

2. 基礎情報調査

2-1 臭素系ダイオキシン類に関する情報について

今後の検討調査を進める上での参考とすることを目的として、国内外の文献等により臭素系ダイオキシン類の発生源,生成過程並びに最近の測定方法等に関する基礎情報の収集を行った。

臭素系ダイオキシン類についての情報は,1998年には「環境保健 205 ポリ臭素化ジベンゾパラダイオキシン類及びジベンゾフラン類」が発行され,科学的な知見がまとめられている。また,最近では,臭素化ダイオキシン類の発生に関連する臭素系難燃剤を含む各種調査研究が発表されている。これらの情報及びJDream(日本科学技術情報センターが開発したオンライン情報検索システム),ダイオキシン国際会議,環境化学討論会,廃棄物学会並びに各種セミナー及び研究報告等の情報について収集を行った。

(1) 検索の主なキーワード

JDream,Web,各種学術雑誌等による検索キーワードとして以下の項目により検索を行った。また,検索結果については,年代別に著者名,文献名,論文名及び論文内容の概要を記載した。

- ・ポリ臭素化ダイオキシン
- ・ポリ臭化ダイオキシン
- ・ポリ臭素化ジベンゾ-p-ジオキシン
- ・ポリ臭化ジベンゾ-p-ジオキシン
- ・ポリ臭素化ジベンゾフラン
- ・ポリ臭化ジベンゾフラン
- ・PBDDs
- ・PBDFs
- ・PBDFs
- ・ポリ臭素ポリ塩素化ダイオキシン
- ・ポリ臭素ポリ塩素化フラン
- ・PXDDs
- ・PXDFs
- ・PBPCDDs
- ・PBPCDFs
- ・MoBPCDDs
- ・MoBPCDFs

(2) 基礎情報調査結果概要(臭素系ダ イキソ類関連)

著者名	Hans-Rudolf Buser
文献名	Environmental Science and technology 20(1986) Page.404-408
論文名	Polybrominated Dibenzofurans and Dibenzo-p-dioxins: Thermal reaction Product of Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants. PBDF と PBDD: ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDPE)難燃剤からの熱生成
<p>PBDE の難燃剤を石英製ミニバール瓶に入れて、510-630 に加熱することにより、最高10%の歩留で PBDF と PBDD が生成する。HR-GCMS によってモノからオクタまでの異性体種類が観測される。EI 質量分析により、PBDPE, PBDF, PBDD は塩素化物と類似していることがわかった。標準物質が無い2,3,7,8 以外の異性体は明確に特定できなかった。各臭素化同族体毎の溶離温度、加圧プログラムが示されている。</p>	

著者名	沢田純一
文献名	トキシコロジー フォラム Vol.9(1986) Page.570-577
論文名	化学物質の免疫毒性 環境化学物質の免疫毒性
<p>化学物質の免疫系に及ぼす作用に関する研究情報をまとめた。(ハロゲン化芳香族炭化水素としてダイキソ, テトラブロムベンゾフラン, ポリ塩化ビフェニル, ヘキサブロムベンゼン, 多環芳香族炭化水素化合物, 殺虫剤などの農薬, マイコトキソ, 大気ガス成分, 粉じんなどの免疫毒性についてまとめた。)</p>	

著者名	G.W.Sovocool, W.D.Munslow, J.R.Donnelly, R.K.Mitchum
文献名	Chemosphere, Vol.16(1987) No.1 Page.221-224
論文名	Electrophilic Bromination of Dibenzofuran. 求電子手法によるジベンゾフランの臭素化
<p>臭素化により生成された臭素化ジベンゾフランの保持時間が塩素化との比較で述べられている。</p>	

著者名	H.Thoma, O.Huttzinger, G.Hauschulz, E.Knorr
文献名	Chemosphere, Vol.16(1987) No.1 Page.277-285
論文名	Polybrominated dibenzofurans (PBDF) and dibenzodioxins (PBDD) from the pyrolysis of neat brominated diphenylethers, biphenyls and plastic mixtures of these compounds. 臭素化ジフェニルエーテルまたは臭素化ビフェニルの単体とこれらの化合物を加えたプラスチックの熱分解によるポリブロムベンゾフランおよびポリブロムジベンゾフランの生成
<p>プラスチック, 合成繊維などは広く用いられている防災剤の中に、ポリブロムフェニルエーテルまたはポリブロムビフェニルなどの有機臭素化合物を含むものがあるため、標題の熱分解生成中の PBDF, PBDD の検出を行った。前2者の単体の熱分解では、モノベンゾ BDF とモノテトラ BDD が検出された。これらの防災剤を加えたプラスチックの熱分解によっても類似した有機臭素化合物が検出された。</p>	

著者名	H.Thoma, O.Huttzinger
文献名	Chemosphere, Vol.16(1987) Nos.8/9 Page.1877-1880
論文名	Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: The flame retardant issue. ポリブロムベンゾフランおよびポリブロムジベンゾフラン: 臭素系難燃剤
<p>芳香族臭素化合物系の難燃剤が熱せられた場合における標記化合物の生成を検証し、これらの有害物質を生成しないような難燃剤の開発に役立てるために試験方法を開発した。実験室での熱分解試験, 燃焼生成物中の標記化合物類の分析および毒性評価のフローチャートを示して説明した。</p>	

著者名	H.Thoma, O.Huttzinger, G.Hauschulz
文献名	Chemosphere, Vol.16(1987) No.6 Page.297-307
論文名	PVC-induced chlorine-bromine exchange in the pyrolysis of polybrominated diphenyl ethers, -biphenyls, -dibenzodioxins and dibenzofurans. ポリ臭素化ジフェニルエーテル、-ビフェニル、-ジベンゾジキノリンおよび-ジベンゾフランの熱分解におけるPVCによって誘導された塩素・臭素交換反応
PVCの存在下で、標題の各種ポリ臭化物の800℃での熱分解を行い、ポリ塩化物誘導体の生成を測定した。1,2,3,4-Br4DDの熱分解生成物としてはCl4DD, BrCl3DD, Br2Cl2DD, Br3ClDDが検出された。臭素化ジフェニルエーテルの熱分解では塩素化および塩素化臭素化ジフェニルエーテルのみが検出され、ジベンゾジキノリンおよびジベンゾフラン誘導体は検出されなかった。	

著者名	H.Thoma, O.Huttzinger
文献名	Chemosphere, Vol.17(1987) No.6 Page.1353-1360
論文名	Pyrolysis and GC/MS-analysis of brominated flame retardants in on-line operation. オンライン操作による臭素系難燃剤の熱分解およびGC/MS分析
プラスチックや合成繊維類に難燃剤として用いられる臭素化ジフェニルエーテル類, 2,4,6-トリブロフェノール, ペンタブロフェノール, ヘキサブロフェノールのような臭素化物を無酸素下で熱分解し、残留物をオンライン操作のGC/MSにより分析。	

著者名	B.Jansson, L.Asplund, M.Olsson
文献名	Chemosphere, Vol.16(1987) Nos.10-12 Page.2343-2349
論文名	Brominated Flame Retardants- Ubiquitous Environmental Pollution. 臭素系難燃剤 - 環境汚染が広がっている。
バルト海, 北海, 北極海に住むアザラシ, ウサギ, 海狸の糞中の臭素化合物を調査。PBB, 臭素化ジフェニルエーテル (PBDE) を主に分析。	

著者名	R.Dumler, C.Teufle, D.Leoloir, O.Huttzinger
文献名	VDI Berichte Nr.634 (1987) Page.257-263
論文名	Bildung und Ausbeuten von PBDF und PBDD bei der Zersetzung von Flammenschutzmitteln an verschiedenen Verbrennungsapparaturen. 種々の焼却施設の煙道におけるPBDFとPBDDの分解の際の回収率および分解生成物
煙道を模擬した実験装置を製作し実験。	

著者名	R.D.Kimbrough
文献名	Annual review of Pharmacology and Toxicology 27(1987) Page.87-111
論文名	Human Health Effect of Polychlorinated Biphenyls(PCBs) and Polybrominated Biphenyls(PBBs) PCBとPBBの人体に与える影響
PCBとPBBの人体に与える濃度がレビューされている。PCBはカネミ油症などが記述されている。PBBについては、ミシガン州で発生した事故に関連し、人体中のPBB濃度が記載されている。人体影響に関するレビューがある。	

著者名	K.M.Hart, J.F.Rankow
文献名	Journal of High resolution Chromatography & Chromatography Communications Vol.10(1987) September Page.484-492
論文名	Solvent removal/thermal desorption(SRTD) for extract concentration and capillarycolumn injection. 抽出濃縮, キャピラリーカラム・インジェクションに対する溶媒除去/熱脱着法 (SRTD)
SRTD法について詳細記述。(PCB, PBB分析に対する応用) 注入量等のSRTD法の詳細の記述がある。	

著者名	W.J.Doucette, A.W.Andren
文献名	Chemosphere, Vol.17(1988) No.2 Page.243-252
論文名	Aqueous Solubility of Selected Biphenyl,Furan,and Dioxin Congeners. ある種のビフェニル,フラン,ダイオキシン異性体の水に対する溶解性
<p>いろいろな温度における13種類のPCB,PBB,対位ビフェニル,PCDF,PCDD異性体の水に対する溶解性をgenerator-column法によって測定した。温度毎の溶解性を示す実験式を提案し,ファント・ホフ・プロットによる溶液エンタルピーの算出も行った。各異性体毎の水溶解性のデータとして活用できる。</p>	

著者名	Chr.Krueger, P.Fuerst, W.Groebel
文献名	Deutsche Lebensmittel Rundschau 84(1988) Heft9 Page.273-276
論文名	Nachweis und Bestimmung von polybromierten Biphenylen in Frauenmilch. 母乳中のPBBの検出,定量
<p>25人の母乳中のPBBを分析。母乳脂肪中に0.002-2.8 µg/kgのPBBが検出された。高い濃度が検出されたのは,中国人女性で工場火災に数回さらされた人のものであった。通常状態では,健康に影響を与える濃度とは思われない。分析の分画溶媒はジクロロメタンを使用。分析用,若干のクロマトグラムの記載あり。</p>	

著者名	K.H.Schwind, J.Hosseinpour, H.Thoma
文献名	Chemosphere, Vol.17(1988) No.9 Page.1875-1884
論文名	Brominated/Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans part 1: Brominated/Chlorinated and Brominated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Fly Ash from a Municipal Waste Incinerator. 臭素化・塩素化ジベンゾダイオキシン,ジベンゾフラン part 1:都市ゴミ焼却場のフライアッシュ中のダイオキシン,ジベンゾフラン
<p>公営清掃工場のフライアッシュ中の臭素化・塩素化および臭素化ジベンゾダイオキシン,ジベンゾフランを分析した。数多くのモノ臭素素,ジ臭素素,トリ臭素素化合物が見出された。初めて,4ハロゲン化ジベンゾフラン類が検出された。分析手法詳細の記載。</p>	

著者名	M.Neuprt, A.Grupe, H.Weis
文献名	Chemosphere, Vol.17(1988) No.6 Page.1089-1097
論文名	Stability of Polybrominated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans under Laboratory Handling Condition. 実験室雰囲気におけるPBDDs/PBDFsの安定性
<p>通常の光の下におけるPBDDs/PBDFsの安定性について検討し,分解生成物の特定をした。脱臭素化により分解していくことが判明した。PBDDs/PBDFsの経時変化のグラフあり。クロマトグラムの掲載あり。</p>	

著者名	Lynda L. Timmons and Richard D. Brown
文献名	Chemosphere, Vol.17(1988), No.12, Page.217-233
論文名	Analysis of the brominated fire resistant decabromodiphenyl oxide for low and tracelevel trace level impurities. 臭素化耐火材料のデカ臭素化ビフェニルの微量分析
<p>GCにより,臭素化ダイオキシンおよびジベンゾフランから decabromodiphenyl oxide を分離する。また,LCによっても分離することができる。従来GC法による,臭素化ダイオキシンおよびジベンゾフランから臭素化ビフェニルおよびジフェニルを分離することは難しいことが示された。HR-GC/MSのクロマトグラム等のデータが多数あり。</p>	

著者名	H.Thoma, O.Huttzinger, G.Hauschulz
文献名	Chemosphere, Vol.18(1989) Nos.1-6 Page.1213-1217
論文名	Pyrolysis of dibenzodioxin, dibenzofuran and 1,2,3,4-tetrabromodibenzodioxin with Different chlorine donors and catalyst. 各種塩素ドナーおよび触媒によるジベンゾジフラン、ジベンゾフランおよび1,2,3,4-テトラブロムジベンゾジフランの熱分解
<p>標記化合物を濃 HCl, NaCl 又は PVC 存在下, 800 と 900 で 10 分間, 開放型石英管で熱分解した。またジベンゾジフランとジベンゾフランは AlCl₃, CuCl₂, フライッシュ抽出物を触媒とし濃 HCl で熱分解を行った。熱分解過程で限られた範囲であるが芳香環の H 原子が Cl 原子に置換され, 1~4 塩化物が生成した。HCl/CuCl₂ が最も効果的であった。また芳香環の Br も Cl 置換を受け, これは高温で促進された。</p>	

著者名	O.Hutzinger, R.Dumler, D.Lenoir, C.Teufel, H.Thoma
文献名	Chemosphere, Vol.18(1989) Nos.1-6 Page.1235-1242
論文名	PBDD and PBDF from brominated flame retardants: Combustion equipment, Analytical methodology and Synthesis of standards. 臭素系難燃剤からの PBDD と PBDF: 燃焼装置, 分析手法, 標準物質の合成
<p>標準物質の製造方法について, 簡単に記述されている。臭素系難燃物の熱分解実験をするため装置についての記載。実験結果として, 各臭素数ごとの同族体濃度の表。</p>	

著者名	R.Dumler, H.Thoma, D.Lenoir, O.Hutzinger
文献名	Chemosphere, Vol.19(1989) No.12 Page.2023-2031
論文名	PBDF and PBDD from the combustion of bromine containing flame retarded polymers: a survey. 臭素を含む難燃ポリマーが燃焼した時に発生する PBDF と PBDD
<p>600 と 800 における熱分解をして, 発生ガスと灰中の PBDF と PBDD を測定。PBDF は, ほとんどすべての試料について検出された。臭素化フェニルエーテルを含むものを燃焼させたときに, 最高濃度が検出され, %オーダーであった。PBDD は, 少量の種類の試料から以外検出されなかった。分析条件の簡単な記載がある。</p>	

著者名	環境庁
文献名	有害化学物質汚染実態追跡調査結果について 昭和 63 年度 (1989)
論文名	昭和 63 年度有害化学物質汚染実態追跡調査結果について 環境庁環境保健部
<p>有害物化学物質による汚染実態を把握するため, 全国の海域, 湖沼, 河川 24 地域に調査地点を設定し, 底質, 生物に関して環境調査及びモニタリングを実施した。</p>	

著者名	P.H.Cramer, R.E.Ayling, K.R.Thornburg, J.S.Stanley
文献名	Chemosphere, Vol.20(1990) Nos.7-9 Page.821-827
論文名	Evaluation of an Analytical Method for the Determination of Polybrominated Dibenzo-p-Dioxins/Dibenzofurans (PBDDs/PBDFs) in human Adipose. 人体の脂肪試料の PBDDs/PBDFs 分析手法評価
<p>人体の脂肪試料の PCDDs/PCDFs 分析法を PBDDs/PBDFs に拡張した。分析手法は, 2,3,7,8-置換体の labelled 標準物質および unlabelled 標準物質の回収率により評価した。分析手法および回収率の記載。</p>	

著者名	Y.Tondeurs, R.Gorsich, C.mazac, M.freiberg, J.Hass, D.Macallister
文献名	Chemosphere, Vol.20(1990) Nos.10-12 Page.1269-1276
論文名	Analytical Protocol for the Analsis of Polybrominated Dibenzodioxins and Dibenzofurans: Data Quality Objectives and Single-laboratory Evaluation. PBDDs/PBDFs 分析法: テータ品質目標と単一の実験室評価
<p>難燃化学物質(ポリ臭素化ジフェニル・オキサジール ; PBDDPO)中のppb,0.1ppbレベルのPBDDs/PBDFsの分析法について検討した。分画・濃縮法は,PBDDs/PBDFsの回収および測定に対するPBDDPOsの影響が一番小さいように選んだ。分析法を評価すると,今回の分析法では,1ppb,0.1ppbレベルにおいて確からしさが70-150%であり,EPA試験法の目標定量下限を満足するためには,20-200mgから4g程度の試料が必要である。分析手法および回収率の記載。</p>	

著者名	J.Thies, M.Neupert, W.Pump
文献名	Chemosphere, Vol.20(1990) Nos.10-12 Page.1921-1928
論文名	Tetrabromobiphenol A(TBBA),its Derivatives and their Flame Retardaed(FR) Polymers- Content of Polybrominated Dibenzo-p-Dioxins(PBDD) and Dibenzofurans(PBDF)-PBDD/F under Processing and Smouldering(Worst case) Conditions. 4臭化ビフェニルA(TBBA),その派生体と耐火ポリマー4臭化ビフェニルAから耐火ポリマーを製造する際,および耐火ポリマーをいびした時に発生するPBDDとPBDFの濃度について
<p>4臭化ビフェニルAから耐火ポリマーを製造する際および常温で使用するには,PBDDとPBDFの発生は定量下限以下である。 しかし,4臭化ビフェニルAを熱分解した時には,PBDDとPBDFはppbオーダーで発生し2,3,7,8体では10-50ppb発生する。分析条件の記述はあるが,分析法詳細の記載はない。</p>	

著者名	立川 涼,渡辺 功
文献名	公害と対策 Vol.26(1990) No.7 Page.658-668
論文名	有機臭素系難燃剤の環境問題
<p>1989年スウェーデンで行われた有機臭素系難燃剤に関するワークショップに参加,日本の汚染状況を報告,PBDDやPBDFを含む有機臭素系難燃剤の抱えている問題点を記述。</p>	

著者名	立川 涼,渡辺 功
文献名	公害と対策 Vol.26(1990) No.8 Page.772-776
論文名	有機臭素系難燃剤の環境問題 (II)
<p>PBDD,PBDFの生成を概説し,具体的に炉装置からのガス化,火災による環境への放出を検討し,環境影響評価やBFRIPレポートについても言及した。最後に立ち遅れている日本の状況を指摘した。</p>	

著者名	Ulla Sellstrom, Amelie Kierkegaard, Cyncia de Wit, Bo Jansson
文献名	10th Internatinal meeting Dioxin 90(1990) Page.172-175
論文名	Polybrominated Diphenyl Ethers(PBDE) in the Swedish Environment a Summary. スウェーデンの環境におけるポリブrom化ジフェニルエーテル 概要
<p>PBDEは,スウェーデンの工業活動が活発な地域の近くから原始の状態の高山性の湖で採取された陸棲及び水棲の生物サンプルまで全国で広く検出された。</p>	

著者名	Midwest Research Insititute
文献名	PB Reports (1990) Page.74p
論文名	Brominated Dioxins and Dibenzofurans inhuman Adipose tissue. 人体の脂肪組織における臭素化ダイオキシンとジベンゾフラン
<p>人体の脂肪組織分析について,PBDDs/DFsの分析法詳細及び回収率,加マトグラムなど精度管理に関するデータの記載がある。</p>	
著者名	J.R.Andersson, L.Asplund, A.Bergman, K.Litzen, K.Nylund, L.Reutergardh

	U.Sellsrom, U.Uvemo, C.Wahlberg, U.Wideqvist
文献名	Fresenius' Journal of Analytical Chemistry (1991)340: Page.439-445
論文名	Multiresidue method for the gas-chromatographic analysis of some Polychlorinated and Polybrominated pollutants in biological sample. 生体試料のポリ塩素化およびポリ臭素化汚染物に対するガスクロマトグラムの多重残留法
	PCB,PB その他いろいろな塩素化・臭素化物の分析を検討。チャコールフィルターを使用するのでプラナー-PCB 異性体の分析が可能になった。

著者名	J.R.Donnely, W.D.Munslow, A.H.Granger, T.L.Pettit, D.Simmons, K.S.Kumar, G.W.Sovocool
文献名	Biological Mass Spectrometry Vol.20(1991) Page.329-337
論文名	A Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Approach for Isomer-specific Environmental Monitoring of the 1700 Bromo-,Chloro-,and Bromochloro-Dibenzo-p-Dioxins. 環境中の臭素化,塩素化,臭素塩素化ダイオキシン類の1700の異性体に関するGC-MS分析検討
	多くの臭素化異性体の標準物質の入手は困難なので,Retention Index(RI)を導入して,異性体の検討を行った。種々の異性体のRetention Index(RI 保持指標)。

著者名	J.R.Donnely, G.W.Sovocool
文献名	Chemosphere, Vol.22(1991) Nos.5-6 Page.455-460
論文名	Predictions of bromo-and bromochloro-dioxin GC elution properties.
	ハロゲン化ダイオキシン類のGC 保持指標の計算を行った。

著者名	A.Schechter, J.J.Ryan
文献名	Chemosphere, Vol.23(1991) Nos.11-12 Page.1921-1924
論文名	Brominated and chlorinated dioxins blood levels in a chemist 34 years after exposure to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin and 2,3,7,8-tetrabromodibenzodioxin.
	2,3,7,8-TBDD がはじめて人体組織から検出された。血清脂肪中の2,3,7,8-TBDD は曝露後34年目で1100pptであった。曝露直後のTBDDの血中レベルは11606~122450pptと推察された。

著者名	(財)日本環境協会
文献名	化学物質要覧作成調査2 平成2年度 ポリ塩化ジベンゾ-p-ジ 林シ,ポリ塩化ジベンゾフラン,ポリ臭化ジベンゾ-p-ジ 林シ及びポリ臭化ジベンゾフランに関する文献調査(1991) Page. ~21
論文名	化学物質要覧作成調査2 平成2年度 ポリ塩化ジベンゾ-p-ジ 林シ,ポリ塩化ジベンゾフラン,ポリ臭化ジベンゾ-p-ジ 林シ及びポリ臭化ジベンゾフランに関する文献調査(環境庁S)
	ポリ塩化ジベンゾ-p-ジ 林シ,ポリ塩化ジベンゾフラン,ポリ臭化ジベンゾ-p-ジ 林シ及びポリ臭化ジベンゾフランに関する環境安全性と健康影響を推定するために,基礎資料としてまとめたものである。

著者名	K.S.Brenner, H.Kinies
文献名	Toxicological and Environmental Chemistry Vol.38(1992) Page.81-94
論文名	Workplace monitoring of polybrominated dibenzofurans(PBDFs) and dioxins(PBDDs) during Extrusion production and injection molding of a polybutylene-terephthalate(PBTP) glass fiber resin blended with tetrabromobiphenol acarbonate oligomer(BC52)/ Sb203; Air sampling train and product analysis. PBTP のガラス繊維樹脂を BC52 で混合したEノを金型に射出成形するときの作業環境測定 / サンプル リング 手順と分析
PBDDs PBDFs の作業環境濃度について記述。サンプル リング デザイン, サンプル リング 装置の詳細記述あり。異性体の総合濃度は, 30-260pg/m ³ であった。	

著者名	汐崎 憲, 石井 誠二
文献名	ダイオキシン類の分析技術 (1992)
論文名	ダイオキシン類の分析技術「化学工学会年会研究発表後援要旨集」
高分解能 GC 高分解能 MS を用いて, コブ ラー-PCB, 臭素化ダイオキシンの分析技術を確立した。	

著者名	Luijk,R. Jansen,J. Govers,H.A.J
文献名	Organohalogen Compounds, Vol.8(1992) Page.99-102
論文名	The Exchange of bromine and chlorine in 2,3,7,8-tetrabromodibenzo-p-dioxin. 2,3,7,8-4 臭素化ジベンゾ p-ダイオキシンの臭素と塩素の置換
臭素化難燃性ポリマーの熱分解中にポリ臭素化ジベンゾ p-ダイオキシンとジベンゾフランが発生すると の報告がある。銅触媒で 2,3,7,8-4 臭素化ジベンゾ p-ダイオキシンの臭素 / 塩素交換反応が起こ ることを報告している。	

著者名	D.Heinbuch, L.Stieglitz
文献名	Organohalogen Compounds, Vol.8(1992) Page.257-260
論文名	Formation of Brominated Compounds on Fly Ash. 飛灰中の臭素化合物の生成
都市ゴミ焼却炉からの飛灰中において, 無機塩化物を 10-30wt%分臭化物を含むように臭化 物によって置換した。300 (1時間)の空气中で, 飛灰を熱処理して様々な芳香族臭素化合 物等が生成される。収量は加えられた臭化物の濃度に依存する。	

著者名	HARLESS R L, LEWIS R G(U.S. Environmental Protection Agency, North Carolina)
文献名	Chemosphere, Vol.25(1992) No.7-10 Page.1317-1322
論文名	Evaluation of a sampling and analysis method for determination of polyhalogenated Dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ambient air. 環境大気中のポリハロゲン化ジベンゾ p-ジオキシンおよびジベンゾフラン測定における サンプリングと分析法の評価
エアサンプラーと PCDD/PCDF, PBDD/PBDF の HRGC-HRMS 分析法につき評価した。	

著者名	M.L.Hardy
文献名	Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, Vol.3 (1992) Page.343-348
論文名	Global regulation Status RE: Brominated flame retardants. 臭素系難燃剤の世界の規制動向
EEC, ドイツ, フランス, スウェーデン, 米国の状況が記載されている。 EPA Rule (1987) についてもコメントされている。	

著者名	K.Wiberg, C.Rappe, P.Haglund
文献名	Chemosphere, Vol.24(1992) No.10 Page.1431-1439
論文名	Analysis of bromo-,chloro-and mixed bromo/chloro-dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in salmon, osprey and human milk.
魚類及び母乳中のPBDD,PBDF,PCDD,PCDF,PXDD,PXDFを定量した。しかし,PBDD,PXDD,PXDFは検出下限(1ppt)以下であった。	

著者名	A.M.Alsabbagh, K.M.Aldous, R.S.Narang, P.W.O.Keefe
文献名	Chemosphere, Vol.24(1992) No.11 Page.1625-1632
論文名	Formation of brominated dioxins and brominated phenazines from pyrolysis of 2,4,6-tribromoaniline and N-(tribromophenyl)maleimide.
有機臭素化合物を熱分解したときのPBDD及び臭化フェジンの生成について調査した。	

著者名	H.Hagenmaier, J.She, T.Benz, N.Dawidowsky, L.Dusterhoft, C.Lindig
文献名	Chemosphere, Vol.25(1992) No.7-10 Page.1457-1462
論文名	Analysis of sewage sludge for polyhalogenated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and diphenylethers.
排水処理のスラッジからPBDF,PBDPEが検出された。しかし,PBDD,PXDD,PXDFは検出されなかった。起源は,臭素系難燃剤と推定されている。PCDD/Fも同時測定されている。	

著者名	A.P.J.M.J.Charles, J.R.Odum, R.M.Kamens
文献名	Chemosphere, Vol.25(1992) No.7-10 Page.1551-1557
論文名	Investigation on the occurrence of polyhalogenated(Br/Cl)dibenzodioxins and dibenzofurans in cow's milk and fish tissue.
牛乳及び魚にそれぞれ,2,3,7,8-体以外のTBDD,TBDFが検出された。(臭素数は,3~5臭素化体)	

著者名	K.Brenner
文献名	Organohalogen Compounds Vol.11(1993) Page.381-385
論文名	Polystyrene/-and extruded polystyrene foam(XPS)/hexabromo-cyclododecane-blend under thermolytic stress; PBDF & PBDD - determination. 熱分解応力下でのポリスチレン/及び押出ポリスチレンフォーム(XPS)/ヘキサブロムシクロドデカンブレンド
HBCD,ポリスチレン及びHBCDとブレンドしたポリスチレン断熱フォームを使用した実験では,熱分解応力下でのPBDFsとPBDDsの形成の場合,非常に低いポテンシャルが証明された。最悪のケースでは,XPSで形成されたPBDFs/Dsの総量は,1~100ppbの範囲内であった。	

著者名	J.Remmers, G.Cash, D.Steele, P.Cramer
文献名	Organohalogen Compounds Vol.11(1993) Page.387-390
論文名	Results of Polyhalogenated Dibenzop-dioxin/Dibenzofuran Testing and Reporting Under the Toxic Substances Control Act(TSCA). 毒性物質制御令に基づくポリハロゲン化ダイオキシン/フランの試験報告結果
米環境保護局(USEPA)は毒性物質制御令(TSCA)に基づき,ダイオキシンとフランに構造的に関係する塩素化,臭素化化合物に対して,試験報告規則を公布し,2,3,7,8位置換のハロゲン化ダイオキシンとフランの含有基準値(LOQ)を設定した。	

著者名	Barry Dellinger, Lisa Maqsd, Sukh Sidhu
文献名	Organohalogen Compounds Vol.11(1993) Page.261-264
論文名	Kinetics of Toxic Combustion By-Product Formation During Brominated Flame Retardant Incineration. 臭素を含む火炎抑制(遅延)剤の燃焼に伴う毒性副生成物の生成に関する挙動
<p>火炎抑制(遅延)剤には臭化物が多く使用されている。従って、その燃焼過程での挙動は環境影響からも重要である。抑制剤の燃焼、熱分解の実験研究を通じて PBDDs や PBDFs が生成されることを明らかにした。実験試料としては、3種の抑制剤を用いたが、なかでも 2,4,6-TBP の実験に注目した。実験結果は、2,4,6-TBP からは、tetra-PBDD の生成が確認された。その量は PCB からの PCDD 生成の割合よりも高いものであった。</p>	

著者名	J.H.Mennaear, C.C.Lee
文献名	Environmental Health Perspectives Supplements Vol.102(1994) Page.265-274
論文名	Polybrominated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans: Literature review and Health Assessment. PBDDs と PBDF: 文献レビューと健康影響評価
<p>PCDDs と PBDF の生成・安定性について、毒性に関する動物実験について、人体に対する影響、体内での分布・代謝、脂肪組織への残留など将来の研究のために健康影響に関し網羅的に文献をまとめている。</p>	

著者名	C.J.Mazac
文献名	Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, Vol.2
論文名	Brominated Flame Retardants: Toxicological Results and Analysis of Polybrominated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans. 臭素系難燃剤: 毒性結果と PBDD と PBDF の分析法について
<p>PBDD と PBDF に関する分析法が EPA Test Rule 40 CFR Parts 707 and 766 として提出された。(1987)Grea Lake Chemical Corporation ではこの方法を発展させ、trace レベルに適用する方法を検討した。</p>	

著者名	R.Luijk, C.Dorland, P.Smit, J.Jansen, H.A.J.Govers
文献名	Chemosphere, Vol.28(1994) No.7 Page.1299-1309
論文名	The role of bromine in the de novo synthesis in a model fly ash system. モデルフライアッシュでの de novo 合成における臭素の役割
<p>廃棄物焼却炉での PCDD/DF 生成経路解析。DD,DF の CuCl₂, CuBr₂ 触媒によるハロゲン化の生成物パターンは焼却炉とは異なっている。DD,DF は de novo 合成の前駆体ではないことが示された。臭素を焼却過程に投入するとガス相での臭素化物生成とそれに続く臭素 塩素交換反応によって PCDD, PCDF を含む塩素化物の放出が増す可能性が示唆された。</p>	

著者名	W.Chatkittikunwong
文献名	Chemosphere, Vol.29(1994) No.3 Page.559-566
論文名	Bromo-, bromochloro- and chloro- dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in incinerator flyash. 廃棄物焼却場のフライアッシュに含まれるハロゲン化ジベンゾダイオキシンおよびジベンゾフラン
<p>都市ゴミや医療廃棄物焼却場から出るフライアッシュを分析した結果、3~8塩素化および少量の臭化物と臭塩化物が検出された。この中には以前の報告ではみられなかった MBDF, DBDD, DBDF, TrBDD 等も含まれていた 廃棄物の種類による検出化合物の差はみられず、いずれの場合も環境中へ放出している事が示唆された。</p>	

著者名	W.Chatkittikunwong
文献名	Chemosphere, Vol.29(1994) No.3 Page.547-557
論文名	Stability of Bromo- and bromochloro- dibenzo-p-dioxins under laboratory and environmental conditions. 実験室内および一般環境条件下におけるブロム及びブロムクロロジベンゾ-p-ダイオキシン(PBCDD)の安定性
PBDD および PBCDD をそれぞれメタノール溶液としてガラスバialに入れ、日光を照射して安定性を調べた半減期は臭素化の程度によって異なるが 1000 時間以内であった。さらに同化合物の土壤中における安定性を調査した結果、光分解よりも分解速度が遅かった。いずれの分解反応も主に脱臭素反応によるものであった。	

著者名	T.Takasuga, T.Inoue, E.Ohi, N.Umetsu
文献名	Analytical Methods/Emission Control Vol.23(1995) Page.81-84
論文名	HRGC/HRMS によるダイオキシン類分析における妨害物質となりうるポリ臭素化ジフェニルエーテル類の同定
試料中のダイオキシン類の HRGC/HRMS による分析時にポリ臭素化ジフェニルエーテル類が H7CDFs と P5CBs のイオンに強く妨害していることを詳細な GC/MS 分析結果から同定した。これらは分析目的の成分と極めて接近した精密質量数を示したが、Porous Graphitized Carbon(PGC)による HPLC クリーンアップで除去可能である事が確認できた。	

著者名	Neu Meker
文献名	Organohalogen Compounds. Vol.26(1995)
論文名	Dioxin Emission in Germany. ドイツにおけるダイオキシンの放出
製造工業からのダイオキシン放出量は 1989 年に比較して、5 年後の 1994 年にはほぼ半分になっている。物質、調合剤や製品におけるダイオキシン類の許容量が記載されている。第 4 グループ (2,3,7,8-tetra-BDD,1,2,3,7,8-pentaBDD,2,3,7,8-tetra-BDF,2,3,4,7,8-penta-BDF) 許容量 1 µg/Kg, 第 5 グループ (1,2,3,4,7,8/1,2,3,7,8,9/1,2,3,6,7,8-hexa-BDD,1,2,3,7,8-penta-BDF) 第 4 グループと第 5 グループの合計許容量 5 µg/Kg。	

著者名	D.Bolt, R.Chandler, M.Re
文献名	DIOXIN 95 15 th International Symposium on Dioxins and Related Compounds Page.231-234
論文名	Stability of Polybrominated Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofuran Standard Solutions. ポリ臭素化ジベンゾ-p-ダイオキシンとジベンゾフラン標準物溶液の安定性
6 種の PBrDDs と 5 種の PBrDFs を使用し、結晶性物質と標準物溶液の状態での化学劣化を検討した。結晶性物質はバialに入れて、又標準物溶液は n-ヘキサン中で調製したモノをアンプル中に封じて、いずれも常温に保存し、光から保護した。最低 3 年保存した後、結晶性物質にははっきりとわかる化学劣化は生じなかった。	

著者名	Judy S.Arroyave, Vernon O.Brandt, Pranab Choudhury, Paul F.Ranken
文献名	Organohalogen Compounds. Vol.23(1995) Page.23-26
論文名	Solid Phase Extraction columns for Analysis of Polybrominated dibenzofurans and dibenzodioxins(PBDF/PBDD). 臭素化ジベンゾフラン・ジベンゾダイオキシン (PBDF/PBDD) を分析するための固相抽出カラム
Sep-Pak を用いる SPE 法で PBDF/PBDD を分析した結果を報告。シリカ Sep-Pak に溶液を通した後 75mL のヘキサン溶液で回収し、これを塩基性アルミナカラム Sep-Pak に通した後、メタノール・ヘキサン混合液 50mL で溶出した。回収率は、50 ~ 75%であった。	

著者名	Fedorov Lev A
文献名	Organohalogen Compounds. Vol.23(1995) Page.367-370
論文名	New Dioxins:Diversity and Danger. 新しいダイオキシン：多様性と危険性
ダイオキシン類の環境中での発生については、まだ正確には解明されていない。混合ハロゲンダイオキシン類のOおよびS化合物については、化学廃棄物焼却が発生の主な原因の1つである。Oの化学工業の工業的可能性に関して実際の状況を分析した。	

著者名	R.Dumler-Gradl, D.Tartler, H.Thoma, O.Vierle
文献名	Organohalogen Compounds. Vol.24(1995) Page.101-104
論文名	Detection of Polybrominated Diphenylethers(PBDE),Dibenzofurans(PBDF) and Dibenzodioxins(PBDD) in Scrap of Electronics and Recycled Products. エレクトロニクス製品と再生製品のスクラップ中のポリ臭素化ジフェニルエーテル、ジベンゾフランおよびジベンゾダイオキシンの検出
毒物である塩素化ダイオキシンの他に、電子機器の難燃剤としてポリ臭素化ジフェニルエーテル等が、焼却した際に、臭素化ダイオキシンを発生させることを種々の電子部品を熱処理して調査した。	

著者名	(UNEP,ILO,WHO,日本化学物質安全・情報センター)
文献名	ポリ臭素化ジフェニル 平成6年度 IPCS 国際化学物質安全性計画 (1995)
論文名	ポリ臭素化ジフェニル IPCS 国際化学物質安全性計画 平成6年度(環境庁)
WHO が国際化学物質安全性計画の一環として PBB の人類の健康および環境の質への影響を評価したものである。	

著者名	S.Judy, O.Vernon, F.Paul
文献名	DIOXIN 95 15th International Symposium on Dioxins and Related Compounds Page.56-60
論文名	Solid Phase Extraction Columns For Analysis of Polybrominated Dibenzofurans and Dibenzodioxins (PBDF/PBDD). 臭素化ジベンゾフラン・ジベンゾダイオキシンを分析するための固相抽出カラム
Sep-Pak を用いる SPE 法で PBDF/PBDD を分析した結果の報告。Sep-Pak 数個を試料前処理用の Visiprep で減圧状態で同時処理し、13Cラベル及び native な各種標準物質 100ppb を含む標準溶液の回収率を測定した。13Cラベル同族体の回収率は 50~75%でオープンカラムの 40~60%に優る。Native の回収率は非常に良い。	

著者名	(財)日本環境協会
文献名	化学物質要覧作成調査2 平成6年度 ポリ塩化ジベンゾ-p-ジ 林シ、ポリ塩化ジベンゾフラン、ポリ臭化ジベンゾ-p-ジ 林シ及びポリ臭化ジベンゾフランに関する文献調査 (1995)
論文名	化学物質要覧作成調査2 平成6年度 ポリ塩化ジベンゾ-p-ジ 林シ、ポリ塩化ジベンゾフラン、ポリ臭化ジベンゾ-p-ジ 林シ及びポリ臭化ジベンゾフランに関する文献調査(環境庁S)
ポリ塩化ジベンゾ-p-ジ 林シ、ポリ塩化ジベンゾフラン、ポリ臭化ジベンゾ-p-ジ 林シ及びポリ臭化ジベンゾフランに関する環境安全性と健康影響を推定するために、基礎資料としてまとめたものである。	

著者名	R.Luijk, G.Zwick, K.Hedwig, L.Stieglitz
文献名	DIOXIN 94 14th International Symposium on Dioxins and Related Compounds Page.30-35
論文名	Synthesis of 13C-labeled mixed halogenated PXDDs(X=Cl,Br) ¹³ C-ラベル化した mixed halogenated PXDDs(X=Cl,Br)の合成
PCDDs の Br ₂ による親電子芳香族臭素化(electrophilic aromatic bromination,E.A.B)臭素化,PBrDDs の fly ash システムでの気相/固相反応における CuCl ₂ -HCl による Br の部分的塩素置換の2つの方法の実験結果を反応論的に考察した。	

著者名	W.Thomas, V.Juhgen
文献名	Organohalogen Compounds Vol.28(1996) Page.530-535
論文名	The Influence of Flame Retarded Plastic Foams upon the Formation of Br Containing Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in a MSWI. 都市ゴミ焼却炉(MSWI)における臭素を含むジベンゾ-p-ダイオキシン及びジベンゾフランの生成に対する防災プラスチック・フォームの影響
<p>ポリスチレン・フォーム(XPS)または硬質ポリウレタン・フォーム(PUR)は家屋やビルなどの建設工事において断熱材として広く使用されている。これらの断熱材に含まれるClやBrが焼却炉からの未処理排ガス中のダイオキシン類やフラン類の増加の原因となる可能性がある。家庭ゴミから製造された RDF に XPS と PUR を 1~3%添加し、混合焼却したときの炉への Br 負荷と炉からの未処理排ガスやフライアッシュ中に含まれるダイオキシン類、フラン類濃度との関係を調査した。</p>	

著者名	Ulla Sellstrom, Amelie Kierkegaard, Cyncia de Wit, Bo Jansson
文献名	Organohalogen Compounds, Vol.28(1996) Page.526-529
論文名	Polybrominated Diphenyl Ethers(PBDE) in the Swedish Environment a Summary. スウェーデンの環境におけるポリブROM化ジフェニルエーテル 概要
<p>PBDE は、スウェーデンの工業活動が活発な地域の近くから原始の状態の高山性の湖で採取された陸棲及び水棲の生物サンプルまで全国で広く検出された。</p>	

著者名	W.Funcke, H.Hemminghaus
文献名	DIOXIN 97 17th International Symposium on Dioxins and Related Compounds
論文名	PXDF/D in Flue Gas from an Incinerator Charging Wastes Containing Cl and Br and Statistical Description of the Resulting PXDF/D Combustion Profiles. 塩素と臭素を含有する廃棄物を投入した焼却炉排ガス中のPXDF/Dと得られたPXDF/D焼却プロファイルの統計解析
<p>固形廃棄物の実験燃焼施設で、塩素含有の投入材料による5種類の対象実験と塩素9種類の臭素含有のプラスチック投入材料の混合燃焼実験を行った。排ガスから得た排出物サンプルのポリブロム化ジベンゾジリンとジベンゾフランの分析を行った。全PXDF/Ds濃度の変動は、ほぼ4桁の範囲であったが、ハロゲンのインプットに対するこれらの変動は、約1.5のファクターであった。これらのパラメータ間の相関は見られなかった。平均的にはフランの濃度はダイオキシンの定量値の2倍であった。対象実験では、ほとんどがPCDF/Dsであったのに対して混合燃焼実験からのサンプルでは、全PXDF/Dsの45%がPBCDF/Dsであった。</p>	

著者名	杉山 英俊, 田中克彦
文献名	神奈川県公害センター年報 (82A0061004)
論文名	環境中における化学物質の分析法に関する研究 ポリブROM化ジフェニル(PBB)の分析法 化学物質の環境安全点検のため、分析開発調査を行った。定量は、GC-ECDで定量。

著者名	渡辺 功, 河野 公栄
文献名	臭素系難燃剤とその環境動態 (1997)
論文名	臭素系難燃剤とその環境動態 「循環廃棄戦略に関する IEA- ISWMG/JWRF セミナー」
<p>日本における臭素系難燃剤の需要動向、有毒な燃焼産物の生成、臭素系難燃剤及び分解産物の環境分野での研究</p>	

