

平成21～23年度環境研究総合推進費補助金研究事業
総合研究報告書

**循環過程を含む製品ライフサイクルにおけるBFRの
リスクコントロールに関する研究**
(K2121・K22057・K2311)

平成24年3月

(代表研究者) 国立環境研究所 滝上 英孝
国立環境研究所 倉持 秀敏・梶原 夏子
新潟薬科大学 小瀬 知洋
愛媛大学 田辺 信介・高橋 真
千葉大学 森 千里・松野 義晴・戸高 恵美子
京都大学 酒井 伸一・平井 康宏

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成21年度～平成23年度）

所 管 環境省

国庫補助金 95,110,000 円

研究課題名 循環過程を含む製品ライフサイクルにおける BFR の
リスクコントロールに関する研究（K2121, K22057, K2311）

研究期間 平成21年4月28日～平成24年3月31日

代表研究者名 滝上 英孝（国立環境研究所）

共同研究者名 倉持 秀敏（国立環境研究所）
梶原 夏子（国立環境研究所）
小瀬 知洋（新潟薬科大学）
田辺 信介（愛媛大学）
高橋 真（愛媛大学）
森 千里（千葉大学）
松野 義晴（千葉大学）
戸高 恵美子（千葉大学）
酒井 伸一（京都大学）
平井 康宏（京都大学）

研究協力者名 江口 哲史（愛媛大学）
野見山 桂（愛媛大学）
江口 剛史（京都大学）

平成21～23年度環境研究総合推進費補助金研究事業
総合研究報告書

循環過程を含む製品ライフサイクルにおける BFR の
リスクコントロールに関する研究
(K2121・K22057・K2311)

目次

- 第1章 環境研究総合推進費補助金 総合研究報告書概要版・・・・・・・・・・・・・・・・
- 第2章 難燃製品に添加された BFRs の使用時及び廃棄後の挙動に関する研究・・・・・・・・
分担研究者 梶原 夏子 滝上 英孝
(国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター)
- 第3章 臭素系および芳香族リン酸エステル系難燃剤の物性測定・・・・・・・・・・・・・・・・
分担研究者 倉持 秀敏
(国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター)
- 第4章 縮合リン酸エステル類難燃剤の使用過程における分解に関する検討・・・・・・・・
分担研究者 小瀬 知洋(新潟薬科大学 応用生命科学部)
滝上 英孝(国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター)
- 第5章 アジア途上国の廃棄物処理に伴う臭素系難燃剤の汚染実態と曝露リスク評価・・・・・・・・
分担研究者 高橋 真 田辺 信介(愛媛大学 沿岸環境科学研究センター)
研究協力者 江口 哲史 野見山 桂(愛媛大学 沿岸環境科学研究センター)
- 第6章 ケミレスタウンをフィールドとした室内環境及び生体サンプル中の BFRs モニタリング
・・・・・・・・・・・・・・・・
- 分担研究者 森 千里 松野 義晴 戸高 恵美子
(千葉大学 環境健康フィールド科学センター)
- 第7章 ヘキサブロモシクロドデカン (HBCDs) の異性体別曝露モデルを用いたリスク評価に関する研究
・・・・・・・・・・・・・・・・
- 分担研究者 平井 康宏 酒井 伸一(京都大学 環境保全センター)
研究協力者 江口 剛史(京都大学 環境保全センター)

第1章 平成21～23年度環境研究総合推進費補助金研究事業総合研究報告書概要版

- ・ 研究課題名＝循環過程を含む製品ライフサイクルにおけるBFRのリスクコントロールに関する研究
- ・ 研究番号＝K2121、K22057、K2311
- ・
- ・ 国庫補助金精算所要額（円）＝95,110,000

- ・ 研究期間（西暦）＝2009-2011

- ・ 研究代表者名＝滝上英孝（国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター）

- ・ 研究分担者名＝倉持秀敏、梶原夏子（国立環境研究所）、小瀬知洋（新潟薬科大学）、田辺信介、高橋 真（愛媛大学）、森 千里、松野義晴、戸高恵美子（千葉大学）、酒井伸一、平井康宏（京都大学）

- ・ 研究目的＝製品中の有害化学物質によるリスク制御を考える場合は、工学的対策により曝露量を低減する end-of-pipe 対策からライフサイクルを見渡した管理方策、また、より安全性の高い物質への代替を図る根本的な対策を採ることが考えられる。臭素系難燃剤（BFR）については、現行製品からヒトへの室内曝露の寄与の大きさを示唆する報告が多くなされており、曝露メカニズムの解明とそれに根ざした技術対策が代替化を待たずして急務である。また、BFR を含有する可能性のある循環製品の安全性や、BFR に替わる代替物質の環境挙動や健康影響に関する情報も十分とは言えず、製品ライフサイクルを見通した情報集積が必要である。本研究では、製品中 BFR のリスク管理を考える上で世界的にホットトピックスとなっている重要なケースを抽出して調査を行い、物質循環・廃棄物処理の面から事実確認を進め、排出制御方策の提案を行うことを目的とする。

- ・ 研究方法＝上記の研究目的を達成するために、以下の内容の研究に取り組んだ。
 - 1) 難燃製品に添加された BFRs の使用時及び廃棄後の挙動に関する研究
繊維製品中 BFRs の使用時挙動を解明するため、防災カーテン生地を対象に放散試験及び太陽光曝露試験を実施し、製品からの BFRs 放散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$) 及び製品中 BFRs の分解性を調査した。ヒトへの主要な BFRs 曝露源であるハウスダストを 2 mm、1 mm、500 μm 、250 μm 、106 μm 、53 μm の開き目のステンレス製試験ふるいを通して多段階に分級し、各画分における BFRs 蓄積特性を調べた。また、途上国埋立地を模した大型埋立シミュレータ浸出水を化学分析に供試し、埋立地の内部条件（「嫌気性埋立」、「準好気性埋立」、「好気性埋立」）の違いに伴う BFRs の拡散・流出の時系列挙動を調査した。
 - 2) 臭素系及び芳香族リン酸エステル系難燃剤の物性測定

蒸気圧測定法は、気体流動法（Gas Saturation: GS）を用いた。GS法は、測定物質をガラスビーズに担持させ、飽和蒸気圧発生カラムを調製し、発生した飽和蒸気量から蒸気圧を求める方法である。ただし、高粘性の液体試料については、従来のカラム作成法に改良を加えた。残留性とLRTPの簡易評価では、OECDの計算ツール（Pov & LRTP Screening Tool）を用いた。この計算で必要な環境媒体の半減期はEPISuite（ver.4.0）により推定した。また、non-BPDEのBFRsに対する計算では、物性値の推算についてもEPISuiteを用いた。計算対象としたnon-BPDEのBFRsは、Covaciらの文献を参考に10種類を選定した。

3) 縮合リン酸エステル類難燃剤の使用過程における分解に関する検討

BFRの代替難燃剤としてPC/ABSアロイ等の難燃化に用いられる縮合リン酸エステル類難燃剤の使用・廃棄過程における分解と分解生成物の放散性を検討した。分解生成物の放散試験は難燃化試料（難燃化樹脂、繊維及び製品素材樹脂）をガラスチャンバー内に設置して行った。チャンバー内に加湿空気を供給し、排気中の分解生成物を測定して分解生成物の放散量を導出した。また溶出試験は樹脂試料について環境省告示第13号法に準じた条件下で溶出試験を行った。得られた放散及び溶出速度から、室内に難燃化製品を設置した際の室内環境中へのフェノール類の放散量及び製品素材プラスチック廃棄時の処分場におけるフェノール類の溶出リスクの推算を行った。

4) アジア途上国の廃棄物処理に伴う臭素系難燃剤の汚染実態と曝露リスク評価

本研究では、ベトナム北部のE-waste処理地域において、ダスト試料や大気試料を採取し、BFRsやPCBs、ダイオキシン類縁化合物による汚染実態や曝露ルートの解明、リスク評価を実施した。とくにダスト試料に関しては*in vitro* バイオアッセイ（DR-CALUX）によるダイオキシン様活性の測定や関連物質の分析を実施した。またアジア途上国のE-waste処理作業従事者及び一般住民におけるBFRs及びPCBsの蓄積・代謝動態及び曝露実態を解析するため、インドやベトナムで採取したE-waste処理作業従事者及び対照地域住民の血清試料を化学分析に供試した。

5) ケミレストアをフィールドとした室内環境及び生体サンプル中のBFRsモニタリング

ヒトの血中PBDEs濃度の採血日時の違い及び同一採血日における日内変動について検証した。3名から採取した末梢静脈血を化学分析に供試し、一～十臭素化体のPBDEs異性体を定性・定量した。

6) ヘキサブロモシクロドデカン（HBCDs）の異性体別環境動態モデルに関する研究

排出インベントリでは、繊維製品と押出発泡ポリスチレン、ビーズ法発泡ポリスチレンの各工程における異性体別の排出量を推定した。環境動態モデルは、非平衡定常状態での環境中濃度を推定するMackay Level IIIモデルを基礎として、これに異性化プロセスを組み入れ、HBCD異性体別の定常状態濃度を同時に計算可能とした。曝露モデルでは、曝露経路を呼吸、飲料水、魚類、土壌摂食、葉菜類、根菜類、肉類、乳製品に設定して、環境動態モデルで推定した単位排出量当たりの環境中濃度と、各曝露経路の一人一日当たりの

摂取量を用いて HBCD の曝露量を計算した。これらより、HBCD の排出先別・異性体別の摂取比率を求めた。

・ 結果と考察＝

1) 放散試験を実施した結果、室温(20度)～80度の温度域において繊維製品からの HBCDs 及び PBDEs の放散が確認された。また、難燃繊維を太陽光に暴露させたところ、一年間の試験期間中に HBCDs の光分解及び異性化は認められなかった。一方、PBDEs で難燃加工された製品については、太陽光照射に伴う PBDFs の生成が認められた。5 家庭の掃除機ごみから異物を除去・分級した後のハウスダスト試料から PBDEs 及び PBDD/Fs が検出された。PBDEs の存在量はダスト粒子の比表面積とは必ずしも関連が認められなかったことから、ハウスダスト中の PBDEs は、室内設置製品から揮発してダスト粒子に吸着したものに加えて製品の剥離片に由来するものも多いことが示唆された。2 種類の充填物及び埋立シミュレータの浸出水から対象とした 4 種類全ての BFRs が検出された。埋立地からの BFRs 溶出パターンは物質ごとに異なったが、対象とした BFRs 総濃度で時系列挙動を比較したところ、嫌気性埋立の方が好気性埋立よりも BFRs の流出量が多いことが確認された(図 1)。

2) 蒸気圧の特徴として、分子が小さいほど、また、臭素数が低いほど蒸気圧は高くなる傾向にあった(図 2)。タイプ別では、縮合系の APEs の蒸気圧が、非縮合系 APEs や BFRs よりも低く、特に、ビスフェノール A ビス-ジフェニルホスフェート (BDP) が最も低い蒸気圧を有していることが明らかとなり、25℃における BDP 蒸気圧は 6.33×10^{-13} Pa であった。今回測定した BFRs は残留性と LRTP の点では POPs 様な性質が示唆された。しかし、APEs については異なる結果となり、非縮合系では POPs 様ではなく、縮合系でも残留性は概ね比較的低い値であった(図 3)。残留性と LRTP の両特性の観点から POPs 様を示す物質は、TBPH、TBBPA-DBPE、EBTPI、TBPT、PBT であった。また、物性値の感度解析から、TBPH、TBBPA-DBPE、TBPT、PBT の蒸気圧(特に前者二つ)に注意が必要であり、これらの蒸気圧を今後測定すべきであると考えられる。

3) 縮合リン酸エステル類難燃剤は水分が存在する条件下において加水分解し、分子末端にリン酸エステル結合する化合物及びリン酸単位間の架橋に用いられる化合物を生じることが確認された。PC/ABS アロイに各種の縮合リン酸エステル類難燃剤を添加して作成した難燃化樹脂を用いた放散試験において、試験終了後の製品素材樹脂中のフェノール、レゾルシノール及びビスフェノール A の濃度を測定したところ、試験前と比較して増加する傾向を示し、これらの分解生成が確認された。難燃剤ごとの傾向においては RDP の分解性が高いことが確認された。RDP によって難燃化した PC/ABS アロイからはリン酸エステル末端基であるフェノール及びリン酸単位を架橋する基剤であるレゾルシノールの双方の放散が確認された。一方で BDP によって難燃化した PC/ABS アロイからは末端基であるフェノールの放散は確認されたものの、その放散量は RDP によって難燃化した場合よりも低く、架橋基であり、PC/ABS アロイにも不純物として含まれるビスフェノール A については顕著な放散は確認されなかった。一方で不純物として BDP 製剤に含まれるリン酸トリフェニ

ルの放散も確認された。2008年製の液晶テレビの筐体に用いられるプラスチックを使用した放散試験においてもフェノールとリン酸トリフェニルの放散が確認された。フェノールについては32型液晶テレビを想定した場合、このテレビを六畳間(23.8 m³)に設置し、0.5回/hの換気を行うと仮定して、室内空気中濃度を推算した結果、室内空気中の予測濃度は作業環境基準におけるフェノールの許容濃度19 mg/m³と比較して3オーダー低く、製品から放散されるフェノールの健康影響リスクは低いと考えられた。製品素材樹脂を用いた溶出試験において、繰り返し回分方式による積算値で15日後(6回目)においてもフェノールの溶出濃度は最大で排水基準の5 mg/Lの1/5程度に留まったことからそのリスクは小さいと考えられた。ビスフェノールAにおいてはテレビフロントカバーにおいて、水質基準の暫定値である0.1 mg/Lを上回ったものの、環境省告示第13号法に準ずる6時間後の溶出濃度においては1/5程度に留まっていることから大きなリスクはないと考えられた。溶出速度はいずれの試料、化合物においても時間経過に伴い徐々に低下する傾向を示しており、加水分解によって水環境へ長期的な汚染をもたらす可能性は低いと考えられた。

4) ベトナム人の母乳を対象とした以前の調査結果と同様、ダスト試料の分析結果においても、E-waste処理地域で都市域のHanoiよりも明らかに高濃度のPBDEsが検出された。ベトナム人の1日当りPBDEs曝露量を推算した結果、E-waste処理地域ではダスト経由で取り込むPBDEsの曝露量が食事経由の曝露量よりも明らかに高く、とくに小児への曝露量は大人の約2倍に達することが示された。各ダイオキシン類縁化合物の濃度もE-waste処理地域で都市域よりも高く、とくにE-waste処理地域ではPBDFsの濃度が高値を示した。その要因として、廃棄物の野焼きや難燃剤中不純物のPBDFsの影響が考えられる。また、化学分析で定量した各ダイオキシン類縁化合物の濃度を既報の相対比活性値を用いて毒性当量(Theoretical-TEQs)に換算し、CALUX-TEQsと比較した結果、本研究で測定対象としたダイオキシン類縁化合物以外のAhRアゴニストがダスト試料中に相当量存在することが示唆された(図4)。インド人の血清試料の分析の結果、沿岸域住民からE-waste処理作業従事者よりも有意に高い濃度のPCBs, OH-PCBs, OH-PBDEs, MeO-PBDEs, BRPsが検出された。一方、PBDEs濃度はE-waste処理作業従事者で沿岸域住民よりも有意に高値だった。検出された6OH-BDE47と6MeO-BDE47の間には有意な正の相関関係が認められ、沿岸域住民は主に、天然起源のOH-PBDEsを魚介類経由で曝露していることが示唆された。一方、E-waste処理作業従事者の血中からは高臭素化PBDEの水酸化代謝物と考えられる4'OH-BDE201が高割合で検出された。ベトナム人の血清中PCBsは、E-waste処理作業従事者と対照地域住民で有意な濃度差は認められなかった。一方、代謝物であるOH-PCBsの血清中濃度は、男性のE-waste処理作業従事者が対照地域の女性よりも有意に高く、アンケート調査の結果から男性の喫煙習慣やE-waste処理作業等に起因するダイオキシン類への曝露が、OH-PCBs濃度の上昇に関与している可能性が示唆された。すなわち、男性は女性よりも喫煙やダイオキシン類曝露により薬物代謝酵素が誘導され、PCBsの代謝が進んでいることが推察された。さらに血清中PCBs, OH-PCBs濃度と甲状腺ホルモン濃度の間で重回帰分析を行ったところ、総T4と総PCB濃度の間には有意な正の相関が

示された。

5) 被験者 3 名の採血日時の違いによる血中 PBDEs 濃度を調べたところ、試料提供者により異なるものの湿重量当たり 15.3–30.2 pg/g の範囲であった (図 5-A)。同一日 3 回の採血における血中総 PBDEs 濃度の日内変動については、湿重量当たり 17.7– 28.7 pg/g の範囲であった (図 5-B)。これらの結果から、採血日時の違いによる濃度変化と同一採血日による PBDEs 濃度の日内変動の関係については明らかな傾向は認められなかった。総 PBDE 濃度に対する BDE-209 の割合が最も高く、その範囲は 32–62% を占めた。BDE-47、BDE-153、BDE-209 の 3 異性体が全試料から検出されたことから、これらの異性体は毒性マーカーとなり得ることが推察された。

6) HBCD の異性化プロセスが環境運命に及ぼす影響は、大気及び水中では小さく、影響があるとすれば主に土壌・底質に対してと推定された。HBCD の大気排出時の大気中異性体別濃度推定値は、異性化プロセスの有無によらず、ほぼ同じになると推定された。一方、大気排出時の土壌中濃度については、異性化が大気及び水中でのみ生じるとした場合には、異性化の影響は見られなかったが、異性化が土壌中でも生じるとした場合には、 α -HBCD の組成比率が高くなると推定された。同様の結果は、水へ連続排出した際の水及び底質中の異性体別濃度でも観察された。本モデルにおいて、異性化反応の速度に対し、大気や水中の滞留時間は短く、土壌や底質中での滞留時間が長いことを反映したためと考えられた。HBCD の摂取比率は、いずれの異性体においても、大気及び土壌に排出した場合の摂取比率が、水に排出した場合に比べて高いと評価された。一方、HBCD の排出量は、大気への排出よりも水系への排出の方が多く、HBCD のライフサイクル排出インベントリを用いた曝露量においては、水系を通じた魚介類からの HBCD 曝露量が、他の曝露経路からの寄与よりも多いと推定された (図 6)。HBCD の水系排出は、繊維の防炎染色加工プロセスに多く由来しており、この発生源の制御が重要であると考えられた。

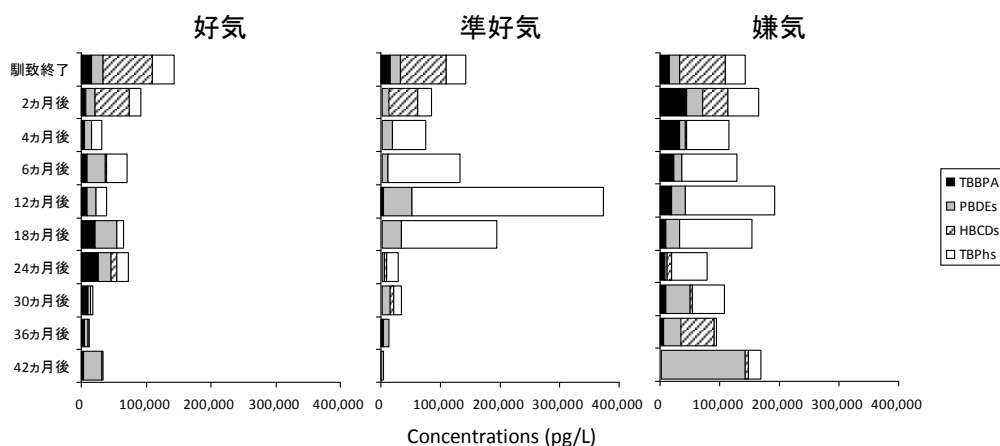


図 1. 浸出水から検出された臭素系難燃剤濃度 (pg/L) の経時的変化

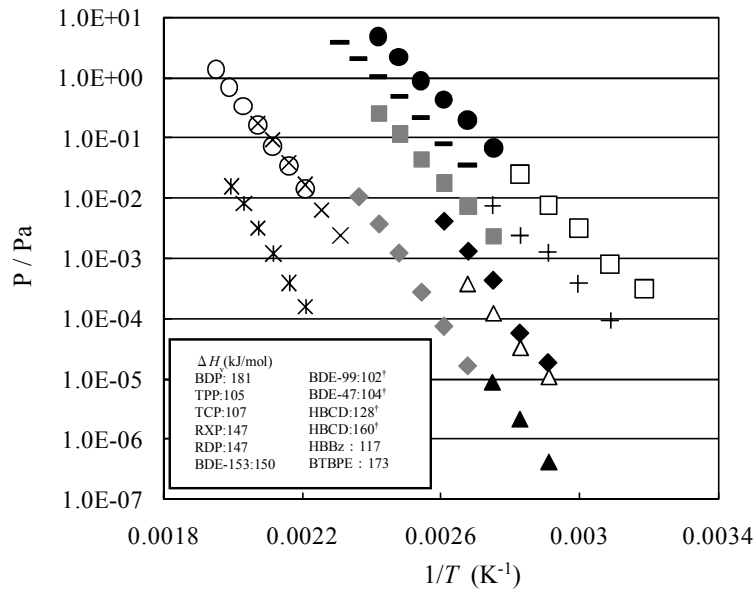


図 2. 気体流動法によって測定された臭素系及び芳香族リン酸エステル系難燃剤の蒸気圧
 :BDP, ●:TPP, -:TCP, ○: RXP, ×:RDP, ◆: BDE-153, +:BDE-99†, □: BDE-47†, ■:HBBz, △: α-HBCD†, ▲: γ-HBCD†, ◆: BTBPE (:Kuramochi et al BFR2010 (2010)),

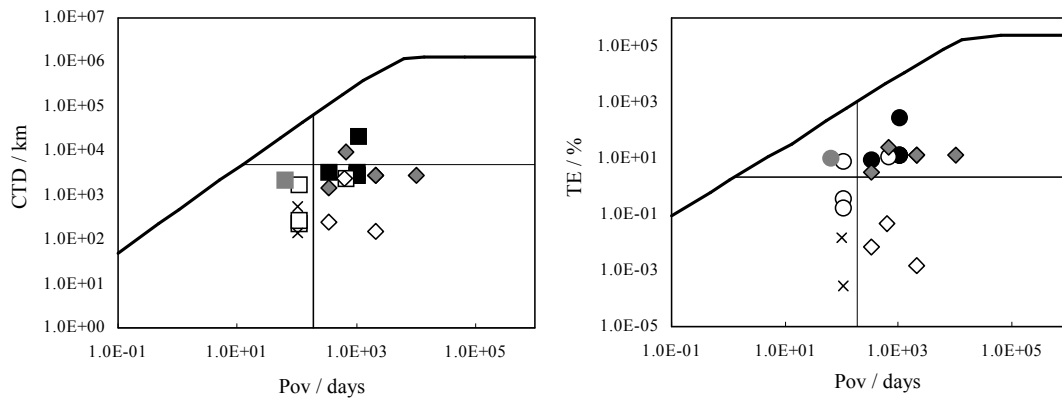


図 3. 残留性 (Pov) と長距離移動性 (CTD: Characteristic Travel Distance (km) と TE: Transfer Efficiency (%))
 ■ or ●: BDP, ■ or ●: BDE-47, BDE-99, BDE-153, HBBz, BTBPE, □ or ○: TPP, TCP, RXP, RDP, ×: ATE, TBECH, ◇: PBEb, TBBPA-BAE, TBB, ◆: TBPB, TBBPA-DBPE, EBTPI, TBPT, PBT

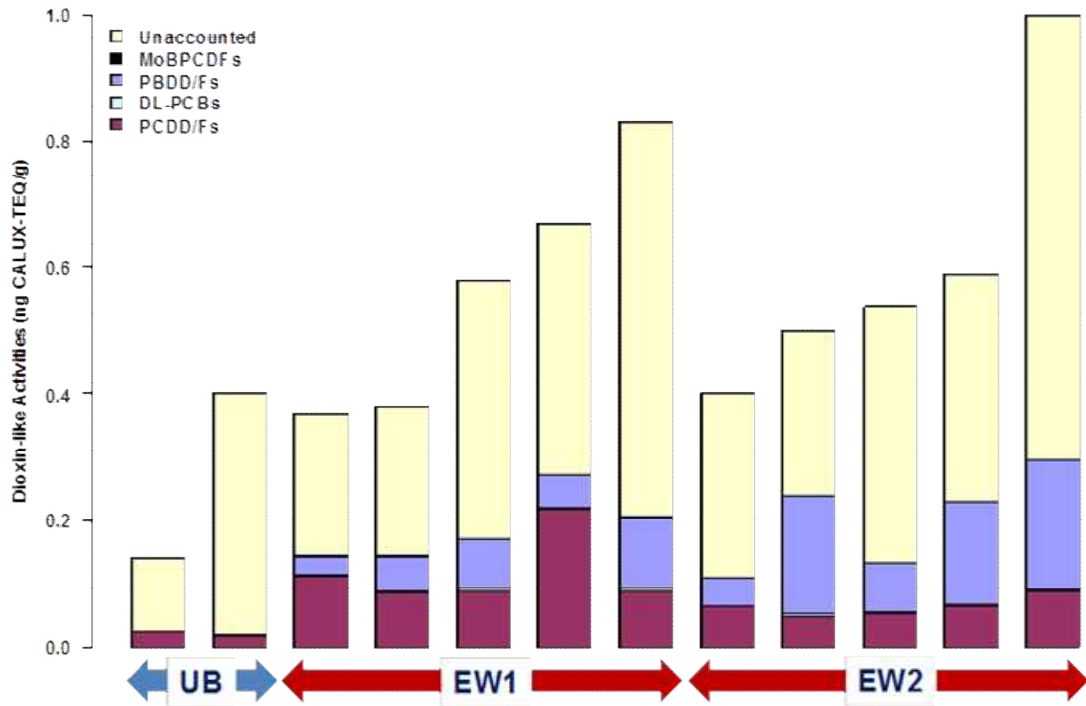


図4. ダスト試料から検出された総ダイオキシン様活性 (CALUX-TEQs) と各ダイオキシン類縁化合物の Theoretical-TEQ

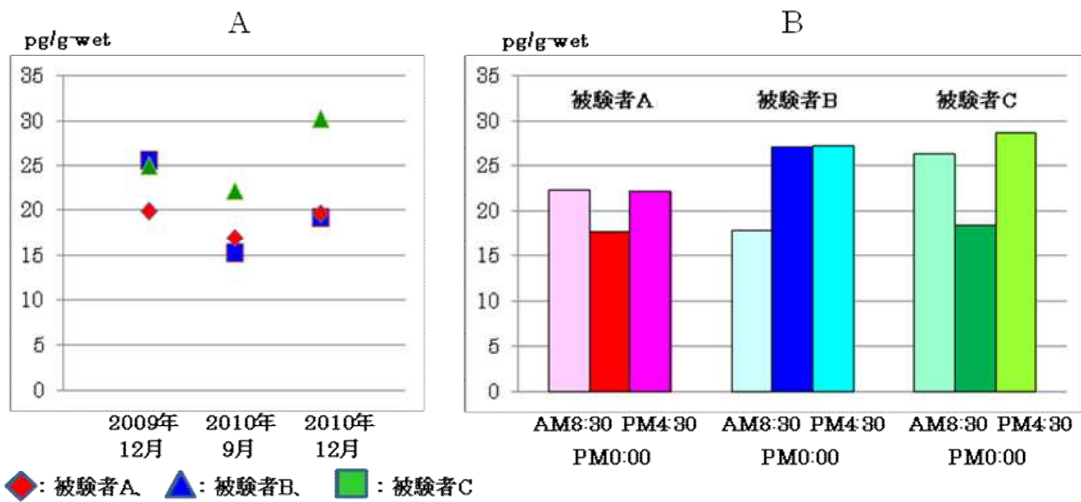


図5. 血中総PBDEs濃度

図5-A 被験者3名の血中総PBDEs濃度の季節変動

図5-B 同一日の採血時間の違いによる血中総PBDEs濃度

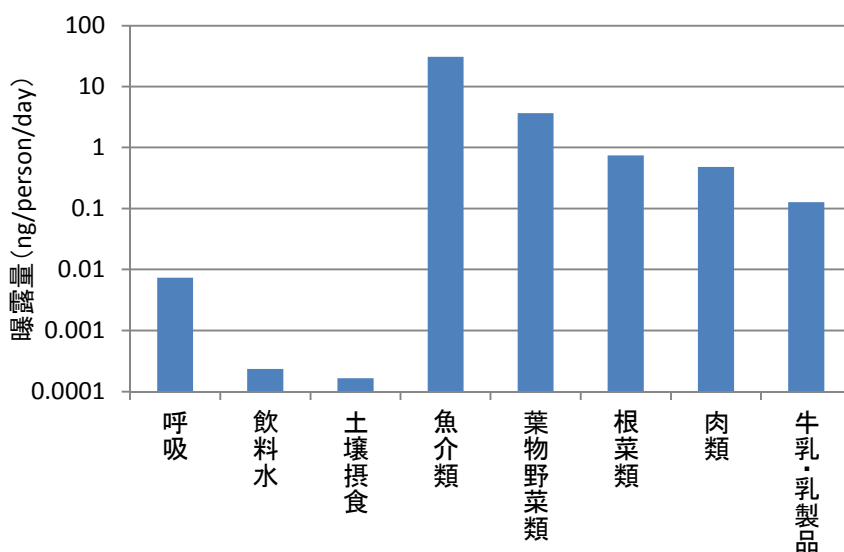


図 6. α -HBCD の経路別曝露量推定結果

・ 結論 =

- 1) 繊維製剤中 BFR の使用時挙動を調査した結果、HBCDs は製剤中では PBDEs よりも紫外線照射に対して安定であることが明らかとなったが、一方で、室内環境へ容易に放散されることが示された。ハウスダストに含まれる PBDEs 及び PBDD/Fs の定量に適した標準的な組成のダスト試料を調製するには、開き目 250 μm のふるい下に回収されたダスト試料から繊維状物質を除去する方法が適していると考えられた。本研究により、途上国の埋立地において廃棄物由来の BFRs が周辺環境へ流出していることが示唆され、埋立地内部へ空気を供給させることにより周辺環境への BFRs 溶出量が低減されることが示唆された。
- 2) non-PBDE の BFRs 及び APEs の蒸気圧測定を行い、蒸気圧と温度依存性を明らかにした。縮合系の APEs の蒸気圧が低く、大気への揮発性は極めて低いことがわかった。また、残留性と LRTP については、BFRs は POPs 様を示すが、APEs のほとんどは POPs 様でない可能性が示唆された。物性が未測定 of non-PBDE の BFRs のうち、POPs 様を示した物質を選定し、測定すべき物性値を提示した。
- 3) 縮合リン酸エステル類難燃剤について、難燃製剤の使用・廃棄過程における難燃剤分解生成物の放散と溶出を検討し、そのリスク評価を行った。その結果、最も使用量の多い BDP を始めとする全ての難燃剤で分解生成物の生成が確認され、RDP において最も顕著な放散が確認された。しかしながら BDP を含む実製剤である液晶テレビの筐体プラスチックを用いた試験においては、放散と溶出のいずれのリスクも小さいことが確認された。
- 4) 本研究によって、E-waste の不適正処理が BFRs やダイオキシン類縁化合物等の人体曝露を引き起こす要因となることが明らかとなった。E-waste 処理地域においてこれら物質への曝露は、ダスト経由の曝露が主であると考えられる。このことは、今後途上国の E-waste 処理地域における有害物質の環境負荷・曝露低減対策として、作業時のダスト発生やヒト

へのダスト取込抑制が重要であることを示唆している。また、DR-CALUX によるダイオキシン類様活性 (Bio-TEQs) の測定と機器分析によるダイオキシン類縁化合物の定量及び Theoretical-TEQs の比較から、ダスト中には未知の AhR アゴニストが相当量存在することが示唆された。今後それら未知物質の検索・同定を進めることが重要である。また、E-waste 処理作業従事者を対象とした血清試料の分析から、臭素系難燃剤の PBDEs のみならず、その代謝物と考えられる OH-PBDEs も本研究により初めて同定された。加えて、E-waste 処理作業及び喫煙習慣が PCBs の代謝物質である OH-PCBs 濃度の上昇に関わっている可能性も示唆された。さらに血清中総 T4 と総 PCBs 濃度の間に関連のある関係が示され、甲状腺ホルモンへの影響が示唆された。今後も E-waste の処理作業従事者や地域住民、とくに小児における健康影響等を調査する必要がある。

5) 採血日時の違いによる濃度変化と同一採血日による PBDEs 濃度の日内変動の関係については大きな違いは認められなかった。一方で、ヒトの血中 PBDEs の異性体、同族体に着眼すると BDE-47、BDE-153、BDE-209 において全試料から定量下限値以上の値が検出され、特に、総 PBDE 濃度に対して BDE-209 の割合が全試料において高いことが明らかとなった。

6) HBCD の異性化プロセスがその環境運命に及ぼす影響を検討した結果、大気及び水中での異性化反応の影響は小さいこと、土壌中及び底質中での異性化反応がもし生じるならば土壌中及び底質中の異性体組成に大きな影響を及ぼし得ることが示唆された。HBCD の食事を介した人への曝露においては、魚介類からの寄与が大きく、曝露量の低減に向けては、繊維の防炎染色加工プロセスからの水系排出の抑制が重要である。繊維向けの HBCD の使用は減少傾向にあり、今後は使用中製品からの放出と曝露が相対的に重要性を増すと考えられる。

英語概要

- ・ 研究課題名 = 「Risk control of brominated flame retardants during article/product life cycle including waste treatment and recycling and recycling processes」
- ・ 研究代表者名及び所属 = Hidetaka Takigami (National Institute for Environmental Studies)
- ・ 研究分担者 = Hidetoshi Kuramochi, Natsuko Kajiwara (National Environmental Studies), Tomohiro Kose (Niigata University of Pharmacy and Applied Life Sciences), Shinsuke Tanabe, Shin Takahashi (Ehime University), Chisato Mori, Yoshiharu Matsuno, Emiko Todaka (Chiba University), Shin-ichi Sakai, Yasuhiro Hirai (Kyoto University)
- ・ 要旨 = Appropriate house dust sample preparation was attempted to determine representative concentrations of PBDEs and PBDD/Fs. In the optimized method, dust samples were sieved to remove large debris using metal sieves to collect dust particles <250 μm , followed by the further removal of fiber fractions. When the behavior of

BFRs including HBCDs and PBDEs added to textile products were examined, it was suggested that relatively more volatility of HBCDs than those of PBDEs from textile products to the indoor environment. To understand leaching behavior of BFRs in waste consumer products, the landfill lysimeters simulated as in the developing countries were prepared in three different conditions; aerobic, semi-aerobic and anaerobic. Leaching amount of BFRs in the aerobic condition tended to be lower than those in anaerobic condition, suggesting that air supply to inside of the landfill have effect in reducing elution of BFRs to the surrounding environment. For phosphorus ester flame retardants, hydrolysis of flame retardants and preparation of break down product, such as phenol was observed. Indoor emission and leaching behavior of break down product from flame retarded resin with BDP for TV set housing was determined. Both indoor emission and leaching concentration were lower compared to allowable concentration under working environment and effluent standard, respectively. To assess the status of human contamination and exposure to BFRs such as PBDEs and PCBs in e-waste recycling sites in Asian developing countries, human serum, dust and air samples were collected from Vietnam and India and employed for chemical analysis of BFRs and PCBs. Total dioxin-like activities and dioxin-related compounds in dust samples were measured by *in vitro* bioassay and chemical analysis, respectively. We also determined the accumulation profiles of metabolites of PCBs and PBDEs (OH-PCBs, OH-PBDEs and MeO-PBDEs) in human serum from e-waste recycling workers in India and Vietnam. To analyze PBDE levels in Japanese, blood samples were taken three times from December 2009 to December 2010 from three healthy volunteers. The average levels of the total PBDEs in the samples were 15.3–30.2 pg/g wet wt. However, significant within-day change was not observed. Among PBDE isomers analyzed, only BDE-47, -153 and -209 were detected in all the samples, so these isomers can be an indicator to estimate exposure of PBDEs and their toxic effects. An isomer specific lifecycle emission inventory and an environmental fate and exposure model for HBCDs were developed. Comparison of predicted exposures from different routes revealed that the most influential route is HBCDs in fish mainly caused by the emission from textile industries.

- キーワード = brominated flame retardants, environmental behavior, e-waste, phosphorus ester flame retardants, risk control

第2章 難燃製品に添加されたBFRsの使用時及び廃棄後の挙動に関する研究

分担研究者 梶原夏子、滝上英孝（国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター）

A. 研究目的

ポリ臭素化ジフェニルエーテル類（PBDEs）などの臭素系難燃剤（BFRs）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、アジア途上国を含め環境汚染の拡大が懸念されている。BFRsのうちPBDEsはストックホルム条約やRoHS指令等で国際的に使用規制が強化されているため今後の新たな使用量は減少すると考えられるが、既に市場に出た製品の使用時や使用済み製品のリサイクルや廃棄に伴う環境放出は今後も長期的に続くものと予想されるため、ヒトを含む生物や環境へのリスクの低減が課題である。

まず、ヒトへのBFRs曝露リスクを低減するには、一日の大半を過ごす室内環境で使用されている製品に由来する曝露の実態を明らかにする必要がある。しかしながら、製品中の化学物質が製品使用時にどのような挙動を示すかについては研究例が乏しいのが現状である。繊維製品は室内利用品の中でも特に室内面積および比表面積が大きいいため、製品に付与された難燃剤など添加型化学物質の気中放散量が大きいことが考えられるとともに、繊維製品の中でもとくにカーテンは太陽光に暴露され易い状態で使用されるため、製品に添加された化学物質が光分解する可能性も考えられる。また近年、ヒトへの化学物質曝露の主要な媒体の一つとしてハウスダストを対象とした研究が多数実施されている。しかしながら、ダストの化学分析用試料の調製方法は研究者によって異なるのが現状で、大きな夾雑物のみを除去する場合や1 mmや500 µmなどの開き目のふるいをかける場合など様々な方法が採用されており、得られたデータを比較する際には注意を要する。

使用済み製品の廃棄後は、最終処分場がBFRsの主要な汚染源の一つと考えられるが、これまでに埋立地からのBFRs溶出に関する調査・研究例はきわめて少ない¹⁻⁵⁾。とくに途上国のごみ集積場では、未処理の廃プラスチックが有機物・水分含量の高い廃棄物（生ごみ等）とともに野積みになっている事例が多く、焼却灰主体の廃棄物が埋め立てられている我が国とは状況が大きく異なる。周辺環境への影響を評価するためには、埋立物の性状や埋立地の構造による廃棄物由来のBFRの溶出パターンを詳細に解析する必要があると考えられる。

そこで本研究では、難燃製品に添加されたBFRsの使用時及び廃棄後の挙動を明らかにすることを目的に、1) 繊維製品が室内での化学物質曝露源の一つとして寄与しているか検証するため、防災カーテン中のヘキサブプロモシクロドデカン（HBCDs）及びPBDEsの放散挙動および光分解ポテンシャルの解明、2) 多段階に分級したハウスダストにおけるPBDEs及び臭素化ダイオキシン類（PBDD/Fs）の存在分布の調査、3) 途上国の埋立地を模した大型埋立シミュレータ（嫌気性埋立、準好気性埋立、好気性埋立）を用いてBFRsの拡散・流出の時系列挙動の調査を実施した。

B. 研究方法

1. 繊維製品に添加された BFRs の使用時挙動の解明

1.1. 試料

製造元の異なる三種類の防炎カーテン生地 (textile A、B、C) を使用し、放散試験および太陽光暴露試験を実施した。textile A と B は、HBCD 製剤で難燃加工されたカーテン生地、約 4 wt% の HBCDs が添加されており、textile C は PBDEs のうち DecaBDE 製剤で難燃加工されたもので、12 wt% の BDE 209 を含む⁶⁾。

1.2. 放散試験

本研究では、ポリウレタンフォーム (PUF) を小型ステンレス製容器 (直径 7 cm、高さ 5.5 cm) に充填し、放散サンプラーとして用いた。放散サンプラーをテフロンテープで密封した後、20°C に温度管理された恒温室および 40°C、60°C、80°C に設定した恒温槽内に 120 時間静置し、textile A と B を対象とした放散試験後の PUF は HBCDs の吸着量を、textile C の放散試験については PBDEs の吸着量を定量した。PUF に吸着した BFRs 量 (μg) および試験片面積 (0.0025 m^2)、試験時間 (120 h) から放散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$) を求めた。

1.3. 太陽光曝露試験

2007 年 11 月～2008 年 11 月までの一年間、国立環境研究所内のガラス張りの温室 (22°C) において三種類の防炎カーテンを太陽光に暴露させた。20 cm×120 cm に裁断したカーテン生地を温室内に吊り下げ、定期的に下端から約 5 cm ずつを切り取り、化学分析用試料とした。定期的に回収した試料の一部を化学分析に供試し、textile A と B については HBCDs を、textile C については PBDEs および臭素化ダイオキシン類 (PBDD/Fs) を定性・定量した。

2. ハウスダストの粒径分布と有機臭素化合物の蓄積特性

2.1. 試料

2009 年 6 月～9 月にかけて関東地方の一般家庭 5 軒の協力を得て、各家庭で通常使用されている掃除機に蓄積されていたゴミ全量を試料として採取した (HD-01, -02, -03, -04, -05)。

2.2. 粒径分画

まず、各試料から毛髪や小石、木片、紙屑等の夾雑物をピンセットで可能な限り除去した。異物除去後のハウスダスト試料は総重量を測定した後、全量を「>2000 μm 」、「1000～2000 μm 」、「500～1000 μm 」、「250～500 μm 」、「106～250 μm 」、「53～106 μm 」、「<53 μm 」の 7 粒径に電磁式ふるい振とう機で分画した。分級後の試料には、粒子状ダストに加え、繊維状の成分が絡み合った毛玉状の綿埃が分離して存在した。これらは繊維状のため

「粒径」という概念には合致しないが、本研究では、各画分に含まれる粒子状ダストと繊維状ダストを可能な限り分けて回収し、それぞれの重量を測定して分析試料とした。本研究では、夾雑物除去後の試料を便宜的にハウスダストと定義した。粒子状ダストについては「250～500 μm」、「106～250 μm」、「53～106 μm」、「<53 μm」の4画分を、繊維状ダストについては「>2000 μm」、「250～500 μm」、「106～250 μm」、「53～106 μm」の4画分を化学分析に供試し、ハウスダスト中のPBDEs及びPBDD/Fsの分布を調査した。

2.3. 化学分析

高速加熱流下抽出装置（SE-100型、三菱化学アナリテック）により目的物質を抽出した後、粗抽出液にクリーンアップスパイク（CS）として¹³C₁₂PBDEs標準液及び¹³C₁₂PBDD/Fs標準液を添加し、多層シリカゲルカラム、DMSOカラム及び活性炭分散シリカゲル・リバーカラムによる精製・分画を行った。濃縮した溶出液にシリンジスパイク（SS）として¹³C₁₂BDE 138及び¹³C₁₂1,2,3,7,8-PentaBDFを添加した後、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（HRGC/HRMS）でPBDEs及びPBDD/Fsの異性体/同族体を同位体希釈法により定性・定量した。

3. 途上国埋立地を模した大型埋立シミュレータからのBFRsの溶出挙動

本研究では、福岡大学工学部社会デザイン工学科水理衛生工学実験室に設置された大型埋立シミュレータ（内径60 cm、廃棄物層厚400 cm）の充填物及び浸出水を提供いただき、分析試料とした。埋立シミュレータに充填した混合模擬廃棄物の組成を表1に示す。模擬廃棄物の組成はアジア地域における統計値と今後の将来予測から決定しており、難燃樹脂を選択的に投入したものではない。廃棄物層表面には真砂土による覆土を施し、降雨条件は人工散水とした。実験槽底部に栗石（直径10～15 cm）による浸出水集排水層を設け、集排水管からの空気の流通を遮断した「嫌気性埋立」、集排水管からの空気の流通が可能な

表1. 埋立槽に充填した混合模擬廃棄物の組成と有機物含量

	混合比(%)	一槽当りの重量(kg)	含水率(%)	有機物含量(%)
食品廃棄物	35	302.4	77.3	81.5
廃古紙	20	172.8	18.2	72.5
廃パルプ	20	172.8	33.2	96.9
廃プラスチック	13	112.3	41.8	94.0
木材チップ	10	86.4	47.4	96.9
金属類	1	8.6	0.2	-
ガラス類	1	8.6	0.6	-
合計	100	863.9	-	-

「準好気性埋立」、底部からコンプレッサーで大気を送り込む「好気性埋立」の3つの埋立構造で実験を行った。

2006年4月に各種廃棄物を3~15 cm程度の大きさに粗破碎したものを混合してシミュレータに充填し、3系列とも嫌气的条件で槽上部からの散水を開始した。約一カ月の馴致期間を経た2006年5月にそれぞれ嫌気・準好気・好气的雰囲気にて運転条件を切り替え、月ごとに浸出水試料の採取を開始した。そのうち、2006年5月、同7月、同9月、同11月、2007年5月、同11月、2008年5月、同11月、2009年5月、同11月に採取した10期間分の浸出水を化学分析に供試した。なお、馴致終了直後(2006年5月)は3基の内部条件に差が生じる前であったことから、準好気埋立槽からの浸出水のみを化学分析に供試した。

以上の浸出水(計28試料)に加え、充填した混合模擬廃棄物(以下、コンポジット試料)及び廃プラスチック(以下、プラスチック試料)の粉碎物(計2試料)を化学分析に供試し、PBDEs、テトラブロモビスフェノールA(TBBPA)、トリブロモフェノール(TBPhs)、ヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)を定性・定量した。また、BFRs及び難燃助剤(Sb_2O_3)の指標として全臭素(Br)及びアンチモン(Sb)も測定対象とした。

C. 研究結果と考察

1. 繊維製品に添加されたBFRsの使用時挙動の解明

1.1. 防災カーテンからのBFRsの放散

放散試験終了後のPUFを化学分析に供試した結果、20°Cを含む全ての試験温度において対象とした三種類のHBCD異性体が検出されたことから(図1)、通常の室内環境でこれらの物質が室内に放散していることが示された。20°Cから60°Cの試験温度間では放散速度の

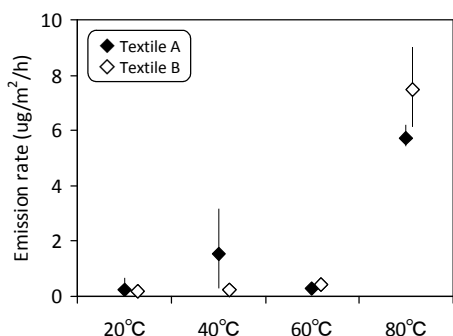


図1. HBCD製剤で難燃加工されたtextile AとBからのHBCDs放散速度

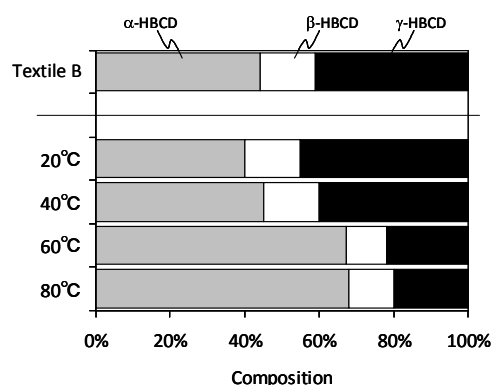


図2. 防災カーテン(textile B)に含まれていたHBCDs異性体の組成および各試験温度において放散されたHBCD異性体の組成

差は不明瞭であったが、その後、80°Cの温度域で放散速度が明らかに大きくなり、難燃繊維製品からの HBCDs 放散量は高温になるほど増加することが示唆された。

防災カーテンから放散された HBCD 異性体の組成は試験温度ごとに特徴的なプロファイルを示した (図 2)。20°Cと 40°Cの低温試験区では、 α -HBCD と γ -HBCD の割合が同程度で、カーテン製品に元々含まれていた異性体の組成と類似していた。一方、高温試験区では α -HBCD の割合が明らかに増加し、総濃度に占める寄与率は約 70%に達した。HBCD 異性体別の蒸気圧は γ -体、 β -体 α -体の順番で大きく ($\gamma < \beta < \alpha$)、とくに α -HBCD の蒸気圧は γ -HBCD よりも一桁以上大きいことが報告されている⁷⁾。本研究の高温試験区において α -HBCD の割合が明らかに増大したことは、異性体間の蒸気圧の差を反映した結果と考えられた。

PBDEs 含有製品についても高温試験区での PBDEs 放散速度の増加が認められた (図 3)。興味深いことに、PBDE 同族体の中でもっとも分子量が大きく蒸気圧の低い BDE 209 についても、室温 (20°C) で既に放散が認められた。これまでに車内大気的气体からも BDE 209 がもっとも高濃度で検出されたとの報告があることから⁸⁾、蒸気圧が低く粒子吸着性の強い BDE 209 についてもある程度の室内放散はあるものと考えられる。また、試験温度の上昇に伴い検出される異性体・同族体の種類が増え、80°Cの試験温度では全ての臭素置換数の同族体の放散が認められた。

同族体組成をみると、高温になるほど低臭素化体の割合が明らかに増加した (図 4)。低温度試験区 (20°C、40°C) では deca-BDE (BDE 209) の割合がもっとも大きく、カーテン製品中の同族体組成と類似していたが、高温度試験区 (60°C、80°C) では mono~hexa-BDEs の寄与率が急増し、中でも tetra-BDEs は deca-BDE と同程度もしくはより大きな寄与率を示した。以上の結果より、DecaBDE 製剤で難燃加工された繊維製品についても環境中で卓

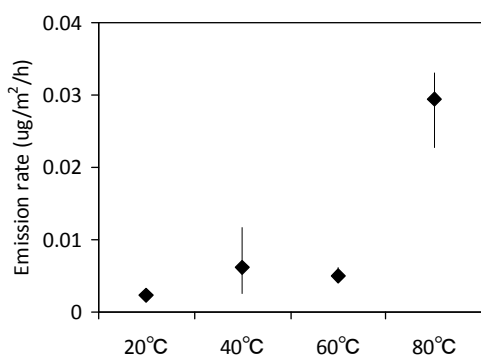


図 3. DecaBDE 製剤で難燃加工された textile C からの PBDEs 放散速度

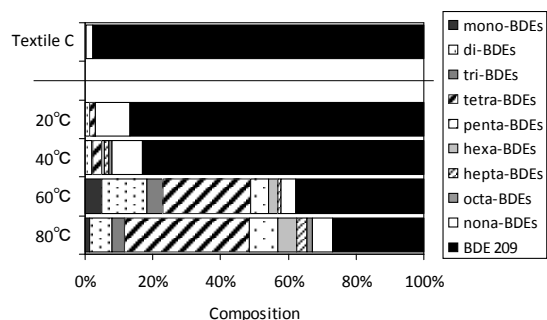


図 4. 防災カーテン (textile C) に含まれていた PBDEs 同族体の組成および各試験温度において放散された PBCDs 同族体の組成

越する BDE 47 や BDE 99 の発生源になることが示唆された。

本研究で得られた繊維製品からの BFRs の放散速度は、HBCDs の方が PBDEs より二桁大きな値を示した (図 1 および図 3)。製品中の含有量は HBCDs の方が PBDEs より少ないにもかかわらず放散量が明らかに多かったことから、繊維製品からは HBCDs の方が室内環境へより容易に放散することが示唆された。これまでに、HBCD 各異性体の蒸気圧は 10^{-4} ~ 10^{-6} Pa のオーダーであり、tetra-BDE (BDE 47) や penta-BDE (BDE 99) よりも一桁以上小さいことが報告されている⁷⁾。deca-BDE (BDE 209) の蒸気圧は α -HBCD よりもさらに約一桁低いことから⁹⁾、DecaBDE 製剤で難燃加工された繊維製品からの PBDEs の放散量が HBCDs よりも小さくなったものと考えられた。

