【特集：国際物質循環：資源性と有害性】

ベトナム E-waste 処理地域における臭素系難燃剤および
ダイオキシン類緑化合物の人体汚染と曝露実態

高 橋 真*・Nguyen Minh Tue*・Pham Hung Viet**・田 辺 信 介*

【要 旨】 ベトナム北部の E-waste 処理地域等から採取したヒト母乳・ダスト・大気試料を対象に、ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) 等の臭素系難燃剤やポリ塩素化ビフェニールを測定し、その曝露実態を評価した。ダスト試料に関しては *in vitro* バイオアッセイによるダイオキシン様活性の測定や関連物質の分析を実施した。E-waste 処理地域の住民や処理作業従事者の母乳からは、高濃度の PBDEs が検出された。母乳中 PBDEs 濃度は E-waste 処理作業の従事年数に伴って増加する傾向が認められた。臭素系難燃剤の 1 日あたり取込量を推計したところ、E-waste 処理地域では都市域よりも明らかに PBDEs の取込量が多く、特に小児の取込量は成人の約 2 倍に達することが示された。E-waste 処理地域のダスト試料では高いダイオキシン様活性が認められ、臭素化ジベンゾフランや未知の AhR アゴニストの活性寄与が示唆された。

キーワード：E-waste, 臭素系難燃剤, ダイオキシン類緑化合物, 母乳, ダスト

1. は じ め に

近年、経済成長の著しいアジアの途上国・新興国では、環境汚染の進行や公害の発生、それらに伴うヒトの健康状態悪化が大きな社会問題となっている。特に最近の問題として、使用済みのパソコンやテレビ、ビデオデッキ、電話機など多様な電気・電子機器廃棄物 (E-waste) が多国間取引や越境移動を通して、アジアの途上国・新興国に持ち込まれ、不適切な方法で再資源化処理されることが国際的関心事項となっている¹⁾。E-waste は金や銀、銅などの有価金属とともに、鉛やカドミウムなどの重金属類、ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs)、ヘキサブロモシクロドデカン (HBCDs) 等の臭素系難燃剤やポリ塩素化ビフェニール (PCBs) な

どの有害物質を含んでいる。これら E-waste が集積する現地の処理施設では、有価金属等を回収するために、しばしば野焼きや強酸処理など不適切な方法で E-waste 処理が行われている。E-waste の不適正処理は、重金属類や臭素系難燃剤、PCBs など E-waste に元々含まれる有害物質の環境負荷を増大させるだけでなく、塩素化および臭素化ダイオキシン類など非意図的な有害物質の生成や環境への放出を招き、複合的な環境汚染を引き起こす可能性もある。実際、最近の調査研究により中国の E-waste 処理地域において、PBDEs や塩素化ダイオキシン類、重金属類などによる深刻な環境汚染の広がっていることが報告されている²⁾。E-waste の処理作業従事者や周辺住民もそれら有害物質に直接あるいは間接的に曝露していると推察され、健康への悪影響も懸念されている³⁾。よって、アジア途上国・新興国の E-waste 処理過程における汚染実態の解明は、周辺環境への負荷や影響、ヒトの健康リスク評価に必須であるとともに、環境保全を前提とした資源循環システム構築のためにも喫緊の課題といえる。

以上のような背景からわれわれの研究チームは、2007 年よりベトナム北部の E-waste 処理地域を対象に、臭素系難燃剤やダイオキシン類緑化合物などの有害物質に

査読付展望論文

原稿受付 2011. 2. 15 原稿受理 2011. 3. 21

* 愛媛大学沿岸環境科学研究センター

** Centre for Environmental Technology and Sustainable Development, Hanoi University of Science

連絡先：〒790-8577 愛媛県松山市文京町2-5

愛媛大学沿岸環境科学研究センター 高橋 真

E-mail: shint@agr.ehime-u.ac.jp

よる汚染実態調査を開始した。本論文では、ヒトの母乳やE-waste 処理施設等から採取したダスト・大気試料を対象とした最近の調査結果^{4,5)}をもとに、PCBsや臭素系難燃剤による人体汚染の実態解明と曝露因子解析を行った。また、ダスト試料について *in vitro* バイオアッセイによるダイオキシン様活性の測定とガスクロマトグラフ-高分解能質量分析計によるダイオキシン類緑化合物の詳細分析を実施し、それら結果を統合・解析することで毒性同定評価やダイオキシン様活性の起源に関する考察を行った。

2. 試料と方法

2.1 調査対象地域と採取試料

2007年9月にベトナム北部でE-waste 処理が行われている Hung Yen 県の Bui Dau 村 (BD), Dong Mai 村 (DM), Hai Phog 県の Trang Minh 村 (TM) において、母乳試料 24 検体を採取した。また、対照地域として Hanoi 市 (HN) の都市部住民から母乳試料 9 検体を採取した。試料の採取地域を図1に示す。本調査で対象としたE-waste 処理地域は、いずれも約80世帯以下の小規模集落である。BDおよびTMでは、小規模工場や家屋に隣接した作業スペースにおいて、主に廃棄されたテレビやビデオデッキ、パソコン、コピー機、電話機等の手作業解体・部品選別が行われ、一部の施設では、廃テレビの背面カバーなど回収プラスチック類の破碎・再生

ペレット加工が行われていた。また集落外の空地には廃ケーブル類を野焼きした跡が複数箇所確認された。DMでは、小規模工場や家屋に隣接した作業スペースにおいて主に車・バイク用のバッテリー類の解体・部品選別が行われ、一部の施設では鉛酸バッテリー端子の中和処理や鉛の溶融・再精錬処理が行われていた。