著者名	(財)日本環境協会
文献名	化学物質要覧作成調査 2 平成 7 年度 ホリ塩化ジベンゾ-p-ジ 林シ,ホリ塩化ジベンゾ フン,ホリ臭化ジベンゾ-p-ジ 林シ及びホリ臭化ジベンゾ フンに関する文献調査 (1995)
論文名	化学物質要覧作成調査 2 平成 7 年度 ホリ塩化ジベンゾ-p-ジ 林シ,ホリ塩化ジベンゾ フン,ホリ臭化ジベンゾ-p-ジ 林シ及びホリ臭化ジベンゾ フンに関する文献調査(環境庁 S)
ホリ塩化ジベンゾ-p-ジ 林シ,ホリ塩化ジベンゾ フン,ホリ臭化ジベンゾ-p-ジ 林シ及びホリ臭化ジベン ゾ フンに関する環境安全性と健康影響を推定するために,基礎資料としてまとめたものであ る。	

著者名	Ernst Josef Spindler
文献名	Chemische Technik Vol.49, (1997) No.4, Page.193-196
論文名	Brandrusse - eine Risikoabschaetzung. 火災時の煤 - リスク評価
火災時に生成する物質のリスク評価。PAH, PCB, 臭素化ダイキシン。	

著者名	D.Sedlak, R.Dumler-Gradl, H.Thoma, O.Vierle
文献名	Chemosphere, Vol.37(1998) No.9-12 Page.2071-2076
論文名	Polyhalogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in exhaust air during textile processings.
5 種類の織物製造最終工程について,塩素化ダイキシン,臭素化ダイキシンおよび塩素化・臭素化ダイ キシンのマスバランスを調査した。排ガス中からはわずかのダイキシン類しか検出されなかった。塩素化・ 臭素化ダイキシン類は工程で生成する可能性があり,煙突のすすには,塩素化ダイキシンが 1806ng- TEQ/kg,臭素化ダイキシンが 1572.6ng/kg,塩素化・臭素化ダイキシンが 40801.4ng/kg 含まれていた。	

著者名	酒井 伸一,渡辺 純,汐崎 憲他
文献名	第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集(1998) Page.702-704
論文名	臭素系難燃剤の燃焼とその生成物の挙動
臭素系難燃剤を含む 3 種類の廃棄物試料の焼却実験を行い,PBDD/DFs 等の排ガスや灰中の 挙動を調査した。試料としては,代表的な難燃剤である PBBE,OA 機器類の使用が多い ABS 樹 脂に多く使用されている難燃剤 TBBP-A,そして実廃棄物の一例として使用済テレビケシグ材 (廃テレビ)を用いた。	

著者名	J.Ebert, W.Lorenz, M. Bahadir
文献名	Chemosphere, Vol.39(1999) No.6 Page.977-986
論文名	Optimization of the analytical performance of polyhalogenated dibenzo-p- dioxins and dibenzofurans(PBDD/F).
臭素化ダイキシンの分析は,共存するホリ臭素化フェニルエーテルによって妨害を受ける。Hagenmaier の クリーンアップ法では,妨害物質を除去できない。アロジルカラムの使用で完全に分離可能である。	

著者名	厚生省生活衛生局水道環境部
文献名	平成 11 年度ダイキシン等緊急対策調査事業 その 1 臭素化ダイキシン類等の実態調査報 告書(2000)
論文名	
焼却施設からの排ガス,焼却灰,飛灰,排水及び最終処分場からの臭素系ダイキシン類の排出実態調 査では,PBDDs/DFs(4 臭素化体~6 臭素化体)が検出されたのは,排ガス(75 施設の内 26 施設で検 出),焼却灰(75 施設の内 39 施設で検出),飛灰(75 施設の内 41 施設で検出),排水(23 施設 の内 3 施設で検出),浸出水(21 施設の内 4 施設で検出),処理水(21 施設の内 1 施設で検出) ,地下水(上流 6 施設は不検出,下流 17 施設の内 4 施設で検出)であった。検出は,PBDFs の 方が PBDDs よりも濃度は高かった。	

著者名	(財)廃棄物研究財団
文献名	平成 11 年度 廃棄物処理過程におけるダイオキシン類縁化合物の挙動と制御に関する研究 平成 11 年度 総括研究報告書 (2000) (平成 11 年度～3 カ年計画で実施)
論文名	
<p>廃棄物処理過程におけるダイオキシン類縁化合物の挙動と制御に関する研究を行った。ダイオキシン類縁化合物に関連する基礎調査,分析方法の検討,燃焼条件等によるダイオキシン類縁化合物の生成分解挙動,排出実態調査等を行った。</p>	

著者名	酒井 伸一
文献名	廃棄物学会誌 Vol.11 No.3 (2000) Page.210-222
論文名	有機臭素系のダイオキシン類縁化合物
<p>ポリ臭化ダイオキシン類の物理化学特性,毒性,環境挙動の概要から,難燃剤に含有されるダイオキシン類,焼却過程における溶融過程の挙動について報告。毒性的にはより慎重な立場でポリ臭化ダイオキシン類と同等と見るべきとの見解が多い。ポリ臭化ジフェニルを添加した樹脂に含まれる PBDDs/DFs 濃度は総じて高く,ppmレベルであるものが多い。</p>	

著者名	LIANG X,WANG W,WU W,SCHRAMM K-W,HENKELMANN B,OXYNOS K,KETTRUP A
文献名	Chemosphere, Vol.41 (2000) No.6 Page.917-921
論文名	Prediction of the retentions of polybrominated dibenzo-p-dioxins(PBDDs) by using the retentions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins(PCDDs). ポリ塩化ジベンゾ p-ダイオキシン (PCDDs) の保持の使用によるポリ臭素化ジベンゾ p-ダイオキシン (PBDDs) の保持の予測
<p>ガスクロマトグラフィー分析での 49 種類の PCDDs と 4 種類の PBDDs への保持式, $\ln k = A+B/T$ について回帰係数 A 及び B の特性を評価した。PCDDs の A, B 値と PBDDs の A, B 値との間に定量的相関が得られた。PBDD のピーク位置を識別するのに有用である。</p>	

著者名	K. Noren, D. Meironyte
文献名	Chemosphere, Vol.41 (2000) Page.1111-1123
論文名	Certain organochlorine and organobromine contaminants in Swedish human milk in perspective of past 20-20 years. この 20～30 年におけるスウェーデンでの母乳中有機塩素系及び有機臭素系汚染物質
<p>この 20～30 年の内に母乳中の有機塩素系化合物の濃度はさまざまなレベルに減少した。半減期は,4～17 年であった。反対に PBDE の濃度は,1972 年～1997 年にかけて増加し,その割合は 5 年で倍増するものであった。</p>	

著者名	K.Golka, E.Kiesswetter, H.Kieper, M.Blaszkewicz, E.Hallier, R.Thier, B.Sietmann, H.M.Bolt, A.Seeber
文献名	Chemosphere, Vol.41 (2000) Page.1271-1275
論文名	Psychological effects upon exposure to polyhalogenated dibenzodioxins and dibenzofurans. ポリハロゲン化ジベンゾジオキシン及びジベンゾフラン曝露下の精神的影響について
<p>何年間にもわたり燃焼生成物の曝露を受けてきた建築材耐火性試験作業者と同一施設内の対象者について調査を行った。施設内で高濃度のポリハロゲン化ダイオキシン類を検出したが,作業者の健康診断,血中脂質中の塩素化ダイオキシン濃度は,一般的なレベルにあった。</p>	

著者名	(財)日本食品分析センター
文献名	臭素化ダイオキシンの人への健康影響に関する調査研究 (2001)
論文名	
<p>臭素系ダイオキシン類の存在状況に関するパッシブ調査を行った。調査地域は,廃棄物焼却場周及び一般環境地域を設定し,媒体は,大気,降下ばいじん,土壌,地下水,水質,底質,水生生物,野生生物及び食事試料を採取し測定を行った。</p>	

著者名	SAKAI S, WATANABE J, HONDA Y, TAKATSUKI H, AOKI I, FUTAMATSU M, SHIOZAKI K
文献名	Chemosphere, Vol.42 (2001) No.5/7 Page.519-531
論文名	Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts. 臭素系難燃剤の燃焼とその副生成物の挙動
臭素系難燃剤を含む3種類の廃棄物試料の焼却による燃焼ガスと焼却残留物中のPBDDs/DFsの物質流速を調べた。試料は、PBDEs、使用済みTVケースとプリント基板を用いた。試料中のPBDDs/DFs濃度は、3000-130000ng/gであり、他の調査結果に比べ非常に高かった。投入試料中の塩素濃度が増加すると、燃焼ガス中のPBDDs/DFs比が低下し、PCDDs/DFs比が上昇した。	

著者名	(財)廃棄物研究財団
文献名	平成12年度廃棄物処理過程におけるダイオキシン類縁化合物の挙動と制御に関する研究 平成12年度総括研究報告書(2001)(平成11年度~3ヵ年計画で実施)
論文名	
廃棄物処理過程におけるダイオキシン類縁化合物の挙動と制御に関する研究を行った。ダイオキシン類縁化合物に関連する基礎調査、分析方法の検討、燃焼条件等によるダイオキシン類縁化合物の生成分解挙動、排出実態調査等を行った。	

著者名	環境省環境保健部環境リスク評価室
文献名	平成12年度臭素系ダイオキシン類に関する調査結果(2001)
論文名	
臭素系ダイオキシン類の存在状況に関するパロッド調査を行った。調査地域は、焼却施設周辺地域、それ以外の一般都市地域、対象地域を設定し、媒体は、大気、降下ばいじん、土壌、地下水、水質、底質、水生生物、野生生物及び食事試料を採取し測定を行った。	

著者名	酒井伸一, 渡辺純, 岩崎陽介, 本田由治, 高月絃, 青木勇, 中村一夫
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.10th (2001) Page.44-45
論文名	廃プラスチック類に含有される有機臭素化合物と燃焼システムにおける挙動 Polybrominated Substances in Waste Plastics and Their Behavior in the Incineration Plants.
廃プラスチック類として廃テレビおよび廃パソコン15台のPBDDs/DFsをはじめとする有機化合物の含有レベルを調査するとともに、製造年代による時系列分布についても考察を加えた。また、実際の焼却設備におけるPBDDs/DFsの燃焼過程の挙動についても調査を行った。PBDDs/DFs濃度は、1984年製テレビの2台では9.8~170ng/g、その他のテレビでは2000~2000000ng/gであった。都市ゴミ焼却実施場での調査では、適正なシステムで処理を施せば、90%程度の分解率が得られる一方、流入量に応じて流出量が増加する傾向も見られた。	

著者名	米田健一, 谷昭英, 森田昌敏, 酒井伸一
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.10th (2001) Page.106-107
論文名	臭素化ダイオキシン類等の実態調査結果 Emissions of polybrominated dioxins and related compounds from incineration plants and final disposal sites.
焼却施設及び最終処分場からの臭素系ダイオキシン類の排出実態を調査した。焼却施設からの排ガス、焼却灰、飛灰、排水、最終処分場からの浸出水、処理水、周辺地下水のPBDDs/DFs, MoBPCDDs/DFs, PCDDs/DFs+Co-PCB, HCB等を測定した。	

著者名	宮崎 徹,高菅 卓三,渡辺 功,米田健一
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.10th (2001) Page.108-109
論文名	臭素化ダイオキシン類の分析精度及び課題(その1) Analytical precision and problems in brominated dioxin analysis(Part 1)
臭素系ダイオキシン類の排出実態調査を行うにあたり,臭素化,臭素化/塩素化,塩素化ダイオキシン類等の共同実験を実施した。室間精度(CV%)はPBDDs/DFで4~26%,MoBPCDDs/DFsで2~13%,PCDDs/DFsで2~6%,Co-PCBで6~19%であった。また,分析上の課題として,標準物質,前処理,GC/MS測定を示す。	

著者名	高菅 卓三,宮崎 徹,渡辺 功,米田健一
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.10th (2001) Page.110-111
論文名	臭素化ダイオキシン類の分析精度及び課題(その2) Analytical precision and problems in brominated dioxin analysis(Part 2)
臭素系化合物の分析上の課題を整理し,測定分析技術の各種検討を行った。標準物質については,2,3,7,8-位置換体及び高臭素化体が不足,前処理では,光・熱分解しやすく,妨害物質となるPBDEsの除去が必要,GC/MS測定では,異性体の溶出順が不明,分析感度が悪い,GC注入温度及び注入方法によるPBDEsの分解などがあり,各検討内容について報告している。	

著者名	吉田 雅司,前村 篤,高橋 利幸,西村 幸広,前田 善信,水田 豊彦,高山 幸司,中西 義隆,巽 修平
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.10th (2001) Page.412-413
論文名	臭素化ダイオキシン類の高感度分析法についての検討 Study on a good sensitive method for analysis of PBDDs/DFs.
臭素化ダイオキシン類の検出下限を下げるために高感度分析法について検討を行った。結果,イソサート内での不純物の熱による反応がフラグメントイオンの生成を助長していると推察。	

著者名	崔 宰源,橋本 俊次,鈴木 規之,小野寺 潤,伊藤 裕康,森田 昌敏
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.10th (2001) Page.452-453
論文名	臭素化ダイオキシン類の分析法検討-その2:前処理方法の検討 Development of analytical methods of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, .Fractionation and sample clean up for sediments.
PBDD/Fsの分析には,PBDEsとの完全な分離が不可欠であるため高分解能GC/MS運用は勿論,前処理においてもできるだけ分離が必要とされる。沿岸の底質を対象とした前処理法を検討した。3つの底質試料の分析結果は,2つはフルリソラムクリーニング後のPBDE及びPBDD/F画分が妨害マトリクスによってシャープなピークが得られず,活性炭クリーニングを行った。	

著者名	小野寺 潤,田中 一夫,樋口 哲夫,崔 宰源,橋本 俊次,鈴木 規之,伊藤 裕康,森田 昌敏
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.10th (2001) Page.454-455
論文名	臭素化ダイオキシン類の分析法検討-その1:高分解能GCMS分析における最適条件の検討 Study of analytical method for PBDD,PBDF and PBDE by High Resolution GCMS.
高分解能GC/MSを用いて,臭素化ダイオキシン類の測定における,注入口の最適温度及びGC諸条件,PBDEのPBDFに対する影響,及び検出感度と検量線の確認等の検討を行った。注入口温度が260で最も感度が良く,低温になるにつれて感度が低下,また高温側では注入時での気化の際の熱分解が起きていると推察される。	

著者名	HAMM S, STRIKKELING M, RANKEN P F, ROTHENBACHER K P
文献名	Chemosphere, Vol.44 (2001) No.6 Page.1353-1360
論文名	Determination of polybrominated diphenyl ethers and PBDD/Fs during the recycling of high impact polystyrene containing decabromodiphenyl ether and antimony oxide. テカブロシフェニルエーテル及び酸化アンチモンを含む耐衝撃性ポリスチレンのリサイクルでのポリ臭化ジフェニルエーテル及びPBDD/Fの定量
<p>テカブロシフェニルエーテル及び三酸化アンチモンで難燃化した耐衝撃性ポリスチレンプラスチックの繰返し処理時の脱臭素量とPBDD/Fの生成を調べた。脱臭素の兆候は見られず、リサイクル用に再処理されたプラスチックは、ドイツの化学物質規制にも従うことが認められた。PBDD/F同族体の濃度は、4種の合計が1ppb以下かつ8種の規制同族体の合計が5ppbとする規制値の一桁以下であることを示した。</p>	

著者名	小野寺 祐夫
文献名	食品衛生学雑誌 Vol.42 (2001) No.5 Page.J.282-J.286
論文名	臭素化ダイオキシン類 環境汚染, 生体影響及び発生源
<p>臭素化ダイオキシン類の環境汚染, 生体影響及び発生源に関する研究について概説した。内容は、物理学的特徴, 生体及び生体影響, 環境汚染事例, 発生源, 発生に及ぼす因子とメカニズム</p>	

著者名	CHOI J-W, HASHIMOTO S, SUZUKI N, ITO H, MORITA M, ONODERA J
文献名	日本内分泌かく乱化学物質学会研究発表会要旨集 Vol.4th (2001) No.4th Page.174
論文名	PBDD/Fs, PBDE の分析法及び環境試料への応用
<p>テトラ及びヘキサ臭化ダイオキシン類の分析法の改良及び環境試料への応用を試みた。ポリ臭化ジベンゾフラン同族体の同定の妨害物として知られているPBDD, PBDF, PBDEの13C12標識及び非標識化合物を用いて、種の充填剤のカムにつき検討した。多層シガール及びポリジカラムでPBDD/F及びPBDEの回収率は>90%であった。</p>	

著者名	(財)廃棄物研究財団
文献名	平成13年度 廃棄物処理過程におけるダイオキシン類縁化合物の挙動と制御に関する研究 平成13年度 総括研究報告書 (2002) (平成11年度~3カ年計画で実施)
論文名	
<p>廃棄物処理過程におけるダイオキシン類縁化合物の挙動と制御に関する研究を行った。ダイオキシン類縁化合物に関連する基礎調査, 分析方法の検討, 燃焼条件等によるダイオキシン類縁化合物の生成分解挙動, 排出実態調査等を行った。</p>	

著者名	WICHMANN H, DETTMER F T, BAHADIR M
文献名	Chemosphere, Vol.47(2002) No.4 Page.349-355
論文名	Thermal formation of PBDD/F from tetrabromobisphenol A. A comparison of polymer linked TBBPA with its additive incorporation in thermoplastics. テトラブロビスフェノールAからPBDD/Fの熱的生成 熱可塑性プラスチック中のポリマーに結合したTBBPAとその添加物との比較
<p>難燃剤TBBPAの焼却等の熱ストレスによるPBDD/DF生成について検討した。最初にポリマーに結合及び添加剤としてフリーのTBBPAによるPBDD/DF生成に差異があるか燃焼試験で調べた。ポリマー結合TBBPAは、そのポリマー骨格への共有結合による立体障害によりPBDD/DF生成が阻害されるとの過程が正しくないことが判った。生成したPBDD/DF濃度は、ポリイソ 8.47mg/kg, ポリスチレン 1.67mg/kg, フェノール樹脂 3.92mg/kg, 球状樹脂 18.1mg/kgであった。</p>	

著者名	CHOI J-W, 北村 公義, 橋本 俊次, 伊藤 裕康, 桜井 建郎, 鈴木 規之, 森田 昌敏, 藤巻 奨, 長坂 洋光
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.11th (2002) Page.14-15
論文名	東京湾の底質試料における PBDD/F, PBDE 汚染の経年変化 Time trends of polybrominated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and diphenyl ethers in core sediment from Tokyo Bay.
<p>東京湾の底質試料を用いて PBDE 及び PBDD/F を分析し、経年的推移を考察した。PBDE の分析結果は、1905～1947 年までは 11～30.5pg/g dry wt の範囲であったが、1954 年頃から濃度が顕著に上昇し、1997 年度の濃度は 1962 年度の 10 倍である 405.5 pg/g dry wt まで増加していた。PBDD/F の分析結果は、PeBDD, HxBDD は検出下限以下であったが、TeBDD は 1973 年から検出され始め TeBDF～HxBDF は PBDE の推移と同様に 1905～1962 年までは定量下限に近いバックグラウンドレベルであったが、1968 年に 8.8 pg/g dry wt が検出され、その後徐々に濃度が増加し、1993 年に 40.6 pg/g dry wt まで達し、1997 年に 38.1 pg/g dry wt となった。</p>	

著者名	中尾 晃幸, 太田 壮一, 青笹 治, 宮田 秀明, 三好 哲也
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.11th (2002) Page.90-91
論文名	焼却施設排ガス中に検出されたダイオキシン類(PCDD/DF, PBDD/DF, PXDD/DF)と二酸化多環芳香族炭化水素の発生実態の解明 Investigation of PCDD/DF, PXDD/DF, PBDD/DF and nitro-PAH detected on flue gas from waste incinerator.
<p>臭素化及び臭素系ダイオキシン類の精製法を確立するとともに、発生実態を調査し、二酸化多環芳香族炭化水素 (Nitro PAH) の発生負荷量を解明することを目的とした。多層シリカゲル、活性炭混合シリカゲルにより精製を行い、各焼却施設の測定を行った。臭素系ダイオキシン異性体濃度では、最も高濃度であった施設で ND～0.15ng/m³_Nであった。</p>	

著者名	中尾 晃幸, 太田 壮一, 青笹 治, 宮田 秀明, 三好 哲也
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.11th (2002) Page.170-171
論文名	測定対象としての臭素化ダイオキシン類選定法とその汚染実態の一例 An example of the selection method of PXDDs/DFs isomers as an objective of environmental investigation and its environmental pollution.
<p>化学構造計算ソフトを用いて理論 t 系に想定された 983 種類の 2,3,7,8 位置換体 (PXDDS337 種, PXDFs646 種の臭素系ダイオキシンの安定性度等を概算した後、この概算データを基礎として排ガス、底質及び大気等の実試料中に検出される塩素化、臭素化及び臭素系ダイオキシンを測定し、比較、評価を行った。発生源及び環境試料中の臭素化と臭素系ダイオキシンの汚染実態例を示すと共に、測定対象候補となる PXDDs/DFs の選定法の一例について報告。</p>	

著者名	宮崎 徹, 大村 元志, 生田 悟史, 本勝 明子
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.11th (2002) Page.172-173
論文名	臭素化ダイオキシン類分析法の基礎検討 Fundamental studies of brominated dioxin analytical method.
<p>臭素化ダイオキシン類の分析における各種課題について検討した。光分解調査では、PBDDs よりも PBDFs の方が分解が早く、TeBDD については 2,3,7,8-が最も分解が早かった。蛍光灯照射による分解では、7.2～29%の分解率、紫外線照射では、18～100%であった。カラムの種類による分離では、DB-5MS, DB-17ht, SP-2331 による分離検討等を行った。</p>	

著者名	CHOI J-W,北村 公義,橋本 俊次,伊藤 裕康,桜井 建郎,鈴木 規之,森田 昌敏,藤巻 奨,浜松 晶彦
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.11th (2002) Page.272-273
論文名	PBDD/F,PBDFによる人体汚染 Human exposure to polybrominated dibenzo-p-dioxins,dibenzofurans and diphenyl ethers.
<p>人体試料(1970年度及び2000年度,10検体)からのPBDE,PBDD/Fsの検出を試みた。1970年,2000年度の2,3,7,8-TeBDDは,1.7及び0.51pg/g fat,2,3,7,8-TeBDFは,3.3及2.8pg/g fatであった。PBDEの中央値は,1970年,2000年度で29.2及び1288pg/g fatで44倍の濃度差が見られた。</p>	

著者名	芦塚 由紀,中川 礼子,堀 就英,飛石 和大,飯田 隆雄
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.11th (2002) Page.310-311
論文名	食品中の臭素化ダイブシソ類分析法の開発 Development of the methods for analyzing PBDD/DFs in foods.
<p>4~6臭素化ダイブシソ類を対象とし,食品試料の分析法として凍結乾燥/高速溶媒抽出を用いた抽出法,また脂肪除去法やかム精製法について検討した。添加回収試験では,硝酸銀シカガール80%以上,アルミナ,活性炭かム78~90%であった。魚油に標準添加した結果は,回収率54~65%,脂肪除去としてアルミナ分解を用いた場合34.5~55.5と低かった。また,高速溶媒抽出では,ヘキサが46.5~69.1%,アトソ/ヘキサが48~68%,アトソトリル40~48%でヘキサが良い結果であった。</p>	

著者名	高菅 卓三,岳盛 公昭,阿部 昌宏,井上 毅
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.11th (2002) Page.538-539
論文名	Polybrominated Diphenyl Ether(PBDE)の同位体希釈HRGC/MS法によるキャリブレーション標準溶液の評価とDecaBDE分析の改良 Evaluation of Polybrominated Diphenyl Ethers(PBDEs)Standard Solution by Isotope Dilution Method Using HRGC/HRMS.
<p>PBDE分析について,最適測定分析条件確立のための基礎データとして,キャリブレーション標準溶液の直線性の検討を実施した。特に高臭素化体の分析条件の改善。DeBDEの高感度検出のためには,耐熱温度が高く,ブリーディングの少ない微極性で膜圧の薄いかム(0.1µm)が必要でかつGCかムオープン内での分解抑制のためには,短いかムで早く溶出させることが適切である点,モーターイオモフラグメントの方が高感度が得られ,2pgの検出が可能であった。また,高臭素化体では,¹³C₁₂-体の内標準を用いることが望ましい。</p>	

著者名	橋本 俊次,大迫 政浩,
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.11th (2002) Page.592-593
論文名	熱処理過程における難燃性プラスチック類からの生成物に関する研究 Study on derived substances from fire retarded plastics in process of heat treatment.
<p>臭素系難燃剤を含むプラスチックの熱的処理プロセスを想定し,その過程における分解生成物の発生について検討した。廃プラスチック材から同定された臭素系難燃剤は,オクタブロジフェニール,その他ブロジフェニール,テトラブロビスフェニールA,ヘキサブロペンゼン,テトラブロキシレン,ペンタブロフェニール,トリブロフェニール,ジブロフェニールであった。</p>	

著者名	RAYNE S, IKONOMOU M G
文献名	Environ Toxicol chem. Vol.21(2002.11) Page.2292-2300
論文名	Reconstructing Source Polybrominated Diphenyl Ether Congener Patterns from Semipermeable Membrane Devices in the Fraser River, British Columbia, Canada: Comparison to Commercial Mixtures. カダ , プ リ ッ シ ュ コ ン ビ ア 州 フ ェ ー ザ ー 川 の 半 透 膜 装 置 に よ る 発 生 源 ポ リ ブ ロ ン 化 フェ ニ ル エ ー テ ル 同 族 体 パ タ ー ンの 再 構 築 市 販 混 合 物 と の 比 較
	カダ , プ リ ッ シ ュ コ ン ビ ア 州 パ ン パ ー 市 近 く の フ ェ ー ザ ー 川 に 半 透 膜 装 置 を 設 置 し た 。 こ の 地 域 は , 近 代 都 市 を 代 表 す る 大 都 市 で あ る 。 こ の 半 透 膜 を 分 析 し , PBDE の 同 族 体 パ タ ー ン を 調 べ た 。 こ の 同 族 体 パ タ ー ン は , 市 販 の ペ ン タ と オ ク タ BDE 混 合 物 パ タ ー ン と は 大 き く 異 な っ て い た 。

著者名	環境省環境保健部環境リスク評価室
文献名	平成 13 年度臭素系ダイオキシン類に関する調査結果 (2002)
論文名	
	臭素系ダイオキシン類の存在状況に関するパ ー ト 別 調 査 を 行 っ た 。 調 査 地 域 は , 焼 却 施 設 周 辺 地 域 , そ れ 以 外 の 一 般 都 市 地 域 , 対 象 地 域 を 設 定 し , 媒 体 は , 大 気 , 降 下 ば い じ ん , 土 壌 , 地 下 水 , 水 質 , 底 質 , 水 生 生 物 , 野 生 生 物 及 び 食 事 試 料 を 採 取 し 測 定 を 行 っ た 。

著者名	環境省
文献名	臭素系ダイオキシン類に関する調査 (2003) Page.133P
論文名	臭素系ダイオキシン類に関する調査
	焼 却 施 設 周 辺 及 び 一 般 環 境 の 測 定 点 で 臭 素 系 ダ イ オ キ シ ン 類 汚 染 実 態 に つ い て 調 査 し , こ の 健 康 や 生 態 系 へ の 影 響 に 関 す る 調 査 研 究 推 進 の 基 礎 資 料 を 得 る こ と を 目 的 と し た 。 大 気 ・ 降 下 ば い じ ん ・ 土 壌 ・ 地 下 水 ・ 水 質 ・ 底 質 ・ 水 生 生 物 ・ 野 生 生 物 , 食 事 試 料 の 9 検 体 , 電 化 製 品 の 筐 体 及 び そ の 付 近 か ら 採 取 し た ル ゴ ー ス ト に つ き 調 査 を 実 施 し た 。 大 気 ・ 降 下 ば い じ ん ・ 土 壌 ・ 地 下 水 ・ 底 質 等 の 環 境 試 料 の 一 部 か ら 臭 素 系 ダ イ オ キ シ ン 類 が 検 出 さ れ た が , レ ム は 塩 素 化 ダ イ オ キ シ ン 類 に 比 べ て 低 か っ た 。 ル ゴ ー ス ト か ら は 高 濃 度 の 臭 素 化 ダ イ オ キ シ ン 類 が 含 ま れ て い る こ と が 確 認 さ れ た 。

著者名	小野寺 潤, 上田 祥久, CHOI J-W, 橋本 俊次, 鈴木 規之, 森田 昌敏, 佐藤 寿邦
文献名	分析化学 Vol.52(2003.3) Page.205-213
論文名	高分解能ガスクロマトグラフィー/質量分析法による臭素化ダイオキシン類の分析における臭素化ジフェニルエーテルの影響 Influence of PBDEs in an analytical method for PBDDs/DFs by high-resolution GC/MS.
	高 分 解 能 GC/MS を 用 い た 測 定 に お い て , 臭 素 系 難 燃 剤 で あ る PBDEs の PBDFs に 対 す る 影 響 に つ い て 検 討 し た 。 そ の 結 果 , PBDEs は 構 造 上 PBDFs と 非 常 に 類 似 し て い る た め , PBDFs の SIM クロマトグラムにおける妨害物質となることが分かった。したがって,臭素化ダイオキシン類の測定・分析においては,前処理段階で十分なクレンジングを行うことによって,可能な限り臭素系難燃剤物質を除去を実施し,更に高分解能SIM測定においても,対象となる臭素化ダイオキシン類の検出と同時に,臭素系難燃剤化合物のモニタリングを行うことが必須である。

著者名	(財)廃棄物研究財団
文献名	平成 14 年度 廃棄物処理等科学研究 総合研究報告書 (平成 12 年度 ~ 14 年度)
論文名	廃棄物に係るダイオキシン類等の分析方法の体系化に関する研究 ; 臭素系ダイオキシン等の分析方法の検討 (2003) Page.71-110
	難 燃 剤 含 有 廃 プ ラ ス チ ッ ク 等 の 試 料 調 整 過 程 で の 変 化 , PBDDs/DFs , 臭 素 化 ベ ン ゼ ン ・ フェ ノール , PBDEs , TBBPA 等 分 析 法 の 検 討 及 び 開 発 を 行 っ た 。

著者名	太田 壮一, 奥村 尚志, 西村 肇, 青笹 治, 中尾 晃幸, 宮田 秀明
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.12th (2003) Page.102-103
論文名	4種の臭素系難燃剤の熱及び光分解特性に関する検討 Characterization of pyrolysis and photolysis by four kinds of brominated fire retardants(BFRs).
<p>TBBPA, PBDEs, HBB, TBP の4種の臭素系難燃剤を用いて, 熱及び光分解実験を行った。TBBPAは, 光分解ではPBDDs/DFsは観察されなかったが, 熱分解では少量のTeBDDsが生成, TBPでは, 2,4,6-TBPの熱及び光分解でTeBDDsを優先して生成, HBBでは, PBDFsが生成し, DeBDEの熱分解では, 300 でHxBDFs, 400 でTeBDFsが主成分として検出された。</p>	

著者名	太田 壮一, 奥村 尚志, 西村 肇, 青笹 治, 中尾 晃幸, 宮田 秀明
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.12th (2003) Page.266-267
論文名	瀬戸内海沿岸から採取した底質中の臭素化ダイオキシン及び臭素系難燃剤による汚染実態の解明 Elucidation of environmental pollution by PBDDs/DFs and brominated flame retardant(BFRs) in the sediments collected from the coastal area of Setonai-kai.
<p>ダイオキシン類や臭素系難燃剤(PBDEs, TBBPA)といった有機臭素化合物による環境汚染実態の解明の一貫として, 瀬戸内海沿岸から採取した底質を用いて検討を行った。PCDDs/DFs及びPBDDs/DFsによる汚染度には, 相関性があまり認められなかった。PCDDs/DFsは2.2~13 ng/g dry PBDDs/DFsは15~16000pg/g dryであった。PBDDs/DFsの汚染濃度の高い地点は, 岡山県の水島, 山口県の徳山であった。</p>	

著者名	CHOI J-W, 北村 公義, 橋本 俊次, 伊藤 裕康, 桜井 建郎, 鈴木 規之, 森田 昌敏, 藤巻 奨, 長坂 洋光
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.12th (2003) Page.386-387
論文名	東京湾のコア試料におけるPBDD/F, PBDE汚染の経年変化 その2 - データの追加およびDeBDEの分析結果 Time trends of polybrominated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and diphenyl ethers in core sediment from Tokyo bay. .Data addition and results of DeBDE analysis.
<p>90年代の底質コアについて, データの追加, PBDEの主製品であるDeBDEの分析を行い, 詳細なトレンド分析が達成した。臭素化ダイオキシン類の有意な増加は, 1960年代末から見られた。その以前の年代には, TeBDF以外は検出下限以下であった。TeBDDは, 1970年代から検出され始めて1994-95年層以降は, 減少傾向を示した。(PBDFsも同様)。Te~HxBDFsについても1960年代~70年代初から有意に増加し, Hx>Te>PeBDFの組成を示した。</p>	

著者名	CHOI J-W, 北村 公義, 橋本 俊次, 伊藤 裕康, 鈴木 規之, 酒井 伸一, 森田 昌敏, 青木 宏行, 長坂 洋光
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.12th (2003) Page.388-389
論文名	底質コア試料における有機ハロゲン化合物の経年変化 その2) 大阪湾の1980-1999年間のPCDD/F, PCB, PBDD/F, PBDE Temporal trends of organohalogens in the core sediment. .Trends of PCDD/F, PCB, PBDD/F and PBDE during 1980-1999 from Osaka Bay.
<p>大阪湾の底質コアを対象に80年代から90年代末までの大まかなトレンドについて東京湾のデータと比較した。分析の前半は1950年代後半の試料から開始しているが, DeBDE以外の異性体(Tri-HpBDE)は60年代後半から検出され, 80年代後半にピーク(326pg/g dry)に達している。しかし, DeBDEは, 50年代後半から増加し, 90年代後半まで継続的に増加している。DeBDE生産のピークと底質へのデポジションのピークとの間に見られる時間差は, 東京湾の傾向と同様であった。PBDD/Fsについて僅かであるが, 80年代から増加の傾向が見られた。</p>	

著者名	青木 宏行, CHOI J-W, 北村 公義, 橋本 俊次, 伊藤 裕康, 鈴木 規之, 酒井 伸一, 森田 昌敏, 長坂 洋光
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.12th (2003) Page.390-391
論文名	底質コア試料における有機ハロゲン化合物の経年変化 その1)大阪湾の1950-1970年間のPCDD/F, PCB, PBDD/F, PBDE Time trends of halogenated compounds in sediment cores part 1)Osaka Bay 1950s-1970s.
大阪湾の底質コアを対象にPCDD/F, PCB, PBDD/F, PBDEの経年変化を調査した。PBDD/Fsはほとんど検出下限値以下であり、経年変化は見られなかった。PBDEsは、1950年代後半～1970年代後半にかけて約10倍の濃度になっており、特にDeBDEが高濃度で検出された。	

著者名	中野 武, 松村 千里, Roland Weber
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.12th (2003) Page.628-629
論文名	低臭素化ダイオキシン類の異性体分析 Isomer-specific analysis of low brominated dibenzo dioxin and furan.
標品混合物を臭素化フェニールの縮合により合成し、PBrDF混合標品はフェニール, 2/3/4-ブromフェニール, 2,4-ジブromフェニールを微量のCuBr ₂ と共に加熱し、PBrDD混合標品は2-ブromフェニール, 2,4-DBP, 2,4,6-TBPを300℃, 1時間熱分解して合成した。低臭素化DD/DF異性体について市販標品のRT、標品混合物中の異性体予測生成比、異性体の溶出順序の規則性から推定した。	

著者名	小野寺 潤, 上田 祥久, CHOI J-W, 橋本 俊次, 鈴木 規之, 森田 昌敏, 佐藤 寿邦
文献名	分析化学 Vol.52(2003.3) Page.205-213
論文名	高分解能ガスクロマトグラフィー/質量分析法による臭素化ダイオキシン類の分析におけるガスクロマトグラフィー注入口での熱分解反応について Study of thermal decomposition at a GC injector in a analysis of PBDDs/DFs by high-resolution GC/MS.
高分解能GC/MSを用いた測定において、スプリット注入による注入時の熱分解反応について検討した。臭素化ダイオキシン類の測定において、GC注入口における十分な気化効率保持の全温度範囲で臭素化ダイオキシン類の脱臭素化体化合物が検出された。注入口内の微妙な環境の相違が、臭素化ダイオキシン類の熱分解挙動に大きく影響することが推測される。	

著者名	Isao Watanabe, Shin-ichi Sakai
文献名	Environ Int Vol.29 No.6(2003) Page.665-682
論文名	Environmental release and behavior of brominated flame retardants. 臭素系難燃剤の環境への放出および挙動
日本におけるBFRsの年間消費量、廃難燃製品の特徴、排出源、環境挙動、ヒトへの曝露経路、時系列傾向、BFRsの熱分解物について精査した。	

著者名	WEBER R, KUCH B
文献名	Environ Int Vol.29 No.6(2003.9) Page.699-710
論文名	Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. 臭素化や臭素化 - 塩素化ジベンゾダイオキシンやジベンゾフランの発生経路に及ぼすBFRや熱挙動条件の影響
BFR(臭素系難燃剤)を添加した各種製品を過去20年間に汎用したため、熱化学的廃棄物処理や火災など燃焼プロセスで発生する臭素量も増大した。こららプロセスで発生する代表的微量汚染物質に標記ジベンゾダイオキシンやジベンゾフランを選定し、発生量や経路に及ぼす熱処理プロセスの影響を評価した。熱ストリスやガス化/熱分解、不完全燃焼、完全燃焼など実際の燃焼モードを想定した。火災やガス化/熱分解など不完全燃焼条件は、BFRの熱分解や前駆体を經由して標記成分が多量に発生した。完全燃焼条件は、BFRや標記成分が完全分解し、これら条件のハロゲン交換反応や最終的濃度分布も推定した。	

著者名	J.Ebert and M. Bahadir
文献名	Environ Int Vol.29 No.6(2003.9) Page.711-716
論文名	Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal. サーマルの下の難燃プラスチック材料からのPBDD/Fの形成
<p>アミン酸化物、水と多少の他の金属の存在によって、PBDD/Fの量は増加する。生産とプラスチックのリサイクル処理でPBDD/Fは、かなりの総計で見つかることができる。燃焼、生産の間のPBDD/Fの形成と難燃プラスチック製造工程の生成量などを報告。</p>	

著者名	BIRNBAUM L S, DILIBERTO J J, STASKAL D F
文献名	Environ Int Vol.29 No.6(2003.9) Page.855-860
論文名	Health effects of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans(PBDFs). ポリブロムジベンゾ p-ダイオキシン (PBDD) やジベンゾフラン (PBDF) が健康に及ぼす影響
<p>2,3,7,8-TCDD/Fが健康の及ぼす影響は、数千件の研究データが公知であるが、臭素化合物や塩素/臭素系混合同族体の知見は乏しい。公開文献の毒性試験データは、臭素化合物と塩素系同族体は類似の毒性効果を保有すると推定するが、曝露事例が多発すると健康に及ぼす影響の実測データも充実する。近年は、臭素化難燃剤の使用量が急増し、PBDD/Fの環境イパクトに対する関心も増大した。2,3,7,8-PBDD/Fや1,2,3,7,8-PeBDF,2,3,4,7,8-PeBDFの分子構造を紹介し、各種芳香族臭素化合物のミクロ-EROD活性やラット肝癌細胞内の酵素活性度等を解説した。</p>	

著者名	CHOI J-W, KITAMURA K, HASHIMOTO S, ITO H, SUZUKI N, SAKAI S, MORITA M, ONODERA J
文献名	Chemosphere, Vol.53(2003) No.6 Page.637-643
論文名	Modified clean-up for PBDD,PBDF and PBDE with an active carbon column: Its application to sediments. 活性炭カラムを用いたPBDDやPBDF,PBDEのクリーンアップ法の改善 堆積物への応用例
<p>PBDEなど芳香族臭素系難燃剤を製造する際、三環型芳香族化合物のPBDDやPBDFが副生する。これら化合物のクリーンアップに利用するシリカゲルやポリジメチルシロキサンを改良し、カラムマトグラフィーの最終工程に活性炭を併用した。溶離試験では、PBDEがPBDD/Fと分離できると実証し、日本国内の工場地区で採取した海底堆積物の定量分析に応用した。堆積物内のPBDE濃度は、13-2394pg/g-dryでテトラブロムダイオキシンやフラン濃度も提示した。</p>	

著者名	LITTEN S, MCCHESENEY D J, HAMILTON M C, FOWLER B
文献名	Environ Sci Technol Vol.37 No.24(2003.12) Page.5502-5510
論文名	Destructin of the Woeld Trade Center and PCBs,PBDEs,PCDD/Fs,PBDD/Fs,and Chlorinated Biphenylenes in Water, Sediment, and Sewage Sludge. 世界貿易センターの崩壊と水、堆積物、および下水スラッジの中のPCB類,PBDE類,PCDD/F類,PBDD/F類,および塩化ビフェニル類
<p>2001年9月11日の世界貿易センター襲撃事件とその火災の直後にグランドセントラル付近で灰を含む流雨水を採取して分析し、この惨事で標記化合物が放出されたことの実証をした。ニューヨーク港のPBDD/F類は、PCDD/F類と濃度が同程度であり、毒性、汚染源と環境中での挙動を精査する必要があった。</p>	

著者名	中川 礼子, 芦塚 由紀, 堀 就英, 飛石 和大, 飯田 隆雄
文献名	食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物質の汚染実態の解明に関する研究 平成 15 年度 総括・分担研究 (2004) Page.10-50
論文名	食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物質の汚染実態の解明に関する研究 食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物質汚染調査に関する研究
<p>生鮮魚介 10 試料及び魚介加工食品 10 試料について, 食品中の臭素化ダイオキシン及び関連化合物の濃度を測定した。1,2,3,4,6,7,8-HpBDE をトリガム及びブリスから, 3-Br-2,7,8-CDF をイグイ及びアガから, PBDE をトリガム及びブリから検出した。魚介加工食品からは PBDDs/PBDFs は検出されず, PBDE が検出された。臭素化ダイオキシン+臭素化ジフェニルエーテル類+塩素系ダイオキシン類の一日摂取量は, 陰膳法で 1.24pg-TEQ/kg/日, トリガムイット法で 1.64 pg-TEQ/kg/日と算定された。</p>	

著者名	芦塚 由紀, 堀 就英, 飛石 和大, 飯田 隆雄
文献名	食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物質の汚染実態の解明に関する研究 平成 15 年度 総括・分担研究 (2004) Page.52-68
論文名	食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物質の汚染実態の解明に関する研究 臭素化ダイオキシン及びその関連化合物の分析法の開発
<p>PBDD/Fs, PBDEs, MoPCDD/Fs, DeBDE の高感度分析法の開発を目的として, 1) 実試料を用いた添加回収試験, 2) 臭素化ダイオキシン類の高分解能 GC/MS 測定における高感度化に関する検討, 3) 臭素化ジフェニルエーテルの GC/MS 測定における大量注入法の導入について研究した。</p>	