1.2. 防災カーテン中 BFRs の光分解

太陽光に曝露させた防災カーテンを経時的に化学分析に供試したところ、約 1 年間の光曝露では HBCD 製剤で難燃加工された textile A と B に含まれる HBCDs の濃度および組成に明らかな変化は認められなかった。近年、ハウスダストを対象とした研究では、自然光を照射することにより γ -HBCD が α -HBCD に速やかに異性化することや、経時的な HBCDs 濃度の減少に伴い、分解生成物の濃度が増加することなどが報告されている¹⁰⁾。本研究では同様の現象が確認されなかったことから、難燃繊維製品中では HBCDs は太陽光照射により光分解あるいは異性化されにくいことが示唆された。

DecaBDE 製剤で難燃加工された textile C の光分解試験結果を図 5 および図 6 に示す。DecaBDE 製剤の主成分である deca-BDE (BDE 209) の明らかな経時的減少は認められなかったが (図 5a)、図 5b に示すように、光照射 150 日目~250 日目の間に nona-BDEs 濃度が増加する時期が認められており、このことは、BDE 209 の脱臭素化を示唆する結果と考えられた。

試料中の PBDD/Fs 濃度を測定したところ、太陽光照射前の試料を含む全ての試料から PBDFs が検出された。試料中の PBDFs 濃度は経時的に増加したことから、DecaBDE 製剤で難燃加工された繊維製品は、太陽光照射に伴い PBDFs を生成することが示された (図 6)。光曝露試験終了時 (371 日後) の PBDFs 濃度は初期値の約 7 倍に増加した。

以上のことより、カーテン製品中の HBCDs については光分解が認められなかった一方で、DecaBDE 製剤の主成分である BDE 209 は光分解し、PBDFs を生成することが明らかとなった。同様の現象は、テレビケースの太陽光曝露試験でも認められている¹¹⁾。これらの研究結果より、高濃度に BDE 209 を含む難燃化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ことが示された。

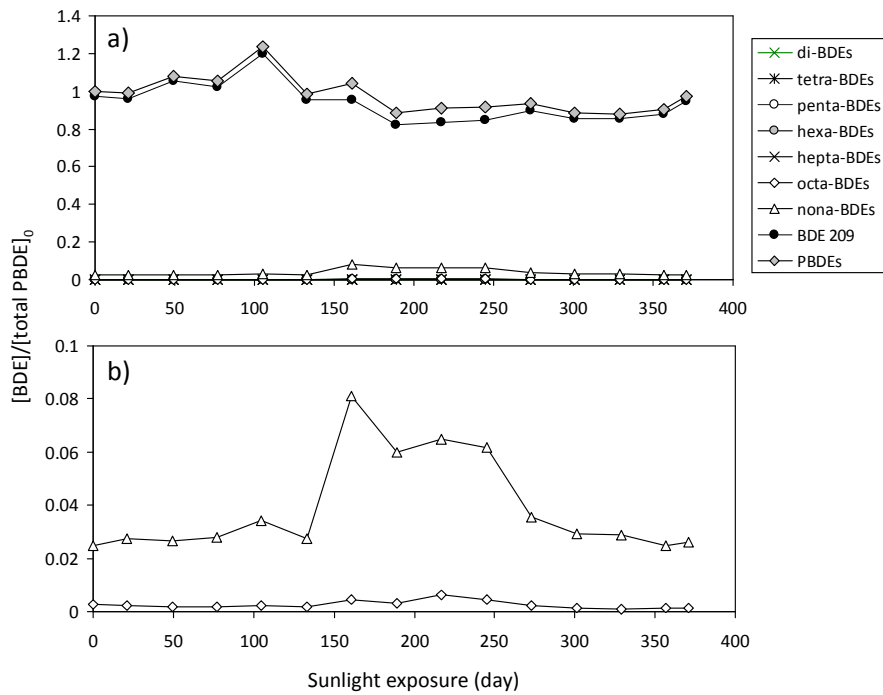


図 5. 太陽光に曝露させた textile C から検出された PBDEs 同族体濃度の経時的変化. a) 各同族体濃度の変動、b) octa-および nona-BDEs の変動のみを拡大表示

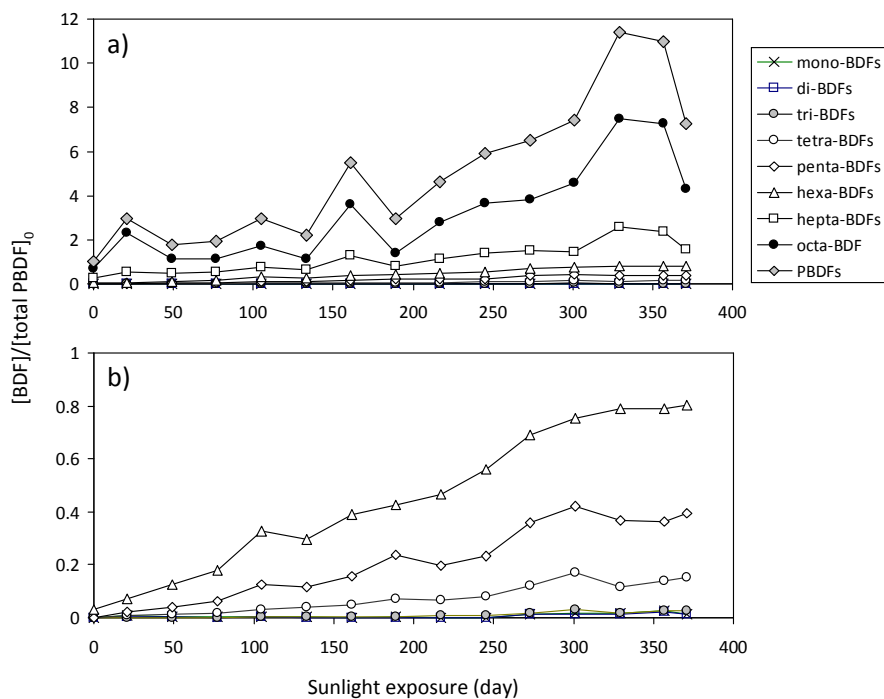


図 6. 太陽光に曝露させた textile C から検出された PBDFs 同族体濃度の経時的変化. a) 各同族体濃度の変動、b) mono-~hexa-BDFs の変動のみを拡大表示

2. ハウスダストの粒径分布と有機臭素化合物の蓄積特性

2.1. 粒径分布

提供された5家庭の掃除機ごみから異物を除去した後のハウスダスト試料の重量は78～194 gで、そのうち、粒子状ダストが41～68 wt%を占めていた。ハウスダストの粒径別重量分布を粒子状ダスト及び繊維状ダストに分けて表2に示す。

2.2. 篩い分け試料中のPBDEs及びPBDD/Fsの濃度及び組成

2.2.1. PBDEs

分析に供した全てのダスト試料からPBDEsが検出された(表3)。粒子状ダストでは、250～500 µm画分で濃度がもっとも低く、106～250 µmもしくは53～106 µmの画分で最高濃度を示した。粒子状物質の場合には一般的に粒径が小さいほど有害化学物質濃度が高くなることが知られている。これは粒径が小さいほど比表面積が大きくなり、粒子表面に吸着する形で汚染を起こす成分は、粒子の比表面積の増大とともに単位重量当たりの吸着量が増え、結果的に濃度が高くなるためと考えられる。本研究で分析に供した粒子状ダストの場合、概してダスト粒径が小さくなるほどPBDEs濃度が上昇する傾向にあったが、対象とした5軒のハウスダスト全てにおいてももっとも小さい粒径(<53 µm)でその濃度が低下した(図7)。以上の結果から、粒子の比表面積とは関係なく、すなわちハウスダストには吸着でない形でPBDEsが多く存在しているものと考えられた。これまでにダスト中臭素

表2. ハウスダストの粒径別重量分布

	粒子状ダスト(wt%)				繊維状ダスト(wt%)			
	中央値	平均値	最小値	最大値	中央値	平均値	最小値	最大値
>2 mm	0	0.95	0	4.7	73	69	47	86
1-2 mm	5.7	7.9	3.0	18	0.25	0.66	0	2.4
0.5-1 mm	6.4	6.7	2.3	12	4.7	7.2	1.7	19
250-500 µm	6.8	8.8	3.2	21	5.4	6.5	3.1	11
106-250 µm	10	10	7.7	14	5.0	7.7	3.0	19
53-106 µm	12	11	8.0	14	6.2	8.1	4.0	18
<53 µm	56	54	30	67	0.34	1.1	0	4.1

表3. 粒径分画後のダスト試料から検出されたPBDEs濃度(ng/g wet wt)

	粒子状ダスト				繊維状ダスト			
	250-500 µm	106-250 µm	53-106 µm	<53 µm	>2 mm	250-500 µm	106-250 µm	53-106 µm
HD-01	300	1400	1100	500	170	1000	1000	1400
HD-02	2100	7500	7100	5800	1500	5400	7900	5900
HD-03	45	730	1500	790	250	400	620	870
HD-04	68	260	1300	580	170	380	290	390
HD-05	85	600	1000	490	230	430	420	450

系難燃剤の起源は、①室内設置製品から揮発したものがダスト粒子に吸着、②難燃化製品そのものが剥離してダストを構成、という二つの経路が顕微鏡的調査と詳細化学分析の結果から実証されている^{12,13)}。ハウスダスト中の PBDEs が製品の剥離片に由来するものも多いとすれば、PBDEs の存在量はダスト粒子の比表面積とは無関係であることから、粒径と濃度の関連があまり明白でないことも説明がつく。

ハウスダストが **hand-to-mouth** で実際にヒトに取り込まれるためには、手に付着するという段階を経る必要がある。Yamamoto et al.¹⁴⁾ は、保育園児の手に付着した粒子の粒径分布をレーザー粒度分布径を用いて測定し、40～50 μm を最頻値とし、おおむね 250 μm 以下の粒子が付着していることを報告している。本研究の結果、106～250 μm もしくは 53～106 μm の画分で PBDEs は最高濃度を示したことから、手に付着しやすい粒径の粒子はハウスダストの中でも濃度の高い粒子であることが確認された。したがって、**hand-to-mouth** によるダストの非意図的摂取に伴う化学物質曝露を評価するには、250 μm 以下の画分の濃度を求めることが不可欠と考えられた。

表 7 に示す通り、繊維状ダストから検出された PBDEs 濃度は、全ての試料において >2 mm 画分で最も低値を示した。採取家庭によりばらつきはあるものの、それ以降の 3 画分の濃度はほぼ同程度であったことから、繊維片が微細化してふるい目を通り抜けて下の画分で再び毛玉状に集まった結果と考えられた。つまり、開き目の異なるふるい下から回収された繊維状ダストは同一起源であることが示唆された。

粒子状ダストから検出された PBDEs の同族体組成をみると、十臭素化体の割合がもっとも大きく、総濃度の 63～94% を占めていた (図 8)。HD-01 を除くダスト試料において、250～500 μm 画分で低臭素化体の割合が他の画分よりも明らかに大きい傾向が認められた。このことは、今回分析対象とした中ではもっとも粒径の大きい 250～500 μm 画分には揮発由来の PBDEs が相対的に多いことから、粒径のより小さい画分と同族体組成が異なると考えられた。繊維状ダストも同様に十臭素化体の蓄積割合が卓越しており、総濃度の 77～94% を占めていた (図 9)。粒子状ダストとは異なり、全ての試料でふるい分けの粒径にかかわらず同族体組成はほぼ一定であった。本結果からも、異なる粒径画分に存在する繊維状ダストは同一起源に由来するものと推察された。

2.2.2. PBDD/Fs

分析に供試した全てのダスト試料から PBDD/Fs が検出され (表 4)、PBDDs については、4 臭素化同族体のみが微量に検出された。また、今回検出された PBDD/Fs 濃度は同一試料

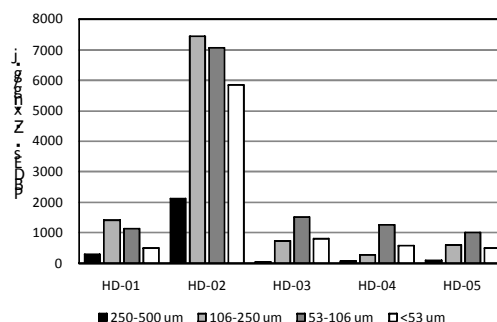


図 7. 粒子状ダスト試料から検出された PBDEs 濃度

の PBDEs 濃度より 2~3 桁低値であった。粒子状ダストからは 0.33~12 ng/g の PBDD/Fs が検出され、PBDEs の場合と同様に 250~500 μm の画分でもっとも低値を示した。ハウスダストを採取した各家庭によってばらつきはあるものの、250 μm 以下の 3 つの画分からはほぼ同程度の PBDD/Fs 濃度が検出されたことから、製品からの揮発もしくは直接剥離したもののいずれの寄与が大きいかわ判断することはできなかった。繊維状ダストについても、PBDEs の場合と同様に全ての試料において >2 mm 画分で濃度が最も低く、それ以降の 3 画分の濃度は同程度であった。以上のことから、同一起源に由来する繊維片が微細化してふるい目を通し、異なる粒径画分に分配されたものと考えられた。

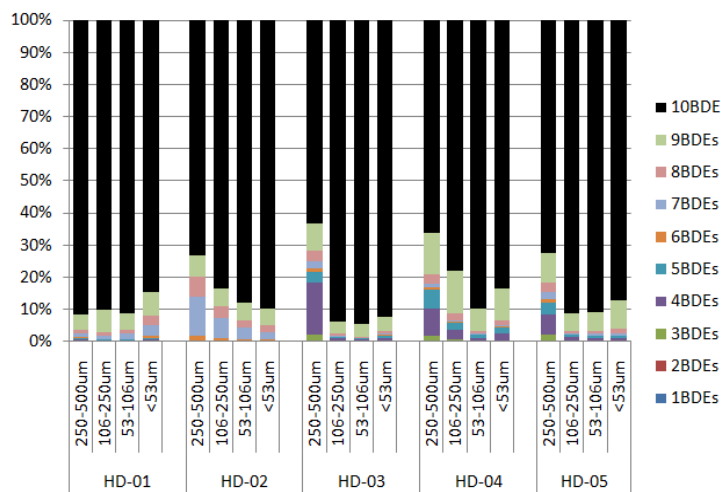


図 8. 粒子状ダスト試料から検出された PBDEs 同族体組成

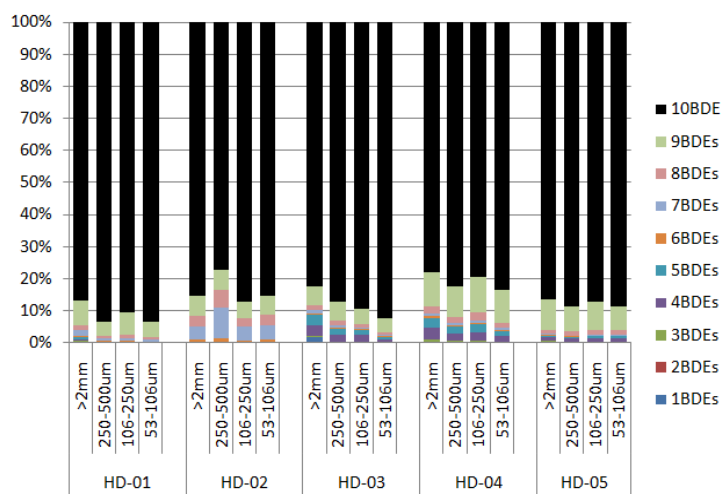


図 9. 繊維状ダスト試料から検出された PBDEs 同族体組成

表 4. 粒径分画後のダスト試料から検出された PBDD/Fs 濃度 (ng/g wet wt)

	粒子状ダスト					繊維状ダスト		
	250-500 um	106-250 um	53-106 um	<53 um		>2 mm	250-500 um	106-250 um
HD-01	1.6	6.4	5.5	4.7	1.4	5.4	6.3	7.1
HD-02	3.3	8.4	12	11	5.7	10	12	12
HD-03	0.33	0.96	2.0	2.8	0.84	2.1	2.6	2.8
HD-04	1.5	4.0	7.9	10	4.1	6.2	7.4	5.9
HD-05	1.5	3.9	7.2	5.9	3.4	4.4	5.7	5.2

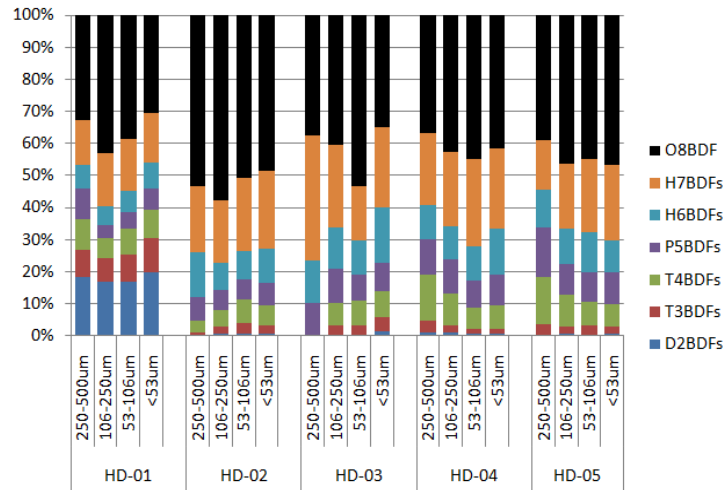


図 10. 粒子状ダスト試料から検出された PBDFs 同族体組成

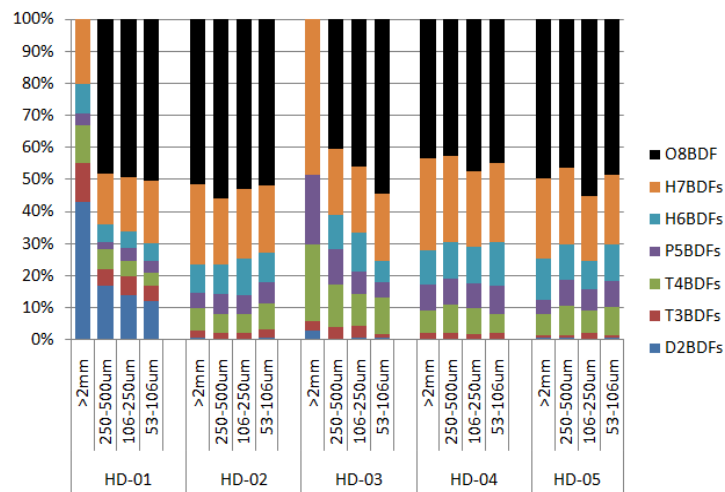


図 11. 繊維状ダスト試料から検出された PBDFs 同族体組成

粒子状ダストから検出された PBDFs のうち、OBDF の割合がもっとも大きく、総濃度の 30～57% を占めた (図 10)。総 PBDD/Fs への TetraBDD の寄与率は 0～14% (平均値 2.7%、中央値 1.3%) であった。ダスト粒径の大小にかかわらず同族体組成はほぼ一定であった。分析に供した繊維状ダストのうち 2 試料の OBDF 濃度は検出下限値以下であったが、それ以外の試料については OBDF がもっとも高濃度で検出され、総濃度の 41～56% を占めていた。同族体組成は粒径によらずほぼ一定であった (図 11)。

2.2.3. 粒子状ダスト vs. 繊維状ダスト

各画分のダスト重量と PBDEs 及び PBDD/Fs 濃度を掛け合わせるにより、粒径毎に含まれる PBDEs 及び PBDD/Fs の絶対量を算出し、どの画分に何%の PBDEs や PBDD/Fs が存在するか調べた。その結果、5 軒から採取したハウスダスト全てで同様の傾向が認められ、PBDEs 及び PBDD/Fs とともに粒子状ダストでは絶対量の 47～85% が <53 μm の画分に存在することが明らかとなった (図 12)。一方、繊維状ダストの場合は、総量の 36～67% が 2 mm 以上の画分に含まれた。

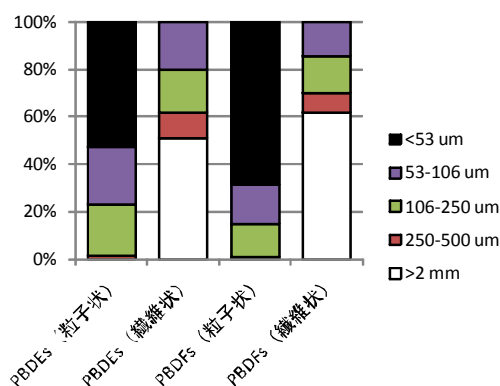


図 12. HD-01 試料に含まれる PBDEs 及び PBDFs 絶対量の分布

次に、実際にハウスダスト試料を化学分析する場合、どの粒径でふるい掛けしたものを供試するのが適しているのか調べた。500 μm もしくは 250 μm のふるいを掛けた場合のふるい下の PBDEs 及び PBDD/Fs 濃度を各物質の絶対量とダスト重量から算出した。その結果、500 μm 以下のコンポジット試料 (粒子状 + 繊維状) と 250 μm 以下の粒子状ダスト試料の濃度を比較すると、5 軒中 4 軒のハウスダスト試料において 250 μm 以下の粒子状ダストのみの方が 1～2 割高濃度となることが分かった。これまでに述べてきたように、500 μm 以下の粒子状ダストについては、250～500 μm の画分はそれ以下の粒径画分と濃度及び組成に差異が認められた。繊維状ダストについては、500 μm 以下の 3 画分から検出された濃度及び組成は類似しており、同一起源に由来するものと考えられた。しかしながら、ふるい掛けによって毛玉状に分離して存在するため粒子状ダストと均一に混合することが難しいことから、化学分析試料からは取り除いた方がよいと判断した。

3. 途上国埋立地を模した大型埋立シミュレータからの BFRs の溶出挙動

3.1. 埋立充填物から検出された BFRs の濃度と異性体組成

コンポジット及びプラスチック試料からは対象とした4種類全ての BFRs が検出された(表5)。本研究のプラスチック試料中に BFRs によって難燃化された樹脂が含まれていたかは定かでないが、化学分析の結果、少なくとも数百~数千 mg/kg (0.01~0.1%) オーダーの PBDEs や TBBPA を含有する廃プラスチックが埋立充填物に含まれていたことが明らかとなった。今回、コンポジット試料から検出された BFRs 濃度はプラスチック試料よりも1~3桁低く、表1に示した混合模擬廃棄物中の廃プラスチックの組成(13%)を反映していなかった。また、PBDEs 同族体や HBCDs 異性体の組成にも類似性が認められなかった(表5)。今回調製したコンポジット試料は混合模擬廃棄物の組成を反映したものと仮定し、各埋立実験槽に充填した廃棄物中の総 BFRs 量をコンポジット試料中濃度から算出したところ、PBDEs が 268 mg/槽、TBBPA が 635 mg/槽、TBPhs が 18 mg/槽、HBCDs が 177 mg/槽となった。

表5. 充填物から検出された臭素系難燃剤およびアンチモン、全臭素濃度

試料名	コンポジット	プラスチック
	ng/g	ng/g
MoBDEs	ND	ND
DiBDEs	0.15	0.98
TrBDEs	1.6	12
TeBDEs	6.7	120
PeBDEs	5.9	380
HxBDEs	7.1	26,000
HpBDEs	27	83,000
OBDEs	21	92,000
NBDEs	39	35,000
DBDE	490	52,000
PBDEs	590	290,000
TBBPA	1,400	2,600,000
2,4,6-TrBPh	40	16,000
2,4,5-TrBPh	ND	17
TBPhs	40	16,000
α-HBCD	110	2,500
β-HBCD	14	550
γ-HBCD	270	1,100
HBCDs	390	4,100
	mg/kg	mg/kg
Sb	6.1	200
Br	77	4,300

3.2. 浸出水から検出された BFRs の濃度と異性体組成

実験開始から42カ月の間に埋立シミュレータから経時的に採取した浸出水を化学分析に供した結果、全ての試料から対象とした4種類の BFRs が検出され、途上国の埋立地においても廃棄物由来の BFRs が周辺環境へ流出していることが示唆された。馴致終了直後の浸出水からは HBCDs が最も高濃度で検出され(77,000 pg/L)、次いで TBPhs (33,000 pg/L) > PBDEs (17,000 pg/L) > TBBPA (16,000 pg/L) の順であった。

図13に浸出水から検出された BFRs 濃度の経時的変動を示す。HBCDs は馴致終了直後の浸出水中で最も高濃度であったが、以降速やかに低減し、実験開始4カ月後からはほぼ全ての試料で検出下限値以下まで減少した。他の BFRs と異なり、HBCDs については3系列でほぼ同一の挙動を示した。今回、3系列で HBCDs の溶出挙動に違いが認められなか

ったことから、本研究で観察された速やかな濃度減少は実験槽内部の条件に依存したものではないと考えられる。また本結果は、HBCD 含有製品・廃棄物が埋立処分された場合、埋立構造にかかわらず浸出水中に溶出され得る HBCDs は比較的短時間で埋立層から洗い出され、その流出は長期に渡らないことを示唆している。

TBPhs 濃度は、好気性埋立実験槽の浸出水中で他の 2 系列よりも明らかに低く、経時的な低減傾向を示し、実験開始 42 カ月後には初期濃度の十分の一まで減少した (図 13)。準好気性埋立及び嫌気性埋立実験槽の浸出水中においては実験開始 12 カ月後付近に濃度ピークが認められ、その後、経時的に減少する傾向にあった。TBPhs は他の BFRs より水溶解度が数桁高いため浸出水中に溶出されやすい特性を持つが、生分解を受けやすい易分解性物質でもあることから、本研究において比較的速やかに浸出水中濃度が減少したものと考えられた。TBBPA については、好気性埋立実験槽からの浸出水中において調査開始 24 カ月後付近に濃度のピークが認められたが、他の 2 系列では調査期間中の濃度はほぼ横這いもしくは減少傾向にあった。

PBDEs については、好気性埋立及び準好気性埋立実験槽からの浸出水中で徐々に減少もしくはほぼ横這いの濃度を示していたが、嫌気性埋立実験槽の浸出水中については実験開始 42 カ月後に最高濃度が検出された (図 13)。埋立充填物及び浸出水中から検出された PBDEs の同族体組成を比較したところ、分析に供した全ての浸出水中試料で 10 臭素化体の割合がも

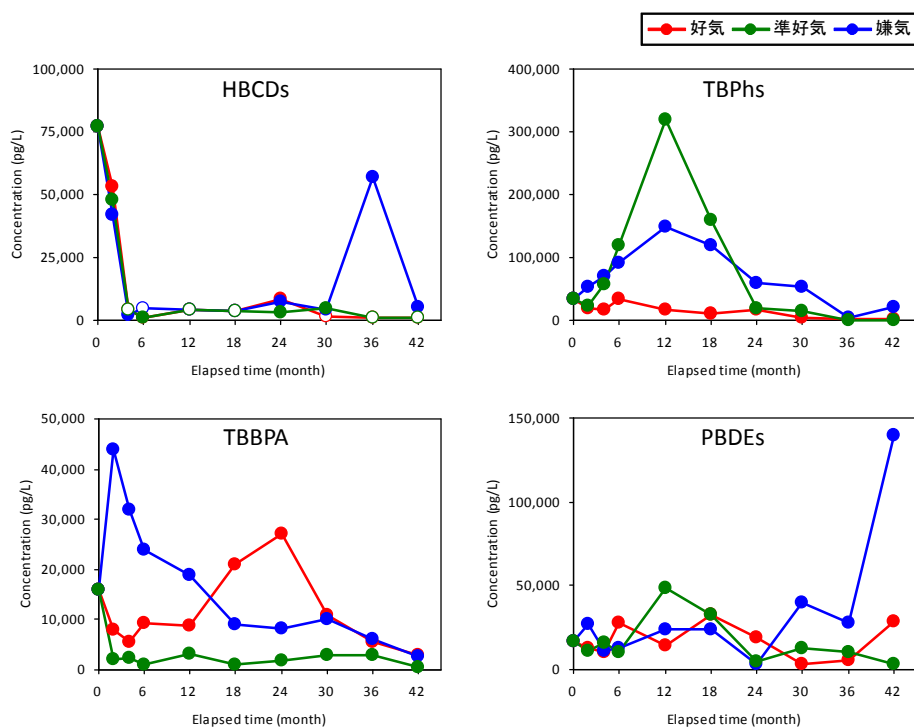


図 13. 浸出水中から検出された BFRs 濃度 (pg/L) の経時的変化
○: 検出下限値以下

つとも大きく(総 PBDEs 濃度の 47~96%)、その組成は、埋立充填物のうちプラスチック試料よりもコンポジット試料と類似していた(図 14)。好気性埋立実験槽の浸出水で他の 2 系列よりも 10 臭素化体の割合が低く、また、低臭素化体の割合が高い傾向が認められたことから、好氣的雰囲気において BFRs の生分解が進み、高臭素化 PBDEs の一部が脱臭素化した結果と考えられた。

次に、浸出水から検出された各種 BFRs 濃度の総和の経時的変動を図 15 に示す。前述の通り埋立実験槽からの溶出パターンは物質ごとに異なったが、対象とした BFRs 総濃度で比較したところ、嫌気性埋立の方が好気性埋立よりも BFRs の流出量が多く、その流出は長期間継続することが示唆された。準好気性埋立実験槽の内部は実験開始

800 日付近までは嫌氣的な状態であったため、嫌気性埋立実験槽と同程度の BFRs 溶出が続いたものと考えられた。その後、実験開始 24 カ月後以降に準好気性埋立実験槽からの BFRs 溶出量が明らかに減少したことは、埋立実験槽内部に大気を取り込まれ始めたことにより好氣的条件下での生分解が促進されたためと考えられた。途上国の多くの最終処分場の内部は嫌氣的な雰囲気であると考えられるため、投棄物由来の BFRs の溶出は長期的に継続す

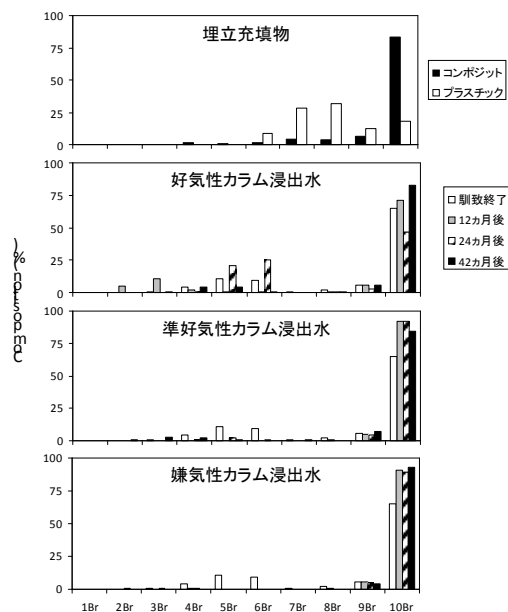


図 14. 埋立充填物および浸出水から検出された PBDE 同族体の組成

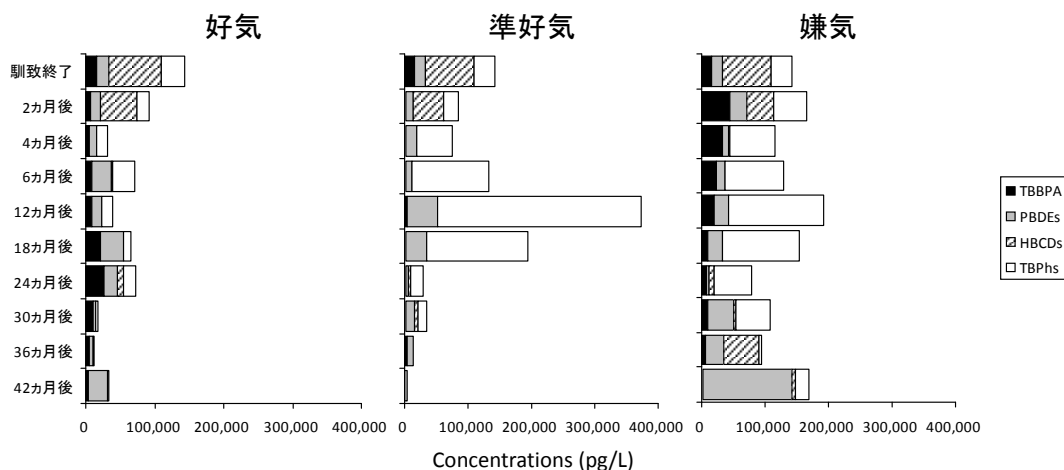


図 15. 浸出水から検出された BFRs 濃度 (pg/L) の経時的変化

るものと予想される。また、適切な遮水工を施していない場合は、浸出水に流出した BFR 等有害物質は地下水に容易に到達すると考えられる。生活用水の多くを地下水に依存している地域においては、特に地下水への汚染物質の流入を軽減する対策が必要であろう。

3.3. 浸出水への BFRs 流出率

実験期間中に埋立廃棄物から浸出水に流出した BFRs の流出率を表 6 に示す。化学分析を実施していない期間の浸出水中 BFRs 量は、その前後に実測した浸出水中濃度の平均値を用いて試算した。その結果、実験期間 3 年半の間に埋立槽外に排出された BFRs は初期充填量の 0.001~0.58%

と少なかった。いずれの実験槽においても BFRs 流出率は TBPhs が最も高く、本物質の水溶解度の高さを反映した結果と考えられた。次いで PBDEs>HBCDs>TBBPA の順で流出率が高かった。埋立構造別に比較したところ、好気性埋立の方が嫌気性埋立よりも浸出水への BFRs 流出率が低かった。このことは、好気性埋立実験槽では浸出水中に溶出した BFRs が生分解された結果と考えられた。BFRs は蒸気圧が低いことから、埋立処分された難燃製品や廃棄物から気化した BFRs が大気へ直接放出される可能性は小さく、その大半は埋立実験槽内の廃棄物中に残存していると考えられた。最終処分場の安定化には数十年はかかると考えられることから、今後、より中長期スケールで BFRs の溶出挙動について検証を継続する必要があるだろう。

表 6. 浸出水への BFRs 流出率(%)*

	PBDEs	TBBPA	TBPhs	HBCDs
好気性埋立	0.009	0.003	0.098	0.007
準好気性埋立	0.009	0.001	0.580	0.007
嫌気性埋立	0.018	0.002	0.459	0.011

*充填物中のBFR量を100%として算出、実験期間は42カ月

D. 結論

本研究により、繊維製品が室内での BFRs (HBCDs および PBDEs) 曝露源の一つとして寄与していることが実証された。BFRs の放散は室温 (20°C) で既に認められ、今回試験した最高温度である 80°C においてその放散速度は急増し、放散する異性体/同族体組成も温度依存的な変化をみせた。繊維製品中の BFRs の光分解挙動を調べたところ、HBCDs の光分解は認められなかったが、DecaBDE 製剤が添加された製品については BDE 209 の光分解に伴う PBDFs の生成が認められた。以上のことから、繊維製品中の HBCDs は PBDEs と比較して太陽光照射に安定であるが、一方で、室内にはより放散しやすいことが示唆された。

分級したハウスダスト試料を化学分析に供した結果、PBDEs の存在量はダスト粒子の比表面積と関係が認められなかったことから、ハウスダスト中の PBDEs は難燃化製品の剥離片に由来するものが多いと考えられた。各粒径に蓄積する PBDEs 及び PBDD/Fs の濃度及び組成を調べた結果、ハウスダストに含まれるこれら物質の定量に適した標準的な代表試料を調整するには、開き目 250 µm のふるい下に回収されたダスト試料から繊維状物質を除

去する方法が適していると考えられた。

また大型埋立シミュレータ実験により、途上国の埋立地においても廃棄物由来の BFRs が周辺環境へ流出していることが示唆された。好気性埋立の方が嫌気性埋立よりも BFRs 流出量が少なかったことから、周辺環境への BFRs 溶出量の低減には、埋立地内部への空気の供給により浸出水中 BFRs の生分解を促進させることが効果的と考えられた。

E. 参考文献

- 1) Osako M, Kim YJ, Sakai SI. 2004. Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan. *Chemosphere* 57: 1571–1579.
- 2) Oliaei F, Weber R, Watson A. 2010. PBDE contamination in Minnesota Landfills, waste water treatment plants and sediments as PBDE sources and reservoirs. *Organohalogen Compounds* 72
- 3) Daso AP, Jatoki OS, Odendaal JP, Olujimi OO. 2012. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl (BB-153) in landfill leachate in Cape Town, South Africa. *Environ. Monit. Assess.* (published online)
- 4) Odusanya DO, Okonkwo JO, Botha B. 2009. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in leachate from selected landfill sites in South Africa. *Waste Management* 29: 96–102.
- 5) Weber R, Watson A, Forter M, Oliaei F. 2011. Persistent organic pollutants and landfills – a review of past experiences and future challenges. *Waste Management & Research* 29: 107–121.
- 6) Kajiwara N, Sueoka M, Ohiwa T, Takigami H. 2009. Determination of flame-retardant hexabromocyclododecane diastereomers in textiles. *Chemosphere* 74: 1485–1489.
- 7) 倉持秀敏、前田光治、Kim Young Han、酒井伸一. 2009. BFRs の蒸気圧の測定. 第 18 回環境化学討論会講演要旨集、276–277.
- 8) Mandalakis M, Stephanou EG, Horii Y, Kannan K. 2008. Emerging contaminants in car interiors: Evaluating the impact of airborne PBDEs and PBDD/Fs. *Environ Sci Technol* 42: 6431–6436.
- 9) 倉持秀敏. 2009. 環境動態モデルのための難燃剤の物理化学パラメータの測定と推算モデルの開発・評価, 家庭系廃製品の残留性化学物質と 3R シナリオ解析、廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書 第 4 章、pp.71–93.
- 10) Harrad S, Abdallah MA, Covaci A. 2009. Causes of variability in concentrations and diastereomer patterns of hexabromocyclododecanes in indoor dust. *Environ Int* 35: 573–579.
- 11) Kajiwara N, Noma Y, Takigami H. 2008. Photolysis studies of technical

- decabromodiphenyl ether (DecaBDE) and ethane (DeBDethane) in plastics under natural sunlight. *Environ Sci Technol* 42: 4404–4409.
- 12) Webster TF, Harrad S, Millette JR, Holbrook RD, Davis JM, Stapleton HM, Allen JG, McClean MD, Ibarra C, Abdallah MA, Covaci A. 2009. Identifying transfer mechanisms and sources of decabromodiphenyl ether (BDE 209) in indoor environments using environmental forensic microscopy. *Environ Sci Technol* 43: 3067–3072.
- 13) Suzuki G, Kida A, Sakai S, Takigami H. 2009. Existence state of bromine as an indicator of the source of brominated flame retardants in indoor dust. *Environ Sci Technol* 43: 1437–1442.
- 14) Yamamoto N, Takahashi Y, Yoshinaga J, Tanaka A, Shibata Y. 2006. Size distribution of soil particles adhered to children's hands. *Arch Environ Contam Toxicol* 51: 157–163.

F. 研究発表

1. 論文発表

Takigami, H., Suzuki, G., Sakai, S. (2010): Screening of dioxin-like compounds in bio-composts and their materials: Chemical analysis and fractionation-directed evaluation of AhR ligand activities using in vitro bioassay (DR-CALUX). *Journal of Environmental Monitoring* 12(11) 2080–2087.

梶原夏子、貴田晶子、滝上英孝 (2011) : 可搬型蛍光 X 線分析計による各種製品部材中 RoHS 指令対象物質のスクリーニング調査, *環境化学*, 21(1), 13-20

梶原夏子、滝上英孝 (2011) 不適正な E-waste 処理に伴うポリ臭素化ジフェニルエーテル汚染の現状と課題. *廃棄物資源循環学会* 22, 159–168.

Kajiwara, N., Noma, Y., Takigami, H. (2011) Brominated and organophosphate flame retardants in selected consumer products on the Japanese market in 2008. *Journal of Hazardous Materials* 192, 1250–1259.

2. 学会発表

小瀬知洋, 滝上英孝, 酒井伸一: モデルルームを用いた製品負荷試験における難燃剤の室内放散と制御, 第 18 回環境化学討論会 (つくば, 2009/06) 同講演要旨集, 280-281.

Tomohiro KOSE, Hidetaka TAKIGAMI and Shin-ichi SAKAI. (2009) Behavior analysis and control of brominated flame retardants from household products using model rooms. *Organohalogen compounds*, 71, 1422-1427.

Takigami H. (2009) Brominated flame retardants (BFRs) as household hazardous compounds -Occurrence, sources and control of BFRs in our daily life-. Kyoto Workshop 3R (Reduce, Reuse & Recycle) Waste Manage. October, Kyoto.

Kajiwara N, Takigami H. Behavior of additive brominated flame retardants in textile products. 5th International Symposium on Brominated Flame Retardants (BFR2010), Kyoto Japan, 2010/4.

Honda, M., Suzuki, G., Kajiwara, N., Takigami, H., Takasuga, T., Noma Y. (2010): Hexabromocyclododecanes in Dust from Public Facilities and Business Places in Japan. 5th International Symposium on Brominated Flame Retardants, Kyoto, Japan, April, Abstract CD, 90136.

Takigami, H., Suzuki, G., Hirai, Y., Sakai, S. (2010): Occurrence and Control of Brominated Flame Retardants in a Laundry Factory for Home and Office Cleaning Utensils. 5th International Symposium on Brominated Flame Retardants, Kyoto, Japan, April, Abstract CD, 90160.

Takigami, H., Suzuki, G., Hirai, Y., Sakai, S. (2010): Occurrence of organophosphate flame retardants and plasticizers in a laundry factory for home and office cleaning tools. 30th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN 2010), San Antonio, Texas, USA, September, Abstract Book, ID 1358.

滝上英孝 (2010): 有機臭素系難燃剤の製品ライフサイクルを通じたリスク評価と管理, 平成 22 年度土木学会環境工学委員会研究ワークショップ「環境工学の新しいチャレンジ: 有害物質管理の最前線」, 東京, 4 月

滝上英孝・鈴木剛・平井康宏・酒井伸一 (2010): 清掃用品のクリーニング工場における臭素系難燃剤の集積と挙動調査, 第 19 回環境化学討論会, 春日井市, 6 月, 講演要旨集, 160-161.

梶原夏子, 滝上英孝 (2010): 可搬型 XRF による各種製品部材中 RoHS 指令対象物質の

スクリーニング調査, 金沢, 11 月, 第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会予稿集, 575-576.

Takigami, H. (2011): Surveys of hazardous chemicals at life-cycle stages of articles/products. TPM related workshop (NIER and NIES), Incheon, Korea, January.

滝上 英孝, BFR のライフサイクルを通じた環境影響とその管理について (研究サイドから), 第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会廃棄物資源循環学会物質フロー研究部会 (東京, 2011/11)

滝上 英孝, 化学物質のリスク (企画セッション リスク解析学の環境リスク評価への適用) 第 48 回環境工学研究フォーラム (名古屋, 2011/11)

滝上 英孝, 製品ライフサイクルにおける化学物質リスクの評価と管理について, 化学物質の安全管理に関するシンポジウムー新しい化学物質等のリスク問題へのアプローチ (東京, 2012/02)

滝上英孝・梶原夏子・鈴木 剛・染矢雅之・酒井伸一 (2012): 製品ライフサイクルにおける臭素化ダイオキシン類の挙動と制御, 臭素系ダイオキシンに係る環境省ワークショップ, 東京, 2 月.

第3章 臭素系および芳香族リン酸エステル系難燃剤の物性測定

分担研究者 倉持秀敏(国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター)

研究要旨

PBDEs (ポリ臭素化ジフェニルエーテル類) 代替難燃剤である臭素系難燃剤 (BFRs) および芳香族リン酸エステル系難燃剤 (APEs) の蒸気圧データの整備を目的として、気体流動法 (Gas saturation 法: GS 法) を用いてそれらの蒸気圧を測定した。測定した難燃剤は、BFRs としてヘキブロモベンゼン (HBBz) と 1,2-ビス (2,4,6-トリブロモフェノキ) シエンタン (BTBPE) とし、APEs としてトリフェニルホスフェート (TPP)、トリクレジルホスフェート (TCP)、レゾルシノールビスジフェニルホスフェート (RDP)、ビスフェノール A ビス-ジフェニルホスフェート (BDP)、レゾルシノールビスジキシレニルホスフェート (RXP) とした。さらに、PBDEs の一つであり、蒸気圧が直接法にて測定されていない BDE-153 も測定対象とした。これらの蒸気圧データを Clausius-Clapeyron の式で相関することにより、昇華もしくは蒸発エンタルピーを求め、さらに、25°Cにおける蒸気圧を推定した。BTBPE、RXP、RDP、BDP の蒸気圧が極めて低いことが明らかとなった。これらの難燃剤は縮合系であり、縮合構造を持つことにより、蒸気圧が桁違いに低くなることが示唆された。また、これらの難燃剤は大気への揮発性が極めて低いと予想される。

UNIFAC モデルを用いてポリスチレン (PS) 中の HBBz, BTBPE, TPP, RXP, TCP, RDP の活量係数を算出するとともに、得られた蒸気圧データから PS-大気間の分配係数を計算した。分配係数の値をもとに PS から大気への放出ポテンシャルを評価した。

OECD の計算ツール (Pov & LRTP Screening Tool) を用いて、測定した難燃剤の残留性と長距離移動性を簡易評価した。ただし、環境媒体の半減期は EPI-Suite (ver.4.0) を用いて推定した。その結果、両特性の観点から HBBz、BTBPE、RXP は POPs 様の性質を有することが示唆された。しかし、TPP と TCP は POPs 様物質ではないと考えられる。RDP と BDP については、残留性は低いものの、長距離移動性については注意が必要である。

近年、PBDEs 代替として報告され、かつ、物性が未測定の 10 種類の BFRs について、上述の EPI-Suite と OECD の計算ツールを用いて、残留性と長距離移動性を評価した。残留性および長距離移動性の観点から POPs 様と予想される物質は、ビス (2-エチルヘキシル) テトラブロモフタレート (TBPH)、テトラブロモビスフェノール A-ビス (2,3-ジブロモプロピルエーテル) (TBBPA-DBPE)、2,4,6-トリス (2,4,6-トリブロモフェノキシ) -1,3,5-トリアジン (TBPT)、エチレンビス (テトラブロモフタルイミド) (EBTPI)、ペンタブロモトルエン (PBT) であった。また、物性値の感度解析から、特に前者三物質の蒸気圧および水への溶解度と前者四物質のオクタノール/水分配係数を明らかにする必要があり、これらの物性を今後測定すべきであると考えられる。

A. 研究目的

PBDEs（ポリ臭素化ジフェニルエーテル）代替として利用される臭素系難燃剤（BFR）や非 BFR 系の芳香族リン酸エステル（APEs）の環境挙動の予測や曝露評価を行うには、運命予測モデルもしくは曝露評価モデルへの入力パラメータとして、水への溶解度、オクタノール/水分配係数、蒸気圧などの物理化学パラメータが必要不可欠である。特に、曝露評価においては、蒸気圧が最も重要なパラメータと考えられる。しかしながら、それらの蒸気圧レベルは非常に低く、論文等に報告されているデータ数もごく僅かである。そこで、代替難燃剤の蒸気圧データの整備を目的として、PBDEs 代替の BFRs および APEs の蒸気圧を明らかにし、得られた実測データの温度依存性から 25°Cにおける蒸気圧を推定する。

単に代替難燃剤の蒸気圧を測定するだけでなく、得られた実測データから室内曝露評価において必要となる難燃剤の高分子樹脂-大気間の分配係数を導くことも重要と考え、分子熱力学モデルの一つである UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient) モデルから得られる活量係数を用いて、ポリスチレンと大気間の分配係数を計算し、それらの大気への放出ポテンシャルを考察する。

また一方、上記の難燃剤の半減期を EPISuite から推定し、得られた半減期と実測した物性データを用いて、OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) の計算ツールにより、それらの難燃剤の残留性および長距離移動性を計算し、POPs (Persistent Organic Pollutants : 残留性有機汚染物質) 様物質かどうかを簡易的に評価する。

さらに、この評価ツールを用いて、近年 PBDE 代替として報告され、かつ、物性が未測定 of 10 種類の non-PBDE の BFRs (図 1) について、それらの残留性と長距離移動性を評価し、POPs 様の可能性が高い BFRs を選定するとともに、感度解析から選定された BFRs の中で測定すべき物性を提示する。

B. 研究方法

1. 蒸気圧測定

1-1. 実験試薬

non-PBDE の BFRs として、ヘキブロモベンゼン (HBBz、98%) をシグマアルドリッチから、1,2-ビス(2,4,6-トリブロモフェノキシ) エタン (BTBPE、98.8) を関東化学から購入した。APEs として、トリクレジルフォスフェート (TCP、99%) を東京化成工業から、トリフェニルホスフェート (TPP、99%) をアルドリッチから購入し、縮合系の APEs として、レゾルシノールビスジフェニルホスフェート (RDP、67.4%) とレゾルシノールビスジキシレニルホスフェート (RXP、97%) ならびにビスフェノール A ビス-ジフェニルホスフェート (BDP、89.2%) は大八化学工業から提供いただいた。6 臭素化 PBDE である 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether (BDE-153、99.3%) は AccuStandard 社から購入

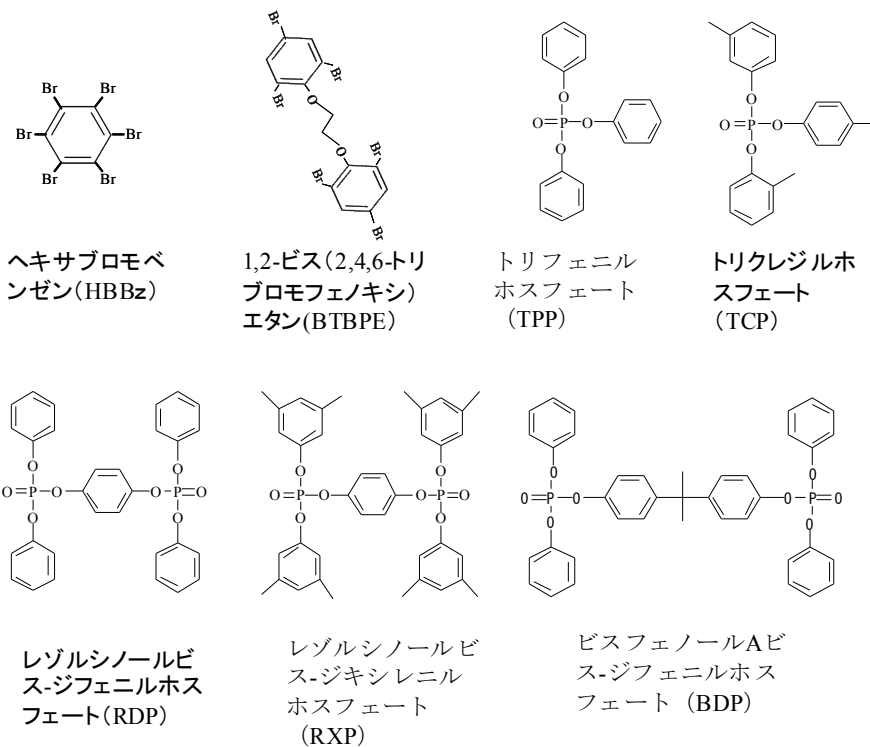


図1. 測定対象物質の化学構造式

した。TCP、RDP、BDP は常温で液体であり、それ以外は固体であった。試薬は精製処理をせずそのまま用いた。蒸気圧測定において捕集しきれなかった蒸気を捕集するための吸着カートリッジとして、Sep Pak PS-Air (Waters) を使用した。高速液体クロマトグラフ (HPLC) 分析用の移動相としてアセトニトリル (HPLC 用, 和光純薬工業) もしくはメタノール (HPLC 用, 和光純薬工業) を用いた。HPLC 分析に用いた水は、Synthesis A10 (日本ミリポア) から得られる超純水(比抵抗値 $18.2 > \text{MO} \cdot \text{m}$)とした。また、試料回収用溶媒として移動相用のアセトニトリルもしくはトルエン (蛍光分析グレード、ナカライテスク) を用いた。

