentaBDFsは<100ng/gで不検出であり³⁶⁾、decaBDEに対するpentaBDFsの濃度が43,000ng/gである本研究の廃基板とは大きく外れている。このことは、基板使用過程で臭素置換数の少ないPBDD/Fsの生成した、又はPBDEs以外の臭素系難燃剤にPBDD/Fsが混入している可能性を示している。これらの有機臭素化合物の臭素量は720 mg/kg（廃基板当り）で、廃基板中の全臭素量（28,000 mg/kg）の2.8%と極めて低い値であり、今回分析対象以外の臭素系難燃剤の使用が多いことが示唆された。

1987-1995年に製造されたテレビの廃基板と比較した場合³⁷⁾、本研究（現在）の廃基板の方がPBDEsやPBBzs、TBBPA、PBDD/Fsの濃度が低く、PBPhsが高値を示した（図13）。また、過去の廃基板はtetraBDEsやpentaBDEsが主要なPBDEs同族体

であるのに対し、本研究の廃基板はdecaBDEを中心で、PBDE製剤内の変遷が明らかとなった。Watanabe and Sakai⁷⁾は、国内の需要量をとりまとめた結果、DecaBDE製剤の代替品として、TBBPA carbonateオリゴマー製剤やTBBPA epoxyオリゴマー製剤、臭素化ポリスチレン製剤を挙げている。本研究の廃基板で、全臭素量に対する測定対象物質中の臭素量が極めて低いこと、過去の廃基板に比べPBPhsが増加し、その中で2,4,6-triBPhsの割合が高いこと、この異性体は上記の高分子難燃剤のエンドキャップとしての使用されることを考えると、代替物としてTBBPA系オリゴマーなど高分子難燃剤の使用増加が推察された。

廃基板からは、PDBEs及びDeBDethane、PBPhsに次いでPFRsの濃度が高くなっていた。PFRsの中で

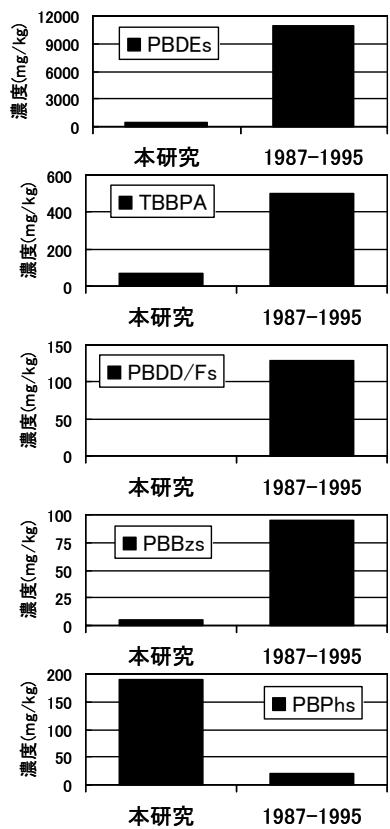


図13 過去の廃基板との比較

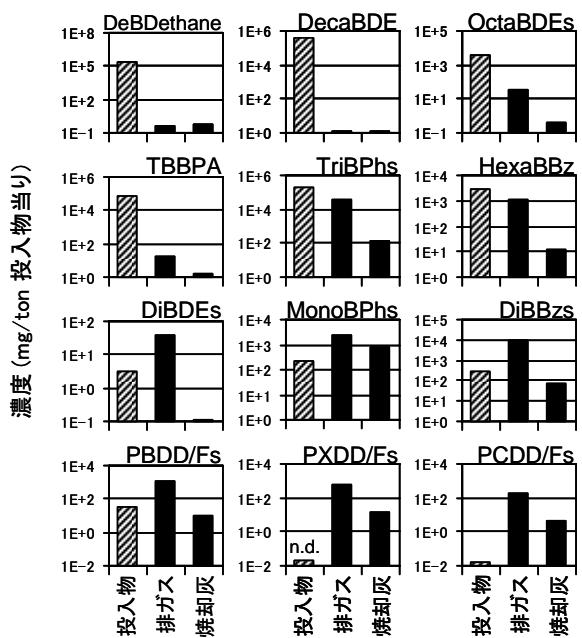


図14 不完全燃焼（一次燃焼）における

最も高濃度であったのは、リン酸トリフェニルでPFRs総濃度の95%を占めていた。また、残りの95%をリン酸トリクロレシルが占めていた。通常、PFRsは熱分解しやすいため、基板などの発熱する部品に使用されないとされているが、今回高い濃度でPFRsが検出されたことは、比較的熱を発しない実装部品にPFRsが使用されることを示唆している。

