

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21510033

研究課題名（和文） 臭素系ダイオキシンの環境残留解明に関する研究

研究課題名（英文） Research on the environmental residue elucidation of brominated dioxin

研究代表者

松田 宗明 (Matsuda Muneaki)

愛媛大学・農学部・助手

研究者番号：00108408

研究成果の概要（和文）：臭素系ダイオキシンを効率よく分離できる超薄膜キャピラリカラムを作成して、高感度な臭素系ダイオキシン類の分析法を確立する。それを用いることにより臭素系ダイオキシン類の発生源の探索を行うこと、環境（大気、底質等）中及び生物試料、ヒト関連試料中の臭素系ダイオキシン類の残留濃度を決定することを行う。また、毒性等量を求め、塩素化ダイオキシンとの比較を行ない、環境リスクの塩素化ダイオキシンとの比較を行う。

研究成果の概要（英文）：We created the super-thin film capillary column which can separate brominated dioxin efficiently and established the analysis method of high sensitivity brominated dioxins.

It can perform searching for the source of brominated dioxins. We can determine the remains concentration of the brominated dioxins in, environment (atmosphere, sediments, etc.) biological sample and human sample by using it.

Moreover, we will calculate the toxicity equivalence quantity of brominated dioxins comparing with chlorinated dioxin, and perform an environmental risk assessment comparing with the chlorinated dioxin.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：環境学

科研費の分科・細目：環境学・環境影響評価・環境政策

キーワード：環境質定量化・予測、環境分析、有害化学物質、臭素化ダイオキシン、臭素系難燃剤

1. 研究開始当初の背景

(1) 臭素系ダイオキシンとは、ダイオキ

シンの骨格を臭素で置換した臭素化ダイオキシン類（臭素化ダイオキシン、臭素化

ジベンゾフラン、コプラナー臭素化ビフェニル) 及び塩素と臭素が混合して置換した臭素化塩素化ダイオキシン類の総称である。臭素を含むダイオキシンは、塩素系ダイオキシン類の仲間として考える必要があり、臭素系ダイオキシンについての環境調査や暴露量の推定の調査が行われてきたが、3つの理由即ち、①分析法の感度が不足して、塩素化ダイオキシンのようには検出することができない②標準物質が不足して正確な値が求められない③毒性当量係数 (TEF) が定まっていないため毒性当量 (TEQ) が求められない、により環境汚染の評価を行なう上での技術上の限界が明らかとなってきた。その一方で、臭素系ダイオキシン類の毒性は、塩素系ダイオキシン類と同様に強いこと、またある場合はより強い異性体が存在することが明らかとなってきた。更には、ある種の毒性の高い異性体が人や生物で検出されるといふ報告もあり、併せて研究を行う必要がある状況にある。

(2) 臭素系ダイオキシン類について、我国を含めて世界において限られた数の研究報告しかない。このため、環境汚染の全体像を描写するには不十分な状況に留まっている。即ち、分析の絶対的な感度が不足しており、多くの試行的な研究で不検出という事態におちいつている。また、分析や毒性評価に用いる標準物質の市販されている異性体の種類数が限られており、毒性の強いと考えられる2,3,7,8体形の臭素化、或は臭素化塩素化ダイオキシン類の正確な分析が出来ていないことが指摘される。臭素化塩素化ダイオキシンの異性体の数は、塩素化ダイオキシンよりもはるかに多く、そのリスク評価には相当な数の異性体についての分析値の算出と毒性評価が必要となっており、研究面での

発展が、環境の分析調査を実施する上でも欠かせないものとなっている。また、毒性当量係数 (TEF) が十分な信頼性を持って提示できないことがある。このため、塩化ダイオキシン類において、定式化している TEQ (毒性等価量) での算出が出来ず、塩化ダイオキシンとの毒性比較も困難な状況にある。

本研究はこのような背景のもとで、基本に立ち返り、分析技術の高度化により塩素化ダイオキシンと同程度の濃度が測定できるようにすること、それを通じて環境汚染の状況を明らかにすることが重要と考えて本研究提案に至っている。