1-2. 蒸気圧の測定方法

まず、常温固体試料に対する気体流動法 (Gas saturation : GS 法) の概略を下記に述べる。GS 法は、ガラスビーズに試料を担持させ、そのガラスビーズをステンレスカラムに充填し、一定温度下において窒素ガスを通気させ、カラム内で発生する飽和蒸気量を分析することによって、蒸気圧を測定する方法である。本研究の測定装置は、OECD のテストガイドライン¹と Rordorf らの文献²を参考にして製作した装置である。その概略を図 2 に示す。本装置は、飽和蒸気発生部と蒸気濃縮部から成り立っている。

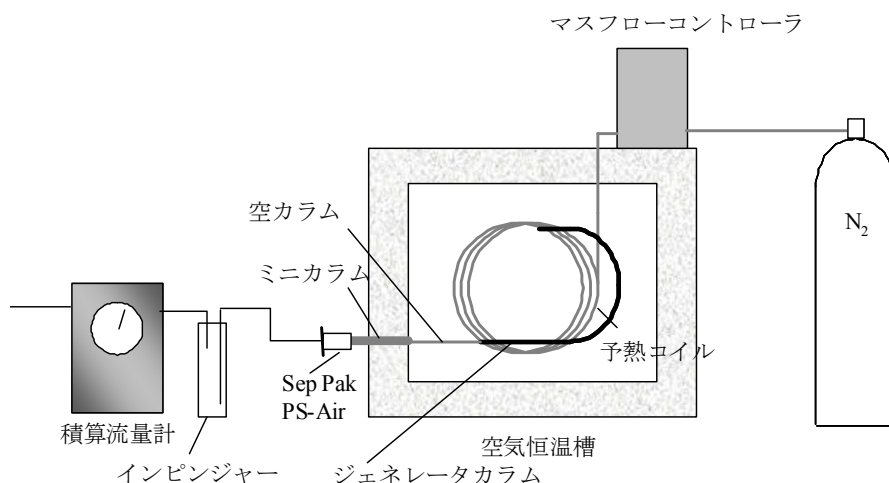


図2. GS (Gas saturation) 法による蒸気圧測定装置の概略

飽和蒸気発生部は、窒素ボンベ、マスフローコントローラ、空気恒温槽、予熱カラム、ジェネレータカラムにより構成されている。ジェネレータカラムについては、内径 2.2mm、長さ 600mm のステンレスカラムに測定試料をコーティングした 60-80 メッシュのガラスビーズ (Chromosorb AWA; Chromatography Research Supplies)を充填することによって作成した。測定試料のコーティング量は概ねガラスビーズの重量の 0.02% とした。コーティングしたガラスビーズの作成方法を以下に述べる。まず、ビーズを高速溶媒抽出機 ASE200 (Dionex)にて水とアセトンで洗浄した。その後、洗浄したビーズを 80°C のオーブンで半日間乾燥させた。次に、測定試料をビーズの重量に対して約 10 倍量のアセトンに溶解させて、アセトン溶液にビーズを浸漬させた。ビーズを含むアセトン溶液からアセトンをエバポレータと窒素ガスパージによって蒸発させ、測定試料をビーズにコーティングさせた。

窒素ガス (キャリアーガス) を平衡温度まで加熱するために、予熱カラムとして、3000mm のステンレス空カラムを用いた。本実験では、窒素ガスを $10\sim 40\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ の流量で空気恒温槽内にあるジェネレータカラムへ通気させ、ジェネレータカラム内で飽和蒸気を発生させた。空気恒温槽の温度制御は、 $\pm 0.02\sim 0.05^\circ\text{C}$ であった。

蒸気濃縮部は、ジェネレータカラムから排出された飽和蒸気を濃縮する部分である。濃縮部分は、長さ 100mm の空カラム、Sep Pak PS-Air、それらを繋ぐミニカラムから構成されている。Sep Pak PS-Air から後ろはインピンジャーがあり、その後段に湿式の積算流量計につながっている。実験終了後には、空カラム、ミニカラム、Sep Pak-PS-Air のそれぞれに 5mL のアセトニトリルもしくはトルエンを通液し、捕集した測定試料を溶出させた。

最後に、濃縮部の洗浄で得られたアセトニトリル溶液もしくはトルエン溶液をそれぞれ HPLC-UV (Waters セパレーションモジュール 2695+紫外線吸光検出器 2487) とガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS (Agilent Technologies GC System 7890A+5975C MSD)) にて分析した。分析条件を表 1 に示す。

表 1. HPLC-UV および GC/MS による分析条件

HPLC-UV 分析

分析カラム : Wakosil-II5C18HG (和光純薬工業)、3.0×150mm

カラムオープン : 40□

流量 : 1 mL/min

HBBz

移動相 : メタノール:水=90:10

紫外線吸収検出器の波長 : 254nm

BDE-153

移動相 : メタノール:水=92:8

紫外線吸収検出器の波長 : 254nm

TPP

移動相 : アセトニトリル:水=60:40

紫外線吸収検出器の波長 : 254nm

TCP

移動相 : アセトニトリル:水=70:30

紫外線吸収検出器の波長 : 254nm

RDP

移動相 : メタノール:水=72:28

紫外線吸収検出器の波長 : 254nm

BDP

移動相 : アセトニトリル:水=80 : 20

紫外線吸収検出器の波長 : 254nm

RXP

移動相 : アセトニトリル:水=90:10

紫外線吸収検出器の波長 : 254nm

GC/MS 分析

BTBPE

分析カラム : HP-5ms : 0.25mm (径) ×30m (長さ) ×0.25μm (膜厚) (Agilent J&W)

インジェクター温度 : 250°C

オープン温度 : 50°C、2 分保持→10°C/min で 300°C→8 分保持

イオン源温度 : 230°C、MS 温度 : 150°C

ガス流量 : 1.2mL/min

分析後、アセトニトリル溶液もしくはトルエン溶液の濃度から捕集量 (Q) を求めた。さらに、次式のように、 Q を通気した窒素ガス量 (V) で除して、さらに、分子量 (M_w) とガス定数 (R) を用いて、蒸気圧 (p_i) を求めた。

$$p_i = \frac{Q}{V} \frac{RT}{M_w} \quad (1)$$

一方、常温で液体の TCP と RDP および BDP に対する測定法では、カラムの作成のみを下記のように変更した。測定試料は粘性が非常に高いため、試料を直接ポンプで充填カラムに送液することは困難であった。そこで、測定試料をその 9 倍量もしくは 4 倍量のメタノールに溶解させ、そのメタノール溶液を高圧ポンプに接続し、疎水化した 60-80 メッシュのガラスビーズ (Chromosorb WAW-DMCS; Chromatography Research Supplies) を充填したステンレスカラムに通液した。その後、カラムを 80°C~100°C のオープンに入れてメタノールをゆっくり揮発させ、さらにカラム内に窒素を流しながら 120°C で加熱し、完全にメタノールを揮発させて、カラム内のガラスビーズに液体試料をコーティングさせた。コーティング重量はビーズに対して概ね 10~40% 程度とした。

RDP と BDP の蒸気圧はかなり低いと予想されるため、測定温度を高温にする必要があった。しかし、熱分解する可能性もあることから、本研究では、熱天秤によりそれらの熱分解曲線を求めて、測定温度上限を設定した。

2. 高分子樹脂-大気間の分配係数の計算

高分子樹脂中の難燃剤の大気への放出ポテンシャルを予測するために、次式のように樹脂-大気間の分配係数 (K_{ra}) を定義する。

$$K_{ra} = \frac{C_r}{C_a} \quad (2)$$

ここで、 C_a は大気中の難燃剤の濃度 (mol/L)、 C_r は樹脂中の難燃剤の濃度 (mol/L) を示す。本研究では、高分子樹脂としてポリスチレンを適用した。

K_{ra} は、難燃剤の濃度をモル濃度からモル分率へ変換し、平衡条件である各相の化学ポテンシャルもしくはフガシチが等しいという平衡条件を用いて、次式のように整理できる。

$$K_{ra} = \frac{C_r}{C_a} = \frac{zx_i^r}{ny_i} = \frac{zx_i^r P}{nx_i^r \gamma_i^r p_i^0} = \frac{zRT}{\gamma_i^r p_i^0} \quad (3)$$

$$n = \frac{P}{RT} \quad (4)$$

$$z = \frac{1000\rho(1-f)}{Mr} \quad (5)$$

ここで、 y_i は大気中の難燃剤の濃度 (モル分率)、 x_i^r は樹脂中の難燃剤の濃度 (モル分率)、

表2. PS、HBBz、BTBPE、TPP、TCP、RXP、RDPの UNIFACモデルのグループ分け

化合物	UNIFAC モデルのグループ分け
ポリスチレン (PS)	5×ACH, 1×ACCH, 1×CH
ヘキサブロモベンゼン(HBBz)	6×AC, 6×Br
1,2-ビス (2,4,6-トリブロモフェノキシ) エタン (BTBPE)	6×AC, 4×ACH, 2×AC-O, 2×CH ₂ , 6×Br
トリフェニルフォスフェート(TPP)	3×AC, 15×ACH, 1×ArPO ₄
トリクレジルフォスフェート (TCP)	3×AC, 12×ACH, 3×ACCH ₃ , 1×ArPO ₄
レゾルシノールビスジキシレニルホスフェート (RXP)	6×AC, 16×ACH, 8×ACCH ₃ , 2×ArPO ₄
レゾルシノールビスジフェニルホスフェート (RDP)	6×AC, 24×ACH, 2×ArPO ₄

P は全圧 (Pa)、 p_i^o は飽和蒸気圧 (Pa)、 n は大気中の難燃剤の濃度の単位変換因子、 z は樹脂中の難燃剤の濃度の単位変換因子、 γ_i は樹脂中の難燃剤の活量係数、 M_r はポリスチレン (PS) モノマーの分子量 (g/mol)、 ρ は PS の密度 (g/L)、 f は難燃剤の添加率である。添加率は、日本難燃剤協会の Web ページ³や大八木らの発表⁴を参考にして 10%とした。また、密度については、日本スチレン工業会の MSDS⁵を参考にしてその値を 1.05 g/L とした。最後に、難燃剤の活量係数を入手できれば、 K_{ra} を計算できる。

難燃剤の活量係数の求め方については、下記に説明する。まず、高分子樹脂中の難燃剤の活量係数 γ_i は、UNIFAC モデル (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients)⁶によって推算した。UNIFAC モデルとは、UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical)⁷という活量係数式にグループ寄与法⁸の概念を導入したモデルであり、分子をあるグループに分割し、グループの形状パラメータとグループ間相互作用パラメータから活量係数を計算するモデルである。本来、UNIFAC モデルは液体に用いるモデルであるが、モデルの変形式や修正式が高分子溶液の相平衡に利用されていることから、本研究においては、高分子樹脂中の難燃剤の活量係数の推算に UNIFAC モデルを適用した。また、本研究では、高分子樹脂の重合度は考慮せずに、高分子樹脂を繰り返し単位であるモノマーの集合体として定義している。UNIFAC モデルでは、成分 i の活量係数 (γ_i) は下記の式によって求められる。

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{Comb}} + \ln \gamma_i^{\text{Res}} \quad (6)$$

γ_i は非理想性を表す係数であり、式(6)の第一項 (Combinatorial 項) は分子の形状に起因する非理想性を、第二項 (Residual 項) は分子間の相互作用によって生じる非理想性を表している。UNIFAC モデルには、いろいろな修正式が報告されているが、本研究ではオリジナルの UNIFAC モデルを用いた。UNIFAC モデルの計算では、取り扱う物質をあるグルー

ブに分割する必要がある。高分子樹脂としてポリスチレンや難燃剤の分割法については例として図3に示し、表2に計算で用いたグループを示す。表中のACとArPO₄とはそれぞれAromatic CarbonとAromatic Phosphateの略で、芳香族中の炭素とリン酸を示している。

表2のグループに対応した表面積および体積パラメータの値とグループ間相互作用パラメータの値を表3と4に示す。表4のArPO₄以外の相互作用パラメータは、Hansenらの値⁹を用い、ArPO₄に関するパラメータの値はAshrafらの値¹⁰を用いた。ただし、ArPO₄の表面積および体積パラメータの値は入手できないことから、Yawsのハンドブック¹¹からトリフェニルフォスフェートのvan der Waals表面積および体積を入手し、既存のパラメータ値を逆算して値を求めた。表面積および体積パラメータと相互作用パラメータのグループ分けは若干異なっており、相互作用パラメータでは、CH₂とCHは同一とみなされ、CHで統一されている。同様に、ACHとACも同一とみなされ、ACHで統一されている。

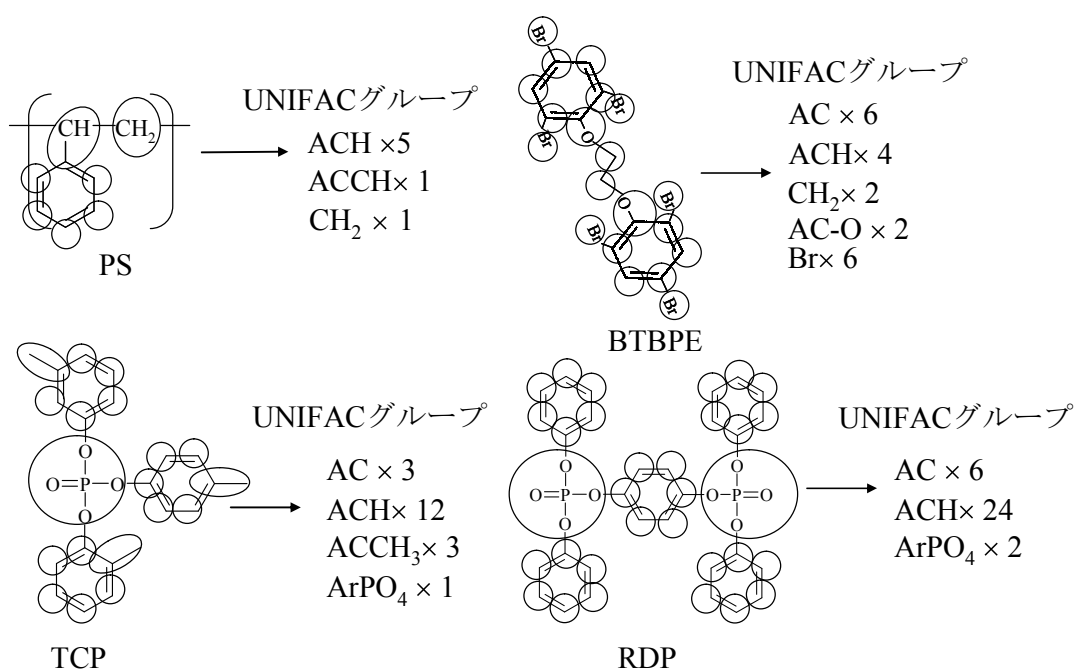


図3. UNIFACモデルにおけるポリスチレン (PS)、1,2-ビス (2,4,6-トリブロモフェノキシ) エタン (BTBPE)、トリクレジルフォスフェート (TCP) およびレゾルシノールビスジフェニルホスフェート (RDP) に対するグループの分け方

表 3. UNIFAC モデルにおける体積(R_k)パラメータと表面積(Q_k)パラメータ

グループ	$R_k / -$	$Q_k / -$
CH ₂	0.6744	0.540
CH	0.4469	0.228
ACH	0.5313	0.400
AC	0.3652	0.120
ACCH	0.8121	0.348
ACCH ₃	1.2663	0.968
ArPO ₄	1.7008	2.532
Br	0.9492	0.832

表 4. UNIFAC モデルのグループ間相互作用パラメータ(a_{ki})

パラメータ	値 / K	パラメータ	値 / K
$a_{CH, ACH}$	61.3	$a_{ACH, CH}$	-11.2
$a_{CH, ACCH}$	76.5	$a_{ACCH, CH}$	-69.7
$a_{CH, ArPO_4}$	312.4	$a_{ArPO_4, CH}$	130.7
$a_{ACH, ACCH}$	167.0	$a_{ACCH, ACH}$	-146.8
$a_{ACH, ArPO_4}$	883.4	$a_{ArPO_4, ACH}$	117.8
$a_{ACCH, ArPO_4}$	420.8	$a_{ArPO_4, ACCH}$	48.9
$a_{ACCH, Br}$	210.0	$a_{Br, ACCH,}$	1112.
$a_{CH, Br}$	479.5	$a_{Br, CH,}$	-31.52
$a_{ACH, Br}$	261.3	$a_{Br, ACH,}$	-154.2
$a_{AC-O, Br}$	-202.3	$a_{Br, AC-O}$	736.4

3. 残留性および長距離移動性の計算

過去の測定を含めると分配挙動を示す物性データを整備できているが、それだけでは、物理化学的特性にのみ起因する環境媒体間の分配性しか考察できない。そこで、本研究では、OECD の評価ツール (P_{ov} (overall persistence) & LRTP (long-rang transport potential) Screening Tool) ^{12,13} を用いて残留性と長距離移動性を簡易的に評価した。 P_{ov} & LRTP Screening Tool を利用するには、入力データとして、分子量、 $\log K_{aw}$ (大気/水分分配係数)、 $\log K_{ow}$ (オクタノール/水分分配係数)、大気、水ならびに土壌における半減期 ($t_{1/2, Air}$, $t_{1/2, water}$, $t_{1/2, soil}$) が必要となる。

K_{aw} は無次元のヘンリー一定数であり、次式により、一般的なヘンリー一定数 ($H_w / \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) から求められる。

$$K_{aw} = \frac{H_w}{RT} \quad (7)$$

さらに、 H_w が直接入手できない場合には、蒸気圧 (p_i) と水への溶解度 (S_w) から次式によって推定できる。

$$H_w = \frac{p_i}{S_w} \quad (8)$$

S_w は以前の研究 ¹⁴ を参考にして入手できることから、式(7)と(8)から K_{aw} を推定した。また、同様の研究より $\log K_{ow}$ の値を入手した。しかし、半減期は入手できないことから、EPI-Suite (version4.0) ¹⁵ を用いて、大気と水における半減期を推算した。水中の半減期については、表 5 のような Aronson らの文献 ¹⁶ を参考に、得られた生物分解のスコア (BIOWIN3 のスコア) に補正を加えて水中の半減期とした。土壌における半減期は水の 2 倍とした。計算に用いたパラメータ値を表 6 に示す。ただし、 K_{aw} は本実験の蒸気圧データを利用することから、結果と考察でその値を示す。

物性値が未測定であり、今後の測定ターゲットになりそうな non-PBDE の BFRs については、Covaci らの文献 ¹⁷ を参考に 10 種類を選定した (図 4 参照)。それらの物性値および環境媒体の半減期について、BDP の評価と同様に EPI-Suite を用いて計算し、OECD の計算ツールを用いてそれらの残留性および長距離移動性を評価した。また、その計算ツールには、オプションとして感度解析 (Monte Carlo Analysis) ツールが組み込ま

表 5. EPI-Suite の BIOWIN3 のスコアと Aronson の補正による水中の半減期

BIOWIN3 のスコア	水中の半減期 ($t_{1/2, water}$) / days
> 4.75	0.17
4.25-4.75	1.25
3.75-4.25	2.33
3.25-3.75	8.67
2.75-3.25	15
2.25-2.75	37.5
1.75-2.25	120
1.25-1.75	240
< 1.25	720

れていることから、物性値もしくは半減期が結果に与える影響を調べ、それらの寄与度も調べた。

表 6. 計算した難燃剤の分子量、 S_w 、 K_{ow} および各環境媒体の半減期 ($t_{1/2}$)

	分子量 / g mole ⁻¹	S_w / mole m ⁻³	$\log K_{ow}$ / -	$t_{1/2, \text{air}}$ / h	$t_{1/2, \text{water}}$ / h	$t_{1/2, \text{soil}}$ / h
HBBz	551.49	1.99×10^{-7}	6.07	11200	2880	5760
BTBPE	687.64	4.06×10^{-10}	8.99	8.64	17300	34600
TPP	329.26	9.02×10^{-3}	4.54	23.52	900	1800
TCP	368.36	7.54×10^{-4}	5.38	9.37	900	1800
RDP	574.43	2.61×10^{-4}	5.79	7.5	900	1800
RXP	686.68	4.51×10^{-6}	6.36	1.25	5760	11500
BDP	692.65	1.51×10^{-5}	6.09	5.472	2880	5760

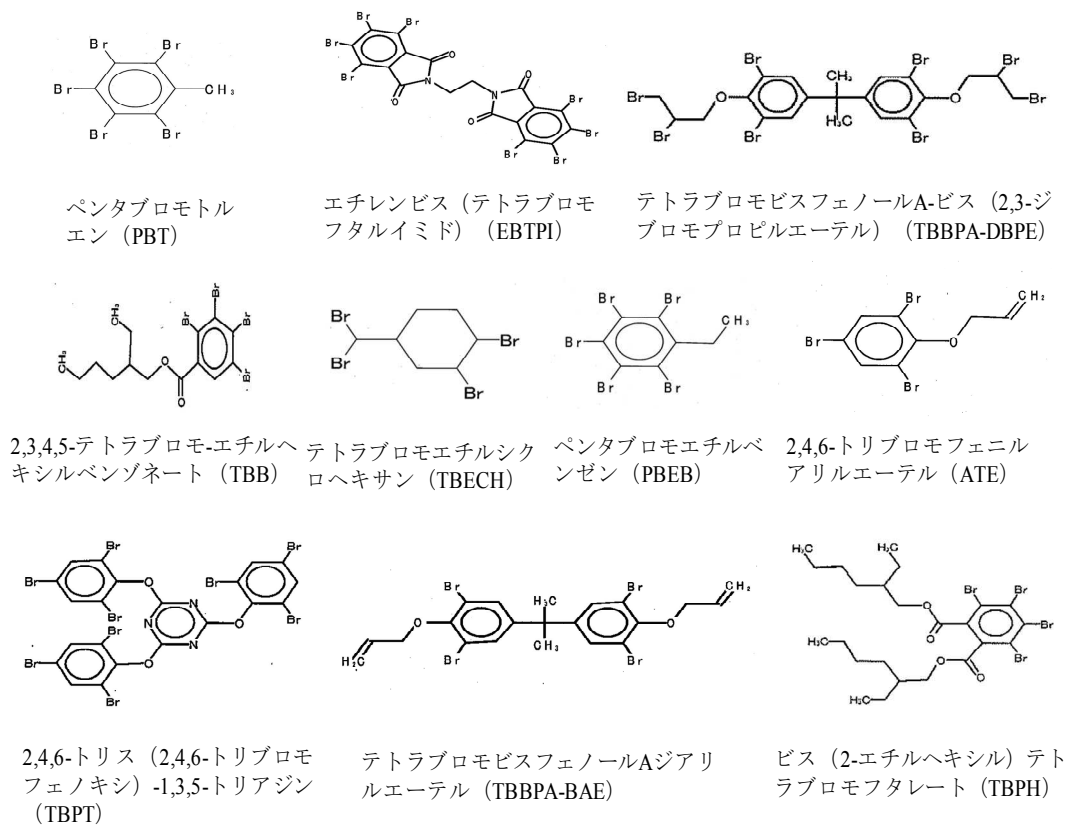


図 4. 本研究で残留性と長距離移動性を評価した non-PBDE の BFRs とその構造式

C. 結果と考察

1. 蒸気圧測定

蒸気圧測定結果を図5にプロットした。また、以前に我々が測定した難燃剤（4～6 臭素化 PBDEs (BDE-47、BDE-99)、ヘキブロモシクロドデカン (HBCD)) のデータ⁹⁾もプロットした。まず、HBBz と BTBPE はともに 6 臭素化物であることから、6 臭素化物である BDE-153 と HBCD の蒸気圧データと比較した。その結果、分子量の最も低い HBBz の蒸気圧が最も高く、逆に、分子量の最も大きい BTBPE が最も低い値となった。次に、APEs については、非縮合系の TTP および TCP と縮合系の RDP、RXP、BDP を比較すると、非縮合系の方が桁違いに高く、BDE-44 や-99 と同じ蒸気圧レベルであった。縮合系では、BDP の蒸気圧が最も低いことが明らかとなった。

温度依存性については、Clausius-Clapeyron の式を用いて定量的に解析を行った。Clausius-Clapeyron の式は次式の通りである。

$$\ln p_i = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{R} \quad (7)$$

ここで、 ΔH_{vap} は蒸発エンタルピー、 ΔS_{vap} は蒸発エントロピーである。ただし、固体の蒸気圧の場合は、それぞれ昇華のエンタルピーとエントロピーとなる。図5のように、温度の逆数に対して蒸気圧の対数をプロットすると、その傾き (SL)、つまり、温度依存性は、 ΔH_{vap} で表され、次式より、 ΔH_{vap} を求めた。

$$\Delta H_{\text{vap}} = -SL \times R \quad (8)$$

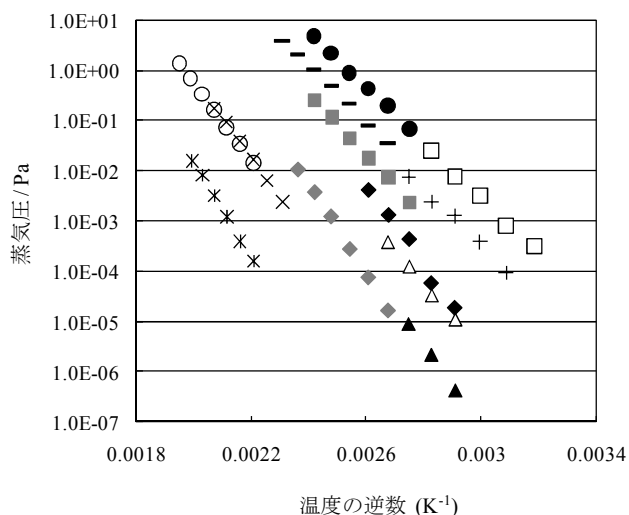


図5. BDPおよび他の難燃剤の蒸気圧

* :BDP, ■: HBBz, ◆: BTBPE, ◆: BDE-153, +:BDE-99*, □: BDE-47*, △: α-HBCD*, ▲: γ-HBCD* (*:Kuramochi et al¹⁸⁾), ○:RXP, ×: RDP

表 7 に ΔH_{vap} および Clausius-Clapeyron の式から推定された 25°C の蒸気圧を示す。蒸気圧の大きさは、非縮合系の APEs が最も高く、次に、BFRs となり、最も低いのは縮合系の APEs で、特に BDP が低く、その値は 6.33×10^{-13} Pa あった。蒸気圧が低いということは大気への揮発性が低いと考えられ、縮合構造にすることは曝露防止の観点からは有効な手段であると考えられる。また、蒸気圧が低いほど ΔH_{vap} の値が高くなる傾向があり、最も高い値は、BDP の ΔH_{vap} は 181 kJmol^{-1} であった。値が大きいということは、温度依存性も大きいことを意味しており、すなわち、温度低下に伴い、蒸気圧が大きく低下することを意味している。

本研究で取り上げた難燃剤の蒸気圧とその温度依存性については本研究によって初めて明らかにされたデータであり、貴重なデータを取得することができた。

表 7. 測定した難燃剤の ΔH_{vap} もしくは ΔH_{sub} と 25°C の蒸気圧 ($p^{o,S}$ と $p^{o,SL}$)

	BDP	TPP	RXP	TCP	RDP	BDE-1 53	HBBz	BTBPE
ΔH_{va} p^{or} $\Delta H_{\text{sub}} /$ J mol^{-1}	181	105	147	107	150	154	118	173
$p^{o,L}$ or $p^{o,S} / \text{pa}$	6.33×10^{-13}	1.54×10^{-5}	2.20×10^{-1} 2	5.86×10^{-6}	1.59×10^{-11}	4.52×10^{-9}	4.84×10^{-7}	2.26×10^{-1} 1

$p^{o,L}$: 液体の蒸気圧、 $p^{o,S}$: 固体の蒸気圧

2. ポリスチレン-大気間の分配係数の推算

ポリスチレン(PS)中の難燃剤の活量係数を UNIFAC モデルにより推算し、難燃剤の PS-大気間の分配係数 (K_{ra}) を求め、その値を表 8 に示すとともに、デカブロモジフェニルエーテル (DeBDE) についての推算結果 (グループ分けとパラメータは参考文献 19 を参照) と比較した。HBBz の値は BTBPE よりも五桁低くなり、非縮合系の APEs の値は縮合系よりも 5~6 桁程度低くなった。したがって、大気への放出ポテンシャルは、非縮合系 APEs や HBBz の方が他の難燃剤に比べて五桁程度大きいと予想される。非縮合系と縮合系間及び HBBz と BTBPE 間の活量係数の差はそれぞれ約 9 倍と約 3 倍であることから、 K_{ra} の差の原因は主に蒸気圧差であると考えられる。また、この結果は、難燃剤の蒸気圧を低く抑えること、つまり、縮合構造にして蒸気圧を低くすることで、大気への放散を抑制できることを示し、低蒸気圧化は曝露低減対策には有効な方法であると考えられる。

DeBDE と比較すると、BTBPE および縮合系 APEs の値は DeBDE と同等の値であり、大気への放出ポテンシャルも同等と推察される。蒸気圧が同じレベルの場合には、活量係数は大きな影響を与えるものの、蒸気圧が桁違いに相違する場合には、 K_{ra} に与える影響は蒸気圧の方が大きいと考えられる。

表 8. ポリスチレン (PS) 中の難燃剤の活量係数 (γ_i) と PS- 大気間の分配係数 (K_{ra})

	温度 / °C	難燃剤添加率 / -	難燃剤のモル分率 / -	Log K_{ra} / -	γ_i / -	蒸気圧 (25°C) / Pa
DeBDE	25	0.1	0.0119	18.1	18.2	$9.02 \times 10^{-13+}$
TPP	25	0.1	0.0340	11.2	9.36	1.54×10^{-5}
RXP	25	0.1	0.0166	17.6	25.8	2.20×10^{-12}
HBBz	25	0.1	0.0206	12.66	10.2	4.84×10^{-7}
BTBPE	25	0.1	0.0166	17.67	3.56	1.34×10^{-11}
TCP	25	0.1	0.0305	11.70	7.60	5.86×10^{-6}
RDP	25	0.1	0.0197	16.32	67.9	1.59×10^{-11}

+ : 文献値²⁰

3. 残留性および長距離移動性の計算

3-1. 測定した難燃剤に対する計算結果

蒸気圧データから推定された 25°C の蒸気圧と水への溶解度 (S_w) を基に、ヘンリー定数 (H_w) と大気/水分配係数 (K_{aw}) を求めた。その結果を表 9 に示す。 H_w は水から大気への分配性を表している。縮合系の APEs の値が桁違いに低いことから、これらの大気への分配性は極めて低いと考えられる。これは蒸気圧が低いことに加えて、水への溶解度が比較的高いためである。

この表 9 と表 2 の値を OECD の計算ツールへ入力し、残留性と長距離移動性を計算した。その結果を図 6 と表 10 に示す。ただし、図 6 には Kalsmeier ら²¹ が提案している POPs 様の判定値もプロットした。長距離移動性については、以下の二つのパラメータ、すなわち、Characteristic Travel Distance (CTD / km) と Transfer Efficiency (TE / %) があり、図 7 に示すように、CTD は発生源の難燃剤の濃度が 37% へ減少する距離を、TE は発生源から放出されるフラックスと目的地へ降下するフラックスの比を意味している。図 6 より、HBBz、BTBPE、RXP は残留性および長距離移動性の観点から POPs 様と考えられ、逆に TPP と TCP は POPs 様ではないと考えられる。一方、RDP と BDP は残留性が低い、長距離移動性には注意が必要であることが示唆された。

表 9. 本研究で測定した難燃剤のヘンリー定数 (H_w) および大気/水分配係数 (K_{aw})

	BDP	TPP	RXP	TCP	RDP	BDE -153	HBBz	BTBPE
H_w / Pa \cdot m ³ \cdot mol ⁻¹	4.20×10^{-8}	1.71×10^{-3}	4.88×10^{-7}	7.79×10^{-3}	6.08×10^{-8}	5.77×10^{-2}	2.43	5.56×10^{-2}
log K_{aw} / -	-10.77	-6.16	-9.71	-5.50	-10.61	-4.63	-3.01	-4.65

表 10. 本研究で測定した難燃剤に対する OECD の P_{ov} & LRTP Screening Tool による計算結果

	残留性 / days	長距離移動性	
		CTD / km	TE / %
判定値*	195	5097	2.248
BDP	64.8	2182	9.66
TCP	108	275	0.169
RDP	108	1770	7.82
TPP	108	232	0.340
RXP	690	2450	10.8
BDE-153	1050	2870	12.7
HBBz	345	10900	69.1
BTBPE	174	2450	10.8

*: Kalsmeier ら²¹

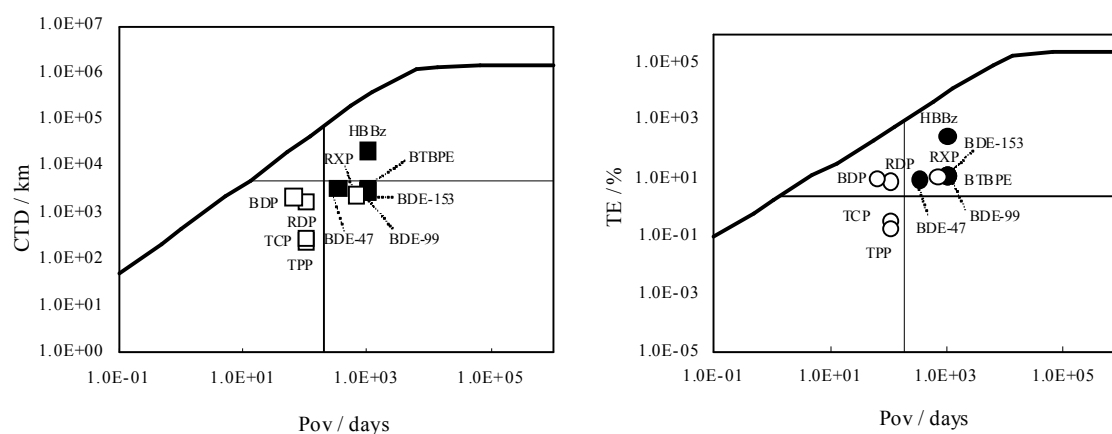


図6. 本研究で測定した難燃剤の残留性(Pov)と長距離移動性(CTD: Characteristic Travel Distance (km)とTE: Transfer Efficiency (%))

■ or ●: BDE-47, BDE-99, BDE-153, HBBz, BTBPE, □ or ○: TPP, TCP, RXP, RDP, BDP
 縦軸と横軸に平行な実線はPOPs様の判定値 (Kalsmeier ら²¹)

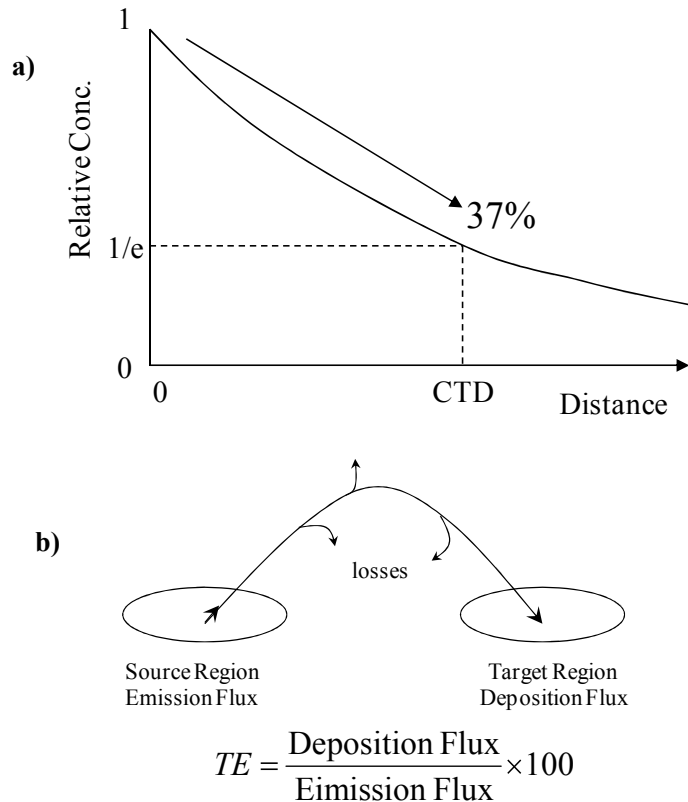


図7. OECDの P_{ov} &LRTP Screening Toolにおける長距離移動性のイメージ
a) Characteristic Travel Distance (CTD), b) Transfer Efficiency (TE)

3-2. 未測定な non-PBDE の BFRs に対する計算結果

10 種類の non-BPDE の BFRs について物性値と環境媒体における半減期を EPI-Suite を用いて計算した。その結果を表 11 に示す。表 11 の値を用いて OECD の計算ツールにより求めた残留性と長距離移動性を表 12 および図 8 に示す。両特性の観点から POPs 様を示す物質は、TBPH、TBBPA-DBPE、EBTPI、TBPT、PBT であった。また、Monte Carlo 解析の結果、つまり、結果に与える物性値および半減期の寄与度を図 9 に示す。TBPH、TBBPA-BDPE、TBPT の大気/水分配係数 (K_{aw}) の寄与度が比較的高いことに加えて、オクタノール/水分配係数 (K_{ow}) についても寄与度が高いことが明らかとなった。さらに、ETBPI については、 K_{ow} の寄与度が極めて高いことがわかった。これらの物性値は信頼性が重要になることから、今後測定すべきであると考えられる。ただし、 K_{aw} を求めるには、蒸気圧および水への溶解度が必要であり、実際には、これらの二つの物性値を測定すべきである。また一方、半減期の寄与が大きいことから、物性測定に加えて、これらの半減期についてもその値の妥当性を検証すべきであろう。

表 11. non-PBDE の BFRs の物性値および環境媒体の半減期(EPI-Suite による推算)

	25 °C の蒸気圧 (p_i) / Pa	水への溶解度 (S_w) / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	オクタン-1/水分配係数 ($\log K_{ow}$) / -	大気/水分分配係数 ($\log K_{aw}$) / -	大気中の半減期 ($t_{1/2, \text{air}}$) / h	水中の半減期* ($t_{1/2, \text{water}}$) / h	土壌中の半減期 ($t_{1/2, \text{soil}}$) / h
TBB	4.57E-06	1.14E-05	8.75	-1.05	11.748	2880	5760
TBBP A-DBP E	8.48E-13	1.16E-10	11.52	-2.56	12.216	172800	345600
TBPH	2.28E-09	1.98E-09	11.95	-0.48	5.88	2880	5760
PBEB	6.20E-04	2.90E-04	7.48	-0.36	111.612	5760	11520
TBEC H	3.31E-02	2.22E-01	4.75	-1.60	27.768	900	1800
ATE	1.35E-02	7.79E-02	5.59	-1.59	3.96	2880	5760
PBT	1.95E-05	9.35E-04	6.99	-2.39	693.864	5760	11520
TBBP A-BAE	2.65E-07	3.12E-07	10.02	-0.67	1.908	17280	34560
EBTPI	1.83E-21	3.03E-09	9.8	-12.64	3.252	17280	34560
TBPT	9.29E-17	1.85E-11	11.46	-5.68	86.688	17280	34560

*: Aronson らの補正¹⁶ (表 5) を利用

表 12. OECD の計算ツールによる non-PBDE の BFRs に関する残留性および長距離移動性 (CTD と TE)

	残留性 / days	長距離移動性	
		CTD / km	TE / %
判定値*	195	5097	2.248
BDE-47	346	3200	8.59
BDE-99	1040	3190	12.7
BDE-153	1050	2870	12.7
TBPH	346	1470	3.19
TBBP-DBPE	10400	2830	12.4
EBTPI	2080	2860	12.7
TBPT	2080	2860	12.7
PBT	687	9520	23.2
PBEB	627	2310	0.0467
TBBPA-BAE	207	152	0.0014
TBB	345	256	0.00674
ATE	105	135	0.00029
TBECH	101	574	0.0141

*: Kalsmeier ら²¹

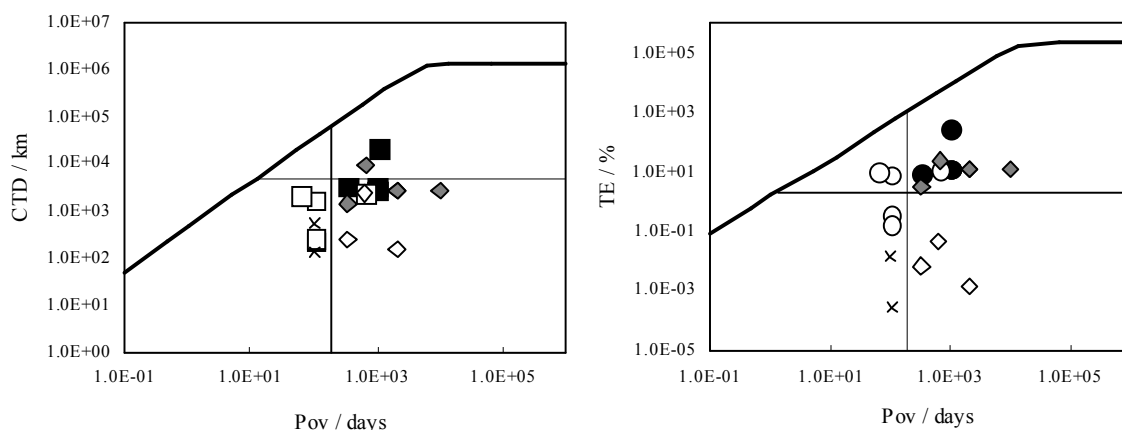
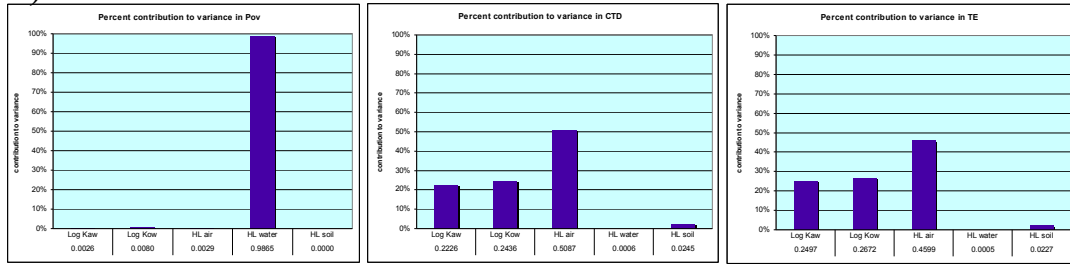


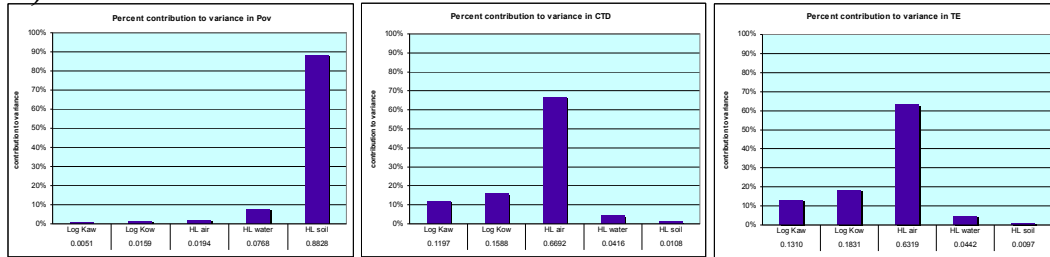
図8. non-PBDEのBFRsに対する残留性(Pov)と長距離移動性 (CTD: Characteristic Travel Distance (km)とTE: Transfer Efficiency (%))および我々が測定した難燃剤との比較

■ or ●: BDE-47, BDE-99, BDE-153, HBBz, BTBPE, □ or ○: TPP, TCP, RXP, RDP, BDP ×: ATE, TBECH, ◇: PBEB, TBBPA-BAE, TBB, ◆: TBPH, TBBPA-DBPE, EBTPI, TBPT, PBT

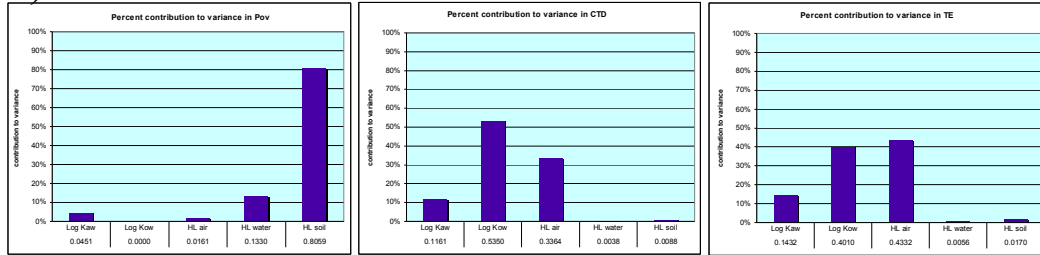
a) TBBPA-DBPE



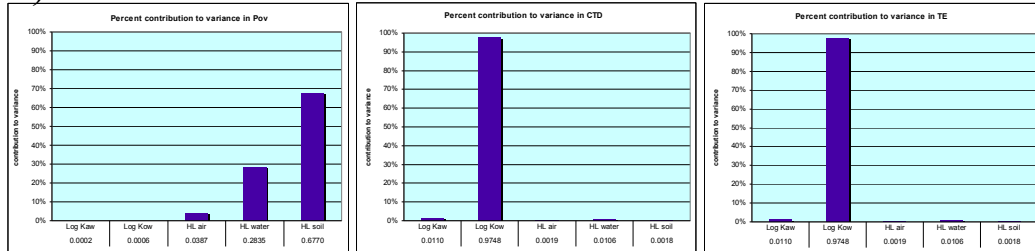
b) TBPB



c) TBPT



d) EBTPI



e) PBT

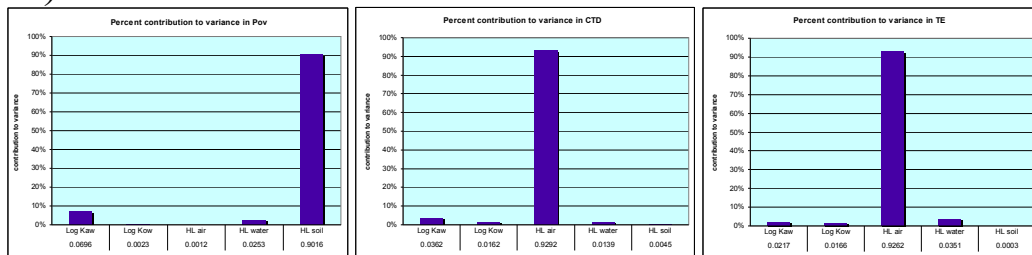


図9. POPs 様と選定された BFRs に対する Monte Carlo 解析の結果
 三つの図は、左から Pov、CTD、TE に対する物性値と半減期の寄与度。
 棒グラフの内容は、の左から $\log K_{aw}$ 、 $\log K_{ow}$ 、 $t_{1/2, air}$ 、 $t_{1/2, water}$ 、 $t_{1/2, soil}$ の寄与度。

D. 結論

気体流動法を用いて、ヘキブロモベンゼン (HBBz)、1,2-ビス (2,4,6-トリブロモフェノキシ) シエンタン (BTBPE)、トリフェニルホスフェート (TPP)、トリクレジルホスフェート (TCP)、レゾルシノールビス ジフェニルホスフェート (RDP)、ビスフェノール A ビス-ジフェニルホスフェート (BDP)、レゾルシノールビスジキシレニルホスフェート (RXP)、2,2',4,4',5,5'-ヘキサブロモジフェニルエーテル (BDE-153) の蒸気圧を測定した。これらの蒸気圧データを Clausius-Clapeyron の式で相関することにより、昇華もしくは蒸発エンタルピーを求め、さらに、25°Cにおける蒸気圧を推定した。BTBPE、RXP、RDP、BDP の蒸気圧が極めて低いことが明らかとなった。これらの難燃剤は縮合系であり、縮合構造を持つことにより、蒸気圧が桁違いに低くなることが示唆された。

UNIFAC モデルを用いてポリスチレン (PS) 中の HBBz、BTBPE、TPP、RXP、TCP、RDP の活量係数を算出するとともに、得られた蒸気圧データから PS-大気間の分配係数を計算した。HBBz、TPP、TCP の値が桁違いに低く、それらの大気への放出ポテンシャルは大きいと推察された。一方、BTBPE、RXP、RDP の値はデカブロモジフェニルエーテルと同等レベルであり、大気への放出ポテンシャルが極めて低いと予想された。

OECD の計算ツール (Pov & LRTP Screening Tool) を用いて、測定した難燃剤の残留性と長距離移動性を簡易評価した。ただし、環境媒体の半減期は EPI-Suite (ver.4.0) を用いて推定した。その結果、HBBz、BTPBE、RXP は POPs 様の性質を有することが示唆された。しかし、TPP と TCP は POPs 様物質ではないと考えられる。RDP と BDP については、残留性は低いものの、長距離移動性については注意が必要である。

近年ポリ臭素化ジフェニルエーテル代替と報告され、かつ、物性が未測定 of 10 種類の BFRs について、それらの物性値と環境媒体における半減期を EPI-Suite を用いて推算した。また、残留性と長距離移動性を OECD の計算ツールを用いて評価した。残留性および長距離移動性の観点から POPs 様と予想される物質は、ビス (2-エチルヘキシル) テトラブロモフタレート (TBPH)、テトラブロモビスフェノール A-ビス (2,3-ジブロモプロピルエーテル) (TBBPA-DBPE)、2,4,6-トリス (2,4,6-トリブロモフェノキシ)-1,3,5-トリアジン (TBPT)、エチレンビス (テトラブロモフタルイミド) (EBTPI)、ペンタブロモトルエン (PBT) であった。これらの BFRs の計算結果に対する感度解析 (Monte Carlo 解析) から、特に前者三物質の蒸気圧および水への溶解度と前者四物質のオクタノール/水分配係数を明らかにする必要性があり、これらの物性を今後測定すべきである。

E. 参考文献

1. Organization for Economic Cooperation and Development OECD. 1995. Vapor Pressure. *OECD GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS* 104. Paris, France. Goodman MA. 1997.

