臭素系難燃材 PBDEs と TBBPA による環境汚染影響

太田壮一**、西村肇**、奥村尚志**、
中尾晃幸**、青笹治**、宮田秀明**The influence of environmental pollution by PBDEs and TBBPA
as brominated flame retardantSouichi Ohta, Hajime Nishimura, Takashi Okumura,
Teruyuki Nakao, Osamu Aozasa, Hideaki Miyata

1. はじめに

現在、種々のプラスチック製品、テレビ、コンピューター等の電気製品、新建材および合成被服品等の工業製品には難燃加工を目的として種々の臭素系難燃材が添加されている。とりわけ、環境ホルモン物質として疑われている4臭化ビスフェノール A (TBBPA)、6臭化シクロデカン (HBCD) 及びポリ臭化ジフェニルエーテル (PBDEs) 等の難燃材は、1970年以降から現在に至るまで大量使用されてきた結果、地球規模での抑制対策が必要な環境汚染物質になりつつある。その中でも、PBDEsは、その化学構造並びに毒性がPCBsと類似していることから、欧米先進国を中心にその汚染動向が現在最も注目されている臭素系難燃材である。その端緒になったのは、1998年にスウェーデンのNorenとMeironyte¹⁾によって調査された衝撃的な結果であった。それは、1972年から1997年までの長期保存された母乳中のDDT、DDE、PCBs、PCNs及びPCDDs/PCDFsといった有機塩素化合物の蓄積濃度が、この20年間で全て減少していたのに対して、有機臭素化合物であるPBDEsの蓄積濃度が、1972年には1 g脂肪当たり100 pg程度であったものが、その後指数関数的な増加傾向を示し、1997年にはその濃度が約4 ngに達していることが明らかにされたからである。上記の報告以来、欧米の研究者を中心に、自国の環境、食品及び人体等の汚染レベル、並びにそのリスク評価に関する活発な研究報告が行われてきた。その結果、有機臭素系難燃剤の汚染が地球規模の汚染であること、並びに食物連鎖を介しての人体毒性影響の危険性が指摘されている。一方、我が国においては、これら難燃材汚染に関する知見は最近まで皆無に等しいのが現状であり、その汚染

実態の解明が急務となっている。図1に、現在世界的に問題となっているPBDEsとTBBPAの化学構造を示す。ところで、これら難燃材汚染がそれら自身の汚染問題だけではなく、より一層深刻な問題として捉えられている理由には、PBDEs等の臭素系難燃材の燃焼反応²⁾やその製造過程で環境中に排出されるPBDEsの光分解反応によって、より強力な毒性を有するとされる臭素化 (PBDDs /DFs) 及び臭素系 (PXDDs/DFs, X=Cl, Br) ダイオキシンが生成することが次第に明らかになっているためである³⁾。

そこで、今回、我々は臭素系難燃材の需要動向を説明し、次に我が国のPBDEsとTBBPAによる環境汚染実態を、そして最後に臭素系ダイオキシン類を中心とした環境汚染物質の今後の問題点について解説したい。

図1 PBDEsとTBBPA-Aの化学構造式

2. 試料と方法

2.1 使用試料

大阪湾で1986年から1999年までの14年間に渡って、毎年採取され、長期冷凍保存(-80℃)してあったスズキとボラの可食部20gを用いて検討を行った。同様に大阪湾沿岸9地点で採取し、冷凍保存してあった底質試料10g(1998年採取)を用いた。また、予め食事嗜好調査を賦していた12人の初産婦の1ヶ月目の母乳試料50ml(1999年採取)を用いた。さらに、産業廃棄物施設から捕集した

*平成14年6月13日 本会第108回例会において発表

**摂南大学薬学部食品衛生学研究室

平成14年4月18日受理

排ガス試料を分析に供した。

2.2 実験方法

魚試料中のPBDEsとTBBPAの分析法⁴⁾としては、均一化した試料に、 $^{13}\text{C}_{12}$ ラベル化内標準物質を添加し、次に1 mol/L KOH/ EtOH (10% H_2O) 溶液150 mlを加えて2時間振とうした。そして、このアルカリ分解液を、n-ヘキサンと水で液液分配を行い、分取したヘキサン層を濃縮した。さらに、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて分別精製を行った。一方、排ガス試料中の塩素化及び臭素系ダイオキシン(PXDDs/DFs)に関しては、まず試料を硫酸処理した後、上記と同様に多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、続いて活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製を行った。最後に、上記の精製試料中の環境汚染物質は、高分解能GC-MSを用いてEI-SIM法による定量分析を行い、それら試料中の汚染度を比較、評価した。