2. 研究の目的

(1) 臭素系ダイオキシン類の分析法の確立

臭素系ダイオキシン類の高感度分析法の作成。現在の分析法の感度を10倍向上させることにより、現在不検出とされる環境残留濃度を数値化する。

(2) 臭素系ダイオキシンの発生源に関する研究

臭素系ダイオキシンの発生源についての情報を得る。臭素系難燃剤をはじめとして、環境侵入量の推定を行う。

(3) 臭素系ダイオキシンの環境動態解明と環境リスクの評価に関する研究

日本における臭素系ダイオキシンの環境残留及び生物蓄積を明らかとし、塩素化ダイオキシン類とのリスク比較を行う。

3. 研究の方法

(1) 臭素化ダイオキシン類は、相当する塩素化ダイオキシン類に比較して、分子量が大きく、蒸気圧が低いいため、ガスクロマトグラフ (GC) で分離することには高温を必要とすること、また一方で熱による分解を受けやすいため高温では分解が起こり、したがって従前からの手法では塩素化ダイオキシン類の

1/10~1/100 程度の感度しか得られていない。本研究では熱安定収のよい薄膜コーティングのキャピラリーカラムを作成し、GC 条件の最適化を達成する、またあわせて質量分析計のイオン注入部の最適化および、高分解能質量分離におけるイオン化電圧等の最適化を行うことにより、従前より 10 倍以上高感度の検出を達成して、2, 3, 7, 8 四臭化ダイオキシンについて 100fg の検出を可能とする。

(2) 臭素化ダイオキシン類の発生源として予想されるのは、臭素系難燃剤における不純物としての副生（特に臭素化ビフェニルエーテル）、臭素系難燃剤の加熱過程での生成、ゴミ焼却炉での生成がある。そこで、臭素系難燃剤を含む、プラスチック電子基板の燃焼実験により臭素化ダイオキシンの生成物の定性、定量を行う。

(3) 臭素化ダイオキシン類は、塩素化ダイオキシンと類似して底質等の環境中に蓄積し、また生物中に蓄積していることが予想される。このため、環境中の残留濃度を底質中からの検出を通じて明らかにする。

4. 研究成果

①熱安定収のよい薄膜コーティングのキャピラリーカラムを作成し、GC 条件の最適化を達成し、従前より 10 倍以上高感度の検出を可能とすることについては、下記の成果が得られた。

入手している標準物質の中で、最もピーク同士が近接する HxBDD のクロマトグラムを図. 1 に示す。

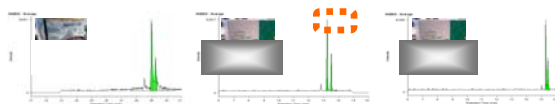


図. 1 キャピラリーカラム膜厚の違いによる HxBDD のクロマトグラム

HxBDD のピークを比較すると、膜厚 0.1 μm と膜厚 0.01 μm のピークの裾が被っているにもかかわらず、膜厚 0.05 μm のカラムではしっかりと分離しシャープなピークとして検出

した。以上の結果から、臭素化ダイオキシン類の分析に従来型の膜厚 0.1 μm よりも膜厚の薄いカラムを使用することによって感度が上昇する事が分かった。また、検出下限値を比較すると、

表 1 キャピラリーカラム膜厚の違いによる検出下限値

Isomer	Concentration (ppb)		Instrumental Detected Limit (pg)	
	VF-5ms	0.1InertCap 0.05InertCap 0.01	0.07	0.09
2378TeBDD	0.2	0.11	0.07	0.09
12378TeBDD	0.4	0.2	0.2	0.3
123478/123678BDD	3	2.0	0.2	1.3
123789BDD	1.5	0.9	0.5	0.6
2378BDF	1	0.4	0.4	0.5
12378BDF	1	0.4	0.3	0.5
23478BDF	1	0.5	0.4	0.6
123478BDF	1.5	0.7	0.4	0.6

図 1 と表 1 の結果からは、膜厚 0.05 μm もカラムが最も臭素化ダイオキシン類の高感度測定に適していると考えられた。これにより、従来よりも感度の良い分析法を確立できた。