2. Rordorf BF, Sarna LP, Webster GRB. 1986. Vapor pressure for several polychlorinated dioxins by two gas saturation methods. *Chemosphere*, **15**, 2073-2076.
3. 日本難燃剤協会, <http://www.frcj.jp/data/kaisetsu7.html>
4. 大八木直子, 白井義人, 西田治男, ポリ乳酸組成物のケミカルリサイクルにおけるリン酸系難燃剤の影響, FSRJ 第9回討論会, 2006.
5. 日本スチレン工業会, <http://www.jsia.jp/msds/index.html>
6. Fredenslund A, Jones RL, Prausnitz JM. 1975. Group-contribution Estimation of Activity Coefficients in Non-ideal Liquid Mixtures. *AIChE J.*, **21**, 1086-1099.
7. Abrams DS, Prausnitz JM. 1975. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J.*, **21**, 116-127.
8. Reid RC, Prausnitz JM, Poling BE. 1986. *The Properties of Gases and Liquids*, 4th Ed. McGraw-Hill, New York NY, USA.
9. Hansen HK, Rasmussen P, Fredenslund A. 1991. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 2352-2355.
10. Ashraf SM, Ramakrishna M, Prasa DHL, Bhagwanth Rao M. 1999. Contributions of additional group interaction parameters through limiting activity coefficient measurements on aliphatic alcohols, aromatic hydrocarbons, ketones and an ester in organic phosphates, *Chem. Eng. J.*, **72**, 31-36.
11. Yaws CL. 1999. *Chemical Properties Handbook*, McGraw Hill, New York, USA.
12. http://www.oecd.org/document/17/0,3343,en_2649_34373_40754961_1_1_1_1,00.html.
13. Wegmann F, Cavin L, Macleod M, Scheringer M, Hungerbuhler K. 2009. The OECD software tool for screening chemicals for persistence and long-range transport potential, *Environ. Model. Software*, **24**, 228-237
14. 倉持秀敏, 滝上英孝, 酒井伸一 2008. 芳香族リン酸エステル難燃剤の物理化学パラメータの測定と推定, 第17回環境化学討論会, 同講演要旨集, 150-151.
15. <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>.
16. Aronson D, Boethling R, Howard P, Stiteler W, 2006. Estimating biodegradation half-lives for use in chemical screening, *Chemosphere*, **63**, 1953-1960
2. Covaci A, Harrad S, Abdallah MAE, Ali N, Law RJ, Herzke D, Cynthia A. de Wit CA, 2011. Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour, *Environ. Int.* **37**, 532-556

3. Kuramochi H, Sakai S. Measurement of vapor pressures of some PBDEs and HBCD diastereoisomers, BFR2010, Kyoto Japan, 2010/4.
4. Kuramochi H, Maeda K, Kawamoto K. 2007. Physicochemical properties of selected polybrominated diphenylethers and extension of the UNIFAC model to brominated aromatic compounds, Chemosphere, **67**, 1858-1865
5. Fu J, Suuberg EM, 2011. Vapor pressure of solid polybrominated diphenyl ethers determined via Knudsen effusion method, ET&C, **30**, 2216-2219
6. Klasmeier J, Matthies M, Macleod M, Fenner K, Scheringer M, Stroebe M, Le Gall AC, Mckone T, Van De Meent D, Wania F, 2006. Application of Multimedia Models for Screening Assessment of Long-Range Transport potential and Overall Persistence, ES&T, **40**, 53-60

F. 研究発表

口頭発表

1. H. Kuramochi, S. Sakai Measurement of vapor pressures of some PBDEs and HBCD diastereoisomers, BFR2010, Kyoto Japan, 2010/4.
2. 倉持秀敏, 前田光治, Kim Young Han, 酒井伸一 臭素系難燃剤の蒸気圧の測定, 第18回環境化学討論会, 2009年, 6月, つくば
3. H. Kuramochi, H. Takigami, S. Sakai MEASUREMENT OF VAPOR PRESSURES OF SOME PBDES AND NON-PBDE FLAME RETARDANTS AND EVALUATION OF THEIR PERSISTENCE AND LONG-RANGE TRANSPORTATION POTENTIAL, Dioxin 2010, San Antonio, USA, 2010/9
4. 倉持秀敏, 滝上英孝, 酒井伸一, 芳香族リン酸エステル系難燃剤の蒸気圧測定, 第19回環境化学討論会, 2010年, 6月, 春日井
5. 倉持秀敏, 滝上英孝, 酒井伸一, 臭素系および芳香族リン酸エステル系難燃剤の蒸気圧の測定, 化学工学会第42回秋季大会, 2010年, 9月, 京都
6. H. Kuramochi, Application of a semi-empirical molecular thermodynamic method for efficient development of POPs reduction technology, 4th Workshop on Reduction of U-POPs in East Asian Countries, Tokyo, 2010/12
7. 倉持秀敏, 滝上英孝, 酒井伸一, 芳香族リン酸エステル系難燃剤の蒸気圧測定 第20回環境化学討論会, 2011年, 7月, 熊本
8. H. Kuramochi, H. Takigami, S. Sakai PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF AROMATIC PHOSPHATE ESTERS AND THEIR PERSISTENCE AND LONG-RANGE TRANSPORTATION POTENTIAL Dioxin 2011, Brussels, Belgium, 2011/8

9. H. Kuramochi, H. Takigami, S. Sakai Vapor pressure of non-PBDE flame retardants and evaluation of their indoor and environmental partitionings ICCE2011, Zurich, Switzerland, 2011/9

第4章 縮合リン酸エステル類難燃剤の使用過程における分解に関する検討

分担研究者 小瀬知洋(新潟薬科大学 応用生命科学部)

滝上英孝(国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター)

研究要旨

ポリ臭素化ジフェニルエーテル類やヘキサブロモシクロドデカン等の有機臭素系難燃剤の代替難燃剤として PC/ABS アロイ、軟質ウレタンフォーム等の難燃化に用いられる縮合リン酸エステル類難燃剤は、旧来の有機リン系難燃剤であるリン酸トリエステル類と比較して、揮発性が低く、可塑性を有さないため樹脂素材の機械特性を損ないにくいという特徴があり、リン酸トリエステル類ではカバー出来なかった分野の代替難燃剤として使用が始まっている。しかしながら縮合リン酸エステル類難燃剤はリン酸エステル結合によるオリゴマー構造を有するため、加水分解をはじめとする高い分解性を有し、揮発性の高い低分子量の分解生成物を生じる可能性が懸念される。そこで、本検討においては縮合リン酸エステル類難燃剤を使用した難燃化製品の使用および廃棄過程における分解と分解生成物の放散リスクを評価することを目的とする。具体的には実際の難燃化製品が用いられる条件を想定して、難燃剤製剤単体を用いて製剤ごとに生じる分解生成物の検索を行う。この結果を踏まえて、難燃剤を添加して模擬的に作成した難燃化プラスチック中における製剤の加水分解性と分解生成物の放散性の検討を行う。また製品の廃棄後を想定して不燃シュレッターに混入した廃プラスチックが最終処分場において埋め立て処理された場合を想定して、難燃化プラスチックの溶出試験をおこなう。市販の縮合リン酸エステル類難燃剤 4 種を直接加水分解した結果、いずれの製剤からも低分子量の加水分解生成物が発生し、なかでも RDP からのフェノールの生成が最も顕著であった。テレビの室内における使用条件下においては、フェノール、ビスフェノール A およびトリフェニルホスフェートの放散が確認された一方で、RDP によって難燃化された PC/ABS 樹脂からのレゾルシノールの放散はほとんど起こらなかった。これらの中でもフェノールは放散性が高く、含有量に対して 1 オーダー低い程度の放散量を示した。ビスフェノール A、トリフェニルホスフェートの放散量は含有量に対して 3~5 オーダー低く、樹脂中には含まれているもののその揮発性の低さから顕著な放散は起こらない傾向を示した。この結果から BDP によって難燃化されたテレビを室内で使用した際のこれらの化合物の曝露リスク評価を行った。結果、もっとも低い曝露マージンを示したフェノールにおいてもその MOE は 900~1,000 であり、呼吸経由の曝露リスクは無いと考えられた。

テレビ廃棄後の廃プラスチックの埋め立て処分時においては、フェノールがその水溶解性の高さから他の 2 物質と比較して高い溶出量を示した。またビスフェノール A は塩基性の条件下においてその溶出が促進され、リスクが高まる可能性が示唆された。15 日間の繰り返し回分方式の溶出試験における積算溶出濃度はフェノールにおいては排水基準値を下

回ったものの、ビスフェノール A においては暫定基準値をやや上回る傾向を示した。しかしながら環境省告示 13 号法の条件下においてはいずれの物質においても基準値を十分に下回っており大きなリスクは無いと考えられた。

A. 研究目的

家庭製品の難燃化に用いられてきた有機臭素系難燃剤（以下 BFR とする）のうちポリ臭素化ジフェニルエーテル類（以下 PBDE とする）の Deca 製剤が RoHS 指令の対象に加わり¹⁾、ヘキサブロモシクロドデカン（HBCD）が残留性有機汚染物質検討委員会第 5 回会合においてリスクプロファイル案の作成に移ることが決定された²⁾ことなどから、BFR を代替する臭素に依存しない難燃剤の開発とその安全性の評価は急務であるといえる。

臭素に依存しない BFR の代替難燃剤として PC/ABS アロイ等の難燃化に用いられる縮合リン酸エステル類難燃剤は、旧来の有機リン系難燃剤であるリン酸トリエステル類と比較して、揮発性が低く、可塑性を有さないため樹脂素材の機械特性を損ないにくいという特徴があり³⁾、BFR の代替難燃剤として部分的に使用が始まっている。しかしながら縮合リン酸エステル類難燃剤は加水分解性を有することで知られるリン酸トリエステル類^{4,5)}と同様のリン酸エステル結合によるオリゴマー構造を有するため、加水分解をはじめとする分解性が高い可能性があり、使用過程において毒性⁶⁾、揮発性の高い⁷⁾分解生成物を生じる可能性がある。そこで本研究においては縮合リン酸エステル類難燃剤による難燃化製品の使用、廃棄過程における分解を調査することを目的とする。

実際の難燃化製品が用いられる条件を想定して、難燃剤製剤単体を用いた分解試験を行い、製剤から生じうる分解生成物の検索を行う。この結果を踏まえて難燃剤製剤を樹脂に添加して作成した模擬難燃化プラスチック中における製剤の加水分解性と分解生成物の分散性の検討を行う。また製品の廃棄後を想定して不燃シュレグダーに混入した廃プラスチックが最終処分場において埋め立て処理された場合を想定して、難燃化プラスチックの溶出試験をおこなう。加えて実際の難燃化製品から採取したプラスチック素材を使用して同様の検討を行う。

B. 研究方法

1. 実験方法

縮合リン酸エステル類難燃剤製剤はリン酸トリエステル類と同様にリン酸にエステル末端基が結合した構造を基本としているが、エステル末端基の代わりに 2 つの水酸基を有する架橋基によって複数のリン酸分子が縮合することによって高分子量化した構造を有する。図 1 に CPFRR 製剤のうち最も典型的な 2 量体の構造を示した。本研究においてはエステル末端基 (R_1) および架橋基 (R_2) の異なる 4 種の縮合リン酸エステル類難燃剤を用いて、難燃化製品の使用条件下を想定した難燃剤製剤単独での分解試験および加水分解試験を行った。本試験においては前述の製剤単独での分解試験と同様に図 2 に示した 4 種の縮合リ

ン酸エステル類難燃剤製剤を使用した。100 mL の三角フラスコ内に 30 mL の純水を入れ、1.0 N の HCl および NaOH を用いて pH を 3, 7, 10 に調整した。三角フラスコ内に 3.0 g の難燃剤製剤を加え、密栓して暗所に設置した恒温振とう水槽内で温度を 20°C および 60°C に設定して 72 時間、150 rpm で水平振とうし、製剤の加水分解性と加水分解による製剤分子中のエステル結合の部位毎の加水分解性の差を検討した。各条件における結果を比較することによって、加水分解性に及ぼす温度および pH の影響を検討した。



図 1. 縮合リン酸エステル類難燃剤の構造と置換基

室内環境における製品の使用条件を想定した条件下における難燃化プラスチック中における RDP および BDP の分解性と分解生成物の放散性を検討するために、RDP および BDP によって難燃化した PC/ABS アロイ樹脂を以下の方法によって調製した。ポリカーボネート(以下 PC とする)、及び ABS 樹脂(以下 ABS とする)のバージンペレットをジクロロメタンに溶解し、1:1 の重量比で混合し、樹脂重量に対して 10 wt.% の重量の BDP、または RDP を添加後、ドラフトチャンバー内に静置し溶媒を除去した。溶媒を除去後の樹脂試料は 5 mm 以下程度のサイズに裁断し、難燃化 PC/ABS 試料とした。

図 2 に放散実験装置の概略図を示す。容積 5.2 L のガラスチャンバー内に設置したシャーレ上に難燃化 PC/ABS 試料を RDP 難燃化 PC/ABS においては 1.0 g、BDP 難燃化 PC/ABS においては 5.0 g を設置し、チャンバー内の空気をエアポンプによって 0.1 L/min の流量(換気回数にして 1.2 回)で吸引し、流路に設置した 47 mmφ 固相ディスク(エムポアディスク C18)によって揮発成分を捕集した。固相ディスクはアセトン約 20 mL を通液することでコンディショニングを行い、72~96 時間間隔で交換し、分析に供した。チャンバー内には吸引負圧によって活性炭で浄化後、ガス洗浄瓶によって加湿した空気が供給される。実験装置はインキュベーター内に設置し、温度を 25±5 °C に設定した。また試験終了後、チャンバー内壁、及びシャーレ外面をアセトンで洗い込み、チャンバー内の沈着量を測定用の試料(以下チャンバー内洗液とする)とした。また、試験終了後の難燃化 PC/ABS 試料は樹脂内濃度測定用試料とした。

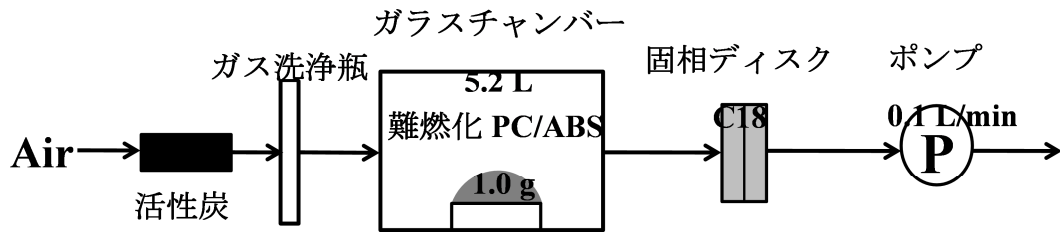


図2. 実験装置概略図

また実製品の素材プラスチックにおいて同様の検討を行うため、2008年製の液晶テレビを解体し、その筐体プラスチックを採取した。採取した液晶テレビ筐体プラスチックはフロント側の部材とリア側の部材に分離し、凍結粉碎によって3~5mm程度に破碎し、前述の方法で試験に供した。

製品の廃棄後を想定して不燃シュレッダーに混入した廃プラスチックが最終処分場において埋め立て処理された場合を想定して、難燃化プラスチックの溶出試験を行った。溶出試験は、BDP 難燃化 PC/ABS 試料および、液晶テレビ筐体プラスチックを用いて、環境省告示第13号法に準ずる固液比10、振とう速度200 rpmの条件で行った。試験条件は、処分場での焼却灰からのアルカリ水および発酵熱を想定して設定した。100 mLの三角フラスコにBDP 難燃化 PC/ABS 試料および液晶テレビ筐体プラスチック試料3.0 gを入れ、1 mol/Lの水酸化ナトリウムによってpHを10および7に調整した純水30 mLを加えた。試料は50±5□に設定したインキュベーター内で振とうを行った。振とう後、孔径1 μmのガラス繊維ろ紙(GA-100)を用いて吸引ろ過を行った。ろ過後の樹脂試料には同様にpHを調整した純水を加え、繰り返し回分方式によって6時間後、3、6、9、12、および15日後の溶出濃度を検討した。得られたろ液は次節に述べる手順で前処理を行い、分析に供した。

RDP およびBDP 製剤は大八科学工業株式会社(日本, 愛媛)から市販製剤を入手した。分解生成物であるフェノール、レゾルシノール、ビスフェノール A 及びその重水素ラベル体標準品はAccuStandard(USA, New Haven)からそれぞれ入手した。内標準物質として用いた9-ブロモアントラセンは関東科学株式会社(日本, 東京)から入手した。誘導体化試薬として用いたN,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド + 10% トリメチルクロロシラン(以下BSTFAとする)は和光純薬工業株式会社(日本, 大阪)から入手した。溶剤等一般試薬は残留農薬試験・PCB試験用(5000倍濃縮)同等以上のグレードを用い、関東科学株式会社(日本, 東京)から入手した。固相ディスク(C18)は3M社(USA, Minnesota)製Empore Disk C18、直径47mmを用いた。吸引マニホールド(固相ディスク用)はGL sciences社(日本, 東京)製エムポア™ディスク専用吸引マニホールド(6連式)を用いた。固相カートリッジ(PSA)はVarian社(USA, CA)製Bond Elut PSA(500 mg/3mL)を用いた。吸引マニホールド(固相カートリッジ用)はGL sciences社(日本, 東京)製GL-SPE吸引マニホールドシステムを用いた。

2. 化学分析

製剤単独での加水分解試験後の試料に分解生成物のサロゲートとして適切な量の重水素ラベル体をサロゲート物質として添加し、ジクロロメタンによって抽出を行った。試料は三角フラスコ内を 20 mL 程度のジクロロメタンによって 3 回超音波抽出し、抽出液を合わせて少量の無水硫酸ナトリウムによって脱水して抽出液とした。これらの抽出液はロータリーエバポレーターによって濃縮後、100 mL に定容し、試料の一部をとりわけ分解生成物の分析に供した。

揮発物質を捕集した固相ディスクの前処理は、既法^{8,9)}の抽出方法、及び誘導体化方法を参考にして行った。固相ディスク(C18)を吸引マニホールドに設置し、サロゲート物質をBDP 難燃化 PC/ABS においてはフェノール-d₅を 1.0 µg、ビスフェノール A-d₁₆を 1.0 µg、RDP 難燃化 PC/ABS においてはフェノール-d₅を 1.0 µg 添加し、揮発成分を 10 mL のアセトンによって 3 回溶出を行った。なおレゾルシノールについては市販の重水素ラベル体が存在しないため、フェノール-d₅によって回収率の確認を行った。溶出液は窒素ガス吹き付けにより 1 mL まで濃縮し、ジクロロメタンを加え溶媒転溶し、無水硫酸ナトリウムを適量加えて脱水を行った。脱水後、内標準物質を 0.5 µg 添加し、BSTFA 誘導体化試薬を 200 µL 加え、室温で 30 分間静置し誘導体化を行った後、GC/MS で分析を行った。

チャンバー内洗液はサロゲート物質を添加後、ロータリーエバポレーターによって濃縮し、ジクロロメタンに溶媒転溶し、無水硫酸ナトリウムによって脱水を行った。脱水後、窒素ガス吹き付けによって 1 mL まで濃縮し、上記と同様の誘導体化を行い分析した。

試験終了後の難燃化 PC/ABS 試料および液晶テレビ筐体プラスチック試料は 0.1 g を三角フラスコ内に分取し、サロゲート物質を BDP 難燃化 PC/ABS においてはフェノール-d₅を 50 µg、ビスフェノール A-d₁₆を 50 µg、RDP 難燃化 PC/ABS においてはフェノール-d₅を 50 µg を添加し、20 mL のジクロロメタンで溶解抽出した。なおレゾルシノールについては市販の重水素ラベル体が存在しないため、フェノール-d₅によって回収率の確認を行った。抽出後、溶液にアセトンを 100 mL 加え樹脂成分を析出させ、3000 rpm で 10 分間遠心分離後、上澄み液を分取し、ロータリーエバポレーターによって 30 mL 程度まで濃縮した。濃縮後、n-ヘキサンを 70 mL 加え再度樹脂成分を析出させ、3000 rpm で 10 分間遠心分離し、上澄み液を分取し n-ヘキサンによって 100 mL に定容した。定容後、上澄み液を 3 mL 分取し、アセトン 6 mL、n-ヘキサン 6 mL によってコンディショニングを行った Bond Elut PSA に負荷し、20 mL のアセトン/n-ヘキサン (70/30) によって溶出を行った。溶出液は窒素ガス吹き付けによって 1 mL まで濃縮し、ジクロロメタンに溶媒転溶後、無水硫酸ナトリウムによって脱水を行った。その後、上記と同様の誘導体化を行い分析した。

難燃化プラスチックの溶出試験において得られたろ液には飽和食塩水 30 mL を加え、1 mol/L の塩酸を用いて pH を 2 以下に調整した。pH 調整後、フェノール-d₅(100 µg/mL)、ビスフェノール A-d₁₆(100 µg/mL)、およびトリフェニルホスフェート-d₁₅(100 µg/mL)をそれぞれ 100 µL(10 µg)添加し、ジクロロメタン 20 mL によって液液抽出を 3 回行った。抽

出液は無水硫酸ナトリウムによって脱水を行い、ジクロロメタンによって体積を 100 mL に定容した。定容後、抽出液を 1 mL 分取し、9-ブロモアントラセン(50 µg/mL)を 10 µL(0.5 µg)添加し、BSTFA を 100 µL 加え誘導体化を行いフェノール分析用として GC/MS で分析を行った。また、抽出液を 10 mL 分取し、窒素ガス吹き付けによって 1 mL まで濃縮し、9-ブロモアントラセン(50 µg/mL)を 10 µL(0.5 µg)添加し、トリフェニルホスフェート分析用として GC/MS で分析を行った。トリフェニルホスフェート分析後、100 µL 分取し、BSTFA を 20 µL 加え誘導体化を行いビスフェノール A 分析用として GC/MS で分析を行った。

フェノールおよびビスフェノール A の GC/MS の測定条、GC 用カラムは J&W Scientific 社(USA, CA)製 DB-5MS(長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 µm)を用いた。昇温条件を 35 °C で 1 分保持した後、10 °C/min で 250 °C まで昇温し 10 分保持した。その後 20 °C/min で 300 °C まで昇温した。注入口温度は 250 °C、インターフェイス温度は 250 °C、イオン源温度は 250 °C とした。

イオン化法は EI モード、キャリアガスはヘリウム(流量 1.0 mL/min)を用いた。試料溶液の注入量は 1 µL(スプリットレス注入法)とし、Full Scan モード(m/z 45~450)とした。定量は内標準法によって行った。フェノールの TMS 誘導体は m/z 151 を定量イオンとし、166 をリファレンスイオンとした。ビスフェノール A の TMS 誘導体は m/z 357 を定量イオンとし、372 をリファレンスイオンとした。フェノール- d_5 の TMS 誘導体は m/z 156 を定量イオンとし、171 をリファレンスイオンとした。レゾルシノールの TMS 誘導体は m/z 239 を定量イオンとし、254 をリファレンスイオンとした。ビスフェノール A- d_{16} の TMS 誘導体は m/z 368 を定量イオンとし、386 をリファレンスイオンとした。9-ブロモアントラセンは m/z 256 を定量イオンとし、258 をリファレンスイオンとした。

フェノール、レゾルシノール、ビスフェノール A 標準溶液を作成し、各 1 mL に内標準物質、試料への添加量と同量のサロゲート物質、及び BSTFA 誘導体化試薬 200 µL を加え、室温で 30 分間静置し誘導体化を行った後 GC/MS で測定を行った。0.01 µg/mL の標準溶液を 3 回測定し、得られた結果の標準偏差 s から定量下限値(10 s)、及び検出下限値(3 s)を算出した。

トリフェニルホスフェートの分析には GC 用カラムは J&W Scientific 社(USA, CA)製 DB-5MS(長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 µm)を用いた。昇温条件を 90 °C で 2 分保持した後、10 °C/min で 300 °C まで昇温し 10 分保持した。注入口温度は 260 °C、インターフェイス温度は 280 °C、イオン源温度は 260 °C とした。

イオン化法は EI モード、キャリアガスはヘリウム(流量 1.0 mL/min)を用いた。試料溶液の注入量は 1 µL(スプリットレス注入法)とし、Full Scan モード(m/z 45~450)とした。定量は内標準法によって行った。トリフェニルホスフェートは m/z 325 を定量イオンとし、326 をリファレンスイオンとした。トリフェニルホスフェート- d_{15} は m/z 341 を定量イオンとし、339 をリファレンスイオンとした。9-ブロモアントラセンは m/z 256 を定量イオンと

し、258 をリファレンスイオンとした。

C. 研究結果と考察

表1に製剤単独での分解試験における縮合リン酸エステル類難燃剤製剤0.1 gからの各分解生成物の生成量を示した。結果をみると RDP の分解試料中からは光の有無に関わらず、水分の存在下においてはエステル末端基化合物であるフェノール、架橋基化合物であるレゾルシノールおよび架橋基のエステル結合が開裂した際に生じるリン酸ジエステル類化合物であるジフェニルホスフェートが検出され、縮合リン酸エステル類難燃剤分子中のリン酸エステル結合の分解が確認された。0.1 g の RDP 製剤からのそれぞれの生成量はフェノールが最大で 7.4 mg、レゾルシノールが最大で 0.24 mg、リン酸ジフェニルが最大で 0.46 mg であった。同様にビスフェノール A ビスジフェニルホスフェート(以下 BDP とする)においてはエステル末端基化合物であるフェノール、架橋基化合物であるビスフェノール A およびジフェニルホスフェートの生成が確認された。0.1 g の BDP 製剤からのそれぞれの生成量はフェノールが最大で 0.38 mg、ビスフェノール A が最大で 0.026 mg、リン酸ジフェニルが最大で 0.022 mg であり、RDP と比較して全般に低い生成量であった。レゾルシノールビスジキシレニルホスフェート(以下 RDXP とする)においてはキシレノールとレゾルシノールおよび標準試薬が入手できないため確認は困難であったが、マススペクトルからリン酸ジキシレニルと考えられる化合物の生成が確認された。0.1 g の RDXP 製剤からのそれぞれの生成量はキシレノールが異性体の合計量の最大で 0.034 mg、レゾルシノールが最大で 0.85 μ g、リン酸ジキシレニルが最大で 1.8 μ g であった。なお、表1に示したリン酸ジキシレニルの生成量はB.2.化学分析の節で述べた手法に基づいて導出した参考値である。

表1. 製剤単独での分解試験時における分解生成物の生成量

製剤名	実験条件		製剤100 mgからの分解生成物生成量 (mg)		
	水分	太陽光	R ₁ -OH	HO-R ₂ -OH	リン酸ジエステル
RDP	○	○	7.4	0.24	0.46
		×	2.4	0.086	0.16
	×	○	0.0082	-	-
		×	0.0067	-	-
BDP	○	○	0.38	0.026	0.022
		×	0.23	0.017	0.013
	×	○	0.00053	-	-
		×	-	-	-
RDXP	○	○	0.034	0.00085	0.0018
		×	0.031	0.00088	0.0020
	×	○	-	-	-
		×	-	-	-
PDCP	○	○	1.7	0.067	0.10
		×	2.8	0.073	0.17
	×	○	0.0013	-	-
		×	0.0015	-	-

—:試験前の製剤と比較して有意な増加が見られないか、いずれにおいても検出されなかった

ポリオキシアルキレンビスジクロロアルキルホスフェート(以下 PDCP とする)においては、クロロイソプロパノールとエチレングリコールおよび標準試薬が入手できないため確認は困難であったが、マススペクトルからジクロロイソプロピルホスフェートと考えられる化合物の生成が確認された。0.1 g の PDCP 製剤からのそれぞれの生成量はクロロイソプロパノールが最大で 2.8 mg、エチレングリコールが最大で 0.073 mg、リン酸ジクロロイソプロピルが最大で 0.17 mg であった。なおリン酸ジクロロイソプロピルの生成量はリン酸ジキシレニルの際と同様の考え方に基づいて導出した参考値である。これらの結果からいずれの難燃剤製剤においても水分の存在下においては末端基のエステル結合および架橋基のエステル結合の双方に加水分解が起こり、低分子量の分解生成物が発生することが確認された。

表 2 に固相ディスクからのフェノール、及びレゾルシノールの放散量を示す。フェノールにおいて、回収率平均で 50.3 % (RSD=23.8 %) であった。レゾルシノールにおいては 240 時間の試料から 0.0090 $\mu\text{g/g}$ 検出されたものの、それ以外の試料においては定量下限値もしくは検出下限値未満であった。

表 2. RDP 難燃化 PC/ABS の放散

経過時間 (h)	フェノール 放散量 (μg)	レゾルシノール 放散量 (μg)
96	180	<0.003
168	140	(0.007)
240	100	0.0090
312	100	(0.004)
408	110	(0.004)
480	97	<0.003
576	85	(0.005)
648	89	(0.004)
744	93	(0.003)
818	73	<0.003

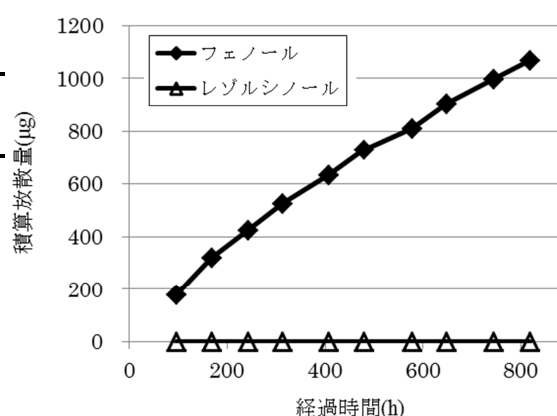


図 3. RDP 分解生成物の放散挙動

図 3 にフェノールおよびレゾルシノールの放散挙動を示す。フェノールにおいて試験開始直後から RDP 難燃化 PC/ABS 試料から放散する傾向を示し、その放散速度は時間経過に伴い減少する傾向を示した。積算放散量は試験開始後 818 時間後の時点で 1,100 $\mu\text{g/g}$ であり、図 4 における BDP 難燃化 PC/ABS からのフェノールの放散よりも 1 オーダー高い値を示した。樹脂量が 1.0 g と BDP 難燃化 PC/ABS の 1/5 であるにもかかわらず、放散量が多いのは表 1 に示した加水分解試験の結果からもわかるように RDP の加水分解性が高いことに起因すると考えられた。

図 4 および表 3 に BDP 難燃化 PC/ABS を用いた放散実験結果を示した。試験開始直後からフェノールの顕著な放散が確認された一方で、ビスフェノール A およびトリフェニル

ホスフェートの放散量はフェノールと比較して 2~3 オーダー程度低い値を示した。表 4 にしめした試験終了後の BDP 難燃化 PC/ABS 試料中に含まれるフェノール、ビスフェノール A およびトリフェニルホスフェートの含有量と放散量を比較すると、フェノールは残留量より 1 オーダー低い程度の量が放散している一方で、ビスフェノール A は 3~4 オーダー、トリフェニルホスフェートにおいては 5 オーダー低い値となっている。トリフェニルホスフェートに関しては放散量がいずれも定量下限値未満であったため、参考レベルの値ではあるが、いずれにしてもビスフェノール A およびトリフェニルホスフェートはフェノールと同程度もしくはそれ以上の量が樹脂中に含有されているもののその揮発性の低さから放散されにくいと考えられた。

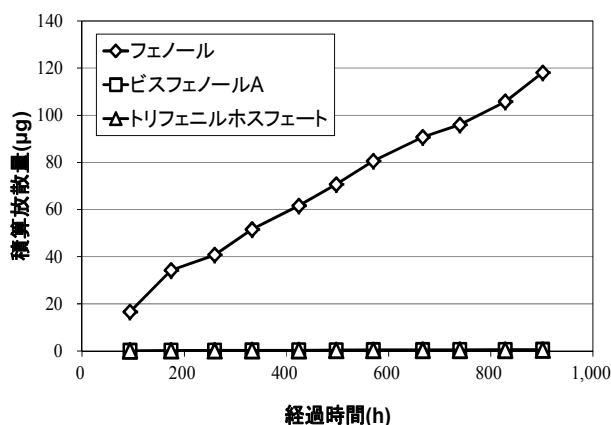


図 4. BDP 難燃化 PC/ABS を用いた放散試験結果

表 3. BDP 難燃化 PC/ABS を用いた放散試験結果

経過時間	BDP 難燃化 PC/ABS 樹脂		
	フェノール	ビスフェノール A	トリフェニルホスフェート
	放散量 (μg/g)	放散量 (μg/g)	放散量 (μg/g)
94	16.6	0.053	(0.03)
174	17.7	0.052	(0.09)
260	6.5	0.043	(0.05)
333	10.8	0.051	(0.02)
424	10.0	0.052	(0.03)
497	9.1	0.043	(0.04)
570	10.0	0.033	(0.02)
667	10.1	0.033	(0.03)
739	5.2	0.035	(0.03)
828	9.8	0.027	(0.02)
902	12.3	0.033	(0.04)

表 4. BDP 難燃化 PC/ABS を用いた放散試験における総放散量及び樹脂内残留量

	フェノール	ビスフェノール A	トリフェニルホスフェート
放散量(μg)	118	0.46	0.41
チャンバー沈着量(μg)	0.037	0.058	0.11
樹脂内残留量(μg)	1650	1200	29000
総生成量(μg)	1768	1200	29001

図 5 および表 5 にテレビ筐体プラスチック試料を用いた放散実験結果を示した。化合物毎の傾向は前述の BDP 難燃化 PC/ABS 樹脂を用いた試験と同様で、試験開始直後からフェノールの顕著な放散が確認された一方で、ビスフェノール A およびトリフェニルホスフェートの放散量はフェノールと比較して 2~3 オーダー程度低い値を示した。また全体的な傾向としてテレビ筐体プラスチック試料からの放散量は BDP 難燃化 PC/ABS 樹脂と比較して

1 オーダー程度低い傾向を示しており、特にビスフェノール A およびトリフェニルホスフェートについては実験期間全体を通してほぼ定量下限値未満の放散量もしくは非検出であった。表 6 にしめした試験終了後の BDP 難燃化 PC/ABS 試料中に含まれるフェノール、ビスフェノール A およびトリフェニルホスフェートの含有量と放散量を比較すると、フェノールは残留量より 1~2 オーダー低い程度の量が放散している一方で、ビスフェノール A は 4 オーダー、トリフェニルホスフェートにおいては 5 オーダー低い値となっている。ビスフェノール A およびトリフェニルホスフェートに関しては放散量がいずれも定量下限値未満であったため参考レベルの値ではあるが、いずれにしてもビスフェノール A およびトリフェニルホスフェートはフェノールと同程度もしくはそれ以上の量が樹脂中に含有されているものの、その揮発性の低さから放散されにくいと考えられた。

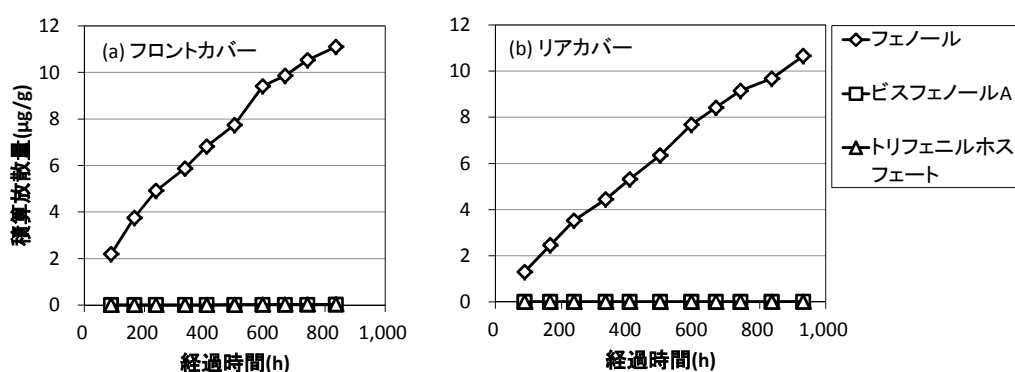


図 5. テレビ筐体プラスチック試料を用いた放散試験結果

表 5. テレビ筐体プラスチック試料を用いた放散試験結果

経過時間	テレビ筐体プラスチック試料(フロント)			テレビ筐体プラスチック試料(リア)		
	フェノール	ビスフェノールA	トリフェニルホスフェート	フェノール	ビスフェノールA	トリフェニルホスフェート
	放散量 (μg/g)	放散量 (μg/g)	放散量 (μg/g)	放散量 (μg/g)	放散量 (μg/g)	放散量 (μg/g)
88	2.2	(0.001)	(0.004)	1.3	(0.0008)	>0.002
166	1.6	(0.003)	>0.002	1.2	<0.0008	>0.002
238	1.2	(0.002)	>0.002	1.1	<0.0008	(0.003)
334	1.0	(0.001)	>0.002	0.92	<0.0008	>0.002
407	0.95	(0.001)	(0.002)	0.87	<0.0008	>0.002
499	0.92	(0.002)	(0.005)	1.0	<0.0008	>0.002
593	1.7	<0.0008	(0.009)	1.3	(0.001)	>0.002
667	0.45	<0.0008	(0.006)	0.74	<0.0008	>0.002
742	0.68	(0.001)	(0.005)	0.73	<0.0008	>0.002
836	0.57	(0.003)	(0.005)	0.53	<0.0008	(0.002)

表 6. テレビ筐体プラスチック試料を用いた放散試験における総放散量及び樹脂内残留量

	フロントカバー			リアカバー		
	フェノール	ビスフェノールA	トリフェニルホスフェート	フェノール	ビスフェノールA	トリフェニルホスフェート
放散量(μg)	11	(0.02)	(0.04)	11	(0.006)	(0.01)
チャンバー沈着量(μg)	0.039	(0.01)	(0.17)	0.034	(0.007)	(0.1)
樹脂内残留量(μg)	390	840	1800	410	880	3500
総生成量(μg)	401	840	1800	421	880	3500

図 6、表 7 に各種プラスチック試料の溶出試験におけるフェノールの結果を示した。プラスチックの種類毎に顕著な傾向は見られず、いずれのプラスチック試料からの溶出においても繰り返し回分試験の経過に伴い、溶出速度が減少する傾向を示した。これはフェノールがその水溶解度の高さ(水溶解度 83 g/L、オクタノール水分配係数 1.46¹⁰)から比較的速やかに溶出したためと考えられた。この結果はフェノールの溶出濃度がより高まると考えられる塩基性領域においても速まっておらず、pH に対して明確な傾向を示さなかった点、すなわち溶出が分配制限では無く拡散制限で進行していると見て取れる点からも裏付けられた。

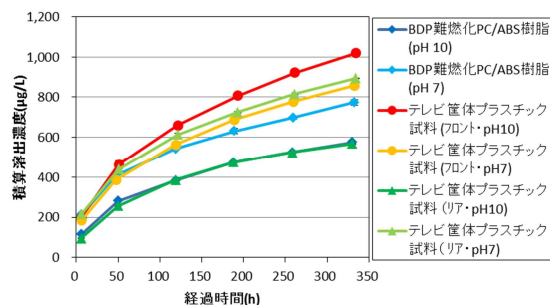


図 6. 各種プラスチック試料からのフェノール積算溶出濃度

表 7. 各種プラスチック試料からのフェノール溶出濃度

経過時間	溶出濃度 (μg/L)					
	BDP難燃化PC/ABS		テレビ筐体プラスチック(フロント)		テレビ筐体プラスチック(リア)	
	pH=10	pH=7	pH=10	pH=7	pH=10	pH=7
6時間後	114	211	200	183	96	215
3日後	166	199	263	204	160	226
6日後	102	133	198	176	130	173
9日後	90	89	147	125	88	114
12日後	53	67	115	90	50	90
15日後	50	76	97	81	44	77

図 7、表 8 に各種プラスチック試料の溶出試験におけるビスフェノール A の結果を示した。ビスフェノール A においてはフェノールの結果と異なり、繰り返し回分試験の経過に伴い、溶出速度が減少する傾向は示さなかった。これはビスフェノール A がフェノールと比較して水に溶けにくい(水溶解度が 120 mg/L、オクタノール水分配係数が 3.32¹¹)ため、溶出が分配制限で進行しているためでは無いかと考えられた。この傾向はいずれのプラスチック試料においても、ビスフェノール A の水溶解度が高まると考えられる塩基性領域において溶出が速やかに進行している点からも裏付けられた。

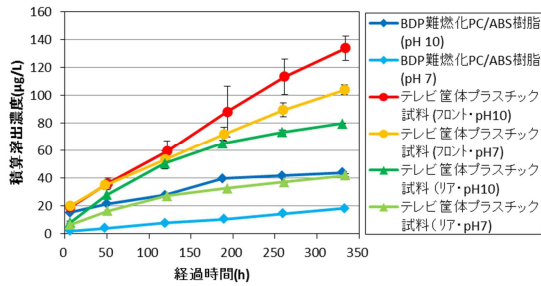


図 7. 各種プラスチック試料からのビスフェノール A 積算溶出濃度

表 8. 各種プラスチック試料からのビスフェノール A 溶出濃度

経過時間	溶出濃度 (μg/L)					
	BDP難燃化PC/ABS		テレビ筐体プラスチック(フロント)		テレビ筐体プラスチック(リア)	
	pH=10	pH=7	pH=10	pH=7	pH=10	pH=7
6時間後	15	1.8	19	20	7.8	6.2
3日後	6.2	2.0	17	15	20	10
6日後	6.4	4.0	23	19	23	11
9日後	12	2.7	29	18	14	5.7
12日後	2.1	3.8	25	18	8.4	4.5
15日後	2.1	3.8	21	14	6.3	4.8

図 8、表 9 に各種プラスチック試料の溶出試験におけるトリフェニルホスフェートの結果を示した。BDP 難燃化 PC/ABS の系列において繰り返し回分試験の過程において溶出濃度に大きな変動が見られたものの、全体として経過に伴う溶出速度の減少は見られなかった。これはリン酸トリフェニルがフェノールやビスフェノール A と比較してさらに水に溶けにくい（水溶解度 1.9 mg/L、オクタノール水分配係数 4.59¹²⁾）ため、ビスフェノール A と同様に溶出が分配制限で進行しているためと考えられた。一方で pH の変動に対しては溶出速度はビスフェノール A ほど明かな傾向を示さなかった。これはトリフェニルホスフェートはフェノール類化合物と異なり酸性官能基を有さないため塩基性領域においても水溶解度に大きな変化は無いためと考えられる。

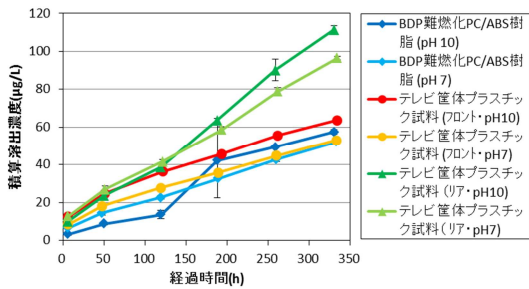


図 8. 各種プラスチック試料からのトリフェニルホスフェート積算溶出濃度

表 9. 各種プラスチック試料からのトリフェニルホスフェート溶出濃度

経過時間	溶出濃度 (μg/L)					
	BDP難燃化PC/ABS		テレビ筐体プラスチック(フロント)		テレビ筐体プラスチック(リア)	
	pH=10	pH=7	pH=10	pH=7	pH=10	pH=7
6時間後	3.2	6.6	12	8.3	10	13
3日後	5.4	7.8	12	10	14	14
6日後	4.9	8.2	12	10	15	15
9日後	29	10	9.3	8.0	25	17
12日後	7.1	10	10	9.1	27	20
15日後	8.1	9.2	8.1	8.2	21	17

溶出試験におけるフェノールおよびビスフェノール A の溶出濃度は 15 日後までの積算溶出濃度において、フェノールで最大 1.0 mg/L、ビスフェノール A で最大 0.12 mg/L であった。この値はフェノールの排水基準値 (5 mg/L)¹³⁾ を大きく下回っており、ビスフェノール A においても暫定の排水基準値(0.1 mg/L)¹⁴⁾ と比較するとやや高い値となったが、環境省告示 13 号法に基づく 6 時間後の結果はこれを大きく下回っていることから大きなリスクは無いと考えられた。

本試験で得られた結果からテレビ筐体プラスチックから放散されるフェノール、ビスフェノール A、トリフェニルホスフェートの曝露量($\mu\text{g}/\text{m}^3$)の推定を行った。推定の対象として液晶テレビを想定し、重量を 30 kg、プラスチック含有率を 15 %、難燃剤配合率を 10 % とした。部屋の体積(面積 6 畳、高さ 2.4 m)は 23.8 m^3 とした。換気回数は建築基準法に基づき一般家屋における換気回数の 0.5 回/h とした。

$$Q=Vn \quad (1)$$

$$C=EFu/Q \quad (2)$$

EFu : 個数単位当たりの放散速度 ($\mu\text{g}/\text{unit} \cdot \text{h}$)

μg : 放散量 (μg)

u : 試験片の個数 (unit)

t : 経過時間 (h)

Q : 換気速度 (m^3/h)

n : 換気回数 (回/h)

V : 室内の体積 (m^3)

C : 室内空气中の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

想定した液晶テレビに含まれる難燃剤重量は450 gであり、テレビ筐体プラスチックを用いた放散試験と同様の放散をするものと仮定して得られる各物質の放散量は表10にまとめた値となる。この値から放散速度EFuを算出し、室内の換気速度Qを換気回数を0.5 回/hに設定して、 $11.9 \text{ m}^3/\text{h}$ とすると、室内空气中の濃度Cは式(2)によってそれぞれの物質に対して表8にまとめた値が求まる。

表10. テレビ筐体プラスチックからの各化合物の曝露濃度評価

試料名	物質名	放散量 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	製品放散量 (μg)	放散速度Efu(u=1) $\mu\text{g}/(\text{unit}/\text{h})$	換気速度Q (m^3/h)	室内空气中の濃度C $\mu\text{g}/(\text{unit}/\text{m}^3)$
フロントカバー	フェノール	11	49957	60	11.9	5.0
	ビスフェノールA	0.02	76	0.09	11.9	0.008
	トリフェニルホスフェート	0.04	160	0.2	11.9	0.016
リアカバー	フェノール	11	47998	52	11.9	4.3
	ビスフェノールA	0.006	27	0.03	11.9	0.002
	トリフェニルホスフェート	0.01	47	0.05	11.9	0.004

得られた室内空气中の濃度が曝露されると仮定して、製品から放散するフェノール、ビスフェノールA、トリフェニルホスフェートの曝露リスク評価を行った。リスク評価の際の核物質の無毒性等量はフェノール $4.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、ビスフェノールA $0.18 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、トリフェニルホスフェートの $0.7 \text{ mg}/\text{m}^3$ ^{10), 11), 12)}とした。表9に各化合物の曝露リスク評価を示す。曝露マージンはフェノールにおいて最も低い値を示したが、その値は900~1,000であり、判定基準の100を大きく上回っていることから、BDPによって難燃化した液晶テレビを室内で使用するによる曝露リスクは無いと考えられた。

表 11. テレビ筐体プラスチックからの各化合物の曝露リスク評価

		曝露濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	無毒性量等 (mg/m^3)	曝露マージン(MOE)
フロントカバー	フェノール	5.0	4.5	900
	ビスフェノールA	0.008	0.18	20,000
	トリフェニルホスフェート	0.02	0.7	40,000
リアカバー	フェノール	4.3	4.5	1,000
	ビスフェノールA	0.002	0.18	80,000
	トリフェニルホスフェート	0.004	0.7	20,000

D. まとめ

市販の縮合リン酸エステル類難燃剤4種を直接加水分解した結果、いずれの製剤からも低分子量の加水分解生成物が発生し、なかでもRDPからのフェノールの生成が最も顕著であった。市販のRDPおよびBDP製剤を添加して作成した難燃化PC/ABS樹脂および市販の液晶テレビ筐体から採取したBDPによって難燃化されたプラスチックを用いて、テレビの室内における使用条件およびテレビ廃棄後の廃プラの埋め立て処分時を想定してBDPの加水分解によって生じるフェノール、ビスフェノールAに加えて市販のBDP製剤に不純物として含まれるトリフェニルホスフェートのリスク評価を行った。

テレビの室内における使用条件下においては、フェノール、ビスフェノールAおよびトリフェニルホスフェートの放散が確認された一方で、RDPによって難燃化されたPC/ABS樹脂からのレゾルシノールの放散はほとんど起こらなかった。これらの中でもフェノールは放散性が高く、含有量に対して1オーダー低い程度の放散量を示した。ビスフェノールA、トリフェニルホスフェートの放散量は含有量に対して3~5オーダー低く、樹脂中には含まれているもののその揮発性の低さから顕著な放散は起こらない傾向を示した。この結果からBDPによって難燃化されたテレビを室内で使用した際のこれらの化合物の曝露リスク評価を行った。結果、もっとも低い曝露マージンを示したフェノールにおいてもそのMOEは900~1,000であり、呼吸経由の曝露リスクは無いと考えられた。

テレビ廃棄後の廃プラの埋め立て処分時においては、フェノールがその水溶解性の高さから他の2物質と比較して高い溶出量を示した。またビスフェノールAは塩基性の条件下においてその溶出が促進され、リスクが高まる可能性が示唆された。15日間の繰り返し会部に溶出試験における積算溶出濃度はフェノールにおいては排水基準値を下回ったものの、ビスフェノールAにおいては暫定基準値をやや上回る傾向を示した。しかしながら環境省告示13号法の条件下においてはいずれの物質においても基準値を十分に下回っており大きなリスクは無いと考えられた。

E. 参考文献

- 1) EUR-Lex 32002L0095, Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment
(<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32002L0095:EN:NOT>)
- 2) The fifth meeting of the Persistent Organic Pollutants Review Committee, Stockholm Convention on persistent organic pollutants
(<http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/hrPOPRCMeetings/POPRC5/tabid/588/mctl/ViewDetails/EventModID/871/EventID/69/xmid/2107/language/en-US/Default.aspx>)
- 3) Phosphorous flame retardants FR Facts Sheets, European Flame retardants Association
(<http://www.cefic-efra.com/content/Default.asp?PageID=150>)
- 4) Morrison, G. Interfacial Chemistry in Indoor Environments. *Environmental Science & Technology* 2008, 42, 3495–3499.
- 5) Anderson C, Wischer D, Schmieder A, Spiteller M. Fate of triphenyl phosphate in soil. *Chemosphere* 1993, 27, 869-879
- 6) Lemos M. F. L., van Gestel C. A. M., Soares A. M. V. M., Reproductive toxicity of the endocrine disrupters vinclozolin and bisphenol A in the terrestrial isopod *Porcellio scaber* (Latreille, 1804) 2010, *Chemosphere*, 78, 907-913
- 7) Saarikoski J, Viluksela M. Relation between physicochemical properties of phenols and their toxicity and accumulation in fish. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 1982, 6, 501-512
- 8) Gamble JF, McMichael AJ, Williams T, Battigelli M. Respiratory function and symptoms: an environmental-epidemiological study of rubber workers exposed to a phenolformaldehyde type resin. , *American Industrial Hygiene Association journal*, 1976, 37, 499-513
- 9) Flickinger CW. The benzenediols: catechol, resorcinol and hydroquinone — a review of the industrial toxicology and current industrial exposure limits. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1976, 37, 596–606.
- 10) 環境省, 化学物質の環境リスク評価 第1巻, [28] フェノール
- 11) 環境省. 化学物質の環境リスク評価 第3巻 第1編 [15] ビスフェノール A. 2004.
- 12) 環境省. 化学物質の環境リスク評価 第4巻 第1編 [19] リン酸トリフェニル. 2005.
- 13) 昭和 46 年総理府令第 35 号. 排水基準を定める省令.
- 14) 厚生労働省. 水質基準に関する省令.

F. 研究発表

学会発表

- (1) Behavior analysis and control of brominated flame retardants from household products using model rooms, Tomohiro KOSE, Hidetaka TAKIGAMI and Shin-ichi SAKAI, Aug 2009, Dioxin2009, Beijing
- (2) モデルルームを用いた製品負荷試験における難燃剤の室内放散と制御, 小瀬知洋・滝上英孝・酒井伸一, 2009年6月, 第18回環境化学討論会, つくば
- (3) 縮合型リン系難燃剤の使用過程における分解に関する検討, 小瀬知洋・滝上英孝・野馬幸生, 2009年6月, 第18回環境化学討論会, つくば
- (4) Tomohiro KOSE, Yukio NOMA, Hidetaka TAKIGAMI: Degradation behavior of condensed phosphorus ester flame retardant. Fifth international symposium on brominated flame retardants 2010, Kyoto, Japan, 2010/4
- (5) 小瀬知洋、川田邦明、滝上英孝：マイクロチャンバー法を用いた縮合リン酸エステル類難燃剤の分解生成物の検討 第19回環境化学討論会, 名古屋, 2010年6月
- (6) 黒瀬航, 小瀬知洋, 滝上英孝, 川田邦明：マイクロチャンバー法を用いた縮合リン酸エステル類難燃剤の分解生成物の室内放散挙動とリスク評価, 第20回環境化学討論会, 熊本, 2011年7月.
- (7) 滝上英孝, 梶原夏子, 小瀬知洋, 鈴木剛, 藤森崇, 大野正貴, 黒瀬航, 戸舘侑孝：使用済み自動車部材及び車内ダスト中の難燃剤等の調査(第1報)」第20回環境化学討論会, 熊本, 2011年7月.
- (8) 黒瀬航, 小瀬知洋, 滝上英孝, 川田邦明：廃棄物埋立処分場における縮合リン酸エステル類難燃剤の分解生成物の溶出挙動, 第46回日本水環境学会年会, 東京, 2012年3月.