3. 日本の臭素系難燃材の需要動向

難燃材は、本来プラスチック、ゴム、繊維、紙、新建材等の可燃性物質に添加して、その燃焼速度を抑制あるいは低下させることによって、上記工業製品等による火災予防や人命保護のために用いられてきた。近年、日本人のライフスタイルの多様化に伴って、種々の工業製品

に対する難燃化の要求が一層高まっている。

難燃材には非常に多くの種類が存在しているが、大きく分類すると有機臭素系、有機塩素系、有機リン系及び無機系難燃材の4タイプとなる。日本の難燃材の総需要量は1986年には約97,000トンであったものが、2000年には約170,000トンにまで増加しており、これは現在、世界の難燃材総需要量は年間約700,000トンであることから、我が国だけで世界の20%以上の難燃材を消費していることになる。また、過去15年間(1986-2000)の難燃材の需要動向の特徴としては、臭素系難燃材は20,000トンから67,250トンと3.4倍に、リン系難燃材は8,750トンから28,500トンと3.3倍の著しい増加が目立つのに対して、有機塩素系のその顕著な減少が認められた⁵⁾。図2は、この値は1968年のカネミ油症事件で問題となり、その後第1種特定化学物質となったPCBの年間最大需要量が11,269トンであること²⁹⁾を考慮するならば、今日の臭素系難燃材の需要量が如何に莫大な量であるかが想像できる。その中でもTBBPAの需要量は極めて高く、32,300トンと全需要量の48%を占めていた。また、同系統のTBBPA epoxy oligomer(8,500トン)の需要量も高い。一方、PBDEs(Tetra-, Octa-及びDecaBDE)の使用実態に関しては、1986年に4,500トンであったものが、1990年に最大の12,100まで増加していったものの、1991年のOECDの使用

図2 日本の臭素系難燃材需要量の推移(1986-2000)

禁止勧告に従ってメーカーやユーザーが経年的に使用量の削減が進めた結果、2000年では、比較的毒性の低いDecaBDE(10臭素化体)だけが2,800トン使用されているに過ぎない。それに対して、その減少分を代替するかのようにTBBPAの増加(1991年; 24,500トン→2000年; 32,300トン)が認められた。この使用実態を世界の諸地域の需要実態と比較してみると、その違いがより一層鮮明となる。すなわち、2000年におけるPBDEsの全世界の総需要量は67,125トンであり、その内訳及び地域別需要量はPentaBDEs(TetraBDE等との混合製品)が8,500トン(北米8,290トン, 欧州; 210トン, アジア; 0トン), OctaBDEが3,825トン(北米; 1,375トン, 欧州; 450トン, アジア; 2,000トン), DecaBDEが54,800トン(北米; 24,300トン, 欧州; 7,500トン, アジア [日本を除く]; 20,200トン)であった。従って、日本は世界的に最もPBDEsの生産、使用の中止及びその削減対策を進めている国の一つであると言える。しかし、北米では未だ大量のPBDEsが使用されていることより、北米で生産された工業製品が日本に輸入、使用され、最終的に廃棄されていることを考慮すれば、PBDEs等の臭素系環境汚染物質による二次的汚染の可能性が懸念される。

4. 日本のPBDEsとTBBPAによる環境汚染実態の解明

4.1 大阪湾沿岸から採取した底質中の汚染実態

図3は、1999年に大阪湾沿岸9地点から採取した底質中に観察されたlow-BDEs(低臭素化:3~6臭素化体; 27異性体)と現在でも難燃材として使用されているDecaBDE及びTBBPAのそれぞれの濃度を比較したものである。その結果、PBDEsの汚染レベルに関しては、low-BDEsは179~1620 pg/g 乾重量であり、またDecaBDEは7,760~345,000 pg/g 乾重量であった。そして、高濃度汚染の試料は工場及び人口が密集している地域である、尼崎、北港及び南港で採取された試料であった。TBBPAの汚染レベルに関しては、2040~22,900 pg/g 乾重量であり、興味深いことには港湾業の盛んな六甲アイランドで採取した試料が最も濃度が高いことが観察された。次に、底質中のPBDEsの同族体、異性体について解析すると、全試料中に3~6臭素化の同族体が検出され、主要な異性体は、3,3',4'-TriBDE(BDE35), 2,2',4,4'-TeBDE(BDE47), 2,2',4,4',5-PeBDE(BDE99), 2,2',4,4',5,5'-HxBDE(BDE153)であった。さらに、DecaBDEが予想以上に底質中に残留していることが印象的であった。De Boerら⁶⁾は、