母乳試料の採取にあたっては、検体提供者にアンケートを実施し、年齢・体重・身長・Body Mass Index (BMI)・出産回数・肉類/魚類/乳製品の摂取頻度・E-waste リサイクル作業の従事年数等の情報を収集するとともに、研究協力に関するインフォームド・コンセントを得た。さらに2008年9月にTMおよびBDにおいてE-waste 処理施設や近隣の居住スペースからダスト試料を採取した。また、対照地域のHNからハウス・オフィスダスト試料を採取した。これらダスト試料は、家具等の上部および屋内天井から吊り下げている大型換気扇上部に付着・沈着したものを採取した。さらに大気中の有機汚染物質を捕集するため、2008年9月～11月に上記のダスト試料を採取したオフィスや家屋、E-waste 処理施設内にパッシブエアサンプラー (PAS) を設置し、大気試料の採取を行った。PASは、ステンレス製チャンバー内に設置されたポリウレタンフォーム (PUF) ディスクに主にガス態の有機汚染物質が吸着される特性を利用した受動型大気捕集装置である。PASの構造や取り扱い、サンプリング期間中の大気捕集相当量の算出法などについては既報⁶⁾に準じた。

図1 調査対象としたベトナム北部のE-waste 処理地域 (図中白丸)
DM: Donb Mai, BD: bui Dau, TM: Trang Minh

2.2 臭素系難燃剤およびダイオキシン類緑化合物の分析法

母乳試料中のPCBs, BFRs (PBDEs, HBCDs)の分析法は既法^{4,7)}に従い、3～10塩素化のPCBsおよび1～10臭素化のPBDEsをガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計で、HBCDs (α, β, γ 異性体)を液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計で測定した。ダストおよびPAS (PUF) 試料の分析法は既法の抽出法を一部改良し^{5,7)}、母乳試料と同様にPCBsおよびPBDEs, HBCDsを測定した。

また、ダスト試料のうち後述する *in vitro* バイオアッセイにより高い活性 (CALUX-TEQ) が検出された試料を対象に、ポリ塩素化ジベンゾダイオキシン/フラン類 (PCDD/Fs), ダイオキシン様PCBs (DL-PCBs), ポリ臭素化ジベンゾダイオキシン/フラン類 (PBDD/Fs), モノ臭素化・ポリ塩素化ジベンゾダイオキシン/フラン類 (MoBPCDD/Fs) をガスクロマトグラフ-高分解能質量分析計で測定した。これらダイオキシン類緑化合物 (DRCs) の分析は、環境省の「ダイ

オキシシン類に係る土壤調査測定マニュアル⁸⁾および「平成18年度ダイオキシシン類の蓄積・ばく露状況および臭素系ダイオキシシン類の調査結果⁹⁾」に準ずる方法を用いた。PCDD/Fs および DL-PCBs の毒性等価量 (WHO-TEQs) の算出には、WHO が2005年に提唱した各 PCDD/Fs・DL-PCBs 異性体の毒性等価係数¹⁰⁾を用いた。

2.3 *in vitro* バイオアッセイ DR-CALUX によるダイオキシシン様活性測定法

ダスト試料については、試料中のダイオキシシン様活性を包括的に測定するため、上記抽出液の一部を *in vitro* バイオアッセイ DR-CALUX に供試した。DR-CALUX は、遺伝子組み換え H4IIE-luc 細胞のアリルハイドロカーボン受容体 (AhR) に結合するリガンドを標的物質とし、AhR が介在するルシフェラーゼ遺伝子の発現により試料中のダイオキシシン様活性を評価するアッセイ系である。本研究では DR-CALUX としてオランダ BioDetection Systems 社より分与されたラットの肝がん細胞株 (H4IIE-luc) を使用した。試料中ダイオキシシン様活性の定量は、TCDD 濃度 1~4 pM に対する活性値を検量線として用い、試料中の活性を TCDD 等量値 (CALUX-TEQ) として算出した。その他活性測定条件等の詳細は Suzuki ら¹¹⁾ に従った。

3. 結果と考察

3.1 ヒト母乳を用いた汚染実態調査

分析の結果、ベトナム E-waste 処理地域および都市部住民から採取したすべての母乳試料から、PCBs・PBDEs・HBCDs が検出された (表1)。ベトナムにおいて、臭素系難燃剤による E-waste 処理作業従事者の汚染実態を明らかにした例はなく、本研究が初の調査例と思われる。

各物質の濃度を地域ごとに比較すると、PCBs の場合顕著な濃度差は認められなかったが、PBDEs に関しては TM および BD の検体が都市対照地域 HN の検体よ

り有意に高い濃度を示した。さらに、アンケート結果に基づき、実際の E-waste 処理作業従事者に絞って、地域比較を行うと、BD の作業従事者で PBDEs および HBCDs が都市域住民より高い濃度で蓄積していることが明らかとなった。また、BD の作業従事者の検体では、PBDEs および HBCDs が PCBs の残留濃度を超過しており、E-waste 処理作業に伴う臭素系難燃剤への顕著な曝露が窺われた。BD の E-waste 処理作業従事者から検出された母乳中 PBDEs・HBCDs の濃度は、臭素系難燃剤による汚染の顕在化が指摘されている米国 (PBDEs)^{12,13)} や日本 (HBCDs)¹⁴⁾ の高濃度検体に匹敵するレベルであった。

さらに PCBs の異性体組成に着目すると DM など E-waste 処理地域では、都市域に比べ低塩素化 PCB 異性体の割合が高い検体があった (図2)。したがって、E-waste 中の劣化コンデンサー等から揮散しやすい低塩素化 PCB 異性体が漏洩し、処理作業従事者や住民に曝露している可能性がある。一方、PBDEs の異性体組成では、E-waste 処理地域の検体において BDE-209 等の高臭素化体の残留割合が高くなる傾向が認められた (図2)。アジアや欧米の一般人に関する既報の調査結果において母乳から検出された主要な PBDE 異性体は、BDE-47, -99, -100, -153, -183 などであり、BDE-209 が主要異性体として検出されたケースは少ない^{7,12-15)}。ただし、スウェーデンの難燃ゴム加工工場の従業員¹⁶⁾ や中国 Guiyu の E-waste 処理作業従事者¹⁷⁾ では、血清中から BDE-209 が比較的高い割合で検出されている。BDE-209 は生体内半減期が他の BDE 異性体よりも短い¹⁸⁾ ことを考慮すると、E-waste 処理作業従事者は BDE-209 を主要異性体として含む DecaBDE 製剤に日常的に曝露していることが推察される。