第5章 アジア途上国の廃棄物処理に伴う臭素系難燃剤の汚染実態と曝露リスク評価

分担研究者 高橋 真、田辺信介(愛媛大学沿岸環境科学研究センター)

研究協力者 Nguyen Minh Tue、江口哲史、磯部友彦、野見山桂(愛媛大学沿岸環境科学研究センター)

A. 研究目的

近年、経済成長と人口増加の著しいアジア途上国では、環境汚染の深刻化が大きな社会問題となっている。とくに最近では、パソコンやテレビ、携帯電話など電気・電子機器廃棄物(e-waste)の多国間取引や越境移動、途上国でのリサイクル処理に伴う公害発生や環境汚染の深刻化などが国際的関心事項となっている。最近の統計では、先進工業国において再利用目的で収集されたe-wasteの50~80%が、中国やインド、パキスタン、ベトナム、フィリピンなどの途上国に輸出され、最終処理されることが報告されている¹⁾。e-wasteは金や銀、銅などの有価金属とともに、鉛や水銀、カドミウムなどの重金属類やポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)、ブロモフェノール類(BRPs)等の臭素系難燃剤(BFRs)、ポリ塩化ビフェニール(PCBs)などの有害物質を含んでいる。これらe-wasteが集積する現地のリサイクル施設では、有価金属等を回収するために、しばしば野焼きや強酸処理など不適正な方法でe-wasteが処理されている。こうしたe-wasteの不適正処理は、重金属類やBFRs、PCBsなどe-wasteに元々含まれる有害物質の環境負荷を増大させるだけでなく、ダイオキシン類縁化合物など非意図的な有害物質の生成や環境への放出を招き、複合的な環境汚染を引き起こす可能性ある。実際、最近の調査研究により中国のe-wasteリサイクル村において、PBDEsやPCDD/DFs、重金属類などによる深刻な環境汚染の広がっていることが報告されている²⁾。さらに、e-wasteのリサイクル作業従事者や周辺住民もそれら有害物質に直接あるいは間接的に曝露していると推察され、健康への悪影響が懸念される³⁾。よって、途上国のe-waste循環過程における汚染実態の解明は、周辺環境への負荷や影響、ヒトの健康リスク評価に必須であるとともに、環境保全を前提とした資源循環システム構築のためにも喫緊の課題である。

本研究では、ベトナムのe-wasteリサイクル処理現場を対象に、BFRsやダイオキシン類縁化合物による汚染の実態を調査し、その曝露リスクを評価した。とくに以前母乳に関する調査⁴⁾を実施したベトナム北部のe-waste処理地域においてハウスダストや大気試料を採取し、ダイオキシン類縁化合物による汚染実態やBFRsの曝露ルート等に関する評価を行った。さらに、本研究では、インドやベトナムのe-wasteリサイクル工場の作業従事者および対照地区住民を対象に、血中のPCBsおよびPBDEsとそれらの代謝物である水酸化PCBs(OH-PCBs)および水酸化PBDEs(OH-PBDEs)を測定して、e-waste処理作業に伴うそれら有害物質の曝露実態の解明を試みた。OH-PCBsやOH-PBDEsは、ヒトや動物体内のチトクロームP450(CYPs)により、PCBsやPBDEsが酸化的に代謝されて生成す

る物質である。それらの化学構造が甲状腺ホルモン (TH) の T4 などに類似するため、甲状腺ホルモン輸送タンパク (TTR) に対する TH の結合を拮抗的に阻害することが知られている^{5,6)}。すなわち、OH-PCBs や OH-PBDEs 等のハロゲン化フェノール類は、PCBs や PBDEs による TH ホメオスタシスのかく乱や中枢神経系への影響における原因物質とも考えられ⁷⁻⁹⁾、その曝露実態や起源、体内動態等の解明が求められる物質群である。本研究では、ヒト血清中の化学物質の分析に加え、TH を測定し、PCBs や OH-PCBs による甲状腺ホルモンかく乱について評価した。

B. 研究方法

1. 試料

1) ベトナム e-waste 処理地域・対照地域における環境試料の採取

2008 年 9 月にベトナム北部 Hai Phog 県の Trang Minh (EW1)、Hung Yen 県の Bui Dau (EW2) において e-waste のリサイクル処理が行われている作業場や近隣の居住スペースからハウスダスト試料を採取した。また、対照地域として Hanoi 都市域 (UB) からハウス／オフィスダスト試料 (ダスト試料含む) を採取した。また、大気中の PCBs や臭素系難燃剤を捕集するため、2008 年 9 月-11 月に上記 3 地域においてパッシブエアサンプラー (PAS) を用いて大気試料の採取を行った。PAS の詳細については、Jaward et al.¹⁰⁾等の既報に順じた。PAS は約 2 ヶ月間、ハノイ国立大学の屋上や一般家屋・オフィスの室内、リサイクル処理施設天井部などに設置し、内部の PUF ディスクは 1 ヶ月に一度交換した (1 地点につき計 2 個の PUF ディスクを回収)。本研究では PAS によるサンプリング期間中の大気捕集相当量 (Equivalent volume) を算出するにあたり、Jaward et al.¹⁰⁾が報告している大気捕集速度係数 3-4 m³/day のうち、3 m³/day の値を用いた。ダストおよび大気試料の採取地域を図 1 に示す。

2) インド e-waste 処理地域・対照地域における血液試料の採取

ヒト血清試料は 2007 年にインド南部内陸部 Bangalore 市郊外の e-waste リサイクル工場の作業従事者 (e-waste recycling workers) およびインド南部沿岸部 Chidambaram 市の住民 (Residents near coastal area) から採取した (図 2)。試料提供者からはインフォームドコンセントに併せ、性別、身長、体重、食生活や職業等に関するアンケート調査を実施した。また、魚類試料として Chennai 市および Sivakasi 市にて、それぞれ海産魚類と淡水産魚類を採取した (図 2)。採取した全ての試料は分析まで愛媛大学の生物環境試料バンク (es-BANK) において -25°C で保管した。

3) ベトナム e-waste 処理地域・対照地域における血液試料の採取

ヒト血清試料は 2010-2011 年にベトナム北部の e-waste 処理地域である Bui Dau ($n=77$) および対照地域として近隣農村区 Duong Quang ($n=34$) から採取した。試料提供者か

らはインフォームドコンセントに併せ、性別、身長、体重、食生活や職業等に関するアンケート調査を実施した。採取した全ての試料は分析まで愛媛大学の生物環境試料バンク (es-BANK) において-25 °C で保管した。

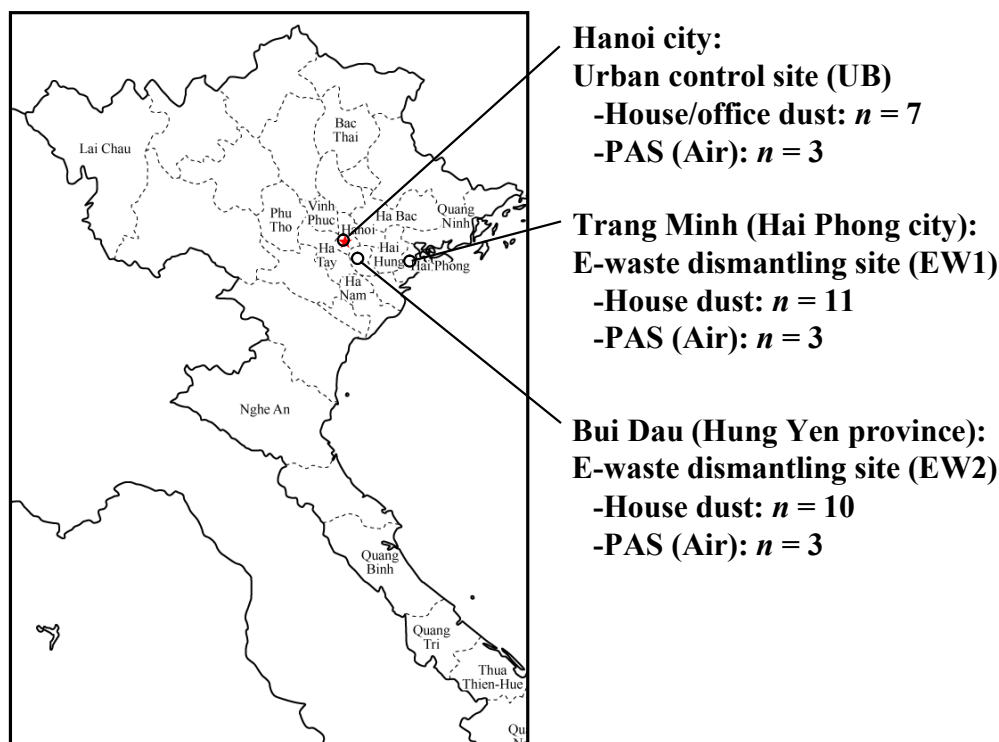


図 1. ベトナム北部におけるダスト試料・PAS の採取地域と試料数

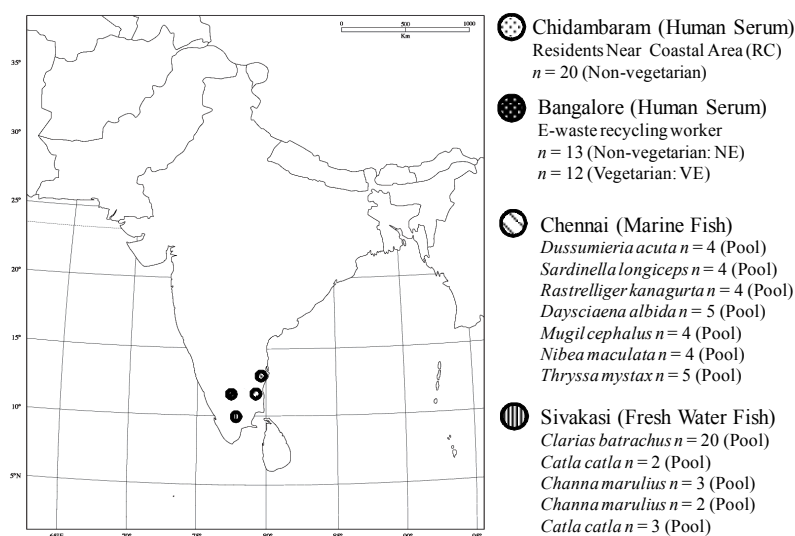


図 2. インド南部におけるヒト血清および魚類試料の採取地域と試料数

2. 化学分析

1) ダストおよび大気試料

ダストおよび大気試料の分析法は既法⁴⁾を一部改良し、PCBs (3~10 塩素化 43 異性体) および PBDEs (1~10 臭素化 20 異性体) をガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計で、HBCDs (α , β , γ 異性体) を液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計で測定した。すなわち、粗大狭雑物を取り除いた 1~4g のダスト試料を高速加熱流下抽出装置 (SE-100, ダイアインスツルメンツ) を用いてアセトン/ヘキサン (1/1) で抽出した後、既法⁴⁾にしたがって分析した。大気試料については回収した 2 個の PUF ディスクを同一試料として合わせ、同抽出装置を用いアセトンで抽出した後、ダスト試料と同様の方法で分析した。

また、ダスト試料のうち後述する *in vitro* バイオアッセイにより高い活性 (CALUX-TEQ) が検出された試料を対象に、ポリ塩素化ジベンゾダイオキシン/フラン類 (PCDD/Fs)、ダイオキシン様 PCBs (DL-PCBs)、ポリ臭素化ジベンゾダイオキシン/フラン類 (PBDD/Fs)、モノ臭素化・ポリ塩素化ジベンゾダイオキシン/フラン類 (MoBPCDD/Fs) をガスクロマトグラフ-高分解能質量分析計で測定した。これらダイオキシン類縁化合物 (DRCs) の分析は、環境省の「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」¹¹⁾ および「平成 18 年度ダイオキシン類の蓄積・ばく露状況及び臭素系ダイオキシン類の調査結果」¹²⁾ に順ずる方法を用いた。PCDD/Fs および DL-PCBs の毒性等価量 (WHO-TEQs) を算出する際には、WHO が 2005 年に提唱した各 PCDD/Fs・DL-PCBs 異性体の毒性等価係数¹³⁾を用いた。

2) ヒト血液試料

ヒト血清試料の分析法は既法¹⁴⁾を一部改良し、PCBs (1~10 塩素化 62 異性体)、OH-PCBs (3~10 塩素化 52 異性体)、PBDEs (3~10 臭素化 14 異性体)、OH-PBDEs/MeO-PBDEs (3~10 臭素化 23 異性体)、BRPs (3~5 臭素化 9 異性体) を高分解能ガスクロマトグラフ-質量分析計 (HRGC-HRMS) で測定した。すなわち、血清試料 3g から上記対象物質を MTBE/ヘキサン (1:1) で抽出・濃縮した後、1M KOH-メタノール/水 (1:1) で分配させ、アルカリ層をフェノール画分 (OH-PCBs、OH-PBDEs、BRPs)、有機層を中性画分 (PCBs、PBDEs、MeO-PBDEs) として分画した。中性画分については、ゲル浸透クロマトカラム (GPC) および活性化シリカゲルカラムを通して精製し、PCBs、PBDEs、MeO-PBDEs を HRGC-HRMS で同定・定量した。フェノール画分については、中和後 MTBE/ヘキサン (1:1) で再抽出し、不活性化シリカゲルカラムによる精製を行った後、トリメチルシリルジアゾメタンによるメトキシ誘導体化を行った。その後、GPC および活性化シリカゲルカラムを通して精製し、OH-PCBs、OH-PBDEs、BRPs の各メトキシ誘導体化物を HRGC-HRMS で同定・定量した。HRGC-HRMS による各化合物の定量は、¹³C により同位体標識した代表異性体の標準物質を内部標準として試料抽出時に添加し、内部標準法により行った。

また、ベトナム人の血液試料については、血清中総チロキシン (T4)、総トリヨードチロ

ニン (T3)、遊離 T4、遊離 T3 および甲状腺刺激ホルモン (TSH) などの TH をイムノアッセイ法により測定した。血清中ヨウ素イオン濃度は既報¹⁵⁾に従い、高速液体クロマトグラフ-質量分析計 (HPLC-MS/MS) で測定した。また、血清中総 T4, 総 T3 についてはイムノアッセイ法だけではなくダブルチェックとして HPLC-MS/MS による測定¹⁶⁾を実施した。

3. *in vitro* バイオアッセイ DR-CALUX

ダイオキシン類縁化合物を測定したダスト試料については、試料中のダイオキシン様活性を包括的に測定するため、その抽出液の一部を *in vitro* バイオアッセイ DR-CALUX に供試した。DR-CALUX は遺伝子組み換え H4IIE-*luc* 細胞のアリルヒ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。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。試料中ダイオキシン様活性の定量は、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。ダスト試料抽出物の前処理法や DR-CALUX による活性測定条件等の詳細は Suzuki et al.¹⁷⁾に従った。

4. 統計手法

e-waste 処理地域と対照地域のグループ間データ比較、有意差検定には Wilcoxon rank sum test または Steel-Dwass' test を用いた。また、アンケート結果から重回帰分析に組み込むパラメータを選別するために、Multiple correspondence analysis (MCA) を用いて有効な回答を抽出した。正規分布を示さなかったパラメータに関しては、log 変換後に重回帰分析のパラメータとして組み込んだ。血液中 PCBs, OH-PCBs と TH との関係を解析するため、重回帰分析を用いた。目的変数は各 TH の濃度とし、説明変数には PCBs, OH-PCBs 各異性体の濃度、薬の使用の有無、 γ -GTP, 総コレステロール値、中性脂肪値、血中ヨウ素イオン濃度を用いた。重回帰モデルの最適化には赤池情報量基準を用いた。統計解析には、統計ソフト「R version 2.8.0~2.14.1」を使用した。

C. 研究結果と考察

1. e-waste 処理に伴うヒトへの有害物質曝露評価

ベトナム北部の e-waste 処理地域や都市で採取した全てのダスト試料から BFRs および PCBs が検出された。表 1 にダスト中の PCBs および PBDEs, HBCDs 濃度を示す。ベトナム人の母乳を対象とした著者らの以前の研究により、Bui Dau 村などリサイクル地域の住民は都市住民よりも BFRs による汚染レベルの高いことが明らかとなっている⁴⁾。本研究で対象としたダストの分析結果においても、e-waste 処理地域の EW1 (中央値 450 ng/g) および EW2 (中央値 1600 ng/g) で都市域 UB (中央値 230 ng/g) よりも明らかに高濃度

の PBDEs が検出された。HBCDs 濃度についても、統計的有意差はなかったが、都市域（中央値 8.7 ng/g）より e-waste 処理地域（EW1 中央値：29 ng/g、EW2 中央値：120 ng/g）で高い傾向がみられた。したがって、e-waste 処理地域における e-waste の解体・破碎処理などに伴うダストの発生が、作業従事者や住民への BFRs 曝露要因となっていることが推察された。

さらに PBDEs の各異性体濃度に着目すると、最も高濃度で検出された異性体は 10 臭素化の BDE-209 であり、総濃度の 55%（EW2 中央値）～81%（UB 中央値）を占めていた。また、BDE-46、-99、-153、-183、E-206 が他の異性体よりも概して高濃度で検出された。これらの傾向は、ハウスダスト中の PBDEs を対象とした既報の調査研究¹⁸⁻²²⁾の結果と概ね類似していた。一方、都市域と e-waste 処理地域を比較すると、とくに EW2 において BDE-47 や 99 などの低臭素化異性体の残留割合が相対的に高い傾向が認められた（図 3）。その一因として、e-waste 処理地域では、かつて電子・電気機器に臭素系難燃剤として利用された Penta-BDE 製剤が、それらを含む e-waste の解体等に伴って放出している可能性が考えられる。また、HBCDs の異性体組成に着目すると e-waste 処理地域で採取した一部の試料から、 α 異性体が高い割合で検出された（表 1）。HBCDs は製剤中では γ 異性体が卓越しているが、160°C 以上に加熱された場合、熱異性化により γ 体が α 体に変化することが報告されている²³⁾。今回対象とした e-waste 処理地域には、テレビのバックキャビネット等の粉碎処理施設や、粉碎プラスチックを樹脂ペレット原料と混合・成型し、リサイクル製品を製造する施設があった。また、夜間に電源コードやハーネス類、電子基板などを住居近傍の田畑などで野焼きし、銅などの有価金属を回収する作業も行われている。e-waste 処理地域において PBDEs の低臭素化異性体や α -HBCD の残留割合が都市域よりも高い理由として、それら e-waste の処理プロセスにおいて高臭素化 BDE 異性体の熱分解・脱臭素化や γ -HBCD の熱異性化が起きている可能性も考えられる。

PCBs については、都市域と e-waste 処理地域における顕著な汚染レベルの差は認められなかった。一方、同族体組成に着目すると e-waste 処理地域では都市域よりも低塩素化の同族体割合が高い傾向を示した（図 4）。類似の傾向は、著者らが以前実施したベトナム人の母乳中 PCBs に関する調査結果でも認められている⁴⁾。すなわち、母乳中 PCBs の組成は、都市域より e-waste 処理地域で低塩素化異性体の割合が高いことが報告されている。また、同調査で実施した住民アンケートの解析結果から、母乳中 PBDEs や低塩素化 PCB 同族体の濃度が e-waste 処理作業に係るパラメーター（作業従事頻度・時間等）に依存することも報告されている⁴⁾。以上のことから、PBDEs と同様、PCBs の低塩素化同族体についても、e-waste の解体・破碎処理などに伴う周辺環境への放出、ダストへの移行、作業従事者への曝露があると考えられる。

表 1. ダスト中の PCBs および PBDEs、HBCDs 濃度 (ng/g)

Compound	UB		EW1		EW2	
	Range	Median	Range	Median	Range	Median
TrCBs	0.45–1.4	0.81	0.66–130	3.5	0.76–23	2.0
TeCBs	0.75–8.3	2.3	0.68–100	4.0	1.3–18	2.2
PeCBs	1.6–25	3.2	0.78–16	5.0	1.7–8.5	2.7
HxCBs	1.6–39	2.8	1.3–8.2	4.4	1.4–7.1	2.4
HpCBs	0.48–6.2	0.81	0.33–2.8	1.7	0.44–6.2	0.84
OcCBs	ND–0.31	0.034	0.10–0.65	0.33	ND–1.7	0.14
NoCBs	ND–0.16	0.032	ND–0.30	0.15	ND–0.46	0.10
DeCB	0.082–0.60	0.17	0.14–0.35	0.20	0.071–1.1	0.23
Total PCBs	5.6–85	10	4.8–320	23	6.1–62	12
BDE-15	0.033–0.26	0.17	0.12–0.59	0.16	0.17–8.3	1.6
BDE-28	0.034–1.3	0.13	0.20–5.5	0.78	1.3–97	22
BDE-47	0.34–18	4.1	1.8–41	6.7	7.6–670	160
BDE-49	0.060–0.77	0.21	0.43–13	2.0	2.7–220	39
BDE-66	ND–0.98	0.26	0.63–20	3.1	3.4–350	58
BDE-85	0.081–6.3	0.17	0.20–4.6	0.63	0.57–72	12
BDE-99	0.98–54	3.6	2.5–57	9.7	7.1–770	150
BDE-100	0.13–5.2	0.75	0.24–5.1	0.81	0.54–37	6.8
BDE-118	ND–0.35	0.22	0.46–11	1.8	1.8–170	30
BDE-153	0.38–9.6	1.4	1.5–21	5.5	4.7–560	56
BDE-154	0.24–9.2	0.33	0.54–6.2	1.6	1.1–63	13
BDE-183	0.67–4.5	2.6	3.0–48	6.9	2.8–100	18
Mo-HpBDEs	9.3–99	15	14–230	48	37–2900	700
BDE-196	0.42–2.3	1.4	2.0–23	5.3	1.7–39	7.2
BDE-197	0.73–2.4	2.0	2.5–28	5.3	2.3–53	9.1
BDE-201	0.33–1.4	0.66	1.6–8.1	3.1	1.9–20	4.5
BDE-203	0.71–3.8	1.7	2.7–25	5.7	2.4–45	8.6
BDE-206	2.2–25	8.5	7.5–91	23	5.5–370	44
BDE-207	1.6–15	5.4	7.2–62	18	5.1–200	32
BDE-208	1.2–12	3.6	4.9–42	13	3.6–130	20
BDE-209	23–200	160	30–1700	300	69–7900	860
Total PBDEs	40–270	230	140–1900	450	130–12000	1600
α -HBCD	0.84–11	4.6	2.3–100	10	2.7–340	48
β -HBCD	ND–2.1	0.78	0.61–8.0	2.5	1.0–34	4.7
γ -HBCD	0.46–21	4.0	4.6–44	8.6	1.7–110	8.4
Total HBCDs	1.3–32	8.7	7.5–130	29	5.4–400	120

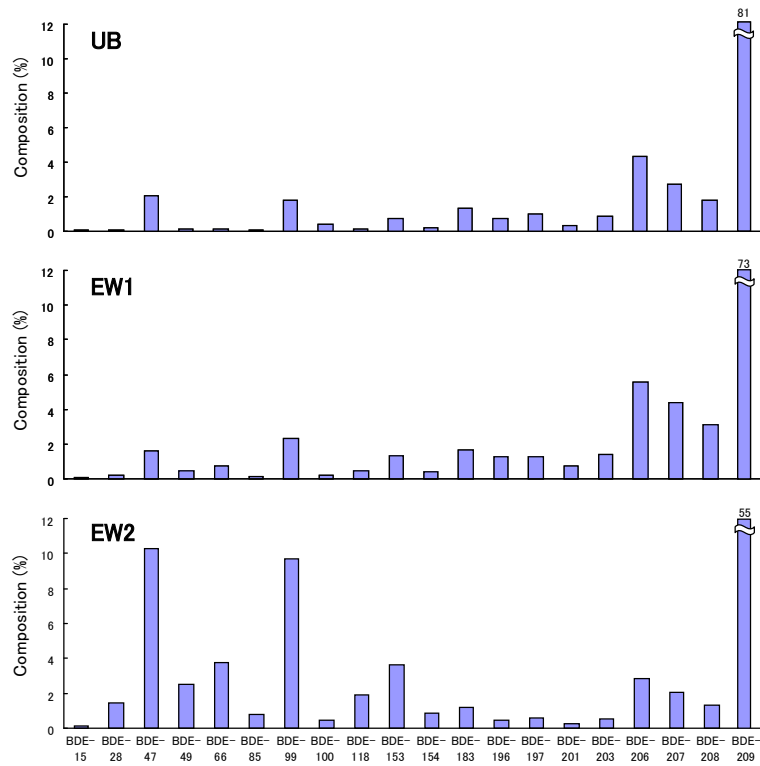


図3. ダスト中のPBDEs異性体組成（中央値）

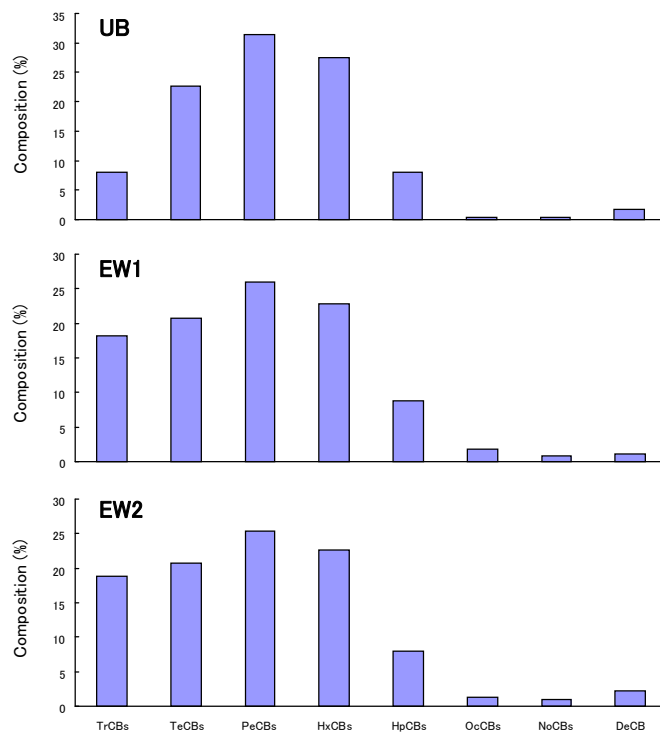


図4. ダスト中のPCBs異性体組成（中央値）

さらに分析した全ての大気試料 (PAS の PUF ディスク) から PCBs と PBDEs が検出された。HBCDs は、半数近くの試料で検出限界以下であり、検出された試料中濃度も低値であった。表 2 に大気中濃度に換算した PCBs および PBDEs、HBCDs 濃度を示す。ダスト中では PBDEs や HBCDs の濃度が PCBs よりも相対的に高値を示したが、大気中では PCBs がそれら BFRs より高濃度で検出された。このことは、PCBs (とくに低塩素化同族/異性体) の高い揮発性と PBDEs や HBCDs の高い粒子吸着性を反映するものと考えられる。また、全ての物質について、e-waste の解体処理施設に設置した PAS において、他地点 (大学屋上や一般家屋・オフィス室内) より明らかに高い大気中濃度が認められた。

PBDEs の各異性体濃度に着目すると、最も高濃度で検出された異性体は 10 臭素化の BDE-209 であり、総濃度の 26%~88% を占めていた。BDE-209 の蒸気圧²⁴⁾は非常に低いため、ガス態として PUF に吸着することは考えにくい。したがって、PAS で捕集した大気試料には粒子態の BDE-209 や他の高臭素化 BDE 異性体も含まれていると思われる。一方、ダスト試料に比べ大気試料では、BDE-47 や BDE-99 に加え、BDE-28 や BDE-15 などの低臭素化異性体が、BDE-153 や BDE-183 などの高臭素化異性体より高濃度で検出された。よって、BDE209 など一部の異性体を除けば、PAS-PUF 捕集による大気試料の濃度はガス態由来の PBDEs 濃度を反映していると考えられる。PCBs の組成については、主に Tr-PeCBs の低塩素化同族/異性体が卓越しており、やはりそれら低塩素化 PCBs の高い蒸気圧を反映した結果であると解釈できる。

本研究において e-waste 処理地域のダスト試料や大気試料から検出された PBDEs 濃度は、PBDEs 汚染の顕在化が指摘される北米諸国のダスト試料や英国の屋内環境大気に匹敵あるいは上回る濃度レベルであったが、中国 Taizhou の e-waste 処理施設で採取されたフロアダスト中の PBDEs 濃度 (平均値: 30700 ng/g)²⁵⁾ や中国 Guiyu の e-waste 処理施設における大気中 PBDEs 濃度 (BDE-47: 2748 pg/m³, BDE-99: 1656 pg/m³, BDE-209: 1949 pg/m³) に比べ低値であった²⁶⁾。

表 2. PAS による大気中 PCBs および PBDEs、HBCDs 濃度 (pg/m³)

Compound	UB-Air1	UB-Air2	UB-Air3	EW1-Ai r1	EW1-Ai r2	EW1-Ai r3	EW2-Ai r1	EW2-Ai r2	EW2-Ai r3
TrCBs	140	160	250	280	300	630	18	860	1100
TeCBs	98	110	140	120	130	360	5.2	370	310
PeCBs	130	130	100	78	82	270	5.6	180	120
HxCBs	39	38	24	19	20	81	2.6	35	30
HpCBs	7.5	7.0	4.5	3.9	4.0	14	0.66	4.1	7.5
Oc-DeCBs	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total PCBs	430	450	550	540	600	1400	33	1500	2000
BDE-3	0.18	ND	1.4	ND	4.3	5.0	0.74	1.4	8.4
BDE-15	0.81	1.4	3.6	1.2	47	34	0.21	9.1	59
BDE-28	1.2	1.4	2.1	3.1	87	55	0.16	18	77
BDE-47	2.7	2.8	24	6.1	210	85	0.42	24	140
BDE-99	0.14	0.16	9.9	3.0	150	39	ND	7.4	84
BDE-100	ND	ND	ND	ND	1.4	ND	ND	ND	ND
BDE-153	ND	ND	ND	ND	33	7.6	ND	0.63	21
BDE-154	ND	ND	ND	ND	8.8	1.3	ND	ND	4.1
BDE-183	ND	1.5	0.39	0.57	7.3	7.8	ND	0.77	21
BDE-196	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BDE-197	ND	ND	ND	2.6	3.9	3.5	ND	ND	11
BDE-206	ND	ND	ND	ND	18	7.4	ND	ND	24
BDE-207	ND	ND	ND	ND	14	14	ND	3.7	23
BDE-209	18	40	15	16	470	310	14	99	450
Total PBDEs	23	47	57	33	1000	570	16	160	920
α -HBCD	ND	ND	4.4	ND	5.8	5.1	ND	4.1	5.9
β -HBCD	ND	ND	0.07	ND	0.19	0.17	ND	ND	0.25
γ -HBCD	ND	ND	2.1	ND	3.3	0.27	ND	0.91	0.19
Total HBCDs	ND	ND	6.6	ND	9.3	5.5	ND	5.0	6.34

以上のダストおよび大気試料の分析結果（中央値）および既報のベトナム産魚介類等の食品分析結果²⁷⁾に基づき、ベトナム人（大人）の1日当り PCBs および BFRs 取込量をその曝露経路（食物・ダスト摂取・呼吸）ごとに算出した（表 3）。その結果、都市域 UB では総取込量として PCBs が 36 ng、PBDEs が 6.1 ng、HBCDs が 0.25 ng であるのに対し、e-waste 処理地域の EW1 では PCBs が 40 ng、PBDEs が 28 ng、HBCDs が 1.1 ng、EW2 では PCBs が 44 ng、PBDEs が 75 ng、HBCDs が 3.1 ng であった。すなわち、ダストおよび大気試料でみられた傾向と同様、e-waste 処理地域、とくに EW2 において PBDEs の取込量が多いことが明らかとなった。また、UB では PBDEs よりも PCBs の取込量が多いが、EW2 では PCBs よりも PBDEs の取込量が多かった。同様の傾向は、都市域（UB）および e-waste 処理地域（EW2）のベトナム人から採取した母乳中 PCBs および PBDEs の残留パターン⁴⁾でも認められており、本研究における取込量推定の妥当性が裏付けられる。曝露経路別の割合でみると全ての地域において PCBs の場合は食物経由の割合（UB: 78%, EW1: 70%, EW2: 64%）が高く、PBDEs の場合はダスト摂取による割合（UB: 59%, EW1: 64%, EW2: 91%）が高かった。とくにダスト摂取による PBDEs の取込割合は e-waste 処理地域において高いことから、e-waste の解体処理等により発生するダストへの曝露が作業者の PBDEs 曝露経路として重要であることが示唆される。したがって、e-waste 処理作業への PBDEs 曝露を軽減するためには、e-waste 処理において発生するダストの発生を可能な限り抑制する対策やダストが発生する処理プロセスを他の作業環境から隔離するなどの対策が有効であると考えられる。

さらに PCBs・PBDEs の同族/異性体別に取込量や曝露経路をみると、PCBs の場合、低塩素化同族体になるほど呼吸経由での曝露が多くなる傾向が認められ、とくに EW2 では三塩素化同族体 (TriCBs) のほとんどが呼吸経由であることが示された (図 5)。一方、PBDEs の場合、都市域 UB では BDE-209 などの高臭素化異性体を除けば、食品経由の取込量が多いのに対して、e-waste 処理地域ではダスト経由の割合が相対的に高く、とくに EW2 では BDE-47 含む低臭素化異性体もほとんどがダスト経由の曝露となった (図 6)。これらの傾向は、著者らが以前実施したベトナム人の母乳調査において、母乳中 PBDEs や低塩素化 PCB 同族体の濃度が e-waste リサイクル作業に係るパラメーター（作業従事頻度・時間等）に依存していることを示した統計解析の結果⁴⁾と一致する。

表 3. ベトナム人（大人）の 1 日当り PCBs および PBDEs、HBCDs 取込量 (ng)

Compound	Diet ^a	Dust ingestion ^b			Inhalation ^c			Total		
		UB	EW1	EW2	UB ^d	EW1 ^e	EW2 ^e	UB	EW1	EW2
TrCBs	0.40	0.018	0.069	0.090	3.9	6.4	10	4.3	6.8	11
TeCBs	3.9	0.043	0.082	0.11	2.3	3.1	3.4	6.2	7.1	7.5
PeCBs	8.1	0.083	0.12	0.17	1.7	2.2	1.6	9.9	10	9.8
HxCBs	9.4	0.055	0.090	0.11	0.41	0.62	0.34	9.9	10	9.9
HpCBs	5.0	0.016	0.031	0.042	0.075	0.11	0.062	5.1	5.2	5.1
Oc-DeCBs	0.75	0.005	0.013	0.024	ND	ND	ND	0.76	0.77	0.78
Total PCBs	28	0.22	0.41	0.54	8.3	12	15	36	40	44
BDE-3	ND	ND	ND	ND	0.015	0.050	0.053	0.015	0.050	0.053
BDE-15	ND	0.004	0.007	0.080	0.042	0.41	0.34	0.045	0.42	0.42
BDE-28	0.10	0.003	0.041	1.1	0.039	0.73	0.48	0.14	0.87	1.6
BDE-47	0.44	0.078	0.33	8.0	0.26	1.5	0.82	0.78	2.3	9.3
BDE-99	0.36	0.071	0.50	7.5	0.10	0.96	0.46	0.53	1.8	8.3
BDE-100	0.22	0.016	0.041	0.34	ND	0.007	ND	0.23	0.27	0.56
BDE-153	0.060	0.027	0.27	2.6	ND	0.20	0.11	0.091	0.53	2.8
BDE-154	0.054	0.006	0.080	0.65	ND	0.051	0.021	0.060	0.18	0.72
BDE-183	ND	0.056	0.37	0.9	0.006	0.079	0.11	0.062	0.45	1.0
BDE-196	ND	0.024	0.24	0.32	ND	ND	ND	0.024	0.24	0.32
BDE-197	0.057	0.034	0.24	0.41	ND	0.053	0.055	0.091	0.34	0.52
BDE-206	ND	0.14	0.83	2.0	ND	0.13	0.12	0.14	0.95	2.1
BDE-207	ND	0.10	0.70	1.6	ND	0.14	0.13	0.10	0.84	1.7
BDE-209	0.35	2.8	15	43	0.29	4.0	2.8	3.7	19	46
Total PBDEs	1.6	3.6	18	68	0.75	8.3	5.5	6.1	28	75
α -HBCD	NA	0.092	0.50	2.4	0.044	0.055	0.050	0.14	0.56	2.5
β -HBCD	NA	0.016	0.12	0.23	0.001	0.002	0.001	0.016	0.13	0.23
γ -HBCD	NA	0.079	0.43	0.42	0.021	0.018	0.006	0.10	0.45	0.42
Total HBCDs	NA	0.19	1.1	3.0	0.066	0.074	0.057	0.25	1.1	3.1

a 魚介類等の食品中濃度データは Minh et al.²⁷⁾より引用（一部見発表データ含む）。ベトナム人の魚介類および肉類の摂取量は FAOSTAT²⁸⁾よりデータを引用。

b 都市住民のダスト摂取量を 20mg/day、e-waste 処理地域住民のダスト摂取量を 50mg/day と仮定した（それぞれ Jones-Otazo et al.²⁹⁾によるダスト摂取量の median および high rate に基づく）

c 一般人（大人）の呼吸量を 16m³/day³⁰⁾とし、在宅 7 時間、就労 8 時間、屋外 2 時間、就寝 7 時間と仮定した

d 在宅・就労中の大気データに UB-Air3、屋外の大気データに Air-U2、就寝中の大気データに UB-Air3 を用いた。

e 在宅・就労中の大気データに e-waste 解体処理施設の平均値、野外および就寝中の大気データに一般家庭や医療センターの値を用いた。

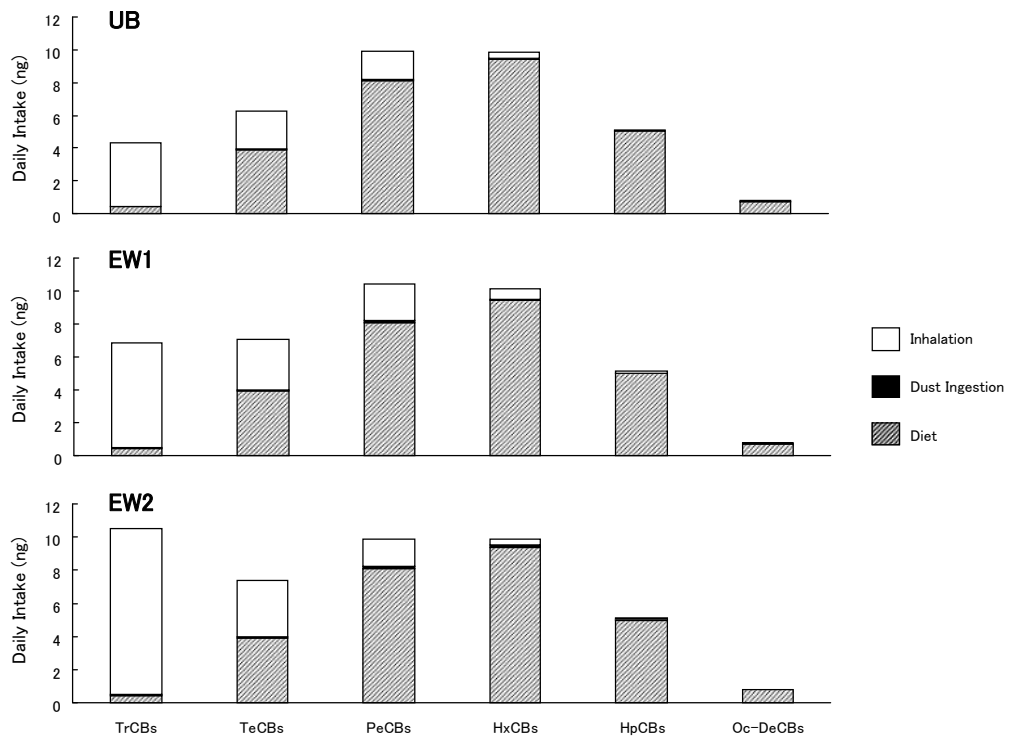


図 5. PCB 同族体の 1 日当り取込量と曝露経路

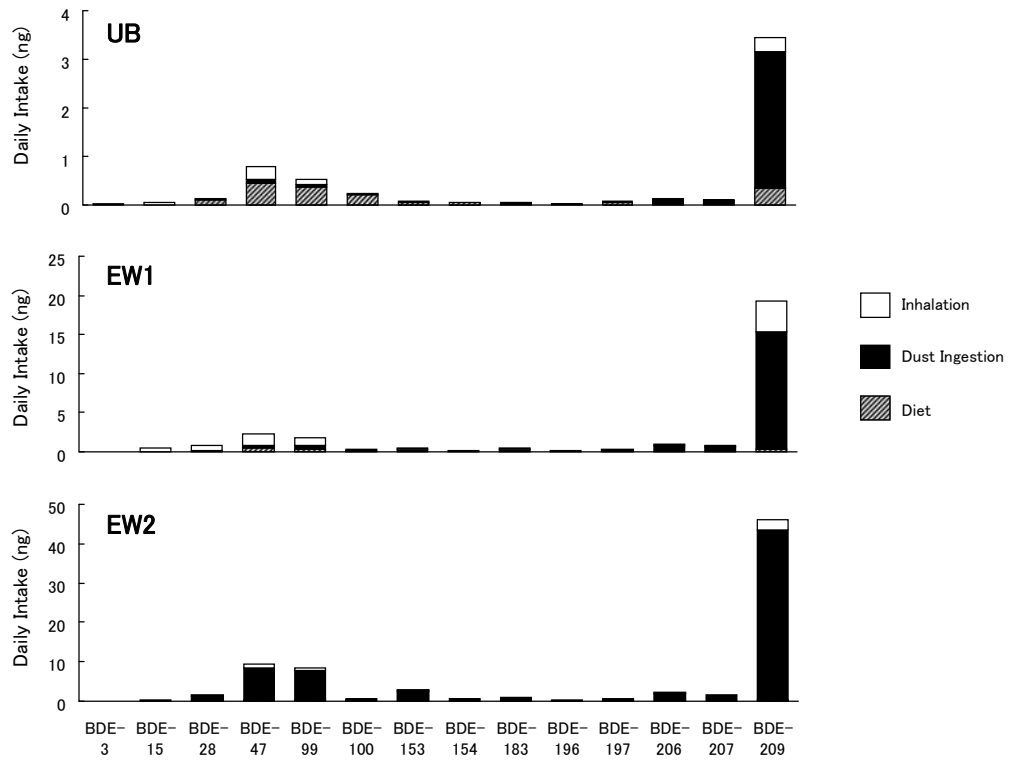


図 6. PBDE 異性体の 1 日当り取込量と曝露経路

また、大人と同様のデータセットを用いて、小児に対する 1 日当り PCBs および PBDEs 曝露量を算出した (表 4)。その結果、大人よりも相対的にダスト摂取量の多い小児では、EW2 において大人の約 2 倍の PBDEs 曝露量 (140 ng) となることが示された。また、そのほとんどはダスト経由の曝露であった。ベトナム北部の e-waste 処理地域では、就学前の小児が e-waste の処理施設内や同一敷地内に隣接する住居において 1 日の大半の時間を過ごしている様子がみられる。したがって、e-waste 処理地域において、PBDEs 等ダスト由来の有害物質曝露量が最も多いのは、そのような地域に住む小児であると考えられる。小児の体重を 10~20kg と仮定すれば、今回算出した PCBs や PBDEs の曝露レベルは U.S. EPA 等が定める TID (PCBs: 0.1 µg/kg body weight/day) や Reference Dose (BDE47: 0.1, BDE99: 0.1, BDE153: 0.2 µg/kg body weight/day)²⁹⁻³²よりも低い。しかしながら、今回調査対象とした地域は限られていることから、今後さらに対象地域を増やすとともに、小児や処理作業従事者の血中甲状腺ホルモン等のバイオマーカー測定や神経行動学的な疫学調査などを実施し、より詳細なリスク評価を行う必要がある。

表 4. ベトナム人 (小児) の 1 日当り PCBs および PBDEs 取込量 (ng)

Compound	Diet ^a	Dust ingestion ^b			Inhalation ^c			Total		
		UB	EW1	EW2	UB ^d	EW1 ^e	EW2 ^e	UB	EW1	EW2
Total PCBs	14	0.55	0.81	1.1	5.2	7.7	9.2	20	23	24
Total PBDEs	0.8	9.2	37	140	0.46	4.9	3.3	10	43	140

a 魚介類および肉類の摂取量は大人の半分と仮定

b 都市部の小児のダスト摂取量を 50 mg/day、e-waste 処理地域 (処理施設近傍) の小児のダスト摂取量を 100 mg/day と仮定 (それぞれ Jones-Otazo et al.²⁹) によるダスト摂取量の median および high rate に基づく)。

c 小児の呼気量を 10.1m³/day³⁰) とし、在宅 9 時間、就学 5 時間、屋外 2 時間、就寝 8 時間と仮定した。

d,e 表 3 に同じ

2. ダスト中のダイオキシン類縁化合物とバイオアッセイ活性に対する寄与率

in vitro バイオアッセイ DR-CALUX を用い、ダスト中のダイオキシン様活性を測定した結果、全てのダスト試料から有意に活性が検出された。最も高い活性は、EW2 のハウスダストから検出され、CALUX-TEQ として 1000 pg/g に達していた (表 5)。この値は、日本各地のハウス/オフィスダストを同様のバイオアッセイで調査した結果と比較しても最高レベル (CALUX-TEQ 最大値 : 1400 pg/g) の値である¹⁷⁾。また、ダスト中の活性は、概して都市域よりも e-waste 処理地域で高値であった。よって、ダイオキシン様の活性物質についても BFRs 同様、e-waste 処理地域における e-waste の解体・破砕処理などに伴う周辺環境への放出、ダストへの移行、作業従事者への曝露があると考えられる。

DR-CALUX により高いダイオキシン様活性が検出された UB の 2 試料、EW1・EW2 それぞれ 5 試料 (計 12 試料) について複数のダイオキシン類縁化合物 (PCDD/Fs、DL-PCBs、PBDD/Fs、MoBPCDD/Fs) を測定した。その結果、全ての試料から最も高い濃度で検出されたのは PBDFs (EW2 最高値 : 63000ng/g) であり、次いで Co-PCBs ≒ PCDFs > PCDDs ≒ MoBPCDD/Fs > PBDDs の順であった。PBDFs は PBDE 製剤中に不純物として含まれていること、またテレビのバックキャビネット等難燃プラスチック製品中にも高濃度に含まれていること、などが報告されている³⁵⁻³⁸⁾。よって、ダスト中の PBDFs は主に PBDE 製剤を含む難燃化製品の利用やリサイクル処理に由来すると考えられる。また、PBDEs 同様、そのダスト中濃度は e-waste 処理地域で明らかに高い傾向を示した。他のダイオキシン類化合物の濃度についても概して都市域 UB よりも e-waste 処理地域で高い傾向が認められた。ベトナム北部の e-waste 処理地域のダストから検出された WHO-TEQ (EW1 最高値 : 85 pg TEQ/g) や PBDD/Fs (EW2 最高値 : 63000ng/g) の濃度レベルは、中国 Taizhou の e-waste リサイクル施設で採取されたフロアダスト (WHO-TEQ 平均値 : 478 pg/g, PBDD/Fs 平均値 : 116000 pg/g)²⁵⁾ に比べ低値であったが、日本のハウス/オフィスダスト中の PBDD/Fs 濃度 (最高値 8800 pg/g)¹⁷⁾ と比較した場合、明らかに高値であった。

さらに既報の DR-CALUX における各ダイオキシン類縁化合物の TCDD 比活性 (relative potency: REP) データ^{39,40)} に基づき、各々の化学分析値に REP を乗じて合計した Theoretical TEQ を算出した (表 5 および図 7)。Theoretical TEQ に占める各物質の寄与割合をみると、UB では PCDD/Fs がそのほとんどを占め、EW2 では PCDD/Fs に次いで PBDFs が、EW2 では PBDFs の寄与が最も多かった (表 7 および図 7)。これらリサイクル地域で PCDD/Fs や PBDFs の濃度および TEQ への寄与率が高い理由として、e-waste 等の廃棄物の野焼きや難燃剤中不純物の PBDFs 等の影響が考えられる。よって、e-waste 処理地域においては、これまで多くの研究で調査対象とされた塩素化ダイオキシン類に加えて、臭素化ダイオキシン類等の類縁化合物も含めた環境負荷・曝露実態の解明やリスク評価を行う必要がある。また、実際のダスト抽出物を直接バイオアッセイで測定した Experimental TEQs は、化学分析に基づく Theoretical TEQs に比べ、数倍～1桁高い値を示した (表 7 および図 7)。このことは、本研究で測定対象としたダイオキシン類縁化合物

以外の AhR アゴニストがダスト試料中に相当量存在することを示唆している。今後それら潜在的な毒性物質の検索・同定を進めていく必要がある。

表 5. *in vitro* バイオアッセイ DR-CALUX によるダスト試料のダイオキシン様活性値 Experimental TEQ (pg/g) と各物質の 2,3,7,8 異性体分析値を既報の TCDD 比活性^{35,36)}に基づき乗算した Theoretical TEQ (pg/g)

	UB		EW1		EW2	
	Range	Median	Range	Median	Range	Median
Experimental TEQ	140–400	270	370–830	580	400–1000	540
Theoretical TEQ ^a	20–25	23 (0.09) ^b	140–270	170 (0.29) ^b	110–300	230 (0.43) ^b
PCDDs	7.9–11	9.2	15–35	20	3.8–9.1	7.3
PCDFs	7.2–17	12	66–180	72	42–83	56
DL-PCBs	0.077–0.13	0.10	1.8–6.1	2.4	0.72–3.9	1.7
PBDDs	ND–0.006	0.003	0.014–0.035	0.025	ND–0.087	0.031
PBDFs	0.75–1.8	1.3	26–111	52	44–200	160
MoBCDD/Fs	ND	ND	ND–3.3	2.2	ND	ND

a 下段各物質の Theoretical TEQ を合計した値

b Experimental TEQ に対する Theoretical TEQ の比

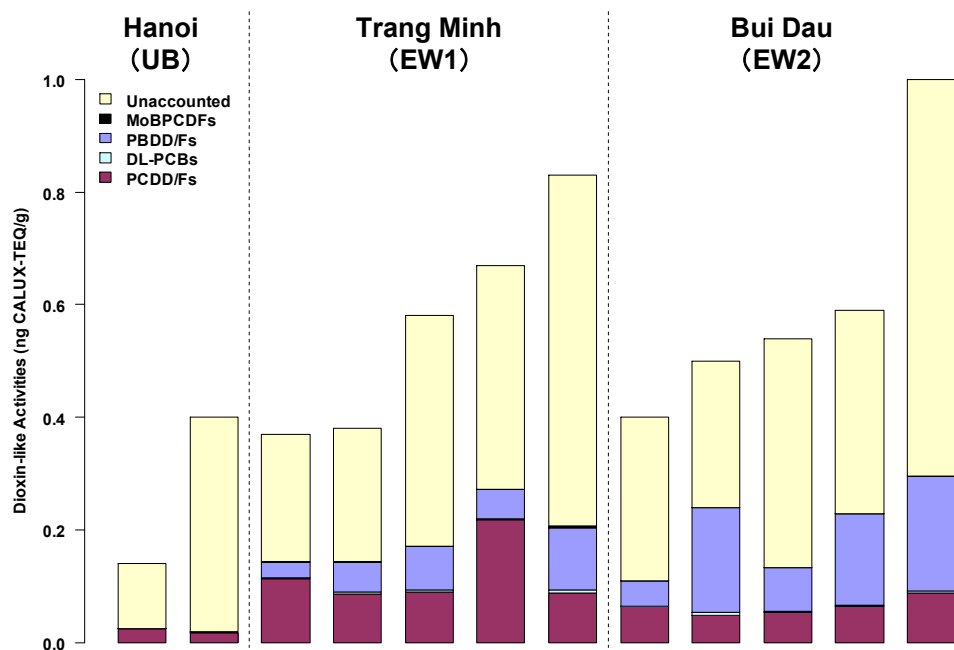


図 7. ダスト中の Experimental TEQs に占める各ダイオキシン類縁化合物の Theoretical TEQs

3. インドの e-waste 処理作業従事者における曝露実態

インドにおける調査対象地域およびアンケート調査の結果に基づき、対象試料を① Coastal Area ($n=20$, 全て Non-Vegetarian), ② E-waste Vegetarian ($n=12$), ③ E-waste Non-Vegetarian ($n=13$) の3グループに分類して、データを比較・考察する。本研究では調査した全てのヒト血清試料から PCBs および OH-PCBs が検出された(表 6)。PCBs, OH-PCBs とともに Coastal Area の濃度は、E-waste Vegetarian よりも有意に高かった ($p<0.05$)。一方、Coastal Area と E-waste Non-Vegetarian の間には、有意な濃度差は認められなかった。Tue et al.によるベトナム人を対象とした調査でも、母乳中の PCBs 濃度について、e-waste 処理作業従事者と都市対照住民の間に有意な濃度差は認められないことが報告されている⁴⁾。ヒトの PCBs や OH-PCBs の主な取込要因は、魚介類の消費によることが指摘されており⁴¹⁾、上記の結果は血清中 PCBs・OH-PCBs 濃度が住民の職業や居住地よりも、食習慣を反映したものであると考えられる。また、本研究のインド人血清中の PCBs・OH-PCBs 濃度は、日本や欧州における調査報告値⁴¹⁻⁴⁴⁾と比べ、概して低値であった。このことはおそらく、これらの国々に比べ、インドにおける PCBs の使用料が少なかったことを反映するものと考えられる。

PCBs の異性体組成に着目すると、3つのグループ間に明らかな違いが認められ、とくに E-waste Vegetarian においては CB28 や CB74 など低塩素化異性体の寄与が相対的に高かったのに対し、Coastal Area では CB138 や CB153、CB180 などの高塩素化異性体が高割合を示した(図 8A)。これまでの研究から食生活において魚介類摂取量の多い人ほど CB138 や CB153、CB180 などに代表される 5~8 塩素化の PCB 異性体の寄与が大きくなることが知られている⁴⁵⁾。一方、ベトナムや中国における母乳調査から、e-waste 処理地域の住民では、CB28 などの低塩素化異性体の濃度が、都市や農村の対照地域より顕著に高くなることが報告されている^{4, 46)}。したがって、本研究で対象とした Coastal Area と e-waste Vegetarian の間で PCBs の異性体組成が異なった要因として、両者の食習慣の違いおよび後者における e-waste 由来の低塩素化 PCB 曝露が考えられる。

OH-PCBs の異性体組成については、PCBs ほどグループ間や食習慣による顕著な差は認められなかったが、e-waste 処理作業従事者では低塩素化の異性体である 4OH-CB79 の割合が Coastal Area より相対的に高かった(図 8B)。4OH-CB79 の親化合物については不明であるが、e-waste 由来の低塩素化 PCBs がその起源となっているかもしれない。e-waste 処理作業従事者の血液から OH-PCBs を検出した例はほとんどないことから、今後の更なる調査研究が必要である。4OH-CB79 以外に検出された主な OH-PCB 異性体は、4OH-CB107/4'OH-CB108, 4OH-CB146, 4OH-CB187 などであり、既報の血中 OH-PCB の検出報告例^{7,8, 41-44)}と概ね一致する傾向であった。

表 6. インド南部沿岸部住民 (coastal area) および e-waste 処理作業従事者 (e-waste vegetarian および non-vegetarian) の血清から検出された PCBs, OH-PCBs, PBDEs, OH-PBDEs, MeO-PBDEs, BRPs の総濃度 (pg g^{-1} wet wt.)