2) 廃基板の不完全燃焼下における物質挙動

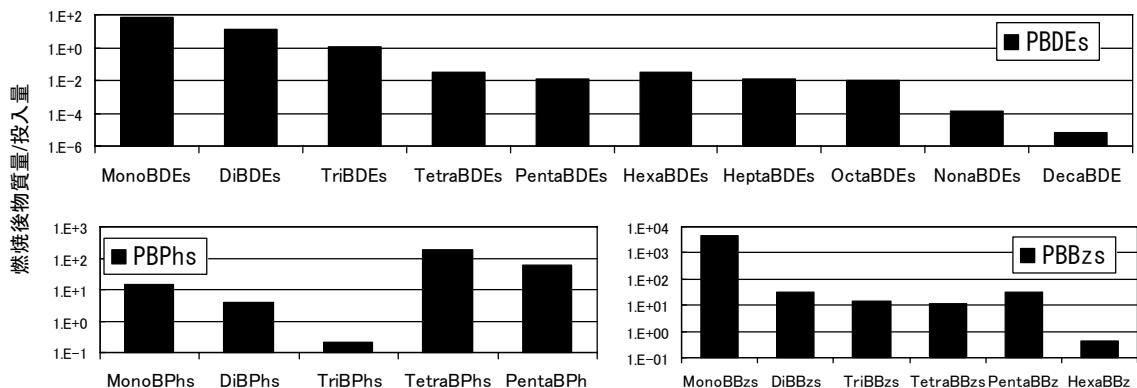


図15 投入量に対する燃焼後の物質量比

不完全燃焼下（一次燃焼下）では、熱分解される物質と、生成量が分解量を上回る物質がみられた（図14）。難燃剤として使用されるdecaBDEやDeBDethane、TBBPA、triBPhs、hexaBBz或いはtetra～nonaBDEsは、投入物（廃基板）中含み量の30～99.99%が熱分解されていた。一方、PBDEsやPBPhs、PBBzsの上記以外の同族体、PBDD/Fs、PXDD/Fs、PCDD/Fsは、投入物中より数桁多い量が生成していた（図14）。PBDE同族体でみると、臭素置換数に依存した熱分解・生成がみられた（図15）。PBPhsでは、monoBPhsからtriBPhsは臭素置換数が多いほど生成量が少なくなり分解が増えていた。しかしながら、TetraBPhs及びPentaBPhsは、PBPhsの中で最も生成率が多くなっていた。このことは、decaBDEを中心とした臭素置換数の多いPBDEsなど分解中間体としてTetraBPhsやPentaBPhsが生成した可能性を示唆している。PBBzは、PBDEsと同様に、臭素置換数が少ない同族体ほど生成しやすい

