

**3K133010**

**生物検定法による塩素化／臭素化ダイオキシン類  
測定評価法の確立と高度利用に関する研究**

**鈴木 剛**

国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター

**中田俊芳 半田洋士**

株式会社日吉

研究実施期間： 平成25年度～平成27年度

累積予算額： 34,166千円

# 臭素化ダイオキシン類を巡る状況（国内）

ダイオキシン類対策特別措置法の附則第二条に基づき、臭素系ダイオキシン類の排出実態等を調査中（H13～）

→ 環境省主催（2012年2月）  
「臭素系ダイオキシンに係る総括ワークショップ」

## ●臭素系ダイオキシン類の重要な排出源の特定

- 難燃性繊維加工工場
- リサイクル処理施設

## ●人・環境曝露状況の把握に頂点を絞った調査の提案

- アジア途上国での廃電気電子機器処理施設等の作業環境
- ハウスダストやリサイクル製品からの曝露実態

→臭素化ダイオキシン類の着実なリスク管理へ

# 臭素化ダイオキシン類のリスク管理にむけて

ダイオキシン類対策特別措置法において、塩素化ダイオキシン類と臭素化ダイオキシン類のリスク管理が毒性等量 (TEQ) で実施される可能性がある

## ●GC-HRMS法による測定評価

- メリット: 異性体情報
- デメリット: コスト高(15万円×2)、前処理・解析の煩雑さ(納期が遅い)

## ●生物検定法による測定評価

- 塩素化ダイオキシン類の簡易測定法として特措法に追加(2004年11月)  
「AhRバインディングアッセイ法」の臭素化ダイオキシン類測定への応用
- メリット: コスト安、前処理・解析が簡易(納期が早い)
- デメリット: 包括測定(塩素化／臭素化ダイオキシン類を分別できない)

→ 生物検定法による塩素化／臭素化ダイオキシン類測定評価法の開発と高度利用の評価へ

# 研究目的

生物検定法による塩素化／臭素化ダイオキシン類測定評価法を確立して、その高度利用の可能性を検証

1. 臭素化ダイオキシン類検出ツールとしての生物検定法の妥当性評価

2. 塩素化／臭素化ダイオキシン類を分別する簡易前処理法の開発と評価

→測定評価法の確立

3. 開発測定評価法の有用性の評価

→高度利用の可能性について検証

## 国立環境研究所



- 生物検定法: DR-CALUXアッセイ\*
- 機器分析法: 臭素化ダイオキシン類分析

## 株式会社日吉



- 生物検定法: XDS-CALUXアッセイ\*
- 機器分析法: ダイオキシン類分析

\*哺乳類細胞(ラットとマウスの肝ガン細胞)を用いるレポーター遺伝子アッセイ法

# 臭素化ダイオキシン類検出ツールとしての 生物検定法の妥当性評価

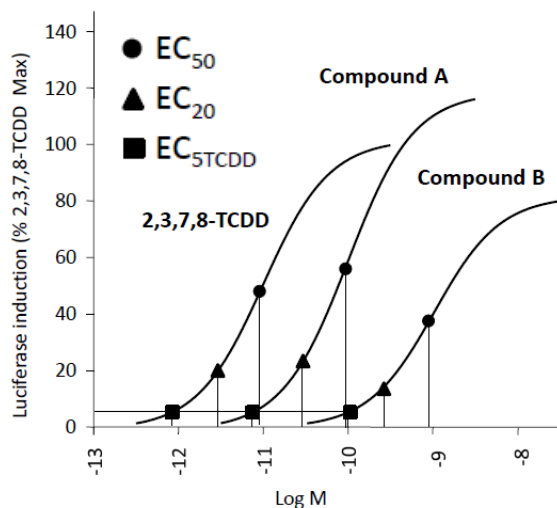
# 研究概要① 臭素化ダイオキシン類のREP算出

## ● 購入可能な臭素化ダイオキシン類等入手

- PBDDs 7異性体、PBDFs 9異性体、Co-PBBs 2異性体
- PXDDs 6異性体、PXDFs 8異性体 (X=Cl, Br)