	Coastal Area (n = 20)			E-waste vegetarian (n = 12)			E-waste non-vegetarian (n = 13)		
	Average	SD	Median	Average	SD	Median	Average	SD	Median
Age	37	10	35	26	6.6	25	28	6.4	26
BMI	25	5.1	24	18	1.4	18	18	3.7	19
^a Total PCB	140	95	110	60	27	60	360	870	86
Total OH-PCB	52	24	54	32	11	31	48	32	40
Total PBDE	330	760	45	110	110	78	540	820	230
Total OH-PBDE	34	28	28	13	14	10	18	20	13
Total MeO-PBDE	8.1	5.5	8.0	1.4	1.9	< 1.0	1.2	2.6	< 1.0
Total BRP	370	270	260	90	46	86	140	83	140

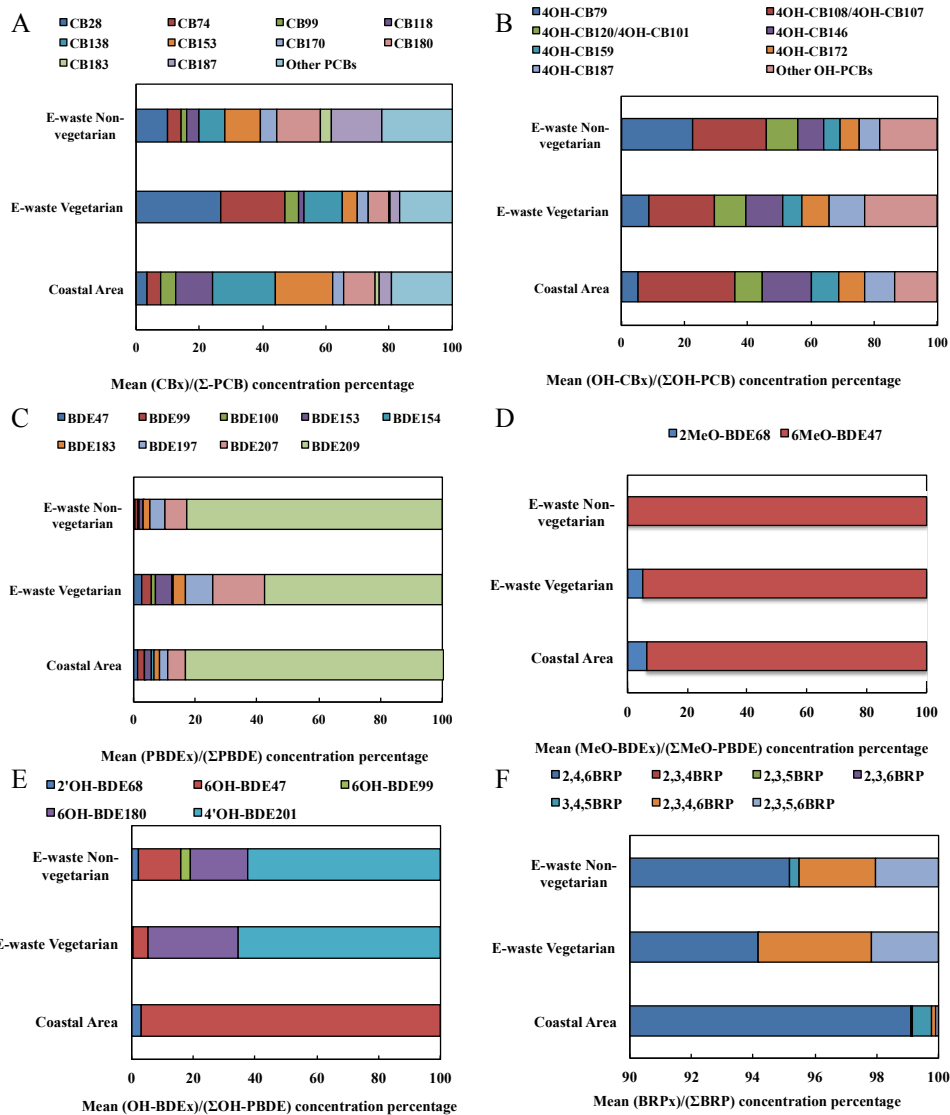


図 8. インド南部沿岸部住民 (coastal area) および e-waste 処理作業従事者 (e-waste vegetarian および non-vegetarian) の血清から検出された PCBs (A), OH-PCBs (B), PBDEs (C), OH-PBDEs (D), MeO-PBDEs (E), BRPs (F) の主要異性体組成

また、調査した全てのヒト血清試料から PBDEs が検出された (表 6)。e-waste Non-Vegetarian の PBDEs 濃度は、Coastal Area よりも有意に高かった ($p<0.05$)。インドの e-waste 処理作業従事者における血清中 PBDEs の濃度レベルは、スウェーデンのゴム製造業従事者 (BDE-209 中央値; 35 ng/g lipid wt)⁴⁷⁾や電気機器解体業従事者 (総 PBDEs 濃度中央値; 26 ng/g lipid wt)⁴⁸⁾ に匹敵するものであった。

総 PBDEs 濃度に占める各 BDE 異性体の割合は、全てのグループにおいて 8-10 臭素化の高臭素化異性体の寄与が高く、なかでも BDE209 が最も高い割合を示した (図 8C)。さらに e-waste 処理作業従事者では Coastal Area 住民より BDE207, BDE197, BDE183 などの残留割合が高い傾向が見られた。これらの結果は、インドや中国では BDE209 などの高臭素化 BDE 異性体を主成分とする DecaBDE 製剤が主に使用されており、e-waste 処理作業従事者がそれら異性体の高曝露を受けていることを示唆するものと考えられる。

さらに、本研究で測定対象とした 23 の MeO-PBDEs、OH-PBDEs 異性体のうち、4 つの MeO-PBDEs 異性体、5 つの OH-PBDEs 異性体がヒト血清試料から定量限界を超えて検出された (表 6)。MeO-PBDEs、OH-PBDEs の総濃度はともに Coastal Area で有意に高値であった ($p<0.05$)。本研究におけるインド Coastal Area 住民血中の総 OH-PBDEs の濃度レベルは、米国人の報告値 (平均 290 pg g⁻¹ wet wt)⁴⁹⁾ やニカラグアのゴミ集積場における子供の調査結果 (90 ~ 260 pg g⁻¹ wet wt)⁵⁰⁾ に比較して低値であった。但し、主に天然起源由来と推察される 6OH-BDE47 については、本研究のインド Coastal Area 住民 (平均 33 pg g⁻¹ wet wt、中央値 26 pg g⁻¹ wet wt) の濃度は、米国人 (平均 45 pg g⁻¹ wet wt)⁴⁹⁾ や韓国人 (平均 30 pg g⁻¹ wet wt)⁵¹⁾ に匹敵する濃度レベルであった。したがって、天然起源の OH-PBDEs は地域や国に係らず広く分布していると考えられる。実際、本研究で Coastal Area 住民から検出された 6OH-BDE47 や 2'OH-BDE68 は、様々な海産物から検出されている⁵²⁻⁵⁴⁾。

一方、e-waste 処理作業従事者からは、4'OH-BDE201 が最も主要な異性体として検出され、次いで 6OH-BDE180、6OH-BDE47 等の異性体が高い割合で検出された (図 8E)。すなわち、OH-PBDEs の組成は Coastal Area 住民と e-waste 処理作業従事者では大きく異なっていた (図 8E)。4'OH-BDE201 や 6OH-BDE180 をヒトの血清試料から検出したのは本研究が初の報告例である。また、これら異性体を海洋生物から検出した報告例もない。おそらくこれら高臭素化の OH-PBDEs は、DecaBDE 製剤等に含まれる高臭素化の PBDEs がヒトの体内で代謝生成されたものと推察される。

さらに 3~5 臭素化の BRPs についても全ての血清試料から検出された。総 BRPs 濃度は、Coastal Area で有意に高値であった ($p<0.05$) (表 6)。BRP 異性体の中では全てのグループで 2,4,6-triBRP が最も高割合で検出された。また、e-waste 処理作業従事者では、2,3,4,6-tetraBRP や 2,3,5,6-tetraBRP も比較的高い割合で検出された (図 8F)。とくに、e-waste 処理作業従事者から高割合で検出された 4 臭素化 BRPs については、臭素系難燃剤としての使用実績が知られておらず、おそらく高臭素化の PBDEs 異性体の代謝物や

2,4,6-triBRP の不純物が起源と考えられる。

さらにインド人の血清中から検出された OH-PCBs や OH-PBDEs、BRPs の起源を推定するため、それら物質の親化合物 (PCBs・PBDEs・MeO-PBDEs) との濃度相関を解析した。その結果、本研究で対象としたすべての地域において、総 OH-PCBs 濃度と総 PCBs 濃度に有意な相関が認められた ($p<0.05$)。また、4OH-CB107+4'OH-CB108 と CB118 の間にも Coastal Area と e-waste 処理作業従事者全体において有意な相関が認められた ($p<0.01$)。PCBs 濃度の高い Coastal Area では 4OH-CB146 と CB153、4'OH-CB172 と CB180 の間にも有意な相関が認められた。以上の結果は、食物経由で取り込まれた PCBs の一部が、ヒトの体内で CYPs 等によって代謝され、OH-PCBs が生成していることを示唆している。一方、ヒト血清中から検出された主要な OH-PBDE 異性体と BPRs について、その親化合物と考えられる PBDEs・MeO-PBDE 異性体の濃度相関を解析した結果、Coastal Area では 6OH-BDE47 と 6MeO-BDE47 の間に有意な相関が認められた ($p<0.01$)。したがって、Coastal Area 住民の 6OH-BDE47 は主に食物経由で取り込まれる天然起源の 6MeO-BDE47 に由来すると考えられる。一方、e-waste 処理作業従事者では para 位水酸化の 4'OH-BDE201 が検出されており、その濃度は BDE209 と有意な相関を示した ($p<0.05$)。このことは 4'OH-BDE201 が BDE209 (や他の高臭素化 BDE 異性体) の代謝物であることを示唆している。さらに、e-waste 処理作業従事者では 2,3,5,6-TetraBRP と BDE197 の間にも有意な相関が認められた ($p<0.05$)。既存の研究報告においても、マウスを用いた実験で PBDEs 投与後、その代謝物と思われる 3 種類の BRPs が検出されている⁵⁵⁾。また、ヒトの肝細胞を用いた実験では、BDE99 の投与後に 2,4,5-TriBRP が検出されている⁵⁶⁾。BDE197 等の高臭素化異性体の代謝物を同定した報告例はこれまでにないが、これら既報の実験結果等を考慮すると、本研究で e-waste 処理作業従事者の血清から検出された 2,3,5,6-TetraBRP や 4'OH-BDE201 等は高臭素化 PBDEs の代謝物であると推察される。

また、検出された主要な PCBs、OH-PCBs 異性体および PBDEs、OH-PBDEs、MeO-PBDEs、BPRs 異性体について、それらの起源や住民居住地・食習慣等による影響を評価するため、データの主成分分析を行った (図 9)。PCBs・OH-PCBs の解析結果を図 9A に、PBDEs・OH-PBDEs・MeO-PBDEs・BPRs の解析結果を図 9B に示す。図 9A において Coastal Area (RC) と e-waste 処理作業従者 (NE・VE) は明瞭に二分され、5~8 塩素化の PCBs・OH-PCBs は、RC において高い寄与率を示した。一方、3・4 塩素化の低塩素化 PCBs・OH-PCBs は NE・VE で高い寄与率を示した。以上の解析結果は、高塩素化 PCBs が主に食物に由来し、高塩素化 OH-PCBs がその代謝物であること、低塩素化 PCBs が e-waste 処理作業における曝露を反映し、低塩素化の OH-PCBs の起源になっていることを反映するものと考えられる。また図 9B においても、Coastal Area (RC) と e-waste 処理作業従者 (NE・VE) は PC1 において明瞭に分かれる結果となった。とくに 3~9 臭素化の PBDEs、6~8 臭素化の OH-PBDEs、TetraBRPs は、e-waste 処理作業従者におい

て高い寄与率を示した。一方 Coastal Area 住民では、MeO-PBDEs、3~5 臭素化の OH-PBDEs、2,4,6-TriBRP の寄与が高かった。これらの異性体は、インド南部の魚類からも卓越的に検出された。よって、以上の結果は、Coastal Area 住民における MeO-PBDEs や OH-PBDEs、2,4,6-TriBRP の蓄積は食物経由、とくに魚介類の摂取を反映しており、e-waste 処理作業従事者において高い寄与を示す 6~8 臭素化の OH-PBDEs や TetraBRPs は、高臭素化 PBDEs からの代謝を示唆すると考えられる。

e-waste 処理作業従事者は PBDEs のような難燃剤のみならず、PBDFs 等のダイオキシン類縁化合物にも曝露していると考えられることから、これら高臭素化の OH-PBDEs や TetraBRPs の代謝には、ダイオキシン類縁化合物の曝露により誘導された薬物代謝酵素が関与している可能性も考えられる。今後、他の汚染物質に関する調査や薬物代謝酵素等のバイオマーカーの測定・解析等を進める必要がある。

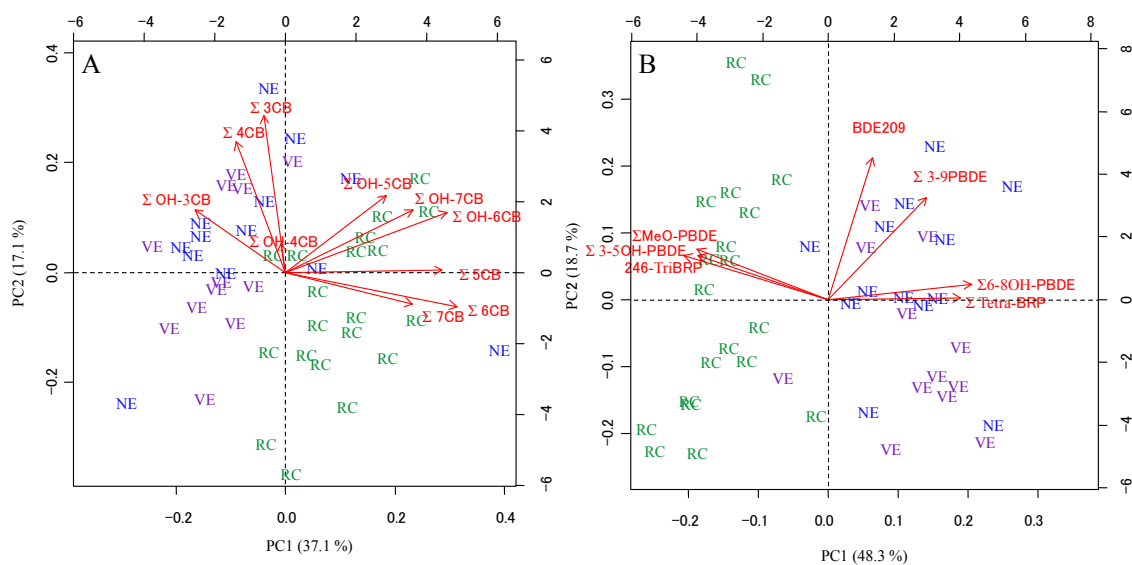


図9. インド南部沿岸部住民 (RC) および e-waste 処理作業従事者 (VE : e-waste vegetarian, NE : non-vegetarian) の血清から検出された主要 PCB・OH-PCB 異性体 (A) および PBDE, OH-PBDE, MeO-PBDE, BPR 異性体 (B) のデータに基づく主成分分析の結果 (第1成分: PC1、第2成分: PC2)

4. ベトナムの e-waste 処理作業従事者における曝露実態と甲状腺ホルモンへの影響

ベトナム人血清中 PCBs は、分析した全ての検体から検出され、e-waste 処理作業従事者で有意に高い濃度が認められた (表 7)。この結果は e-waste 処理作業において明らかな PCBs の曝露があることを示唆している。また、代謝物である OH-PCBs の血清中濃度も e-waste 処理作業従事者で対照地住民よりも有意に高値を示した (表 8)。さらに、多重比較の結果、男性の e-waste 処理作業従事者 (中央値 $170 \text{ pg g}^{-1} \text{ wet wt}$) が対照地域の女性 (中央値 $65 \text{ pg g}^{-1} \text{ wet wt}$) よりも有意に高値を示した。また、血清中 OH-PCBs 濃度は、e-waste 処理地域・対照地域のいずれでも、女性より男性で比較的高値であった。アンケート調査の結果から、男性の喫煙習慣や e-waste 処理作業等に起因するダイオキシン類への曝露が、OH-PCBs 濃度の上昇に関与している可能性が示唆された。すなわち、男性は女性よりも喫煙やダイオキシン類曝露により薬物代謝酵素が誘導され、PCBs の代謝が進んでいることが推察された。

本研究のベトナム人血清中の PCBs・OH-PCBs 濃度は、近年の日本や欧州における調査報告値⁴¹⁻⁴⁴と比べ、概して低値であった。このことはおそらく、これらの国々に比べ、ベトナムにおける PCBs の使用量が相対的に少なかったことや魚・肉などの高脂肪食品に由来する曝露が少ないことを反映するものと考えられる。

検出された異性体組成のパターンは、e-waste 処理地域・対照地域ともに PCBs では CB99, CB105, CB118, CB138, CB153, CB187 (表 7)、OH-PCBs では 4OH-CB107/4'OH-CB108, 4OH-CB146, 4OH-CB187, 4'OH-CB101/120 (表 8) が高い割合を占め、既報の調査結果⁴¹⁻⁴⁴と一致していた。高濃度で検出された OH-PCBs 異性体はいずれも meta-位に水酸基が置換した甲状腺ホルモン類似の構造を有しており、とくに T4 類似構造の OH-PCBs が高い割合で残留していることが示された。また、PCBs, OH-PCBs いずれにおいても、e-waste 処理地域では Penta-CB が、対照地域では Octa-CB が相対的に高割合を占めた。これらの傾向は、上述のインド南部における調査やベトナム人の母乳に関する先行研究⁴⁾の結果と一致している。すなわち、e-waste 処理作業従事者は、コンデンサー等に含有される低塩素化 PCB 製剤に由来する PCBs に曝露していることが改めて示唆された。

さらにヒト血清中から検出された主要な OH-PCB 異性体とその親化合物と考えられる PCB 異性体の濃度相関を解析した。その結果、本研究で対象としたすべての地域において、総 OH-PCBs 濃度と総 PCBs 濃度に有意な相関が認められた ($p < 0.01$)。また、4OH-CB107+4'OH-CB108 と CB118, 4OH-CB146 と CB153, 4OH-CB187 と CB187 の間にも有意な相関が認められた ($p < 0.01$)。以上の結果は、体内に取り込まれた PCBs が、ヒトの体内で CYPs 等によって代謝され、OH-PCBs が生成していることを示唆している。

表 7. ベトナム・e-waste 処理作業従事者および対照地域住民血清中の主要 PCB 異性体濃度 (pg g^{-1} wet)

	e-waste recycling worker ($n = 77$)					Reference site ($n = 34$)				
	Min	25%	50%	75%	Max	Min	25%	50%	75%	Max
CB28	2.3	8.4	18	54	220	<0.01	8.3	20	28	160
CB49	<0.01	6.9	12	20	51	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	40
CB70	<0.01	4.2	7.0	12	47	<0.01	0.01	7.6	11	40
CB74	<0.01	6.4	14	25	280	<0.01	<0.01	10	14	50
CB99	<0.01	20	32	57	780	<0.01	<0.01	18	28	220
CB105	<0.01	14	21	33	620	<0.01	10	13	28	60
CB118	12	27	46	72	1700	<0.01	<0.01	19	30	140
CB138	<0.01	19	38	59	1300	<0.01	18	51	120	480
CB153	<0.01	42	75	120	1800	6.1	33	73	130	830
CB180	<0.01	23	51	76	300	10	30	45	65	270
CB187	<0.01	18	47	71	210	0.01	18	31	44	230
Total PCBs	140	350	600	860	6800	35	140	260	530	2400

表 8. ベトナム・e-waste 処理作業従事者および対照地域住民血清中の主要 OH-PCB 異性体濃度 (pg g^{-1} wet)

Compound (pg g^{-1} wet)	e-waste recycling worker ($n = 77$)					Reference site ($n = 34$)				
	Min	25%	50%	75%	Max	Min	25%	50%	75%	Max
4OH-CB61	<0.1	3.6	8.0	11	27	<0.1	<0.1	3.7	6.0	12
4OH-CB79	<0.1	9.1	12	16	32	<0.1	6.2	8.2	11	20
4OH-CB108/4OH-CB107	4	33	48	68	709	3.2	12	23	28	87
4OH-CB120/4OH-CB101	3	12	16	22	213	1.4	6.3	9	12	30
3OH-CB138	<0.1	<0.1	1.5	4.8	29	<0.1	1.3	2.6	4.5	11
4OH-CB146	8	12	15	21	113	7.2	9.0	11	15	24
3OH-CB153	<0.1	<0.1	0.38	1.5	15	<0.1	0.5	1.0	1.7	2.4
4OH-CB172	3.2	9.5	12	14	39	<0.1	4.6	8.5	12	23
4OH-CB187	5.2	11	15	22	74	4.4	8.1	10	14	33
Total OH-PCBs	34	110	160	210	940	27	60	75	100	190

また、PCBs, OH-PCBs と TH 間の相関解析の結果、OH-PCBs と FT4 の間に有意な正の、FT3 との間に有意な負の相関が認められた ($p<0.05$)。しかしながら、男女のサンプルを分けて解析を進めたところ、女性のみにおいて FT4 と OH-PCBs, PCB との間に有意な相関が認められた ($p<0.05$)。この傾向は重回帰分析においても同様であり、女性のみで FT4 と OH-PCBs ($p<0.05$) , PCBs ($p<0.05$) との間に有意な正の相関が認められた (表 9)。また、総 T3, T4 については、免疫アッセイによる分析のみで総 T3 と OH-PCBs, PCBs との間に有意な正の相関関係 ($p<0.05, <0.01$) が得られた (表 9)。しかしながら、曝露実験を始めとするこれまでの報告の多くは、PCBs, OH-PCBs と TH 濃度の間に負の相関関係が認められる結果がほとんどである^{5,57)}。本研究で検出された PCBs, OH-PCBs 濃度は曝露研究や負の関係が観察された研究結果に比べ、相対的に低濃度だった。したがって、今回の対象者では、PCBs や OH-PCBs の曝露による TH の抑制よりも生体側のポジティブフィードバックが卓越的に観察された可能性が考えられる。一方、PCBs や OH-PCBs 曝露に伴って、TH レベルのアップレギュレーションを誘引する未知の因子が存在する可能性もあり、今後さらに調査・解析を進める必要がある。

D. 結論

本研究によって、e-waste の不適正処理が BFRs やダイオキシン類縁化合物等の人体曝露を引き起こす要因となることが明らかとなった。e-waste 処理地域においてこれら物質への曝露は、ダスト経由の曝露が主であると考えられる。このことは、今後途上国の e-waste 処理地域における有害物質の環境負荷・曝露低減対策として、作業時のダスト発生やヒトへのダスト取込抑制が重要であることを示唆している。また、DR-CALUX によるダイオキシン類様活性の測定と機器分析によるダイオキシン類縁化合物の定量および Theoretical-TEQs の比較から、ダスト中には未知の AhR アゴニストが相当量存在することが示唆された。今後それら未知物質の検索・同定を進めるとともに、e-waste 処理作業従事者や地域住民の健康影響等を詳細に調査する必要がある。また、本研究の成果は、バイオアッセイ・化学分析の統合が、潜在的な毒性物質の検索や同定、類縁化合物の包括的なリスク評価において今後有効な手法となることを示している。

さらに e-waste 処理作業従事者を対象とした血清試料の分析から、PCBs や臭素系難燃剤の PBDEs の代謝物と考えられる OH-PCBs や OH-PBDEs も検出された。e-waste 処理作業従事者の血液からは、対照地域住民より高濃度の PBDEs や低塩素化の PCBs 異性体が検出され、改めて e-waste 処理活動によるこれら物質への曝露が示唆された。また、相関解析や主成分分析等により、OH-PCBs や OH-PBDEs, BRPs の異性体プロファイルが e-waste 処理作業従事者と対照地域住民では明確に異なり、その曝露源や起源がヒトの食習慣や職業・居住地により明らかに異なることが示された。e-waste 処理作業従事者が曝露する高臭素化 PBDEs から、高臭素化の OH-PBDEs や TetraBRPs が代謝物として生成する可能性は、本研究が初めて示唆するものである。加えて、e-waste 処理作業および喫煙習慣が PCBs の代謝物質で

ある OH-PCBs 濃度の上昇に関わっている可能性も示唆された。さらに血清中総 T4 と総 PCBs 濃度間に有意な正の関係が示され、甲状腺ホルモンへの影響が示唆された。

今後もダイオキシン類縁化合物や他の代謝活性物質およびバイオマーカーの測定・解析を進め、包括的な物質起源の解明とリスク評価を実施する必要がある。とくに e-waste 処理地域に居住する作業従事者や小児における健康影響等を調査する必要がある。

E. 参考文献

- 1) United Nations Environment Programme (UNEP), GRID-Europe.
http://www.grid.unep.ch/product/publication/download/ew_ewaste.en.pdf (last accessed at March 4, 2009).
- 2) Wong, M. H., Wu, S. C., Deng, W. J., Yu, X. Z., Luo, Q., Leung, A. O. W., Wong, C. S. C., 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.
- 3) Wen, S. Yang, F.-X. Gong, Y. Zhang, X.-L. Hui, Y. Li, J.-G. Liu, A.-L. Wu, Y.-N. Lu, W.-Q., Xu, Y. (2008) Elevated levels of urinary 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine in male electrical and electronic equipment dismantling workers exposed to high concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, polybrominated diphenyl ethers, and polychlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4202-4207.
- 4) Tue, N. M., Sudaryanto, A., Minh, T. B., Isobe, T., Takahashi, S., Viet, P. H., Tanabe, S. (2010) Accumulation of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in breast milk from women living in Vietnamese e-waste sites. *Sci. Total Environ.*, 408, 2155-2162.
- 5) Meerts, I. A., Assink, Y., Cenijs, P. H., Van Den Berg, J. H., Weijers, B. M., Bergman, A., Koeman, J. H., Brouwer, A. (2002) Placental transfer of a hydroxylated polychlorinated biphenyl and effects on fetal and maternal thyroid hormone homeostasis in the rat. *Toxicol. Sci.*, 68, 361-371.
- 6) Ucan-Marin, F.; Arukwe, A.; Mortensen, A. S.; Gabrielsen, G. W.; Letcher, R. J. (2010) Recombinant albumin and transthyretin transport proteins from two gull species and human: chlorinated and brominated contaminant binding and thyroid hormones. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 497-504.
- 7) Miyazaki, W.; Iwasaki, T.; Takeshita, A.; Kuroda, Y.; Koibuchi, N., (2004) Polychlorinated biphenyls suppress thyroid hormone receptor-mediated transcription through a novel mechanism. *J. Biol. Chem.*, 279, 18195-18202.
- 8) Sandau, C. D.; Ayotte, P.; Dewailly, E.; Duffe, J.; Norstrom, R. J., (2002) Pentachlorophenol and hydroxylated polychlorinated biphenyl metabolites in

umbilical cord plasma of neonates from coastal populations in Quebec. *Environ. Health. Perspect.*, 110, 411-417.

- 9) Park, J. S.; Bergman, A.; Linderholm, L.; Athanasiadou, M.; Kocan, A.; Petrik, J.; Drobna, B.; Trnovec, T.; Charles, M. J.; Hertz-Picciotto, I., (2008) Placental transfer of polychlorinated biphenyls, their hydroxylated metabolites and pentachlorophenol in pregnant women from eastern Slovakia. *Chemosphere*, 70, 1676-1684.
- 10) Jaward, F. M., Zhang, G., Nam, J. J., Sweetman, A. J., Obbard, J. P., Kobara, Y., Jones, K. C. (2005) Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 8638-8645.
- 11) 環境庁水質保全局土壌農薬課 (2000) ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル
- 12) 環境省環境保健部環境リスク評価室 (2008) 平成18年度ダイオキシン類の蓄積・ばく露状況及び臭素系ダイオキシン類の調査結果.
- 13) van den Berg, Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R.E. (2006) The 2005 World Health Organization re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Tox. Sci.* 93, 223-241.
- 14) Nomiya, K., Murata, S., Kunisue, T., Yamada, T. K., Mizukawa, H., Takahashi, S., Tanabe, S., (2010) Polychlorinated biphenyls and their hydroxylated metabolites (OH-PCBs) in the blood of toothed and baleen whales stranded along Japanese coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 3732-3738.
- 15) Zhang, T., Wu, Q., Sun, H. W., Rao, J., & Kannan, K. (2010). Perchlorate and iodide in whole blood samples from infants, children, and adults in Nanchang, China. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 6947-6953.
- 16) Kunisue, T., Eguchi, A., Iwata, H., Shinsuke, T., & Kannan, K. (2011). Analysis of Thyroid Hormones in Serum of Baikal Seals and Humans by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS) and Immunoassay Methods: Application of the LC-MS/MS Method to Wildlife Tissues. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 10140-10147.
- 17) 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.

- 18) Sjödin, A., Päpke, O., McGahee, E., Focant, J., Jones, R.S., Pless-Mullooli, T., Toms, L.L., Herrmann, T., Müller, J., Needham, L.L., Patterson Jr., D.G. (2008) Concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in household dust from various countries. *Chemosphere* 73, S131-S136.
- 19) Harrad, S., Ibarra, C., Diamond, M., Melymuk, L., Robson, M., Douwes, J., Roosens, L., Dirtu, A.C., Covaci, A., (2008) Polybrominated diphenyl ethers in domestic indoor dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States. *Environ. Int.* 34, 232-238.
- 20) Abdallah, M.A., Harrad, S., Ibarra, C., Diamond, M., Melymuk, L., Robson, M., Covaci, A. (2008) Hexabromocyclododecanes in indoor dust from Canada, the United Kingdom, and the United States. *Environ. Sci. Technol.* 42, 459-464.
- 21) Suzuki, G., Nose, K., Takigami, H., Takahashi, S., Sakai, S. (2006) PBDEs and PBDD/Fs in house and office dust from Japan. *Organohalogen Compd.* 66, 1843-1846.
- 22) Takigami, H., Suzuki, G., Hirai, Y., Sakai, S. (2009) Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan. *Chemosphere* 76, 270-277.
- 23) Peled, M., Scharia, R., Sondack, D. (1995) Thermal rearrangement of hexabromocyclododecane (HBCD). *Industrial Chemistry Library* 7, 92-99.
- 24) WHO, Environmental Health Criteria 162: Brominated Diphenyl Ethers; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 2004.
- 25) Ma, J., Addink, R., Yun, S., Cheng, J., Wang, W., Kannan, K. (2009) Polybrominated dibenzo-p-dioxins/ dibenzofurans and polybrominated diphenyl ethers in soil, vegetation, workshop-floor dust, and electronic shredder residue from an electronic waste recycling facility and in soils from a chemical industrial complex in eastern China. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7350-7356.
- 26) Chen, D., Bi, X. Zhao, J., Chen, L., Tan, J., Mai, B., Sheng, G., Fu, J., Wong, M. (2009) Pollution characterization and diurnal variation of PBDEs in the atmosphere of an e-waste dismantling region. *Environ. Pollut.* 157, 1051-1057.
- 27) Minh, N. H., Minh, T. B., Kajiwara, N., Kunisue, T., Iwata, H., Viet, P. H., Tu, N. P. C., Tuyen, B. C., Tanabe, S. (2006) Contamination by polybrominated diphenyl ethers and persistent organochlorines in catfish and feed from Mekong River Delta, Vietnam. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 2700-2709.
- 28) FAOSTAT, Food balance sheets (Vietnam - 2003) (2008). URL <http://faostat.fao.org/>
- 29) Jones-Otazo, H.A., Clarke, J.P., Diamond, M.L., Archbold, J.A., Ferguson, G., Harner, T., Richardson, G.M., Ryan, J.J., Wilford, B. (2005) Is house dust the

- missing exposure pathway for PBDEs? An analysis of the urban fate and human exposure to PBDEs. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5121-5130.
- 30) EPA (2009) Exposure factors handbook - 2009 update, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-09/052A.
 - 31) Health Canada (1994) Canadian Environmental Protection Act: Human health risk assessment for priority substances. Health Canada: Ottawa, ON, 1994; ISBN 0-662-22126-5.
 - 32) U.S. EPA (2008) Toxicological review of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenylether (BDE-47). US Environmental Protection Agency, Washington DC, CASRN 5436-43-1.
 - 33) U.S. EPA (2008) Toxicological review of 2,2',4,4',5-pentabromodiphenylether (BDE-99). US Environmental Protection Agency, CASRN 60348-60-9.
 - 34) U.S. EPA (2008) Toxicological review of 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenylether (BDE-153). US Environmental Protection Agency, CASRN 68631-49-2.
 - 35) Takahashi, S., Sakai, S., Watanabe, I. (2006) An intercalibration study on organobromine compounds: results on polybrominated diphenylethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PBDDs/DFs) and mixed polybrominated/chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PXDDs/DFs). *Chemosphere*, 64, 234-244.
 - 36) 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.
 - 37) Watanabe, I., Sakai, S. (2003) Environmental release and behavior of brominated flame retardants. *Environment International*, 29, 665-682.
 - 38) Hanari, N., Kannan, K., Miyake, Y., Okazawa, T., Kodavanti, P.R., 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.
 - 39) Behnisch, P.A., Hosoe, K., Sakai, S., (2003) Combinatorial bio/chemical analysis of dioxin and dioxin-like compounds in waste recycling, feed/food, humans/wildlife and the environment. *Environ. Int.* 29, 861-877.
 - 40) Olsman H, Engwall M, Kammann U, Klempt M, Otte J, Bavel BV, Hollert H, (2007) Relative differences in aryl hydrocarbon receptor-mediated response for 18 polybrominated and mixed halogenated dibenzo-*p*-dioxins and -furans in cell lines from four different species. *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 2448-2454.
 - 41) Sjodin, A.; Hagmar, L.; Klasson-Wehler, E.; Bjork, J.; Bergman, A., (2000) Influence of the consumption of fatty Baltic Sea fish on plasma levels of halogenated

- environmental contaminants in Latvian and Swedish men. *Environ. Health Perspect.*, 108, 1035-1041.
- 42) Hovander, L.; Malmberg, T.; Athanasiadou, M.; Athanassiadis, I.; Rahm, S.; Bergman, A.; Wehler, E. K., (2002) Identification of hydroxylated PCB metabolites and other phenolic halogenated pollutants in human blood plasma. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 42, 105-117.
 - 43) Nomiyama, K.; Yonehara, T.; Yonemura, S.; Yamamoto, M.; Koriyama, C.; Akiba, S.; Shinohara, R.; Koga, M., (2010) Determination and Characterization of Hydroxylated Polychlorinated Biphenyls (OH-PCBs) in Serum and Adipose Tissue of Japanese Women Diagnosed with Breast Cancer. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 2890-2896.
 - 44) Dirtu, A. C.; Jaspers, V. L.; Cernat, R.; Neels, H.; Covaci, A., (2010) Distribution of PCBs, their hydroxylated metabolites, and other phenolic contaminants in human serum from two European countries. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 2876-2883.
 - 45) Grimvall, E.; Rylander, L.; Nilsson, U.; Stro, U.; Hagmar, L., (1997) Environmental Contamination and Toxicology Monitoring of Polychlorinated Biphenyls in Human Blood Plasma: Methodological Developments and Influence of Age, Lactation, and Fish Consumption. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 336, 329-336.
 - 46) Xing, G. H.; Chan, J. K.; Leung, A. O.; Wu, S. C.; Wong, M. H., (2009) Environmental impact and human exposure to PCBs in Guiyu, an electronic waste recycling site in China. *Environ. Int.*, 35, 76-82.
 - 47) Thuresson, K.; Bergman, A.; Jakobsson, K., (2005) Occupational exposure to commercial decabromodiphenyl ether in workers manufacturing or handling flame-retarded rubber. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1980-1986.
 - 48) Sjodin, A.; Hagmar, L.; Klasson-Wehler, E.; Kronholm-Diab, K.; Jakobsson, E.; Bergman, A., (1999) Flame retardant exposure: polybrominated diphenyl ethers in blood from Swedish workers. *Environ. Health Perspect.*, 107, 643-648.
 - 49) Qiu, X.; Bigsby, R. M.; Hites, R. A., (2009) Hydroxylated metabolites of polybrominated diphenyl ethers in human blood samples from the United States. *Environ. Health Perspect.*, 117, 93-98.
 - 50) Athanasiadou, M.; Cuadra, S. N.; Marsh, G.; Bergman, A.; Jakobsson, K., (2008) Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and bioaccumulative hydroxylated PBDE metabolites in young humans from Managua, Nicaragua. *Environ. Health Perspect.*, 116, 400-408.
 - 51) Wan, Y.; Choi, K.; Kim, S.; Ji, K.; Chang, H.; Wiseman, S.; Jones, P. D.; Khim, J. S.; Park, S.; Park, J.; Lam, M. H.; Giesy, J. P., (2010) Hydroxylated polybrominated

- diphenyl ethers and bisphenol A in pregnant women and their matching fetuses: placental transfer and potential risks. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 5233-5239.
- 52) Malmvarn, A., Marsh, G., Kautsky, L., Athanasiadou, M., Bergman, A., Asplund, L., (2005) Hydroxylated and methoxylated brominated diphenyl ethers in the red algae *Ceramium tenuicorne* and blue mussels from the Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2990-2997.
- 53) Valters, K., Li, H., Alaei, M., D'Sa, I., Marsh, G., Bergman, A., Letcher, R. J., (2005) Polybrominated diphenyl ethers and hydroxylated and methoxylated brominated and chlorinated analogues in the plasma of fish from the Detroit River. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5612-5619.
- 54) Teuten, E. L., Xu, L., Reddy, C. M. (2005) Two abundant bioaccumulated halogenated compounds are natural products. *Science*, 307, 917-920.
- 55) Qiu, X., Mercado-Feliciano, M., Bigsby, R. M., Hites, R. A., (2007) Measurement of polybrominated diphenyl ethers and metabolites in mouse plasma after exposure to a commercial pentabromodiphenyl ether mixture. *Environ. Health Perspect.*, 115, 1052-1058.
- 56) Stapleton, H. M., Kelly, S. M., Pei, R., Letcher, R. J., Gunsch, C., (2009) Metabolism of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) by human hepatocytes in vitro. *Environ. Health Perspect.*, 117, 197-202.
- 57) Salay, E., & Garabrant, D. (2009). Polychlorinated biphenyls and thyroid hormones in adults: a systematic review appraisal of epidemiological studies. *Chemosphere*, 74, 1413-9.

F. 研究発表

1. 著書 (共著)

1. Tue, N. M., Sudaryanto, A., Nhat, B. H., Takahashi, S., P. H. Viet, P. H. and Tanabe, S. (2009): Contamination by PCBs and BFRs in Vietnamese human milk associated with recycling of e-waste. Obayashi, Y., Isobe, T., Subramanian, An., Suzuki, S. and Tanabe, S. (Eds), TERRAPUB, Tokyo, Japan, 91-97.
2. Eguchi, A., Nomiyama, K., Subramanian, An., Parthasarathy, P., Bulbule, K. A., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2010): Organohalogen and metabolite contaminants in human serum samples from Indian e-waste recycling workers. Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry, Vol. 4, Environmental Specimen Bank: Exploring Possibility of Setting-up ESBs in Developing Countries, Isobe, T., Nomiyama, K., Subramanian and Tanabe, S. (Eds), TERRAPUB, Tokyo, Japan,

167-174.

3. Muto, M., Isobe, T., Ramu, K., Tue, N. M., Viet, P. H., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2012): Contamination of brominated flame retardants (BFRs) in human hair from e-waste recycling site in Vietnam. *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry*, Vol. 6, *Advanced Environmental Studies by Young Scientist*. Kawaguchi, M., Misaki, K., Sato, H., Yokokawa, T., Itai, T., Tue, N. M., Ono, J. and Tanabe, S. (Eds), TERRAPUB, Tokyo, Japan, 229-237.
4. Devanathan, G., Isobe, T., Subramanian, An., Asante, K. A., Natarajan, S., Palaniappan, P., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2012): Present status of contamination by polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in India. *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry*, Vol. 6, *Advanced Environmental Studies by Young Scientist*. Kawaguchi, M., Misaki, K., Sato, H., Yokokawa, T., Itai, T., Tue, N. M., Ono, J. and Tanabe, S. (Eds), TERRAPUB, Tokyo, Japan, 269-277.
5. Tue, N. M., Sudaryanto, A., Nhat, B. H., Takahashi, S., P. H. Viet, P. H. and Tanabe, S. (2009): Contamination by PCBs and BFRs in Vietnamese human milk associated with recycling of e-waste. Obayashi, Y., Isobe, T., Subramanian, An., Suzuki, S. and Tanabe, S. (Eds), TERRAPUB, Tokyo, Japan, 91-97.

2. 原著論文

1. Ha, N. N., Agusa, T., Ramu, K., Tu, N. P. C., Murata, S., Bulbule, K. A., Parthasaraty, P., Takahashi, S., Subramanian, An. and Tanabe, S. (2009): Contamination by trace elements at e-waste recycling sites in Bangalore, India. *Chemosphere*, 76(1), 9-15.
2. Malarvannan, G., Kunisue, T., Isobe, T., Sudaryanto, A., Takahashi, S., Prudente, M., Subramanian, An. and Tanabe, S. (2009): Organohalogen compounds in human breast milk from mothers living in Patayas and Malate, the Philippines: Levels, accumulation kinetics and infant health risk. *Environmental Pollution*, 157(6), 1924-1932.
3. Tue, N. M., Sudaryanto, A., Minh, T. B., Isobe, T., Takahashi, S., Viet, P. H. and Tanabe, S. (2010): Accumulation of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in breast milk from women living in Vietnamese e-waste sites. *Science of the Total Environment*, 408(9), 2155-2162.
4. Tue, N. M., Suzuki, G., Takahashi, S., Isobe, T., Trang, P. T. K., Viet, P. H. and Tanabe, S. (2010): Evaluation of dioxin-like activities in settled house dust from Vietnamese e-waste recycling sites: relevance of polychlorinated/brominated dibenzo-p-dioxin/furans and dioxin-like PCBs. *Environmental Science and*

Technology, 44(23), 9195-9200.

5. Devanathan, G., Subramanian, An., Sudaryanto, A., Takahashi, S., Isobe, T. and Tanabe, S. (2012): Brominated flame retardants and polychlorinated biphenyls in human breast milk from several locations in India: potential contaminant sources in a municipal dumping site. *Environmental International*, 39(1), 87-95.

3. 総説

1. Tanabe, S. and Minh, T. B. (2010): Dioxins and organohalogen contaminants in the Asia Pacific region. *Ecotoxicology*, 19(3), 463-478.
2. 高橋 真・Tue, N. M.・Viet, P. H.・田辺信介 (2011) : ベトナム E-waste 処理地域における臭素系難燃剤およびダイオキシン類縁化合物の人体汚染と暴露実態, 廃棄物資源循環学会誌, 22(2), 169-179.

4. 学会発表 (国際)

1. Tue, N. M., Suzuki, G., Isobe, T., Takahashi, S., Viet, P. H. and Tanabe, S. (2009): Levels of polychlorinated biphenyls, brominated flame retardants and dioxin-like activities associated with e-waste recycling in Vietnamese house dust. 29th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, DIOXIN 2009, Beijing, China, Aug., Abstract Book, 5.
2. Eguchi, A., Isobe, T., Subramanian, An., Sudaryanto, A., Viet, P. H., Tana, T. S., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2009): Contamination by brominated flame retardants in soil samples from Asian developing countries. 29th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, DIOXIN 2009, Beijing, China, Aug., Abstract Book, 100.
3. Takahashi, S., Kannan, K. and Tanabe, S. (2009): Contamination status and distribution of emerging POPs and related compounds in Asia-Pacific region. The 3rd Workshop on Reduction of Unintentional POPs in East Asian Countries, Tokyo, Oct.
4. Takahashi, S. and Tanabe, S. (2009): Global distribution and potential sources of persistent toxic substances: recent issues in the Asia-Pacific region. Kyoto Workshop on 3R (Reduce, Reuse & Recycle) and Waste Management, Kyoto, Oct.
5. Ha, N. N., Agusa, T., Tue, N. M., Minh, T. B., Minh, N. H., Itai, T., Takahashi, S., Subramanian, An., Viet, P. H. and Tanabe, S. (2009): Soil contamination by trace elements at e-waste recycling sites in Vietnam and India. International Symposium on Environmental Specimen Bank – Exploring Possibility of Setting-up ESBs in Developing Countries, Matsuyama, Japan, December, Abstract Book, 44.

6. Tue, N. M., Suzuki, G., Isobe, T., Takahashi, S., Kannan, K. and Tanabe, S. (2009): Toxic identification and evaluation approach on house dust from New York, USA using DR-CALUX and chemical analysis of dioxin-like compounds. International Symposium on Environmental Specimen Bank – Exploring Possibility of Setting-up ESBs in Developing Countries, Matsuyama, Japan, December, Abstract Book, 63.
7. Eguchi, A., Nomiyama, K., Subramanian, An., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2009): Organohalogen and metabolite contaminants in human serum samples from Indian waste recycling workers. International Symposium on Environmental Specimen Bank – Exploring Possibility of Setting-up ESBs in Developing Countries, Matsuyama, Japan, December, Abstract Book, 78.
8. Subramanian, An. and Tanabe, S. (2010): Sources of Chemical pollution in Asian developing countries – municipal and e-waste dumping sites. International Symposium on Trace Organic Pollutants in the Environment, Tiruchirappalli, Tamilnadu, India, January, Abstract Book, 10.
9. Ha, N. N., Agusa, T., Tue, N. M., Minh, T. B., Minh, N. H., Itai, T., Takahashi, S., Subramanian, An., Viet, P. H. and Tanabe, S. (2010): Soil contamination by trace elements at e-waste recycling sites in Vietnam and India. 1st International Conference on Environmental Pollution, Restoration, and Management, Ho Chi Minh City, Vietnam, March, Abstract CD, 14-15.
10. Tue, N. M., Suzuki, G., Sudaryanto, A., Isobe, T., Takahashi, S., Minh, T. B., Trang, P. T. K., Viet, P. H., Zhang, G. and Tanabe, S. (2010): Human exposure to Brominated Flame Retardants and Dioxin-like Compounds in Vietnamese e-waste recycling sites. 5th International Symposium on Brominated Flame Retardants, Kyoto, Japan, April, Abstract CD, 90087.
11. Subramanian, An., Takahashi, S., Parthasarathy, P., Bulbule, K. A., Tanabe, S. (2010): Contamination associated with e-waste recycling in India. 5th International Symposium on Brominated Flame Retardants, Kyoto, Japan, April, Abstract CD, 90148.
12. Tanabe, S. (2010): Spatial and temporal contamination by legacy and emerging POPs in the Asia-Pacific region. 6th International Conference on Marine Pollution and Ecotoxicology, Hong Kong, China, June, Programme & Abstracts, K-10.
13. Devanathan, G., Babu, R., Sudaryanto, A., Isobe, T., Asante, K., Subramanian, An., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2010): Assessment of human exposure to polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in India. 30th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN 2010), San Antonio, Texas, USA, September, Abstract Book, ID 1066.