3.2 PCBs・臭素系難燃剤の曝露因子と乳児に対するリスク評価

母乳中の PCBs, PBDEs, HBCDs の各異性体濃度について主成分分析を行った結果、PCBs 異性体についてはその塩素化の程度に応じて3つのグループ (LowCB:

表1 ベトナム E-waste 処理地域 (DM, TM, BD) および都市対照地域 (HN) 住民から採取した母乳中 PCBs, PBDEs, HBCDs 濃度 (ng/g 脂肪重あたり)

	HN (n=9)		DM (n=4)		TM (n=11)		BD non-recycler* (n=4)		BD recycler* (n=5)	
	範囲	中央値	範囲	中央値	範囲	中央値	範囲	中央値	範囲	中央値
PCBs	20~100	46	11~69	50	11~73	33	8.4~28 [†]	24	28~59	34
PBDEs	0.24~0.80	0.57	0.29~1.1	0.73	0.55~13 [†]	2.3	2.0~4.0 [†]	3.2	20~250 [†]	84
HBCDs	0.070~1.4	0.33	0.11~0.97	0.42	0.11~3.3	0.38	0.29~1.2	0.36	1.4~7.6 [†]	2.0

* non-recycler: 非 E-waste 処理作業従事者, recycler: E-waste 処理作業従事者

[†] HN (都市対照地域) との統計的有意差あり ($p < 0.05$, Wilcoxon rank sum test)

図2 都市対照地域 (HN) と E-waste 処理地域 (DM, TM, BD 作業従事者) の母乳中 PBDEs 異性体組成の比較

表2 重回帰分析による母乳中物質濃度と生活関連パラメーター間の相関係数 (β) および p 値

説明変数	LowCB		MediumCB		HighCB		PBDEs		HBCDs	
	β	p	β	p	β	p	β	p	β	p
年齢	-0.028	0.19	-0.015	0.23	-0.007	0.51	0.005	0.88	-0.020	0.45
BMI	0.062	0.36	0.046	0.09	0.023	0.22	-0.073	0.25	0.051	0.25
出産回数	0.008	0.11	-0.002	0.49	-0.0074	0.007	0.013	0.12	0.009	0.13
E-waste 処理*	0.145	0.009	0.076	0.022	0.061	0.34	0.180	0.029	0.101	0.13
食事†	0.008	0.85	0.070	0.013	0.080	0.002	-0.037	0.64	0.003	0.96
	R^2	p	R^2	p	R^2	p	R^2	p	R^2	p
モデル全体	0.40	0.013	0.37	0.023	0.48	0.002	0.38	0.018	0.24	0.17

* E-waste 処理作業に従事した年数

† 1 週間あたりの肉・魚・乳製品の摂取頻度

CB-28, -52 等を含む 3~4 塩素化異性体, MediumCB: CB-99, -118 等を含む 5~6 塩素化異性体, HighCB: CB-138, -153 等を含む 7~10 塩素化異性体) に分別できることがわかった。そこで, この 3 つの PCB 異性体グループおよび PBDEs, HBCDs の母乳中濃度と検体提供者の生活関連パラメーター (年齢・BMI・出産回数・肉類/魚類/乳製品の摂取頻度・E-waste リサイクル作業の従事年数) の関係について, 重回帰分析を用いて検証した (表 2)。その結果, LowCB と PBDEs の濃度は E-waste 処理作業の従事年数にのみ有意な正の相関を示した。一方, HighCB の濃度は肉/魚/乳製品の摂取頻度に対し正の相関を示し, MediumCB の濃度は肉/魚/乳製品の摂取頻度と E-waste 処理作業の従事年数に正の相関を示した。このことから, PCBs の中でも高塩素化異性体の曝露は脂肪に富んだ食物からの取り込みを強く反映するのにに対し, PBDEs や低塩素化の PCB 異性体は, E-waste 処理作業に伴った直接・間接的な曝露の影響を強く受けていると考えられる。また, HighCB の濃度は母乳育児期間と負の相関が認められたことから, 高塩素化の PCB 異性体は授乳による排泄が示唆される。

乳児に対する曝露リスクを評価するため, Health Canada の定める PCBs の TDI ($1.0 \mu\text{g}/\text{kg body weight}/\text{day}$)¹⁹⁾ や U.S. EPA が定める PBDEs の Reference Dose (BDE47: 0.1, BDE99: 0.1, BDE153: $0.2 \mu\text{g}/\text{kg body weight}/\text{day}$)²⁰⁻²²⁾ に基づき, 各物質のハザード比 (Hazard Quotient: HQs) を下式により求めた。

$$\text{HQs} = \frac{\text{体重あたりの 1 日摂取量 } (\mu\text{g}/\text{kg body weight}/\text{day})}{\text{Reference Dose または TDI}}$$

体重あたりの 1 日摂取量は, 乳児の 1 日あたり母乳摂取量を 700 g, 体重を 5 kg と仮定し, 母乳中の各物質濃度から算出した。その結果, ほとんどの検体で HQs は 1 を下回っていたが, BD の作業従事者における HQs が高値を示し, BDE-47 では一部検体で HQs が 1 を超えていた。よって, E-waste 処理地域では PBDEs による乳児への潜在的リスクが示唆される。

3.3 ダストおよび大気に関する調査結果とヒトへの曝露経路解析

母乳試料の分析結果と同様、ダスト試料や大気試料の分析結果においても、E-waste 処理地域の TM および BD で、都市域の HN よりも明らかに高濃度の PBDEs が検出された（大気試料の分析結果は、Jaward ら⁶⁾の報告している PAS の大気捕集速度係数 $3 \text{ m}^3/\text{day}$ を用いて PUF ディスクの分析結果を大気中濃度に換算した）（表 3 および表 4）。また、E-waste 処理地域のダストや大気中 PBDEs 濃度は、PBDEs 汚染の顕在化が指摘される北米諸国のハウスダスト²³⁻²⁷⁾や英国の室内大気²⁸⁾に匹敵、あるいはそれらを上回る汚染レベルであった。ダスト試料中の PBDEs 異性体組成に着目すると、10 臭素化の BDE-209 が最も高い割合を占めていた（総濃度中央値にして 55%~81%）。一方、大気試料では PCBs が PBDEs や HBCDs より高濃度で検出され、特に Tri~PentaCBs 等の低塩素化異性体が卓越していた。このことは、PCBs（特に低塩素化異性体）の高い揮発性と PBDEs や HBCDs の高い粒子吸着性を反映するものと考えられる。