著者名	酒井 伸一, 大迫 政浩, 橋本 俊次, 貴田 晶子, 田崎 智宏, 高橋 真, 環境省
文献名	環境保全研究成果集 Vol.2002 No.3 Page.70.1-70.25 (2004)
論文名	廃棄物の熱処理における臭素化ダイオキシン類の長期的管理方策に関する研究
<p>有機臭素化合物の長期的な管理方策を提案するために, 高精度測定法の確立, 廃棄物の熱的処理過程における挙動解明及び大気系, 水系への環境侵入可能性, 時系列的な分解やライフサイクルアセスメントによる総合的な検討を行った。有機臭素化合物の測定に係る相互検定研究において, PBDD/F, MoBPCDD/F, PBDE, TBBPA, TBBPA ジメチル化代謝物, 2,4,6-TBP, 2,4,6-トリブリンフェニル, HBCD を対象分析化合物として選択した。</p>	

著者名	片岡 敏行
文献名	Chromatography Vol.25 No.Supplement 2 Page.69-72 (2004)
論文名	新規キャピラリーカラムを用いた臭素化ダイオキシンおよび臭素系難燃剤の高分解能 GC/MS 分析 HRGC/HRMS analysis of brominated dioxin/furan (PBDD/DF) and brominated flame retardants (BFRs) by using recently developed capillary column.
<p>PBDD 及び PBDF の毒性は, 赤い塩素化類似物質の毒性に等しいと見なされるので, 汚染源や環境の実際条件に関する調査が急務である。参照標準物質が無いことや GC/MS 分析の感度が低いことのため臭素化ダイオキシンの環境汚染に関する調査は報告が少ない。新しく開発した不活性化キャピラリーカラムを用いることにより PBDD 及び PBDF の最適条件を開発した。更に PBDD 及び PBDF の給源として考えられる臭素系難燃剤(TBBPA 及び HBCD)の高分解能 GC/MS 分析への応用を調べた。</p>	

著者名	HAYAKAWA K, TAKATSUKI H, WATANABE I, SAKAI S
文献名	Chemosphere, Vol.57(2004) No.5 Page.343-356
論文名	Polybrominated diphenyl ethers(PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxin/dibenzofurans(PBDD/Fs) and monobromo-polychlorinated dibenzo-p-dioxin/dibenzofurans(MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan. 日本国内京都地方の大気やバルク沈降物に混入するポリブロムジフェニールエーテル(PBDE)やポリブロムジベンゾ p-ダイオキシン/ジベンゾフラン(PBDD/F),モノブロムポリクロムジベンゾ p-ダイオキシン/ジベンゾフラン(MoBPXDD/F)
<p>ポリブロムジフェニールエーテルは、プラスチック用難燃剤に汎用するため、京都地方の大気環境に混入する標記の芳香族臭素化合物を定量した。PBDE 同族体のうち比較的濃度が高い化合物は、DeBDE で日本国内の他の地方と同一レベルであるが、北米地方の同族体分布とは相違した。大気環境内の挙動を支配する主要因子は、半揮発性有機化合物留分の気相と粒状物間の平衡分配係数であった。</p>	

著者名	平井 康宏, 酒井 伸一
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.13th (2004) Page.270-271
論文名	臭素化ダイオキシン・臭素系難燃剤の発生源・曝露経路解析 Source and exposure analysis of PBDDs/DFs and PBDEs.
<p>臭素化ダイオキシンの前駆物質でもある PBDE を対象に日本での発生源に関する知見を得ることを目的として、排出イベントの推定、大気、土壤中濃度の予測、予測値と実測値との比較を行った。また、曝露経路に関する知見を得るために、既知曝露量から予測した母乳中 PBDEs 濃度と実測濃度の比較を行った。排出量・環境中濃度の推定は BDE-209 を対象とし、曝露量比較は BDE-153, 154, 183 を対象とした。</p>	

著者名	倉持 秀敏, 川本 克也, 前田 光治
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.13th (2004) Page.272-273
論文名	臭素系難燃剤類の物理化学パラメータ Physico-chemical properties of selected brominated flame retardants.
<p>BFRs の物理化学パラメータの実測値は非常に少ないのが現状であり、本研究では、BFRs とその類縁化合物である PBBzs, PBDEs などの有機臭素化合物を測定対象物質とし、10 から 35 における Sw と 25 における Kow を測定した。</p>	

著者名	太田 壮一, 奥村 尚志, 西村 肇, 青笹 治, 中尾 晃幸, 清水 嘉子, 落合 富美江, 宮田 秀明
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.13th (2004) Page.552-553
論文名	母乳及び乳製品中の臭素系難燃剤及び臭素系と臭素化ダイオキシンによる汚染実態 Levels of Brominated Flame Retardants, PXDDs/DFs and PBDDs/DFs in the Mother Milk and Dairy Milk Products.
<p>初産婦及び経産婦の母乳試料を用いて、経産婦と初産婦の差異による臭素系難燃剤 (PBDEs, TBBPA) と塩素化 (PCDDs/DFs), 臭素系 (PXDDs/DFs; X=Cl) 及び臭素化 (PBDDs/DFs) ダイオキシンの蓄積濃度に関して比較、検討を行った。</p>	

著者名	環境省環境保健部環境リスク評価室
文献名	平成 14 年度ダイオキシン類の蓄積・曝露状況及び臭素系ダイオキシン類に関する調査結果 (2004)
論文名	
<p>臭素系ダイオキシン類の存在状況に関するアンケート調査を行った。調査地域は、焼却施設周辺地域、それ以外の一般都市地域、対象地域を設定し、媒体は、大気、降下ばいじん、土壌、地下水、水質、底質、水生生物、野生生物、食事試料およびハウスダストを採取し測定を行った。</p>	

著者名	Bertvan Bavel, Ingrid Ericsson, Helen Bjernfoth, Jessika Hagberg, Gunilla Lindstrom
文献名	Organohalogen Compounds. Vol.66 (2004) Page.107-111
論文名	Development of analytical method for the detection of PBDD/DFs in environmental samples. 環境試料中のPBDD/DFsの分析方法の開発
オープンカラム抽出法によるPBDD/DFsの分析法と、生物からの超臨界流体カラムグラフイー(SFE-LC)による抽出法を検討した。カラムは、塩基性アルミ、活性炭カラム(Hypercarb)、ピレニルシリカ(PYE)を装着したHPLCを使用した。	

著者名	(財)廃棄物研究財団
文献名	平成16年度 廃棄物処理過程におけるダイオキシン類縁化合物の挙動と制御に関する研究 平成16年度 報告書(2005)(平成14年度~3ヵ年計画で実施)
論文名	
廃棄物処理過程におけるダイオキシン類縁化合物の挙動と制御に関する研究を行った。自然環境中、排水、自動車破砕残渣(ASR)、破砕・圧縮過程等におけるダイオキシン類縁化合物の挙動について調査、検討を行った。	

著者名	環境省環境保健部環境リスク評価室
文献名	平成15年度ダイオキシン類の蓄積・暴露状況及び臭素系ダイオキシン類に関する調査結果(2005)
論文名	
臭素系ダイオキシン類の存在状況に関するアンケート調査を行った。調査地域は、焼却施設周辺地域、それ以外の一般都市地域、対象地域を設定し、媒体は、大気、降下ばいじん、土壌、地下水、水質、底質、水生生物、野生生物、食事試料およびハウスダストを採取し測定を行った。	

著者名	ASHIZUKA YUKI, NAKAGAWA Reiko, TOBIISHI Kazuhiro, HORI Tsuguhide, IIDA Takao
文献名	J Agric Food Chem Vol.53(2005) Page.3807-3813
論文名	Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polybrominated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans in Marine Products.
高速溶媒抽出法を用いて、食品中のポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)とポリ臭化ジベンゾ p-ジオキシン/ジベンゾフラン(PBDD/DF)を同時に分析する効率の良い方法を開発した。開発した方法により日本で購入した各種の水産食品中の化合物を定量した。乾燥魚を用いた分析試験では、PBDEの回収率は、57.7-78.5%であり、PBDD/DFの回収率は、50.0-56.4%であった。水産食品の分析では、生魚、水産加工食品及び海藻にPBDEの各種の同族体が検出された。全PBDEの最高濃度は、ブリで検出され、次いで鯛が高かった。これらの水産食品で最も高いのは、2,2',4,4'-四臭化ジフェニルエーテルであった。	

著者名	EVANS Catherine S, DELLINGER Barry
文献名	Environ Sci Technol Vol.39 (2005) No.13 Page.4857-4863
論文名	Surface-Mediated Formation of Polybrominated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans from the High-Temperature Pyrolysis of 2-Bromophenol on a CuO/Silica Surface. CuO/シリカ表面での2-ブロモフェノールの高温熱分解からのポリ臭素化ジベンゾ p-ジオキシンおよびジベンゾフランの表面媒介生成
内径1mmの溶融シリカ流通反応器を用いて、燃焼および熱処理で臭素化ダイオキシンを生成する可能性があるポリ臭素化炭化水素としての2-ブロモフェノールの担持酸化銅での表面媒介熱分解を250-550℃, 88ppmの濃度で調べた。ジベンゾ p-ジオキシン, 1-モノジベンゾ p-ジオキシン, ジブロジベンゾ p-ジオキシン, トリブロジベンゾ p-ジオキシン, 4-ブロモフラン, 2,4,6-トリブロフェニル, 2,4および2,6-ジブロフェニルとポリ臭素化ベンゼン等の生成を観察した。	

著者名	RUPP Silke, METZGER Joerg W
文献名	Chemosphere, Vol.60 (2005) No.11 Page.1644-1651
論文名	Brominated-chlorinated diphenyl ethers formed by thermolysis of polybrominated diphenyl ethers at low temperatures. ポリブロムジフェニルエーテルの低温熱分解で生成する臭素化-塩素化ジフェニルエーテル
PBDE は臭素化難燃剤の一種で、各種プラスチック製品の添加剤に汎用する。各種 PBDE が全ての環境以外に動物や人間の組織や血液に混入し、理由は残留性や生体内蓄積性が高いためである。PBDE を添加したプラスチック製品のリサイクル、突発性火災や埋立地の火災など非管理状態や不完全燃焼で PBDE が環境内に拡散する。これらの状況の PBDE はポリブロムジベンゾダイキシン (PBDD) やジベンゾフラン (PBDF) を形成する前駆体分子として機能する。2,2',4,4'-TeBDE (BDE47) や 2,2',4,4',5,5'-HxBDE (BDE153) など 2 種類の PBDE 同族体、過去に利用した難燃剤のヘキサブロムベンゾ (HBB) を例に 250-500 の温度に曝露時の反応を定性的に解析した。	

著者名	能勢 和聡, 橋本 俊次, 高橋 真, 安原 昭夫, 酒井 伸一
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.14th (2005) Page.196-197
論文名	水熱反応による有機ハロゲン化合物(PCBs 及び PBDEs)の分解特性 Specific degradation of organohalogen compounds(PCBs and PBDEs)by hydrothermal reaction
水熱反応によるデカブロムジフェニルエーテル (DeBDE) の分解実験を行い、PBDEs 及び PBDD/DFs の分解過程における中間体を特定し、主分解経路について調査を行った。また、PCB の水熱分解における結果との比較を行った。DeBDE の分解では、PBDE の同族体の他、一部の PBDD/DFs の生成を確認した。また、脱臭素経路について、NoBDEs は meta 位及び para 位の臭素が脱離した BDE207, 208 が優位に検出され、DBDE の脱臭素反応が、meta>para>ortho の順に進んでいると考えられた。反応時間 120 分後に比較的高濃度の HxBDD/DFs を確認した。異性体別では、1,2,3,4,7,8-HxBDD/DF (5.7-9ppb) を検出した。分解率では、PCB の分解率が 120-240 分間で 50-70%であったが、PBDEs ではいずれの反応時間においても 99.99%以上の分解を確認できた。	

著者名	青木 宏行, 伊藤 佳久, 田銘網 裕一, 須釜 安正, 北村 公義, 伊藤 裕康
文献名	栃木県保健環境シタ-年報 No.10 (2005) Page.51-54
論文名	栃木県内における排ガス中の臭素化ダイキシン類及び臭素化ジフェニルエーテルの分析
栃木県内の廃棄物焼却施設の排ガス中の臭素化ダイキシン類 (PBDD/Fs) 及び臭素化ジフェニルエーテル (PBDE) の測定を行った。その結果は、7 施設いづれも非常に低い値である。ダイオキシンフィルターを使用したサンプリングでは、十分に捕集される。臭素化物と塩素化物の濃度は比例しないが、廃棄物中の生成原因物質の含有量の差による可能性がある。	

著者名	EVANS Catherine S, DELLINGER Barry
文献名	Environ Sci Technol Vol.39 (2005) No.20 Page.7940-7948
論文名	Formation of Bromochlorodibenzo-p-dioxins and Furans from the High-Temperature Pyrolysis of a 2-Chlorophenol/2-Bromophenol Mixture. 2-クロロフェノールと 2-ブロムフェノールの混合物の高温熱分解によるブロムクロジベンゾ p-ダイキシン類とブロムクロジベンゾフラン類の生成
内径 1mm の溶融シリカ流通反応器中で総濃度 88ppm の濃度 2-クロロフェノールと 2-ブロムフェノールの 50 : 50 混合物の均一系気相熱分解を調べた。反応時間は 2 秒、温度は 300-1000 とした。生成物は、ナフタレン、ジベンゾ p-ダイキシン、フェノール、ジベンゾフラン、ブロムベンゼン、4,6-ジクロロジベンゾフランなどであった。	

著者名	(財)食品薬品安全センター
文献名	ダイキソ類等の化学物質の食品及び生体試料検査における信頼性確保と生体曝露モニタリング法の確立に関する研究；血液及び母乳試料中のダイキソ測定マニュアルの実試料への適用性ならびに生体曝露に関する研究,および臭素化ダイキソ測定法の確立(平成14~16年度)(2005)Page.127-153
論文名	別添3 母乳中の臭素化ダイキソ類の測定マニュアル(案) 母乳中の臭素化ダイキソ類の測定マニュアル(案)。牛乳脂肪に一定量の臭素化ダイキソ類を添加した試料および無添加試料を用い、複数機関で測定し、測定マニュアル(案)の適切性を検証した。

著者名	Nobuyasu Hanari, Kurunthachalam Kannan, Tsuyoshi Okazawa, Prasada Rao S. Kodavanti, Nobuyoshi Yamashita
文献名	Organohalogen Compounds. Vol.67(2005) Page.426-429
論文名	Concentrations and compositions of polybrominated biphenyls, -dibenzo-p-dioxins and -dibenzofurans in technical polybrominated diphenyl ether preparations. ポリ臭素化ジフェニルエーテル工業製品におけるポリ臭素化ジフェニルジベンゾパラジキソ及びジベンゾフランの濃度及び組成 BDE工業製品について臭素化ジフェニルエーテル(BDEs)の異性体分析を実施した。さらにBDE工業製品についてPBBs及びPBDDs/DFsを汚染の程度を知るために、多孔性グラファイトカーボン及びピレコカラムを装着した2次元HPLCクリーニングシステムにより処理し、HRGC/HRMS定量により分析した。BDE工業製品は不純物として数百から数千ng/gの濃度のPBBを含有する。また、PBDD/DF異性体は70ng/gの検出下限で検出されなかった。

著者名	Shin Takahashi, Shin-ichi Sakai, Isao Watanabe
文献名	Organohalogen Compounds. Vol.67(2005) Page.430-433
論文名	An Intercalibration Study on Organobromine Compounds: Brominated Flame Retardants and Related Dioxin-Like Compounds in Waste TV Cabinet and Animal Fat. 有機臭素化合物の測定に係る相互研究：廃テレビケースと動物脂肪の臭素化難燃剤および関連ダイキソ化合物 日本の13の研究機関が参加した相互検定研究は、2003年4月より始められた。廃テレビケースの分析結果は、DeBDEが%オーダーで検出され、PBDDs/DFsもPBDFsを中心にppmレベルで検出された。PBDDs/DFsのばらつきは、14~33%RSD(n=5)、PBDEsは10~39RSD(n=4)であった。また、動物脂肪では、PBDDs/DFs、MoBPCDDs/DFsともに検出下限以下であり、PBDEsとOtherBFRsのみが検出された。ばらつきは、PBDEsで11~33%RSD(n=7~10)であった。

著者名	Anna Malmvärn, Yngve Zebuhr, Jensen Sören, Lena Kautsky, Takeshi Nakano, Ioannis Athanassiadis, Lillemor Asplund
文献名	Organohalogen Compounds. Vol.67(2005) Page.1229-1232
論文名	Identification of brominated dibenzo-p-dioxins in blue mussels (Mytilus edulis) from the Baltic Sea. バルト海からのムサシガイ(Mytilus edulis)でのポリ臭素化ジベンゾp-ジキソの同定 改良したダイキソ分析法を使って、標記ムサシガイでのポリ臭素化ジベンゾp-ジキソ(PBDD)の存在を調べた。初めて生物相で2つのTriBDD(1,3,7-TriBDDと1,3,8-TriBDD)を同定した。この同定は、正確な質量定量とガスクロマトグライでの標準物質との滞留時間の比較と、電子捕獲陰イオン化(ECNI)及び電子イオン化(EI)質量スペクトルの比較に基づいた。さらに5つのPBDDと1つのポリ臭素化ジベンゾフラン(PBDF)を同定し、最終的に1つのDiBDD,3つのTriBDD,3つのTeBDDと1つのTriBDFをムサシガイで検出した。TriBDDの濃度は、170ng/g脂質と推定された。

著者名	Peter Haglund, Katrin Lindkvist, Anna Malmvärn, Karin Wiberg, Anders Bignert, Takeshi Nakano, Lillemor Asplund
文献名	Organohalogen Compounds. Vol.67(2005) Page.1267-1270
論文名	High Levels of Potentially Biogenic Dibromo and Tribromo Dibenzo-p-dioxins in Swedish Fish. スウェーデンの魚における生物起源の可能性のある高濃度のジブロモ及びトリブロモジベンゾ-p-ダイオキシン
スウェーデンEPAによるスウェーデンの魚における有機ハロゲン化合物の濃度について結果を紹介する。分析は、多層ガム、カーボンガム分画、GC-HRMSにより分析した。PBDD/Fs, PXDD/Fsの結果は、低分子量の物質は0.03~0.4pg/gの範囲であったが、ペンタ〜ヘキサBDD/Fsは高く0.3~6pg/gであった。	

著者名	Alexander Kotz, Rainer Malisch, Karin Kypke, Michael Oehme
文献名	Organohalogen Compounds. Vol.67(2005) Page.1540-1544
論文名	PBDE, PBDD/F and mixed chlorinated-brominated PXDD/F in pooled human milk samples from different countries. 世界各国の保管母乳試料におけるPBDE, PBDD/F及び塩素臭素混合PXDD/F
臭素系難燃剤の使用が増えるにつれてPBDD/Fsの環境中への放出に関する関心が湧いてきている。現時点では、母乳中のPBDD/Fs, PXDD/Fsの濃度に関する調査はほとんど行われていない。異なる国のPBDE濃度が報告されているが、アメリカでのレベルがヨーロッパの国々のレベルよりも10~100倍高いことが示されている。CVUAはWHO主催の第3回曝露調査の委託試験所として24ヶ国の母乳についてPCDD/Fs及びPCBsを分析した。追加調査としていくつかの試料についてPBDEs, PBDD/Fs, PXDD/Fsを定量した。主要なPBDD/Fs異性体は、2,3,7,8-TBDF(平均0.7pg/g fat), 2,3,4,7,8-PeBDF(平均0.23pg/g fat)であった。	

著者名	Jessika Hagberg, Evastina Grahn, Bert van Bavel, Gunilla Lindström
文献名	Organohalogen Compounds. Vol.67(2005) Page.2030-2032
論文名	OCCURRENCE AND LEVELS OF PCDD/Fs AND PBDD/Fs IN TWO SWEDISH LAKE SEDIMENTS. スウェーデンの2箇所の湖の底質中のPCDD/Fs及びPBDD/Fsの存在と濃度
2箇所の湖の底質のについて調査を行った。1箇所は都市部の埋立地近くに位置する湖でもう1箇所はスウェーデンEPAの保護下にある郊外の森林地帯にある湖である。PBDD/Fsはわずかに検出されただけであった。検出された異性体は、2,7-DiBDF, 2,8-DiBDF, 2,7/2,8-DiBDD, 2,3,8-TrBDF, 2,3,7,-TrBDD, 1,2,7,8-TeBDF, 1,3,6,8-TeBDD, 1,3,7,9-TeBDD, 2,3,4,7,8-PeBDFである。モノ〜ヘキサ置換体の存在が多く、トリ及びテトラ置換異性体が主である。濃度は、表層は540pg/g dry weight, 深い部分の底質は440pg/g dry weightであった。	

著者名	Jessika Hagberg, Bert van Bavel, Carl-Johan L Jöthgren, Gunilla Lindström
文献名	Organohalogen Compounds. Vol.67(2005) Page.2200-2203
論文名	Occurrence and levels of PCDD/Fs and PBDD/Fs in fly ash from two different incinerators. 危険物処理施設における2種類の焼却炉から飛灰中のPCDD/Fs及びPBDD/Fsの存在と濃度
危険物処理施設の2つの異なる焼却ラインから採取した飛灰のPCDD/Fs及びPBDD/Fsを分析した。ライン1では、PCB油や塩素系有機溶媒を含む危険ゴミが高温下で焼却されている。ライン2では、より危険性のない家庭廃棄物や家電製品が火格子炉で焼却されている。PBDD/Fsは、ライン1よりもライン2はより高濃度で検出された。家電ゴミと一緒に焼却すると全PBDD/Fs濃度は高くなり、テトラ〜ペント臭素化ジベンゾ-p-ダイオキシン及びフロンが多くなっている。ライン1の飛灰濃度は300pg/g, ライン2は3000pg/gであった。	

著者名	Katsuya Kawamoto, Noriko Ishikawa
文献名	Organohalogen Compounds. Vol.67(2005) Page.2219-2221
論文名	Experimental evidence for de novo synthesis of PBDD/PBDF and PXDD/PXDF as well as dioxins in the thermal processes of ash samples. 灰試料の熱工程における PBDD/PBDF 及び PXDD/PXDF のダイオキシン同様のデブホ合成の実験的証拠
<p>デブホ合成の証拠を得るために, flow-through 反応器を用いて実際の飛灰による熱実験を行った。本来の目的は, ガス溶融炉の灰を用いて PBDD/DF 及び PXDD/DF の生成を調査することである。灰 A・300 の燃焼ガスのダイオキシン濃度は非常に高く, デブホ合成能が示された。TBBPA を含有する灰 D は, 多量に低臭素化体を含んでいるが, TBBPA の化学構造が要因である可能性がある。</p>	

著者名	中川 礼子, 芦塚 由紀, 堀 就英, 安武 大輔, 堀江 正一, 西岡 千鶴, 氏家 愛子, 佐々木 久美子
文献名	ダイオキシン類による食品汚染実態の把握に関する研究 食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物質汚染調査
論文名	ダイオキシン類による食品汚染実態の把握に関する研究 平成 17 年度 研究報告書 Page.69- 90(2005)
<p>臭素化ダイオキシン類及び臭素化ジフェニルエーテル類の汚染実態調査を行った。結果, 個別食品の分析で BPDEs が魚 10 検体(サ, ス, キ)すべてから検出された。主要な異性体は 4 臭素化体の#47 であった。トリブフェニル A の分析は国内 3 地域の個別食品(魚介類 45 件)平均汚染濃度は 0.02ng/g であった。</p>	

著者名	堤 友昭, 佐々木 久美子, 天倉 吉章, 丹野 憲二, 野村 孝一, 柳 俊彦, 河野 洋一
文献名	ダイオキシン類による食品汚染実態の把握に関する研究 食品中ダイオキシン類分析の迅速化・信頼性向上に関する研究 魚油を使用した健康食品の臭素化ダイオキシン類及びその関連化合物の汚染調査
論文名	ダイオキシン類による食品汚染実態の把握に関する研究 平成 17 年度 研究報告書 Page.53- 68(2005)
<p>魚油使用の健康食品における臭素化ダイオキシン, モノ臭素化ポリ塩素化ダイオキシン, 臭素化ジフェニルエーテル, ポリ塩化ビフェニルを対象に汚染調査を行った。結果, 臭素化ダイオキシン類異性体はほとんど検出されなかった。臭素化ジフェニルエーテル及びポリ塩化ビフェニルは, 全製品で検出された。特にイワサシ油製品では他製品よりも高濃度の臭素化ジフェニルエーテルとポリ塩化ビフェニルが検出された。</p>	

著者名	EVANS Catherine S, DELLINGER Barry
文献名	Chemosphere Vol.63, No.8, Page.1291-1299 (2006)
論文名	Surface-mediated formation of PBDD/Fs from the high-temperature oxidation of 2-bromophenol on a CuO/silica surface. CuO/シリカ表面における 2-ブフェニル的高温酸化からの PBDD/Fs の表面媒介形成
<p>臭素化ダイオキシンを形成する可能性がある炭化水素臭素化フェニルとして, 我々は 250-550 の温度範囲の石英ガラス流動反応器で 1mm i. d. の酸化銅担体触媒上の一定濃度(90ppm)の 2-ブフェニルの表面媒介酸化熱分解の研究を行った。観測生成物はジベンゾ-p-ダイオキシン(DD), 1-モノブフェニル-p-ダイオキシン(1-MBDD), ジブフェニル-p-ダイオキシン(2,4-DBDD), トリブフェニル-p-ダイオキシン(TrBDD), 4-モノブフェニル(4-MBDF), 2,4,6-トリブフェニル, 2,4-と 2,6-ジブフェニルおよびポリ臭化ベンゼンであった。その結果を 2-ブフェニルの表面触媒熱分解による我々自身の仕事と 2-ブフェニルの表面触媒酸化熱分解の以前の研究と比較し, 対比した。一般的に, 2-ブフェニルの類似 PCDDs より 20-200 倍高い収率が 2-ブフェニルの PBDDs で観測された。しかし, 予期された PBDF(4,6-DBDF)は観測されず, 4-MBDF の収率は非常に低かった。意外も, PBDDs の最大収量は熱分解条件より高い温度で観測された。これは酸素の存在による触媒表面再生が寄与していた。また, 2-ブフェニル酸化からの類似塩素化フェニルとベンゼンより高いポリ臭化フェニルとポリ臭化ベンゼン収率が観測された。これは, 2-ブフェニルに存在している臭素原子が 2-ブフェニルに存在している塩素原子より高い存在量に基づいて塩素化以上に臭素化の容易さに寄与することができた。</p>	

著者名	BARONTINI Federica, COZZANI Valerio
文献名	J Anal Appl Pyrolysis Vol.77, No.1, Page.41-55 (2006)
論文名	Formation of hydrogen bromide and organobrominated compounds in the thermal degradation of electronic boards. 電子基板の熱分解での臭化水素と有機臭素化合物の生成
<p>臭素化難燃剤含有電子基板の熱分解での、反応経路と分解生成物収率に及ぼす、加熱速度と酸素の存在の影響を調べた。TG-FTIR 法および他の分析法を結合させた固定層パッチ反応器を用いて、種々の熱分解反応条件をシミュレーションした。種々の加熱速度および反応環境での分解生成物の定性的および定量的収率が得られ、樹脂自体およびトリブromフェノール A の熱分解生成物と比較した。臭素は全ての材料および実験条件で、凝縮フракシオン中にもかなりの量は認められたが、気相フракシオン中で最も多く発生していた。高加熱速度では、臭化水素ガスとしての臭素の増加が観測された。酸素存在下では、分解生成物中に PBDD と PBDF が検出された。これ等の化合物の生成に至る可能前駆体および想定シ 加反応経路を実験データを基に同定した。その結果、電子材料廃棄物および臭素化難燃剤含有材料の燃焼では、高度有害有機臭素化合物が生成することが確認された。</p>	

著者名	羽成修康, 三宅祐一, 堀井勇一, 岡澤剛, 山下信義
文献名	分析化学 Vol.55, No.7, Page.491-500 (2006)
論文名	二次元高速液体クロマトグラフィー精製法を用いる臭素化及び塩素化ダイオキシン及び類似物質の一斉異性体別定量 Congener-Specific Determination of Brominated/Chlorinated Dioxins and Related Compounds by Two-Dimensional HPLC Cleanup System.
<p>2 種類の高速度液体クロマトグラフィー (HPLC) 用カラム (porous graphitic carbon 及び pyrenyl silica) を併用した二次元 HPLC 精製法と高分解能ガスクロマトグラフィー/高分解能質量分析計を用いた高精度異性体分析により、既報において適用可能となった塩素化ダイオキシン類似物質だけでなく、臭素化難燃剤である臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs), 臭素化ビスフェニル (PBBs) 及び臭素化ダイオキシン類 (PBDDs 及び PBDFs) の一斉異性体別定量法を開発した。本法は精密質量数が近接しており、分析精度の低下が問題となっている PBDEs と PBDFs の異性体分離を実現し、また、高質量化合物のため高分解能質量分析計では脱臭素化物のモニターができず、分析誤差の生じやすい PBDE IUPAC No.209 異性体についても、M+ の検出が可能ながスクロマトグラフィー/タンデム型質量分析計を併用し高精度分析を可能とした。PBDEs, PBBs 及び PBDDs/DFs の検量線は 2pg (一部同族体では 10pg) から 1000pg の範囲で相関係数 0.992 以上を示し、繰り返し測定による相対標準偏差は PBDEs では 2.7 から 11.2%, PBBs では 2.0 から 11.7%, PBDDs/DFs では 5.9 から 12.5% と良い再現性を示した。更に本分析法の検証実験は大気汚染の長期的指標として有効性が確認されている常緑針葉樹葉及び国際精度管理試験用試料として配布された飛灰を用いて行い、カマツ葉中の臭素化難燃剤の異性体別詳細分析データを初めて得ることに成功した。本法は既に塩素化ナフthalen (PCNs), 塩素化ビスフェニル (PCBs), 塩素化ダイオキシン類 (PCDDs 及び PCDFs) において適用可能であることを報告しているため、同一試料中の有機ハロゲン (塩素及び臭素) 化ダイオキシン類似物質の一斉毒性評価を可能とした。</p>	

著者名	HAGBERG Jessika, OLSMAN Helena, VAN BAVEL Bert, ENGWALL Magnus, LINDSTROEM Gunilla
文献名	Environ Int Vol.32, No.7, Page.851-857 (2006)
論文名	Chemical and toxicological characterisation of PBDFs from photolytic decomposition of decaBDE in toluene. トルエン内でデカBDEの光分解で生成したPBDFの化学分析と毒性試験
<p>トルエン内でデカBDEを光分解するとかなりのPBDF同族体が生成するため、化学分析や毒性試験でデカBDEの分解過程を評価した。トルエン溶液内でデカBDEにUV-AやUV-AB,UV-ABC光を照射し、合計27種のモノ-ハロゲン置換型ポリブロムジベンゾフラン(PBDF)を検出した。16hのUV曝露試験後に生成したPBDF濃度はスプレッドシートと共に増大し、UV-A/UV-AB/UV-ABC照射後は3.5/4.2/14µg/mlであった。同時にDR-CALUX法で定量したバイオアッセイ式TEQ(バイオ-TEQ)値も類似の増加傾向を示した。3種のUV曝露試験で生成したPBDF量は、初期デカBDE量の0.31や0.35,1.2mol%に相当した。PBDF同族体パターンは3種のUV試験全てで一致し、UV照射条件を改変してもPBDFの生成や分解プロセスは変化しないと推定した。然しこれらPBDFはスプレッドシートと共に増大傾向を示し、デカBDEは短波長領域で光吸収率が高いためと推定した。UV-ABC照射試験でデカBDEを完全分解後に生成したPBDF量は多く、全ての実験で検出した化合物の大部分がモノ-ハロゲン置換型PBDFであった。全ての試料で化学的TEQを推算し、比較的毒性が低い非-2,3,7,8-置換型PBDF量でバイオ-TEQ値を説明した。</p>	

著者名	HANARI Nobuyasu, MIYAKE Yuichi, OKAZAWA Tsuyoshi, YAMASHITA Nobuyoshi, KANNAN Kurunthachalam, ALDOUS Kenneth M, KODAVANTI Prasada Rao S
文献名	Environ Sci Technol Vol.40, No.14, Page.4400-4405 (2006)
論文名	Occurrence of Polybrominated Biphenyls, Polybrominated Dibenzo-p-dioxins, and Polybrominated Dibenzofurans as Impurities in Commercial Polybrominated Diphenyl Ether Mixtures. 市販のポリ臭化ジフェニルエーテル混合物での不純物としてのポリ臭化ビフェニル、ポリ臭化ジベンゾ-p-ジベンゾフランとポリ臭化ジベンゾフランの存在
<p>難燃剤のポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)混合物、DE-71,79および83について、汚染物質としてのポリ臭化ビフェニル(PBB)、ポリ臭化ジベンゾ-p-ジベンゾフラン(PBDD)とポリ臭化ジベンゾフラン(PBDF)の濃度と組成を定量し、時間での汚染物質の比率の変化を調べた。調べた市販のPBDE混合物は不純物としてPBBとPBDFを100-10000ng/gのレベルで含み、全PBDFの濃度はDE-79とDE-83混合物での全PBBの濃度より大きかった。検出限界以上のレベルでPBDDは検出されなかった。PBBおよびPBDFの同族体パターンは市販のPBDE混合物の臭素化度と共に変化した。2001年の市販PBDE混合物の製造/使用に基づいて、PBBとPBDFの年間放出を、それぞれ40,2300kgと推算した。</p>	

著者名	SCHLUMMER Martin, MAEURER Andreas
文献名	J Appl Polym Sci Vol.102, No.2, Page.1262-1273 (2006)
論文名	Recycling of Styrene Polymers from Shredded Screen Housings Containing Brominated Flame Retardants. 臭素化難燃剤を含む破砕したスクリーンハウジングからスチレン系高分子のリサイクル
<p>スクリーンハウジング高分子からのプラスチックのリサイクルはE-コマ WEEE指令の要求を果たすのに役立つ。しかし臭素化難燃剤(BFR)やポリ臭化ジベンゾフラン(PBDD/F)を廃棄スクリーンハウジング中で確認し、除去する必要がある。BFR及び非BFRスチレン類の密度に基づく分離についてデータによる検討及び廃棄スクリーンハウジングの密度の監視によって実証した。廃棄したTVセット及びPCモニターハウジングは臭素負荷の5-20%が残留しており、臭素水準は0.18-1.39%であることが分かった。HIPSをベースとしたTVセットハウジングではPBDD/F及びポリ臭化ジフェニルエーテルのレベル値を超えておらず、引張強さや衝撃強さは新品材料の50%以上を維持していた。これに対してPCモニターハウジングでは高い臭素水準で、衝撃強さはかなり低下していた。さらに膨潤と浮遊による分離技術を試験的に適用したところ、TVセットからHIPSの分離は可能であったが、廃棄PCモニターでは成功しなかった。</p>	

著者名	鈴木剛, 滝上英孝, 能勢和聡, 高橋真, 酒井伸一
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.15th (2006) Page.174-175
論文名	ハウスダスト及びオフィスダスト中のダイオキシン類似縁化合物の同定 Identification of dioxin-like compounds in house and office dusts.
<p>日本国内で採取したハウスダスト及びオフィスダストを対象として, PBDEs や関連物質 (PBDD/Fs 等) に起因する毒性のひとつとして, <i>in vitro</i>における AhR 結合活性を測定した。ハウスダストの CALUX-TEQ の範囲は, 38 ~ 900pg/g, オフィスダストの CALUX-TEQ のレベルは, ハウスダストと比較してやや高い傾向であった。本研究で得られたダストの CALUX-TEQ は, 食品(野菜)で入手した肉類, 魚介類及び乳製品)の CALUX-TEQ より 3 オダグ - 程度高い値を示し, ヒトの曝露原の中でも非常に高いレベルにあることが示された。</p>	

著者名	加藤 吉紀, 福沢 栄太, 河野 洋一, 野村 孝一, 小松 一裕
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.15th (2006) Page.282-283
論文名	環境試料における臭素化ダイオキシン類の前処理方法の検討 Study on pretreatment for Analysis of PBDDs/DFs in environmental samples.
<p>環境試料の前処理における問題点を整理し, より効果的な精製手法について検討した。抽出時の銅粉添加, アルミナカムの有効性や追加精製としてアルカリ処理, DMSO 処理の可能性が見出された。</p>	

著者名	高橋 真, 国末 達也, 梶原 夏子, Annamalai Subramanian, 宮崎 徹, Touch S.Tana, Pham Hung Viet, 酒井 伸一, 田辺 信介
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.15th (2006) Page.318-319
論文名	インド・カボジア・ベトナムのゴミ集積場土壌から検出されたダイオキシン類似縁化合物 Dioxin-related compounds detected in soil samples from dumping sites in India, Cambodia and Vietnam.
<p>アジア途上国の都市ゴミ集積場の土壌から先進国に匹敵するレベルのダイオキシン類が検出された。インド及びカボジアの都市ゴミ集積場の土壌から MoBPCDDs/DFs が検出された。ベトナム及びインドの都市ゴミ集積場の土壌およびインドの対照土壌から PBDDs/DFs が検出された。PBDEs については, 分析した全ての土壌から検出された。</p>	

著者名	能勢 和聡, 鈴木 剛, 滝上 英孝, 高橋 真, 酒井 伸一
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.15th (2006) Page.448-449
論文名	国内で採取したハウス・オフィスダスト試料中の PBDEs 及び PBDDs/DFs の濃度及び組成について Occurrence of PBDEs and PBDDs/DFs in Japanese house and office dusts.
<p>日本国内におけるダスト中のポリ臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)および臭素化ダイオキシン類(PBDD/DFs)の濃度レベルを把握すべく, 複数の一般家庭から採取したハウスダストに加えオフィスダストについて分析を行った。また, 室内の使用状況のアンケート結果を元に, 臭素系化合物の発生源の推定を試みた。ハウスダストでは, 総 PBDEs 濃度 (0.14-3.0µg/g), オフィスダストでは, 総 PBDEs 濃度 (0.27-20µg/g) で異性体別では, BDE209 濃度が高い傾向であった。また, PBDDs は, tetra-BDDs のみが検出され, PBDDs/DFs の組成は, PBDFs だけで 90%以上を占めていた。ハウスダストでは, PBDD/DFs 濃度 (1.1-12ng/g), オフィスダストでは, PBDD/DFs 濃度 (2.2-32pg/g) であった。</p>	

著者名	竹内 哲也,山本 静護,奥田 裕計,松本 道治,大林 久雄,長野 嘉介,有藤 平八郎,松島 泰次郎
文献名	産業衛生学雑誌 Vol.48 (2006) Page.533
論文名	臭素化ダ イキソによるラットの発生毒性-胎児および乳児への影響
	臭素化ダ イキソを妊娠期のラットに投与して,胎児や乳児への影響を検索した。結果,母ラットに経口投与された TBDD は,胎盤移行により,胎児には致死や奇形の誘発,胎盤移行と乳汁移行により,乳児の血液細胞や肝臓に影響を及ぼすことが示された。

著者名	大林 久雄,山本 静護,長野 嘉介,松本 道治,野口 忠,山崎 一法,妹尾 英樹,竹内 哲也,有藤 平八郎,松島 泰次郎
文献名	産業衛生学雑誌 Vol.48 (2006) Page.534
論文名	臭素化ダ イキソによるラットの単回経口投与毒性-肝臓への影響
	臭素化ダ イキソによるラットの単回経口投与によるラット肝臓への影響について検索した。結果は,病理組織学的所見,すなわち肝細胞の軽度な好塩基性化が雌雄ともすでに投与後 2 日で最低用量群の 10 μg/kg でも認められた。7 日,36 日と時間の経過に伴い,雌雄ともに肝臓への影響はより強くなり,かつ雌への影響がより強く発現した。

著者名	大林 久雄,山本 静護,長野 嘉介,松本 道治,野口 忠,山崎 一法,妹尾 英樹,竹内 哲也,有藤 平八郎,松島 泰次郎
文献名	産業衛生学雑誌 Vol.48 (2006) Page.535
論文名	臭素化ダ イキソによるラットの単回経口投与毒性-全身症状と造血系への影響
	臭素化ダ イキソによるラットの単回経口投与によるラットの全身症状と造血系への影響について検討した。結果,ラットの体重の著しい減少,胸腺の萎縮,自発運動量の減少など wasting syndrome がみられた。また,造血系への影響もみられ,死亡動物の脳,脊髄の出血は直接的な死因になるものと考えた。

著者名	萩原 正義
文献名	産業衛生学雑誌 Vol.48 (2006) Page.536
論文名	清掃工場従事労働者の血中臭素化ダ イキソ類と臭素化ジ フェニール
	血中の臭素化ダ イキソ類濃度の分析法開発と一般ゴミを扱う清掃工場従事労働者の血中臭素化ダ イキソ類濃度を測定した。ブール血液を凍結乾燥後,高压液体抽出装置により脂肪抽出後,自動クリーンアップ装置によりクリーンアップ後,HRGC/HRMS で分析。(2,3,7,8-TBDD:10~24pg/g,1,2,3,7,8- PeBDD :8.6pg/g)Total PBDEs と PBDDs 及び PBDFs の相関は見られなかった。

著者名	環境省環境保健部環境リスク評価室
文献名	平成 17 年度ダ イキソ類の蓄積・暴露状況及び臭素系ダ イキソ類に関する調査結果(2006)
論文名	
	臭素系ダ イキソ類の存在状況に一般環境調査等を行った。調査地点は,9 地点で媒体は,大気,降下ばいじん,土壌,地下水,水質,底質,水生生物,野生生物,食事試料およびハウスを採取し測定を行った。

著者名	渡辺 功
文献名	マテリアルインテグレーション Vol.19 No.04(2006)
論文名	臭素系ダ イキソ類概論
	臭素系ダ イキソ類について,WHO や環境省等の報告書を基に,臭素系ダ イキソ類の化学構造・種類,物理化学的特性,毒性,生成,分析法等の基礎情報の概略、現在、我が国で行われている発生源や一般環境中レベル等の調査・研究の結果の概要を報告する。

著者名	SCHLUMMER Martin, MAEURER Andreas
文献名	Waste Manage Res Vol.24, No.6, Page.573-583 (2006.12)
論文名	Report: Recycling of flame-retarded plastics from waste electric and electronic equipment (WEEE) 報告:電気および電子設備(WEEE)廃棄物からの難燃性プラスチックのリサイクル
<p>廃棄物処理プラントで処理した電気および電子設備で生産されるシュレッダ-残渣には、各種高分子材料および禁止ポリ臭素化ジフェニル-ルまたは中毒性ポリ臭素化ダイキシンならびにフロン(PBDD/F)を含む可能性のある臭素化難燃剤(BFR)が存在する。上記理由で材料回収から排除されているリサイクル高分子に、シュレッダ-残渣を有用物質に移転させるためのスフィン密度への富化と、続く加溶媒分解過程(CreaSolvr 過程)に付す技術的アプローチを提示する。後者の過程により、対象外の高分子の除去とBFR および PBDD/F の抽出を行う。11.5 および 50kg のシュレッダ-残渣のバッチ試験では、密度過程では約 50%、および CreaSolvr 過程では 70-80%の材料取得量および BFR 添加剤の効果的除去が見られた。リサイクル産物は、危険物質に関するヨーロッパの指令によって定義される(RoHS)およびドイツの化学物質禁止法で既定された限界値に合致することが証明された。機械的材料特性は高張力および曲げモジュールと同様にわずかな衝撃強度を示し、新電子設備用途向けの製造品として適切であることが判明した。</p>	