→ 生物検定法による活性評価

## ● 臭素化ダイオキシン類のTCDD比活性 (REP) の算出



→  $REP-EC_x = TCDD EC_x / Compound EC_x$

REP: 2,3,7,8-TCDDの活性を1とした場合の相対的な活性強度

TEF: 2,3,7,8-TCDDの毒性を1とした場合の相対的な毒性強度

実測濃度 × WHO-TEF\* = WHO-TEQ

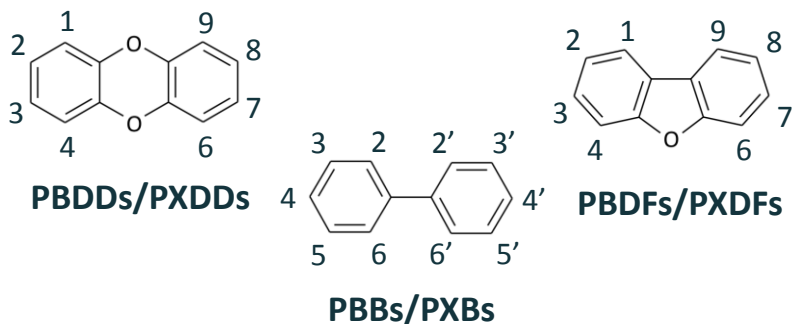
→ 塩素化ダイオキシン類のWHO-TEFと比較

\*WHOが塩素化ダイオキシン類に設定。臭素化ダイオキシン類には当該TEFを使用することが推奨されている。

# 研究概要② 検出ツールとしての妥当性評価

## ● 臭素系ダイオキシン類のREPとWHO-TEFの比較考察

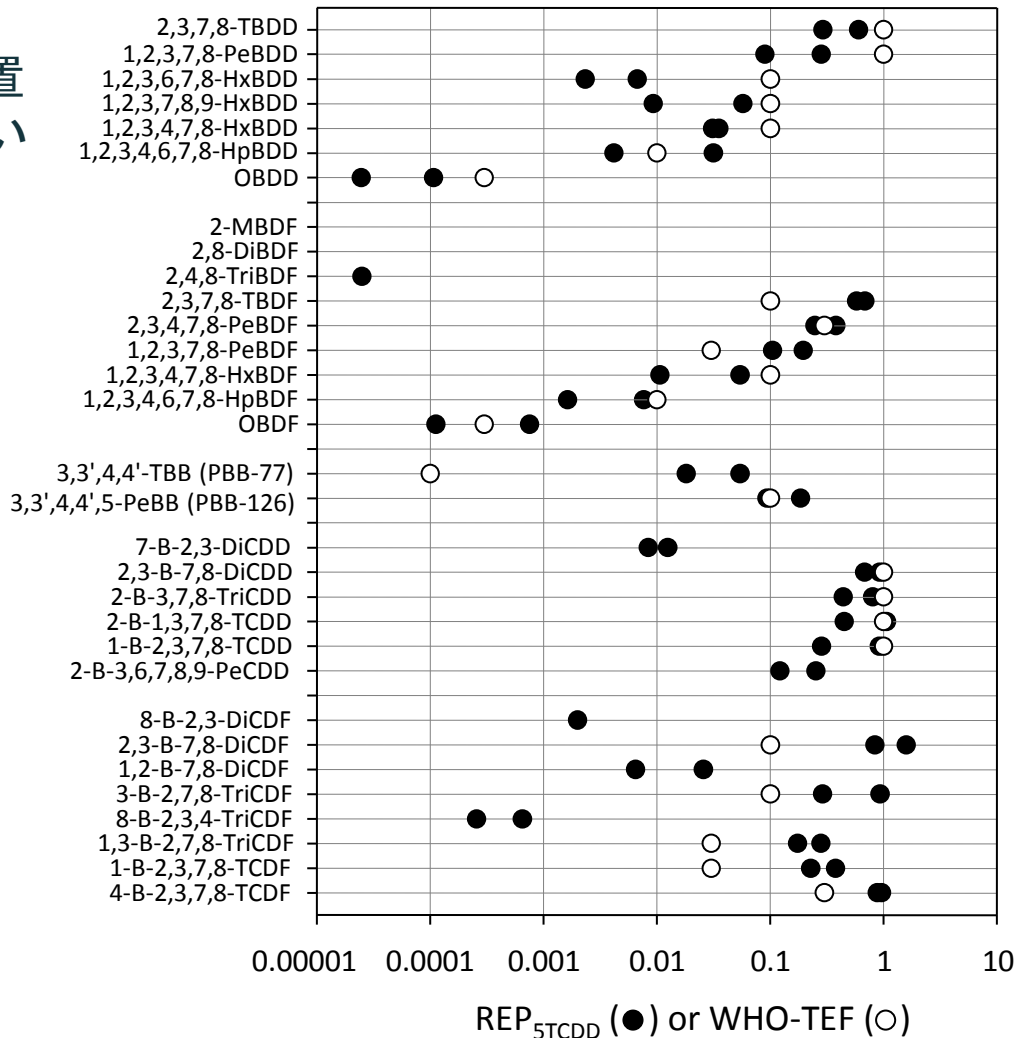
● DD/DF体は、2,3,7,8-位臭素/塩素置換体で、置換数が少ないと活性が強い