これらダストおよび大気試料の分析結果（中央値）、および既報のベトナム産魚介類等の食品分析結果²⁹⁾に基づき、ベトナム人（成人）の 1 日あたり PCBs および臭素系難燃剤の取込量をその曝露経路（食物・ダスト摂取・呼吸）ごとに算出した。その結果、都市域（HN）では総取込量として PCBs が 36 ng、PBDEs が 6.1 ng、HBCDs が 0.25 ng であるのに対し、E-waste 処理地域の TM では PCBs が 40 ng、PBDEs が 28 ng、HBCDs が 1.1 ng、BD では PCBs が 44 ng、PBDEs が 75 ng、HBCDs が 3.1 ng であった。すなわち、E-waste 処理地域、特に BD において PBDEs の取込量が多いことが明らかとなった。また、都市域では PBDEs よりも PCBs

の取込量が多いが、BD では PCBs よりも PBDEs の取込量が多かった。こうした傾向は、上述の母乳中 PCBs および PBDEs の残留パターンと一致しており、本研究における取込量推定の妥当性が裏付けられる。

曝露経路別の割合でみると、すべての地域において PCBs の場合は食物経路の割合（HN: 78%, TM: 70%, BD: 64%）が高く、PBDEs の場合はダスト摂取による割合（HN: 59%, TM: 64%, BD: 91%）が高かった（図 3 および図 4）。特にダスト摂取による PBDEs の取込割合は E-waste 処理地域において高いことから、E-waste の解体処理等により発生するダストへの曝露が作業者の PBDEs 曝露経路として重要であることが示唆される。したがって、E-waste 作業者への PBDEs 曝露を軽減するためには、E-waste 処理において発生するダストの

図 3 都市対照地域（HN）と E-waste 処理地域（TM, BD）における PCB 同族体の 1 日あたり取込量と曝露経路

表 3 ダスト中の PCBs および PBDEs, HBCDs 濃度 (ng/g)

	HN (n=11)		TM (n=11)		BD (n=10)	
	範囲	中央値	範囲	中央値	範囲	中央値
PCBs	5.6~85	10	4.8~320	23	6.1~62	12
PBDEs	40~270	230	140~1,900	450	130~12,000	1,600
HBCDs	1.3~32	8.7	7.5~130	29	5.4~400	120

表 4 大気中の PCBs および PBDEs, HBCDs 濃度 (pg/m³)

	HN			TM			BD		
	Office ^a	Outdoor ^a	Home ^a	MC ^b	EW1 ^b	EW2 ^b	MC ^b	EW1 ^b	EW2 ^b
PCBs	430	450	550	540	600	1,400	33	1,500	2,000
PBDEs	23	47	57	33	1,000	570	16	160	920
HBCDs	ND	ND	6.6	ND	9.3	5.5	ND	5.0	6.34

a Office: 官庁事務室, Outdoor: 大学屋上, Home: 一般家屋内

b MC: 地域医療センター室内, EW: E-waste 処理施設内

図4 都市対照地域 (HN) と E-waste 処理地域 (TM, BD) における PBDE 異性体の 1 日あたり摂取量と曝露経路

発生を可能な限り抑制する対策や、ダストが発生する処理プロセスを他の作業環境や生活環境から隔離するなどの対策が有効であると考えられる。さらに PCBs・PBDEs の同族/異性体別に摂取量と曝露経路をみると、PCBs の場合、低塩素化同族体ほど呼吸経路での曝露が多くなる傾向が認められ、特に BD では TriCBs のほとんどが呼吸経路であることが示された (図 3)。一方、PBDEs の場合、都市域の HN では BDE-47 などの低臭素化異性体が主に食物経路で、BDE-209 などの高臭素化異性体が主にダスト経路で取り込まれるのに対して、E-waste 処理地域では低臭素化異性体も含め、ほとんどの異性体が主にダスト経路での曝露となった (図 4)。これらの解析結果は、上述の母乳中濃度データと生活関連パラメーターに基づく重回帰分析の傾向とも一致する。

さらに成人と同様のデータセットを用いて、小児に対する 1 日あたり PCBs および PBDEs 曝露量を算出した

(表 5)。その結果、成人よりも相対的にダスト摂取量の多い小児では、BD において成人の約 2 倍の PBDEs 曝露量 (140 ng) となることが示された。また、そのほとんどはダスト経路での曝露であった。ベトナム北部の E-waste 処理地域では、就学前の小児が E-waste の解体・破碎処理施設内やその周辺において 1 日の大半の時間を過ごしている様子がみられる。したがって、E-waste 処理地域において、PBDEs 等ダスト由来の有害物質曝露量が最も多いのはそのような小児であると考えられる。

3.4 ダスト中のダイオキシン様活性と毒性同定質評価

臭素系難燃剤を含む E-waste を野焼きなど不適切な方法で処理した場合、臭素化ダイオキシン類を含むさまざまなダイオキシン類緑化合物が非意図的に生成する可能性がある^{30,31)}。また PBDE 製剤の一部には、臭素化ジベンゾフラン類が不純物として含まれている³²⁾。そこで E-waste 処理施設等で採取したダスト試料を対象に、*in vitro* バイオアッセイ DR-CALUX を用いてダスト中ダイオキシン様活性を測定した。その結果、すべてのダスト試料で活性が確認され、特に BD の E-waste 処理施設で採取したダスト試料から最も高い活性が検出された (表 6)。ダスト試料中の活性は、概して都市域よりも E-waste 処理地域で高く、その値は日本各地のハウス/オフィスダストを同様のバイオアッセイで調査した結果と比較しても高値であった¹¹⁾。

