

機関番号：34428
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20390176
 研究課題名（和文） グローバル環境汚染物質である Co-PXBs の汚染実態および発生源の究明
 研究課題名（英文） Clarification of the levels of contamination and sources by Co-PXBs as global environmental pollutants
 研究代表者
 太田 壮一（Ohta Souichi）
 摂南大学・薬学部・教授
 研究者番号：10213729

研究成果の概要（和文）：

研究代表者らは、環境試料としての大気、底質、生体試料としての市販食品、母乳、さらには発生源試料としての焼却場排ガス中のコプラナー塩素・臭素化ビフェニル(Co-PXBs)の汚染実態の調査を行った。次に、その発生源究明を目的として、Co-PXBs の前駆体化合物として推定されたポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs;臭素系難燃剤)の、ラボスケール実験による熱あるいは光分解によって生成する PCDDs/DFs、Co-PCBs、PBDDs/DFs、PXDDs/DFs 及び Co-PXBs の総濃度に対する寄与率の比較を行った。以上の知見を基礎として、我が国の Co-PXBs の汚染実態並びにその発生源の実証を試みた。

研究成果の概要（英文）：

In this report, we investigated those of Co-PXBs in the ambient air and sediments as environmental samples, and market foods and breast milk as biota samples, and further flue gas from incinerators as contamination sources. Then, we compared each contribution ratio for total actual concentration by PCDDs/DFs, Co-PCBs, PBDDs/DFs, PXDDs/DFs and Co-PXBs formed by pyrolysis or photolysis of PBDEs in lab-scale experiment, and estimated the Co-PXBs contamination sources. On the basis of results, we tried to clarify the real situation of Co-PXBs contamination and demonstrate their contamination sources in Japan.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2009年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
総計	10,600,000	3,180,000	13,780,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：社会薬学・衛生学

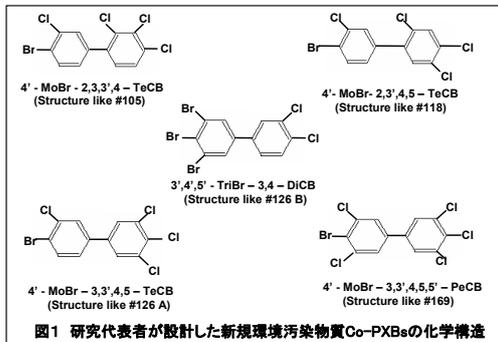
キーワード：Co-PXBs、塩素・臭素化ビフェニル、グローバル環境汚染物質

1. 研究開始当初の背景

周知の通り、ダイオキシン、ベンゾフラン及びビフェニルの化学構造を有する化合物で構成されている、所謂「ダイオキシン類」には、極めて多数の同族体・異性体が存在し

ている。実際に、毒性評価対象異性体として、ダイオキシン(PCDDs) 7 種、ベンゾフラン(PCDFs) 10 種、コプラナーPCBs (Co-PCBs) 12 種の計 29 種類の異性体について、種々の環

境及び生体試料中の濃度が調査されている。2001年に、欧州食品科学委員会(SCF)は、種々の食品中のダイオキシン類の基準値(pg-TEQ/g w.w.)を設定し、例えば、魚に関しては、PCDDs/DFsで4 pg、PCDDs/DFsとCo-PCBsでは8 pgといった基準値を公布しており、欧州による、徹底したダイオキシン類の人体負荷軽減対策が注目されると共に、我が国においても、食品の安全性の観点からも、考慮すべき時代になってきているものと推察される。一方、同様な化学構造並びに毒性を有し、塩素と臭素が混合置換した塩素・臭素化ダイオキシン(PXDDs/DFs)においては、理論的に4020種類の異性体が存在している。



これと同様なことは、同じダイオキシン類の仲間である、コプラナー塩素・臭素化ジフェニル(Co-PXBs)に関しても言及でき、その理論的異性対数は9129種類にも及んでいる。さらには、このCo-PXBsは、食品や母乳といった生体試料中で高頻度かつ高蓄積しているCo-PCBsと同様な化学構造(参照; 図1)や物理化学的性質を有するグローバルな環境汚染物質であると推定されることから、その汚染実態や汚染源を解明することは極めて急務かつ重要であるものと確信された。