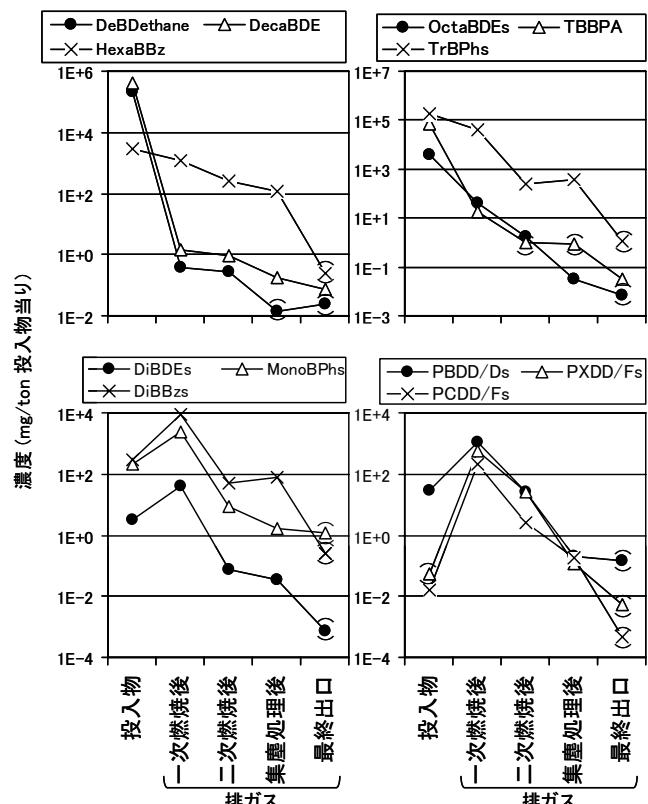


図16 燃焼・排ガス処理過程における物質挙動
括弧付きは、検出下限値

傾向にある（図15）。

燃焼後のダイオキシン類の中では、PBDD/Fsが最も高濃度で、次いでPXDD/Fs > PCDD/Fsとなっていた（図14）。Sakaiら³⁷⁾は、これらのダイオキシン類の生成割合が投入物中の臭素及び塩素量に関係することを報告している。今回の投入物（廃基板）中の臭素及び塩素量はそれぞれ2.8%と0.13%で、臭素が多い状態であるため、臭素を含むダイオキシン類の生成が多くなったと考えられる。一次燃焼後の排ガスと焼却灰を比較すると、ほとんど物質は排ガス中の存在量が焼却灰中よりも数桁高くなっている（図14）、環境放出抑制を考えた場合、排ガスの適正処理が重要であることが示された。一方、decaBDE及びDBDPEは排ガス中と焼却灰中の存在量がほぼ同じであり、焼却灰への残存も無視できない割合であった。

3) 廃基板の制御燃焼下における物質挙動

一次燃焼後の排ガスに含まれる臭素系難燃剤等は、排ガス処理過程において分解除去された（図16）。最終出口排ガスからはほとんどの物質が検出されず、一次燃焼後の排ガスと比較して2桁以上減少した。また、投入物（廃基板）中含量と比較した場合も、最終排ガス中物質量は、一次燃焼で分解する物質で5桁以上、一次燃焼で生成するほとんどの物質で2桁以上減少した（図16）。これらのこととは、適正な排ガス処理を行うことで、臭素系難燃剤等の大気放出を抑制できることを意味している。

最終排ガスと灰（燃焼灰+飛灰）中の物質量を比較したところ、すべての物質で灰中の存在量が最終排ガス中より数桁高くなっていた（図17）。また、難燃剤用途で使用される物質は投入物（廃基板）中の含有量より大きく減少していたが、ダイオキシン類など一部の