さらに DR-CALUX により高いダイオキシン様活性が検出された 12 試料についてダイオキシン類緑化合物を測定したところ、すべての試料からそれらの物質が検出され、特に PBDFs の濃度が高値であった (表 7)。また PBDEs 同様、ダスト中 PBDFs 濃度は E-waste 処理地域の BD で高値を示した。上述のように PBDFs は PBDE 製剤中の不純物として、またテレビのバックキャビネットなど難燃化製品自体に高濃度に含まれている³⁰⁻³²⁾。加えて、本研究で得られたダスト中の PBDFs

表 5 ベトナム人 (小児) の 1 日あたり PCBs および PBDEs 摂取量 (ng)

	食物 ^a	ダスト摂取 ^b			呼吸 ^c			計		
		HN	TM	BD	HN ^d	TM ^e	BD ^e	HN	TM	BD
PCBs	14	0.55	0.81	1.1	5.2	7.7	9.2	20	23	24
PBDEs	0.8	9.2	37	140	0.46	4.9	3.3	10	43	144

a ベトナム人の魚介類および肉類の摂取量は FAOSTAT (<http://faostat.fao.org/>) より引用。小児の魚介類および肉類の摂取量は成人の半分と仮定

b 都市部の小児のダスト摂取量を 50 mg/day、E-waste 処理地域 (施設近傍) の小児のダスト摂取量を 100 mg/day と仮定 (Jones-Otazo ら³⁵⁾ のダスト摂取量の median および high rate に基づく)

c 小児の呼吸量を 10.1 m³/day²⁸⁾ とし、在宅 9 時間、就学 5 時間、屋外 2 時間、就寝 8 時間と仮定した

d 在宅・就学中の大気データに HN-Office、屋外の大気データに HN-Outdoor、就寝中の大気データに HN-Home を用いた

e 在宅・就学中の大気データに E-waste 処理施設 (EW1 および EW2) の平均値、野外および就寝中の大気データに医療センター (MC) の値を用いた

表6 *in vitro* バイオアッセイ DR-CALUX によるダスト試料のダイオキシン様活性値 CALUX-TEQ (pg/g) およびダイオキシン類緑化合物の分析値と TCDD 比活性 (REP)^{33, 34)}に基づく Theoretical CALUX-TEQ (pg/g)

	HN (<i>n</i> =2)		TM (<i>n</i> =5)		BD (<i>n</i> =5)	
	範囲	中央値	範囲	中央値	範囲	中央値
CALUX-TEQ	140~400	270	370~830	580	400~1,000	540
Theoretical CALUX-TEQ ^a	20~25	23 (0.09) ^b	140~270	170 (0.29) ^b	110~300	230 (0.43) ^b
PCDDs	7.9~11	9.2	15~35	20	3.8~9.1	7.3
PCDFs	7.2~17	12	66~180	72	42~83	56
DL-PCBs	0.077~0.13	0.10	1.8~6.1	2.4	0.72~3.9	1.7
PBDDs	ND~0.006	0.003	0.014~0.035	0.025	ND~0.087	0.031
PBDFs	0.75~1.8	1.3	26~111	52	44~200	160
MoBCDD/Fs	ND	ND	ND~3.3	2.2	ND	ND

a 下段各物質の Theoretical CALUX-TEQ を合計した値

b CALUX-TEQ に対する Theoretical CALUX-TEQ の比

表7 ダスト中のダイオキシン類緑化合物濃度 (pg/g)

	HN (<i>n</i> =2)		TM (<i>n</i> =5)		BD (<i>n</i> =5)	
	範囲	中央値	範囲	中央値	範囲	中央値
PCDDs	270~470	370	590~1,100	720	140~600	300
PCDD/Fs	520~600	560	1,900~4,600	2,400	1,100~1,800	1,400
Non-ortho PCBs	36~56	46	154~2,400	270	80~1,100	110
Mono-ortho PCBs	500~1,100	800	1,300~5,500	1,800	490~2,300	900
WHO-TEQ (2005)	3.1~9.2	6.2	31~85	34	19~33	23
PBDDs	ND~10	ND	20~130	62	ND~430	100
PBDFs	1,500~2,300	1,900	7,700~33,000	23,000	12,000~63,000	49,000
MoBPCDFs	ND	ND	400~1,500	750	<100~820	320

と PBDEs の濃度データを解析したところ、両者の間に有意な正の相関が認められた ($r=0.81$, $p<0.001$, Pearson's correlation)。したがって、ダスト中の PBDFs は主に PBDE 製剤を含む難燃化製品に由来すると考えられる。他のダイオキシン類化合物の濃度についても概して都市域よりも E-waste 処理地域で高い傾向が認められた。よって、E-waste 処理地域ではおそらく E-waste の野焼きなどによる燃焼系由来のダイオキシン類緑化合物も発生していると考えられる。ハウスダスト中の PCDD/Fs 濃度は、PBDEs や PBDFs とは相関を示さず、MoBPCDD/Fs との相関を示した ($p<0.05$, Spearman's rank correlation)。よって、PCDD/Fs および MoBPCDD/Fs は、PBDFs とは起源が異なり、主に燃焼系における *de novo* 合成等に由来するものと推察される。

既報の DR-CALUX における各ダイオキシン類緑化合物の TCDD 比活性 (relative potency: REP) データ^{33, 34)}に基づき、上記の化学分析で得たダイオキシン類緑化合物の濃度値に REP を乗じて合計した Theoretical CALUX-TEQ を算出した (表6)。Theoretical CALUX-TEQ に占める各物質の寄与割合をみると、都市域の HN では PCDD/Fs がそのほとんどを占め、TM では PCDD/Fs に次いで PBDFs が、BD では PBDFs の寄与が最も多かった。E-waste 処理地域で PCDD/Fs や