2. 研究の目的

本研究課題においては、Co-PXBsに焦点を当て、環境(大気・底質)、食品(主に魚介類)及び人体(母乳)中の汚染実態について検討すると共に、発生源の究明の検討として、

我が国の焼却場排ガス濃度、さらには、ラボスケール実験による臭素系難燃剤の熱及び光分解によるCo-PXBsの生成に関する検討を行うことを目的とする。

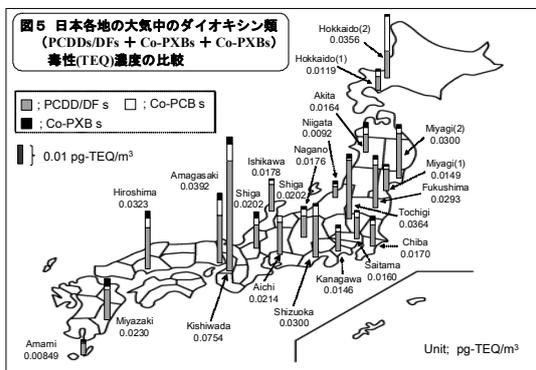
3. 研究の方法

(1) 検討試料: 食品(魚介類、肉類等)試料は、2008年4月と11月に、大阪府下の4カ所のスーパーマーケットで購入したものを、母乳試料は、2008年5~10月に亘って、大阪府、長野県、石川県の約40人の母親から産後5日目に採取した母乳を用いた。大気と底質及び排ガス試料は、2007年9~12月に採取・抽出し、研究室で保管していた試料を用いた。



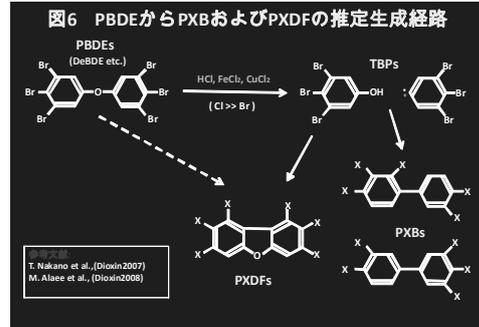
(2) 前処理及び測定法: 図2は、実験方法の概要を示している。生体・食品試料では、ホモジナイズ後、 C^{13} -内標準物質を添加し、飽和シユウ酸ナトリウム水溶液、ジエチルエーテル、エタノール及びヘキサンを加えてそれぞれ振とうし、脂質の抽出、秤量を行った。そして、1N KOH/EtOH溶液で1時間振とうしながらアルカリ分解した後、液・液分配を行い、ヘキサン層にダイオキシン類を抽出した。精製は、積層シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分画し、さらに、活性炭分散シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、窒素気流下で濃縮後、分析用試料とした。最後に、この試料は、キャピラリーカラム [定量用; SGE社製HT-8; 60m x 0.25mm x 0.25 μ m (特注品), 確認用; J&W社製DB-5] を用いて、高分解能GC/MS(日本電子社製; EI-SIM法)で定量

現在の日本の Co-PXBs を含むダイオキシン類による大気汚染レベルを調査することを目的として、日本各地で採取した大気試料を用いて検討を行った。図 5 は、日本の 24 カ所の大気試料中の PCDDs/DFs、Co-PCBs 及び Co-PXBs による汚染マップを示している。まず、全大気試料中の PCDDs/DFs、Co-PCBs と Co-PXBs の総 TEQ 濃度を求めた結果、大阪府岸和田の試料中に最高濃度の 0.075pg TEQ/m³ を検出しながら、全地点の濃度分布は 0.0072 ~ 0.075pg TEQ/m³ (平均値 0.024pg TEQ/m³) であった。同族体毎で見た場合、PCDDs/DFs は、0.0064 ~ 0.062pg TEQ/m³ (平均値 0.018pg TEQ/m³; 総 TEQ 濃度の 76%)、Co-PCBs は、0.0006 ~ 0.02pg TEQ/m³ (平均値 0.004pg TEQ/m³; 総 TEQ 濃度の 16%)、Co-PXBs は、ND ~ 0.004pg TEQ/m³ (平均値 0.002pg TEQ/m³; 総 TEQ 濃度の 8%) であり、調査した全地点において、環境基準値 (0.6pg TEQ/m³ 以下) を下回っていることが明らかとなった。ただし、興味深いことには、Co-PXBs の異性体数は理論上では 9179 種類も存在するにもかかわらず、今回評価対象とした僅か 6 種類の標準品だけで、Co-PXBs の総 TEQ 濃度に対する貢献率が 8% もあったことであった。この値は Co-PXBs の 16% と比較しても無視できない値であることが推察された。