14. Malarvannan, G., Isobe, T., Sudaryanto, A., Takahashi, S., Prudente, M. and Tanabe, S. (2010): Brominated flame retardants in human breast milk and house dust from the Philippines: implications for human exposure. 30th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN 2010), San Antonio, Texas, USA, September, Abstract Book, ID1676.
15. Eguchi, A., Nomiyama, K., Subramanian, An., Parthasarathy, P., Blubule, K., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2010): Accumulation features of anthropogenic and naturally produced organohalogen compounds in human serum from Indian e-waste recycling workers and residents near coastal areas. 30th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN 2010), San Antonio, Texas, USA, September, Abstract Book, ID 1334.
16. Tue, N. M., Suzuki, G., Takahashi, S., Isobe, T., Trang, P., Viet, P. and Tanabe, S. (2010): Dioxin-related compounds in house dust from Vietnamese e-waste recycling sites: comparison of *in vitro* bioassay- and chemical analysis-derived toxic equivalents. 30th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN 2010), San Antonio, Texas, USA, September, Abstract Book, ID 1348.
17. Muto, M., Isobe, T., Ramu, K., Tue, N. M., Viet, P. H., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2010): Contamination of brominated flame retardants (BFRs) in human hair from Vietnam. SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) 31st Annual Meeting in North America, Portland, Oregon, USA., November, Abstracts, 255.
18. Eguchi, A., Nomiyama, K., Subramanian, A., Parthasarathy, P., Bulbule, K. A., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2010): Serum concentrations of brominated phenolic compounds from Indian e-waste recycling workers and population near costal area. SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) 31st Annual Meeting in North America, Portland, Oregon, USA., November, Abstracts, 278.
19. Ha, N. N., Agusa, T., Horai, S. H., Itai, T., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2010): Soil and air particle contamination by trace elements at e-waste recycling sites in North Vietnam: Implying human health risk. SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) 31st Annual Meeting in North America, Portland, Oregon, USA., November, Abstracts, 294.
20. Noguchi, T., Itai, T., Hirata, S., Agusa, T., Nguyen, T. M., Pham, T. K., Pham, V. H., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2010): Human exposure to toxic metals in Pb acid battery recycling site in Dong Mai, North Vietnam. SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) 31st Annual Meeting in North America, Portland, Oregon, USA., November, Abstracts, 303.

21. Takahashi, S., Tue, N. M. and Tanabe, S. (2010): Present status of contamination by emerging POPs and dioxin related compounds in Asia-Pacific region. 4th Workshop on Reduction of Unintentional POPs in East Asian Countries, Tokyo, Japan, December, Abstracts, Session II-7.
22. Takahashi, S., Tue, N. M. and Tanabe, S. (2011): Lessons and status of dioxins and emerging POPs in Japan and Asian countries including Vietnam. Workshop on Dioxin and Organohalogen Contamination from Agent Orange and Unintentional Production in Vietnam. Ha Long, Vietnam, January, Abstracts, 349-380.
23. Tue, N. M., Suzuki, G., Isobe, T., Viet, P. H., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2011): Human exposure to brominated flame retardants and dioxin-related compounds in Vietnamese e-waste recycling sites. The 6th Global COE International Symposium on Advanced Studies by Young Scientists on Environmental Pollution and Ecotoxicology, Matsuyama, Japan, August, Abstract Book, 21.
24. Eguchi, A., Nomiya, K., Devanathan, G., Subramanian, An., Viet, P. H., Parthasarathy, P., Bulbule, K. A., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2011): Distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) and their hydroxylated metabolites in human serum from Asian countries. The 6th Global COE International Symposium on Advanced Studies by Young Scientists on Environmental Pollution and Ecotoxicology, Matsuyama, Japan, August, Abstract Book, 61.
25. Muto, M., Isobe, T., Ramu, K., Tue, N. M., Viet, P. H., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2011): Contamination of brominated flame retardants (BFRs) in human hair from e-waste recycling site in Vietnam. The 6th Global COE International Symposium on Advanced Studies by Young Scientists on Environmental Pollution and Ecotoxicology, Matsuyama, Japan, August, Abstract Book, 84.
26. Ha, N. N., Agusa, T., Tu, N. P. C., Itai, T., Takahashi, S., Subramanian, An. and Tanabe, S. (2011): Evaluation of human health risk related to soil contamination by trace elements at e-waste recycling sites in Bangalore, India. The 6th Global COE International Symposium on Advanced Studies by Young Scientists on Environmental Pollution and Ecotoxicology, Matsuyama, Japan, August, Abstract Book, 87.
27. Noguchi, T., Itai, T., Ha, N. N., Tue, N. M., Agusa, T., Hirata, S., Trang, P. T. K., Viet, P. H., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2011): Human exposure to Pb and Sb in a lead acid battery recycling site in Dong Mai, north Vietnam. The 6th Global COE International Symposium on Advanced Studies by Young Scientists on Environmental Pollution and Ecotoxicology, Matsuyama, Japan, August, Abstract Book, 91.

28. Viet, P. H., Tue, N. M., Takahashi, S., Suzuki, G., Isobe, T., Trang, P. T. K. and Tanabe, S. (2011): Human exposure to brominated flame retardants and dioxin-related compounds in Vietnamese e-waste recycling sites. 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN 2011), Brussels, Belgium, August, Abstract Book, ID 1610.
29. Devanathan, G., Subramanian, An., Isobe, T., Kajiwara, N., Suzuki, G., Asante, K. A., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2011): Organohalogen contaminants in dust samples from different indoor environments in India: implications on human exposure. 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN 2011), Brussels, Belgium, August, Abstract Book, ID 2603.
30. Takahashi, S., Tanabe, S., Tue, N. M., Ha, N. N., Noguchi, T. and Viet, P. H. (2011): Status of contamination and risk assessment of toxic substances released from e-waste recycling activities: a case study in Vietnam. International Workshop on 3R and Waste Management 2011, Kita-Kyushu, September, Programs.
31. Asante, K. A., Agusa, T., Biney, C. A., Agyekum, W. A., Bello, M., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2011): Trace element contamination in e-waste recycling workers from Accra in Ghana. IX ISTERH (International Society for Trace Element Research in Humans) Conference on Trace Elements in Health and Disease: Essentiality, Toxicity, Belek, Turkey, October, Abstracts, 5.
32. Eguchi, A., Nomiya, K., Devanathan, G., Viet, P. H., Subramanian, An., Parthasarathy, P., Bulbule, K. A., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2011): Distribution of PCBs and their hydroxylated metabolites in human serum from Asian countries. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) North America 32nd Annual Meeting, Boston, Massachusetts, USA, November, Abstract Book, 105-106.
33. Hirata, S. H., Komori, K., Horiuchi, F., Noguchi, T., Itai, T., Takahashi, S., Viet, P. H., Khanh, L. and Tanabe, S. (2011): Human contamination status and health effects of Pb in lead battery-recycle area, Vietnam. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) North America 32nd Annual Meeting, Boston, Massachusetts, USA, November, Abstract Book, 156
34. Itai, T., Noguchi, T., Tue, N. M., Agusa, T., Horai, S., Viet, P. H., Trang, P. T. K., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2012): Human exposure to toxic metals in lead acid battery recycling site in Dong Mai, north Vietnam. The First Joint Workshop on POPs & Heavy Metals Pollution in Indonesia, Looking at Possible Establishment of Networking for Monitoring System, Jakarta, Indonesia, March, Abstract Book, 10.
35. Muto, M., Kim, J. W., Isobe, T., Sudaryanto, A., Malarvannan, G., Prudente, M. and Tanabe, S. (2012): Occurrence of organophosphorus flame retardants in house dust

from Philippines and implication for human exposure. The First Joint Workshop on POPs & Heavy Metals Pollution in Indonesia, Looking at Possible Establishment of Networking for Monitoring System, Jakarta, Indonesia, March, Abstract Book, 30.

5. 学会発表（国内）

1. Takahashi, S., Ramu, K., Isobe, T., Ha, N. N., Agusa, T., Zhang, G., Parthasaraty, P., Subramanian, An. and Tanabe, S. (2009): Human and environmental contamination by persistent toxic substances in E-Waste recycling sites in India, 第 18 回環境化学討論会, つくば市, 6 月, 講演要旨集, 140-141.
2. Tue, N. M., Sudaryanto, A., Suzuki, G., Isobe, T., Takahashi, S., Viet, P. H. and Tanabe, S. (2009): Human exposure to brominated flame retardants in Vietnamese E-Waste recycling site, 第 18 回環境化学討論会, つくば市, 6 月, 講演要旨集, 142-143.
3. 江口哲史・磯部友彦・Subramanian, An.・Sudaryanto, A.・Ramu, K.・Minh, T. B.・Chakraborty, P.・Minh, N. H.・Viet, P. H.・Setiawan, I. E.・Riyadi, A. S.・Tana, T. S.・高橋 真・田辺信介 (2009): アジア都市ごみ集積場における臭素系難燃剤(BFRs)の汚染実態, 第 18 回環境化学討論会, つくば市, 6 月, 講演要旨集, 266-267.
4. Devanathan, G., Sudaryanto, A., Subramanian, An., Isobe, T., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2009): Brominated flame retardants in human breast milk collected from different locations in India, 第 18 回環境化学討論会, つくば市, 6 月, 講演要旨集, 858-859..
5. 磯部友彦・Agus Sudaryanto・Karri Ramu・田辺 信介 (2009): 臭素系難燃剤の生物濃縮とヒトへの曝露評価, 第 12 回日本水環境学会シンポジウム, 東京, 9 月, 講演要旨集, 212.
6. 野口貴子・板井啓明・宝来佐和子・Tue, N. M.・高橋 真・阿草哲郎・Minh, T. B.・Trang, P. T. K.・Viet, P. H.・Minh, N. H.・田辺信介 (2009): ベトナム e-waste リサイクル処理現場におけるヒトの微量元素曝露の実態, 第 15 回日本環境毒性学会・バイオアッセイ研究会合同研究発表会, 東京, 10 月, 講演要旨集, 11-12.
7. 野口貴子・板井啓明・平田佐和子・Tue, N. M.・Trang, P. T. K.・Viet, P. H.・高橋 真・田辺信介 (2010): ベトナム鉛バッテリー処理施設におけるヒトへの微量元素暴露の実態, 第 19 回環境化学討論会, 春日井市, 6 月, 講演要旨集, 238-239.
8. 江口哲史・野見山 桂・Subramanian, An.・Bulbule, K. A.・Parthasaraty, P.・高橋 真・田辺信介 (2010): インドの電気電子機器廃棄物(E-waste)解体工場における作業労働者血清から検出された PCBs, PBDEs および代謝物の残留特性, 第 19 回環境化学討論会, 春日井市, 6 月, 講演要旨集, 242-243.
9. 武藤 衛・磯部友彦・Ramu, K.・Tue, N. M.・Viet, P. H.・高橋 真・田辺信介 (2010): 臭素系難燃剤 (BFRs) によるベトナム人の汚染—毛髪を用いたモニタリング—, 第 19

回環境化学討論会, 春日井市, 6月, 講演要旨集, 400-401.

10. 野口貴子・板井啓明・川口将史・村上安則・高橋 真・田辺信介 (2010): 微量元素暴露指標としてのヒト毛髪の有効性と限界に関する評価, 第 19 回環境化学討論会, 春日井市, 6月, 講演要旨集, 822-823.
11. 武藤 衛・磯部友彦・Ramu, K.・Tue, N. M.・Viet, P. H.・高橋 真・田辺信介 (2011): ベトナムの e-waste 解体処理地域におけるヒト毛髪 of 臭素系難燃剤汚染, 第 20 回環境化学討論会, 熊本市, 7月, 講演要旨集, 196-197.
12. 平田佐和子・小森憲治郎・堀内史枝・野口貴子・板井啓明・阿草哲郎・Viet, P. H.・Khanh, L.・高橋 真・田辺信介 (2011): ベトナム鉛バッテリーリサイクル地域住民の暴露実態と健康影響評価, 第 20 回環境化学討論会, 熊本市, 7月, 講演要旨集, 356-357.
13. Tue, N. M., Suzuki, G., Isobe, T., Viet, P. H., Zhang, G., Takahashi, S. and Tanabe, S. (2011): Evaluation of endocrine-disrupting activities in dust and air from e-waste recycling sites in Vietnam using in vitro bioassays. 第 20 回環境化学討論会, 熊本市, 7月, 講演要旨集, 402-403.
14. 桂 加奈・Tue, N. M.・鈴木 剛・染矢雅之・Viet, P. H.・高橋 真・田辺信介 (2011): ベトナムの廃棄物処理地域におけるダイオキシン様物質のバイオアッセイモニタリング, 第 20 回環境化学討論会, 熊本市, 7月, 講演要旨集, 450-451.
15. 阿草哲郎・滝上英孝・江口哲史・藤森 崇・戸次加奈江・吉田 綾・寺園 淳・Ballesteros Jr., F. C.・高橋 真・田辺信介 (2011): フィリピンの e-waste リサイクル労働者における微量元素汚染, 第 20 回環境化学討論会, 熊本市, 7月, 講演要旨集, 860-861.
16. 高橋 真・Tue, N. M.・桂 佳奈・Viet, P. H.・田辺信介 (2012): 臭素系ダイオキシンによる環境汚染の動向—ベトナムの E-waste 処理地域における汚染実態—, 臭素系ダイオキシンに係る環境省ワークショップ, 東京, 2月.

6. 報告書等

1. Takahashi, S. and Tanabe, S. (2009): Global distribution and potential sources of persistent toxic substances: recent issues in the Asia-Pacific region. Report on Kyoto Workshop on 3R (Reduce, Reuse & Recycle) and Waste Management, Kyoto University, October 2009, 201-219.

知的所有権

なし

第6章 ケミレスタウンをフィールドとした室内環境及び生体サンプル中のBFRsモニタリング

分担研究者 森 千里、戸高恵美子、松野義晴(千葉大学)

A. 研究目的

難燃剤は火災などの燃焼被害を抑制するために、家庭電化製品や家具、プラスチックなどに添加され用いられている。難燃剤は、臭素系や塩素系、リン系などに区分されるが、現在はおもに臭素系が世界中で使用されている。臭素系難燃剤 (brominated flame retardants: BFRs) にはポリ臭素化ジフェニルエーテル (polybrominated diphenyl ethers : PBDEs)、テトラブロモビスフェノール A (tetrabromobisphenol A: TBBPA)、トリブロモフェノール (tribromophenol: TBP) などがある¹⁾。BFRs のなかで代表的な PBDEs には 209 の異性体が存在し、ポリ塩化ビフェニル (polychlorinated biphenyls: PCBs) や甲状腺ホルモンと化学構造が類似している²⁾。また、PBDEs の分解産物として臭素化ダイオキシン類などが発生することが知られている³⁾。PBDEs は空気や土壌などの環境中や野生生物、ヒトからも検出されるほか、魚類⁴⁾やハウスダスト⁵⁾からも検出されることが報告されている。

ところで、ヒトは環境からさまざまな化学物質を摂取している。塩素系化合物、臭素系化合物、フッ素系化合物、重金属などの一部の化学物質は健康に悪影響を及ぼしている可能性が指摘されているが、まだ不明な点が多い。

本研究では、様々な電気・電子機器の火災事故を防ぐ目的で添加されている BFRs の曝露によるヒトへの影響について検討する。特に、血中 PBDEs 濃度に着目し、研究① 採血日時の違いによる濃度変化と、研究② 同一採血日における濃度の日内変動の関係について検証した。

B. 研究方法

1. 試料

試料は、異なる採血日時の試料提供 (研究①) と同一採血日への試料提供 (研究②) に参加した 3 名 (男性 1 名、女性 2 名 : 44.0±12.5 歳) の末梢静脈血とし、試料の採取のため、学内倫理委員会の承認を得たうえで、試料提供者からは書面による同意を得た。

なお、研究①「採血日時の違いによる濃度変化」については、2009 年 12 月、2010 年 9 月および 12 月に試料提供者から採血をした。また、研究②「同一採血日における濃度の日内変動の関係」については、2011 年 11 月 22 日の就業前となる午前 8 時 30 分、昼食前の午後 0 時および終業時間間際の午後 4 時 30 分にそれぞれ 3 回採血を行った。

2. 化学分析

PBDEsのうち、Mono、Di、Tri、Tetra、Penta、Hexa、Hepta、Octa、Nona、Decaの10種類の同族体に含まれる異性体27種（BDE-3、7、15、17、28、47、49、66、71、77、85、99、100、119、126、138、153、154、156、183、184、191、196、197、206、207、209）を対象とした。PBDEsの分析フローを図1に示す⁶⁾。また、血中のPBDEs濃度分析における湿重あたりの定量下限値および検出下限値を表1に示す。

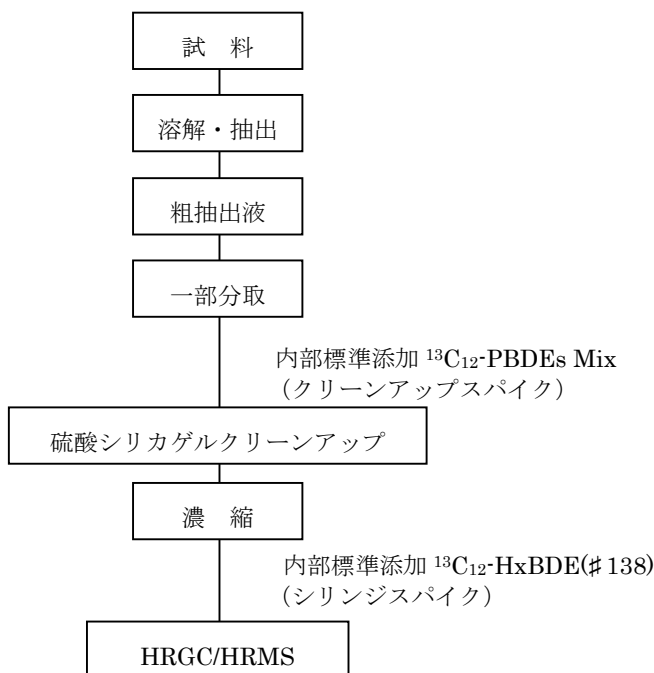


図1. 分析フロー⁶⁾

表1. 湿重量あたりの定量下限と検出下限

[検出下限]	定量下限	検出下限
	pg/g wet	pg/g wet
MBDEs 下限	3	1
DiBDEs 下限	0.6	0.2
TrBDEs 下限	0.6	0.2
TeBDEs 下限	0.6	0.2
PeBDEs 下限	0.6	0.2
HxBDEs 下限	0.6	0.2
HpBDEs 下限	0.6	0.2
OBDEs 下限	1	0.3
NBDEs 下限	2	1
DeBDE 下限	3	1

C. 結果と考察

1. 採血日時の違いによるヒト血中 PBDEs 濃度変化

化学分析の結果、全ての試料から PBDEs が検出された。試料提供者ごとの血中 PBDEs 濃度を表 2~4 に示す。総 PBDEs 濃度の最低値および最大値は湿重量あたりの最低値 15.3 (ID : Sub.B ; 表 2-2) ~30.2 pg/g (ID : Sub.C ; 表 2-3) の範囲であった。異性体に着目すると、BDE-47、BDE-153 および BDE-209 については、全ての試料から定量下限値以上の値が得られた。

図 2 に被験者 3 名の採血日時の違いによる血中総 PBDEs 濃度の変動を示す。図から明らかのとおり、採血日時の違いによる濃度変化については大きな違いは認められなかった。

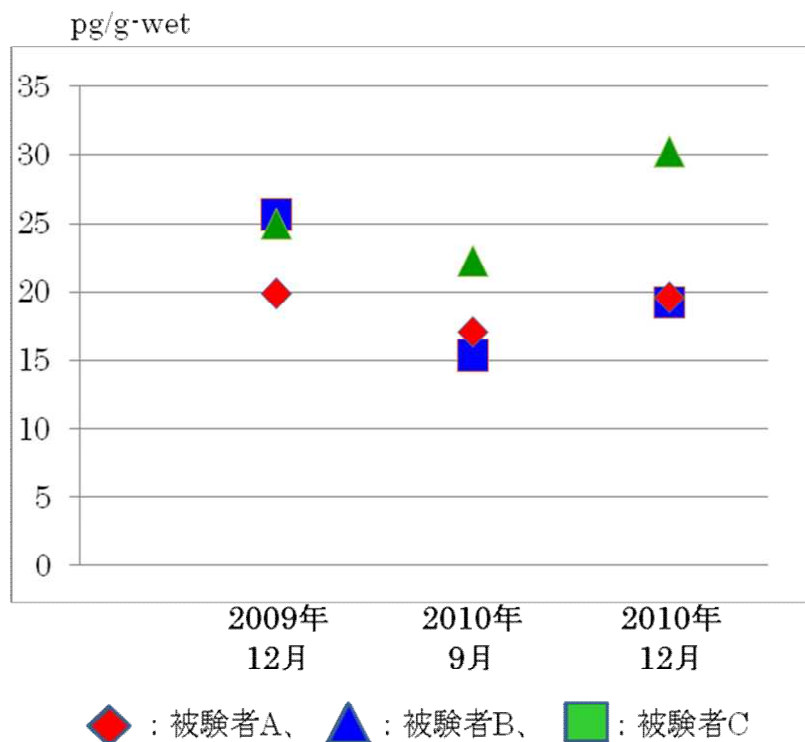


図 2. 被験者 3 名の血中総 PBDEs 濃度の季節変動

表 2. 異なる採血日時 of 血中 PBDE 濃度 (湿重量あたり)

ID	Sub. A (女性)					
	採血日	2009年12月	2010年9月	2010年12月	平均試料重量	標準偏差
試料量 (g)	9.34	9.55	8.91	9.27	0.33	
異性体	濃度 (pg/g-wet)					
BDE-3	0	0	0	0	0	
BDE-7	0	0	0	0	0	
BDE-15	0	0	0	0	0	
BDE-17	0	0	0	0	0	
BDE-28	(0.4)	(0.3)	(0.3)	0	0	
BDE-47	4.5	3.3	3.0	3.6	0.8	
BDE-49	(0.2)	0.2	0	0.1	0.1	
BDE-66	0	0	0	0	0	
BDE-71	0	0	0	0	0	
BDE-77	0	0	0	0	0	
BDE-85	0	0	0	0	0	
BDE-99	0.8	(0.5)	(0.5)	0.6	0.2	
BDE-100	0.7	(0.6)	(0.6)	0.6	0.1	
BDE-119	0	0	0	0	0	
BDE-126	0	0	0	0	0	
BDE-138	0	0	0	0	0	
BDE-153	2.5	2.1	2.0	2.2	0.3	
BDE-154	(0.2)	(0.2)	0	0.1	0.1	
BDE-156	0	0	0	0	0	
BDE-183	0	0	0	0	0	
BDE-184	0	0	0	0	0	
BDE-191	0	0	0	0	0	
BDE-196	0	0	0	0	0	
BDE-197	1.0	(0.9)	(0.9)	0.9	0.1	
BDE-206	0	0	0	0	0	
BDE-207	(1.0)	(0.9)	(0.8)	0.9	0.1	
BDE-209	7.0	6.0	10.0	7.7	2.1	
同族体	濃度 (pg/g-wet)					
MBDEs	0	0	0	0	0	
DiBDEs	0	0	0	0	0	
TrBDEs	(0.4)	(0.3)	(0.3)	0.3	0.1	
TeBDEs	4.7	3.5	3.2	3.8	0.8	
PeBDEs	1.5	1.1	1.1	1.2	0.2	
HxBDEs	2.8	2.4	2.2	2.5	0.3	
HpBDEs	(0.3)	(0.3)	0	0.2	0.2	
OBDEs	1.8	1.9	1.8	1.8	0.1	
NBDEs	(1.4)	(1.5)	(1.0)	1.3	0.3	
DeBDE	7.0	6.0	10.0	7.7	2.1	
Total PBDEs	19.9	17.0	19.6	18.8	1.6	

※ 検出下限未満の N.D. については 0 換算、検出下限以上定量下限未満の値 (カッコ付数字) は実数として扱う。

表 3. 異なる採血日時 of 血中 PBDE 濃度 (湿重量あたり)

ID	Sub. B (女性)					
	採血日	2009年12月	2010年9月	2010年12月	平均試料重量	標準偏差
試料量 (g)	7.36	9.50	9.05	8.64	1.13	
異性体	濃度 (pg/g-wet)					
BDE-3	0	0	0	0	0	
BDE-7	0	0	0	0	0	
BDE-15	0	0	0	0	0	
BDE-17	0	0	0	0	0	
BDE-28	(0.2)	0	0	0.1	0.1	
BDE-47	2.2	1.5	1.1	1.6	0.6	
BDE-49	(0.3)	(0.3)	(0.3)	0.3	0.0	
BDE-66	0	0	0	0	0	
BDE-71	0	0	0	0	0	
BDE-77	0	0	0	0	0	
BDE-85	0	0	0	0	0	
BDE-99	(0.5)	(0.2)	0	0.2	0.3	
BDE-100	(0.3)	(0.3)	(0.2)	0.3	0.1	
BDE-119	0	0	0	0	0	
BDE-126	0	0	0	0	0	
BDE-138	0	0	0	0	0	
BDE-153	1.9	1.8	1.5	1.7	0.2	
BDE-154	(0.2)	(0.2)	(0.2)	0.2	0.0	
BDE-156	0	0	0	0	0	
BDE-183	0	0	0	0	0	
BDE-184	0	0	0	0	0	
BDE-191	0	0	0	0	0	
BDE-196	0	0	0	0	0	
BDE-197	1.0	1.0	0.9	1.0	0.1	
BDE-206	0	0	0	0	0	
BDE-207	(1.5)	(1.1)	(1.3)	1.3	0.2	
BDE-209	15.0	7.0	11.0	11.0	4.0	
同族体	濃度 (pg/g-wet)					
MBDEs	0	0	0	0	0	
DiBDEs	0	0	0	0	0	
TrBDEs	(0.2)	0	0	0.1	0.1	
TeBDEs	2.4	1.8	1.3	1.8	0.6	
PeBDEs	0.9	0.7	(0.6)	0.7	0.2	
HxBDEs	2.1	2.0	1.7	1.9	0.2	
HpBDEs	0	0	(0.3)	0.1	0.2	
OBDEs	2.1	2.1	2.1	2.1	0.0	
NBDEs	2.9	(1.7)	2.2	2.3	0.6	
DeBDE	15.0	7.0	11.0	11.0	4.0	
Total PBDEs	25.6	15.3	19.2	20.0	5.2	

※ 検出下限未満の N.D. については 0 換算、検出下限以上定量下限未満の値 (カッコ付数字) は実数として扱う。

表 4. 異なる採血日時 of 血中 PBDE 濃度(湿重量あたり)

ID	Sub. C (男性)				
	採血日	2009年12月	2010年9月	2010年12月	平均試料重量
試料量 (g)	9.22	9.92	9.17	9.44	0.42
異性体	濃度(pg/g-wet)				
BDE-3	0	0	0	0	0
BDE-7	0	0	0	0	0
BDE-15	0	0	0	0	0
BDE-17	0	0	0	0	0
BDE-28	(0.3)	0	(0.2)	0.2	0.2
BDE-47	3.6	1.9	1.7	2.4	1.0
BDE-49	0	0	0	0	0
BDE-66	0	0	0	0	0
BDE-71	0	0	0	0	0
BDE-77	0	0	0	0	0
BDE-85	0	0	0	0	0
BDE-99	0.9	(0.4)	(0.4)	0.6	0.3
BDE-100	0.7	0.6	(0.6)	0.6	0.1
BDE-119	0	0	0	0	0
BDE-126	0	0	0	0	0
BDE-138	0	0	0	0	0
BDE-153	3.9	3.6	3.6	3.7	0.2
BDE-154	(0.2)	0	(0.2)	0.1	0.1
BDE-156	0	0	0	0	0
BDE-183	0	(0.2)	0	0.1	0.1
BDE-184	0	0	0	0	0
BDE-191	0	0	0	0	0
BDE-196	(0.3)	0	0	0.1	0.2
BDE-197	2.1	2.0	1.7	1.9	0.2
BDE-206	0	0	0	0	0
BDE-207	(1.2)	(1.0)	(1.2)	1.1	0.1
BDE-209	9.0	9.0	17.0	11.7	4.6
同族体	濃度(pg/g-wet)				
MBDEs	0	0	0	0	0
DiBDEs	0	0	0	0	0
TrBDEs	(0.3)	0	(0.2)	0.2	0.2
TeBDEs	3.6	2	1.7	2.4	1.0
PeBDEs	1.7	1.1	1.1	1.3	0.3
HxBDEs	4.1	3.8	3.9	3.9	0.2
HpBDEs	0.7	0.8	0.7	0.7	0.1
OBDEs	4	3.9	3.4	3.8	0.3
NBDEs	(1.6)	(1.6)	2.2	1.8	0.3
DeBDE	9.0	9.0	17.0	11.7	4.6
Total PBDEs	25.0	22.2	30.2	25.8	4.1

※ 検出下限未満の N.D.については 0 換算、検出下限以上定量下限未満の値 (カッコ付数字) は実数として扱う。

2. 同一採血日における濃度の日内変動の関係

表 5~7 に、それぞれ同一日 3 回の採血における 3 名 (Sub. A、Sub. B、Sub. C) の試料提供者の湿重量あたりの血中 PBDE 濃度分析結果を示す。

表 5. 異なる採血時間における血中 PBDE 濃度(湿重量あたり)

ID	Sub. A (女性)				
	採血時間	AM8:30	PM0:00	PM4:30	平均試料重量
試料量 (g)	9.06	9.13	9.18	9.12	0.06
異性体	濃度(pg/g-wet)				
BDE-3	0	0	0	0	0
BDE-7	0	0	0	0	0
BDE-15	0	0	0	0	0
BDE-17	0	0	0	0	0
BDE-28	(0.3)	(0.3)	(0.3)	0.3	0
BDE-47	3.0	3.4	4.1	3.5	0.6
BDE-49	0	0	(0.4)	0.1	0.2
BDE-66	0	0	0	0	0
BDE-71	0	0	0	0	0
BDE-77	0	0	0	0	0
BDE-85	0	0	0	0	0
BDE-99	(0.5)	(0.5)	(0.6)	0.5	0.1
BDE-100	0.7	0.7	0.9	0.8	0.1
BDE-119	0	0	0	0	0
BDE-126	0	0	0	0	0
BDE-138	0	0	0	0	0
BDE-153	2.6	2.9	3.1	2.9	0.3
BDE-154	0	(0.2)	(0.3)	0.2	0.2
BDE-156	0	0	0	0	0
BDE-183	0	0	0	0	0
BDE-184	0	0	0	0	0
BDE-191	0	0	0	0	0
BDE-196	0	0	(0.3)	0.1	0.2
BDE-197	(0.8)	(1.0)	1.1	1.0	0.2
BDE-206	0	0	0	0	0
BDE-207	(0.9)	(1.0)	(1.1)	1.0	0.1
BDE-209	12	6	8	8.7	3.1
同族体	濃度(pg/g-wet)				
MBDEs	0	0	0	0	0
DiBDEs	0	0	0	0	0
TrBDEs	(0.3)	(0.3)	(0.3)	0.3	0.0
TeBDEs	3.0	3.4	4.5	3.6	0.8
PeBDEs	1.2	1.2	1.5	1.3	0.2
HxBDEs	2.6	3.2	3.5	3.1	0.5
HpBDEs	(0.4)	(0.3)	(0.4)	0.4	0.1
OBDEs	1.9	1.8	2.2	2.0	0.2
NBDEs	(0.9)	(1.5)	(1.8)	1.4	0.5
DeBDE	12	6	8	8.7	3.1
Total PBDEs	22.3	17.7	22.2	20.7	2.6

※ 検出下限未満の N.D.については 0 換算、検出下限以上定量下限未満の値 (カッコ付数字) は実数として扱う。

表 6. 異なる採血時間における血中 PBDE 濃度(湿重量あたり)

ID	Sub. B (女性)				
採血時間	AM8:30	PM0:00	PM4:30	平均試料重量	標準偏差
試料量 (g)	9.28	9.28	9.46	9.34	0.10
異性体	濃度(pg/g-wet)				
BDE-3	0	0	0	0	0
BDE-7	0	0	0	0	0
BDE-15	0	0	0	0	0
BDE-17	0	0	0	0	0
BDE-28	0	0	0	0	0
BDE-47	0.7	0.9	0.9	0.8	0.1
BDE-49	0	(0.2)	(0.3)	0.2	0.2
BDE-66	0	0	0	0	0
BDE-71	0	0	0	0	0
BDE-77	0	0	0	0	0
BDE-85	0	0	0	0	0
BDE-99	0	0	0	0	0
BDE-100	(0.2)	(0.2)	(0.3)	0.2	0.1
BDE-119	0	0	0	0	0
BDE-126	0	0	0	0	0
BDE-138	0	0	0	0	0
BDE-153	1.7	1.8	2.0	1.8	0.2
BDE-154	(0.2)	(0.2)	(0.4)	0.3	0.1
BDE-156	0	0	0	0	0
BDE-183	0	0	(0.2)	0.1	0.1
BDE-184	0	0	0	0	0
BDE-191	0	0	0	0	0
BDE-196	0	(0.5)	(0.9)	0.5	0.5
BDE-197	1.0	1.2	1.4	1.2	0.2
BDE-206	0	(0.7)	(0.9)	0.5	0.5
BDE-207	(1.7)	2.4	2.9	2.3	0.6
BDE-209	10	17	15	14.0	3.6
同族体	濃度(pg/g-wet)				
MBDEs	0	0	0	0	0
DiBDEs	0	0	0	0	0
TrBDEs	0	0	0	0	0
TeBDEs	0.9	1.1	1.3	1.1	0.2
PeBDEs	(0.4)	(0.4)	(0.5)	0.4	0.1
HxBDEs	1.9	2.0	2.4	2.1	0.3
HpBDEs	(0.3)	(0.4)	(0.4)	0.4	0.1
OBDEs	2.0	2.7	3.5	2.7	0.8
NBDEs	2.4	3.5	4.2	3.4	0.9
DeBDE	10	17	15	14.0	3.6
Total PBDEs	17.9	27.1	27.3	24.1	5.4

※ 検出下限未満の N.D.については 0 換算、検出下限以上定量下限未満の値 (カッコ付数字) は実数として扱う。

表 7. 異なる採血時間における血中 PBDE 濃度(湿重量あたり)

ID	Sub. C (男性)				
	採血時間	AM8:30	PM0:00	PM4:30	平均試料重量
試料量 (g)	9.77	10.00	9.36	9.71	0.32
異性体	濃度(pg/g-wet)				
BDE-3	0	0	0	0	0
BDE-7	0	0	0	0	0
BDE-15	0	0	0	0	0
BDE-17	0	0	0	0	0
BDE-28	(0.2)	0	(0.2)	0.1	0.1
BDE-47	2.4	2.1	2.5	2.3	0.2
BDE-49	(0.2)	0	0	0.1	0.1
BDE-66	0	0	0	0	0
BDE-71	0	0	0	0	0
BDE-77	0	0	0	0	0
BDE-85	0	0	0	0	0
BDE-99	(0.5)	(0.4)	0.6	0.5	0.1
BDE-100	0.6	0.6	0.7	0.6	0.1
BDE-119	0	0	0	0	0
BDE-126	0	0	0	0	0
BDE-138	0	0	0	0	0
BDE-153	3.6	3.2	3.2	3.3	0.2
BDE-154	(0.4)	(0.3)	(0.3)	0.3	0.1
BDE-156	0	0	0	0	0
BDE-183	(0.2)	0	(0.2)	0.1	0.1
BDE-184	0	0	0	0	0
BDE-191	0	0	0	0	0
BDE-196	(0.3)	(0.3)	(0.3)	0.3	0.0
BDE-197	2.2	1.7	1.9	1.9	0.3
BDE-206	0	0	0	0	0
BDE-207	(1.9)	(1.2)	(1.5)	1.5	0.4
BDE-209	11	6	14	10.3	4.0
同族体	濃度(pg/g-wet)				
MBDEs	0	0	0	0	0
DiBDEs	0	0	0	0	0
TrBDEs	(0.2)	0	(0.2)	0.1	0.1
TeBDEs	2.6	2.1	2.7	2.5	0.3
PeBDEs	1.1	1.1	1.4	1.2	0.2
HxBDEs	4.2	3.6	3.6	3.8	0.3
HpBDEs	(0.6)	(0.6)	(0.5)	0.6	0.1
OBDEs	4.3	3.6	3.8	3.9	0.4
NBDEs	2.3	(1.4)	2.5	2.1	0.6
DeBDE	11	6	14	10.3	4.0
Total PBDEs	26.3	18.4	28.7	24.5	5.4

※) 検出下限未満の N.D.については 0 換算、検出下限以上定量下限未満の値 (カッコ付数字) は実数として扱う。

表 5～7 に示した通り、分析対象とした PBDE 異性体のうち BDE-47 (Tetra)、BDE-153 (Hexa) 及び BDE-209 (Deca) が全ての試料から定量下限値以上で検出された。

表 8 に同一日 3 回の採血において、全ての値が定量下限以上の結果を示した 3 つの異性体 (BDE-47 : Tetra、BDE-153 : Hexa、BDE-209 : Deca) の濃度を示す。総 PBDEs 濃度は、湿重量当たり 20.73±2.63~24.47±5.39 pg/g の範囲にあり、各試料提供者 (Sub. A、B、C) による大きな違いは認められなかった。なお、試料提供者は室内 PBDEs 濃度 0.014 ng/m³ (外気 : 0.017 ng/m³) の居室において就業していた。

同一日 3 回の採血による試料提供者毎の総 PBDEs 濃度の日内変動結果を図 3 に示す。各試料提供者による総 PBDEs 濃度の日内変動については、多少の増減はあるものの顕著な差は認められなかった。

表 8. 異なる採血時間における全試料中に存在する異性体の PBDE 濃度と総 PBDEs 濃度の分析結果 (湿重量あたり:pg/g-wet)

ID			Sub. A	Sub. B	Sub. C
同族体	異性体	採血時間			
Tetra-BDEs	BDE-47	AM8:30	3.0	0.7	2.4
		PM0:00	3.4	0.9	2.1
		PM4:30	4.1	0.9	2.5
		平均	3.50	0.83	2.33
		標準偏差	0.56	0.12	0.21
Hexa-BDEs	BDE-153	AM8:30	2.6	1.7	3.6
		PM0:00	2.9	1.8	3.2
		PM4:30	3.1	2.0	3.2
		平均	2.87	1.83	3.33
		標準偏差	0.25	0.15	0.23
Deca-BDE	BDE-209	AM8:30	12.0	10.0	11.0
		PM0:00	6.0	17.0	6.0
		PM4:30	8.0	15.0	14.0
		平均	8.67	14.00	10.33
		標準偏差	3.06	3.61	4.04
Total PBDEs		AM8:30	22.3	17.9	26.3
		PM0:00	17.7	27.1	18.4
		PM4:30	22.2	27.3	28.7
		平均	20.73	24.10	24.47
		標準偏差	2.63	5.37	5.39

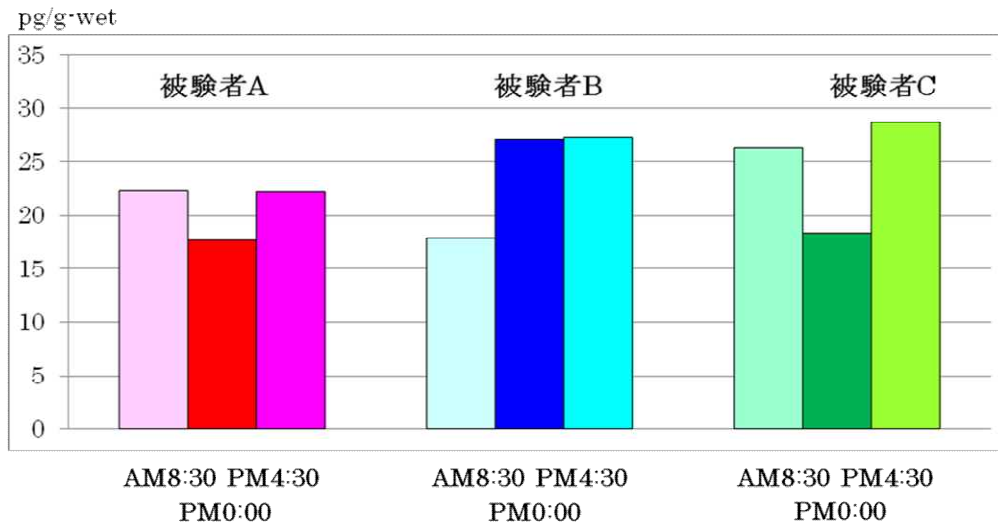


図 3. 同一日の採血時間の違いによる血中総 PBDEs 濃度

D. 考察

研究①「採血日時の違いによる濃度変化」と、研究②「同一採血日における濃度の日内変動」の結果から、生体試料内から PBDEs が検出され、特に BDE-47 (Tetra)、BDE-153 (Hexa) 及び BDE-209 (Deca) が、全試料から定量下限値以上で検出された。これらの異性体は工業製品 (DE-83R、DE-71、DE-79) に含まれる主要異性体として知られる。研究①で総 PBDEs 平均濃度は、試料重量あたり 21.56 ± 3.62 pg/g-wet、研究②では 23.10 ± 4.46 pg/g-wet であり、総 PBDE 濃度に対する BDE-209 (Deca) の割合は全試料間において高く、その範囲は被験者にもよるが 3~6 割を占めた。

一方で、本研究の骨子である血中の PBDE 濃度の採血日時の違いと同一採血日による日内変動については、明らかな傾向を見出すことができなかったものの、先に記す通り、定量下限値以上で常に検出される異性体を見出したことは、これらの異性体が PBDE のヒトへの影響を考える上で、重要なマーカーとなり得ることを示唆している。

E. おわりに

近年の住宅環境は、断熱材等の性能向上からエネルギー効率は良くなったが、その一方で気密性が高くなったことから、建材や家具等から放散される揮発性有機化合物による室内空気の汚染が進んでいる。その影響として、シックハウス症候群が増加し、この原因となる物質は数多く患者によって異なる上、症状もさまざまであるとされる。諸症状に医学的対応をしても原因物質がある限り完治することは困難で、予防医学的対応が最も有効であると考えられる。この問題を解決すべく、我々は千葉大学柏の葉診療所に環境医学診療科を設置するとともに、シックハウス症候群の原因となる化学物質の放散を極力抑えた化

学物質低減住宅群を用いた産学連携研究「ケミレスタウン・プロジェクト」を展開してきた。これまで遂行した研究知見によって、室内環境下に放散する化学物質を把握していることに加え、可能な限り低減した室内環境を実現した（図4参照）。

ケミレスタウン内の実証実験施設を本研究遂行の主な測定場所に利用する背景は、通常の事務作業に使用されるパソコン、コピー機等の電子機器の稼働にともない放散するPBDEsのヒトへの曝露状況を把握することが肝要なことに



図4. 化学物質の室内揮発を極力低減した実証実験施設
(千葉大学予防医学センター:千葉県柏市)

よる。すなわち、本研究課題の骨子となる“BFRs”の由来となる通常の事務作業に使用されるパソコン、コピー機等の電子機器の稼働による室内BFRs放散量と室内就業者の生体影響を比較検討することを可能にしている。

本研究結果は、室内で働く就業者のBFRs曝露状況を検討する上での、生体影響を探る一つの指標を導く可能性を見出したといえよう。

F. 参考文献

- 1) 川城由紀子, 松野義晴, 深田秀樹, 森 千里 : 臭素系難燃剤による胎児への影響に関する最近の知見. 医学のあゆみ, 228, 785-786 (2009)
- 2) McDonald T. A. : A perspective on the potential health risks of PBDEs. Chemosphere, 46 : 745-755 (2002)
- 3) Watanabe I, Sakai S. : Environmental release and behavior of brominated flame retardants. Environ Int., 29 : 665-682 (2003)
- 4) Ohta S, Ishizuka D, Nishimura H, Nakao T, Aozasa O, Shimidzu Y, Ochiai F, Kida T, Nishi M, Miyata H. : Comparison of polybrominated diphenyl ethers in fish, vegetables, and meats and levels in human milk of nursing women in Japan. Chemosphere, 46 : 689-696 (2002)
- 5) Wu N, Herrmann T, Paepke O, Tickner J, Hale R, Harvey LE, La Guardia M, McClean MD, Webster TF. : Human exposure to PBDEs: associations of PBDE body burdens with food consumption and house dust concentrations. Environ Sci Technol., 41 : 1584-1589 (2007)

- 6) ポリ臭化ジフェニルエーテル類（ポリ臭化ジフェニルエーテル類（PBDE）の分析。
（アクセス年月：2012年5月11日）

G. 研究発表

1. 誌上発表

特に記載すべき事項はない。

2. 学会発表（特別講演、招待講演等には、○印を記載）：

(a) 国際会議

1. **Y. Matsuno**, H. Fukata, Y Kawashiro, H. Takigami, H. Nakaoka, **E Todaka**, **C. Mori**. Concentrations of the total PBDEs in Japanese human blood. 5th International Symposium on Brominated Flame Retardants (BFR2010). Kyoto, 2010. 4.
2. **C. Mori** : Recent findings on effects of chemical exposure to children's health. KIDS workshop 2009 in NIRS. Chiba, 2009. 12.
3. **C. Mori** : Exposure assessment of PCBs in the current Japanese people. ISES 2009 annual conference: transforming exposure science in the 21st century. Minneapolis, Minnesota, USA, 2009.11.
4. H. Fukata, S. Suzuki, N. Shimojo, Y. Kono and **C. Mori** : Association between exposure to organochlorines and the occurrence of atopic dermatitis in Japanese infant. ISES 2009 annual conference: transforming exposure science in the 21st century. Minneapolis, Minnesota, USA, 2009.11.
5. **C. Mori**, H. Fukata : Comparison of the blood levels of PCBs between fetuses and infants with longer lactational period in Japan. 46th Congress of the European societies of toxicology, Dresden, Germany, 2009. 9.
6. **C. Mori** : Application of health examination system of total PCBs to prevental prenatal and lactational exposure of persistent organic pollutants (POPs). 3rd WHO international conference on children's health and the environment. Busan, Korea, 2009. 6.
7. **C. Mori**, **Y. Matsuno**, H. Nakaoka, M. Hanazato, **E. Todaka** : Current fetal exposure level of endocrine disruptors, heavy metals and brominated flame retardants in Japan. **ISES-ISEE 2010**, Seoul, Korea, 2010.8
8. **C. Mori**, **E. Todaka**, **Y. Matsuno**, H. Nakaoka, M. Hanazato, S. Suzuki, N. Shimojo, Y. Kono : Cohort study on infant atopic dermatitis and fetal exposure to persistent organic pollutants (POPs), heavy metals and brominated flame retardants (BFRs). The Power of Programming , Munchen, Germany, 2011.5.