● 生物検定法2種間の検出特性に大きな差はみられない

● REPは塩素化ダイオキシン類のWHO-TEFと類似傾向

➔ WHO-TEF対象異性体を妥当な活性順位で検出可能





# 塩素化／臭素化ダイオキシン類を分別する 簡易前処理法の開発と評価

# 研究概要① 精製カラムと分別カラムの開発

## ●55%硫酸シリカゲルカラム(精製カラム)の評価

- 添加回収試験 ( $n=3$ ): 標準品添加→ヘキサン20ml

塩素化ダイオキシン類 29異性体: 66~102%

臭素化ダイオキシン類 13異性体: 70~108% (OBDF 49%)

- 破過試験: 粗抽出液添加→ヘキサン20ml

焼却炉の排出ガス、ばいじん、燃え殻、土壌、底質、作業環境、排水  
排出・環境基準の1/10濃度を検出する供試料量と最終検液量の設定



## ●10%硝酸銀シリカゲルカラム(分別カラム)の評価

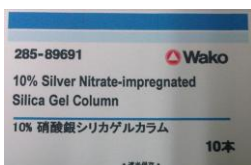
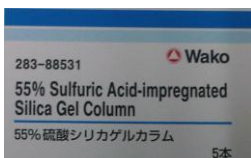
- 添加回収試験 ( $n=3$ ):

標準品添加→①ヘキサン8ml→②ヘキサン2ml→③4%アセトン/ヘキサン10ml

①塩素化ダイオキシン類 29異性体: 72~104%

③臭素化ダイオキシン類 11異性体: 71~96%

→塩素化/臭素化ダイオキシン類を分別する簡易前処理法



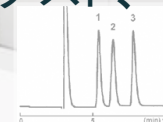
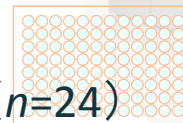
# 研究概要② 分別測定評価法の確立

## ● 既知濃度試料 (n=3ずつ) について

- 廃棄物焼却炉の排出ガス、ばいじん、燃え殻、土壌、堆積物、ハウスダスト、作業環境、排水のGC-HRMS法測定を実施

塩素化ダイオキシン類: 0.10~180 ppt WHO-TEQ (n=24)

臭素化ダイオキシン類: ND~450 ppt WHO-TEQ (n=24)