臭素系難燃剤 (BFRs) であるポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) は、難燃化を目的として種々の電子・電気製品、建材および

繊維製品に使用されている。代表者らは、この難燃剤が、製造過程や廃棄焼却時などにおける Co-PXBs の生成に深く関与しているものと推定 (参照; 図 6) し、ラボスケール実験にて 10 臭素化ジフェニルエーテル (DeBDE) を熱及び光分解したときの反応液中の Co-PXBs 等の環境汚染物質の定量を試みた。



実験方法の概略としては、光分解および熱分解の試料は、100 ppm となるように調製した DeBDE を試験溶液とし、光分解反応は、試験溶液 10 μg を石英 NMR 管に添加後、トルエン: エタノール: 水 (1:3:6) 100 μL を加え溶解し、UV (120 lx) を 60 min 照射した。熱分解反応は、褐色のアンフル管に試験溶液 100 μL と酸素供給源として水を 5 μL 添加し、封入後、400° C で 90 分加熱した。その後、光分解と同様の方法で精製し、分析に供した。また、塩素源存在下における反応生成物を解析することを目的として、水添加の代わりに、CuCl₂、FeCl₂ および HCl を 0.1% 水溶液に調製し添加し、分析に供した。図 7 は、光及び熱分解反応の結果をまとめたものである。その結果、図 6 の推定反応経路に従って、ダイオキシン類が高濃度に生成すること

図7 塩素源存在下における臭素系難燃剤DeBDEの熱及び光分解反応後の各環境汚染物質の生成率(%)の比較

	光分解			熱分解		
	H ₂ O	CuCl ₂	HCl	H ₂ O	CuCl ₂	HCl
PBDE	-	(De:10)	-	-	(De: 0.4)	-
PXB	0.5	2	6	0.2	1	3
PBDD/DF	8	8	6	0.3	0.6	0.7
PXDD/DF	0.8	2	5	0.2	19	11
PCDD/DF	0	0.04	0.02	0	5	0.1
PBBz/PBPh	0	0	0	0	0	0

が明らかになると共に、コンピュータ基盤等に繁用されている銅の触媒作用と塩素源の供給を考慮して添加した CuCl₂ 等により、Co-PXBs を含むダイオキシン類の生成率が飛躍的に増加していることが観察された。

最後に、本研究課題において検討した種々の試料中の PCDDs/DFs、Co-PCBs 及び Co-PXBs の総毒性 (TEQ) 濃度をまとめた (図 8)。Co-PXBs に着目すると、Co-PCBs と同様に生体蓄積性が高い化合物であることより、肉、魚及び母乳試料中の毒性濃度に対する寄与率が高いことが認められた。今後は、より多くの Co-PXBs 異性体標準品の整備を行い、その詳細な汚染実態並びに毒性影響に関する検討が極めて重要となる。

図 8 種々の試料に含まれるPCDDs/DFs, Co-PCBs及びCo-PXBs濃度

Samples	毒性 (TEQ) 換算濃度 (平均)				
	Min. - Max.	PCDDs/DFs	Co-PCBs	Co-PXBs	Total
環境試料					
換気扇吸排ガス (n=20) [ng-TEQ/m ³]	0.01 - 6.79	1.39	0.13	0.05	1.57
環境大気 (n=21) [pg-TEQ/m ³]	0.002 - 0.145	0.021	0.005	0.002	0.028
塵埃 (n=14) [pg-TEQ/g dry wt.]	9.98 - 109	30.6	5.96	0.132	36.7
食品					
野菜 (n=18) [pg-TEQ/g wet wt.]	0.002 - 0.056	0.018	0.003	0.002	0.023
肉 (n=20) [pg-TEQ/g wet wt.]	0.001 - 0.276	0.033	0.008	0.036	0.077
魚 (n=50) [pg-TEQ/g wet wt.]	0.112 - 7.532	0.219	1.147	0.390	1.755
生体試料					
母乳 (n=38) [pg-TEQ/g lipid wt.]	2.10 - 22.4	3.96	4.04	0.82	8.82