9. **Y. Matsuno**, H. Fukata, Y Kawashiro, H. Takigami, H. Nakaoka, **E Todaka**, **C. Mori**. Concentrations of the total PBDEs in Japanese human blood. 5th International Symposium on Brominated Flame Retardants (BFR2010). Kyoto, 2010. 4.
10. **Y. Matsuno**, **C. Mori**, T. Fujisaki, **E. Todaka**, M. Shimoda, H. Nakaoka, M. Hanazato and N. Nakamura : Transfer rate difference according to the congeners and isomers should be considered in risk assessment of fetal exposure to PBDEs and POPs. ISEE 2011 23rd Annual Conference, Barcelona, Spain, 2011.9
11. **C. Mori**, N. Nakamura, T. Fujisaki, **E. Todaka**, **Y. Matsuno**, M. Shimoda, H. Nakaoka and M. Hanazato : Correlation between molecular weight and transfer rate of congeners of dioxins, PCBs and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) from mother to fetus through placenta in human. PARIS Eurotox 2011 47th Congress of the European Societies of Toxicology, Paris, France, 2011.8
12. **Y. Matsuno**, T. Fujisaki, N. Nakamura, H. Nakaoka, M. Hanazato, **E. Todaka** and **C. Mori** : Maternal and fetal exposure levels of congeners of PCBs and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in human. Dioxin 2011 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Brussels, Belgium, 2011.8

(b)国内学会

なし

3. 著書 :

- 1) **Mori C** and **Todaka E** : Environmental contaminants and children's health - Sustainable health science for future generations. MARUZEN PLANET Co.,Ltd., 2011. (ISBN: 978-4-86345-077-6)

4. 研究報告書等 : 特に記載すべき事項はない。

5. 特許 : 特に記載すべき事項はない。

第7章 ヘキサブロモシクロドデカン (HBCDs) の異性体別曝露モデルを用いたリスク評価に関する研究

分担研究者 平井康宏、酒井伸一(京都大学環境安全保健機構環境科学センター)

研究協力者 江口剛史(京都大学環境安全保健機構環境科学センター)

研究要旨

今日、火災による経済的・人的損失を防ぐために様々な製品に難燃剤が使用されている。難燃剤にはリン系難燃剤や臭素系難燃剤、無機系難燃剤などがあり、その内の臭素系難燃剤の一種であるヘキサブロモシクロドデカン (HBCDs) は主に樹脂製品や繊維製品、電化製品に使用されている。しかし、HBCDs は難分解性・高蓄積性・毒性・長距離移動性が懸念されており¹⁾、新たな製造・使用が禁止される見込みがあり、実際の出荷量も減少している²⁾。新たな製造・使用が禁止された後でも、難燃剤として HBCDs が既に使用されている製品からの環境中への排出と、それに伴う人への曝露と環境中への残存は問題になる。それゆえに、本研究では排出量と曝露量の関係を明らかにするために、HBCDs が排出されてから環境中を移動し、人へ曝露するまでの経路を α -HBCD と β -HBCD、 γ -HBCD の三種類の異性体別に解析した。まず排出インベントリを作成して排出量を推定した。次に、環境動態モデルを作成して、排出インベントリで推定した排出量をそのモデルに代入することで環境中濃度を求めた。その環境中濃度と新たに作成した曝露モデルを用いて、環境中濃度から摂取物濃度、さらに、摂取物濃度から人の曝露量を求めた。これらの過程を通して、HBCDs の摂取比率と実際の曝露量を異性体別に推定した。また、作成した環境動態モデルと曝露モデルの妥当性に関しては、環境中濃度と人への曝露量をそれぞれ実測値と比較することで検証を行った。推定した環境中濃度を比較すると、各製品の各工程由来の環境中存在量は押出発泡ポリスチレン (XPS) の製品製造工程が最大で、それに次いで、繊維製品の防炎染色工程が大きかった。各製品由来のメディア別の環境中存在量は、繊維製品由来では底質が最大で、XPS 由来とビーズ法発泡ポリスチレン (EPS) 由来では土壌が最大で、各製品の各メディアの和を比較すると、XPS が最大で、それに次いで、繊維製品、EPS の順で大きかった。異性体組成に関しては、大気と土壌、底質では α -HBCD が、水では γ -HBCD が多くを占めた。また、推定した曝露量を比較すると、全異性体で魚介類による曝露量が最大で、それに次いで、葉物野菜類が大きかった。

A. 研究目的

今日、火災による経済的・人的損失を防ぐために様々な製品に難燃剤が使用されている。その難燃剤の内、臭素系難燃剤の一種である HBCDs は樹脂製品や繊維製品、電化製品に多用されている。樹脂製品では XPS や EPS に使用されており建材の難燃剤として難燃効果を発揮している。繊維製品では防炎染色工程を経ることでカーテンの難燃化に役立っている。電化製品では耐衝撃性発泡ポリスチレン (HIPS) に使用されており、電化製品の難燃化に役立っている。しかし、近年 HBCDs の難分解性・高蓄積性・毒性・長距離移動性が懸念されており、HBCDs の新たな製造・使用が禁止される見込みがあり、実際の HBCDs の出荷量も減少してきている。このように HBCDs の製造・使用が禁止された後でも、既に難燃剤として HBCDs が使用されていた製品による環境中への HBCDs の排出による、HBCDs の環境中への残存と人への曝露は未だ問題となっている。この人への曝露を効果的に削減するためには、人への曝露に最も影響する排出経路を明らかにする必要がある。そこで、本研究では、HBCDs の人への曝露に最も影響の大きい排出経路を明らかにすることを目的として、排出インベントリと環境動態モデル、曝露モデルを作成して、排出量と環境中濃度、曝露量の関係を明らかにするとともに、推定した排出量を代入することで環境中濃度と曝露量を推定した。

B. 研究方法

HBCDs の排出インベントリの作成に関しては、HBCDs の環境中への排出を把握する上で、重要な排出源である製品を選び、それぞれの製品の各工程での環境への排出量を異性体別に推定した。本研究では、HBCDs の環境中への排出における重要な排出源として、繊維製品のカーテンと樹脂製品の XPS、EPS を対象とした。電化製品に使用されている HIPS は考慮しなかった。繊維製品の工程は、HBCD 製造、コンパウンド化、防炎染色、縫製、製品使用、廃棄の 6 工程として、XPS と EPS の工程は、HBCD 製造、製品製造、施工、製品使用、廃棄の 5 工程とした。排出量の推定値は、サブスタンスフローの値を基本として、排出量の実際の値による異性体組成と仮定した異性体組成を用いて、異性体別に算出した³⁾。

HBCDs の環境動態モデルの作成に関しては、Mackay 型の多媒体環境運命予測モデルの、系外とのやりとりやメディア間の非平衡状態を考慮したレベル 3 を使用し、地理的範囲を日本とした⁴⁾。メディアは大気と水、土壌、底質と設定した。異性体別にパラメータ値が表せない場合は同じ値を使用した。

これらの排出インベントリと環境動態モデルを用いて、環境中濃度を推定した。その環境中濃度に各メディアの体積を乗じて環境中存在量を算出して各メディア中の HBCDs を比較した。また、各製品の工程別の排出量の環境中存在量への寄与も比較した。

HBCDs の曝露モデルの作成に関しては、各メディア中の HBCDs が摂取物へ移動する部分は、USES2.0 で使用されている関係式を用いた⁵⁾。また、その摂取物を人が曝露する量

については、暴露係数ハンドブックの値を用いた⁶⁾。

以上のように、排出量から環境中濃度、環境中濃度から摂取物の濃度、摂取物の濃度から曝露量を表した変換行列をそれぞれ作成して、それぞれを乗じることで排出量と曝露量の関係を明らかにした。また、排出インベントリで推定した排出量とその変換行列を用いることで、実際の曝露量を推定した。なお、環境動態モデル・曝露モデルの詳細は、結果と考察にて述べた。

C. 結果と考察

1. HBCDs の排出インベントリ

HBCDs は繊維製品と樹脂製品の 2 種類に使用されている。HBCDs が使用されている繊維製品はカーテンで、HBCDs が使用されている樹脂製品には XPS、EPS、HIPS があるが、本研究では HIPS は考慮しなかった。表 1,2,3 に繊維製品と XPS、EPS の各工程における異性体別の排出量を示した。

表 1. 繊維製品の各工程における異性体別の排出量 (t/year)

排出先	異性体	HBCD製造	コンパウンド	防炎染色	縫製	製品使用	廃棄
大気	α	5.21E-04	1.17E-05	9.86E-04	7.91E-05	2.78E-05	1.39E-03
	β	5.21E-04	2.91E-06	6.44E-04	5.83E-05	5.48E-06	1.02E-03
	γ	5.21E-04	5.10E-06	3.59E-03	1.75E-04	4.12E-06	3.07E-03
水	α	4.10E-08	2.36E-01	4.01E-01	2.15E-05	1.86E-02	3.76E-04
	β	4.10E-08	5.91E-02	1.05E-01	1.58E-05	1.13E-02	2.77E-04
	γ	4.10E-08	1.03E-01	3.48E+00	4.74E-05	8.93E-03	8.31E-04

表 2. XPS の各工程における異性体別の排出量 (t/year)

排出先	異性体	HBCD製造	製品製造	施工	製品使用	廃棄
大気	α	2.36E-03	1.12E-01	1.78E-03	4.96E-04	6.82E-03
	β	2.36E-03	2.15E-02	7.69E-04	2.24E-04	2.95E-03
	γ	2.36E-03	2.25E-02	3.84E-04	1.41E-03	1.47E-03
水	α	9.28E-08	2.07E-03	4.82E-04	0	1.85E-03
	β	6.70E-08	2.83E-04	2.08E-04	0	8.00E-04
	γ	3.97E-07	3.46E-04	1.04E-04	0	4.00E-04

表 3. EPS の各工程における異性体別の排出量 (t/year)

排出先	異性体	HBCD製造	製品製造	施工	製品使用	廃棄
大気	α	1.75E-04	8.32E-03	2.84E-05	3.68E-05	1.09E-04
	β	1.75E-04	1.59E-03	3.42E-05	1.66E-05	1.31E-04
	γ	1.75E-04	1.66E-03	1.54E-04	1.05E-04	5.92E-04
水	α	6.88E-09	7.67E-04	7.71E-06	0	2.96E-05
	β	4.97E-09	1.05E-04	9.27E-06	0	3.55E-05
	γ	2.94E-08	1.28E-04	4.19E-05	0	1.61E-04

各製品の各工程における総排出量を大気への排出と水への排出で分類して比較したものを図1及び2に示す。ここで、総排出量とは α -HBCDと β -HBCD、 γ -HBCDの和を表している。図1より、大気への排出に最も寄与しているのはXPSの製品製造工程であった。排出インベントリ内では、製品製造工程では排水と排出ガスが考えられているが、その内の排出ガスが大気への排出に大きく影響していた。また、図2より、水への排出に最も寄与しているのは繊維製品の防炎染色工程であり、それに次いでコンパウンド工程が寄与していた。これらの工程では、排水汚泥中のHBCDsや廃容器に付着したHBCDsが廃棄工程で処理された後に水へ排出される量の影響は小さく、直接排水として水へ排出される量の影響が大きいためHBCDsの水への排出量が大きくなっていた。

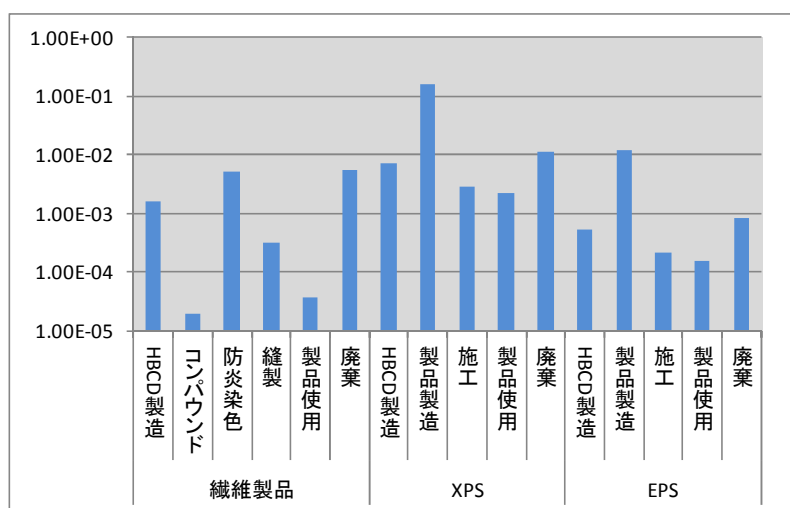


図1. 各製品の各工程における大気への総排出量 (t/year)

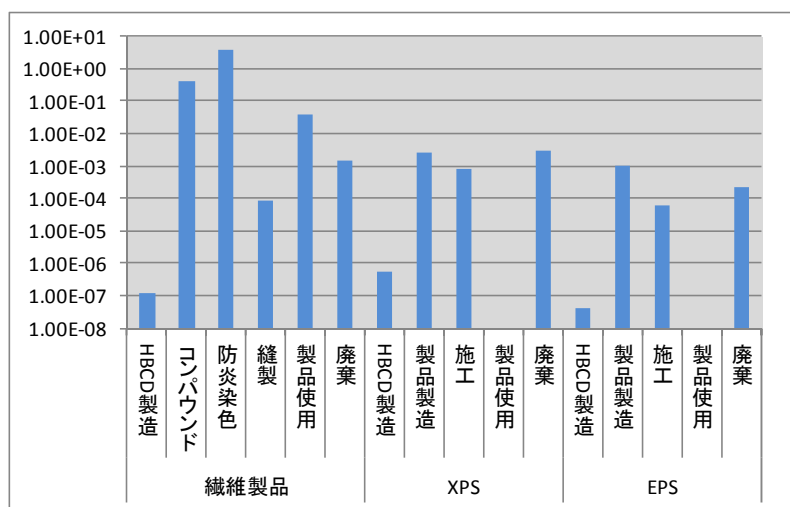


図2. 各製品の各工程における水への総排出量 (t/year)

図 1 及び 2 に示した大気への排出と水への排出の全製品による排出量を加えた総排出量を比較したものを図 3 に示す。図 3 より、大気への排出量に比べて圧倒的に水への排出量の方が大きく、特に繊維製品による排出の寄与が大きいことが分かった。

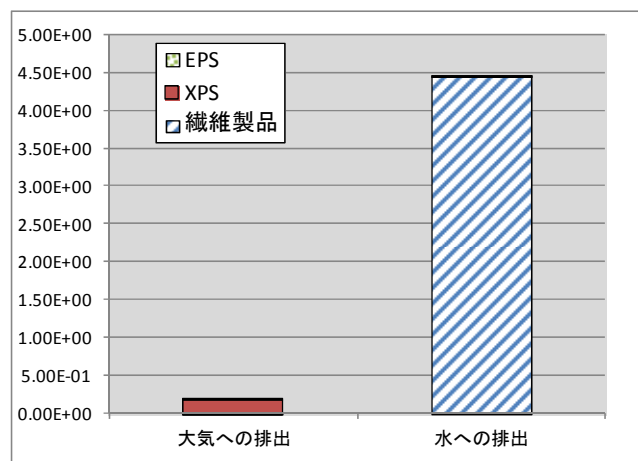


図 3. 排出先別の総排出量 (t/year)

2. HBCDs の環境動態モデル

HBCDs の環境中での挙動を調べるために、本研究では Mackay モデルを使用した。Mackay モデルでは、環境が大気、水、土壌、底質等のメディアから構成されるとしており、Mackay モデルの使用により、あるメディアに対象物質が排出された場合の、各メディアでの対象物質の環境中濃度を求めることができる。

Mackay モデルにはレベル 1~4 まであり、レベルの数字が増えていくにつれ考慮する要素が増えていく。レベル 1 モデルでは、密閉系を仮定して系内の全てのメディアで平衡になるように対象物質が分配される。レベル 2 モデルでは、レベル 1 に加え、系外との物質のやりとりも考慮されて、系外からの流入と系外への流出が等しくなる状態が考慮される。レベル 3 モデルでは、レベル 2 モデルに加え、降雨に伴う対象物質の移動などメディア間の非平衡状態が考慮される。レベル 4 モデルでは、非平衡状態、非定常状態を考え、微分方程式により濃度の時間変化が考慮される。本研究では Mackay モデルのレベル 3 モデルを使用した。

Mackay モデルの作成に使用した HBCDs の物性値と地理パラメータを表 4 と表 5~8 に示す。また、Mackay モデルで使用した大気と水との間の輸送経路を図 4 に、大気と土壌の間の輸送経路を図 5 に、水と底質の間の輸送経路を図 6 に示した。

表 4. HBCDs の物性値

	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
モル質量 (g/mol)	641.7	641.7	641.7
融点 (K)	453	444	481
蒸気圧 (Pa)	9.15E-08	5.54E-08	4.33E-12
水への溶解度 (mol/m ³)	8.08E-05	3.54E-05	2.59E-06
水-オクタノール分配係数の対数値	5.75	5.79	6.25
大気-水分配係数の対数値	-6.34	-6.20	-9.17
大気-オクタノール分配係数の対数値	12.09	11.99	15.42

表 5. 大気の地理パラメータ

面積 (m ²)	4.72E+11
高さ (m)	6.00E+03
体積 (m ³)	2.83E+15
密度 (kg/m ³)	1.20
体積分率 (大気中のガス態) (m ³ /m ³)	1.00
体積分率 (大気中のエアロゾル) (m ³ /m ³)	2.00E-11
体積 (エアロゾル) (m ³)	5.67E+04
密度 (エアロゾル) (kg/m ³)	1.50E+03

表 6. 水の地理パラメータ

面積 (m ²)	9.45E+10
深さ (m)	1.00E+01
体積 (m ³)	9.45E+11
密度 (kg/m ³)	1.00E+03
体積分率 (水中の懸濁物質を除いた水) (m ³ /m ³)	1.00
体積分率 (水中の懸濁物質) (m ³ /m ³)	5.00E-06
体積 (水中の懸濁物質) (m ³)	4.72E+06
密度 (水中の懸濁物質) (kg/m ³)	1.50E+03
有機炭素割合 (水中の懸濁物質) (kg/kg)	1.67E-01

表 7. 土壌の地理パラメータ

面積 (m ²)	3.78E+11
深さ (m)	1.50E-01
体積 (m ³)	5.67E+10
体積分率 (土壌中の固体粒子) (m ³ /m ³)	5.00E-01
体積 (土壌中の固体粒子) (m ³)	2.83E+10
密度 (土壌中の固体粒子) (kg/m ³)	2.40E+03
有機炭素割合 (土壌中の固体粒子) (kg/kg)	2.00E-02
体積分率 (土壌中の空気) (m ³ /m ³)	2.00E-01
体積 (土壌中の空気) (m ³)	1.13E+10
密度 (土壌中の空気) (kg/m ³)	1.20
体積分率 (土壌中の水) (m ³ /m ³)	3.00E-01
体積 (土壌中の水) (m ³)	1.70E+10
密度 (土壌中の水) (kg/m ³)	1.00E+03

表 8. 底質の地理パラメータ

面積 (m ²)	9.45E+10
深さ (m)	3.00E-02
体積 (m ³)	2.83E+09
体積分率 (底質中の固体粒子) (m ³ /m ³)	3.70E-01
体積 (底質中の固体粒子) (m ³)	1.05E+09
密度 (底質中の固体粒子) (kg/m ³)	1.50E+03
有機炭素割合 (底質中の固体粒子) (kg/kg)	5.00E-02
体積分率 (底質中の水) (m ³ /m ³)	6.30E-01
体積 (底質中の水) (m ³)	1.79E+09

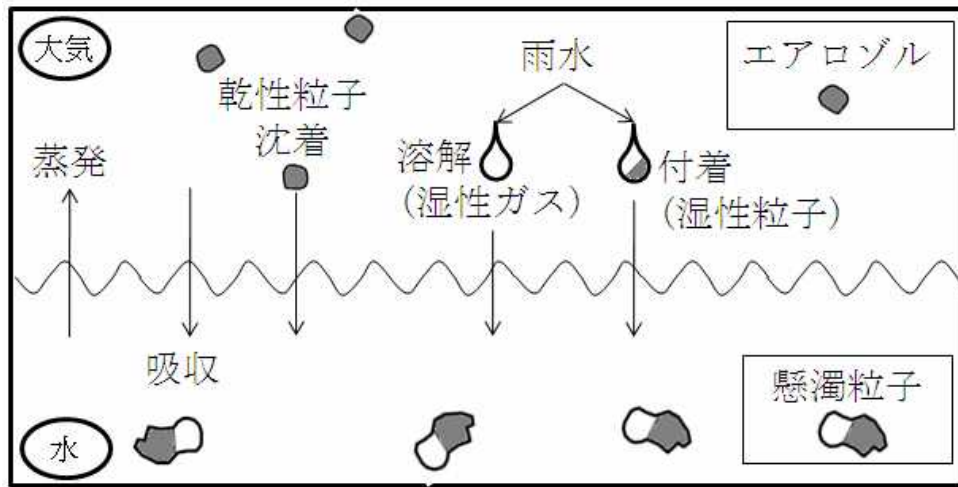


図 4. 大気と水のための輸送経路

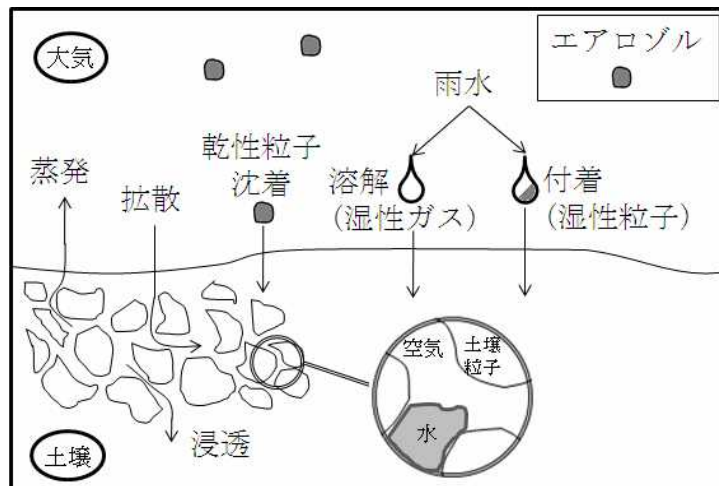


図 5. 大気と土壌のための輸送経路

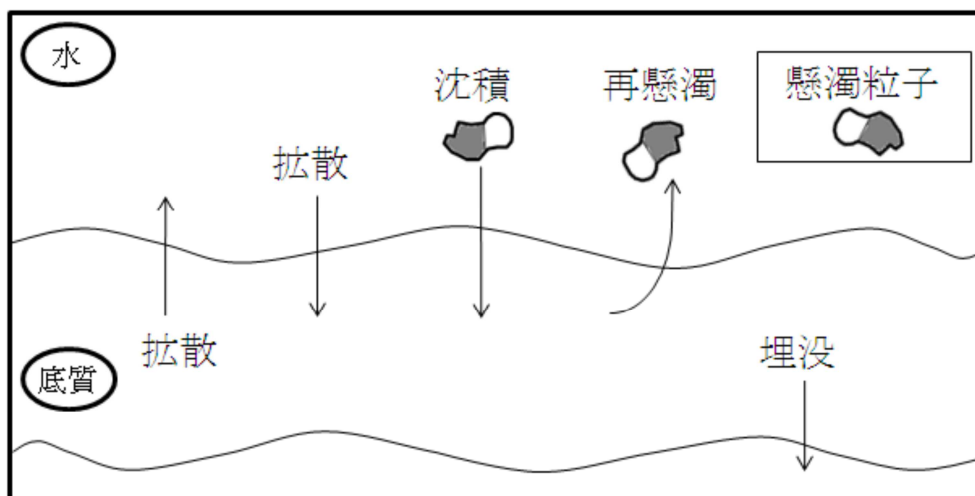


図 6. 水と底質のための輸送経路

図 4~6 で示した輸送経路以外に土壌から水への輸送がある。土壌から水への輸送は水の流出、土壌粒子の流出による輸送が挙げられる。水の流出による輸送とは降雨時などに土壌から流出する水によって HBCDs が土壌から水へ移動する輸送のことである。土壌粒子の流出による輸送とは降雨時などの水の流出に伴い流出する土壌粒子によって HBCDs が土壌から水へ移動する輸送のことである。

メディア間の輸送だけでなく、系外への輸送もある。系外への輸送として挙げられるのは、大気と水からの国外への移流、大気からの成層圏への輸送、土壌からの地下水への浸透、底質からの底質深層への埋没がある。

HBCDs の環境中での挙動を把握するために、輸送経路と系外への輸送の把握とともに、HBCDs の反応による増加と減少を考慮する必要がある。HBCDs 自体の反応として異性化と分解が挙げられる。異性化は HBCDs の環境動態を異性体別に評価する上で重要なプロセスの一つである。異性化の種類として光異性化、熱異性化などがあるが、本研究の異性化は光異性化に着目した。

本来ならば異性化反応は各メディアで異性体別に異なる反応定数を適用すべきである。しかし十分なデータが得られなかったため、本研究では、Harrad ら⁷⁾によるメタノール中の HBCD 光異性化実験の結果から求められた異性化反応定数を全てのメディアに適用した。実験結果から算出した異性化反応定数を表 9 に示した。

表 9. 異性化反応定数

	$\alpha \rightarrow \beta$	$\alpha \rightarrow \gamma$	$\beta \rightarrow \alpha$	$\beta \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \alpha$	$\gamma \rightarrow \beta$
異性化反応定数 (1/h)	2.03E-04	2.77E-04	1.42E-03	2.91E-04	1.78E-03	3.13E-04

メタノール中の HBCD の光異性化反応は $\gamma \rightarrow \alpha$ と $\beta \rightarrow \alpha$ が主な反応となっており、光異性化反応にのみ着目した場合、 α -HBCD の増加量が大きいことが推定された。

また、各メディアでの分解反応における異性体別の半減期を表 10 に示した。

表 10. 各メディアでの異性体別半減期(day)

メディア	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
大気	1.34E+01	1.34E+01	1.34E+01
水	9.88E+02	9.19E+02	6.83E+02
土壌	1.13E+03	6.80E+02	1.04E+03
底質	1.28E+03	7.20E+02	9.20E+02

以上の各要素から構成される環境動態モデルを用いて環境中濃度を求めた。大気と水への単位排出 (1 mol/h) による各製品由来の各メディアでの環境中存在量 (mol) と異性体組成を図 7~10 に示す。ここで、環境中総存在量とは α -HBCD と β -HBCD、 γ -HBCD の和を表している。

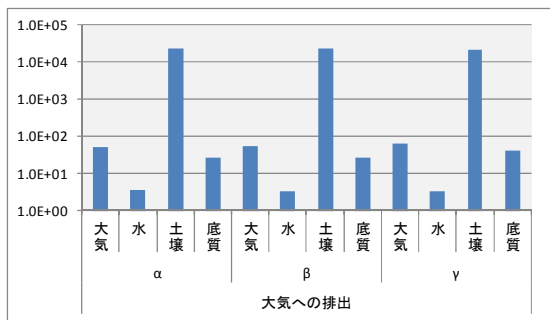


図 7. 大気への異性体別単位排出による各メディアの環境中総存在量 (mol)

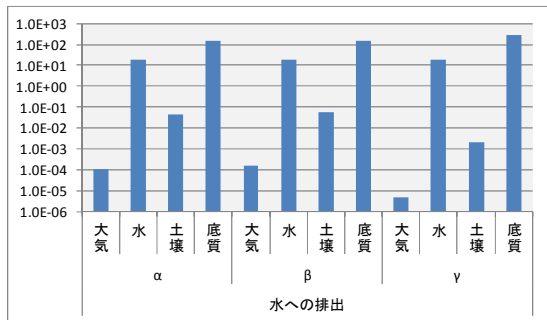


図 8. 水への異性体別単位排出による各メディアの環境中総存在量 (mol)

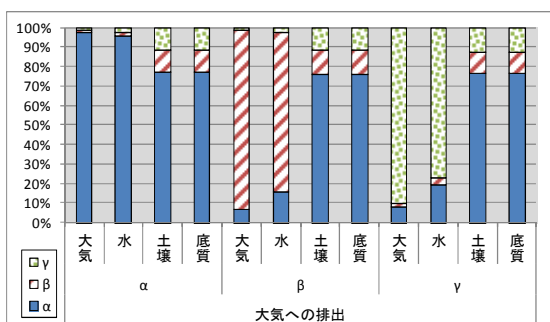


図 9. 大気への異性体別単位排出による各メディアの環境中存在量の異性体組成

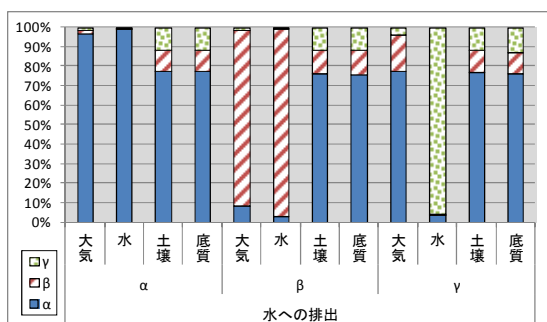


図 10. 大気への異性体別単位排出による各メディアの環境中存在量の異性体組成

図 7 及び 8 より、大気へ排出した HBCDs は土壌へ移動しやすく、水へ排出した HBCDs は底質へ移動しやすいことが分かった。それに次いで、排出先のメディアへの残存量が大きかった。図 9 及び 10 より異性体組成は土壌と底質では α-HBCD が最大の割合を占めており、大気と水では排出異性体が最大の割合を占めていた。ただし、γ-HBCD の水への排出の場合のみ、大気中の異性体組成は α-HBCD が最大の割合を占めていた。

推定した排出インベントリを環境動態モデルに代入して、実際の環境中存在量を推定した。繊維製品由来と XPS 由来、EPS 由来の環境中存在量と異性体組成を図 11 及び 12 に示した。

図 11 より、各製品の各工程由来の環境中総存在量を比較すると、XPS 由来の環境中総存在量が最大で、それに次いで、繊維製品、EPS の順で大きかった。各工程由来の環境中総存在量を比較すると、XPS の製品製造工程が最大で、それに次いで、繊維製品の防炎染色工程が大きかった。XPS の製品製造工程由来の環境中総存在量が最大だった理由は、製品製造工程の大気への排出が大きかったためであると考えられる。繊維製品の防炎染色工程の排出量の方が大きかったが、製品製造工程由来の環境中存在量の方が大きかったことから、大気へ排出した HBCDs が土壌へ移動する影響が水へ排出した HBCDs が底質へ移動する影響よりも大きいと考えられる。

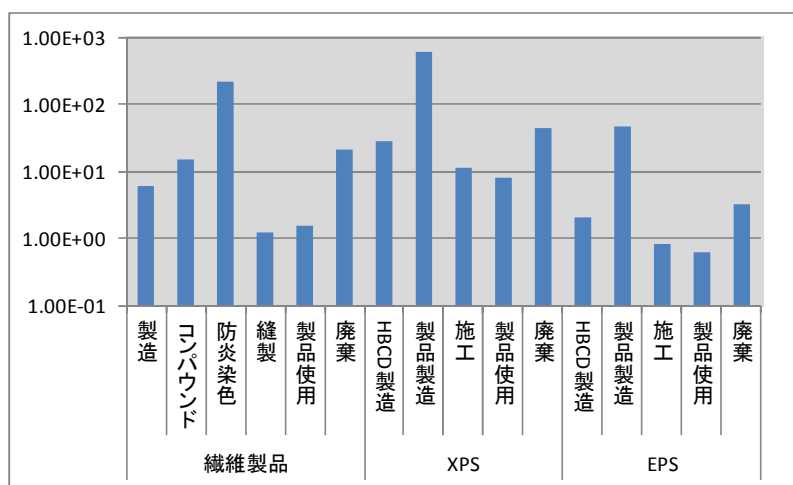


図 11. 各製品の各工程由来の環境中総存在量(mol)

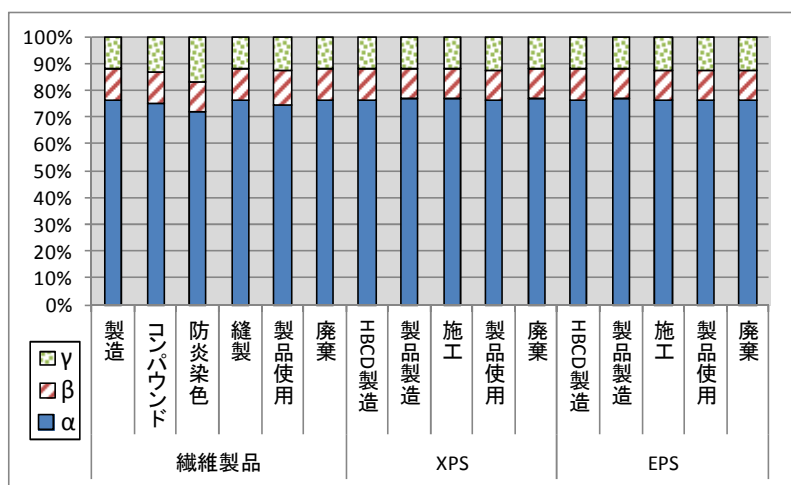


図 12. 各製品の各工程由来の環境中存在量の異性体組成

図 12 より、各製品の各工程由来の環境中存在量の異性体組成は全ての工程で 70%以上を α -HBCD が占めた。この理由として、大気への排出において最大の排出量をもつ排出経路である XPS の製品製造工程で最大の排出異性体が α -HBCD である点と、環境動態モデル内の光異性化の影響で多くの β -HBCD と γ -HBCD が α -HBCD に異性化する点が挙げられる。

次に、各メディアでの各製品由来の環境中総存在量を図 13 に、異性体組成を図 14 に示す。これらの値は各製品の各工程由来の環境中総存在量の和をメディア別に表している。

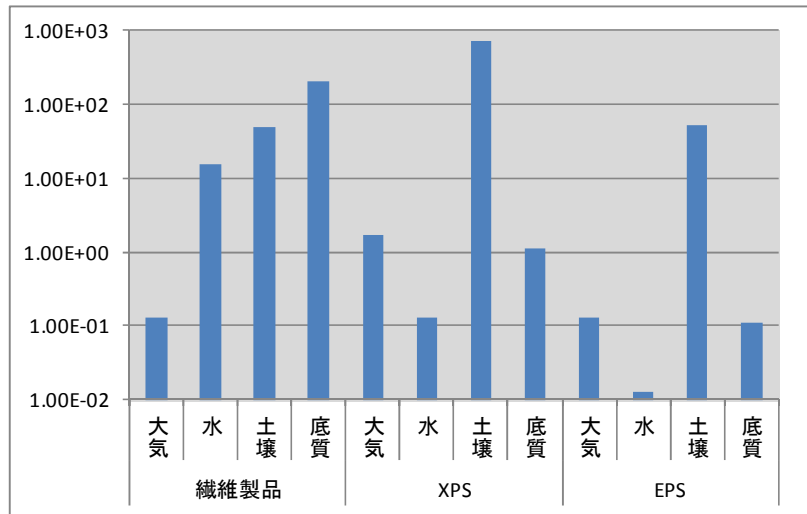


図 13. 各メディアでの各製品由来の環境中総存在量(mol)

図 13 より、大気への排出に比べて水への排出の方が大きい繊維製品による環境中総存在量は底質が大きく、水への排出に比べて大気への排出の方が大きい XPS と EPS による環境中総存在量は土壌が大きかった。対象とした全ての製品の環境中総存在量を加えると、土壌の環境中総存在量が最大で、それに次いで、底質、水、大気が大きかった。図 3 のように水への排出が大気への排出に比べて圧倒的に大きいにも関わらず、土壌の環境中総存在量が最大になるのは、前述の通り、大気へ排出した HBCDs が土壌へ移動する影響の方が水へ排出した HBCDs が底質へ移動する影響よりも大きいことが理由であると考えられる。

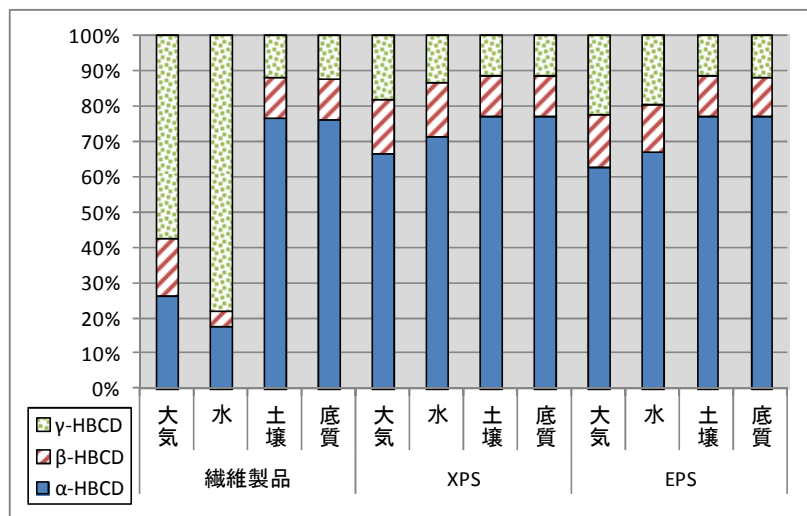


図 14. 各製品による各メディアの環境中存在量の和の異性体組成

図 14 より、土壌と底質の環境中存在量の異性体組成では全ての製品由来の環境中存在量において α -HBCD が大きな割合を占めた。繊維製品由来の環境中総存在量に関しては、大気と水のみ γ -HBCD が大きな割合を占めたが、その理由として、繊維製品由来の大気の環境中存在量に関しては繊維製品による大気への排出の最大の排出経路である廃棄工程の排出異性体の約 60%を γ -HBCD が占めており、その大気へ排出した γ -HBCD が γ -HBCD として大気に残存する影響が、繊維製品による最大の排出経路である防炎染色工程で水へ排出された γ -HBCD が大気へ移動して α -HBCD となる影響よりも大きいことが考えられる (図 9,10)。また、繊維製品由来の水の環境中存在量に関しては繊維製品の水への排出の最大の排出経路である防炎染色工程の排出異性体が γ -HBCD が約 90%を占めており、その γ -HBCD が γ -HBCD として水に残存するためであると考えられる。

3. HBCDs の曝露モデル

HBCDs の人への曝露量を求めるためには、各メディアの HBCDs の環境中濃度に影響を受けた摂取物中の HBCDs の濃度と、それらの摂取量を求める必要がある。本研究では、摂取物中の HBCDs の濃度を求める際に USES2.0 を使用し⁵⁾、摂取量は暴露係数ハンドブックの値を使用した⁶⁾。曝露経路に関しては、呼吸による摂取と飲料水による摂取、魚介類による摂取、土壌摂食による摂取、葉物野菜による摂取、根菜類による摂取、肉類による摂取、牛乳・乳製品による摂取の 8 種類を設定した。

HBCDs の排出量 (kg/h) から環境中濃度 (kg/m³) への変換行列 A と、環境中濃度から摂取物濃度への変換行列 B、摂取物濃度から人への曝露量 (kg/h) への変換行列 C をそれぞれ求めて、それらを乗じることで、HBCDs の排出量から人への曝露量への変換行列 C×B×A (式(1)) を求めた。

$$\begin{pmatrix} E_{\text{air inh}}(\alpha) \\ E_{\text{drw}}(\alpha) \\ E_{\text{soil ing}}(\alpha) \\ E_{\text{fish}}(\alpha) \\ E_{\text{leaf}}(\alpha) \\ E_{\text{root}}(\alpha) \\ E_{\text{meat}}(\alpha) \\ E_{\text{milk}}(\alpha) \\ E_{\text{air inh}}(\beta) \\ \vdots \\ E_{\text{milk}}(\gamma) \end{pmatrix} = (C \times B \times A) \times \begin{pmatrix} I_{\text{air}}(\alpha) \\ I_{\text{water}}(\alpha) \\ I_{\text{soil}}(\alpha) \\ I_{\text{sed}}(\alpha) \\ I_{\text{air}}(\beta) \\ \vdots \\ I_{\text{sed}}(\gamma) \end{pmatrix} \quad \text{式(1)}$$

E : 曝露量 (kg/h)

I : 排出量 (kg/h)

変換行列 $C \times B \times A$ の値のうち、大気への排出と水への排出による摂取比率の推定結果を図 15 及び 16 に示した。

図 15 より、大気への排出による摂取比率が最大の経路は、全異性体において葉物野菜類だった。それに次いで、 α -HBCD では魚介類、肉類、根菜類の順で大きく、 β -HBCD と γ -HBCD では肉類、根菜類、魚介類の順で大きかった。

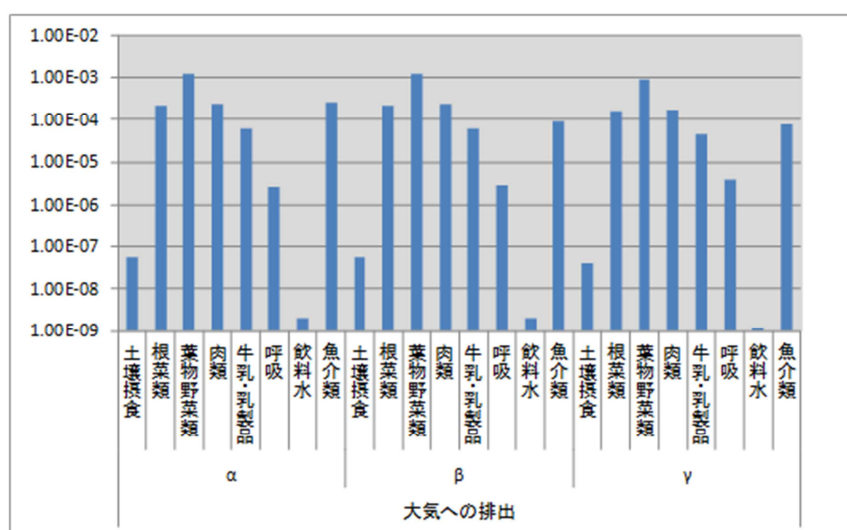


図 15. 大気への異性体別単位排出による曝露経路別の摂取比率

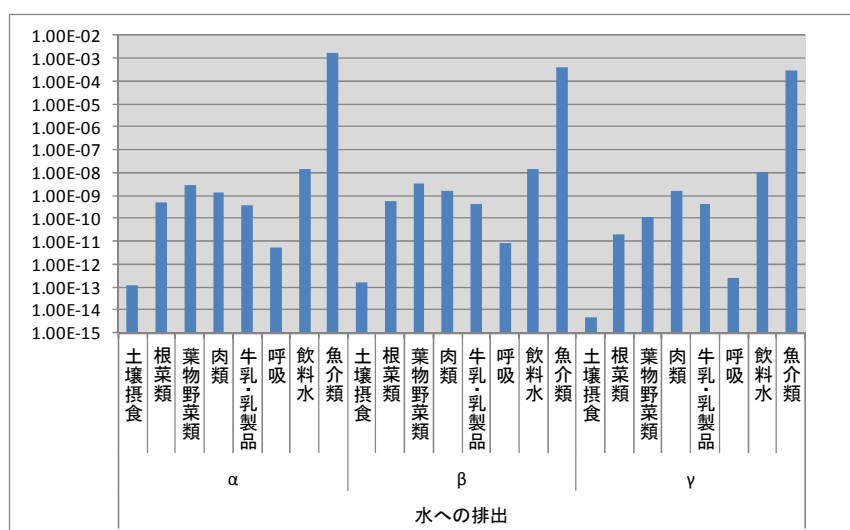


図 16. 水への異性体別単位排出による曝露経路別の摂取比率

大気への排出による最大の摂取比率の経路が葉物野菜類であるのは以下の理由が考えられる。まず、大気へ排出した HBCDs は土壌に最も多く移動し、その際に排出異性体に関わらず α -HBCD への異性化の影響により α -HBCD が異性体割合の多くを占めた。 α -HBCD の環境中濃度から摂取物濃度への移動に関しては、環境中濃度が最大である土壌の環境中濃度の影響を最も強く受けるのが葉物野菜類で、摂取量に関しては、葉物野菜類が対象としている 8 経路の中では呼吸に次いで大きかった。以上の排出から曝露までの各種の影響こそが葉物野菜類が最大の摂取比率を示す経路になる理由であると考えられる。

図 16 より、水への排出による摂取比率が最大の経路は、全異性体において魚介類で、それに次いで飲料水が大きかった。水への排出による最大の摂取比率の経路が魚介類であるのは以下の理由が考えられる。まず、水への単位排出は底質を除けば水に最も残存することになり、その際の異性体割合は排出異性体が最大となった。環境中濃度から摂取物濃度への移動に関しては、環境中濃度が最大である水の環境中濃度の影響を最も強く受けるのが全異性体において魚介類で、摂取量に関しては、最大ではなくとも大きかった。以上の排出から曝露までの各種の影響こそが魚介類が最大の摂取比率を示す経路になる理由であると考えられる。

これらの摂取比率と排出インベントリを合わせることで、実際の人への曝露量を推定した。その推定結果を図 17 に示す。

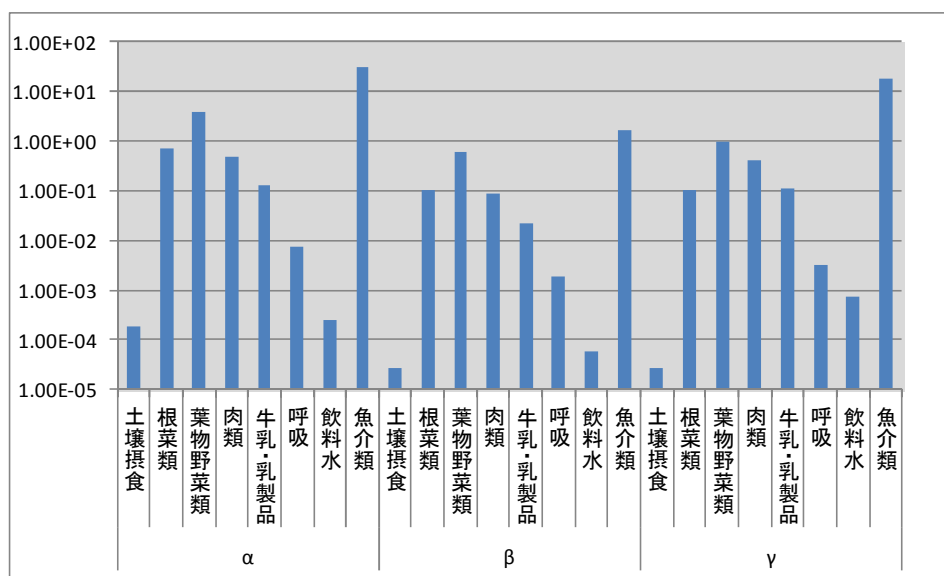


図 17. 各曝露経路による異性体別曝露量(ng/人・day)

図 17 より、全異性体において魚介類による曝露量が最大であった。魚介類が最大の曝露量を持つ曝露経路である理由として、水への排出量が大气への排出量に比べて圧倒的に大

きい点と、それによって水の環境中濃度が大きくなっている点、さらに、魚介類は水を直接摂取するために魚介類中に水中の HBCDs が濃縮しやすい点が挙げられる。魚介類中の HBCDs の異性体組成を比較して α -HBCDs が最大となっている理由として、環境中へ排出された HBCDs が各メディアへ移動する際の全異性体の α -HBCD への異性化、ならびに、環境中の HBCDs が魚介類へ移動する際の α -HBCD の最大の生物濃縮係数が挙げられる。また、魚介類に次いで根菜類、葉物野菜類、肉類、牛乳・乳製品の曝露量が大きいの、図 15 のように大気への排出による影響が理由として考えられる。推定結果より、魚介類が最大の曝露経路であることが分かったので、人への曝露を効果的に削減するためには魚介類による曝露量に最も大きく影響する水の環境中濃度を減少させる必要がある。水の環境中濃度を減少させるためには、水の環境中濃度に最も大きく影響する繊維製品による水への排出、特に、防炎染色工程での水への排出を削減する必要があると考えられる。また、HBCDs の使用が禁止された後には、製品使用工程と廃棄工程での水への排出を削減する必要があると考えられる。

4. モデルの妥当性の検証

排出インベントリを推定して、作成した環境動態モデルと曝露モデルに代入することで実際の環境中濃度と曝露量を推定したが、これらの推定結果が確かなものであるためには、作成した環境動態モデルと曝露モデルの妥当性の検証が必要である。その検証を環境中濃度と曝露量のそれぞれで推定値と実測値を比較することで行った。

実測値に関する情報を得るために、京都市東北部クリーンセンターで焼却排ガスと焼却残渣、焼却飛灰を、京都大学内の実験系排水最終貯留施設周辺で一般環境中の大気や土壌を採取して、それらの HBCDs 濃度を分析した。その分析結果を表 11 に示す。

表 11. HBCDs の測定分析結果

サンプル名	大気		大気降下物	土壌	焼却排ガス		焼却残渣	焼却飛灰
	ガス態	粒子態			ガス態	粒子態		
サンプル量	1008 m ³	1008 m ³	0.598 m ³ ・day	50.0 g	3.062 m ³	3.062 m ³	20.2 g	20.1 g
単位	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³ /day	pg/g	ng/m ³	ng/m ³	ng/g	ng/g
α -HBCD	<2	8	17000	1200	<0.5	<0.5	<0.08	<0.08
β -HBCD	<2	(2)	<3000	(60)	<0.5	<0.5	<0.08	<0.08
γ -HBCD	<2	9	(3000)	690	<0.5	<0.5	<0.08	<0.08
和	<2	19	20000	2000	<0.5	<0.5	<0.08	<0.08
定量/検出下限								
α -HBCD	5/2	5/2	8000/3000	100/30	2/0.5	2/0.5	0.2/0.08	0.2/0.08
β -HBCD	5/2	5/2	8000/3000	100/30	2/0.5	2/0.5	0.2/0.08	0.2/0.08
γ -HBCD	5/2	5/2	8000/3000	100/30	2/0.5	2/0.5	0.2/0.08	0.2/0.08

表 11 では、検出下限以上定量下限未満の濃度は括弧付きの数字で、検出下限未満は「<検出下限値」で表している。

推定した環境中濃度と表 11 の値も一部として含めた実測値の比較結果を図 18 に示した。

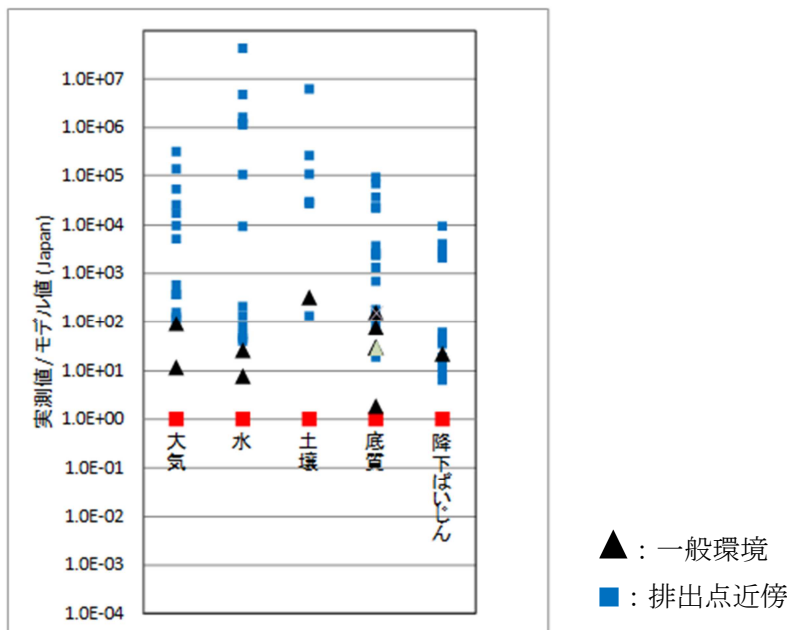


図 18. 環境中濃度の推定値と実測値の比較結果

図 18 より、大気と水では推定値が実測値の 1/10 程度の大きさになっていた。また、土壌では実測値と推定値の差がメディア間で最大となっており、推定値が実測値の 1/100 程度の大きさになっていた。底質では実測値と推定値の差がメディア間で最小となっており、推定値が実測値の 1/2 程度の大きさになっていた。この差に関して、各メディアにおいて共通して考えられる原因は、排出インベントリで推定した排出量を小さく見積もっている可能性である。さらに、環境動態モデル内で異性化ではなく、直接減少する過程、すなわち、分解反応や系外流出を大きく見積もっている可能性もあると考えられる。

推定した曝露量、ならびに摂取物濃度と実測値^{8),9),10),11)}の比較結果を表 12 に示す。

表 12. 魚介類中の濃度と魚介類の一日摂取量に関する比

	モデル推定値	文献レビュー平均値
魚介類中濃度 (ng/gwwt)	6.19E-02	1.18E+00
一日摂取量 (ng/人・day)	3.28E+00	1.88E+02

表 12 より、魚介類中の濃度のモデル推定値は文献レビューによる平均値の 1/20 程度の大きさで、一日摂取量のモデル推定値は文献レビューによる平均値の 1/60 程度の大きさになっていた。文献レビューによる魚介類中の濃度の最小値はモデル推定値よりも小さかったため、モデル推定値は最小値と最大値の範囲には入っているものの、平均値とは大きな差があった。また、文献レビューによる魚介類の一日摂取量の最小値は 104.2 (ng/人・day) で、モデル推定値はこの値の 1/30 程度の大きさだった。魚介類中の濃度におけるモデル推

定値と文献レビューによる平均値の差よりも、魚介類による一日摂取量におけるモデル推定値と文献レビューによる平均値の差の方が大きいので、魚介類中濃度だけでなく、魚介類の摂取量も小さく見積もっていると考えられる。魚介類中の濃度は曝露モデル内では、水の環境中濃度に魚介類の生物濃縮係数を乗じて算出しているため、水の環境中濃度に直接影響を受けている。水の環境中濃度に関しては、前述の環境中濃度の推定値と実測値の比較による妥当性の検証により、推定値は実測値の 1/20～1/10 程度の大きさだった。この水の環境中濃度の推定値が実測値により近づけば魚介類中の濃度、ならびに、魚介類の一日摂取量のモデル推定値と文献レビューによる平均値の差は小さくなる。

排出インベントリと環境動態モデル、曝露モデルを合わせて排出量から曝露量を推定しているため、環境中濃度の推定値と実測値の差がそのまま曝露量の推定値と実測値の差にも影響する。それゆえに、排出インベントリと環境動態モデルにより推定された環境中濃度を実測値により近づけていくことが最優先事項となると考えられる。また、曝露量に関しても魚介類のみではなく、他の曝露経路の曝露量の実測値との比較が必要で、そのために実測値として文献値を引用するだけでなく、各摂取物中の濃度の測定実験を重ねることで情報を蓄積していくことが求められる。

D. 参考文献

- 1) European Commission Joint Research Centre (2008) Risk Assessment Hexabromocyclododecane Final draft
- 2) 環境省 水・大気環境局 総務課 ダイオキシン対策室：平成 21 年度臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書 (2011)
- 3) 国立大学法人横浜国立大学：委託業務成果報告書 科学技術連携施策群の効果的・効率的な推進 事業者の化学物質リスク自主管理の情報基盤 (2009)
- 4) Mackay, Donald (1991) : Multimedia Environmental Models The Fugacity Approach. Lewis Publishers, Chelsea. 257
- 5) Uniform System for the Evaluation of Substances (USES), version 2.0. TSA Group Delft bv (1998) pIII 59-75
- 6) 独立行政法人 産業技術総合研究所 化学物質リスク管理研究センター：暴露係数ハンドブック (2007)
- 7) Stuart Harrad, Mohamed Abou-Elwafa Abdallah, Adrian Covaci (2009) Causes of variability in concentrations and diastereomer patterns of hexabromocyclododecanes in indoor dust : Environment International. 35 : 573-579
- 8) 大阪府立公衆衛生研究所 柿本 健作. 臭素系難燃剤ヘキサブROMシクロドデカン (HBCD) の食事からの摂取量 (2010) (閲覧日 : 2012/5/11)
- 9) 国立医薬品食品衛生研究所 堤智昭, 芦塚由紀. 平成 21 年度ダイオキシン類等の有害化学物質による食品汚染実態の把握に関する研究 (2009)

10) 国立医薬品食品衛生研究所 堤智昭, 中川礼子. 平成 20 年度ダイオキシン類等の有害化学物質による食品汚染実態の把握に関する研究 (2008)

11) 国立医薬品食品衛生研究所 堤智昭, 中川礼子. 平成 19 年度ダイオキシン類等の有害化学物質による食品汚染実態の把握に関する研究 (2007)

E. 研究発表

江口 剛史; 平井 康宏; 酒井 伸一 (2011) "ヘキサブロモシクロドデカン (HBCDs) の異性体別曝露モデルに関する研究." 廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, 22: 509-510

Hirai, Y.; Eguchi, T.; Sakai, S. (2010) "Development of environmental fate model for hexabromocyclododecanes (HBCDS) with isomerisation process." Organohalogen Compounds, 72: 1314

江口 剛史; 平井 康宏; 酒井 伸一 (2010) "ヘキサブロモシクロドデカン (HBCDs) の異性体別環境動態モデル." 環境化学討論会講演要旨集, 19: 250-251