著者名	LAI Yi-Chieh, LEE Wen-Jhy, LI Hsing-Wang, WANG Lin-Chi, CHANG-CHIEN Guo-Ping
文献名	Environ Sci Technol Vol.41 (2007) No.4 Page.957-962 (2007)
論文名	Inhibition of Polybrominated Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofuran Formation from the Pyrolysis of Printed Circuit Boards. プリント基板の熱分解からのポリ臭素化ジベンゾ-p-ジキシンおよびジベンゾフロンの生成の抑制
<p>臭素化難燃剤を含む廃棄プリント基板を高温の溶融システムで熱分解し、ポリ臭素化ジベンゾ-p-ダイキシンおよびジベンゾフロン(PBDD/F)の生成挙動を調べた。その結果、熱分解で生成した PBDD/F は制御した燃焼条件下で分解でき、PBDD/F 生成の程度へ影響する 2 つの重要な因子が認められた。最初の因子は温度で、ポトムッシュでの PBDD/F の全含有量と煙道ガスからの PBDD/F の全放出係数の両方が熱分解温度の 850 から 1200 への増加で約 50%減少した。第 2 の因子は CaO の添加で、固相生成物 CaBr₂ を生成する CaO と HBr との反応によって CaO が HBr の吸着に効果的であった。そのため PBDD/F 生成が 90%以上抑制され、さらに機器を腐食させる酸性ガス(HCl と HBr)を抑制できることを示した。</p>	

著者名	WANG Lin-Chi, CHANG-CHIEN Guo-Ping
文献名	Environ Sci Technol Vol.41 (2007) No.4 Page.1159-1165 (2007)
論文名	Characterizing the Emissions of Polybrominated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans from Municipal and Industrial Waste Incinerators. 都市ごみ焼却炉と産業廃棄物焼却炉からのポリ臭素化ジベンゾ-p-ダイキシン類とポリ臭素化ジベンゾフロン類の排出のキャラクター化-ション
<p>台湾の大規模都市ごみ焼却炉 9 基、小型回分式都市ごみ焼却炉 2 基と大規模産業廃棄物焼却炉 9 基の煙道ガス中の 2,3,7,8 位に臭素がある PBDD/F 類(ポリ臭素化ジベンゾ-p-ダイキシン類)およびポリ臭素化ジベンゾフロン類と PCDD/F 類の濃度を測り、質量と TEQ を比べた。産業廃棄物焼却炉の煙道ガスの PBDD/F 類濃度と TEQ は 18.2pg/Nm³, 4.17pgTEQ/Nm³ と都市ごみ焼却炉のそれらの 8 倍あり、PCDD/F 類とともに存在した。大規模都市ごみ焼却炉、小型都市ごみ焼却炉と大規模産業廃棄物焼却炉の TEQ の PBDD/F 類/PCDD/F 類の比は各 0.72, 0.18, 5.4%であった。PBDD/F 類濃度と PCDD/F 類濃度は相関性が非常に高く、同じ排出源からの PBDD/F 類と PCDD/F 類の同族体組成は似ていた。焼却炉内での臭素と塩素の置換機構は同じことが分かった。</p>	

著者名	太田 壮一, 澤 英和, 孫田 啓俊, 中尾 晃幸, 青笹 治, 宮田 秀明, 落合 富美江, 清水 嘉子,
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.16th (2007) Page.26-27
論文名	日本の母乳中の塩素・臭素化ダイオキシン類 (PXDDs/DFs, Co-PXBs) による汚染実態の 解明 Contamination levels of PXDDs/DFs and Co-PXBs in the mothers milk of Japan.
<p>人体汚染を評価する際に,非常に有効な汚染指標としての母乳を用いて,塩素化及びCo-PXBs も含めた塩素・臭素化ダイオキシン類による人体汚染実態の解明を試みた。PXDDs/DFs においては,極めて低いレベルの汚染であり,検出された異性体としては,毒性評価対象の2,3,7,8-体では,1-Br-2,3,6,7,8,9-HxCDD のみであった。4種のダイオキシンの母乳中TEQ濃度に対する貢献率の範囲は,PXDDs/DFs,Co-PXBs,PCDDs/DFs 及びCo-PCBs それぞれn.d~1.0%,6.1~28%,13~63%及び23~66%であった。</p>	

著者名	山内 慎, 松村 徹
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.16th (2007) Page.50-51
論文名	SCLV を用いた臭素化ダイオキシンの分析法の検討 Analysis of Bromo Dioxins By Solvent Cut Large Volumn Injection Systems.
<p>臭素化ダイオキシン(PBDD/DFs)については,検出感度が低いことから,血液や母乳などに含まれているPBDD/DFs については,報告例が少ない。そこで,SCLV Injecion Systemにより高感度化の可能性を検討した。Tetra 及び penta のPBDD/DFs のIDL 試料換算値(脂肪換算)は,2~4 (pg/g-fat) の範囲であった。</p>	

著者名	WANG Dongli, CAI Zongwei, JIANG Guibin, CAI Zongwei
文献名	Talanra Vol.72 (2007) No.2 Page.668-674 (2007)
論文名	Method development for the analysis of polybrominated dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans and diphenyl ethers in sediment samples. 堆積物試料中のポリ臭素化ジベンゾ-p-ダイオキシン類,ジベンゾフラン類およびジフェニルエーテル類の分析のための方法開発
<p>ポリ臭素化フェニルエーテル(PBDEs)およびポリ臭素化ジベンゾ-p-ダイオキシン類およびジベンゾフラン類(PBDD/Fs)の分別のために,溶媒抽出堆積物試料の浄化のためのカムクマトグラフィー手法を開発した。この手法はPBDD/Fs からPBDEs の分離のための浄化用多重カムクマトグラフィー-工程を含む。2つの化学品グループの分離によってGC-イオントラップMS 分析中の相互妨害問題を解決した。この方法を品質管理用試料の分析によって検証した。相対誤差で表した方法正確さはすべての標的PBDEs およびPBDD/Fs 同族体に対して16%以下であった。C¹³ 標識標準物の回収率は64-117%の範囲で,相対標準偏差は7.3-15%の範囲であった。家電系廃棄物のリサイクル場の近辺で採集した環境堆積物試料の分析からの結果は,PBDEs は高水準(1.5-12ng/g,乾燥重量)で,PBDFs は痕跡量水準(0.025-0.92ng/g,乾燥重量)で存在し,PBDDs は検出されないことを示した。</p>	

著者名	GULLETT Brian K, LINAK William P, WASSON Shirley J, TOUATI Abderrahmane, KING Charles J, GATICA Staci
文献名	J Mater Cycl Waste Manag Vol.9 (2007) No.1 Page.69-79 (2007)
論文名	Characterization of air emissions and residual ash from open burning of electronic wastes during simulated rudimentary recycling operations. 模擬痕跡リサイクリング操作時の電子的廃棄物の開放燃焼からの気体放出と残留灰の特性化
<p>本研究の目的は、痕跡 e-廃棄物(電子的廃棄物)リサイクリング操作によく付随する、開放燃焼試験の実験室模擬からの大気放出と灰浸出特性についての初期評価を示すことであった。特に興味があるのは、プリント基板及び PVC 絶縁電線の開放燃焼からの有毒金属と PCDDs/PCDFs の大気放出であった。放出の予備的的特性化を提供するだけに試験範囲を絞ったので、試料数も試料採取も限定した。故に、ここに報告した、プリント基板と絶縁電線の開放燃焼からの粒子、元素類、PCDDs/PCDFs 及び PBDDs/PBDFs の予備的排出係数をさらに付加的試料採取と特性化が補足すべきとした。結論的主要点を次ぎに示した。1)プリント基板及び絶縁電線のポリ塩化ジベンゾジオキシン類とジベンゾフラン類(PCDDs/PCDFs)はそれぞれ 92ng 毒等価性(TEQ)/kg 初期質量 [n=2, 相対標準偏差(RSD)=98%] 及び 11,900ngTEQ/kg (n=3, RSD=50%)である。2)プリント基板燃焼からのポリ臭化ベンゾジオキシン類とジベンゾフラン類(PBDDs/PBDFs)の放出濃度はそれらのポリ塩化相当物の 100 倍高い。3)フライアッシュ(FA)放出の微粒子物質(PM)サンプリングは、プリント基板及び絶縁電線の PM 排出係数は「それぞれ約 15 及び 17kg 初期質量であることを示す。3)両種類の e-廃棄物の FA 試料は、種々の金属元素類とハロゲン類のかなりの量を含み、鉛濃度は都市ごみ燃焼のアメリカ規制限界の 200 倍以上、2 次鉛精錬のその 20 倍である。4)残留ボトムアッシュの浸出試験は、鉛濃度がアメリカ環境保護局埋立て限界を超え、同灰は有害廃棄物と明示することを示す。</p>	

2-2 フッ素系ダイオキシン類に関する情報について

2-1 臭素系ダイオキシン類に関する情報についての情報収集と同様に以下のキーワードにより検索を行った。

(1) 検索の主なキーワード

- ・ポリフッ素化ダイオキシン
- ・ポリフッ素化ジベンゾ-p-ジオキシン
- ・ポリフッ素ジベンゾ-p-ジオキシン
- ・ポリフッ素化ジベンゾフラン
- ・ポリフッ素ジベンゾフラン
- ・PFDDs
- ・PFDFs

(2) 基礎情報調査結果概要(フッ素化ダイオキシン類関連)

著者名	HAFFER U, ROTARD W, MAILAHN W
文献名	Chemosphere, Vol.29 (1994) No.9/11 Page.1803-1809
論文名	Synthes of polyfluorinated dibenzo-p-dioxin. PFDD(ポリフッ素化ジベンゾ p - ダイオキシン)の合成法
<p>ルオフェニルからの選択的に合成される PFDD を液体及び薄層クロマトグラフ分析で単離し, IR, MS, HR-MS H-NMR, F-NMR 分光法で構造解析した。数種合成物質の反応時間, 融点, IR 吸収バンド, 2 種化合物の NMR スペクトル, 2,3,7,8-TFDD の質量スペクトルを示した。</p>	

著者名	WEBER R, SCHRENK D, SCHMITZ H-J, HAGENMAIER A, HAGENMAIER H
文献名	Chemosphere, Vol.30 (1995) No.4 Page.629-639
論文名	Polyfluorinated dibenzodioxins and dibenzofurans-Synthesis, analysis, formation and toxicology. ポリフルオロジベンゾジオキシンとジベンゾフラン合成, 分析, 組成と毒性
<p>PFDD と PFDF をルオフェニルとルオベンゼンの熱処理で合成した。各同族体を GC/MS で同定した。PFDD/PFDF は, PCDD/PCDF よりも速く溶出し, 溶出の順位は, 置換程度とは無関係であった。2,3,7,8-TFDD のマウスへの腹腔投与後の排せつで, 半減期は速いもので 5 分であった。2,3,7,8-TFDD はジオキシン受容器を活性化した。M1FDD ~ O8FDD, M1FDF, H7FDF, O8FDF のクロマトグラム。</p>	

著者名	Roland Weber and Hanspaul Hagenmaier
文献名	Organohalogen Compounds. Vol.23(1995) Page.357-362
論文名	Mixed chlorinated fluorinated Dibenzodioxins, Dibenzofurans, Biphenyls: Synthesis, Analysis and Formation. 塩化フッ化ジベンゾダイオキシン, ジベンゾフラン, ビフェニル混合物: 合成, 解析及び生成
<p>ポリ塩化/フッ化ダイオキシン (PCFDDs), フラン (PCFDFs) およびビフェニル (PCFBs) 混合物の生成について評価するために, MWI からの飛灰, アルミニウム生産工場および市販用の混合塩化フッ化フェニルの試料から, これらの混合物を検出する研究を行った。また, ルオ (R11, R12, R13) の熱分解中でのこれらの化合物の生成を試験した。</p>	

著者名	HAFFER U, CONRAD D, ROTARD W
文献名	Fresenius J Anal Chem, Vol.354 (1996) No.5 Page.359-361
論文名	Contributions to the GC-MS-analysis of polyfluorinated dibenzodioxins (PFDD). ポリフッ素化ジベンゾ p-ジチン (PFDD) のガスクロマトグラフィ質量分析
<p>合成して得られた標記物質(PFDD)の GC-MS における挙動を研究した。検討した PFDD の Kovats-保持指数は、非極性カラム DB5 においては、1400-1600 の範囲、中間極性カラム DB17 では、1500-1900 の範囲、強極性 SP2331 では 2300-2800 の範囲であった。PFDD はポリフルオロフェニル (PFB) とポリクロロフェニル(PCB)の間で溶離する。ポリクロロジベンゾジチン(PCDD)については、その分子イオンは PFDD に対する基本ピークでもある。しかし、PCDD とはそれ以外のスペクトル強度に差異があり、2 番目に高いピークが低フッ素化 PFDD に対しては M-C202-ピークであり、高フッ素化 PFDD に対しては M-COF-ピーク (直後に M-C202-ピークが続く) で PCDD の場合とは異なる。PFDD もまた強い M2+-ピークを示す。CxFy-フラグメントの強度はフッ素化の程度の増加と共に増大する。</p>	

著者名	HERZKE D, ROTARD W D, THIEL R, NEUBERT D
文献名	Life Sci, Vol.71 (2002) No.13 Page.1475-1486
論文名	Kinetics and organotropy of some polyfluorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PFDD/PFDF). ポリフッ素化ジベンゾ-p-ジチン類とジベンゾフラン (PFDD/PFDF) のラットにおける反応速度論及び器官親和性
<p>PFDD/PFDF 混合物をラットに静脈注射したのち、肝、胸腺、脂肪における器官分布と生体速度論を検討した。被験物質として 2,3,7,8-置換体のジベンゾ p-ジチン 4 種、2,3,7,8-非置換体のジベンゾ-p-ジチン 4 種、ジベンゾフラン 2 種を用いた。2,3,7,8-置換体 PFDD/PFDF 類の胸腺濃度は肝に比べ高く、器官親和性に係わるデータはこの化合物群の免疫抑制作用を示唆した。また、PFDD/PFDF 類の排せつ半減期は他のポリ塩化、ポリ臭化類縁体に比べて短く、ラットにおける毒性が小さいことを示唆した。</p>	

2-3 臭素化ジフェニール類に関する情報について

2-1 臭素系ダイオキシン類に関する情報についての情報収集と同様に以下のキーワードにより検索を行った。

(1) 検索の主なキーワード

- ・ポリ臭素化ジフェニール
- ・ポリ臭化ジフェニール
- ・PBDEs

また、臭素化ジフェニール類については、「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」第8条に基づき、条約対象物質への追加について検討するための検討委員会が設置されており、2005年に提案された「危険性の管理に関する評価」を作成する5物質の中にペンタブロモジフェニールが含まれる。また、2006年11月に第2回目の会合が開催され、新たに提案された「リスクファイル」を作成する5物質の中にオクタブロモジフェニールが含まれている。以下に提案された物質について示す。

1) 「危険性の管理に関する評価」を作成する5物質

- ペンタブロモジフェニール (Pentabromodiphenyl ether)
- クロルデコン (Chlordecone)
- ヘキサブロモビフェニール (Hexabromobiphenyl)
- リンデン (Lindane)
- パーフルオロオクタンスルホン酸 (Perfluorooctane sulfonate)

これら5物質については、第3回会合（平成19年）で社会経済的な情報を考慮し、締結国会議への韓国について検討し、締結国会議（平成20年以降）において条約対象物質について検討・決定する。

2) 「リスクファイル」を作成する5物質

- オクタブロモジフェニール (Octabromodiphenyl ether)
- ペンタクロロベンゼン (Pentachlorobenzene)
- 短鎖塩素化パラフィン (Short-chained chlorinated paraffins)
 - HCH (Alpha hexachlorocyclohexane)
 - HCH (Beta hexachlorocyclohexane)

これらの内、-HCH及びβ-HCHを除く3物質については、第3回会合（平成19年）で健康・環境への影響の有無について検討し、その結果に基づき第4回会合（平成20年）以降に社会経済的な情報を考慮し、締結国会議への勧告について検討、締結国会議（平成21年以降）において条約対象物質への追加について検討・決定する。

(2) 基礎情報調査結果概要(臭素化ジフェニール類関連)

著者名	WANG D, CAI Z, WONG M H, WONG W K, JIANG G
文献名	Rapid Commun Mass Spectrom Vol.19 (2005) No.2 Page.83-89
論文名	Gas chromatography/ion trap mass spectrometry applied for the determination of polybrominated diphenyl ethers in soil. ガスクロマトグラフィー/イオントラップ質量分析とその土壤中のポリ臭素化ジフェニール類の定量への応用
<p>標題化合物類(PBDEs, 全 20 同族体)の定量分析のための,同位体希釈内部標準/GC/EI-MS(/MS)(CID, ITMS)法を開発した。ITMS の動作パラメータは,PBDE 分析に対して最高感度を得るように最適化した。クロマトグラフィーは,30m の GC カラムを使用したときの保持時間に依存して,モノブROMINATED BDE に対して作成した。デカBDE の分析に対しては,別の 15m カラムを使用した。家電製品廃棄物のリサイクル工場から採取した環境土壌試料を,ソックス抽出とガスクロマトグラフィーによるクリーンアップ法を用いて調製した。試料調製に先行して,海砂試料中に加えた¹³C 標識 PBDE 内部標準(10 種)を分析した。その結果,61-118%の回収率を得た。また,-24-18%の確度(相対分析誤差),及び 11-26%(n=8)の精度(相対標準偏差)を得た。土壌中の PBDEs に対する本法の検出限界は,0.013-0.25ng/g であった。野外土壌試料中にかなり高濃度の PBDEs を同定した。また,未知の同族体をそれらの特性イオンによって検出した。</p>	

著者名	小泉昭夫,井上佳代子,BITA Eslami,清水卓,河野誠,上原茂樹
文献名	POPs のリスク評価にむけてのヒト曝露長期モニタリングのための試料バンクの創設に関する研究 平成 16 年度 総括・分担研究報告書 (2005) Page.96-107
論文名	POPs のリスク評価にむけてのヒト曝露長期モニタリングのための試料バンクの創設に関する研究 試料の収集と系統的整備 本プロジェクトでの新たな試料の収集-平成 16 年度の収集状況 母乳中のポリ臭素化ジフェニール(PBDEs)の分析 Study on establishing the sample bank for monitoring human long-term exposure to POPs aiming at the risk evaluation. Collection and systematic preparation of sample. Collection of new samples within this project-fiscal 2004. Analysis of poly-brominated diphenyl ether (PBDEs) in breast milk.
<p>表記研究の一環として,試料バンクに平成 16 年度に全国から収集された母乳 105 検体についてポリ臭素化ジフェニール(PBDEs)を分析した。105 検体の PBDE の範囲は 0.11-22.79ng/g 脂質,幾何平均値は 1.36ng/g 脂質(中央値 1.28ng/g 脂質)であった。この値はアメリカ,カナダ,日本の報告値より低かったが,スウェーデンに匹敵する値であった。全国的に地域差があり,秋田県,北海道,岐阜県で高かった。総濃度に対する寄与率の高い異性体はトトラBDE#47(48%)であった。</p>	

著者名	STAPLETON H M, DODDER N G, SCHANTZ M M, WISE S A, OFFENBERG J H
文献名	Environ Sci Technol Vol.39 (2005) No.4 Page.925-931
論文名	Polybrominated Diphenyl Ethers in House Dust and Clothes Dryer Lint. ハウスダストと衣類乾燥機の綿ぼり中のポリ臭素化ジフェニール
<p>ワシントン市域でハウスダストを採取し,ポリ臭素化ジフェニール類(1)の 22 同族体別の濃度を測った。全試料に乾燥重量で 780-30100ng/g の I があつた。市販の pentaBDE 混合物および decaBDE 混合物関連の同族体が主な同族体であつた。各家の補助データを採り,総 I 濃度は。築年数,床材やテレビおよびコンピュータの台数は関係がなかつた。面積に逆比例していて,BDE209 の寄与が大きかつた。幼児の推定ハウスダスト摂取量 0.02-0.2g/日を用いて推定した総 I 摂取量は 120-6000ng/日であつた。5 軒の家の表記綿ぼりを分析した結果,総 I 濃度は 480-3080ng/g であつた。高濃度の I が民家に広くみられ,とくに幼児が影響を受け易いことが分かつた。</p>	

著者名	GOUIN T, MACKAY D, HARNER T, DALY G L, WANIA F, JONES K C
文献名	Atmos Environ Vol.39 (2005) No.1 Page.151-166
論文名	Variability of concentrations of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in air: implications for monitoring, modeling and control. 大気中のポリ臭素化ジフェニルエーテル類およびポリ塩素化ジフェニル類の濃度変動性: 監視, モデリングおよび制御に対する関係
<p>監視データによるとポリ臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)やポリ塩素化ジフェニル類(PCBs)のような、高いオクタノール大気分配係数(KOA)の有機化合物は、大気濃度に季節変動性を示し、特に、雪解けの少し後および出芽前の早春に濃度レベルが高くなる。この変動性が、年々変化を評価しようと目論む監視データの解釈を複雑にする。これは、比較的簡単な動的多重媒体物質収支法が、温度やその他の季節的影響に由来する変動性の"要因分け"および可能性のある汚染源特定により、その解釈を助けられることを示している。この方法を紹介するために、ワシントン州南部の田園地区で2002年1月-6月の間に、高容積大気試料を収集した。その結果、1) PBDEおよびPCBの両者に対する気相濃度は、冬の期間中での検出限界以下から初春でのそれぞれ19と110pg/m³まで上昇し、出芽後に再び低下するのみである、2)市街地、田園および遠隔地区の7か所に、出芽の前後に1か月間づつ2回配置して得た受動大気試料(PAS)は、PBDEsおよびPCBs共に強い市街-田園勾配があることを示し、3)PASから計算した大気濃度は、高容積大気採取データと好都合に良く一致し、PBDEおよびPCBそれぞれに対して、6-85pg/m³および6-360pg/m³の範囲である、4)市街地での濃度は田園地区よりも一般的に5倍大き目である。5)季節的変動がある森林植物被や積雪を含めた消長モデルによるシミュレーション結果を用いて、これらのデータを解釈すると、一次汚染源は市街地であり、"春のレベル状上昇"は幾つかの要因の相互作用の結果である、6)それらの汚染質は、冬には効果的に沈降し、積雪中に蓄積し、春になって雪が解けることにより地面へ放出される、7)温度が温暖になることが、蒸発と葉が出て取込が起こり、晩春に低下するまでの間の大気濃度の上昇の原因であることが分かった。</p>	

著者名	KORYTAR P, DE BOER J, COVACI A, GELBIN A, BRINKMAN U A
文献名	J Chromatogr A Vol.1065 (2005) No.2 Page.239-249
論文名	Retention-time database of 126 polybrominated diphenyl ether congeners and two Bromkal technical mixtures on seven capillary gas chromatographic columns. 7種の毛管ガス chromatography カラムを用いた126種のポリ臭素化ジフェニルエーテル同族体と2種のBromkal工業用混合物の保持時間データベース
<p>126種の臭素化ジフェニルエーテル(BDE)同族体を45種の混合物に分け、逐次GC装置に注入した。10試料ごとにBDE47と183の混合物を注入し、これらを標準として各BDEの相対保持時間を測定した。使用したカラムはDB-1, DB-5, HT-5, DB-17, DB-XLB, HT-8, CP-Sil 19であった。環境中に多量に存在するBDEと他の微量BDEの共溶離の問題を論じた。カラム中での高臭素化同族体の安定性についても検討した。Bromkal 70-5DEと79-8DEの分析結果を示した。分離能ではDB-XLBが優れていたが、高臭素化同族体の分解が少ないことでルーチン分析にはDB-1が有利と判定した。</p>	

著者名	THURESSON K, BERGMAN A, JAKOBSSON K
文献名	Environ Sci Technol Vol.39 (2005) No.7 Page.1980-1986
論文名	Occupational Exposure to Commercial Decabromodiphenyl Ether in Workers Manufacturing or Handling Flame-Retarded Rubber. 難燃化ゴムを製造あるいは取扱う労働者での市販のデカブロムフェニルエーテルへの職業曝露
工業用ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDE)の主要成分である BDE-209 を含むデカブロムフェニルエーテル(デカBDE)で難燃化したゴムを製造あるいは取扱う労働者の PBDE への曝露を、PBDE への職業曝露がない屠殺場労働者を対照に評価した。オクタ BDE の臭素置換数の高い同族体へ対応した血清中 PBDE 分析法を用いた。ゴム労働者での最も高い BDE-209 濃度は 280pmol/g-脂質重量で、その中間濃度が 37pmol/g であったが、対照での中間値は 2.5pmol/g であった。またゴム労働者では全てのオクタ BDE と BDE-203 を含む数種のオクタ BDE 同族体の中間濃度が対照に比べて 2.5-11 倍高かった。これらの結果から、デカ BDE へ曝露した労働者では BDE-209 の取込が大きく、体内でより低級の BDE が生成する可能性があることを示した。	

著者名	CAJKA Tomas, HAJŠLOVA Jana, KAZDA Radek, POUŠTKA Jan
文献名	J Sep Sci Vol.28 (2005) No.7 Page.601-611
論文名	Challenges of gas chromatography-high-resolution time-of-flight mass spectrometry for simultaneous analysis of polybrominated diphenyl ethers and other halogenated persistent organic pollutants in environmental samples. ガスクロマトグラフィー高分解能飛行時間型質量分析による環境試料中のポリ臭素化ジフェニルエーテル及び他のハロゲン化永続有機汚染物質の同時分析への挑戦
ガスクロマトグラフィー高分解能飛行時間(TOF)質量分析による魚や河川堆積物のような環境マトリックス中のポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)の検出能力を評価した。電子衝撃イオン化(EI)及び負イオン化学イオン化(NICI)(メタ試験ガス)を適用したところ、検出限界は EI で 1-5pg, NICI モードで 10-250fg であった。この増強検出能力を適用することで、痕跡量 PBDE 同族体の同定/定量が可能になり、特定試験汚染パターンの特長を向上させることができた。この方法は PCB レベルの推定にも適用可能であり、CB 153 を汚染マーカーとして用いた。	

著者名	JONES-OTAZO Heather A, CLARKE John P, DIAMOND Miriam L, ARCHBOLD Josephine A, FERGUSON Glenn, HARNER Tom, RICHARDSON G Mark, RYAN John Jake, WILFORD Bryony
文献名	Environ Sci Technol Vol.39 (2005) No.14 Page.5121-5130
論文名	Is House Dust the Missing Exposure Pathway for PBDEs? An Analysis of the Urban Fate and Human Exposure to PBDEs. ハウスダストは PBDE 類の失われた被曝経路か 都市での挙動とヒトの PBDE 類被曝の分析
カナダのトロント市の 470km ² の地域での BDE-209 を除いた総 PBDE(I)の排出量と挙動を、多媒質都市モデルを用いて調べた。屋内外の大気、土壌とダスト中の濃度の測定値およびモデルでの推定値と食品中濃度の測定値から土壌、ダスト、食事および屋内外での吸入の各経路による I 被曝量を推定した。挙動計算の結果、屋外環境へ排出された I の 57-85%はトロント市内が起源であり、大気による風下への移動が主な除去過程であった。ハウスダスト(II)の偶発的経口摂取(III)が幼児-成人の最大の被曝原因であり、PBDE は母親から母乳を通して乳児に移動していた。次に大きな被曝経路は動物性食品と乳製の経口摂取であった。生涯被曝での最大原因は乳児期の母乳の摂取であった。コンピュータサイクル施設での職業被曝者と魚食者はダストの III が主な被曝経路であった。I 濃度が高い家庭の幼児は II の III による被曝が平均の 100 倍であった。	

著者名	ELLIOTT John E, WILSON Laurie K, WAKEFORD Bryan
文献名	Environ Sci Technol Vol.39 (2005) No.15 Page.5584-5591
論文名	Polybrominated Diphenyl Ether Trends in Eggs of Marine and Freshwater Birds from British Columbia, Canada, 1979-2002. 1979-2002 年にカナダのブリティッシュコロンビア州で採取した海鳥と淡水生水鳥の卵中ポリ臭素化ジフェニルエーテル濃度の推移
<p>表題の経時的,空間的および種間の傾向を明らかにした。ルーザ-川で 1983-2002 年に採取したオアオオ (I) の卵とジョージア海峡で 1972-2002 年に採取したミミメ (II) の卵を分析した。結果を,ルーザ-川下流とコロンビア川のキャスルガ-付近のミゴの卵および外洋のクインジャーロット諸島のゴジロウミツメ (III) の卵のそれと比べた。標記化合物の卵中平均湿重量濃度は,2002 年に採った I が 455 μg/kg, II とミゴではその半分程度, III では 3.38 μg/kg であった。PCB と塩素系殺虫剤の濃度は種差がなかった。I と II の卵では標記化合物濃度が 5.7 年で 2 倍になっていたが, PCB と塩素系殺虫剤の濃度は安定ないしは低下していた。ほとんどの年と地点で BDE-47>100>99>153>154>28>183 であり,工業用 pentaBDE が主汚染源, octaBDE がそれに次ぐ汚染源であった。BDE-209 など 9 種の同族体もあり, decaBDE も汚染源であった。一部地点では魚中の五臭素化物同族体が海鳥に有毒な濃度であった。</p>	

著者名	RUPP Silke, METZGER Joerg W
文献名	Chemosphere Vol.60 (2005) No.11 Page.1644-1651
論文名	ポリ臭素化ジフェニルエーテルの低温熱分解で生成する臭素化-塩素化ジフェニルエーテル Brominated-chlorinated diphenyl ethers formed by thermolysis of polybrominated diphenyl ethers at low temperatures.
<p>ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDE) は臭素化難燃剤 (BFR) の一種で,各種プラスチック製品の添加剤に汎用する。各種 PBDE が全ての環境以外に動物や人間の組織や血液の血清に混入し,理由は残留性や生体内蓄積性が高いためである。PBDE を添加したプラスチック製品のリサイクル,突発的の火災や埋立地の火災など非管理状態や不完全燃焼で PBDE が環境内に拡散する。これら状況の PBDE はポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDD) やジブクロロジフェニルエーテル (PBDF) を形成する前駆体分子として機能する。2,2',4,4'-テトラブロモジフェニルエーテル (BDE47) や 2,2',4,4',5,5'-ヘキサブロモジフェニルエーテル (BDE153) など二種類の PBDE 同族体,過去に利用した難燃剤のヘキサブロモベンゼン (HBB) を例に,250-500 の温度に曝露時の反応を定性的に解析した。反応生成物は高分解能ガスクロマトグラフィー/低分解能質量分析計 (HRGC/LRMS) で分析した。PBDE の塩素化脱臭素反応で主に臭素化-塩素化ジフェニルエーテルが形成した。有機塩素化合物のテル成分にテトラクロロベンゼンの存在条件で,BDE47 や BDE153 の熱分解反応も解析した。HBB を熱処理すると臭素化-塩素化ベンゼンが形成した。</p>	

著者名	杉山広和, 剣持堅志, 浦山豊弘, 藤原博一, 鷹野洋
文献名	岡山県環境保健センター年報 No.29 (2005) Page.43-54
論文名	環境中超微量有害化学物質の分析, 検索技術の開発に関する研究-大容量固相抽出法を用いた水質中ポリ臭素化ジフェニルエーテル分析法-
<p>水質試料中のポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs, 1-10 臭素化体) の分析法を検討した。分析法は水質試料から大容量固相ディスクで PBDEs を抽出し,トルエン/メタノール抽出,カラム抽出,カラム抽出によるクリーンアップ,高分解能 GC/MS-SIM を用いて測定する方法とし,その基礎的な検討を行った。本分析法における検出下限値は供試量 5L の場合,0.02 (ジブクロロジフェニルエーテル)-2 (テトラクロロジフェニルエーテル) ng/L 程度であった。今回の環境水試料の分析操作においては,硫酸洗浄や GPC 処理は必要なく,カラム抽出のみで十分クリーンアップできた。倉敷市玉島沖の海水および総社市清音の高梁川河川水からは PBDEs は検出されなかった。</p>	

著者名	神崎雅也, 齊藤修, 山本祐吾, 盛岡通
文献名	日本リスク研究学会研究発表会講演論文集 Vol.18th (2005) Page.285-290
論文名	EU の化学物質のリスク管理における予防的アプローチの意義-PBDE を調査事例として-
<p>EU においては、リスク評価で確定できない化学物質に対して、予防原則を適用して、安全側に見積もった予防的対策を施している。本報告では、EU における化学物質のリスク管理全体の枠組みを整理するとともに、予防原則が適用される基準を明らかにした。実際に予防原則が適用されている PBDE(ポリブレンジフェルエーテル)を例に、予防原則適用の運用上のルールやメカニズムの解明を試みた。予防原則の位置づけ、EU における化学物質管理の枠組み、EU の PBDE に対する規制措置などについてまとめた。</p>	

著者名	MORF Leo S, TREMP Josef, GLOOR Rolf, HUBER Yvonne, STENGELE Markus, ZENNEGG Markus
文献名	Environ Sci Technol Vol.39 (2005) No.22 Page.8691-8699
論文名	廃棄電気および電子機器での臭素化難燃剤 リサイクルプラントでの物質の流れ Brominated Flame Retardants in Waste Electrical and Electronic Equipment: Substance Flows in a Recycling Plant
<p>電気および電子機器等に需要の多い臭素化難燃剤(BFR)のポリ臭素化ジフェルエーテル(PBDE)同族体のペンタ、オクタおよびデカBDE と、テトラブレンジフェル A(TBBPA)とヘキサブレンジフェル C(HBCD)について、廃棄電気および電子機器(WEEE)でのレベルを調べた。GC/ECD と GC-MS 分析を用いて、スイスのリサイクルプラントでの BFR を定量した。また物質流れ分析(SFA)法を用いて、バルク WEEE インพุットからアウトプット生成物へのリサイクル率での目標物質の流れを特徴づけた。2003 年に採取された小型 WEEE でのペンタ、オクタおよびデカBDE の平均濃度は 34,530,510mg/kg で、TBBPA は 1420mg/kg, HBCD は 17mg/kg で、全臭素が 5500mg/kg, またアブソリュートが 1700mg/kg であった。1990 年代の文献データとの比較から、ペンタBDE は 7 倍高いが、デカBDE は約 50%低く、オクタBDE と TBBPA はほぼ同等であることを示した。</p>	

著者名	小泉昭夫, 井上佳代子, 竹中勝信, 清水卓, 河野誠, 上原茂樹
文献名	POPs のリスク評価にむけてのヒト曝露長期モニタリングのための試料バンクの創設に関する研究 平成 15-17 年度 総合研究報告書 (2006) Page.209-221
論文名	POPs のリスク評価にむけてのヒト曝露長期モニタリングのための試料バンクの創設に関する研究 ヒト生体試料バンクの有用性の証明 ポリ臭素化ジフェルエーテル(PBDEs)とポリ塩化ビフェニル(PCB)の授乳中女性の曝露状況と血液から母乳への異性体の移行の分析に関する研究(平成 17 年度) Research on establishment of sample bank for human exposure long term monitoring aiming at risk assessment of POPs. Verification of usefulness of human biological sample bank. PBDEs- and PCBs-exposure of lactating woman and analysis of congeners migration from blood to breast milk. (2005 fiscal year).
<p>2005 年における副題について検討した。4 地域から得た 89 人の血清-と母乳中の PBDEs13 異性体と PCBs の 17 異性体を分析し、生活様態や食事内容を調査した。各種異性体の濃度分布、地域差、構造活性相関分析による副題移行分析と決定因子の抽出などについて説明し、諸異性体の移行特性を明らかにした。</p>	

著者名	宮田秀明
文献名	月刊廃棄物 Vol.32 (2006) No.1 Page.106-111
論文名	有機臭素系難燃剤による汚染とその問題点
<p>ゴム、プラスチック等の難燃剤として用いる有機臭素化合物の使用量やこれによる環境汚染の実態について解説した。過去 18 年間における有機臭素系難燃剤の使用量は累計で約 90 万 t に上るが、その中で代表的な品目は TBBPA であり、全体の 49%を占めている。ダイオキシン類の前駆体となる PBDE については近年日本では使用を中止しているが欧米ではまだ大量に使用されている。世界各地における魚および母乳中の PBDE 汚染の調査データを示した。また、家電リサイクル施設における難燃剤に起因した臭素系ダイオキシン類汚染実態について述べ、廃棄物処理における規制と対策が緊急課題であると主張した。</p>	

著者名	WANG Yawei, LIU Hanxia, ZHANG Qinghua, JIANG Guibin, LI An, SONG Wenlu, MA Weiping
文献名	J Chromatogr A, Vol.1103 (2006) No.2 Page.314-328
論文名	209 種のポリ臭素化ジフェニルエーテル同族体のための 7 種固定相での定量的構造ガスクロマトグラフ相対保持時間モデルの開発 Development of quantitative structure gas chromatographic relative retention time models on seven stationary phases for 209 polybrominated diphenyl ether congeners.
<p>209 種ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDE)同族体のガスクロマトグラフィ(GC)での相対保持時間(RRTs)を予測するために、コンピュータソフトウェアである構造及び統計的解析のための普遍的ディスクリプタ(CODESSA)に含まれるヒューリスティック法を用いて定量的構造保持相関(QSRRs)を開発した。全ての PBDEs に対して全部で 445 の体質的、トポ学的、幾何学的、静電的、及び半経験的量子化学的ディスクリプタを誘導した。文献からの 126 種 PBDE 同族体に対する実験的 RRT データを使い、固定相の異なる 7 種の GC キャピラリーカラムに対して予測的回帰モデルを構築した。各モデルは CODESSA により選択した Wiener 指標、Randic 指標、極性因子等を含む 4 つのディスクリプタを含む。高い多重相関係数 R^2 は、予測した RRTs における全変動 >98.5% (CP-Sil 19 以外) がフィットしたモデルにより説明されることを示した。続いて、モデルは 7 種の異なる固定相上での残る 83 種の PBDE 同族体の RRTs を予測するために使われた。統計的結果は、他と比較して DB-XLB カラムは他のカラムの重なる数が最小であるばかりでなく保持時間も短い結果をもたらすことが示された。</p>	

著者名	磯部 友彦, Karri Ramu, 梶原 夏子, 高橋 真, 田辺 信介, Sung-Ug We, Byung-Toon Min
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.15th (2006) Page.156-157
論文名	韓国産カキの臭素系難燃剤汚染 Brominated Flame Retardants in Mussels(Mytilus edulis) from Korean Coastal Waters.
<p>韓国沿岸域で採取したカキに残留する PBDEs、および HBCD を分析し、沿岸域の汚染実態を解明するとともに、その分布の特徴を解析した。PBDEs 濃度は、5.9-420ng/g liquid でこれまでの調査したアジア諸国の中で最も高いレベルであった。PCBs や有機塩素系農薬については他の国と同等あるいはやや低いレベルであったことから、PBDEs による汚染の顕在化が韓国の特徴と考えられた。また、HBCDs 濃度は、6.0-500ng/g liquid の範囲で一部で PBDEs のレベルを超える値が認められた。</p>	

著者名	水川 薫子, 高田 秀重, 池本 徳孝, 竹内 一郎, 土屋 光太郎
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.15th (2006) Page.158-159
論文名	東京湾魚介類における食物連鎖を通じた臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) の生物濃縮: 炭素・窒素安定同位体比を組み合わせた解析 Study on biomagnification of PBDEs in Tokyo Bay :An approach by using C/N isotope ratio measurement and GC-MS determination of PBDE congeners.
<p>東京湾に生息する魚介類について PBDEs の食物連鎖を通じた生物濃縮機構を明らかにすることを目的とした。食物連鎖の構造を炭素・窒素安定同位体比の測定によって調べ、PBDEs の生物濃縮機構をより定量的に解析した。PBDEs 組成では BDE209 は魚や加からは検出されなかったが、二枚貝からは検出された。BDE209 は分子サイズ が大きく、魚や加の生物体内に取り込まれなかったと考えられる。一方、二枚貝中の BDE209 は、消化管中の堆積物・懸濁由来のものであることが推察される。多くの PBDEs と PCBs の同属異性体は、周囲の環境中から生体内に濃縮されると同時に、栄養段階が高い生物中では食物連鎖を通してさらに増幅されるというメカニズムが示唆された。</p>	

著者名	越智 陽子, 梶原 夏子, 磯部 友彦, 高橋 真, 田辺 信介, 天野 雅男, Thijs Kuiken, Albert D.M.E Osterhaus
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.15th (2006) Page.160-161
論文名	北海で大量死したゼニガタザリにおけるポリ臭素化ジフェニルエーテル類 (PBDEs) の汚染 実態とその蓄積特性 Contamination and Specific Accumulation of Brominated Flame Retardants in Harbor Seals(Phoca vitulins)Collected during an Unusual Mortality Event in the North Sea.
<p>北海のゼニガタザリを対象に臭素化難燃剤 (PBDEs) および HBCD による汚染実態を把握するとともに、それらの蓄積特性の解明を試みた。全てのゼニガタザリの臓器・組織試料から PBDEs が検出された (26-2500ng/g lipid)。BDE-47 が最も高濃度であった。また、mono 体-deca 体は検出下限以下であった。北海のゼニガタザリにおける PBDEs の汚染レベルを他海域と比較した結果、日本のオホシロシより高く、北米のゼニガタザリよりも低い傾向が認められたことは、ヨーロッパにおける PBDEs の使用量が日本に比べ多く、北米よりも少ないという事実と一致する。また、保存試料を分析したところ、1993-2002 年の 10 年間でゼニガタザリ幼獣の脂皮中の PBDEs・HBCD 濃度に明らかな減少は認められなかった。</p>	

著者名	高柳 望, 国末 達也, 磯部 友彦, 梶原 夏子, 高橋 真, 田辺 信介, 奥本 啓祐, 武士末 純夫, 進藤 三幸
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.15th (2006) Page.164-165
論文名	愛媛県の犬における有機ハロゲン化合物とその蓄積特性 Contamination status and accumulation features of organohalogen compounds in raccoon dogs from Ehime prefecture.
<p>2001-2003 年に愛媛県内で採取された犬 19 検体の肝臓を分析した。全ての試料から有機ハロゲン化合物(OHs)が検出された。多ハロゲン化合物(6100 ng/g lipid wt.) が最も高く、次いで PCBs(250 ng/g lipid wt.) , DDTs((64ng/g lipid wt.) , HCHs(38ng/g lipid wt.)) PBDEs(29ng/g lipid wt.) , HCB(6.1ng/g lipid wt.) の濃度順位であった。多ハロゲン化合物と PBDEs の汚染源が愛媛県の陸域環境に存在し、野生生物への曝露が相対的に大きいことを示唆している。特に、犬に蓄積していた PBDEs 異性体の中で Deca 体の BDE209 の残留が顕著であったが、比較分析した神奈川県内の犬の PBDEs レベルは相対的に低値であることから、汚染負荷には地域差があるものと考えられる。</p>	