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 5 件)

- ① H. Miyata, O. Aozasa, T. Nakao, S. Ohta: Investigation of PCB pollution evaluation for Yusho victims using their preserved umbilical cord, *Fukuoka Acta Medica*, 査読(有), 100(5), p183-191, 2009.
- ② T. Nakao, O. Aozasa, S. Ohta: Newly contamination by dioxin related compounds including polybrominated/chlorinated biphenyls observed in sediments of western Japan, *Organohalogen Compounds*, 査読(有), 71, p1663-1668, 2009.
- ③ S. Ohta, H. Tokusawa, T. Nakao, O. Aozasa, H. Miyata, M. Alae: Global contamination of coplanar polybrominated/chlorinated biphenyls (Co-PXBs) in the market fishes

from Japan, *Chemosphere*, 査読(有), 73, pS31-S38, 2008.

- ④ M. Alae, G. Pacepavicius, E. Reiner, K. MacPherson, L. Fayes, T. Nakao, S. Ohta: Determination of co-planar polybrominated/chlorinated biphenyls in fish from Great lakes, *Organohalogen Compounds*, 査読(有), 70, p768-771, 2008.
- ⑤ O. Aozasa, S. Ohta, T. Nakao, H. Miyata, H. Ishizawa, S. Sakashita, R. Satou, R. Mizuno: PCB contamination assessment of yusho patients by using preserved human umbilical cord, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 査読(有), 81, p578-582, 2008.

[学会発表] (計 19 件)

- ① 中尾晃幸、青笹治、角谷秀樹、秋山恵麻、太田壮一: 新規ダイオキシン類 (ポリ臭素化・塩素化ビフェニル等) の発生源について-臭素化難燃剤の分解生成物-, 第 19 回環境化学討論会・講演要旨集 p 42-43, (名古屋; 2010).
- ② 太田壮一、角谷秀樹、秋山恵麻、青笹治、中尾晃幸: 種々の環境汚染物質に対する迅速簡易型毒性評価法の開発 (第 1 報), 第 19 回環境化学討論会・講演要旨集 p 46-47, (名古屋; 2010).
- ③ 角谷秀樹、中尾晃幸、青笹治、秋山恵麻、太田壮一: 塩素化、臭素化および塩素・臭素化ダイオキシン類および臭素化ジフェニルエーテルの環境大気モニタリング, 第 19 回環境化学討論会・講演要旨集 p 372-373, (名古屋; 2010).
- ④ 秋山恵麻、中尾晃幸、青笹治、角谷秀樹、太田壮一: タバコ煙中に含まれる人体有害物質の定量とその複合毒性影響 (第 1 報), 第 19 回環境化学討論会・講演要旨集 p 648-649, (名古屋; 2010).
- ⑤ 長村学、角谷秀樹、山本宗宏、秋山恵麻、中尾晃幸、青笹治、太田壮一: *in vitro* 及び *in vivo* バイオアッセイによる環境汚染物質の薬物代謝酵素誘導能, 第 60 回日本薬学会近畿支部総会・大会講演要旨集 p 137, (摂南大学; 2010).
- ⑥ 樹林明日香、中尾晃幸、高原亮介、西木博美、角谷秀樹、秋山恵麻、太田壮一: タバコ煙中の多環芳香族炭化水素類縁物質の定量とその 1 日摂取量の推定, 第 60 回日本薬学会近畿支部総会・大会講演要旨集 p