## ● 測定評価法 (簡易前処理法 + 生物検定法) の評価

粗抽出液

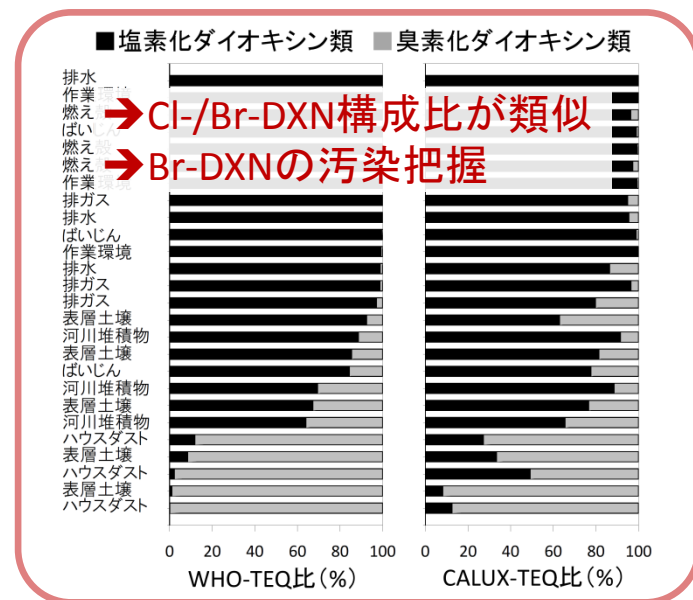
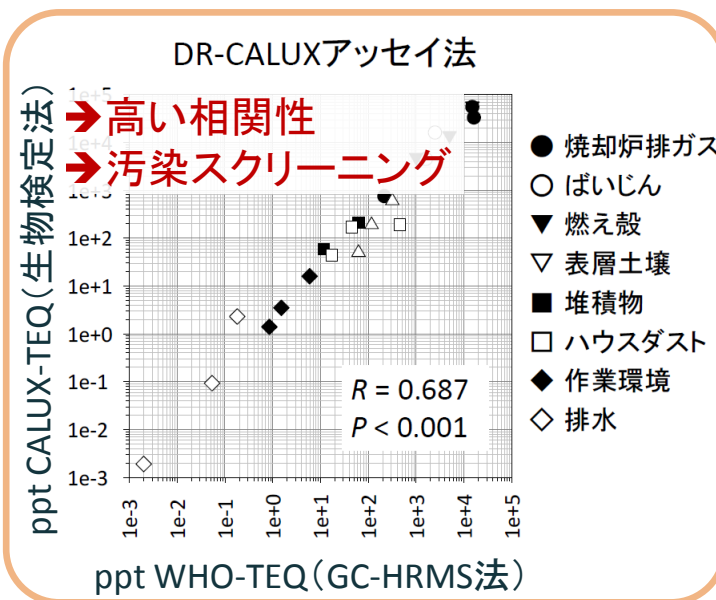
55%硫酸シカゲルカラム

精製画分

10%硝酸銀シカゲルカラム

塩素化ダイオキシン類画分

臭素化ダイオキシン類画分



→ 測定評価法の妥当性を確認

# 開発測定評価法の有用性の評価

# 研究概要① 評価対象試料と評価の流れ

## ● 評価対象試料について

- 塩素化／臭素化ダイオキシン類を測定していない多媒体多検体試料 (n=347)
- 由来や履歴に基づいて臭素化ダイオキシン類の検出可能性が高い試料を選定

小型焼却炉の排出ガス	50試料	土壌	128試料
焼却炉のばいじん	22試料	河川・港湾底質	35試料
焼却炉の燃え殻	19試料	建屋内空気	18試料
排水(下水流入水含む)	25試料	ハウスダスト	50試料

→ 国立環境研究所と日吉で分担して評価

## ● 開発測定評価法の評価の流れ

- 精製抽出液による管理基準超過試料のスクリーニング  
管理基準の設定: 塩素化ダイオキシン類の排出・環境基準  
→ 55%硫酸シリカゲルカラムの回収率: 平均80%程度  
→ REP/TEFの比率: 8 PCDD/Fs +1 Co-PCB 平均4.4  
5 PBDFs 平均2.0
- 塩素化／臭素化ダイオキシン類画分による構成把握  
基準超過試料について臭素化ダイオキシン類の関連性を明示