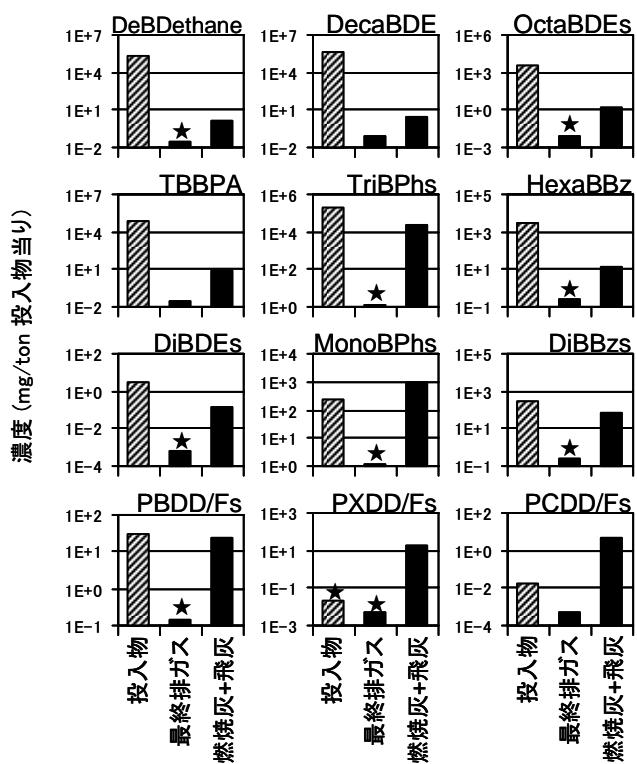


図17 制御燃焼下における物質挙動
★は検出下限値

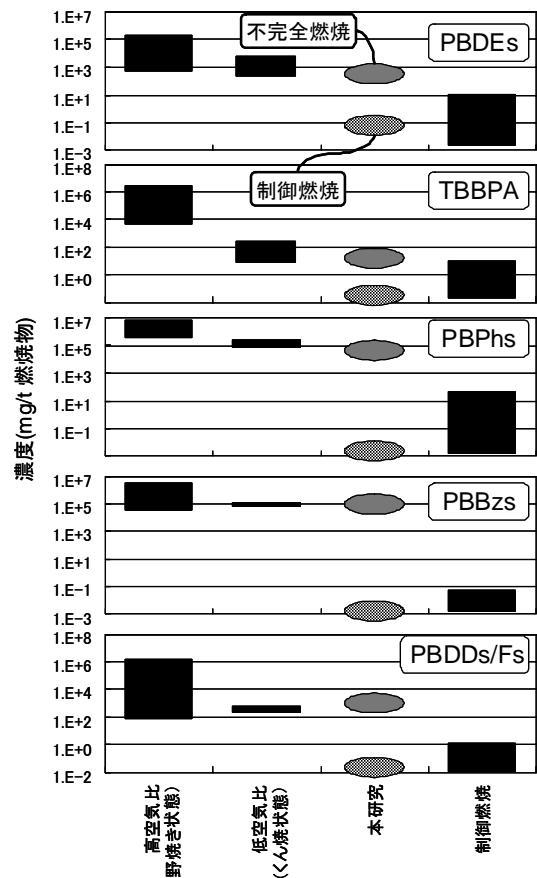


図18 排出係数の比較

物質では灰中の含有量が廃電子基板中の含有量と同程度、若しくは超過する場合もみられた（図17）。

4) 廃基板燃焼時における臭素系難燃剤等の排出係数

酒井ら³⁸⁾は、本研究と類似の実験炉において様々な廃棄物を高空気比（野焼き状態）と低空気比（くん焼状態）で燃焼、一次燃焼出口（野焼き状態下及びくん焼状態下）と最終出口（制御下）における物質の排出係数を報告している。この排出係数と本研究の排出係数を比較した（図18）。本研究の不完全燃焼下（くん焼状態）での排出係数は、制御燃焼下での排出係数より数桁高い値であり、適正な排ガス処理が廃基板の燃焼時における有機臭素化合物の大気放出を抑制する上で重要である。廃基板の不完全燃焼下での排出係数は、様々な廃棄物を低空気比燃焼下とほぼ同程度であり、今回の制御燃焼下における排出係数も酒井ら³⁸⁾と同程度であった（図18）。

5. 本研究により得られた成果

（1）科学的意義

本研究では、バイオアッセイ（DR-CALUX）によるダイオキシン様作用（Ah受容体結合活性）を有するPOPs及びPOPs候補物質の包括的に評価が可能であることを、化学分析との比較、統合評価で見出した。特に、有機臭素化合物の一定の毒性寄与が国内底質にあることを見出し、当該化合物の環境挙動、生体蓄積に関する知見が充分でないことから貴重な成果と考えられる。アジア諸国においても有機臭素化合物汚染が進行していると考えられ、各種媒体に同様のアプローチを適用し、傾向を把握する必要性がある。

あわせて、本研究では、アジア-太平洋地域諸国における廃棄物の不適正処理（野積み、野焼き）に着目し、具体的には廃プラスチックの光分解、燃焼という観点から2テーマの要素実験を行い、親化合物（臭素系難燃剤）及び副生成物（PBDD/Fsなど）の分解、生成挙動を定量的に評価した。発生源（廃棄物）から環境排出される最も重要な経路の排出について本研究はみていることになる。適切な対象廃棄物、物質、排出プロセスを考慮した上で、今後も検討を継続する必要がある。