②上記の最適分析方法を用いて、臭素系難燃剤を含む、プラスチック電子基板の燃焼実験により臭素化ダイオキシンの生成物の定性、定量を行った。

PBDFs は PBDDs に比べ、樹脂溶解試験においても、燃焼試験においても、高濃度に検出されていた。環境試料において PBDDs に比べ PBDFs が高い濃度レベルで検出されるのは、環境への暴露源の一つと考えられる樹脂内臭素系難燃剤の不純物やその熱分解生成物において PBDFs の割合が高いことが原因である可能性が示唆された。(表-2、図、2)

表-2

Isomer	Combustion gas (ng)	Combustion soot (ng)	Plastic solution (ng/g)
T4BDD	2378	0.11	0.23
P5BDD	12378	0.18	0.49
H6BDD	123478/123678	0.41	0.26
H7BDD	123789	0.47	0.71
O8BDD	12346789	0.46	1.5
Σ PBDDs	12346789	0.48	1.8
T4BDF	2378	82	33
P5BDF	12378	24	24
H6BDF	123478	7.5	4.6
H7BDF	1234678	N.A.	N.A.
O8BDF	12346789	36	44
Σ PBDFs	12346789	110	160
Σ PBDD/Fs	260	270	360
WHO-TEQ (pg/g)	262	275	362
	12	6.7	1.4

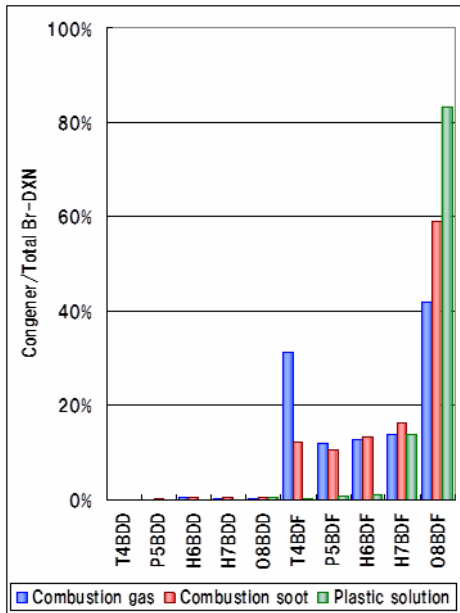


図. 2

これにより、臭素化ダイオキシンの発生源の一つである燃焼経路によるこの化学物質の生成が証明されたことになった。

③臭素化ダイオキシン類の環境中の残留濃度を、大気、生物、底質中からの検出を通じて環境挙動を明らかにした。

生物として鳥類3種を分析に供試した。分析検体数は各7であり、詳細な生体計測値を表-3に示す。肝臓及び脂肪中におけるPBDD/DFsの濃度を図.3に示す。

表 - 3

species	body weight (g)	body length (cm)	liver (g)	adipose tissue (g)	pectoral muscle (g)
Grey heron (n=7)	1300±212	70±6.9	25±6.5	32±37	160±27
Black kite (n=7)	1100±130	53±5.9	19±7.3	11±9.9	150±15
Jungle crow (n=7)	330±53	40±2.8	12±2.6	6.7±6.8	66±14

肝臓におけるΣPBDD/DFs濃度は、ハシブトガラス>アオサギ>トビとなり、脂肪においては、ハシブトガラス>トビ>アオサギの順となった。

種内での臓器毎の濃度を見ると、アオサギ、トビでは肝臓に高濃度に蓄積する傾向が見られたが、ハシブトガラスでは脂肪に高濃度に蓄積する傾向が見られた。

これらのことから、発生源とされているヒトの生活環境に近い位置にいるものほど臭

素化ダイオキシン類が蓄積していることが示唆された。

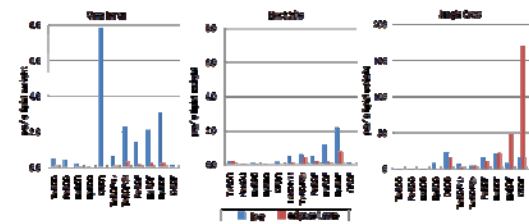


図. 3

また、全ての鳥類の濃度結果において、ΣPBDFs>ΣPBDDsという結果になった。これに関しては、以前に分析した大気成分と比較すると、大気からの影響及び、体内における代謝が関与していることが示唆された。