粗抽出液

55%硫酸シリカゲルカラム

精製抽出液

10%硝酸銀シリカゲルカラム

塩素化ダイオキシン類画分

臭素化ダイオキシン類画分

# 研究概要② 多検体多媒体試料の適用評価結果

評価試料	試料採取年	評価試料の由来・履歴	管理基準 WHO-TEQ	超過試料数	管理基準超過試料の由来・履歴と臭素化ダイオキシン類平均構成割合(5%以上の試料のみ)
小型焼却炉の排出ガス	2014-2015	建設業、産業廃棄物処理業、樹脂加工業、一般廃棄物処理業、製造業(電子機器)など	10 ng/m <sup>3</sup> N	27/50	製造業(電子機器) 90%(n=2)
焼却炉のばいじん	2014-2015	建設業、産業廃棄物処理業、一般廃棄物処理業など	3 ng/g	5/22	一般廃棄物処理業 9.5%(n=2) 産業廃棄物処理業 8.4%(n=3)
焼却炉の燃え殻	2014-2015	建設業、産業廃棄物処理業、一般廃棄物処理業、樹脂加工業など	3 ng/g	3/19	産業廃棄物処理業 21%(n=1) 建設業 15%(n=1)
排水	2014-2016	難燃製品製造工場、下水処理場、廃棄物焼却炉、埋立処分場など	10 pg/L	15/25	難燃製品製造工場 67%(n=6) 下水処理場(流入水) 60%(n=2) 廃棄物焼却炉(洗浄水) 35%(n=5)
土壌	2012-2014	E-waste野焼き処理周辺、e-waste処理施設周辺、非処理地域	1000 pg/g	9/128	E-waste野焼き周辺 39%(n=9)
河川・港湾底質	2004-2014	E-waste処理施設周辺、非処理地域、都市港湾	150 pg/g	9/35	E-waste処理施設周辺 21%(n=7) 都市港湾(大阪、市原) 10%(n=2)
建屋内空気	2014-2015	廃棄物焼却炉	2.5 pg/m <sup>3</sup>	3/18	なし
ハウスダスト	2007-2008	一般家庭、事務所、ビジネスホテル、保育園、家電量販店、病院、クリーニング店など	(100 pg/g)	24/44	家電量販店 84%(n=1) 病院 66%(n=1) ビジネスホテル 53%(n=3) 事務所 43%(n=12) 一般家庭 41%(n=2) クリーニング店 39%(n=1) 保育園 28%(n=3)

→ 難燃剤含有製品のライフサイクルと臭素化ダイオキシン類

# 研究概要③ 開発測定評価法の有用性について

- 難燃剤含有製品のライフサイクル(製造・使用・廃棄・リサイクル)に着目した調査の重要性を明示
  - 環境省主催ワークショップの結論や実態調査方針を支持
  - 電子機器製造業(焼却炉の排出ガス)、都市部の下水処理場(流入水)や廃棄物焼却炉(洗浄水)は、調査実施例が少なく、臭素化ダイオキシン類の実態把握が望まれる
- 開発測定評価法の利用方針
  - 開発測定評価法(汚染把握): 30,000円/1検体
    - 規模の大きい調査は実施可能、WHO-TEQや異性体情報が得られない
  - GC-HRMS法(詳細評価): 300,000円/1検体
    - WHO-TEQや異性体情報は取得可能、コスト高で大規模調査が非現実的
    - → 開発測定評価法だけでなくGC-HRMS法との併用が有用性を高める

**→ 開発測定評価法の高度利用は可能**

# 行政ニーズ・環境政策への貢献

- 特措法附則二条に基づき実施中の臭素系ダイオキシン類の排出実態等調査の費用対効果を高める

- GC-HRMS法による塩素化／臭素化ダイオキシン類詳細評価：30試料
- 開発測定評価法による汚染把握：150試料  
GC-HRMS法による塩素化／臭素化ダイオキシン類詳細評価：15試料