著者名	井上 佳代子, 原田 浩二, 竹中 勝信, 上原 茂樹, 河野 誠, 清水 卓, 高菅 卓三, 山下 富義, 小泉 昭夫,
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.15th (2006) Page.440-441
論文名	日本人女性の母乳および血清中ポリ臭素化ジフェニル・ポリ塩素化ジフェニル濃度と定量的構造分配相関 Levels of polychlorinated bipheyls and polybrominated diphenyl ethers in serum and breast milk and their concentration retions in Japanese women.
授乳中日本人女性より血漿および母乳試料を得て, PBDEs およびポリ塩化ジフェニル (PCBs) を測定し, さらに質問紙より得た生活習慣などとの関連について検討した。血中 PBDEs では BDE-209 が 40% と主要な同族体であったが, 母乳中では 10% ほどであり, BDE-47, 153 が 28, 23% と半分を占めた。PCBs と PBDEs 濃度は血漿中, 母乳中いずれも有意な相関 (ピアソ) を示した。BDE-209 は, 母乳中への以降はわずかであり, 動態が同族体により著しくことなることが示唆された。	

著者名	Kucklick JR, Keller JM, Swarhout Rs, Carlson B, Davis WC, Christopher SJ, Yordy JE, Flanary J, Schantz MM
文献名	Organohalogen Compounds. Vol.68(2006) Page.93-96
論文名	DEVELOPMENT OF METHODS FOR THE ANALYSIS OF PBDES IN HUMAN SERUM REFERENCE MATERIALS AND WILDLIFE BLOOD SAMPLES. ヒト血清参照試料及び野生生物血液試料を対象としたポリ臭素化ジフェニル分析法の開発
血清試料を用いて PBDEs の分析法の開発を行った。溶媒抽出, 固相抽出, マイクロ波抽出, 高速溶媒抽出などの 5 種類の抽出方法について検討を行った。結果は, マイクロ波抽出が最も良い結果であった。	

著者名	Choi KK, Wong YL
文献名	Organohalogen Compounds. Vol.68(2006) Page.101-104
論文名	A SIMPLIFIED METHOD FOR ANALYZING POYLBROMINATED DIPHENYL ETHERS IN SOIL USING ACCELERATED SOLVENT EXTRACTION TECHNIQUE. 高速溶媒抽出を用いた土壌中のポリ臭素化ジフェニル-テルの簡易分析法
土壌試料中の PBDEs 分析を目的として高速溶媒抽出 (ASE) とソックスレー抽出法の比較を行った。高速溶媒抽出は, 抽出時間 15 分でソックスレー抽出法は 16 時間であった。ASE で PBDEs の主な 8 種類を添加 (100 ~ 500ng) したときの回収率は, 81 ~ 103% であった。また, GC 条件を検討した結果, DB-1, DB-XLB, DB-1701 などのカラムを使用した, 27 種の PBDEs の分離が最も良かったのは, カラムは DB-1 (30m) であった。	

著者名	MOON Hyo-bang, LEE Sn-jeong, CHOI Minkyu
文献名	Chemosphere Vol.66 (2007) No.2 Page.243-251
論文名	Polybrominated diphenyl ethers(PBDEs) in sediment and bivalves from Korean coastal waters. 韓国の沿岸水域からの堆積物と二枚貝でのポリ臭素化ジフェニル (PBDE)
韓国の 25 カ所の沿岸域から収集した堆積物と二枚貝について, ポリ臭素化ジフェニル (PBDE) の濃度を定量した。20 種の主な PBDE 同族体を全ての堆積物と二枚貝で検出した。PBDE20 濃度は堆積物で 0.45-494ng/g 乾燥重量 (平均 27.8ng/g) の範囲で, 二枚貝では 0.38-9.19ng/g 湿重量 (平均 2.94ng/g) であった。最も高い濃度が工業団地と大きな港の近くの場所で検出され, ヒトの活動が韓国の沿岸環境での PBDE 汚染へ寄与していることを示唆した。BDE 同族体 209 を除いて, 研究で調べた PBDE の堆積物と二枚貝での濃度は他の国々での報告値より低かったが, BDE209 の濃度は他の国々の報告値と同等もしくは高かった。堆積物と二枚貝での主な PBDE 同族体は, DeBDE でこれは堆積物と二枚貝の全 PBDE 濃度のそれぞれ >90% と >60% を占めた。これは韓国での難燃剤市場への DeBDE の高い消費と一致している。堆積物と二枚貝の BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154 とに大きい相関があったが, BDE-183 と 209 は臭素化レベルの低い同族体と比べて低い相関を示した。	

著者名	HUME Janice, HAKK Heldur, LORENTZSEN Margaret
文献名	Chemosphere Vol.66 (2007) No.2 Page.259-266
論文名	Bioavailability and mass balance studies of a commercial pentabromodiphenyl ether mixture in male Sprague-Dawley rats. 雄の Sprague-Dawleyラットでの市販ペンタブロフェニルエーテル混合物のバイオアベイラビリティと物質収支の研究
<p>ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDE) はポリウレタンフォーム、耐衝撃性ポリスチレンと織物に使用される一般的な難燃剤で、環境と生物相で増加しているようである。環境試料で特に顕著である2つのPBDE同族体は2,2,4,4-テトラブロフェニルエーテル(BDE-47)と2,2,4,4,5-ペンタブロフェニルエーテル(BDE-99)である。この2つの同族体は市販のPBDE市場の小さい割合を構成するペンタブロ-BDE調合物での主な成分である。これらのPBDEのバイオアベイラビリティと生物濃縮性を定量するために、環境曝露を模擬して21日間、低量の市販のペンタブロ-BDE混合物をラットに服用させる飼養試験を行った。対象と服用させたラットからの屠体、肝臓と糞便を高分解能GC-MS同位体希釈法によってPBDEを定量した。服用したそれぞれの同族体の25-50%がラットに保持され、肝臓での貯蔵は少なかった(服用量の<1%)。糞便の排泄には服用させた同族体の4-12%であった。服用量の大きい割合(40-60%)が回収されず、ラット内で代謝変換が起きる可能性を示した。ヒドロキシル化代謝産物をGC-MSによって糞便と屠体で定性的に同定した。各組織での相対的な同族体分布は市販混合物の同族体分布とほぼ同一であった。研究からの結論は、市販のペンタブロ-BDE調合物に存在するテトラ-ブロ-BDEは生物利用性が高く、ラットでのバイオアベイラビリティは臭素化の程度に依存せず、また慢性曝露で起きる代謝の程度が大きい可能性を示した。</p>	

著者名	MOON Hyo-bang, LEE Su-jeong, CHOI Minkyu
文献名	Chemosphere Vol.66 (2007) No.4 Page.585-593
論文名	Atmospheric deposition of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in coastal areas in Korea. 韓国の沿岸域でのポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)の大気沈降
<p>PBDEの大気濃度での沈降流束と季節的変動を評価するために、韓国の沿岸域に位置する都市、郊外および農村サイトからバルク大気試料を1年間、毎月収集した。20種のPBDE同族体を大気試料中に検出し、それらの沈降流束は10.1-89.0$\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{年}$の範囲で変化した。最も高い沈降流束は2つの都会地域で検出され、都市から農村へと強い勾配があった。PBDEと粒子状の沈降流束間の関係は全ての場所で大きい相関を示し、粒子相へのPBDEの結合を示唆した。デカ-BDE(BDE209)が全ての沈降試料で主な同族体(>93%)で、韓国での難燃剤市場へのデカ-BDEの高い消費と一致していた。季節的変動性が2つの都市サイトのPBDE濃度で観察されたのに対して、季節的傾向が郊外あるいは農村地域では見いだされなかった。</p>	

著者名	PAN Jing, XI Dan-li, YANG Yong-liang, XU Qing, YANG Yong-liang
文献名	Chemosphere Vol.66 (2007) No.10 Page.1971-1982
論文名	PCBs, PCNs and PBDEs in sediments and mussels from Qingdao coastal sea in the frame of current circulations and influence of sewage sludge. 海流循環の枠組みと下水スラッジの影響による青島沿岸海域の堆積物とイガイ中のPCBs, PCNs とPBDEs
<p>青島(青島)沿岸海域からの堆積物とイガイ中のポリクロロジフェニル(PCBs), ポリクロロナフthalen(PCNs)とポリブロフェニルエーテル (PBDEs)の空間分布に対する海流循環と下水スラッジの影響を調べた。堆積物中にPCBs, PCNs とPBDEsの全濃度は、それぞれ6.5-32.9, 0.2-1.2と0.1-5.5ngg^{-1}乾燥重量であった。最大濃度はすべて、河川から流入する下水スラッジの影響を受けたHaibo川の河口付近で見られた。Jiaozhou湾の海流システム下で、有機汚染物は湾の東側に堆積しがちで、湾内に閉じ込められた。下水スラッジは湾内のPCBs, PCNs とPBDEsの重要な汚染源で、PCBsの濃縮を指数関数的に拡大していた。一方、湾外の堆積物中のPCBsの同族体分布はPCBsの大気汚染源を表していた。イガイ中のPCBs, PCNs とPBDEsの全濃度は、それぞれ61.4-88.9.0と13.8ngg^{-1}脂質であった。イガイは堆積物に比べPCBs, PCNs とPBDEsを大きく濃縮していた。PCNs とPBDEsのより低い塩素化/臭素化同族体は、親油性が低いことと、そのため湾の海流循環により影響される確率が大きくなるため、より多くなる傾向を示した。</p>	

著者名	PENG Jui-hwa, WENG Ying-ming, PENG Jui-hwa, HUANG Chin-wang, YAK Hwa-kwang
文献名	Chemosphere Vol.66 (2007) No.10 Page.1990-1997
論文名	Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish samples from rivers and estuaries in Taiwan. 台湾の河川と河口で得た魚類試料中のポリブロミフェニルエーテル(PBDEs)の定量
<p>ポリブロミフェニルエーテル(PBDEs)は、多くのタイプのポリマーに難燃剤として過去20年間に広範囲に使用され、懸念される汚染物類になってきた。様々な環境マトリックス中のPBDEsの測定は、スウェーデン、オランダ、日本、北米などから報告された。台湾の6つの河川と3つの河口から採取した魚類試料中のPBDEsのデータを報告する。7つのPBDE同族体はすべての60試料中で観測された。BDE-47はすべての水中の主な同族体であることを見だし、BDE-154はBDE-99とBDE-100より多く寄与した。それでもなお、BDE-154とBDE-183は、調べたいいくつかの種で主な同族体であった。これらの結果は他国での結果といくぶん異なっており、典型的なパターンがBDE-47>99>100>154, 153で、台湾ではオランダ-BDEよりオランダ-BDEが広範囲に使用されているためと仮定した。PBDE同族体合計のすべての試料を通した平均濃度分布は、30.6ng/g脂質から281ng/g脂質の範囲であった。報告した魚類中のPBDEs濃度はヨーロッパ諸国の報告より高かったが、米国からの報告より低かった。</p>	

著者名	HARRAD Stuart, PORTER Lawrence
文献名	Chemosphere Vol.66 (2007) No.10 Page.2019-2023
論文名	Concentrations of polybrominated diphenyl ethers in blood serum from New Zealand. ニュージーランド人の血清中のポリブロミフェニルエーテル濃度
<p>ポリブロミフェニルエーテル(PBDEs)を、ニュージーランド、ウリソンの23人のドナから採取したヒトの血清試料で測定した。同族体47, 99, 100, 153, 154と183の合計(PBDE)として表した濃度は、平均7.17ng PBDE/g(脂質)で、ヨーロッパのヒト組織で報告された範囲内であったが、オーストラリアと北米の報告より低かった。この汚染の最も可能性のある汚染源は、輸入消費財からのPBDEsの流出と考えられた。観測された同族体パターンは、北米外のヒト組織で報告されたものと一致したが、北米で観測されたものよりPBDEに対するPBDE47の寄与が低いことを示した。男女間に有意な(p>0.1)差異は検出されず、ドナ年齢とPBDE濃度との間の関係も見られなかった。1人のドナは本研究の他の人より著しく高い(すなわち、>平均+2標準偏差)濃度を示した。</p>	

著者名	VOORSPOELS Stefan, COVACI Adrian, NEELS Hugo, SCHEPENS Paul
文献名	Environ Int Vol.33 (2007) No.10 Page.93-97
論文名	Dietary PBDE intake: A market-basket study in Belgium. 食事PBDE摂取: ベルギーのマーケットバスケット研究
<p>食肉、魚と乳製品を含むベルギーの一般的住民の代表的な食品マーケットバスケットを集めて、そのポリブロミフェニルエーテル(PBDE)含量を分析した。更に、ファーストフード試料も調べた。測定したPBDEレベルを基に、PBDEsの毎日の平均食事摂取推定量を計算した。分析したすべての食品で魚がPBDEレベルの最高平均合計量(BDEs28, 47, 99, 100, 153, 154と183; 460pg/gww)で、続いて乳製品と卵(260pg/gww)、ファーストフード(86pg/gww)と肉製品(70pg/gww)であった。1つの生鮭のファイルは最高の全PBDEs濃度(2360pg/gww)を有し、一方ステーキと鶏の胸肉のレベルは分析した全ての食品で最低であった。全ての食品でLOQ以上のBDE209は見られなかった。PBDE摂取量をベルギーの毎日の平均食品消費量に基づき計算し、全PBDEsは23と48ng/日(上下限)の間と推定した。この値は、カナダ、フィンランド、スペイン、スウェーデンとイタリアのような地理的特異地域の食事でも以前報告された値と一致した。魚はベルギーの食事の副成分ではあるが、このタイプの食物中のPBDEレベルが高いため、毎日の全PBDE摂取に大きく寄与(約40%)していた。汚染度は低いが、食肉はPBDEの全食事摂取の約30%を占めていた。乳製品と卵の寄与の程度は低かった(30%未満)。</p>	

著者名	THOMSEN Cathrine, LIANE Veronica Horpestad, BECHER Georg
文献名	J Chromatogr B Vol.846 (2007) No.1-2 Page.252-263
論文名	Automated solid-phase extraction for the determination of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in serum-application on archived Norwegian samples from 1977 to 2003. 血清中のポリ臭化ジフェニールエーテル及びポリ塩化ビフェニールを定量するための自動固相抽出 - 1977年から2003年までのアーカイブに保管されているルウエ-試料への適用
<p>ポリ臭化ジフェニールエーテル(PBDEs)12種、ポリ塩化ビフェニール(PCBs)26種、有機塩素化合物(OCs)2種(ヘキサカロヘンゲン及びオクタカロヘンゲン)並びに臭素化フェノール類2種(ペンタブロムフェノール及びテトラブロムフェノール-A(TBBP-A))を定量するため、自動固相抽出及びガスクロマトグラフィ-質量分析(単一四重極)による定量からなる分析手法を開発した。吸着剤ポリリスフィン-ジヒドロベンゼンを用いて被検質を抽出し、脂質除去のために硫酸-シリカラムでの付加的なクリーニングを実施した。5レベルでのウマ血清サンプルによってこの方法の妥当性を確認した。内部標準物質に相対する回収率として示された平均確度はPBDEs, PCBs, OCs及び臭素化フェノール類についてそれぞれ95%, 99%, 93%及び109%であった。RSDで示した平均繰返し性はそれぞれ6.9%, 8.7%, 7.5%及び15%であった。見積もった検出限界(S/N比3)は、PBDEs及びフェノール類について0.2-1.8pg/g血清の範囲に、そしてPCBs及びOCsについては0.1pg/g-56pg/g血清の範囲にあった。一般的なルウエ-住民からの21種のポリ臭化ジフェニールエーテル試料中のPBDEs及びPCBsレベルを調べるために、妥当性を確認したこの方法を用いた。男性(40-50歳)からの血清については、7種のPBDE同族体(PBDE-28, 47, 99, 100, 153及び183)の合計は1977年(0.5ng/g脂質)から1998年(4.8ng/g脂質)に増加した。1999年から2003年まで、PBDE濃度は安定したようである。他方、これら試料中のPCBs5種(PCB101, 118, 138, 153及び180)の合計は、1977年(666ng/g脂質)から2003年(176ng/g脂質)において着実に減少した。ほとんどすべての試料にテトラブロムフェノール-A及びBDE-209が検出されたが、これらの化合物についてPBDEsにおいて見られたのと同様の一時的な傾向は観察されなかった。それはヒトにおけるこれらの臭素化難燃剤の短い半減期によるのかも知れない。</p>	

著者名	QUAKENBUSH Lori T
文献名	Mar Pollut Bull Vol.54 (2007) No.2 Page.232-236
論文名	Polybrominated diphenyl ether compounds in ringed, bearded, spotted, and ribbon seals from the Alaskan Bering Sea. アラスカ-リング海に生息するリング、ヒゲ、コマダ、リボンアザラシ中のポリ臭化ジフェニールエーテル化合物
<p>ポリ臭化ジフェニールエーテル化合物(PBDE)は検証されていないがPCBと類似の毒性を持つと考えられる一方その用途の広さから人乳、或はコマダアザラシの脂肉中に出現するまでになった。アラスカ沿岸に生活する人の多くはアザラシを食用にしているが、アラスカのアザラシ中のPBDEに関する研究が無かった。そこで表題4種アザラシの脂肉中PBDE量を測定した。分析に使用した20頭の試料は2003年に採取し38のPBDE同族体をGC/MSで分析した。PBDEの含有量はアザラシを食用とする人やホッキョクマの健康に影響するレベルではなかったが、その分布パターンは他の北極地域のものとは異なった。低分子量PBDEが少なかったのはこの地域が人為汚染源から離れていることによるのであろう。</p>	

著者名	HARTMANN Paul C, GIGER Walter, BURKHARDT-HOLM Patricia
文献名	Environ Pollut Vol.146 (2007) No.1 Page.107-113
論文名	Occurrence of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in brown trout bile and liver from Swiss rivers. スイスの河川で採取したブラウトトラウトの胆汁と肝臓中のポリ臭化ジフェニールエーテル(PBDE)の発現
<p>4つのスイス河川で採取した魚中の全ポリ臭化ジフェニールエーテル(PBDE)の濃度は胆汁で0.8-240ng/g、肝臓脂質で16-7400ng/gであった。PBDE濃度は同一河川中でも、又河川間でも変動した。メス魚は肝臓中の高濃度を示す傾向にあり、オス魚は胆汁で高濃度を示した。魚中のこれらPBDE濃度から、これらの汚染物がスイスの河川で観測される魚水揚げ低減原因に寄与しているとは推論できなかった。</p>	

著者名	DIETZ Rune, RIGET Frank F, SONNE Christian, KIRKEGAARD Maja, LETCHER Robert J, BACKUS Sean, MUJR Derek C.G, BORN Erik W
文献名	Environ Pollut Vol.146 (2007) No.1 Page.166-173
論文名	Age and seasonal variability of polybrominated diphenyl ethers in free-ranging East Greenland polar bears (<i>Ursus maritimus</i>). 東グリーンランドの非定住クマ(<i>Ursus maritimus</i>)中のポリ臭化ジフェニルエーテルの年齢及び季節的変動
<p>1999-2001年にかけて東グリーンランドで捕獲したクマ(<i>Ursus maritimus</i>)92頭の脂質組織中のポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)を解析した。平均 PBDE濃度は70ng/g脂質重量(lw)(範囲22-192ng/glw)であり、年齢や性に関係がなかった。分析した32のPBDE同族体では;即ちBDE47, BDE153, BDE99, BDE100が目立ち、これ等がPBDE濃度の99.6%を占めた。PBDE濃度はPCB, CHL, ティルトリン, HCB及びHCH濃度と高度に有意な相関を有した。PBDE濃度のメソッドが示す季節的パターンが3月から6月にかけて他の時期より1.2-1.8倍高いことを見出した。この季節的変動が季節的曝露, バイオアベイラビリティ, 毒物の曝露と分解に関する手がかりを提供した。今後地理的PBDEデータ比較では年齢や性の補正が必要ないが, そのようなデータに季節的変動の補正を行なうべきこと, その際ここに提示した補正三角回帰を使うことを提案した。</p>	

著者名	LABANDEIRA Ana, ELJARRAT Ethel, BARCELO Damia
文献名	Environ Pollut Vol.146 (2007) No.1 Page.188-195
論文名	Congener distribution of polybrominated diphenyl ethers in feral carp (<i>Cyprinus carpio</i>) from the Llobregat River, Spain. スペイン, Llobregat河で採取したコイ(<i>Cyprinus carpio</i>)中のポリ臭化ジフェニルエーテル同族体分布
<p>スペインの2河川で捕獲したコイが夫々PBDEレベル29-638ng/g脂質重量(lw), 54-744ng/glwを示した。堆積物も採取したが, これ等のPBDE汚染が2-10ng/g乾燥重量(dw)であった。堆積物と魚間のPBDEプロファイルに差があることがわかった。BDE-47の寄与は堆積物で11%であったが, 魚中ではPBDEの37-90%の寄与であった。同様なことがBDE-154でも観測され, この化合物は1堆積物でしか検知されなかったがコイでは高い濃度で存在した。これとは対照的に, BDE-99は堆積物では32%の寄与があったが魚では検出されなかった。同様な結果がBDE-153, BDE-183, BDE-209で見られた。生物相におけるこれ等濃度の増加或は減少の主要原因は, 低いバイオアベイラビリティに基づくものか或は生体内変化プロセスに基づくものであろう。</p>	

著者名	HAYWARD Douglas, WONG Jon, KRYNITSKY Alexander J
文献名	Environ Res Vol.103, (2007) No.1 Page.46-54
論文名	Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in commercially wild caught and farm-raised fish fillets in the United States. 米国での商業的野生捕獲魚かつ養殖魚切り身中のポリ臭化ジフェニルエーテルおよびポリ塩素化ジフェニル
<p>メリーランド州, ワシントン州, DC及びノースカロライナ州での魚市場及び大チェーンスーパーマーケットで収集した捕獲野生魚及び養殖魚の切り身について, それらのポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE), ポリ塩素化ジフェニル(PCB)及びポリクロロ p-ジベンゾダイオキシン/ジベンゾフラン(PCDD/Fs)濃度を測定した。PCB及びPBDE濃度は, 野生の魚類の切り身において最高濃度(800および38ng/湿潤重量g)を示し, 野生コホーモン切り身で最低濃度であった。(各0.35及び0.04ng/湿潤重量g)。湿潤重量ng/gでのPCBおよびPBDEs双方に対する濃度は, 魚類の200及び6.2の中央値から岩礁魚の66及び4.7へと減少し, 次いで養殖魚の9.0及び1.1と続き, 野生魚でPCB及びPBDEsの最低濃度4.0及び0.3ngをそれぞれ示した(PCBは同属25種の総計)。塩素化ジフェニル(CB)-153及び臭化ジフェニル(BDE)-47濃度は, 22の魚切り身において0.94のピアソン相関係数をもって相関していた。野生魚類, 岩礁魚(シラスキ), 野生捕獲魚及び養殖魚は全てが, CB-153とBDE-47間にそれぞれ7.5, 2.7, 0.97及び1.5の異なる線形回帰傾斜を見せた。Wilcoxon等級合計試験では, 養殖魚, 野生魚全結合種間のCB-153/BDE-47比に有意差はなかったが, 魚類と岩礁魚, 養殖魚あるいは野生魚間では有意であった。</p>	

著者名	SERODIO P., NOGUEIRA j.m.f, CABRAL M. Salome,
文献名	J Chromatogr A Vol.1141 (2007) No.2 Page.259-270
論文名	Use of experimental design in the optimization of stir bar sorptive extraction for the determination of polybrominated diphenyl ethers in environmental matrices. J Chromatogr A Vol.1141 (2007) No.2 Page.259-270 環境マトリックス中ポリ臭素化ジフェニルエーテル類定量のためのスティール-収着抽出の最適化における実験計画法の利用
<p>スティール-収着抽出及び液体脱着(LD)に続く大体積注入と質量分析とを組み合わせたキャピラリー-ガス chromatography (SBSE-LD-LVI-GC-MS) を環境マトリックス中、痕跡量の 11 種のテトラからヘキサ- (BDE-47, 100, 99, 85, 154, 153, 183, 197, 196, 207, 206) 定量に適用した。選択イオンモニタリング (SIM) モードでテトラ採取での装置校正及び SBSE-LD 効率に影響するかも知れない因子類について検討した。完全ファクトリアル要因計画を決定的な相互作用を含み, SBSE-LD 効率に影響する主要実験因子を最適化するために初めて確立した。これで, より試料採取プロセスの現実的な姿を描けた。分散分析 (ANOVA) はデータ解析に使われる統計手法であった。得られたデータから, 抽出時間(240min), 攪拌速度(1250rpm), メタノール含有量(40%)及び脱着条件 (アセトニール, 15min) の様な実験的因子は, 水系媒体中テトラからヘキサ-間の同時定量のための最良の分析的妥協であることが強調できる。注目すべき回収率(65.6-116.9%)及び併行精度(<12.1%)が得られ, 一方, 実験データは, 少し低い収率が測定されたヘキサ-を除いて, メタノール-水分配係数(KPDWS/W K O/W)によって記述される予測理論平衡との良好な一致を見た。さらに, 検討した 11 種のヘキサ-に対して, 0.01 から 14.0 µg/L の範囲での優れた直線範囲 ($r^2 > 0.9917$) 及び低い検出限界(0.3-203.4ng/L)を達成した。提案した手法を排水, 堆積物及びプリント配線基板マトリックス中超痕跡レベル PBDEs の定量に適用し, 国際的規制機関の呼応した信頼性があり, 高感度で要求試料量が少ない手法であることを示した。</p>	

著者名	MONTES R., ROORIGUEZ I., RUBI E., CELA R.
文献名	J Chromatogr A Vol.1143 (2007) No.1-2 Page.41-47
論文名	Suitability of polydimethylsiloxane rods for the headspace soeptive extraction of polybrominated diphenyl ethers from water samples. 水試料からのポリ臭素化ジフェニルエーテル類のヘッドスペース収着的抽出のためのポリジメチルシロキサンロッドの適合性
<p>水試料中テトラからヘキサ-臭素化ヘキサ-までのポリ臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)抽出のために, 工業的規模で製造される安価なポリジメチルシロキサン(PDWS) 収着剤の適合性を評価した。実験はペンタブROMジフェニルエーテル(pentaBDE)混合物を添加した試料, 直径 2mm の PDWS ロッド及びミニ電子捕獲検出器を使うガスクロマトグラフィー (GC-micro-ECD) を使って行った。分析対象成分の濃縮段階及び脱着段階の効率へのいくつかの変化因子の影響を細かく検討した。最も良い結果が 30%の食塩を含む水試料 80mL 使い, 95 °C でのヘッドスペース収着的抽出(HSSE)で得られた。抽出は長さ 10mm(体積 31 µL)のディスターガブル PDWS ロッドを使い, 1夜行った。さらに, 分析対象は, PDWS 収着剤から 1mL のジフェニルエーテルを使って回収した。溶媒を揮発させ, 抽出物をイソオクタン 25 µL に溶解した。最終条件での絶対回収効率は 69%から 93%で, 2200 倍より高い濃縮係数が全ての成分について得られた。提案した手法は許容できる精度 (相対標準偏差 12%以下), 相関係数 0.998 以上及び異なる水試料に対する HSSE プロセスの回収率一定の結果を与えた。</p>	

著者名	WU Nerissa, MCCLEAN Michael D, WEBSTER Thomas F, HERRMANN Thomas, PAEPKE Olaf, TICKNER Joel, HALE Robert, HARVEY Ellen, LA GUARDIA Mark
文献名	Environ Sci Technol Vol.41 (2007) No.5 Page.1584-1589
論文名	Human Exposure to PBDEs: Associations of PBDE Body Burdens with Food Consumption and House Dust Concentrations. PBDE へのヒトの曝露 食品消費およびハウスダスト濃度との PBDE 体負荷の関係
<p>マサチューセッツの特定地域で、初産の母親のポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDE)体負荷を定量し、PBDE 曝露の主な経路を調べた。46 人の初産の母親から人乳試料を出産後 2-8 週間収集し、参加者の住宅からハウスダストを採取した。また各参加者から食事、家具と電気器具等の個人的データをアンケートで収集した。GC-MS で分析した人乳と塵あい試料の PBDE 濃度は対数正規分布し、ハウスダストの BDE-209 以外の PBDE 濃度と人乳との間に、また食習慣、特に乳製品および肉類の消費との間に統計的に大きい正の相関があることが認められた。これらの結果から、屋内環境と食事が共に PBDE へのヒトの曝露に大きく関係することを示した。</p>	

著者名	TSUNEMI Kiyotaka
文献名	環境情報科学 Vol.35 (2007) No.5 Page.93-100
論文名	Estimation of Cumulative Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers. ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDE)類の累積リスクの評価
<p>難燃剤 PBDEs は、電子、家具、織物に広く使われて、中でも decaBDE が多く使われた。decaBDE は毒性が低い、環境中で毒性の高い分解物になる可能性が指摘されている。複雑な混合物としての PBDEs の累積(総和)リスクを成分ごとの RPF(相対毒性強度)法で評価した。まず、食事を主な曝露経路と仮定し、平均摂取量を推定した。次いで、毒性指数の異なる同属体の組み合わせを変えた 8 つのシナリオを採用し、各同属体への曝露を正規化し、RPF 計算値を用いて合計した。その結果、全 PBDE 混合物のリスクは decaBDE より 3 桁高いが、全シナリオでそのリスクは極く低く、リスク削減対策は不要と考えられた。</p>	

著者名	DROUILLARD Ken G, WHITEHEAD Megan, FERNIE Kimberly J, LETCHER Robert J, SHUTT Laier J, GEBINK Wouter, BIRD David M
文献名	Environ Toxicol Chem Vol.26(2007) No.2 Page.313-324
論文名	BIOACCUMULATION AND BIOTRANSFORMATION OF 61 POLYCHLORINATED BIPHENYL AND POLYBROMINATED DIPHENYL ETHER CONGENERS IN JUVENILE AMERICAN KESTRELS(FALCO SPARVERIUS). アメリカジョウネブウ(Falco sparverius)雛の 61 多塩化ジフェニルと 4 ポリ臭素化ジフェニルエーテル同族体の生体内蓄積と生体内変化
<p>生体蓄積モデルは時間依存性蓄積汚染物質残量を解釈するために有益な手段であるが、種々の生命段階(胚、若年及び成体)での研究は少なかった。そこで、研究が進んだ PCB と対比して、個々の PBDE 同族体の生体内蓄積を比較し、PBDE 排泄速度定数と半減期を含む主要な毒性動態のパラメータの確立を試みた。アメリカジョウネブウ(Falco sparverius)雛の 61 多塩化ジフェニルと 4 ポリ臭素化ジフェニルエーテル同族体の生体内蓄積と食餌性保持を調べた。アメリカジョウネブウを孵卵-巣立ちまで卵への注射と毎日強制投与によって汚染物質に曝露した。PCB の保持因子は化学的疎水性と塩素置換パターンに依存した。この研究成果は、成鳥と同じ構造活性規則に従って雛が PCB を生体内貧家させ得ることを示した。成鳥毒性速度論パラメータを用いた毒性速度論モデルを時間経過による雛の濃度蛍光を記述するために用いた。成鳥モデルは PCB 濃度を過大評価したが、排泄速度定数を 12.7 の係数によって増加させたとき、適切な適合性を示した。雛の PBDEs 半減期は 5.6-44.7 日の範囲であった。雛と成鳥の PBDE 毒性動態の相違が PCB と同等と仮定して、成鳥の PBDE 半減期は 72-572 日の範囲と予測した。</p>	

著者名	XIANG Cai-Hong, LUO Xiao-Jun, CHEN She-Jun, YU Mei, MAI Bi-Xian, ZENG Eddy Y
文献名	Environ Toxicol Chem Vol.26(2007) No.4 Page.616-623
論文名	POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS IN BIOTA AND SEDIMENTS OF THE PEARL RIVER ESTUARY, SOUTH CHINA. 珠江河口（中国南部）の生物相と堆積物中のポリ臭化ジフェニール
<p>ポリ臭素化ジフェニール（PBDEs）はプラスチック等で広く使用されている難燃剤であり、中国南部の経済発展に伴い、珠江河口堆積物の非常に高いPBDE濃度が報告されている。そこで、人の健康へのPBDEsの影響に関する懸念が生じ、珠江河口の生物相でのPBDE濃度と分布を調べた。PBDEsを珠江河口から採取した3種の無脊椎動物種、種々の生活習慣と摂食習性を有する5種の魚及び表層堆積物で分析した。10種のPBDE同族体(BDEs:28,47,66,99,100,85,138,154,153,183)濃度は生物相試料で34.1-444.5ng/g脂質量,堆積物で9.88-39.0ng/g有機炭素量の範囲であった。主要同族体であるPBDE-209は生物相で検出不能から623.5ng/g脂質量,堆積物で792-4137ng/g有機炭素量の範囲であった。生物種間のPBDEs濃度の相違は摂食習性あるいはPBDE代謝能力の相違が寄与した。生物相と堆積物試料間の同族体プロフィールに相違があり、個々のBDE同族体の生体内蓄積能力あるいは代謝能力が寄与した。珠江河口生物相のPBDEs濃度は脂質含有量と相関した。個々のPBDE同族体の生物相-堆積物蓄積因子の分布は広く用いられている生体蓄積モデルから予想される一般的パターンと一致していた。</p>	

著者名	HARJU Mikael, TYSKLIND Mats, ANDERSSON Patrik L, HAMERS Timo, KAMSTRA Jorke H, SONNEVELD Edwin, BOON Jan P
文献名	Environ Toxicol Chem Vol.26(2007) No.4 Page.816-826
論文名	QUANTITATIVE STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIP MODELING ON IN VITRO ENDOCRINE EFFECTS AND METABOLIC STABILITY INVOLVING 26 SELECTED BROMINATED FLAME RETARDANTS. 26種の選択臭素化難燃剤に関連したin vitro内分泌作用と代謝安定性に関する定量的構造活性相関モデル
<p>臭素化難燃剤(BFRs)は30年間以上様々な工業製品に使用され、臭素数に依存して脂溶性、環境持続性、生物蓄積能力は変化する。BFRsの人と環境リスクアセスメントを支援するために、定量的構造活性相関(QSAR)を開発した。高生産化学物質ポリ臭素化ジフェニール(PBDEs)、イソブチルフェニールAとヘキサブロムシクロデカなどの臭素化難燃剤を潜在的内分泌攪乱物質として特定した。定量的構造活性相関モデルを26種のBFRsのin vitro力価に基づいて作成した。その結果、アンドロゲン拮抗作用と代謝分解速度に基づく定量的構造活性相関モデルは一般的に同等な結果を与え、ホル位置の臭素置換及びメチル位置の無臭素を伴った低臭素化PBDEsは最高力価と代謝分解速度を有していることを示した。技術的難燃剤Bromkal70-50Eの成分の予測は強力なアンドロゲン拮抗剤であるBDE-17と環境試料関連PBDEであり、弱い拮抗剤であるBDE-66を見出した。</p>	

著者名	磯部 友彦, 高橋 真, 田辺 信介
文献名	環境浄化技術 Vol.6(2007) No.5 Page.13-15
論文名	東京湾柱状堆積物による臭素系難燃剤汚染の過去復元 新規環境汚染物質による汚染の過去を復元する
<p>東京湾の柱状堆積物を利用した臭素系難燃剤汚染の経時変化を推定した。使用した試料は同位体分析の生物環境試料バンクで収集された東京湾の湾央の柱状堆積物と表層堆積物である。分析では、ポリ臭素化ジフェニールに関して7製剤の主要異性体であるBDE-209とその他の異性体(PBDEs:2-9臭素化異性体)、ヘキサブロムシクロデカ(HBCDs)を分離、定量した。その結果、表層堆積物のBDE-209の東京湾内における分布は湾奥西部で濃度が高く、湾口に向けて濃度が低下する傾向が見られた。また柱状堆積物中のPBDEs,BDE-209,HBCDsの鉛直分布では、表層へ向かって濃度の上昇が見られた。また堆積物の深さから堆積した年代を推定すると、PBDEsは1980年代以降で横ばい傾向が見られ、使用中止の効果が現れている。逆にBDE-209とHBCDsは1980年代から増加傾向にあり、その環境負荷は今後増大すると予想される。</p>	

著者名	MARTIN Pamela A, MAYNE Greg J, PEKARIK Cynthia, BURSIAN Steven, TOMY Gregg, PALACE Vince, SMITS Judit
文献名	Environ Toxicol Chem Vol.26(2007) No.5 Page.988-997
論文名	IMMUNOTOXICITY OF THE COMMERCIAL POLYBROMINATED DIPHENYL ETHER MIXTURE DE-71 IN RANCHMINK(MUSTELA VISON) 養殖ミンク(Mustela vison)の市販ポリ臭素化ジフェニルエーテル混合物 DE-71 の免疫毒性
<p>ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)は五大湖(カナダ/米国)生物相で急激に増加している生体内蓄積持続性有機ハロゲン化合物である。そこで、養殖ミンク(Mustela vison)の免疫性への市販 PBDE 混合物の影響を研究した。0, 1, 5 と 10ppm の DE-71 含有食餌を 20 週齢ミンク (n=10/群) に 8 週間与えた。フィトヘム誘発皮膚反応, ジニトロフェノールへのキホルリンハットメシアン抱合型への特定抗体類と肝臓ミクロソームトキシコロジー 0-エチラゼ (EROD)活性を測定した。臓器重量も計算し, 脾臓を組織学的に調べた。曝露ミンクの PHA-誘発皮膚反応の相違はなかったが, 5 と 10ppm 曝露群で著しく体重が減少し, 抗体生産増加が著しかった。曝露群は対照群より著しく多い相対的脾臓, 副腎と肝臓重量を示した。10ppm 曝露群の脾臓は胚中心発達と B-細胞増殖発生を著しく増加させた。EROD 活性は全処理ミンクで誘発され, 肝臓体細胞指数と正の相関があった。最高曝露群のヘマトクリットは対照群より著しく低く, 好中球率増加とリンパ球率減少が著しかった。これらの結果は, ミンクが水系食物網の最高捕食者であり, 五大湖地域生態系の野生ミンクの環境 PBDE 混合物への脆弱性を示した。</p>	

著者名	STAPLETON Heather M, SCHANTZ Michele M, LEIGH Stefan D, WISE Stephen A, KELLER Jennifer M, KUCKLICK John R
文献名	Anal Bioanal Chem Vol.387 (2007) No.7 Page.2365-2379
論文名	Determination of polybrominated diphenyl ethers in environmental standard reference materials. 環境標準物質中ポリ臭素化ジフェニルエーテルの定量
<p>難燃剤として使われているポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)による環境汚染評価に資するために, NIST が提供している環境関連の標準試料(SRMs)から選択した 7 つの SRMs(タラ肝油, 鯨脂肪, 2 つの魚組織, ムササギイ組織と 2 つの堆積物)中の PBDE 同族体の定量を実施した。PBDEs の濃度は, ムササギイが最も低く, ニューヨーク/ニュージャージー-水路の堆積物で最も高かった。生物相 SRMs は主にテトラブROM-DI-フェニルエーテルで汚染されていたが, 堆積物 SRMs は主にテトラブROM-DI-フェニルエーテル(BDE-209)を含んでいた。タラの肝油と鯨脂肪 SRM では 2 つのメチル化 PBDEs (MeO-BDEs)も観測された。生物相 SRMs 中の 12 の PBDE 同族体と 2 つの MeO-BDEs について保証値および参照値を提示した。堆積物 SRMs については, 研究室間比較試験の結果も提示した。</p>	

著者名	FALLETTA Patricia, SVOBODA M Lewina, SHIN Mari
文献名	Anal Bioanal Chem Vol.387 (2007) No.8 Page.2923-2929
論文名	Microwave-assisted extraction (MAE) for the determination of polybrominated diphenylethers (PBDEs) in sewage sludge. 下水スラッジ中の多臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)の定量用マイクロ波支援抽出(MAE)
<p>下水スラッジ中の多臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)の迅速, 高精度定量法を開発した。試料をマイクロ波支援抽出(MAE)法により, 有機溶媒で抽出し, 硫酸処理後, 固相抽出でクリーンアップし, GC-MS 定量した。8 種 BDE を用い, 様々な試料により, 最適条件を求めた。その結果, 抽出は 35min で済み, 回収率は 80-110%を示した。一方, Soxhlet 抽出法は 16h でも, 抽出できない BDE があつた。本法で, 下水処理施設の実試料を測定し, 満足な結果を得た。</p>	

著者名	BRAUNE Birgit M, GRANT GILCHRIST H, MALLORY Mark L, LETCHER Robert J, DROUILLARD Ken G
文献名	Sci Total Environ Vol.378 (2007) No.3 Page.403-417
論文名	Levels and trends of organochlorines and brominated flame retardants in Ivory Gull eggs from the Canadian Arctic, 1976 to 2004. 1976-2004 年におけるカナダ北極圏産白色げめ卵中の有機塩素および臭素化防炎剤の水準と傾向
<p>白色げめ(Pagophila eburnea)は最近カナダで絶滅危惧種に指定された極地付近に見られる海鳥である。汚染物質がこの種の個体数減少に役割を果たしているかどうかを確かめるために、1976, 1987 および 2004 年にカナダ北極圏の Seymour 島から採集した白色げめの卵をポリブリンジペンゾ-p-ジブリン類(PCDDs), ジブリンフラン(PCDFs)および非 orthoPCBs について分析した。この研究はまた、白色げめにおけるポリブリンフェニルエーテル(PBDEs), ヘキサブリンシクロデカ(HBCDs)およびポリブリンフェニル(PBBs)の最初の報告を行なった。白色げめ卵中で量的に最も多い遺産有機塩素は p,p'-DDE, PCB およびブリンコルダンであった。分析した有機塩素の濃度は 1976-2004 年の間に減少したか、少ししか変化を示さなかった。白色げめ卵中の PCDD 濃度は PCDF より高く、非 orthoPCBs(主として PCB-126)がサンプル採取したすべての年における全 TEQ 値の最大の部分原因になった。対照的に、1976-2004 年の間主として BDE-47 の増加によって PBDEs の濃度は絶え間なく増加した。この研究で報告された持続性の塩素化化合物(すなわち、塩素系殺虫剤, PCBs, PCDDs, PCDFs)の濃度は発表された野生鳥類の卵の毒性限界値より低かったが、協同/付加的、亜致死性影響の可能性を排除することができない。鳥類における持続性の臭素化化合物の被曝影響の関係を評価する研究は非常に少ししか行なわれていない。鳥類における PBBs および PBDEs の毒性限界の情報不足を前提とすれば、白色げめ集中の増加傾向と相まって、継続的な観測とこれらの化合物のいっそうの毒性研究が必要である。</p>	