底質中の臭素系難燃剤 (PBDEs、HBCDs)、臭素化ダイオキシン類については、近畿、四国、九州の地域にあるリサイクル工場周辺の底泥から幾つか検出しており、平成 24 年 7 月に愛媛県松山市で開催される環境化学討論会にて発表予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Matsuda, M., Takechi, Y., Nose, K., Okimoto, M., Harada, C., Kawano, M., Kadota, Y. and Morita, M. : Determination of PBDEs and PBDD/DFs in the Environmental Samples BFR No.90084 (2010) 査読有
- ② Matsuda, M., Okimoto, M., Takechi, Y., Nakamura, M., Handa, H., Kawano, M., Nose, K., Ebihara, K. and Morita, M. : Estimation of PBDD/DF Toxicity Equivalency Factors from Ah receptor binding affinity and clearance rate in rat BFR No.90086 (2010) 査読有

[学会発表] (計 8 件)

- ① 能勢和聡・松田宗明：ヒト血液中有機ハロゲン物質濃度と生化学検査値との関係について. 第 20 回環境化学討論会, 熊本, 2011 年 7 月 16 日, 106-107
- ② 原田 知佳・嵯峨 俊太郎・河野 公栄・松田 宗明・森田昌敏：野生鳥類から検出される臭素化ダイオキシン類と臭素系難燃剤における蓄積特性.
第 20 回環境化学討論会, 熊本, 2011 年 7 月 16 日, 538-539
- ③ 嵯峨俊太郎・原田知佳・松田宗明・河野公栄・森田昌敏：作業環境周辺の底質における有機ハロゲン化合物の分析. 第20 回環境化学討論会, 熊本, 2011年7月16 日, 542-543
- ④ 原田知佳, 武智庸祐, 沖本美帆, 河野公栄, 松田宗明, 森田昌敏：野生鳥類から検出される臭素化ダイオキシン類と臭素系難燃剤における蓄積特性
- 第2回日韓環境化学シンポジウム, 韓国ソウル, 2010年11月3日 240p
- ⑤ 松田宗明・武智庸祐・沖本美帆・門田靖浩・能勢和聡・河野公栄・森田昌敏：作業環境中の臭素化ダイオキシン類 (PBDD/DFs) および臭素系難燃剤 (PBDEs) の分析 - キャピラリーカラム膜厚の検討
- 第 2 回日韓環境化学シンポジウム, 韓国ソウル, 2010 年 11 月 3 日 78-81
- ⑥ 松田宗明・武智庸祐・沖本美帆・門田靖浩・能勢和聡・原田知佳・河野公栄・森田昌敏：薄膜厚キャピラリーカラムを用

いた環境試料中の臭素化ダイオキシン類 (PBDD/DFs) および臭素系難燃剤 (PBDEs) の分析, 第 19 回環境化学討論会, 春日井, 2010 年 6 月 22 日, 368-369

- ⑦ 原田知佳・武智庸祐・沖本美帆・松田宗明・河野公栄・森田昌敏：野生鳥類から検出される臭素化ダイオキシン類と臭素系難燃剤における蓄積特性
第 19 回環境化学討論会, 春日井, 2010 年 6 月 21 日, 374-375
- ⑧ 松田宗明・沖本美帆・武智庸祐・中村昌文・半田洋士・能勢和聡・河野公栄*・森田昌敏*：ラット投与試験及び CALUX アッセイにおける臭素化ダイオキシン類の毒性評価, 第 19 回環境化学討論会, 春日井, 2010 年 6 月 21 日, 366-367

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 宗明 (Matsuda Muneaki)
愛媛大学・農学部・助手
研究者番号：00108408