（2）地球環境政策への貢献

個別化学物質への対応対策のみならず、未知物質も包括的に検出できるバイオアッセイはPOPs関連物質の処理モニタリング、あるいは環境モニタリングにおいて、化学分析を補完する手法として重要な役割を果たしうるものと考えられる。

途上国等における廃棄物の不適正処理によるPOPs及びその候補物質の環境排出挙動について知見を得ておくことは、廃家電等を海外に輸出し、再利用、リサイクルするという行為に付随する環境影響を考える上で、必要不可欠なことである。今後も、排出挙動メカニズム、排出量の定量的把握（排出原単位の把握）、制御方策について総合的な検討を継続したい。

6. 引用文献

- (1) Watanabe, I., Sakai, S. (2003) Environmental release and behavior of brominated flame retardants. *Environ. Int.*, 29: 665–682.
- (2) Hites, R. A. (2004) Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: a meta-analysis of concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 945–956.
- (3) Norén, K., Meironyté, D. (2000) Certain organochlorine and organobromine contaminants in Swedish human milk in perspective of past 20–30 years. *Chemosphere*, 40: 1111–1123.
- (4) Ikonomou, M. G., Rayne, S., Addison, R. F. (2002) Exponential increases of the brominated flame retardants, polybrominated diphenyl ethers, in the Canadian Arctic from 1981 to 2000. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 1886–1892.
- (5) Weber, R., Kuch, B. (2003) Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and furans. *Environ. Int.*, 29: 699–710.
- (6) Jakab, E., Uddin, Md. A., Bhaskar, T., Sakata, Y. (2003) Thermal decomposition of flame-retarded high-impact polystyrene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 68–69: 83–99.
- (7) Watanabe, I., Tatsukawa, R. (1987) Formation of brominated dibenzofurans from the photolysis of flame retardant decabromobiphenyl ether in hexane solution by UV and sun light. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 39: 953–959.
- (8) Söderström, G., Sellström, U., de Wit, C. A., Tysklind, M. (2004) Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE209). *Environ. Sci. Technol.*, 38: 127–132.
- (9) Ahn, M. Y., Filley, T. R., Jafvert, C. T., Nies, L.; Hua, I., Bezares-Cruz, J. (2006) Photodegradation of decabromodiphenyl ether adsorbed onto clay minerals, metal oxides, and sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 40: 215–220.
- (10) Stapleton, H. M., Dodder, N. G. (2008) Photodegradation of decabromodiphenyl ether in house dust by natural sunlight. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27: 306–312.
- (11) Takigami, H., Hirai, Y., Matsuzawa, Y., Sakai, S. (2006) Brominated flame retardants and brominated dioxins in the working environment and environmental emission – a case study at an electronics recycling plant. *Organohalogen Comp.*, 68: 2190–2193.
- (12) Suzuki, G., Takigami, H., Nose, K., Takahashi, S., Asari, M., Sakai, S. (2007) Dioxin-like and transthyretin-binding compounds in indoor dusts collected from Japan: average daily dose and possible implications for children. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 1487–1493.
- (13) Leung, A. O. W., Luksemburg, W. J., Wong, A. S., Wong, M. H. (2007) Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling

- site in southeast China. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 2730–2737.
- (14) Chan, J. K. Y., Xing, G. H., Xu, Y., Liang, Y., Chen, L. X., Wu, S. X., Wong, C. K. C., Leung, C. K. M., Wong, M. H. (2007) Body loadings and health risk assessment of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans at an intensive electronic waste recycling site in China. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 7668–7674.
- (15) Wong, M. H., Wu, S. C., Deng, W. J., Yu, X. Z., Luo, Q., Leung, A. O., Wong, C. S., Luksemburg, W. J., Wong, A. S. (2007) Export of toxic chemicals – a review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling. *Environ. Pollut.*, 149: 131–140.
- (16) Lai, Y. C., Lee, W. J., Li, H. W., Wang, L. C., Chang-Chien, G. P. (2007) Inhibition of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofuran formation from the pyrolysis of printed circuit boards. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 957–962.
- (17) Gullett, B. K., Linak, W. P., Touati, A., Wasson, S. J., Gatica, S., King, C. J. (2007) Characterization of air emissions and residual ash from open burning of electronic wastes during simulated rudimentary recycling operations. *J. Mater. Cycles Waste Manage.*, 9: 69–79.
- (18) Barantini, F., Cozzani, V. (2006) Formation of hydrogen bromide and organobrominated compounds in the thermal degradation of electronic boards. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 77: 41–55.
- (19) Aarts, J. M., Denison, M. S., Cox, M. A., Schalk, M. A., Garrison, P. M., Tullis, K., de Haan, L. H., Brouwer, A. (1995) Species-specific antagonism of Ah receptor action by 2,2',5,5' -tetrachloro- and 2,2',3,3',4,4' -hexachlorobiphenyl. *Eur. J. Pharmacol.*, 293: 463–474.
- (20) Noma, Y., Yamamoto, T., Giraud, R., Sakai, S. (2006) Behavior of PCNs, PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs in the thermal destruction of wastes containing PCNs. *Chemosphere*, 62: 1183–1195.
- (21) JIS K0311 (2005) 排ガス中ダイオキシン類の測定方法. 日本規格協会, 58p.
- (22) 厚生省告示第1号 (2000) 廃棄物焼却炉に係るばいじん等に含まれるダイオキシン類の量の基準及び測定方法に関する省令
- (23) JIS Z 9021 (1998) シューハート管理図. 日本規格協会
- (24) La Guardia, M. J., Hale, R. C., Harvey, E. (2006) Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE technical flame-retardant mixtures. *Environ. Sci. Technol.*, 40: 6247–6254.
- (25) Gerecke, A. C., Hartmann, P. C., Heeb, N. V., Kohler, H. E., Giger, W., Schmid, P., Zennegg, M., Kohler, M. (2005) Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 1078–1083.
- (26) Nose, K., Hashimoto, S., Takahashi, S., Noma, Y., Sakai, S. (2007) Degradation

- pathways of decabromodiphenyl ether during hydrothermal treatment. *Chemosphere*, 68: 120–125.
- (27) Rothenbacher, K. (2007) Does decabromodiphenylether (Deca-BDE) contribute to the lower brominated diphenylethers found in the environment? *Organohalogen Comp.*, 69: 461–464.
- (28) Bezares-Cruz, J., Jafvert, C. T., Hua, I. (2004) Solar photodecomposition of decabromodiphenyl ether: Products and quantum yield. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 4149–4156.
- (29) Eriksson, J., Green, N., Marsh, G., Bergman, A. (2004) Photochemical decomposition of 15 polybrominated diphenyl ether congeners in methanol/water. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 3119–3125.
- (30) Takigami, H., Sakai, S., Brouwer, A. (2005) Bio/chemical analysis of dioxin-like compounds in sediment samples from Osaka Bay, Japan. *Environ. Technol.*, 26: 459–469.
- (31) Suzuki, G., Nose, K., Takigami, H., Takahashi, S., Sakai, S. (2006) PBDEs and PBDD/Fs in house and office dust from Japan. *Organohalogen Comp.*, 68: 1843–1846.
- (32) Choi, J. W., Fujimaki, S., Kitamura, K., Hashimoto, S., Ito, H., Suzuki, N., Sakai, S., Morita, M. (2003) Polybrominated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, and diphenyl ethers in Japanese human adipose tissue. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 817–821.
- (33) Kierkegaard, A., Bjorklund, J., Fiden, U. (2004) Identification of the flame retardant decabromodiphenyl ethane in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 3247–3253.
- (34) Howe, P. D., Dobson, S., Malcolm, H. M. (2005) 2,4,6-Tribromophenol and other simple brominated phenols. *WHO/IPCS Concise International Chemical Assessment Document*, 66.
- (35) Suzuki, G., Takigami, H., Watanabe, M., Takahashi, S., Nose, K., Asari, M., Sakai, S. (2008) Identification of brominated and chlorinated phenols as potential thyroid-disrupting compounds in indoor dusts. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 1794–1800.
- (36) Hanari, N., Kannan, K., Miyake, Y., Okazawa, T., Kodavanti, P. R. S., Aldous, K. M., Yamashita, N. (2006) Occurrence of polybrominated biphenyls, polybrominated dibenzo-*p*-dioxins, and polybrominated dibenzofurans as impurities in commercial polybrominated diphenyl ether mixtures. *Environ. Sci. Technol.*, 40: 4400–4405.
- (37) Sakai, S., Watanabe, J., Honda, Y., Takatsuki, H., Aoki, I., Futamatsu, M., Shiozaki, K. (2001) Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts. *Chemosphere*, 42: 519–531.
- (38) 酒井伸一, 安原昭夫, 橋本俊次, 高月紘, 大西康史 (2002) 非制御燃焼過程と有機臭素化合物の排出係数. 平成12~14年度廃棄物処理等科学研究費補助金研究成果総合報告書「非制御燃焼過程におけるダイオキシン類等の残留性有機汚染物質の生成と挙動」, 74–120.