著者名	HARRAD Stuart, ROBSON Matthew, HAZRATI Sadegh, BAXTER-PLANT Victoria S, DEPLANCHE Kevin, REDWOOD Mark D, MACASKIE Lynne E
文献名	J Environ Monit Vol.9 (2007) No.4 Page.314-318
論文名	Dehalogenation of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers using a hybrid bioinorganic catalyst. ハイブリッド生物無機触媒を用いるポリ塩素化ビフェニルおよびポリ臭素化ジフェニルエーテルの脱ハロゲン化
<p>新規触媒であるバイオマス-Pd 触媒(Bio-Pd(0))に、環境中に多く存在する 2,4,4'-三塩素化ビフェニル(PCB28), 2,3',4,4',5-五塩素化ビフェニル(PCB118), および 2,2',4,4'-四臭素化ジフェニルエーテル(PBDE47)をそれぞれ添加して 24 時間反応させた。GC-MS による生成物分析から、Bio-Pd(0)によって反応物質の最も立体障害の小さいハロゲン原子が選択的に脱離する段階的な脱ハロゲン化反応が起こることがわかった。PCB118 は 5 種の四塩素化物と 5 種の三塩素化物を生成したが、それ以上脱塩素化は進まず、0.3%しか分解されなかった。PCB28 は約 70%分解され、3 種の二塩素化物(33.9%), 2 種の一塩素化物(12%), およびビフェニル(30.7%)を生成した。PBDE47 は 10%が分解され、臭素数の少ない同族体、主に 2,2',4-(PBDE17)および 2,2'-(PBDE4)が同定された。Bio-Pd(0)は PCB 処理用に開発された触媒であるが、PBDE47 が分解されることは、PBDE 処理にも生物触媒は有効な方法となりうることを示した。</p>	

著者名	AMOS J.j, GOMARA B, FERNANDEZ M.a, GONZALEZ M.j
文献名	J Chromatogr A Vol.1152 (2007) No.1-2 Page.124-129
論文名	A simple and fast method for the simultaneous determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in small volumes of human serum. 小体積ヒト血清中ポリ塩化ビフェニル類とポリ臭化ジフェニルエーテル類の同時定量のための簡単で迅速な方法
<p>PCBs 及び PBDEs の同時定量のための迅速抽出及びクリーンアップ法を開発した。本手法は、Oasis HLB カートリッジへの分析対象成分の固相抽出(SPE)とそれに続く SPE カートリッジから溶出液を、活性化したシリカゲルと硫酸修飾シリカゲルの層を持つ第2のカートリッジに直接滴下することによるオンライン脂肪除去からなる。タデム質量分析モードのイオントラップ検出器と組み合わせたガスクロマトグラフィを使う検出下限は、PCBs に対して 0.03 から 0.3pg/μL, PBDEs に対して 0.07 から 1.3pg/μL であった。相対標準偏差(RSD, n=4)で表した併行精度(11%以下)及び再現性(17%以下)は満足すべき結果であった。標的化合物の定量のために開発した手法の実用の可能性を、広い濃度範囲の PBDE と PCB を含むヒト血清での研究室間の何回かの実験で評価した。1mL までのヒト血清試料中 PBDEs と PCBs の見積もりに本手法を適用した。</p>	

著者名	藤峰 慶徳, 平井 哲也, 能勢 和聡, William Grim
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.16th (2007) Page.34-35
論文名	国際シフトの結果と考察 The result of CIL produced International Interlaboratory Study.
<p>世界各国の分析機関を対象とした国際シフトを実施した。試料は、5種類(土壌、底質、魚試料3種)を対象として、ダイオキシン類、PCB、臭素系難燃剤、農薬とその他の有機汚染物質の試料中濃度を特徴付けることを目的とした。参加機関は、53機関が1つ以上の試料の分析結果を報告した。</p>	

著者名	井上 佳代子, 原田 浩二, 竹中 勝信, 上原 茂樹, 河野 誠, 清水 卓, 高菅 卓三, 山下 富義, 小泉 昭夫,
文献名	環境化学討論会予稿集 Vol.16th (2007) Page.148-149
論文名	LC/MS/MS を用いた臭素系難燃剤の一斉分析法の検討 Investigation of simultaneous analysis for brominated flame retardants (BFRs) by LC/MS/MS.
<p>LC/MS による臭素系難燃剤の分析は、GC/MS と比較して複雑な精製技術を必要としないことや、注入口での目的物質の熱分解がないこと、誘導体化が不要といった様々な利点があり、また、MS/MS で分析することで選択性も上がり、高感度化が期待できる。測定ターゲットは、DeBDE, NBDE, OBDE, TBBPA, DBP-TBBPA, HBCD, TBPh, HBBz, BTBPE, DBDPE で、定量下限値付近の標準溶液の再現性(n=7)における CV は 2.2~8.8%であった。また、DBP-TBBPA や HBCD 等は GC/HRMS よりも検出限界が良い結果が得られた。</p>	

著者名	CHENG Hairong, ZHANG Gan, LIU Xiang, LI Jun, JIANG Jerry Xunyi, LI Xiangdong, ZHAO Yucheng
文献名	Atmos Environ Vol.41 (2007) No.22 Page.4734-4747
論文名	Organochlorine pesticides, polybrominated biphenyl ethers and lead isotopes during the spring time at the Waliguan Baseline Observatory, northwest China: Implication for long-range atmospheric transport. 春の時期の中国北西部,ワリグワンベースライン観測所での有機塩素系殺虫剤,ポリ臭素化ジフェニルエーテル類および鉛同位体:長距離大気輸送との関係
<p>アジア大陸の中央部に位置するワリグワンベースライン観測所(WBO)は,世界中で最も高所で最も内陸にある全地球大気観測(GAW)基地である。この検討では,2005年4月2日-5月23日の間にWBOで収集した日毎試料中の有機塩素系殺虫剤(OCPs)とポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)を分析し,中国北西部での残留性有機汚染質(POPs)の長距離大気輸送(LRAT)の検討を目的とした。WBOでのOCPsの平均濃度は,北極地域よりも僅かに高目であり,全PBDEsの(8.3±4.0pg・m³)の濃度は,他の遠隔地域と同等であった。大気中のPOP濃度の低温依存性およびこれら化合物の地域的利用が無いことは,WBOへのトランスジェクトリ-大気分析が示すように,試料採取した春の時期のγ-HCH,DDTsおよびPBDEsの高い濃度は主に,(例えばロシア,アフガニスタンのような)近隣の国々の上空を通過する気団と関連していた。²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pbおよび²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb比が,これらの国々の鉱石の値と類似していることを示す鉛同位体組成分析による追加的証拠も得られた。この結果から,WBOは,アジア大陸のPOPsのLRATを監視する優れたGAW基地として役立つ可能性があることが分かった。</p>	

著者名	WANG Yawei, ZHANG Qinghua, LV Jianxia, LIU Hanxia, JIANG Guibin, LI An, LI Guogang
文献名	Chemosphere Vol.68 (2007) No.9 Page.1683-1691
論文名	Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in sewage sludge of wastewater treatment plants in China. 中国の廃水処理施設下水スラッジ中のポリ臭素化ジフェニルエーテルと有機塩素系農薬
<p>廃水処理施設(WWTPs)下水スラッジ中の化学物質濃度はその地域でのそれらの使用量と環境汚染レベルが関連する可能性があった。この研究で,スラッジ試料を中国の26都市31WWTPsから採取して,ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)と有機塩素系農薬(OCPs)を分析した。PBDE(同族体17,28,47,66,71,85,99,100,138,153,154と183の合計)濃度は6.2-57ng/g(dw)の範囲であった。テカドセンジフェニルエーテル(BDE-209)濃度は検出(限界以下LOD)-1109ng/g(dw)(中央値:27ng/g(dw))の範囲であり,平均で全PBDEsの55%(中央値:69%)であった。これらの濃度はヨーロッパと北アメリカで見いだされた濃度より約10-100倍低かった。スラッジ中のPBDE濃度はWWTPsの立地と能力に依存していなかった。</p>	

著者名	田尾博明, 中里哲也, 赤坂幹男, 赤坂幹男, RAJENDRAN Ramaswamy Babu, SOFIA Elouali
文献名	分析化学 Vol.56 (2007) No.8 Page.657-667
論文名	ガス chromatography/誘導結合プラズマ質量分析法の開発とポリ臭素化ジフェニルエーテル定量への応用 Plasma Gas Switching Method for Gas Chromatography/Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Determination of Polybrominated Diphenylethers with High Precision and Sensitivity.
<p>ガス chromatography/誘導結合プラズマ質量分析法(GC/ICP-MS)では, 試料中の有機溶媒がサンプルリソグロムやイオンズ上に炭素として付着し, 感度が経時的に変動することが大きな問題であった。これを解決するため, 酸素透過チューブと切替バルブを用いて任意の時間帯に酸素を導入し, 混合ガスプラズマ状態とアルゴンプラズマ状態を高速で切り替える方法(プラズマガススイッチング法と名付ける)を開発した。本法は, 酸素による炭素除去とアルゴンプラズマによる高感度分析の両方を可能とし, ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDE)の定量に応用した場合, 本法を使用しない場合と比較して, 繰り返し再現性を3倍以上, 感度を4倍以上向上させることができた。また, 8時間の連続分析での感度ドリフトを5%以内に抑えることができた。一方, 熱に不安定な異性体(octa-deca BDE)に関しては, 検出限界, 検量線, 異性体別感度などに問題点があったが, 液相の厚さが薄いキャピラリーカラムを用いることにより, 大幅に改善できることを示した。その結果, 本法の検出限界は0.014pg(BDE-154)-0.093pg(BDE-209)と, これまで最も低い値が得られていたGC/MS(高分解能)と同等ないしは優れた値を得ることができた。また, 工業用難燃剤の分析において, メタノールを含む溶液をカラム注入法で分析すると高臭素化体のピークが消失する現象を見だし, その原因がリテンションギャップ用キャピラリーカラムの活性化にあることを明らかにした。また, これを解決するためには溶媒を効率的に転溶する手法が有効であることを示した。</p>	

2-4 排ガス中の臭素系ダイオキシン類に関する情報について

自動車のエンジンにおける燃料の燃焼プロセスにおいて、PBDD/Fs および PXDD/Fs を生成することが知られている。特に、有鉛ガソリン車は、無鉛ガソリン車やディーゼル車と比べて、これらの排出量が 2 桁も高いと報告されている。この原因は、燃料にスカベンジャー(掃鉛剤)として添加されるハロゲン化合物が給源となって、エンジン内で不完全燃焼を起こすときのデノボ合成だといわれている。

日本では、1975 年にレギュラーガソリン無鉛化、1983 年にプレミアム(ハイオク)ガソリン無鉛化、1986 年に世界で初めてガソリンが完全無鉛化され、現在、自動車燃料では有鉛ガソリンは使用されていない。しかし、航空機、農林業機械、土木建設機械などには、有鉛ガソリンが使用されているものもある。

以下に、主な給源と考えられる有鉛ガソリンおよび自動車排ガスにおけるダイオキシン排出の報告例を紹介する。

(1) 有鉛ガソリン車とは

エンジンのノッキングを防止するために、アルキル鉛を微量添加されたガソリンを有鉛ガソリンと呼んでいる。アルキル鉛として、四エチル鉛、四メチル鉛、メチルエチル鉛が該当する。エンジンのバルブシートの磨耗に鉛がクッション効果の役割を果たし、オクタン価が容易に調整できるので、昭和 40 年代の自動車燃料にアルキル鉛を添加していた。技術的問題があり、当時の自動車は全て有鉛ガソリン車であった。オクタン価とは、ノッキングなどの異常燃焼の示す数値であり、数値が大きいくほど耐ノック性が増す。図 2-4-1 に日本における有鉛ガソリン対策の流れを示す。

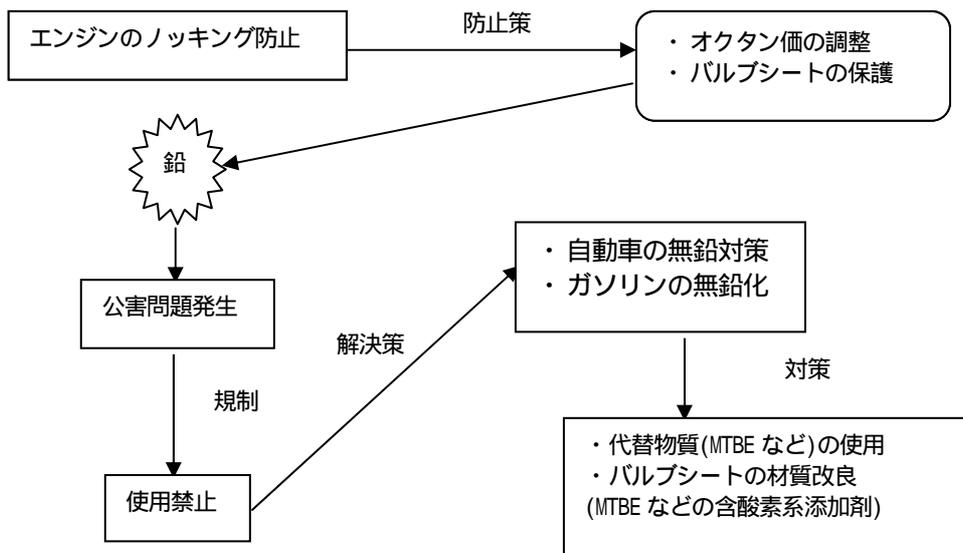


図 2-4-1 有鉛ガソリン対策の流れ

(2) 日本における自動車ガソリンの規制経緯と欧米との比較

日本におけるガソリン無鉛化に関する対策経緯を表 2-4-1 に示す。また、欧米における規制経緯を表 2-4-2 示す。

表 2-4-1 自動車燃料対策の経緯

年	内容
1970(昭和 45)年 5 月	東京都新宿区牛込柳町「鉛公害問題」発生 住民の鉛中毒が問題となった 自動車排ガスが原因といわれている
1971(昭和 46)年 3 月	毒物および劇物取扱取締法施行令の改正 加鉛量：1.33cc/L(4.8cc/gal) 0.3cc/L(1.1cc/gal)に規制強化
1972(昭和 47)年 3 月	自動車の無鉛対策の義務化 1971(昭和 46)年生産までの車両：全車有鉛仕様 1972(昭和 47)年生産以降の車両：全車無鉛仕様
1974(昭和 49)年 9 月	産業構造審議会自動車公害対策小委員会によって基本方針の答申 1975年2月1日からレギュラーガソリンの生産に鉛を添加しないこと ガソリンの使用上における注意を示す caution label を添付すること (: 無鉛、 : 高速有鉛、 : 混合、 : 有鉛)
1974(昭和 49)年 11 月	通産省通達「ガソリン無鉛化対策について」 上記の答申内容の実施
1975(昭和 50)年 2 月	レギュラーガソリン無鉛化
1983(昭和 58)年	プレミアムガソリン無鉛化(販売開始) バルブシートセッション対策のため有鉛ガソリンが必要であるとの検討結果、約 10 年間残存した
1986(昭和 61)年	ガソリン完全無鉛化(世界初)
1996(平成 8)年 4 月	ガソリン、軽油などの石油製品の輸入自由化 「揮発油等の品質の確保等に関する法律」による自動車燃料品質規制 ガソリン 鉛：検出されないこと(大気汚染防止法改正)

出典：国土交通省「建設技術移転指針策定調査報告書」(2003)
石油連盟「自動車燃料に係るこれまでの取組みと課題」(2002)

表 2-4-2 欧米における自動車燃料に関する法規制経緯

年	アメリカ	EU
1981 年		78/611/EEC 改正 ガソリン中の鉛許容含有量の設定
1982 年	Clean Air Act 40 CFR Sec.80 改正 鉛含有量の規制	
1985 年	Clean Air Act 40 CFR Sec.80 改正 鉛含有量の規制強化	
1988 年		85/536/EEC 改正 ガソリン中の含酸素成分許容含有量の設定
1989 年		85/210/EEC 改正 無鉛ガソリンのオクタン価の下限設定
1990 年	Clean Air Act 40 CFR Sec.80 大改正 既存ガソリンの品質規制 有鉛ガソリンの禁止	
2000 年		98/70/EC 改正 無鉛ガソリン規格(EN228)および ディーゼル規格(EN590)の規定 有鉛ガソリン全廃(2002 年まで) (2005 年まで猶予)

出典： <http://www.meti.go.jp/report/downloadfiles/g21205f51j.pdf>

1970 年代に入ると、モーターリゼーションに伴い交通量が増加したことから、有鉛ガソリン燃料に起因する大気中の鉛汚染が社会問題化した。1972 年に通産省から「ガソリン無鉛化対策について」が通達され、1986 年に世界で初めてガソリン完全無鉛化が達成された。それ以後、現在、有鉛ガソリンに関する大きな環境問題は報告されていない。1996 年に石油製品の輸入自由化に伴い、自動車燃料の品質規制に関する法律が施行され、鉛は検出されないこととされた。参考に、自動車燃料の品質規制項目を表 2-4-3 に示す。左側が試験法の規格で、右側が法規制である。

本題である自動車排ガス中の臭素系ダイオキシン類の排出に関する報告は、1990 年前後に集中しているが、有鉛ガソリン使用時期(1986 年まで)における日本の報告例はなく、海外の報告例を後に紹介する。

表 2-4-3 日本における自動車用燃料に係る品質規制項目と欧米との比較

燃料品質項目	日本		アメリカ			EU	
	JIS	品質 確保法	ASTM	EPA 規制		EN	EU 指令
				RFG	Conventi onal		
オクタン価							
蒸留 性状	T10						
	T50						
	T90						
	FBP						
	残油						
	RVP						
構成 成分	酸素分						
	メチルアルコール						
	MTBE						
	ベンゼン						
	硫黄分						
	芳香族						
	オレフィン						
	重金属	(Pb)	(Pb)	(Pb,Mn)	(Pb,Mn)	(Pb,Mn)	(Pb)
灯油							
その 他	密度						
	銅版腐食						
	実在ガム						
	酸安定度						
	水・沈殿物						
	清浄添加剤						
	色						

出典 : <http://www.meti.go.jp/report/downloadfiles/g21205f51j.pdf>

(3) 自動車排ガス中における臭素系ダイオキシン類の排出報告例

自動車排ガス中における臭素系ダイオキシン類の排出に関する報告例は日本ではないが、海外では報告はあり、表 2-4-4 と 2-4-5 に示す。また、自動車交通の関連試料における報告を表 2-4-6 に示す。

表 2-4-4 自動車エンジンからの PBDDs/DFs の排出量(Peter ら, 1988)

PBDDs/DFs	排出量(走行距離 1km あたり ng)		
	Volvo 740GL 有鉛ガソリン	Saab 90 無鉛ガソリン	Volvo TD120 ディーゼル燃料
DiBDD	n.d.	n.d.	n.d.
TrBDD	19	n.d.	n.d.
TeBDD	3.2	n.d.	n.d.
PBDDs	24	n.d.	n.d.
DiBDF	1100	n.d.	n.d.
TrBDF	180	1.4	n.d.
TeBDF	23	0.24	n.d.
PeBDF	0.98	n.d.	n.d.
PBDFs	1304	1.64	n.d.

表 2-4-5 自動車エンジンからの PHDDs/DFs の排出量(Dawidowsky, 1993)

PHDDs/DFs	平均排出量(燃料 1L あたり ng)			
	有鉛ガソリン	無鉛ガソリン	無鉛ガソリン 触媒コンバータ 使用	ディーゼル
	(n=4)	(n=6)	(n=3)	(n=8)
PBDDs	1576 (Br ₁₋₄)	18 (Br ₁₋₄)	0.8 (Br ₁₋₃)	1.9 (Br ₁₋₃)
PXDDs	742 (<X ₅)	4 (<X ₄)	0.6 (<X ₄)	0.4 (<X ₃)
PCDDs	606 (Cl ₁ -Cl ₈)	42 (Cl ₁ -Cl ₈)	0.9 (Cl ₁ -Cl ₈)	3.4 (Cl ₁ -Cl ₈)
PHDDs	2924	64	2.3	5.7
PBDFs	45428 (Br ₁₋₆)	364 (Br ₁₋₅)	22.6 (Br ₁₋₅)	136 (Br ₁₋₄)
PXDFs	22418 (<X ₅)	101 (<X ₅)	6.9 (<X ₅)	24 (<X ₄)
PCDFs	21698 (Cl ₁ -Cl ₈)	502 (Cl ₁ -Cl ₈)	7.9 (Cl ₁ -Cl ₈)	167 (Cl ₁ -Cl ₈)
PHDFs	89544	967	37.4	327

表 2-4-6 自動車交通に関連する粒子状物質中の PHDDs/DFs 濃度(Ballschmiter, 1990)

国名	ドイツ	ドイツ	ドイツ	アメリカ	アメリカ	日本
試料名	自動車 トンネル (市内)	自動車 トンネル (市外)	軒先 (田園地帯)	SRM 1649 (ハイウェイ)	SRM 1648 (街路地)	NIES 8 (自動車 トンネル)
採取年	1988-89	1989	不明	1982	1978	1978
MoBDDs	n.d. -180	n.d. -690	n.d.	n.d.	-	100
DiBDDs	n.d. -120	n.d. -540	n.d.	n.d.	-	960
TrBDDs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	170
TeBDDs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	170
MoBDFs	1050-2570	330-8860	30	2100	510	1370
DiBDFs	1560-5030	300-6730	n.d.	2700	690	22280
TrBDFs	75-310	n.d. -920	n.d.	5680	530	4820
TeBDFs	n.d.	n.d.	n.d.	650	n.d.	310
Cl ₁ Br ₁ DDs	n.d.	n.d. -170	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cl ₁ Br ₁ DFs	1150-4340	300-9600	n.d.	4150	1280	7220
Cl ₁ Br ₂ DFs	180-830	n.d. -1300	n.d.	2270	n.d.	1130
Cl ₁ Br ₃ DFs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cl ₂ Br ₁ DFs	n.d. -180	n.d. -970	n.d.	1160	n.d.	7870
Cl ₂ Br ₂ DFs	n.d.	n.d.	n.d.	830	n.d.	370
Cl ₃ Br ₁ DFs	n.d.	n.d.	n.d.	380	n.d.	170

n.d.<20ng/kg

表 2-4-4 と 2-4-5 をみると、有鉛ガソリン車は他の燃料車よりも排出量は多い。ダイオキシンよりもフランの方が多く、塩素化よりも臭素化の方が多いたのが特徴である。表 2-4-6 では、関連する粒子状物質の試料が分析されているが、同時期の採取において、日本の試料が一番濃度が高い。ドイツやアメリカで採取された時期は、まだ有鉛ガソリンが禁止されていないが、日本では 1975 年にレギュラーガソリンは無鉛化されており、それから 3 年経過しているにもかかわらず、規制されていない国よりも高濃度に検出されているのは興味深い

ことである。ただ、無鉛ガソリン車のダイオキシン類排出量は、有鉛ガソリン車よりも2桁低い。

以下に、自動車関連試料に見られる PHDDs/DFs(ハロゲン化ダイオキシン/フラン)の特徴をあげる。

- ・ 4以下の低 PHDDs/DFs が大量に生成される
- ・ 1ハロゲン化から4ハロゲン化に連れて指数的減少が見られる
- ・ PBDDs/PBDFs > PXDDs/PXDFs PCDDs/PCDFs
- ・ PHDFs > PHDDs

日本における自動車交通の PHDDs/DFs 排出量の試算は、TEQ では塩素化ダイオキシン類のデータは存在するが、PBDDs/DFs のデータは存在しない。参考に塩素化ダイオキシン類の排出量推移を表2-4-7に示す。

表 2-4-7 日本における塩素化ダイオキシン類の排出量推移 (g-TEQ/年)

年	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
自動車排ガス	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
総排出量	7680 ~ 8135	3695 ~ 4151	2874 ~ 3208	2394 ~ 2527	1899 ~ 2013	941 ~ 967	372 ~ 400
寄与率 (%)	0.017 ~ 0.018	0.034 ~ 0.038	0.044 ~ 0.049	0.055 ~ 0.058	0.070 ~ 0.074	0.14 ~ 0.15	0.25 ~ 0.38

出典：環境省「ダイオキシン類排出インベントリー」(2006)

PBDDs/DFs のデータはないので排出量は算出できないが、海外の文献のデータから見ると、PCDDs/DFs よりも PBDDs/DFs の方が濃度が高いので、排出量も塩素化ダイオキシン類より多いことが予想される。

(4) 日本における自動車燃料の統計データ

日本における自動車燃料消費量推移を図2-4-2に示す。

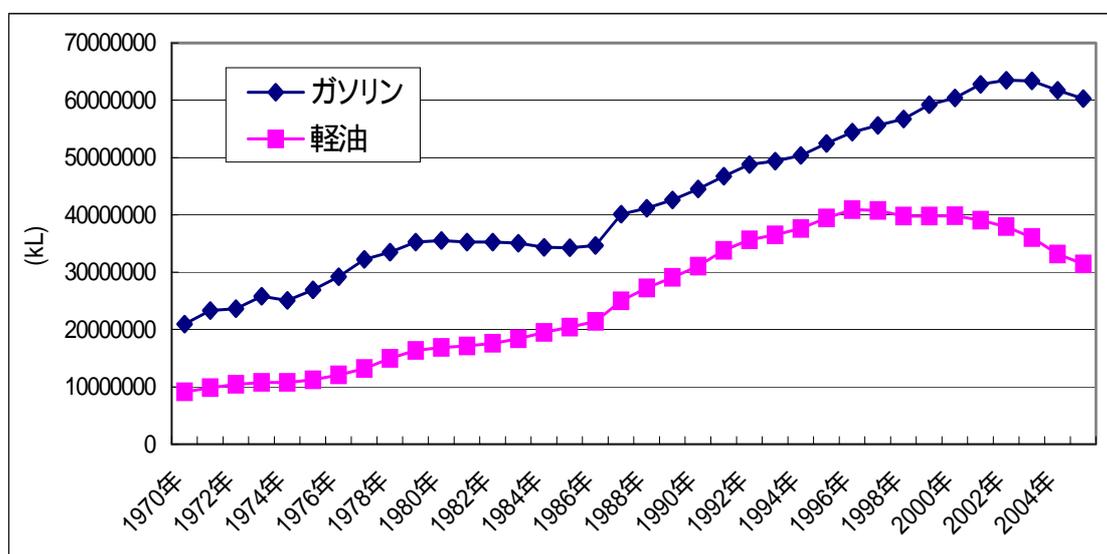


図 2-4-2 日本における自動車燃料消費量推移

出典：国土交通省「自動車輸送年報」(1970～2005)

図2-4-2で、1975年レギュラーガソリンが無鉛化されたが、プレミアムガソリンはまだ有鉛のまま残存し、1983年ようやくプレミアムガソリンが無鉛化され、1986年に世界で初めてガソリン完全無鉛化が達成された。この統計データで塩素化ダイオキシン類の自動車排ガスの排出インベントリーを算出している。海外の有鉛ガソリンの規制は、アメリカでは1990年禁止、EUでは2005年禁止、中国では2000年禁止となっている。

また、表2-4-8に自動車揮発油への平均加鉛量の推移を示す。

表 2-4-8 自動車揮発油への平均加鉛量の推移(単位 : cc/gal)

年	1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975
プレミアム	2.04	2.04	2.34	1.17	0.82	0.77	0.69	0.64	0.60
レギュラー	0.99	1.05	1.00	0.58	0.49	0.40	0.31	0.29	0
その他	0.91	0.90	1.71	1.78	0.72				

出典 : 国土交通省「建設技術移転指針策定調査報告書」(2003)

(5) 文献抄訳

自動車排ガスにおける臭素系ダイオキシン類に関する下記の 2 文献について抄訳を行った。

- ・ ANALYSIS OF POLYBROMINATED DIOXINS AND FURANS IN VEHICLE EXHAUST
Peter Haglund, Karl-Erik Egebäck, Bo Jansson
Chemosphere, Vol. 17, No. 11, pp2129-2140, 1988
- ・ Patterns and Levels of Polyhalogenated (Br-, Cl-) Dibenzodioxins and Dibenzofurans in Automobile Traffic Related Samples
R. Bacher, U. Riele, M. Swerev, K. Ballschmiter
Chemosphere, Vol. 23, Nos. 8-10, pp1151-1171, 1991

(6) 参考文献

- 1) 国土交通省「建設技術移転指針策定調査報告書」(2003)
- 2) 石油連盟「自動車燃料に係るこれまでの取組みと課題」(2002)
- 3) <http://www.meti.go.jp/report/downloadfiles/g21205f51j.pdf>
- 4) (社)日本自動車工業会「特集 欧州(EU)の自動車市場」(2003)
- 5) UNEP「Sub-Saharan Africa Celebrates Leaded Petrol Phase-Out」(2005)
- 6) 環境省「ダイオキシン類排出インベントリー」(2006)
- 7) (社)環境情報科学センター「ポリ臭素化ジベンゾ-パラ-ダイオキシン類およびジベンゾフラン類」(2000)
- 8) Ballschmiter「Dioxine」(1996)
- 9) Haglund.P. et al : Analysis of polybrominated dioxins and furans in vehicle exhaust, *Chemosphere*, Vol. 17, pp2129-2140, (1988)
- 10) Ballschmiter.K. et al : Beitrag der Automobilabgase zu der allgemeinen Umweltbelastung durch polyhalogenierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane, BMFT-Forschungsbericht, Umweltbelastung BMFT Förder-Nr, 07640040, (1990)
- 11) Hagenmaier.H et al : Emissions of polyhalogenated dibenzodioxins and dibenzofurans from combustion engines, *Organohalogen Compounds*, Vol. 2, pp329-334, (1990)
- 12) Bacher.R et al : Patterns and Levels of Polyhalogenated (Br-, Cl-) Dibenzodioxins and Dibenzofurans in Automobile Traffic Related Samples, *Chemosphere*, Vol. 23, pp1151-1171, (1991)
- 13) Dawidowsky.N : Origin and occurrence of polyhalogenated dibenzodioxins and dibenzofurans in the environment, Eberhard-Karls University, pp188, 1993

ANALYSIS OF POLYBROMINATED DIOXINS AND FURANS IN VEHICLE EXHAUST

Peter HagLund, Karl-Erik Egeback, Bo Jansson

Abstract

3つの自動車(有鉛ガソリン、無鉛ガソリン、大型ディーゼルトラック)からの排ガス中のPBDD/Fの存在を調査した。粒子態とガス態の両方とも採取した。対応する粒子態とガス態の抽出液を合わせて、異なる吸着剤を用いた液体クロマトグラフィーと硫酸処理によってクリーンアップし、NCIモードでGC-MS測定した。

有鉛ガソリン燃料の自動車排ガスからは、DiBDF、TrBDD/F、TeBDD/F、PeBDFが検出され、無鉛ガソリン燃料の自動車排ガスからは、TrBDF、TeBDFが検出された。前者からのPBDD/F排出量は、後者よりも約2オーダーも高かった。しかし、ディーゼルの排ガスにおいて、PBDD/Fは検出されなかった。

ジプロモエタンは、有鉛ガソリン燃料の自動車排ガスに検出されたPBDD/Fにおける臭素原子の主要な供給源であろう。

INTRODUCTION

最近の10年間、PCDD/Fの発生源や挙動についての研究に多くの努力が向けられている。2,3,7,8のラテアル位の少なくとも2つの水素が塩素に置換したPCDD/Fに特別な研究がなされており、なぜなら、これらの化合物は極端に毒性が高いことが分かっているからである。PCDD/Fは、工業製品、廃棄物焼却からの排出、様々な生物試料において、汚染物質として見ついている。また、最近、有鉛ガソリン燃料の自動車排ガスからPCDD/Fが排出されていると報告されている。

対照的に、類縁化合物であるPBDD/Fに関しては、これらの中には2,3,7,8-TeCDDと同様にAhレセプターに強く結合することが分かっているが、ほとんど報告されていない。PBDD/Fは、難燃剤として登録されている2,4,6-TrBPhやTBBPA中に汚染物質として報告されている。PBDEs、BPhs、TBBPA、HxBBsのような幅広い臭素系難燃剤は、熱分解で相当量のPBDD/Fが生じることが知られている。また、ボーリング場の火災事故後採取されたすすからもPBDD/Fが検出されている。都市ごみ焼却場のfly ash中におけるPBDD/Fを分析すると、PBDD/Fは検出されなかったがMoBrPCDD/Fsが検出された。さらに、PBDD/Fの光分解速度は、PCDD/Fよりも速いことが分かっている。

我々の知る限り、自動車排ガス中におけるPBDD/Fの存在について報告はまだない。特に、PBDD/F生成における異なる燃料の影響が議論されている。

MATERIALS AND METHODS

化学物質

使用した溶剤は全て高純度のものであり、HPLC-gradeのトルエンとジクロロメタン、分光-gradeのエタノール、n-ヘキサン、アセトンは蒸留した。定量用標準物質は次の供給元から入手した。2,7-DiBDF、1,3,8-TrBDF、2,3,7,8-TeBDFはCILから購入した。¹³C₁₂-2,3,7,8-TeBDDと1,2,3,4-TeBDDは、スウェーデンのウメオ大学のRappe教授とドイツのバイロイト大学のHutzinger教授から提供して頂き、2,7/2,8-DiBDDと2,3,7-TrBDDはアメリカのテキサス大学のSafe教授から提供して頂いた。

試験車と燃料

試験車として、2台の自動車とディーゼルトラックが使用された。自動車は、Saab 90, Volvo 740GLであり、両方とも1976年から1988年におけるスウェーデンの自動車排出規制を満たすように設計された4シリンダーキャブレターエンジンを搭載している。大型トラックはディーゼルエンジンを直接差し込んだVolvo TD120であり、容量12L掃印した。

異なる3つの種類の燃料(無鉛ガソリン、有鉛ガソリン、ディーゼルオイル)が試験走行で使用された。それらの燃料のデータをTable1に示す。Volvo 740GLは有鉛ガソリン、Saab 90は無鉛ガソリンを燃料として供給された。

サンプリング

スウェーデンのA10法規に規定されている手順に従って、ガソリン燃料自動車の規制された排出を測定するために排ガスをサンプリングした。ダイオキシンを分析するために、定流量サンプラーを用いて試料は未処理の排ガスを採取した。粒子態はテフロンでコーテ

リングしたフィルター(Pallflex T60A20)で採取し、ガス態のダイオキシンを捕集するために氷冷した。サンプリングシステムは参考文献に詳細に記述されている。大型トラックからの排出のサンプリングは、アメリカの 13 モードサイクルの内のモード 6 で行われた。粒子態とガス態の両方の排出は、自動車と同じサンプリング装置を使用して、直接未処理の排ガスから採取された。燃料として無鉛ガソリンやディーゼルオイルを使用したときは、マフラーより前で、燃料として有鉛ガソリンを使用したときは、排気管より前でサンプリングされた。

Parameter	Leaded gasoline	Unleaded gasoline	Diesel
RON	98	95.4	
Cetane index			51
Pb g/l	0.15	0	na
S %(w/v)	0.01	0.04	0.26
Aromatics %(v/v)	38	37.5	0
Aliphatics -"-	10	1.3	18.6
Paraffins -"-	52	61.2	55.9
Br ppm	61	< 0.4	na
Cl -"-	63	14	na

Table 1: Selected data on the fuels used for the test runs.

抽出手順

排ガス試料は前述通り速やかに抽出された。排ガス試料と平行して、新しいフィルターは抽出された。他の全ての試料についても同様に抽出し、操作ブランクも同様に実施された。粒子態とガス態の抽出液を合わせ、試料毎に、クリーンアップ前に内標準物質として $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeBDD 400pg 添加した。

クリーンアップ手順

排ガス抽出液のクリーンアップは Fig.1 のように実施した。この手順は PBDD/F に対して評価されており、回収率は許容範囲内であった。装置変動を補正するために、クリーンアップの最終段階で Dechlorane^R 603(Hooker Chemical Corp, USA) 800pg 添加した。最後に、キーパーとして n-undecane を添加し、試料を 20 μL まで濃縮した。

GC-MS-NCI 分析

GC-MS は 4500 イオン源を装着した Finnigan 4021 である。GC はシリカ製のキャピラリーカラムで 25m \times 0.20mm, 0.33 μm SE-54(HP Ultra-2)を装着した。カラムはイオン源に直接つなげた(インターフェイス: 250)。ヘッド圧は 30 psi で、キャリアガスはヘリウムを使用した。昇温条件は、180 (3min) 30 /min 240 5 /min 300 (20min) である。注入方法はスプリットレス法である。

反応ガスとして 0.40 torr でメタンを使用した NCI 条件で、MS は操作された。臭素イオン生成を導くように、解離電子捕獲プロセスを抑制するためにイオン源温度は 80 に低く設定し、それによって分子イオン強度は増加した。質量分析計は MID モードで使用し、MID は異なる 2 つの組み合わせで、一つは PBDFs で、もう一つは PBDDs であり、それを Table2 に示す。また、それには、内標準物質が光分解する特徴的なイオンも含まれている。十分な検出限界を得るために、それぞれの組み合わせ内で、測定中にマニュアルで MID を替えることは困難であった。

明確な同定をするために、以下の基準を十分に満足すべきである。

- 1) 対象物質は合成した標準物質と同じ保持時間で溶出する
- 2) 臭素クラスターは理論値の $\pm 10\%$ 以内
- 3) S/N 3 以上
- 4) 内標準物質の回収率は 50 ~ 120% 以内

PBDD/Fs が検出された場合、その濃度が算出された。同属体内のすべての異性体は同じレスポンスを持ち、PeBDFs は TeBDFs と同じレスポンスを持つと仮定し、定量は内標準法で行った。

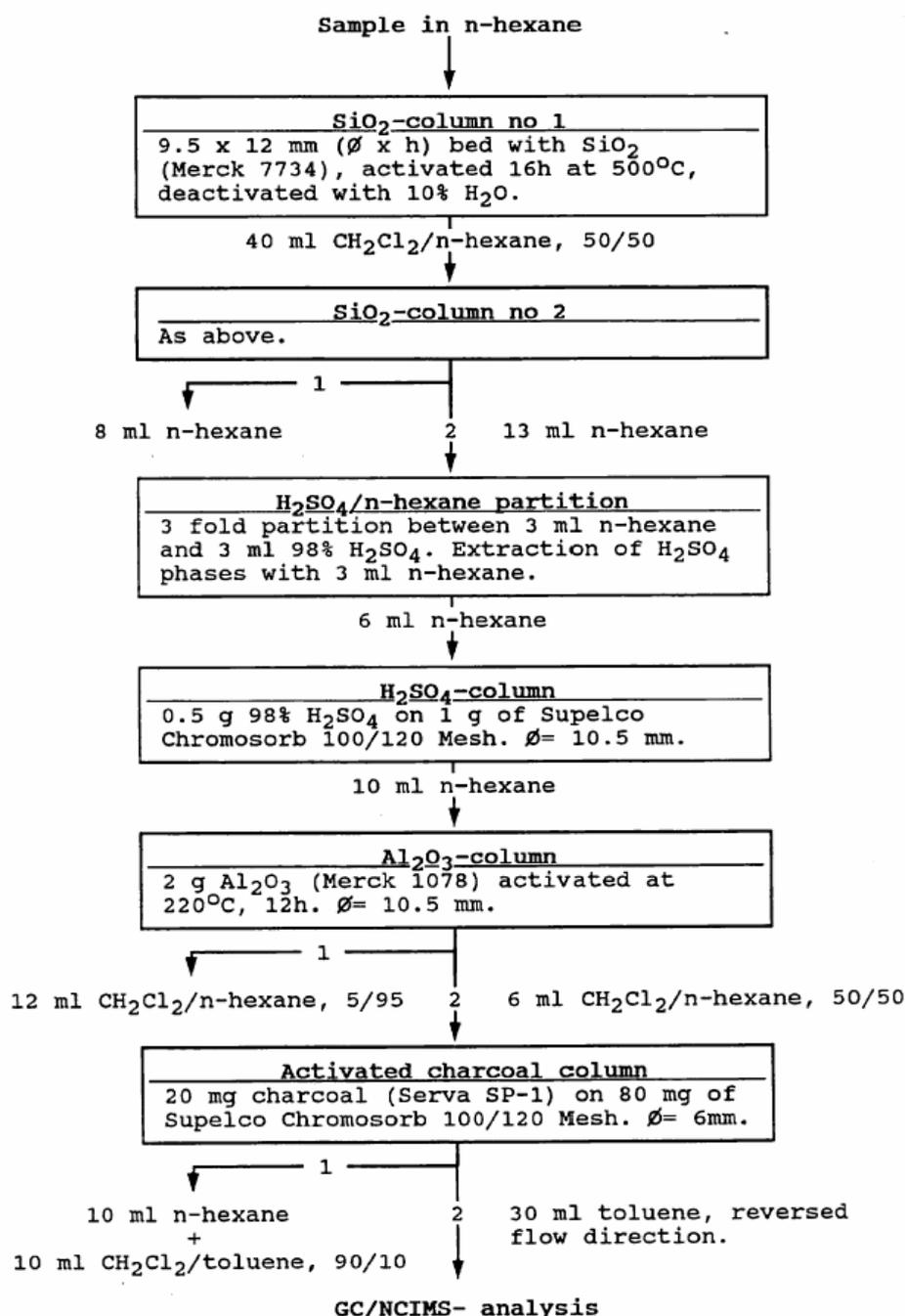


Figure 1: Clean-up procedure for vehicle exhaust samples. Between all steps the sample volume was reduced to less than 1 ml with a gentle stream of nitrogen gas.

	Set 1	Set 2
MID 1	324;326;328 (DBDF) 352;354;356 (¹³ C ₁₂ -DBDD)	340;342;344 (DBDD) 352;354;356 (¹³ C ₁₂ -DBDD)
MID 2	402;404;406;408 (TrBDF) 430;432 (¹³ C ₁₂ -TrBDD)	418;420;422;424 (TrBDD) 430;432 (¹³ C ₁₂ -TrBDD)
MID 3	480;482;484;486;488 (TeBDF) 512 (¹³ C ₁₂ -TeBDD)	496;498;500;502;504 (TeBDD) 512 (¹³ C ₁₂ -TeBDD)
MID 4	558;560;562;564;566 (PeBDF) 237 (Dechlorane ^R 603)	574;576;578;580;582 (PeBDD) 237 (Dechlorane ^R 603)
MID 5	636;638;640; 642;644;646 (HxBDF)	652;654;656; 658;660;662 (HxBDD)

Table 2: MID descriptors used for the analysis of PBDD/F in vehicle exhaust.