PBDFs の濃度および TEQ への寄与率が高い理由として、E-waste 等の野焼きや難燃剤中不純物の PBDFs 等の影響が考えられる。よって、E-waste 処理地域においては、これまで多くの研究で調査対象とされた塩素化ダイオキシン類に加えて、臭素化ダイオキシン類等の類緑化合物も含めた環境負荷やヒトへのリスク評価を実施する必要がある。また、Theoretical CALUX-TEQs は、直接バイオアッセイで測定した際の CALUX-TEQs と比べると、同一試料において数分の一から1桁程度低い値を示した。このことは、本研究で測定対象としたダイオキシン類緑化合物以外の AhR アゴニストがダスト試料中に相当量存在することを示唆している。今後そうした「潜在的活性物質」の検索や同定を進めていく必要がある。

4. まとめと展望

本研究におけるベトナム人母乳調査の結果、Bui Dau 村など E-waste 処理地域の住民や E-waste 処理作業従事者から、都市住民より明らかに高い濃度の PBDEs や HBCDs が検出され、E-waste 処理活動に伴う臭素系難燃剤の曝露が明らかとなった。母乳中有害物質濃度に対する検体提供者の生活関連パラメーターの相関について解析したところ、PBDEs や低塩素化 PCB 異性体は

E-waste 処理作業の従事年数に伴って、濃度レベルの増加する傾向が認められた。ダスト・大気試料の分析結果や食品に関する既報のデータ等を用いて PCBs や臭素系難燃剤の 1 日あたり取込量を推計したところ、E-waste 処理地域では都市域よりも明らかに PBDEs の取込が多く、またダスト摂取による取り込みが主要な曝露経路となることが示された。このことは、今後 E-waste 処理地域における有害物質曝露の低減対策として、処理作業時のダスト発生や作業従事者へのダスト取込抑制が重要であることを示唆している。加えて、成人よりも相対的にダスト摂取量の多い小児の場合、E-waste 処理地域では PBDEs の取込量が成人の約 2 倍に増加することが示された。よって、小児はダスト由来の有害物質曝露の影響を受けやすいと考えられることから、今後 E-waste 処理地域において小児を対象とした曝露実態の調査やリスク評価の実施が必要と思われる。DR-CALUX によるダスト中ダイオキシン様活性の測定では E-waste 処理地域の試料で高い活性が認められ、特に PBDFs の活性寄与が大きくなる傾向が示された。加えてダスト試料中には未知の AhR アゴニストが相当量存在することが明らかとなった。今後それら潜在的活性物質の同定を進めることが課題と考えられる。

本研究によって、E-waste の不適正処理が深刻な有害物質曝露を引き起こす要因となることが明らかとなった。本研究はベトナムにおける E-waste 処理に伴う有害物質の人体汚染・曝露実態を明らかにした初の報告例である。今後、他の地域や途上国・新興国においても E-waste 処理活動に伴う環境汚染やヒトへの曝露影響について調査する必要がある。また、本論文では紙面の都合上、臭素系難燃剤など有機汚染物質の調査結果について取り上げたが、われわれの研究チームでは重金属類や微量元素による汚染調査も実施している。それらの調査研究において、鉛バッテリー等の処理が行われている Dong Mai 村では鉛など重金属類による深刻な汚染が発生していることが判明している³⁶⁾。E-waste 等の廃棄物処理現場においては、処理対象とする廃棄物の種類や処理手法、施設環境等によって発生する有害物質やその影響も異なる可能性がある。今後も E-waste 処理地域における包括的な汚染実態調査を進めるとともに、作業従事者や小児を対象とした血中バイオマーカーの測定や神経行動学的な疫学調査等を実施し、有害物質曝露との因果関係を評価する必要がある。また実際の E-waste 等廃棄物処理現場における作業環境改善措置の実施が今後の喫緊の課題であろう。途上国・新興国では現地の行政的対応にも限界があることから、電気・電子機器産業や自動車産業に係わる企業の積極的な関与や支援により、

経済的利益と調和した形で改善措置が導入されることが望まれる。本研究で得られた知見が、それら将来課題解決の一助となり、国際的な資源・物質循環の適正化に資することを望む。

[謝 辞]

本研究での大気調査実施にあたり、(独)農業環境技術研究所の小原裕三博士、清家伸康博士にパッシブエアサンプラーの提供を頂いた。臭素系難燃剤およびダイオキシン類縁化合物の分析にあたり、愛媛大学上級研究員センターの磯部友彦博士、(株)ニッテクリサーチの宮崎徹氏の協力を得た。*in vitro* バイオアッセイの測定に際しては(独)国立環境研究所の鈴木剛博士、滝上英孝博士の指導・協力を得た。ベトナムにおける各種試料の採取に関して Centre for Environmental Technology and Sustainable Development, Hanoi University of Science の Pham T. K. Trang 博士はじめ、同センターの教職員・学生の協力を得た。以上、本研究の協力者の方々に深く謝意を表す。

本研究は環境省循環型社会形成推進科学研究費補助金 (K2062, K2121, K2129) および日本学術振興会グローバル COE プログラム (化学物質の環境科学教育研究拠点・愛媛大学)、科学研究費補助金基盤研究 (S) (20221003) の支援により実施した。

参 考 文 献

- 1) United Nations Environment Programme (UNEP), GRID-Europe.
http://www.grid.unep.ch/product/publication/download/ew_ewaste.en.pdf (Last accessed on 25st Jan. 2011)
- 2) M. H. Wong, S. C. Wu, W. J. Deng, X. Z. Yu, Q. Luo, A. O. W. Leung, C. S. C. Wong, W. J. Luksemburg and A. S. Wong: Export of Toxic Chemicals - A Review of the Case of Uncontrolled Electronic-waste Recycling, *Environmental Pollution*, Vol. 149, pp. 131-140 (2007)
- 3) S. Wen, F. -X. Yang, Y. Gong, X. -L. Zhang, Y. Hui, J. -G. Li, A. -L. Liu, Y. -N. Wu, W. -Q. Lu and Y. Xu: Elevated Levels of Urinary 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine in Male Electrical and Electronic Equipment Dismantling Workers Exposed to High Concentrations of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Polychlorinated Biphenyls, *Environmental Science & Technology*, Vol. 42, pp. 4202-4207 (2008)
- 4) N. M. Tue, A. Sudaryanto, T. B. Minh, T. Isobe, S. Takahashi, P. H. Viet and S. Tanabe: Accumulation of Polychlorinated Biphenyls and Brominated Flame