7. 国際共同研究等の状況

BDS inter-laboratory DR CALUX® Calibration Study 2005 (BICS-2005)、Abraham Brouwer・アムステルダム自由大学教授、BioDetection Systems社CEO・オランダ・DR-CALUXアッセイを用いた食品および飼料中のダイオキシン類測定に係る相互検定研究に参加し、国際的に知見が不足しているバイオアッセイに関する精度管理手法について議論を行った（本研究は、2005年から2006年にかけて実施された）。

8. 研究成果の発表状況

（1）誌上発表

＜論文（査読あり）＞

なし

＜その他誌上発表（査読あり）＞

- 1) Takigami, H., Behnisch, PA., Shiozaki, K., Ohno, M., Sakai, S.I. (2006) Bioassay monitoring of waste PCB samples during chemical destruction treatments. *Water Sci Technol.*, 53: 43-50.
- 2) Hirobe, M., Goda, Y., Okayasu, Y., Tomita, J., Takigami, H., Ike, M., Tanaka, H. (2006) The use of enzyme-linked immunosorbent assays (ELISA) for the determination of pollutants in environmental and industrial wastes. *Water Sci Technol.*, 54: 1-9.
- 3) Go Suzuki, Hidetaka Takigami, Kazutoshi Nose, Shin Takahashi, Misuzu Asari, and Shin-ichi Sakai. (2007) Dioxin-Like and Transthyretin-Binding Compounds in Indoor Dusts Collected from Japan: Average Daily Dose and Possible Implications for Children. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 1487 -1493.
- 4) 鈴木剛・ハリー・ベッセリンク・エミール・フェルゼル・アブラハム・ブラウワー・酒井伸一, 滝上英孝(2007) DR-CALUXアッセイを用いた食品および飼料中のダイオキシン類測定に係る国際相互検定研究の紹介, 環境化学, 17 (3): 483-493.
- 5) Takigami, H., Etoh, T., Nishio, T., Sakai, S. (2008) Chemical and bioassay monitoring of PCB-contaminated soil remediation using solvent extraction technology. *Journal of Environmental Monitoring*, 10, 198-205.

＜その他誌上発表（査読なし）＞

- 1) Nakano, T., Muroishi, Y., Takigami, H., Sakai, S., Morita, M. (2006) Application of simplified analytical methods (for dioxin testing) that comply with Japanese regulations. *Organohalogen Compounds*, 68: 173-176.

- 2) Sato, M., Takigami, H., Namito, Y., Sakai, S. (2006) Development of a water-quality monitoring technique during dredging of dioxin-polluted sediments. *Organohalogen Compounds*, 68: 432-435.
- 3) Goda, Y., Hirobe, M., Fujimoto, S., Tomita, J., Nishikiori, M., Nakajima, T., Rubio, F., Takigami, H., Sakai, S., Ike, M., Fujita, M. (2006) Improvement of broad range (BR) PCB ELISA for determination of PCBs in insulator oil. *Organohalogen Compounds*, 68: 1269-1272.
- 4) Kajiwara, N., Noma, Y., Takigami, H. (2007) Photolytic debromination of deca-bromodiphenyl ether (DecaBDE) and ethane (DBDPE) in flame-retarded plastics. *Organohalogen Compounds*, 69: 924-927.
- 5) Sato, M., Takigami, H., Hayakawa, K., Sakai, S. (2007) Water-Quality Monitoring Technique for Dioxins During Dredging Using On-Sight Solid Phase Extraction with Graphitic Carbon and Analysis with DR-Calux. *Organohalogen Compounds*, 69: 2556-255.