RESULTS

Table3 に示す乗用車からの排出規制の分析結果によって、両方の自動車ともスウェーデンの A10 規制を満足していることが分かった。

有鉛ガソリン車と無鉛ガソリン車からの排出において、PBDD/Fs は検出されたが、ディーゼル車からは検出されなかった。分析結果を Table3 に示す。全ての結果は内標準物質の回収率によって補正されているが、抽出後に内標準物質を添加しているため、サンプリングと抽出操作における損失は補正されていない。全ての試料の回収率は 71% ~ 85% の範囲であった。

有鉛ガソリンの排ガス分析におけるマスフラグメントクロマトグラムを Figure 2a,2b,3 に示す。化合物が溶出するマスフラグメントグラムの位置は、標準物質 2,3,7,8-TeBDD/DF が溶出するので分かり、Figure 2a,2b に矢印で示す。これらの図より、2,3,7,8-TeBDD はほとんど含まれていないことが分かるが、2,3,7,8-TeBDF は相当量含まれているかもしれないことを考慮する必要があるだろう。ブランクからは PBDD/Fs は検出されなかった。

試料における ¹³C₁₂-2,3,7,8-TeBDD の心配される光分解の制御によって、全ての試料において分解率は 1% 以下であった。

Compound (unit)	Volvo 740GL run on leaded gasoline	Saab 90 run on unleaded gasoline	Volvo TD120 run on diesel oil	Detection limits	
				gasoline cars (ng/km)	diesel truck (ng/l fuel)
CO (g/km)	9.6	20.4	238.3		
HC (g/km)	1.15	1.76			
NO _x (g/km)	1.26	1.32	64.2		
			2082.8		
DBDF (ng/km)	1 100	nd*	nd	2	28
DBDD --	nd	nd	nd	20	260
TrBDF --	180	1.4	nd	0.08	1
TrBDD --	19	nd	nd	0.4	5
TeBDF --	23	0.24	nd	0.03	0.4
TeBDD --	3.2	nd	nd	0.3	3
PeBDF --	0.98	nd	nd	0.03	0.4

Table 3: Results from the analysis of PBDD/F in vehicle exhaust. The table also contains data on some regulated emissions. * nd means not detectable.

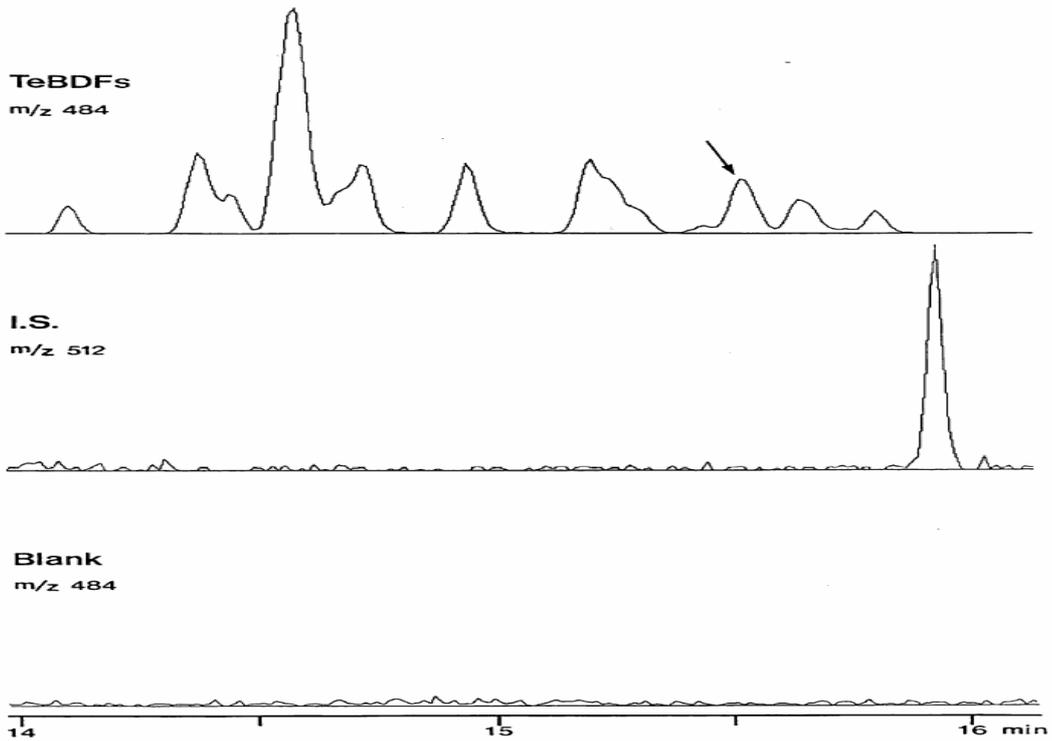


Figure 2a: Mass fragmentograms from the analysis of exhaust from a car run on leaded gasoline. The mass fragmentograms shows; the (M+4)⁻ ions of TeBDFs, the (M+4)⁻ ions of the internal standard (¹³C₁₂-2,3,7,8-TeBDD) and the 484⁻ ions of the laboratory blank. The arrow points at a peak, which have been shown to coelute with 2,3,7,8-TeBDF.

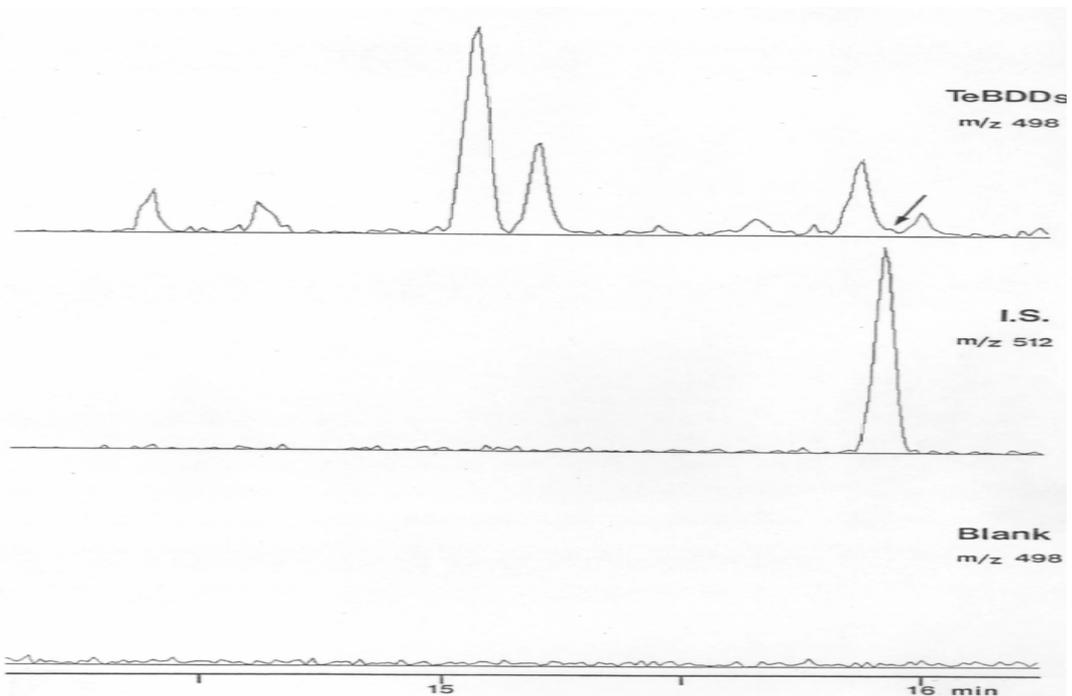


Figure 2b: Mass fragmentograms from the analysis of exhaust from a car run on leaded gasoline. The mass fragmentograms shows; the (M+2)⁻ ions of TeBDDs, the (M+4)⁻ ions of the internal standard (¹³C₁₂-2,3,7,8-TeBDD) and the 498⁻ ions of the laboratory blank. The arrow points at a peak, which have been shown to coelute with 2,3,7,8-TeBDD.

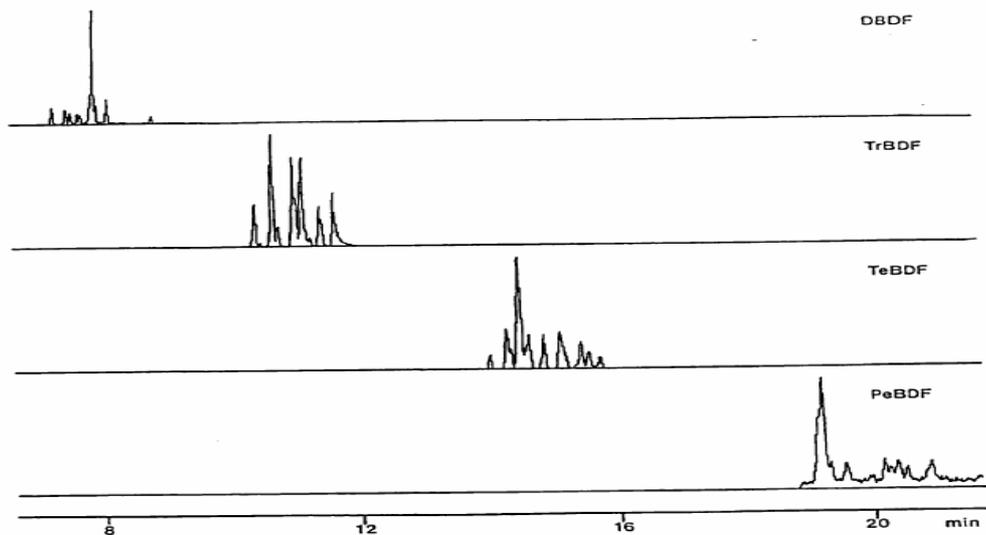


Figure 3: Mass fragmentograms corresponding to the $(M+2)^-$ or $(M+4)^-$ ions of some PBDF (DBDF to PeBDF) found in exhaust from a car run on leaded gasoline.

DISCUSSION

Table3 に示すように、高濃度の PBDD/F が有鉛ガソリン車から排出されていたが、無鉛ガソリンからはほとんど排出されていなかった。これは、Table1 に示すように、有鉛ガソリンが臭素を多く含んでいるので説明でき、この種類のガソリンにはジクロロメタンやジプロモエタンのようなハロゲン化添加剤をスカベンジャーとして添加しているからである。

無鉛ガソリン車の排ガスに検出された PBDD/Fs の量は、実際の排出よりも多いかもしれない。なぜなら、PBDD/Fs の排出を削減しているであろう触媒コンバーターやマフラーより前でサンプリングをしているからである。有鉛ガソリン車はかなりの低品質なものを燃料としていた。平均的な自動車はほとんど高品質なものを燃料にしていると思われる、ゆえに、試験車よりも PBDD/Fs の排出が多いことが予測される。

すでに述べられているように、Marklund らは有鉛ガソリン車の排ガス中における PCDD/Fs の存在を報告しており、走行距離 1km あたり 0.40~8.1ng の TeCDFs が検出されていた。現在の研究で、同様に TeBDFs は 23 ng/km であった。従って、この種類の自動車は TeCDFs よりも TeBDFs の方が多く排出するかもしれない。

自動車からの PBDD/Fs 総排出量は、無鉛ガソリンを必要とする触媒コンバーターの使用に替わるため、将来スウェーデンでは減少するであろう。

ACKNOWLEDGEMENT

標準物質を提供して頂いた Hutinger、Rappe、Safe 教授に厚く御礼を申し上げます。この研究は国立環境保護局の研究助成金(No.5326077-4,552547-2)によって行われた。

Patterns and Levels of Polyhalogenated (Br-,Cl-) Dibenzodioxins and Dibenzofurans in Automobile Traffic Related Samples

R. Bacher, U. Riele, M. Swerev, K. Ballschmiter

Chemosphere, Vol. 23, Nos. 8-10, pp1151-1171, 1991

Abstract

3種類(合成燃料の燃焼実験における排ガス、自動車交通に関連する環境試料、異なる発生源の環境試料)の自動車排ガスの関連試料における PHDDs/DFs を分析した。

分析結果から、燃料としてイソオクタンを基礎とする PHDDs/DFs の生成は、オキシアレーン化合物によるデノボ合成が優先的である、4以下の低ハロゲン化合物が大量に生成している、1ハロゲン化から4ハロゲン化に連れて指数的減少が見られるような傾向が見られた。自動車燃焼シュミレーション実験で生成される PHDDs/DFs のパターンは、自動車交通に関連する環境試料の結果とよく一致していた。

燃料や潤滑油における全ての種類の有機ハロゲン添加剤やスカベンジャーの使用を禁止すれば、将来、自動車交通に関連するダイオキシン排出は明確に減少することが期待されるはずである。

Introduction

ハロゲン化ダイオキシンとフランの環境汚染の討論において、その研究のほとんどは2つの主要な面にフォーカスしてきた。その2つの面は、有機塩素化学や無機塩素化学の関連するプロセスの発生源と150~800の範囲での関連する熱プロセスの発生源である。例えば、有機/無機塩素化学の関連するプロセスの発生源では、クロロフェノール、クロロベンゼン、クロロビフェニルの合成や使用、パルプ漂白、冶金などであり、熱プロセスの発生源では、有機/無機の塩素/臭素源の不完全燃焼化学を含む溶剤や金属リサイクルなどである。

実際に不完全燃焼によって生成するハロゲン化ダイオキシンとフランの4つの主要な排出源は、廃棄物焼却 火力発電 家庭暖房 自動車交通が知られている。

臭素化塩素化ダイオキシンとフランの一般的な汚染源として自動車排ガスは、この論文で議論されるだろう。自動車交通に関連する試料における臭素化塩素化ダイオキシンとフランのパターンとレベルのついて報告する。自動車交通に関連するダイオキシンとフランの排出源における主なハロゲンのインプットは、1,2-ジクロロエタン、プロモエタン、1,2-ジプロモエタンのような添加剤由来である。これらの有機ハロゲンは0.1g/Lのレベルで有鉛燃料の中でスカベンジャーとして広く使用されている。ガソリンやディーゼルオイル中に他のC₁/C₂-有機ハロゲンの存在が報告されている。世界中で1988年に販売されたトータルで846百万m³のうち309百万m³が有鉛ガソリンであり、309百万m³のうち46百万m³はアメリカとカナダで販売され、55百万m³は西ヨーロッパで使用された。ドイツでは、1988年に販売されたガソリンのうち42.3%が有鉛ガソリンであった。ブラジルと日本だけは、1988年販売されたのは100%無鉛燃料であった。1989年の数字はまだ入手できない。

それらの有機ハロゲン含有混合物の結果として、有鉛燃料の不完全燃焼は、他の有機ハロゲンに多くの塩素化、臭素化および塩素化/臭素化ダイオキシンやフランを生成させるだろう。廃棄物焼却におけるクロロベンゼン、プロモベンゼン、プロモトルエン、クロロビフェニル、プロモクロロビフェニル、プロモジベンゾフラン、プロモジベンゾダイオキシンのデノボ合成の特性について報告されている。

ダイオキシン研究において、ハロゲン化オキシアレーン(酸素を含む芳香族炭化水素)の混合物は分析学や毒性学の両方の面で、新しい仕事を創造しており、例えば、ハロゲン化ダイオキシンやフラン同属体の分解や2,3,7-ハロゲン化体と2,3,7,8-ハロゲン化体における構造/活性評価などである。

EXPERIMENTAL

3種類の自動車排ガスの関連試料におけるハロゲン化ダイオキシン/フランを分析した。

1. 合成燃料の燃焼実験における排ガス

目的

ガソリンエンジンで生成したハロゲン化ダイオキシン/フランの分析と同定されたハロ

ゲン化ダイオキシン/フランのパターンを含む標準試料の有効性

方法

1 シリンダーのガソリンエンジンにおける既知燃料(イソオクタン)の燃焼には、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジブromoエタン、1-クロロ-2-ブromoエタンを別々に添加した。排ガス全体の流れ(ガス態と微粒子)を採取し、生成されたハロゲン化ダイオキシン/フランを分析した。

2. 自動車交通からのインプットの優先的な環境試料

目的

自動車交通の発生源に強く関連する試料におけるハロゲン化ダイオキシン/フランの分析

方法

- ドイツにおける地下公共駐車場の路面や換気装置から採取した微粒子の分析
 - ドイツや日本の高速道路のトンネルで採取した微粒子の分析
(参照標準試料 NIES8 : 自動車排ガス微粒子)
 - 地下公共駐車場における大気試料の分析
3. 異なる発生源から予測されるハロゲン化ダイオキシン/フランをの環境試料

目的

いくつかのハロゲン化ダイオキシン/フランの発生源からのインプットの間で区別するための可能性の調査

方法

参照標準物質として、セントルイスとワシントンで採取された NIST SRM 1648, 1649 の都市大気微粒子を分析した。2 つの SRM 1648 と 1649 は PAH を含有している特徴がある。

SRM 1648 は 1978 年セントルイス東部の中都市域で採取され、この都市の排出は、工業、交通、住宅、などが原因であると概説されており、特異的な局所的発生源は知られていない。

SRM 1649 は、年中を通してバグハウス(繊維状フィルター)を使用しながら、ワシントンの 2 つの主要な高速道路付近で採取された。それらは 1982 年に調製され、 0.282 ± 0.014 ppm の塩素を含有しており、絶対量で $0.086 \pm 0.004\%$ 塩化物として浸出していた。臭素は 0.119 ± 0.01 ppm 含有しており、臭素として部分的な浸出は報告されていない。硫黄は $9.40 \pm 0.22\%$ 含有している。

全ての試料の分析化学は、試料調製とクリーンアップにおいて、モジュールコンセプトに準じた。最終段階の分離として、新しい固定相を用いながら HR-GC-MS の SIM で測定し、詳細は参考文献に記している。4,6 位にハロゲンが置換しているモノからテトラジベンゾフランの特定の同属体損失には、硫黄のクリーンアップ時にスーパー活性アルミナを使用し、それに近い 4 位にハロゲンが置換しているジベンゾフランには硫酸処理をした。

塩素化フランとダイオキシンの同属体のナンバリングは参考文献に従い、Table 2 と 3 に示す。

RESULTS AND DISCUSSION

試料中のハロゲン化ダイオキシンとフランの存在は何をあらわしているのか、考えられる発生源は何に関連しているのか。

一つは以下の 3 つの面が考えられる。

- 臭素化合物、塩素化合物、臭素塩素化合物の存在比
- Mono ~ Octa ハロゲン化における同属体プロファイルの変動
- Mono ~ Octa ハロゲン化における異性体パターン

ガソリンエンジン実験と高速道路のトンネルダストの同属体プロファイル

図 1 に、特別に合成燃料としてイソオクタンを添加した実験のハロゲン化ダイオキシン/フランの同属体プロファイルとドイツの高速道路のトンネルで採取したダストの同属体プロファイルと比較したのを Fig.1 に示す。両方の試料とも低ハロゲン化ジベンゾフランが明らかに優先的であった。合成燃料を用いたガソリンエンジン実験試料のプロファイルと環境試料のプロファイルは、驚くことに、よく一致しているのは明らかである。

主な偏りは環境試料において、高塩素化ダイオキシンの量が增大した。

Fig. 2A のセントリス郊外で採取された SRM 1648 に象徴されるような様々な発生源の大気微粒子試料と比較して、臭素化フランの DiBDFs や TrBDFs は、Fig. 2B-2D の自動車交通の微粒子試料において、塩素化同属体よりも優先的である。

大気微粒子の SRM 1649 における優先的な化合物群として、Mono~Octa ハロゲン化フラン同属体を Table1 に示し、2 つの自動車トンネルで採取した微粒子の結果も含んでいる。検出された化合物の分布が統計的生成のために描写されるはずがないので、2 つの反応経路が影響を及ぼしているとその分布が示唆している。異なるハロゲン化同属体のうち優先的に検出されたのは、MoCDF、MoBrMoCDF、TrBDF である。ハロゲン化フェニルエーテルを生成するような臭素/塩素化フェニルや臭素/塩素化フェノキシラジカル反応経路やハロゲン化フランの安定性が代替物に考えられないのであれば、MoCDF の臭素化は部分的にプロファイルの説明することができる 1 つの体系的な手段であろう。この反応経路は以前議論されている。

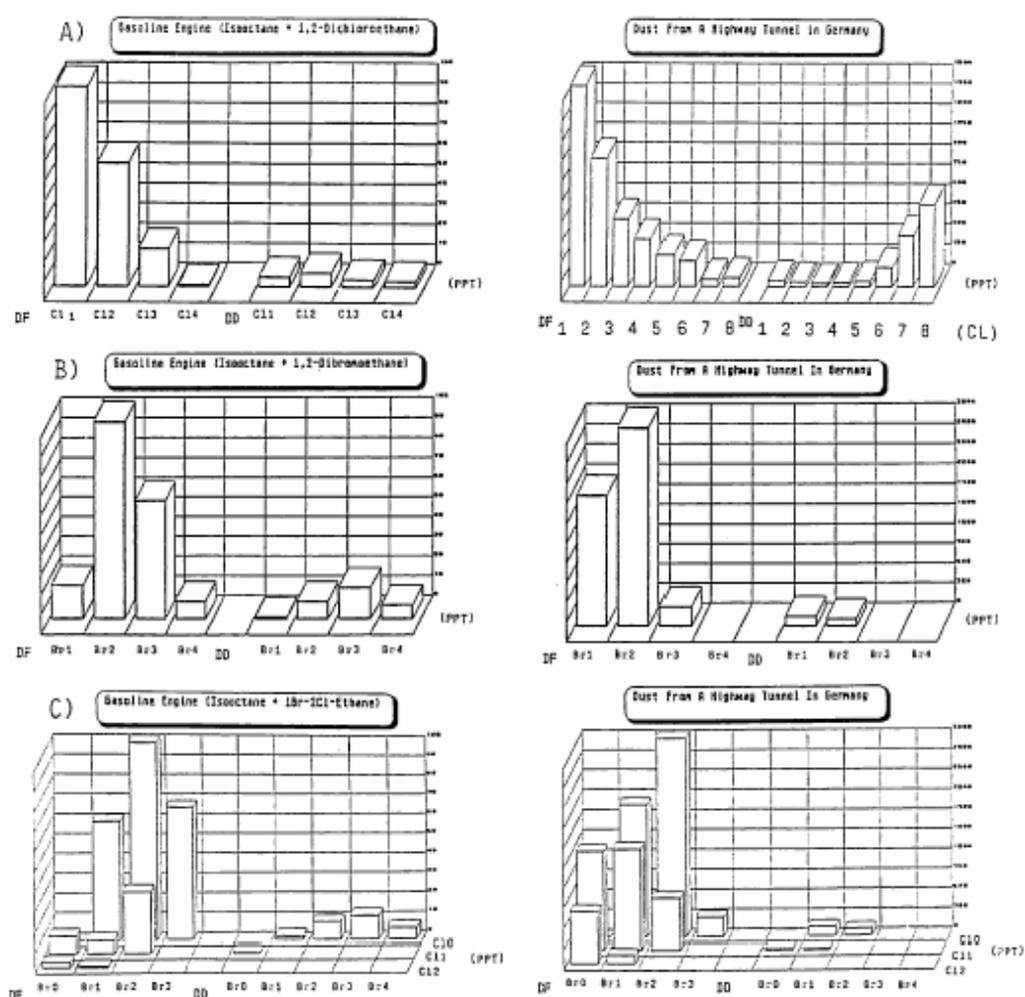


Fig. 1: Homologue profiles of HalxDD/HalxDF of Otto-motor exhausts, a) isooctane spiked with 1,2-dichloroethane, b) spiked with 1,2-dibromoethane, c) spiked with 1-bromo-2-chloroethane and of dust sampled in a highway tunnel.

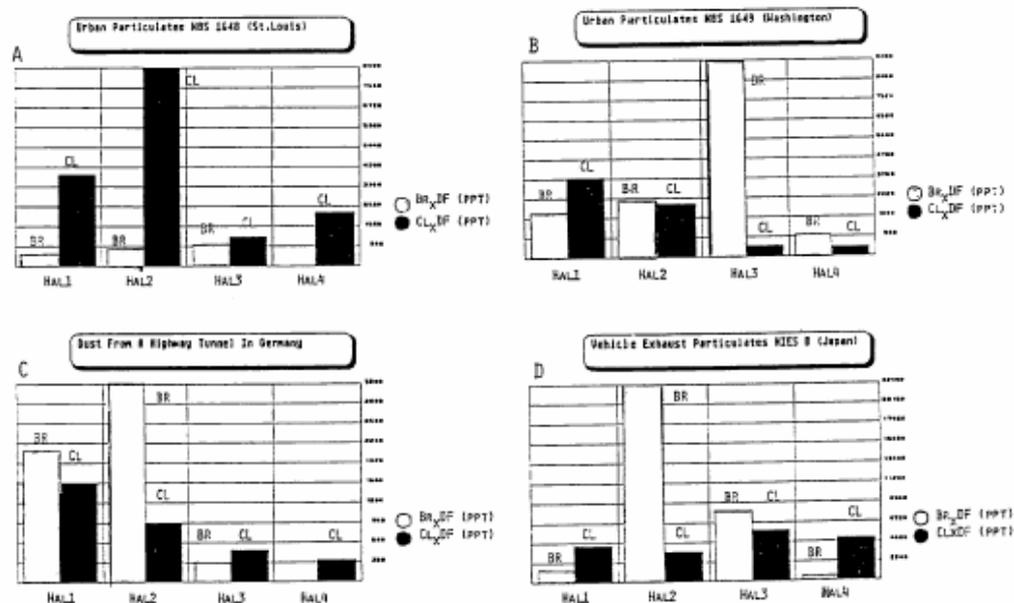


Fig. 2: Sum of homologues of Br_xDF ($x = 1-4$) and Cl_xDF ($x = 1-4$) in (A) air particulates St. Louis (SRM 1648), (B) air particulates Washington (SRM 1649), (C) dust collected in a highway tunnel in Germany, and (D) particulates collected in a highway tunnel in Japan (reference material NIES-8).

Table 1: Occurrence of halodibenzofurans Cl_xDF , Br_xDF and $(Br,Cl)_xDF$ ($x = 1-5$) in ng/kg (ppt) in dust from two highway tunnels in Germany (1989) with heavy traffic and in SRM 1649 - air particulates Washington, D.C. (1982)

		Tunnel 1	Tunnel 2	SRM 1649
- <u>Hal₁DF:</u>	Cl_1DF	1 590	3 520	3770
	Br_1DF	2 120	8 860	2100
- <u>Hal₂DF:</u>	Cl_2DF	960	1 480	2530
	Br_1Cl_1DF	2 690	9 600	4159
	Br_2DF	3 160	6 730	2700
- <u>Hal₃DF:</u>	Cl_3DF	510	450	500
	Br_1Cl_2DF	150	970	1160
	Br_2Cl_1DF	830	1 300	2270
	Br_3DF	310	920	5680
- <u>Hal₄DF:</u>	Cl_4DF	360	160	400
	Br_1Cl_3DF	< 20	< 20	380
	Br_2Cl_2DF	< 20	< 20	830
	Br_3Cl_1DF	< 20	< 20	1170
	Br_4DF	< 20	< 20	650
- <u>Hal₅DF:</u>	Cl_5DF	240	< 20	1210
	Br_5DF	< 20	< 20	< NWG

都市微粒子 SRM 1649 における異性体パターン

自動車交通に関連する試料における Cl_xDD/DF ($x = 1 \sim 8$)、 Br_xDF ($x = 1 \sim 4$)、 Br_1Cl_xDF ($x = 1 \sim 3$) の特有な異性体パターン (SRM 1649) を Fig.3 ~ 8 に示す。Fig.4 の 1,2,3,4,6,8,9-HpCDF (F133) の高濃度は、ハロゲン化ダイオキシン/フランのインプットに関連するペンタクロロフェノールの強い指標である。Fig.3~4 の 2,7-DiCDF (F15) の存在は、 Cl_xDF ($x = 1 \sim 4$) の一般的なパターンに合致しないが、これがなかったら、明らかに焼却の供給源に関連している。Table3 に示した臭素化フランや臭素塩素化フランの両方の存在は、自動車排ガスが焼却の供給源である可能性を示唆している。

熱生成された TeCDF の特有な異性体パターンのバリエーションを Fig.8 に示す。その TeCDF 異性体パターンは、都市ゴミ焼却場の fly ash、ガソリンエンジンの排ガス、1982 年ドイツの高速道路のトンネルで採取されたダスト、1982 年ワシントンで採取された都市微粒子 SRM 1649、1987 年日本の高速道路のトンネルで採取された微粒子 NIES 8 である。1978 年以来日本におけるガソリンの約 90%は無鉛であった。それゆえに、高速道路のトンネルで検出されたハロゲン化ダイオキシン/フランの化学的供給源は明らかでない。環境試料のほとんどにおいて、2,3,7,8-TeCDF (F83) は TeCDF の主要な異性体の一つであり、塩素化フランの生成が PCB を必要とするとき主要な構成成分である。

一般的に、熱生成されたハロゲン化ダイオキシンの異性体パターンは、2 つの極端なパターンを重ねあわせることによって特徴付けられ、そのパターンは “2,3-type” と “2,6-type” と呼ばれている。これらの 2 つのパターンの例として、2 つの廃棄物焼却炉の fly ash における TeCDD の溶出プロファイルを図.9 に示す。ガソリンエンジンをシミュレーションした実験と fly ash からの TeCDD と TeBDD の異性体パターンを比較すると、エンジンの排ガス試料は “2,6-type” であることは明らかである。“2,6-type” の典型的なパターンは、塩素化ダイオキシンの置換基のメタ配向性である。“2,6-type” でみられる塩素化ダイオキシンの主要な異性体は、1,3-DiCDD、1,3,7-TrCDD、1,3,8-TrCDD、1,3,6,8-TeCDD、1,3,7,9-TeCDD、1,2,3,6,8-PeCDD、1,2,3,4,6,8-HxCDD である。“2,6-type” のパターンの存在は、限定された反応経路が必要である。そのパターンはキノイド構造に対するフェノキシラジカルの異性体化の結果であり、それらは高温における不完全燃焼の指標である。

Table 2: Systematic Numbering of Polychlorodibenzofurans (Cl_xDF) [2]

No. Structure	No. Structure	No. Structure
Monochloro- dibenzofurans (Cl ₁ DF)(F1)	46 2,6,7 47 3,4,6 48 3,4,7	94 1,2,3,7,8 95 1,2,3,7,9 96 1,2,3,8,9 97 1,2,4,6,7 98 1,2,4,6,8 99 1,2,4,6,9 100 1,2,4,7,8 101 1,2,4,7,9 102 1,2,4,8,9 103 1,2,6,7,8 104 1,2,6,7,9 105 1,3,4,6,7 106 1,3,4,6,8 107 1,3,4,6,9 108 1,3,4,7,8 109 1,3,4,7,9 110 1,3,6,7,8 111 1,4,6,7,8 112 2,3,4,6,7 113 2,3,4,6,8 <u>114 2,3,4,7,8</u>
Dichloro- dibenzofurans (Cl ₂ DF)(F2)	Tetrachloro- dibenzofurans (Cl ₄ DF)(F4)	Hexachloro- dibenzofurans (Cl ₆ DF)(F6)
1 1, 2 2, 3 3, 4 4,	49 1,2,3,4 50 1,2,3,6 51 1,2,3,7 52 1,2,3,8 53 1,2,3,9 54 1,2,4,6 55 1,2,4,7 56 1,2,4,8 57 1,2,4,9 58 1,2,6,7 59 1,2,6,8 60 1,2,6,9 61 1,2,7,8 62 1,2,7,9 63 1,2,8,9 64 1,3,4,6 65 1,3,4,7 66 1,3,4,8 67 1,3,4,9 68 1,3,6,7 69 1,3,6,8 70 1,3,6,9 71 1,3,7,8 72 1,3,7,9 73 1,4,6,7 74 1,4,6,8 75 1,4,6,9 76 1,4,7,8 77 1,6,7,8 78 2,3,4,6 79 2,3,4,7 80 2,3,4,8 81 2,3,6,7 82 2,3,6,8 <u>83 2,3,7,8</u> 84 2,4,6,7 85 2,4,6,8 86 3,4,6,7	115 1,2,3,4,6,7 116 1,2,3,4,6,8 117 1,2,3,4,6,9 <u>118 1,2,3,4,7,8</u> 119 1,2,3,4,7,9 120 1,2,3,4,8,9 <u>121 1,2,3,6,7,8</u> 122 1,2,3,6,7,9 123 1,2,3,6,8,9 <u>124 1,2,3,7,8,9</u> 125 1,2,4,6,7,8 126 1,2,4,6,7,9 127 1,2,4,6,8,9 128 1,3,4,6,7,8 129 1,3,4,6,7,9 <u>130 2,3,4,6,7,8</u>
5 1,2 6 1,3 7 1,4 8 1,6 9 1,7 10 1,8 11 1,9 12 2,3 13 2,4 14 2,6 15 2,7 16 2,8 17 3,4 18 3,6 19 3,7 20 4,6	Trichloro- dibenzofurans (Cl ₃ DF)(F3)	Heptachloro- dibenzofurans (Cl ₇ DF)(F7)
21 1,2,3 22 1,2,4 23 1,2,6 24 1,2,7 25 1,2,8 26 1,2,9 27 1,3,4 28 1,3,6 29 1,3,7 30 1,3,8 31 1,3,9 32 1,4,6 33 1,4,7 34 1,4,8 35 1,4,9 36 1,6,7 37 1,6,8 38 1,7,8 39 2,3,4 40 2,3,6 41 2,3,7 42 2,3,8 43 2,4,6 44 2,4,7 45 2,4,8	87 1,2,3,4,6 88 1,2,3,4,7 89 1,2,3,4,8 90 1,2,3,4,9 91 1,2,3,6,7 92 1,2,3,6,8 93 1,2,3,6,9	<u>131 1,2,3,4,6,7,8</u> 132 1,2,3,4,6,7,9 133 1,2,3,4,6,8,9 <u>134 1,2,3,4,7,8,9</u>
	Pentachloro- dibenzofurans (Cl ₅ DF)(F5)	Octachloro- dibenzofuran (Cl ₈ DF)(F8)
		<u>135 1,2,3,4,6,7,8,9</u>

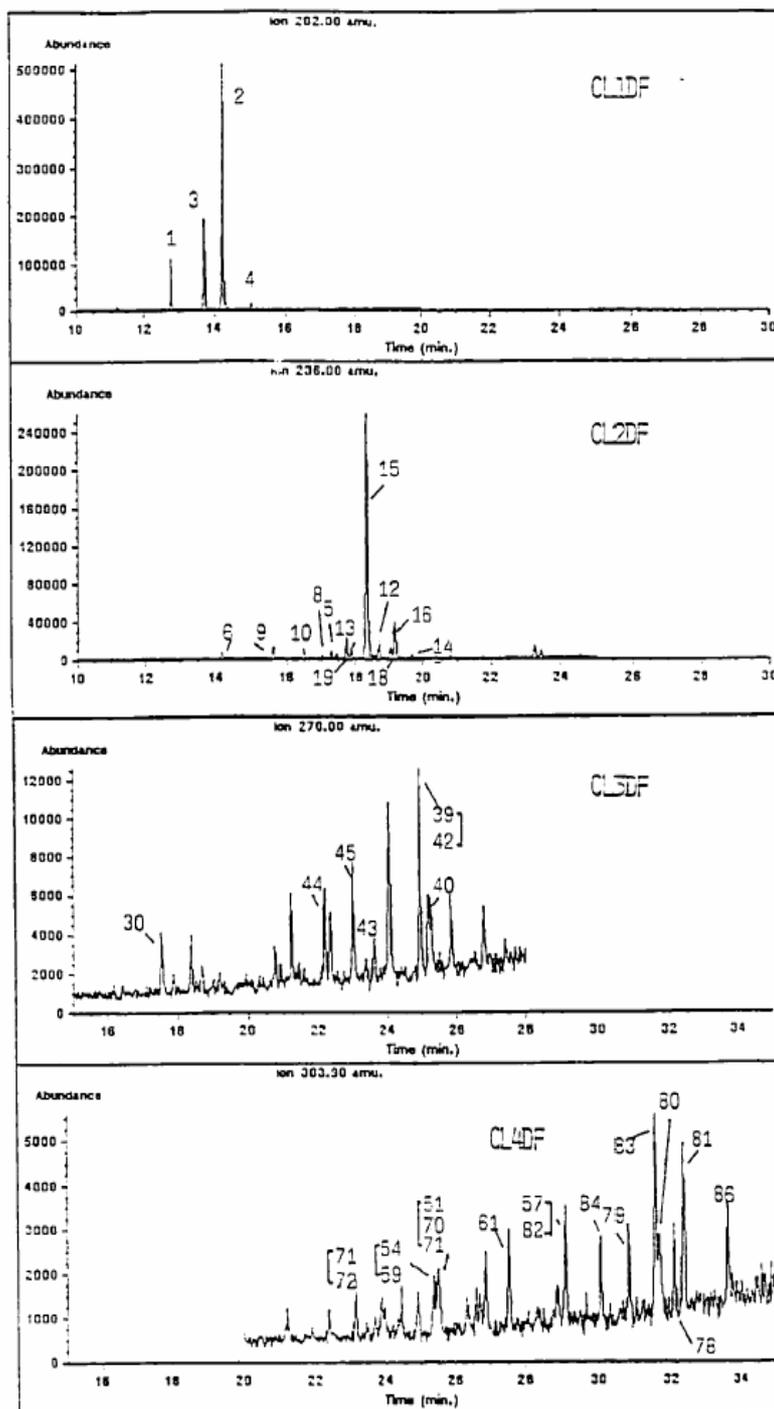


Fig. 3: HRGC (SP 2331)/(EI) MSD of Cl_xDF (x = 1-4) found in air particulates collected in Washington, D.C., SRM 1649, NIST. Peak assignments see Table 2

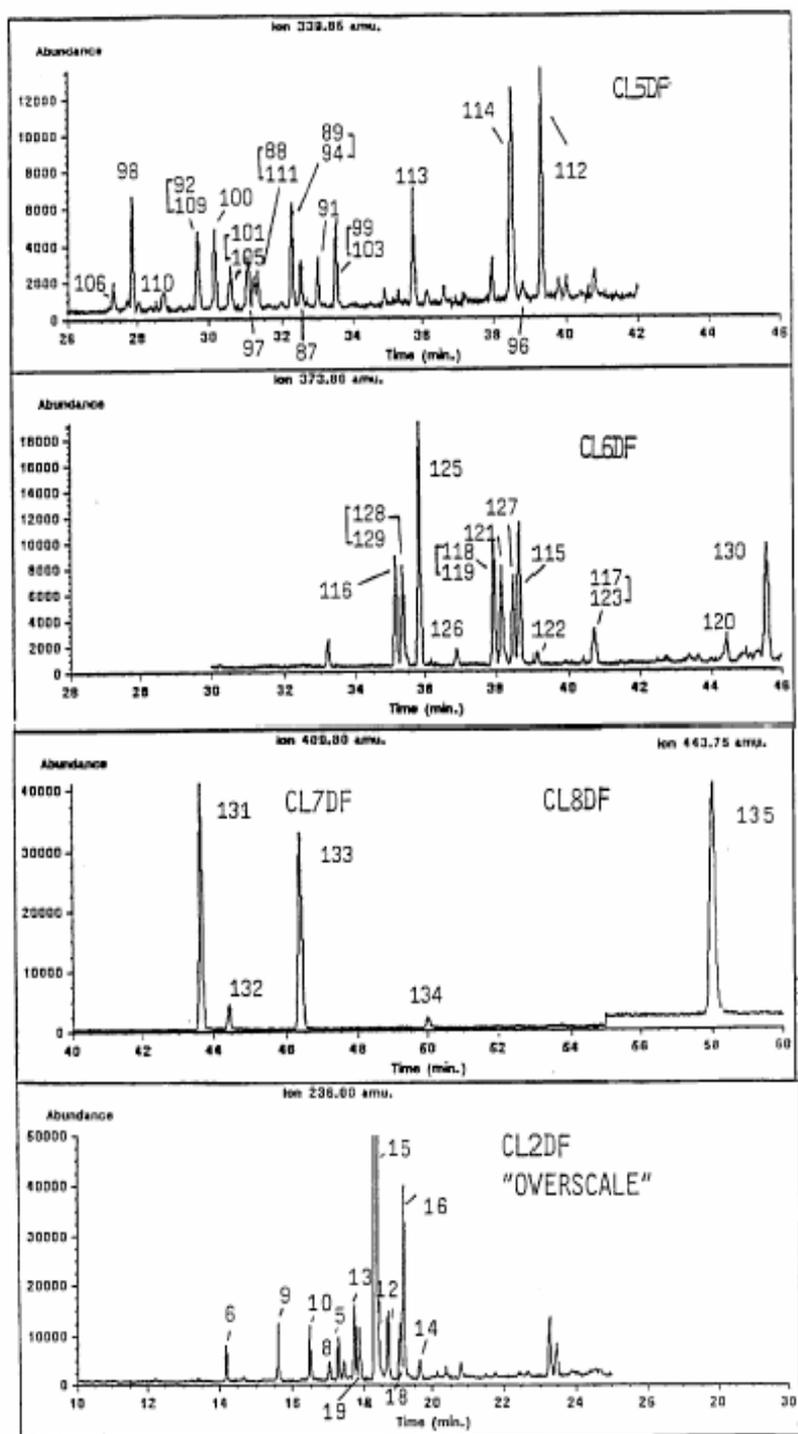


Fig. 4: HRGC(SP 2331)/(EI) MSD of Cl_xDF (x = 5-8) found in air particulates collected in Washington D.C.; SRM 1649, NIST. Peak assignments see Table 2.

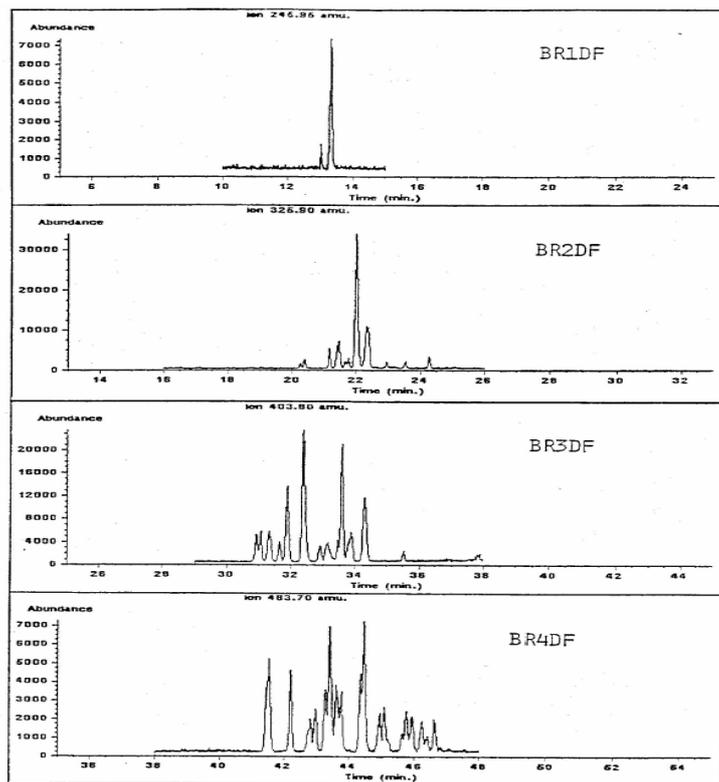


Fig. 5: HRGC (SE 54)/(EI) MSD of Br_xDF (x = 1-4) found in air particulates collected in Washington D.C.; SRM 1649 (NIST).