- Retardants in Breast Milk from Women Living in Vietnamese E-waste Sites, *Science of the Total Environment*, Vol. 408, pp. 2155–2162 (2010)
- 5) N. M. Tue, G. Suzuki, S. Takahashi, T. Isobe, P. T. K. Trang, P. H. Viet and S. Tanabe : Evaluation of Dioxin-like Activities in Settled House Dust from Vietnamese E-waste Recycling Sites : Relevance of Polychlorinated/Brominated Dibenzo-*p*-dioxin/furans and Dioxin-like PCBs, *Environmental Science & Technology*, Vol. 44, pp. 9195–9200 (2010)
 - 6) F. M. Jaward, G. Zhang, J. J. Nam, A. J. Sweetman, J. P. Obbard, Y. Kobara and K. C. Jones : Passive Air Sampling of Polychlorinated Biphenyls, Organochlorine Compounds, and Polybrominated Diphenyl Ethers across Asia, *Environmental Science & Technology*, Vol. 39, pp. 8638–8645 (2005)
 - 7) G. Malarvannan, T. Kunisue, T. Isobe, A. Sudaryanto, S. Takahashi, M. Prudente, A. Subramanian and S. Tanabe : Organohalogen Compounds in Human Breast Milk from Mothers Living in Payatas and Malate, the Philippines : Levels, Accumulation Kinetics and Infant Health Risk, *Environmental Pollution*, Vol. 157, pp. 1924–1932 (2009)
 - 8) 環境庁水質保全局土壌農薬課 : ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル (2000)
 - 9) 環境省環境保健部環境リスク評価室 : 平成 18 年度ダイオキシン類の蓄積・ばく露状況及び臭素系ダイオキシン類の調査結果 (2008)
 - 10) M. van den Berg, L. S. Birnbaum, M. Denison, M. De Vito, W. Farland, M. Feeley, H. Fiedler, H. Hakansson, A. Hanberg, L. Haws, M. Rose, S. Safe, D. Schrenk, C. Tohyama, A. Tritscher, J. Tuomisto, M. Tysklind, N. Walker and R. E. Peterson : The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds, *Toxicological Science*, Vol. 93, pp. 223–241 (2006)
 - 11) G. Suzuki, H. Takigami, K. Nose, S. Takahashi, M. Asari and S. Sakai : Dioxin-like and Transthyretin-binding Compounds in Indoor Dusts Collected from Japan : Average Daily Dose and Possible Implications for Children, *Environmental Science & Technology*, Vol. 41, pp. 1487–1493 (2007)
 - 12) A. Schecter, O. Papke, R. T. Harris and K. C. Tung : Partitioning of Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congeners in Human Blood and Milk, *Toxicological and Environmental Chemistry*, Vol. 88, pp. 319–324 (2006)
 - 13) J. She, A. Holden, M. Sharp, M. Tanner, C. Williams-Derry and K. Hooper : Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Breast Milk from the Pacific Northwest, *Chemosphere*, Vol. 67, pp. S307–S317 (2007)
 - 14) K. Kakimoto, K. Akutsu, Y. Konishi and Y. Tanaka : Time Trend of Hexabromocyclododecane in the Breast Milk of Japanese Women, *Chemosphere*, Vol. 71, pp. 1110–1114 (2008)
 - 15) A. Sudaryanto, N. Kajiwar, O. V. Tsydenova, T. Isobe, H. Yu, S. Takahashi and S. Tanabe : Levels and Congener Specific Profiles of PBDEs in Human Breast Milk from China : Implication on Exposure Sources and Pathways, *Chemosphere*, Vol. 73, pp. 1661–1668 (2008)
 - 16) K. Thuresson, P. Höglund, L. Hagmar, A. Sjödin, Å. Bergman and K. Jakobsson : Apparent Half-lives of Hepta- to Decabrominated Diphenyl Ethers in Humans as Determined in Occupationally Exposed Workers, *Environmental Health Perspectives*, Vol. 114, pp. 176–181 (2005)
 - 17) X. Bi, G. O. Thomas, K. C. Jones, W. Qu, G. Sheng, F. L. Martin and J. Fu : Exposure of Electronics Dismantling Workers to Polybrominated Diphenyl Ethers, Polychlorinated Biphenyls, and Organochlorine Pesticides in South China, *Environmental Science & Technology*, Vol. 41, pp. 5647–5653 (2007)
 - 18) K. Thuresson, P. Höglund, L. Hagmar, A. Sjödin, Å. Bergman and K. Jakobsson : Apparent Half-lives of Hepta- to Decabrominated Diphenyl Ethers in Human Serum as Determined in Occupationally Exposed Workers, *Environmental Health Perspectives*, Vol. 114, pp. 176–181 (2006)
 - 19) Health Canada : Canadian Environmental Protection Act : Human Health Risk Assessment for Priority Substances, Health Canada : Ottawa, ON, ISBN 0–662–22126–5 (1994)
 - 20) U. S. EPA : Toxicological Review of 2,2', 4,4'-tetrabromodiphenylether (BDE-47), US Environmental Protection Agency, Washington DC, CASRN 5436–43–1 (2008)
 - 21) U. S. EPA : Toxicological Review of 2,2', 4,4', 5-pentabromodiphenylether (BDE-99), US Environmental Protection Agency, CASRN 60348–60–9 (2008)
 - 22) U. S. EPA : Toxicological Review of 2,2', 4,4', 5,5'-hexabromodiphenylether (BDE-153), US Environmental Protection Agency, CASRN 68631–49–2 (2008)
 - 23) A. Sjödin, O. Päpke, E. McGahee, J. Focant, R. S. Jones, T. Pless-Mulloli, L. L. Toms, T. Herrmann, J. Müller, L. L. Needham and D. G. Patterson Jr. : Concentration of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Household Dust from Various Countries, *Chemosphere*, Vol. 73, pp. S131–S136 (2008)
 - 24) S. Harrad, C. Ibarra, M. Diamond, L. Melymuk, M. Robson, J. Douwes, L. Roosens, A. C. Dirtu and A. Covaci : Polybrominated Diphenyl Ethers in Domestic Indoor Dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States, *Environment International*, Vol. 34, pp. 232–238 (2008)
 - 25) M. A. Abdallah, S. Harrad, C. Ibarra, M. Diamond, L. Melymuk, M. Robson and A. Covaci : Hexabromocyc-