(2) 口頭発表 (学会)

- 1) 相澤寛史・滝上英孝・酒井伸一・室石泰弘・森田昌敏・中野哲哉 (2006) バイオアッセイのダイオキシン類測定への適用の動向 第15回環境化学討論会, 仙台市, 6月.
- 2) 滝上英孝・中野哲哉・相澤寛史・室石泰弘・酒井伸一・森田昌敏 (2006) 前処理方法を違えた場合の生物検定法の性能評価 (廃棄物試料を対象として). 第15回環境化学討論会, 仙台市, 6月.
- 3) 廣部将人・富田潤一・錦織睦美・中島敏夫・Rubio F.・滝上英孝・酒井伸一・池道彦・藤田正憲 (2006) BR PCB ELISAによる絶縁油中PCBの測定. 第15回環境化学討論会, 仙台市, 6月
- 4) 滝上英孝 (2006) 環境中ダイオキシン類測定における発光技術(生物検定法)の利用. 第2回発光・蛍光標準化研究会, 東京都, 6月.
- 5) 滝上英孝 (2006) ダイオキシン類の環境測定に係る精度管理の手引き(生物検定法)の解説とそのポイント. 工業技術会講習会
- 6) 滝上英孝・森田昌敏・酒井伸一・中野哲哉・室石泰弘 (2006) 廃棄物試料のダイオキシン類への生物検定法の適用と課題. 第9回日本水環境学会シンポジウム, 東京都, 9月.
- 7) Takigami, H. (2006) Experiences and perspectives for the CALUX use in Japan. 1st CALUX Exchange workshop 2006, Amsterdam, Netherlands. Aug.
- 8) Nakano, T., Muroishi, Y., Takigami, H., Sakai, S., Morita, M. (2006) Application of simplified analytical methods (for dioxin testing) that comply with Japanese regulations. 26th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2006), Oslo, Norway, Aug.

- 9) Sato, M., Takigami, H., Namito, Y., Sakai, S. (2006) Development of a water-quality monitoring technique during dredging of dioxin-polluted sediments. 26th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2006), Oslo, Norway, Aug.
- 10) Hirobe, M., Fujimoto, S., Tomita, J., Nishikiori, M., Nakajima, T., Rubio, F., Takigami, H., Sakai, S., Ike, M., Fujita, M. (2006) Improvement of broad range (BR) PCB ELISA for determination of PCBs in insulator oil. 26th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2006), Oslo, Norway, Aug.
- 11) Kajiwara, N., Noma, Y., Takigami, H. (2007) Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (DecaBDE) and ethane (DBDPE) in flame-retarded plastics. 27th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2007), Tokyo, Japan, Sep.
- 12) Sato, M., Takigami, H., Hayakawa, K., Sakai, S. (2007) Water-Quality Monitoring Technique for Dioxins During Dredging Using On-Sight Solid Phase Extraction with Graphitic Carbon and Analysis with DR-Calux. 27th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2007), Tokyo, Japan, Sep.
- 13) Takigami, H. (2007) Application of bioassay and its world trend, DIOXIN 2007 サテライトシンポジウム－ダイオキシン・POPsにおけるバイオアッセイの取組現状と今後の展望について, 2007/09, 東京都, 9月
- 14) Takigami, T., Suzuki, G., Sakai, S. (2008) Application of bioassays for the detection of dioxins and dioxin-like compounds in wastes and the environment, 愛媛大学グローバルCOE国際シンポジウム, 松山市, 3月

(3) 出願特許

なし

(4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

なし

(5) マスコミ等への公表・報道等

なし

(6) その他

なし