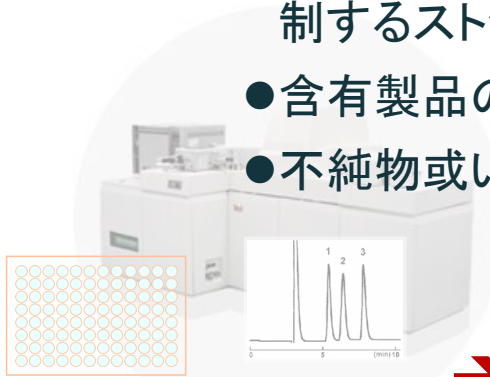
→ 同一コストで汚染把握調査の充実化

- HBCD及びデカBDE含有製品の適正管理に貢献可能

- 臭素系難燃剤のHBCD(デカBDE)は、残留性有機汚染物質を国際的に規制するストックホルム条約で、条約上の廃絶対象物質に追加(見込み)
- 含有製品のライフサイクルにおけるHBCD(デカBDE)の適正管理
- 不純物或いは非意図的生成物の臭素系ダイオキシンの問題も付随

→ 臭素系ダイオキシン類の排出実態等調査は今後も必要

→ 開発測定評価法の高度利用による貢献が可能

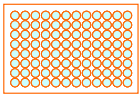




## 背景と目的

国内では、ダイオキシン類対策特別措置法（特措法）の附則第二条に基づき、環境省によって臭素系ダイオキシン類の排出実態等がH13年度から継続して調査されている。今後、特措法において、塩素化／臭素化ダイオキシン類のリスク管理が毒性等量（TEQ）で実施される可能性があり、費用対効果の観点からの汎用性を考慮した塩素化／臭素化ダイオキシン類測定評価手法が必要と考えられる。本研究では、生物検定法による塩素化／臭素化ダイオキシン類測定評価法を確立し、その高度利用の可能性を検証した。

### 課題① 臭素化ダイオキシン類検出ツールとしての生物検定法の妥当性評価



#### 生物検定法

DR-CALUX法  
XDS-CALUX法

- 臭素化ダイオキシン類のTCDD比活性（REP）を算出
- REPはWHO-TEFと類似（やや高め）
- WHO-TEF対象異性体を妥当な活性順位で検出可能

### 課題② 塩素化／臭素化ダイオキシン類を分別する簡易前処理法の開発と評価



#### 簡易前処理法

精製カラム：  
55%硫酸シリカゲルカラム

分画カラム：  
10%硝酸銀シリカゲルカラム

- 精製カラムと分画カラムを用いる簡易前処理法を開発
- 当該手法と生物検定法で塩素化／臭素化ダイオキシン類のスクリーニングと分別評価が可能
- 既知濃度試料で妥当性を確認

→コスト 開発測定評価法（汚染把握）3万円／検体

### 課題③ 測定評価法（簡易前処理法＋生物検定法）の有用性評価

- 多媒体多検体の未知濃度試料347検体対象  
焼却炉の排ガス・ばいじん・燃え殻、排水、土壌、河川・港湾底質、建屋内空気、ハウスダスト
- ダイオキシン類の排出・環境基準等を管理基準として、塩素化／臭素化ダイオキシン類汚染試料のスクリーニングを行い、超過試料の臭素化ダイオキシン類の構成比を把握

- 評価結果：媒体・由来等・超過試料の臭素化ダイオキシン類の構成比

- 小型焼却炉の排出ガス（ $n=2$ ）・電子機器製造業・90%
- 焼却炉の燃え殻（ $n=1$ ）・産業廃棄物処理業・21%
- 排水（ $n=6$ ）・難燃製品製造工場・67%
- 流入水（ $n=2$ ）・都市下水処理場・60%
- 土壌（ $n=9$ ）・e-waste野焼き周辺・39%
- ハウスダスト（ $n=12$ ）・事務所・43% など

→難燃剤含有製品のライフサイクルに関連する試料で臭素化ダイオキシン類の高濃度汚染を検出

- GC-HRMS法の併用で開発測定評価法の高度利用が可能

GC-HRMS法（詳細評価）15万円×2／検体

## 行政ニーズ・環境政策への貢献

- 特措法附則二条に基づき実施中の臭素化ダイオキシン類の排出実態等調査に活用可能
- HBCD及びデカBDE含有製品の適正管理に付随する臭素化ダイオキシン類問題の実態調査に活用可能