- 30, (摂南大学; 2010).
- ⑦ 田中健雄、中尾晃幸、樹林明日香、野原麻生、西木博美、角谷秀樹、秋山恵麻、太田壮一：臭素化難燃剤 (BFRs) の熱・光分解における高毒性ダイオキシン類の生成実態，第 60 回日本薬学会近畿支部総会・大会講演要旨集 p 30, (摂南大学; 2010).
- ⑧ 平林祥匡、秋山恵麻、中田有衣、野寄由美子、山本清威、中尾晃幸、角谷秀樹、橘敬祐、土井健史、太田壮一：PPAR活性を指標とした生体内恒常性攪乱作用を有する環境汚染物質の探索，第 60 回日本薬学会近畿支部総会・大会講演要旨集 p 30, (摂南大学; 2010).
- ⑨ 太田壮一、中尾晃幸、青笹治、宮田秀明：日本の母乳中のCo-PXBs汚染を主としたダイオキシン類による汚染実態の解明 (第 2 報)，第 18 回環境化学討論会・講演要旨集 p56-57, (つくば; 2009).
- ⑩ 太田壮一、中尾晃幸、青笹治、宮田秀明：廃棄物焼却施設排ガスと環境大気中の新規環境汚染物質Co-PXBsによる汚染実態の究明，第 18 回環境化学討論会・講演要旨集 p164-165, (つくば; 2009).
- ⑪ 中尾晃幸、太田壮一、青笹治、宮田秀明：多環芳香族炭化水素およびその類縁化合物における人体汚染評価に関する基礎的検討 (第 1 報)，第 18 回環境化学討論会・講演要旨集 p206-207, (つくば; 2009).
- ⑫ 青笹治、中尾晃幸、太田壮一、宮田秀明：新規汚染物質Co-PXBs等のマウス肝薬物代謝酵素誘導能およびAhレセプター結合能，第 18 回環境化学討論会・講演要旨集 p210-211, (つくば; 2009).
- ⑬ 中尾晃幸、青笹治、太田壮一、宮田秀明：底質中の塩素・臭素化ビフェニル (Co-PXBs) を含めたダイオキシン類による汚染実態の究明，第 18 回環境化学討論会・講演要旨集 p396-397, (つくば; 2009).
- ⑭ 宮田秀明、中尾晃幸、青笹治、太田壮一：市販魚における低臭素化ダイオキシン類の汚染，第 18 回環境化学討論会・講演要旨集 p516-517, (つくば; 2009).
- ⑮ 宮田秀明、中尾晃幸、青笹治、太田壮一：バイオモニタリング手法を利用したハロゲン化環境汚染物質による大気汚染実態の究明，第 18 回環境化学討論会・講演要旨集 p400-401, (つくば; 2009).
- ⑯ 太田壮一、宮田秀明、中尾晃幸、青笹治、

日本の母乳中のCo-PXBs汚染を主としたダイオキシン類による汚染実態の解明，第 17 回環境化学討論会・講演要旨集 p38-39, (神戸; 2009).

- ⑰ 宮田秀明、中尾晃幸、青笹治、太田壮一：黒松針葉を評価試料としたハロゲン化環境汚染物質の大気濃度評価法の構築，第 17 回環境化学討論会・講演要旨集 p162-163, (神戸; 2009).
- ⑱ 宮田秀明、中尾晃幸、青笹治、太田壮一：AhRCPCR法による微量有害化学物質のAhR交差反応性，第 17 回環境化学討論会・講演要旨集 p396-397, (神戸; 2009).
- ⑲ 青笹治、中尾晃幸、宮田秀明、太田壮一：ダイオキシン高感受性C57BL/6 マウスにおける臭素化ダイオキシン類の毒性評価，第 17 回環境化学討論会・講演要旨集 p396-397, (神戸; 2009).

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等
摂南大学薬学部環境保健学研究室 H P
(<http://www.setsunan.ac.jp/~p-shokuh/shokuhin/Welcome.html>)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

太田 壮一 (OHTA SOUICHI)
摂南大学・薬学部・教授
研究者番号：10213729

(2) 研究分担者

青笹 治 (AOZASA OSAMU)
摂南大学・理工学部生命科学科・准教授
研究者番号：20248066

中尾 晃幸 (NAKAO TERUYUKI)
摂南大学・薬学部・講師
研究者番号：20288971

角谷 秀樹 (KAKUTANI HIDEKI)
摂南大学・薬学部・助教
研究者番号：00581414

秋山 恵麻 (AKIYAMA EMA)
摂南大学・薬学部・助教
研究者番号：50581401

(3) 連携研究者：なし