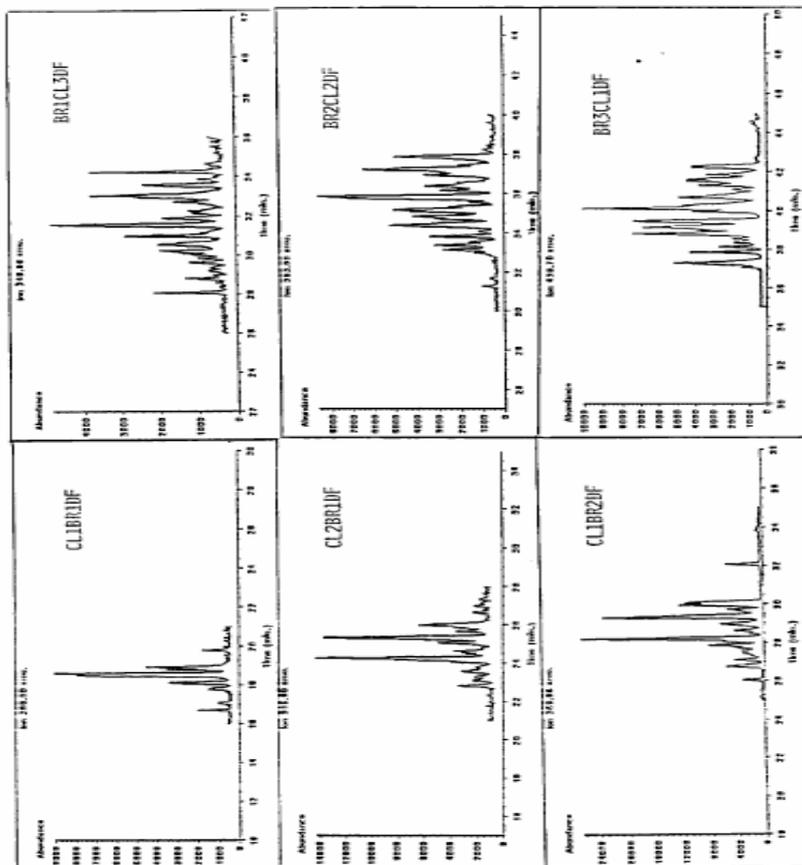


Fig. 6: HRGC (SE 54)/(EI) MSD of (Br_xCl_y)DF (x = 1-3) found in air particulates collected in Washington D.C.; SRM 1649 (NIST).

Table 3: Systematic Numbering of Polychlorodibenzodioxins (Cl_xDD) [2]

No. Structure	No. Structure
Monochloro- dibenzodioxins (Cl ₁ DD)(D1)	39 1,2,7,8
1 1,	40 1,2,7,9
2 2,	41 1,2,8,9
	42 1,3,6,8
Dichloro- dibenzodioxins (Cl ₂ DD)(D2)	43 1,3,6,9
3 1,2	44 1,3,7,8
4 1,3	45 1,3,7,9
5 1,4	46 1,4,6,9
6 1,6	47 1,4,7,8
7 1,7	<u>48 2,3,7,8</u>
8 1,8	Pentachloro- dibenzodioxins (Cl ₅ DD)(D5)
9 1,9	49 1,2,3,4,6
10 2,3	50 1,2,3,4,7
11 2,7	51 1,2,3,6,7
12 2,8	52 1,2,3,6,8
	53 1,2,3,6,9
Trichloro- dibenzodioxins (Cl ₃ DD)(D3)	<u>54 1,2,3,7,8</u>
13 1,2,3	55 1,2,3,7,9
14 1,2,4	56 1,2,3,8,9
15 1,2,6	57 1,2,4,6,7
16 1,2,7	58 1,2,4,6,8
17 1,2,8	59 1,2,4,6,9
18 1,2,9	60 1,2,4,7,8
19 1,3,6	61 1,2,4,7,9
20 1,3,7	62 1,2,4,8,9
21 1,3,8	Hexachloro- dibenzodioxins (Cl ₆ DD)(D6)
22 1,4,6	63 1,2,3,4,6,7
23 1,4,7	64 1,2,3,4,6,8
24 1,4,8	65 1,2,3,4,6,9
25 1,7,8	<u>66 1,2,3,4,7,8</u>
26 2,3,7	<u>67 1,2,3,6,7,8</u>
	68 1,2,3,6,7,9
Tetrachloro- dibenzodioxins (Cl ₄ DD)(D4)	69 1,2,3,6,8,9
27 1,2,3,4	<u>70 1,2,3,7,8,9</u>
28 1,2,3,6	71 1,2,4,6,7,9
29 1,2,3,7	72 1,2,4,6,8,9
30 1,2,3,8	Heptachloro- dibenzodioxins (Cl ₇ DD)(D7)
31 1,2,3,9	<u>73 1,2,3,4,6,7,8</u>
32 1,2,4,6	74 1,2,3,4,6,7,9
33 1,2,4,7	
34 1,2,4,8	Octachloro- dibenzodioxin (Cl ₈ DD)(D8)
35 1,2,4,9	
36 1,2,6,7	75 1,2,3,4,6,7,8,9
37 1,2,6,8	
38 1,2,6,9	

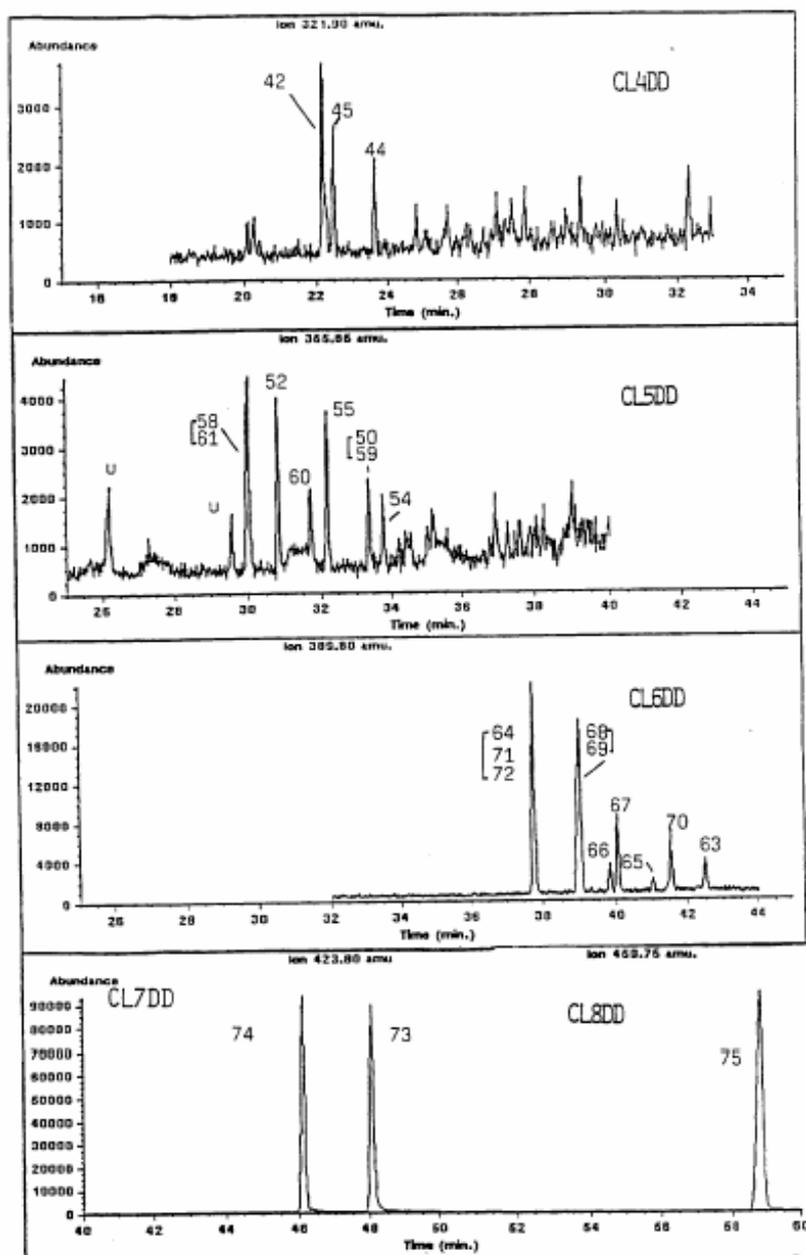


Fig. 7: HRGC (SP 2331)/(EI) MSD of Cl_xDD (x = 4-8) found in air particulates collected in Washington D.C.; SRM 1649 (NIST). Peak assignment see Table 3.

交通に関連する試料におけるハロゲン化ダイオキシン/フランのレベルの季節変動

公共地下駐車場の路面から採取されたダスト中のハロゲン化ダイオキシン/フランの季節変動を Table 4 に示す。

1989 年 3 月における自動車 km あたりの排出と駐車場路面 1m² あたりの排出を Table 5 に示す。この月にこの公共地下駐車場を利用した自動車は 21500 台であった。

自動車 km あたりのダイオキシン排出の基礎として、地下駐車場における自動車の平均走行距離を 0.5 ± 0.15 km と仮定すると、年間総走行距離は自動車 2500000(台) × 走行距離 15000(km) = 37500000000 (台) × (km) として、1989 年ドイツにおける 1 年間あたり平均排出量を計算することができる。35000000000L のガソリンが販売されたと仮定すると、10km あたりの 100km の平均走行マイル数は、1 年間あたり平均で 35000000000(台) × (km) であった。両方の計算は同じ結果になった。その結果を Table 5 に示し、1989 年の自動車によるダイオキシン年間排出量は、塩素化フランで 528g、塩素化ダイオキシンで 245g で

あった。どんな理由であれ 1,2-ジクロロエタンや 1,2-ジブromoエタンの代替物としての他の有機ハロゲン添加剤が燃料に使用されないないのであれば、有鉛ガソリン販売が減少するに連れて、これらの排出は減少するであろう。

公共地下駐車場で採取されたダストは、Table6 に示すように 21.5 ng-TEQ/kg であった。21500 台の自動車で 1 ヶ月で 215 ng-TEQ 産出していた。地下駐車場における自動車 1 台あたり平均走行距離 0.5km に基づくと、自動車 km あたり平均 0.02 ng-TEQ であった。これにより、1989 年の自動車によるダイオキシン排出量は 350000000000×0.02 ng-TEQ = 7g-TEQ となった。臭素化や臭素塩素化ダイオキシン/フランの 2378 体の TEF はまだ設定されていない。自動車交通は著しい発生源にもかかわらず、これらの化合物の排出は塩素化ダイオキシン/フランと同じ方法で計算することができない。ゆえに、Table6 の 1989 年における自動車交通に関連するダイオキシン排出は塩素化ダイオキシン/フランの異性体しか計算していない。

17 の塩素化ダイオキシン/フランの 2378 体の TEQ は、I-TEF を用いて、それぞれの試料について以下ようになった。

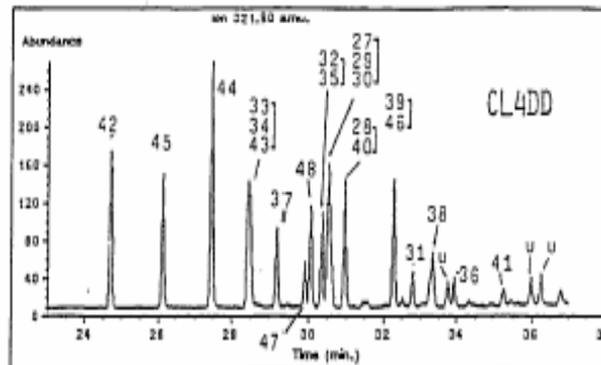
- ドイツの公共地下駐車場におけるダスト : 21.5 ng-TEQ/kg
- 日本のトンネルにおける自動車排ガス微粒子 NIES 8 : 120 ng-TEQ/kg
- 都市微粒子 NIST SRM 1648 : 1100 ng-TEQ/kg
- 都市微粒子 NIST SRM 1649 : 690 ng-TEQ/kg

Table 4: Seasonal variation of Cl_xDF/Cl_xDD average emissions in picogram per car [pg/car] in a public parking garage.

	12/88	1/89	3/89	5/89	9/89	11/89	2/90
Σ Cl ₁ DF	150	175	280	155	30	530	420
Σ Cl ₂ DF	50	85	130	45	35	25	70
Σ Cl ₃ DF	20	55	55	20	20	20	40
Σ Cl ₄ DF	25	75	110	< 10	20	< 10	20
Σ Cl ₅ DF	< 10	60	110	< 10	< 10	< 10	< 10
Σ Cl ₆ DF	< 10	35	70	< 10	< 10	< 10	< 10
Σ Cl ₁₋₆ DF	245	485	755	220	105	575	550
Σ Cl ₆ DD	< 10	40	30	< 10	< 10	< 10	< 10
Σ Cl ₇ DD	35	150	110	25	35	35	25
Σ Cl ₈ DD	75	600	210	55	115	115	55
Σ Cl ₍₆₋₈₎ DF	110	790	350	80	150	150	80

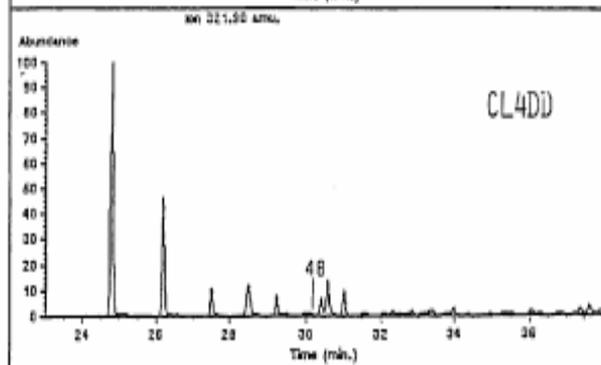
FLY ASH
"2,3-TYPE"

a)



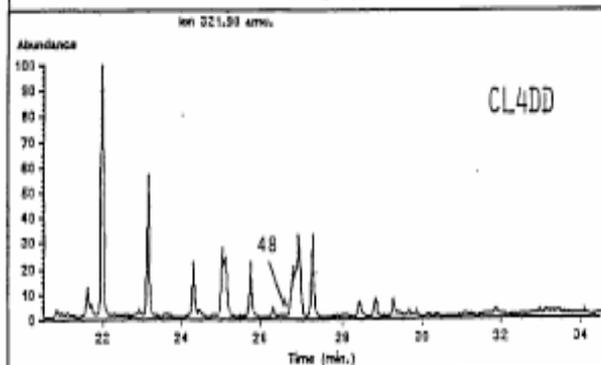
FLY ASH
"2,6-TYPE"

b)



GASOLINE ENGINE
EXHAUST

c)



GASOLINE ENGINE
EXHAUST

d)

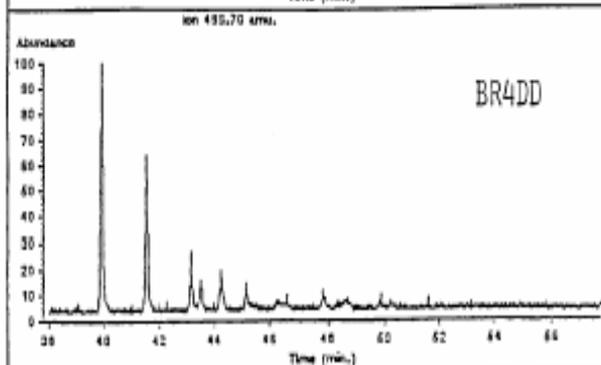
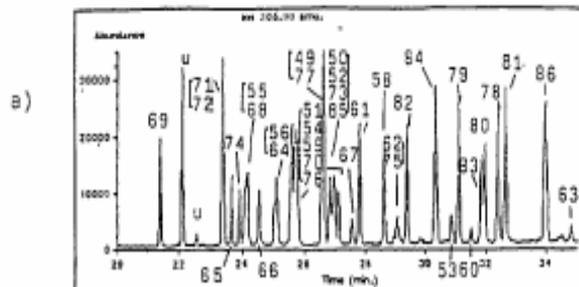
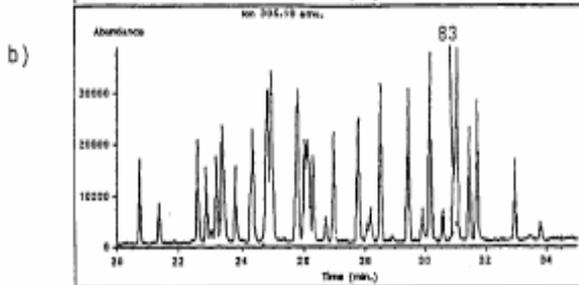


Fig. 9: Pattern of tetrachloro dibenzodioxins (Cl₄DD) in a) municipal waste incineration fly ash ("2,3-type"), b) municipal waste incineration fly ash ("2,6-type"), c) gasoline exhausts (1,2-dichloroethane as additive), d) gasoline exhausts (1,2-dibromoethane as additive).

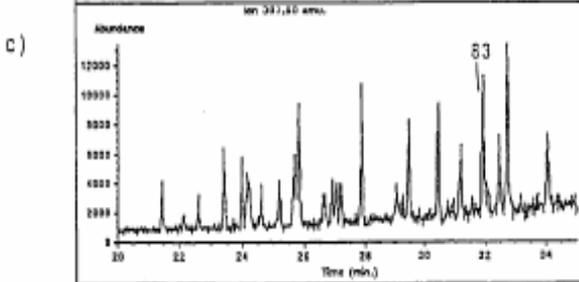
FLY ASH



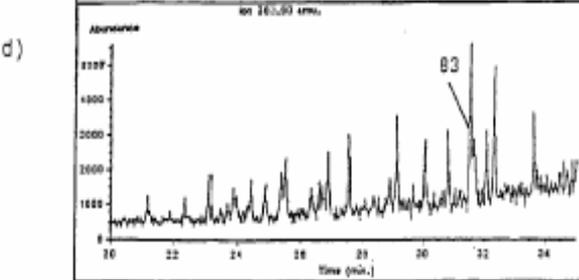
GASOLINE ENGINE
EXHAUST



DUST
HIGHWAY TUNNEL



URBAN DUST
NBS 1649



VEHICLE EXHAUST
PARTICULATES
NIES 8

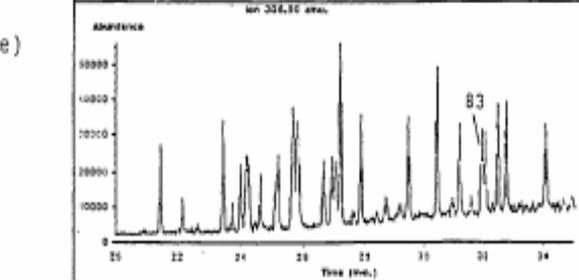


Fig. 8: HRGC (SP 2331)/MSD of thermally formed $C_{14}DFin$ a) municipal waste incineration fly ash, b) gasoline engine exhausts, c) dust collected in a highway tunnel in Germany, d) urban particulates SRM 1649 and e) dust collected in a highway tunnel in Japan (Reference material NIES 8).

Table 5: Emission per carkilometer in a public automobile garage (distance travelled 0.5 ± 0.15 km) as the basis for an annual emission of Cl_xDF/Cl_xDD caused by automobiles in 1989 in the Federal Republic of Germany yielding $350 \cdot 10^9$ carkilometers.

Cl _x DF/Cl _x DD	pg/car kilometer	pg/m ²	total emission (gram)
Σ Cl ₁ DF	560	750	196
Σ Cl ₂ DF	260	350	91
Σ Cl ₃ DF	110	150	38.5
Σ Cl ₄ DF	220	300	77
Σ Cl ₅ DF	220	300	77
Σ Cl ₆ DF	70	190	49
Σ Cl ₇ DF	< 10	30	< 3.5
Cl ₈ DF	< 10	30	< 3.5
Σ Cl _x DF (x=1-8)	1440		Σ 528.5 [g/year]
Σ Cl ₁ DD	< 5	< 15	< 1.8
Σ Cl ₂ DD	< 5	< 15	< 1.8
Σ Cl ₃ DD	< 5	< 15	< 1.8
Σ Cl ₄ DD	< 5	< 15	< 1.8
Σ Cl ₅ DD	< 5	< 15	< 1.8
Σ Cl ₆ DD	60	90	21
Σ Cl ₇ DD	220	290	77

Table 6: Toxic equivalents of Cl_xDF/Cl_xDD in dust from the floor of a public parking garage.

	ITEF	ngTE/kg
<u>Cl_xDF</u>		
2,3,7,8-Cl ₄ DF (F83)	0.1	3
1,2,3,7,8-Cl ₅ DF (F94)	0.05	1
2,3,4,7,8-Cl ₅ DF (F114)	0.5	15
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DF (F131)	0.01	0.2
<u>Cl_xDD</u>		
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DD (D73)	0.01	1.8
Cl ₈ DD (D75)	0.001	0.45
		21.5 ngTE/kg

ITEF = International Toxic Equivalent Factor

様々な供給源における塩素化ダイオキシン/フランの同属体プロファイル

同属体プロファイルは、供給源との相関関係をみるのに広く利用されている。この方法を全同属体に適用しても、Fig.10 に示す様々な供給源のプロファイルと明確な相関関係を得るのは難しい。以前指摘し、かなり詳細に同属体プロファイルの見解について概説しただけだが、異性体パターンと限定された同属体の存在において、供給源と排出の相関関係を認めている。

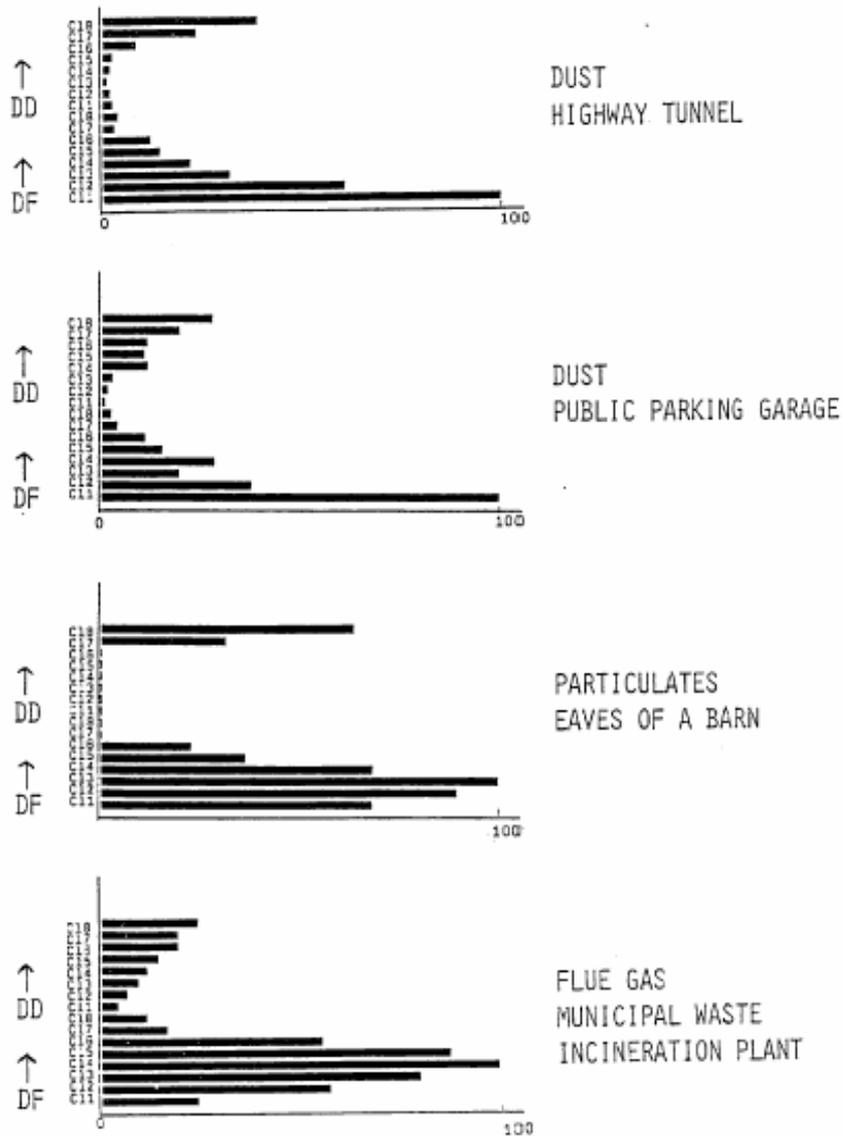


Fig. 10: Normalized profiles of chlorohomologues C1xDD/C1xDF (x = 1-8) found in dust collected in a highway tunnel, dust collected in a public parking garage, particulates

CONCLUSIONS

自動車関連試料におけるハロゲン化ダイオキシン/フランのパターンは、以下の主な傾向が見られた。

- 燃料としてイソオクタンを基礎とするハロゲン化ダイオキシン/フランの生成は、オキシアレン化合物によるデノボ合成が優先的である。
- 4以下の低ハロゲン化化合物が大量に生成している。
- 1ハロゲン化から4ハロゲン化に連れて指数的減少が見られる。
- ハロゲン化フラン > ハロゲン化ダイオキシン
- ハロゲン化ダイオキシンのパターンは、典型的な“2,6-type”である。
- 環境試料における臭素化あるいは塩素化/臭素化ダイオキシン/フランもまた、塩素化ダイオキシン/フランの自動車交通排出の指標になる。臭素/塩素混合物をスカベンジャーとして商業ガソリンに使用しているときに、この相関関係見られる。
- 1~4の低ハロゲン化ダイオキシン/フランの主な部分はガス態であり、ゆえに長距離輸送の対象である。
- ハロゲン化ダイオキシン/フランは、基本的にPCBと同様のルートや長距離輸送のメカニズムに従うと考えられるので、大陸や半球規模の分布が予測される。

自動車燃焼シュミレーション実験で生成されるハロゲン化ダイオキシン/フランのパターンは、自動車交通に関連する環境試料の結果とよく一致している。第2に、自動車交通に関連するダイオキシン排出は、本質的に他の焼却の供給源から偏向はなく、特に廃棄物焼却の供給源から偏向はない。これによって、それらの反応経路における不完全燃焼化学は、燃焼プロセスの技術的な具現によってほとんど影響されないという結論付けられている。

燃料や潤滑油における全ての種類の有機ハロゲン添加剤やスカベンジャーの使用を禁止すれば、将来、自動車交通に関連するダイオキシン排出は明確に減少することが期待されるはずである。また、燃料の不完全燃焼を最小限化することにより、自動車交通によるダイオキシン排出を最小限化することになるであろう。

2-5 毒性等量 (TEQ) について

ダイオキシン類は、各同族体により毒性の強さが異なっており、その中で 2,3,7,8-TeCDD の毒性が最も強いことが知られている。

ダイオキシン類として全体の毒性を評価するためには、合計した影響を考えるための手段が必要であり、多くのダイオキシン類の量や濃度のデータは、最も毒性が強い 2,3,7,8-TeCDD の毒性を 1 として、他の同族体の毒性の強さを換算した係数である毒性等価係数 (TEF: Toxic Equivalency Factor) を用いてダイオキシン類の毒性を足しあわせた値である毒性等量 (TEQ: Toxic Equivalent) によりあらわされている。

現在、塩素化ダイオキシン類の毒性等価係数として用いられているものは、1997 年に WHO により提案され、1998 年に正式に決定されてものであるが、2005 年に世界保健機関 (WHO) によるダイオキシン類 TEF の再評価結果が公表されている。表 2-5-1 に WHO1988 と WHO2005 の TEF 値を示す。

臭素化ダイオキシン類については、国際的に同意が得られた TEF はないが、ある種の PBDD/DF 同族体とその対応する塩素化物の間には、毒性学的な類似性が存在するように考えられている。

表 2-5-1 塩素化ダイオキシン類の毒性等価係数 (TEF)

	化合物	WHO 1988 TEF	WHO 2005 TEF
PCDDs (ポリ塩素化ジベンゾ-パラジリン)	2,3,7,8-TeCDD	1	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	1	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01
	OCDD	0.0001	0.0003
PCDFs (ポリ塩素化ジベンゾフラン)	2,3,7,8-TeCDF	0.1	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.03
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.3
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01
	OCDF	0.0001	0.0003
Co-PCB (コプラポリ塩化ビフェニル)	3,3',4,4'-TeCB	0.0001	0.0001
	3,4,4',5-TeCB	0.0001	0.0003
	3,3',4,4',5-PeCB	0.1	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.01	0.03
	2,3,3',4,4'-PeCB	0.0001	0.00003
	2,3,4,4',5-PeCB	0.0005	0.00003
	2,3',4,4',5-PeCB	0.0001	0.00003
	2',3,4,4',5-PeCB	0.0001	0.00003
	2,3,3',4,4',5-HxCB	0.0005	0.00003
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.0005	0.00003
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.00001	0.00003
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.0001	0.00003

TEF : ダイオキシン類あるいはダイオキシン類似化合物には多種類の化合物があり、それぞれの毒性の強度は異なる。このため、通常は多種類の混合物であるダイオキシンの毒性を把握するために、2,3,7,8-TeCDD の毒性の強度を 1 として、個々の化合物の毒性強度を表した数値。

2-6 DeBDE の排出・移動量について

PRTR⁽¹⁾データ(平成13年度～平成17年度)よりDeBDEの排出・移動量は、平成13年度では92,838kg/年であったが、平成15年度より増加して平成17年度には166,438kg/年となっている(図2-6-1)。排出量は、平成17年度では移動量の1%程度で、大気への排出は平成15年度より大幅に減少し、公共用水域への排出は、平成15年度より増加傾向である(図2-6-2,2-6-3)。また、移動量は、廃棄物移動は平成15年度より増加しており、下水道への移動は、平成14年度を除きほぼ横ばいである(図2-6-4,2-6-5)。

1 PRTR(Pollutant Release and Transfer Register:化学物質排出移動量届出制度)

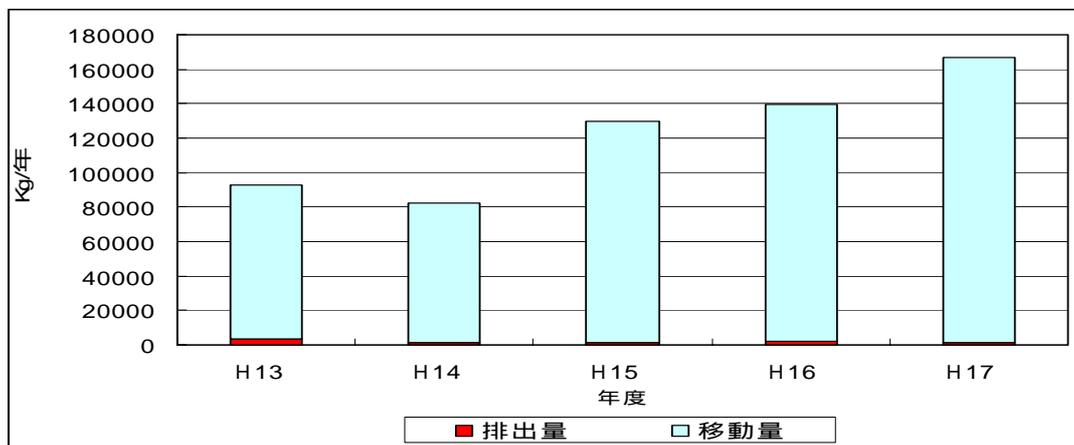


図2-6-1 DeBDEの排出・移動量の推移

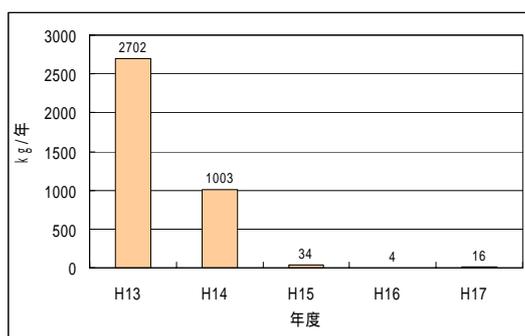


図2-6-2 排出量(大気)

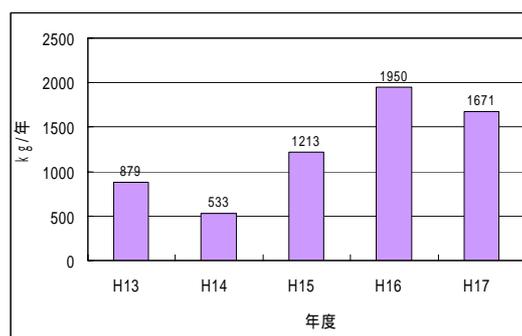


図2-6-3 排出量(公共用水域)

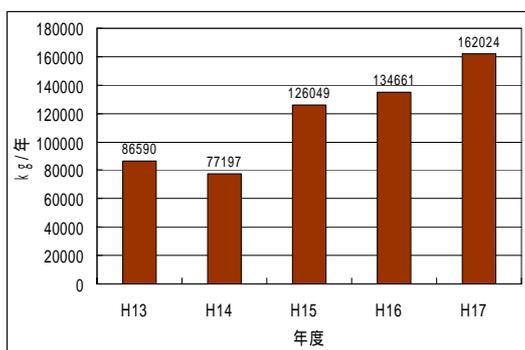


図2-6-4 移動量(廃棄物移動)

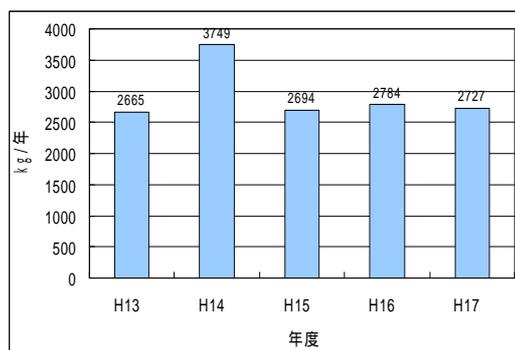


図2-6-5 移動量(下水道への移動)

業種別の排出・移動量では、繊維工業が最も多く、次いで化学工業、非鉄金属製造業、プラスチック製品製造業などであった(図2-6-6)。排出量については、繊維工業では平成15年度より増加傾向であり、化学工業では平成13年度で2703kg/年と多かったが、翌年より約10%以下に減少し、以降は横ばいである(図2-6-7)。また、移動量については、最も多い繊維工業では平成15年度より増加傾向であり、化学工業では平成14年度より微増傾向である(図2-6-8)。

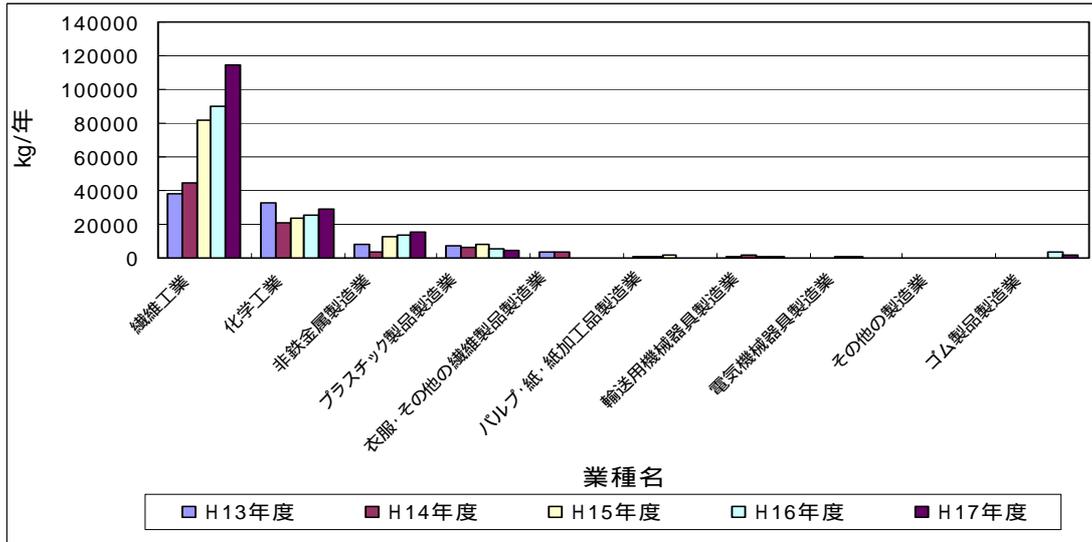


図 2-6-6 DeBDE の業種別排出・移動量の推移

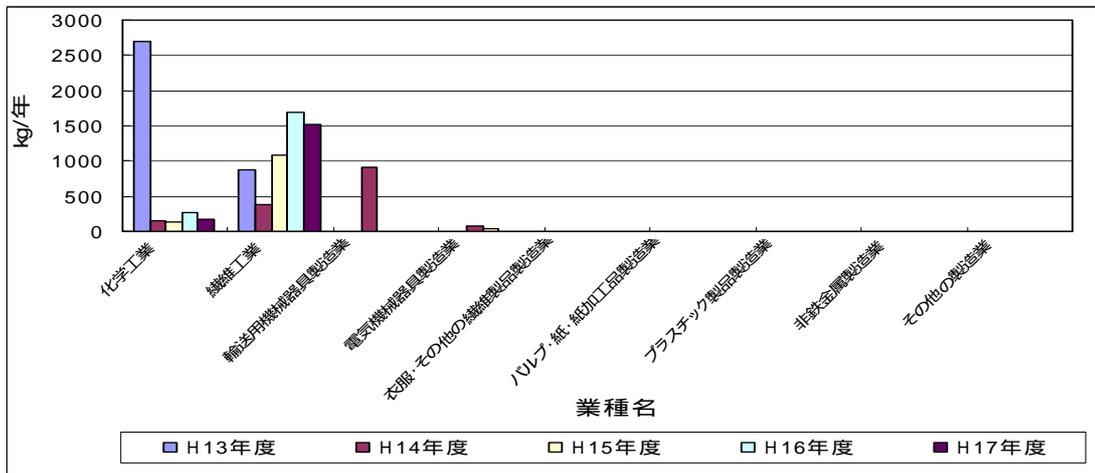


図 2-6-7 業種別排出量の推移

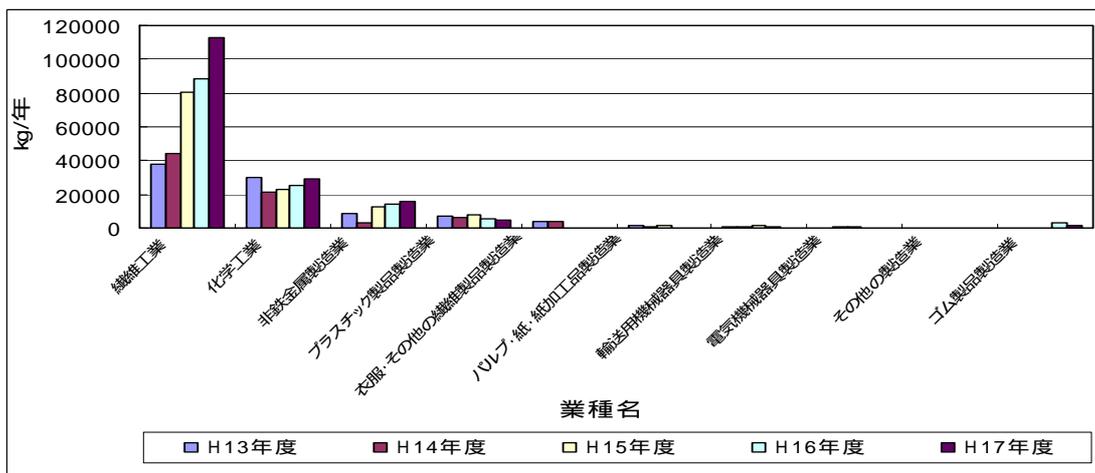


図 2-6-8 業種別移動量の推移

2-7 国内の臭素系難燃剤の需要量推移

表2-7-1 国内の臭素系難燃剤の需要量推移(推定)

(単位：t/年)

化合物	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
テトラブロモビスフェノールA(TBBPA)	12,000	14,000	18,000	20,000	23,000	24,500	23,000	22,000	24,000	30,000	29,000	31,000	29,500	31,000	32,300	27,300	31,000	32,000	35,000	30,000
デカブロモジフェニルエーテル(DeBDE)	3,000	4,000	5,000	6,000	10,000	9,800	6,300	5,800	5,500	4,900	4,200	4,450	4,000	3,800	2,800	2,500	2,200	2,200	2,000	1,800
オクタブロモジフェニルエーテル(OBDE)	500	1,000	1,100	1,100	1,100	1,500	1,100	1,100	500	200	150	150	25	20	12	4	3			
テトラブロモジフェニルエーテル(TeBDE) / ペンタブロモジフェニルエーテル(PeBDE)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000															
ヘキサブロモシクロデカン(HBCD)	600	600	700	700	700	1,000	1,400	1,600	1,600	1,800	2,000	2,000	1,850	1,950	2,000	2,200	2,300	2,400	2,600	2,600
エチレンビス(テトラブロモフタルイミド)		400	600	600	1,000	1,200	1,300	1,300	2,500	2,500	2,500	2,500	2,000	2,000	2,000	1,750	1,500	1,500	1,500	1,500
トリプロモフェノール	100	250	450	450	450	1,500	2,000	2,700	3,500	4,000	4,100	4,200	4,300	4,300	4,300	3,600	3,800	4,150	4,150	4,150
ビス(トリプロモフェノキシエタン)	400	400	400	400	400	1,000	1,000	900	900	750	500	400	100	250						
TBBPAポリカーボネートオリゴマー						2,500	2,500	2,500	2,500	2,750	3,000	3,000	3,000	2,800	2,900	1,800	2,500	3,000	3,000	3,000
プロモポリスチレン						1,300	1,300	1,300	1,300	1,500	1,600	2,000	2,000	3,500	3,300	2,500	2,800	3,000	5,100	6,000
TBBPAエポキシオリゴマー				1,000	3,000	4,400	6,000	6,500	7,000	7,450	9,000	8,500	8,500	8,500	8,500	8,500	8,500	9,000	12,000	12,000
エチレンビス(ペンタブロモジフェニル)								1,000	1,600	2,600	3,000	4,600	4,600	5,000	5,000	4,500	5,000	5,000	5,000	5,000
TBBPA-ビス(ジプロモプロピルエーテル)												700	1,750	1,750	2,000	1,000	1,350	1,200	1,000	900
ポリジプロモフェニルエーテル	100	170	200						200	200	400	400	800							
ヘキサブロモベンゼン									350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350
その他	2,300	160	160											800	1,800	1,550	2,000	1,550	2,200	2,200
合計	20,000	21,980	27,610	31,250	40,650	48,700	45,900	46,700	51,450	59,000	59,800	64,250	62,775	66,020	67,262	57,554	63,303	65,350	73,900	69,500

(注) TBBPAは他のTBBPA系難燃剤(TBBPAポリカーボネートオリゴマー、TBBPAエポキシオリゴマー、TBBPA-ビス(ジプロモプロピルエーテル))の原料としても使用されるため、TBBPAの需要量には、TBBPA系難燃剤の原料分が含まれ、

合計の需要量はその分ダブルカウントされている。

化学工業日報社調査及び日本難燃剤協会(FRCJ)作成資料より作成