- clododecanes in Indoor Dust from Canada, the United Kingdom, and the United States, *Environmental Science & Technology*, Vol. 42, pp. 459–464 (2008)
- 26) G. Suzuki, K. Nose, H. Takigami, S. Takahashi and S. Sakai : PBDEs and PBDD/Fs in House and Office Dust from Japan, *Organohalogen Compounds*, Vol. 66, pp. 1843–1846 (2006)
- 27) H. Takigami, G. Suzuki, Y. Hirai and S. Sakai : Brominated Flame Retardants and Other Polyhalogenated Compounds in Indoor Air and Dust from Two Houses in Japan, *Chemosphere*, Vol. 76, pp. 270–277 (2009)
- 28) S. Harrad, S. Hazrati and C. Ibarra : Concentrations of Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor Air and Dust and Polychlorinated Biphenyls in Indoor Air in Birmingham, United Kingdom : Implications for Human Exposure, *Environmental Science & Technology*, Vol. 40, pp. 4633–4638 (2006)
- 29) N. H. Minh, T. B. Minh, N. Kajiwara, T. Kunisue, H. Iwata, P. H. Viet, N. P. C. Tu, B. C. Tuyen and S. Tanabe : Contamination by Polybrominated Diphenyl Ethers and Persistent Organochlorines in Catfish and Feed from Mekong River Delta, Vietnam, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 25, pp. 2700–2709 (2006)
- 30) S. Sakai, J. Watanabe, Y. Honda, H. Takatsuki, I. Aoki, M. Futamatsu and K. Shiozaki : Combustion of Brominated Flame Retardants and Behavior of its Byproducts, *Chemosphere*, Vol. 42, pp. 519–531 (2001)
- 31) I. Watanabe and S. Sakai : Environmental Release and Behavior of Brominated Flame Retardants, *Environment International*, Vol. 29, pp. 665–682 (2003)
- 32) N. Hanari, K. Kannan, Y. Miyake, T. Okazawa, P. R. Kodavanti, K. M. Aldous and N. Yamashita : Occurrence of Polybrominated Biphenyls, Polybrominated Dibenzo-*p*-dioxins, and Polybrominated Dibenzofurans as Impurities in Commercial Polybrominated Diphenyl Ether Mixtures, *Environmental Science & Technology*, Vol. 40, pp. 4400–4405 (2006)
- 33) P. A. Behnisch, K. Hosoe and S. Sakai : Combinatorial Bio/Chemical Analysis of Dioxin and Dioxin-like Compounds in Waste Recycling, Feed/Food, Humans/Wildlife and the Environment, *Environmental International*, Vol. 29, pp. 861–877 (2003)
- 34) H. Olsman, M. Engwall, U. Kammann, M. Klempt, J. Otte, B. V. Bavel and H. Hollert : Relative Differences in Aryl Hydrocarbon Receptor-mediated Response for 18 polybrominated and Mixed Halogenated Dibenzo-*p*-dioxins and -furans in Cell Lines from Four Different Species, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 26, pp. 2448–2454 (2007)
- 35) H. A. Jones-Otazo, J. P. Clarke, M. L. Diamond, J. A. Archbold, G. Ferguson, T. Harner, G. M. Richardson, J. J. Ryan and B. Wilford : Is House Dust the Missing Exposure Pathway for PBDEs? An Analysis of the Urban Fate and Human Exposure to PBDEs, *Environmental Science & Technology*, Vol. 39, pp. 5121–5130 (2005)
- 36) T. Noguchi, T. Itai, S. Hirata, T. Agusa, T. M. Nguyen, T. K. Pham, V. H. Pham, S. Takahashi and S. Tanabe : Human Exposure to Toxic Metals in Pb Acid Battery Recycling Site in Dong Mai, North Vietnam, Abstract Book of Society of Environmental Toxicology and Chemistry, North America 31st Annual Meeting (Portland, Oregon, 7–11 November, 2010), p. 302 (2010)

Status of Human Contamination and Exposure to Brominated Flame Retardants and Dioxin-related Compounds in E-waste Recycling Sites in Vietnam

Shin Takahashi*, Nguyen Minh Tue*, Pham Hung Viet**
and Shinsuke Tanabe*

* Center for Marine Environmental Studies, Ehime University

** Centre for Environmental Technology and Sustainable Development,
Hanoi University of Science

† Correspondence should be addressed to Shin Takahashi :
Center for Marine Environmental Studies, Ehime University
(2-5 Bunkyocho, Matsuyama, Ehime 790-8577 Japan)

Abstract

To assess the status of human contamination and exposure to brominated flame retardants such as polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls in Vietnamese E-waste recycling sites, human breast milk, dust and air samples were collected and employed for chemical analysis. Total dioxin-like activities and dioxin-related compounds in dust samples were measured by *in vitro* bioassay and chemical analysis, respectively. In human breast milk samples, significantly higher concentrations of PBDEs were found in E-waste recycling sites than those found at the urban site. A specific accumulation of PBDEs on occupational exposure was observed in workers who are involved in E-waste recycling. We estimated the daily intake of contaminants and found high intakes of PBDEs in people living in and around the E-waste recycling sites. In particular, the values for children were about two times higher than that of adults. In the dust samples, higher dioxin-like activities were observed in E-waste recycling sites than at the urban site. In addition, polybrominated dibenzofurans were detected at higher concentrations in the dust from E-waste recycling sites and showed a significant contribution to total dioxin-like activities. On the other hand, the percentage of dioxin-like activities by unknown compounds was high in the dust samples, indicating significant contributions from unidentified AhR agonists.

Keywords : e-waste, brominated flame retardants, dioxin-related compounds, human breast milk, dust