オランダの17地点で22試料の底質を採取し、分析したところ、我々と同様な異性体を検出すると共に、主要成分であるBDE47, BDE99及びBDE153の3異性体だけの総濃度で、600~17,300 pg/g 乾重量(平均値; 2,400 pg/g 乾重量)であったことを報告している。一方、Sellströmら⁷⁾もまた、バルチック海の沿岸8地点の底質を分析した結果、BDE47とBDE99の2異性体濃度の和が2,100~11,000 pg/g 乾重量であった。従って、種々の環境汚染物質のモニタリング調査で高濃度汚染が検出される大阪湾の底質でさえ、ヨーロッパの汚染レベルと比較したとき、比較的軽度な汚染であることが観察された。この観察は先に述べた難燃材の需要量の推移からも支持された。

4.2 大阪湾で捕獲された長期保存魚試料を用いたPBDEsとTBBPA汚染の経年変動

1999年に採取された底質の汚染度が明らかになったので、今度は過去から現在に至るまでの大阪湾の汚染度の変動を推定することを試みた。図4は、長期冷凍保存魚(スズキ; 1986~1999)中に観察されたPBDEs汚染の経年変動を示している。使用したスズキの試料(可食部)は、大阪湾(堺市沖; 図3のX印地点)で過去14年間に渡って毎年捕獲したものである。その結果、スズキ試料では1988と1989年の両年に高濃度の汚染が認められるという極めて興味深い現象が観察され、その後1990~1991年に境に、PBDEsによる汚染度が経年的に減少していることであった。この現象もまた難燃材の年間需要量の推移と極めてよく一致していた(図2)。次に、両試料の同族体・異性体の特徴としては、上記した底質の場合と同様に、同族体は全ての試料でTetraBDEsの割合が最も大きいこと、異性体はBDE47が最高濃度として検出され、2,4,4'-TriBDE(BDE28), BDE99, 2,2',4,4',6-PentaBDE(BDE100), BDE153, 2,2',4,4',5,6'-HexaBDE(BDE154)の6種の異性体濃度の和は、全試料において総濃度の70%以上を占めていた。一方、臭素系難燃材の中で最も使用量の多いTBBPAに関しては、1986年に捕獲したスズキの可食部中に23.4 ng/g 脂肪重量の最高濃度が観察されたものの、PBDEsの汚染レベルと比較すると軽度であることが観察された。これはPBDEsの環境及び生体内半減期と比較して、TBBPAのそれらはかなり短いためであるものと推察された。Dodder⁸⁾らは、1999年にアメリカ中西部のハッドレイ湖とオザーク湖からそれぞれマンボーとブルーギルを捕獲、分析した結果、ハッドレイ湖のマンボーと

図3 大阪湾沿岸で採取した底質試料中の臭化ジフェニルエーテル(Low-BDE*, DeBDE)及びテトラプロモビスフェノールA濃度の比較

図4 過去14年間(1986~1999)におけるスズキ(沿岸魚; 堺市沖捕獲)中に観察された臭化ジフェニルエーテルとテトラプロモビスフェノールA濃度の経年変化

ブルーギルの PBDEs はそれぞれ 1500 と 1900 ng/g 脂肪重量であることが、一方、オザーク湖の両者はそれぞれ 340 と 390 ng/g 脂肪重量であった。Zegers⁹⁾らもまた 1999 年にヨーロッパの北海のタラ(可食部)には、20~200 ng /g 脂肪重量のレベルで蓄積していたことを報告している。上記の蓄積濃度は、魚の種差によりその蓄積性は異なるものの、同年の我が国におけるスズキ試料の濃度と比較した場合、北米における PBDEs の汚染はかなり深刻なレベルであることがわかる。

5. ダイオキシン発生源としての産業廃棄物焼却施設からの臭素系ダイオキシンの生成実態

1970 年以降から多くの研究者によって種々の燃焼反応時においてジフェニル系化合物がダイオキシン類生成のための前駆体となることが報告されている。そこで、今回

我々は種々の工業製品が焼却処理される際に生成する臭素系ダイオキシン類の生成実態を調査することを試みた。表 1 は、産業廃棄物焼却施設から捕集した排ガス中に観察された臭素系及び塩素化ダイオキシン類の実測濃度を比較したものである。総ダイオキシン類濃度に関しては塩素化体では 2600 ng/m³(PCDDs/DFs)であり、臭素系では 17 ng/m³(PXDDs/DFs)であった。次に、臭素系ダイオキシン類の生成パターンに着目すると、塩素化ダイオキシン類の場合と同様に高ハロゲン化体になるほど、その生成量もまた低下することが観察された。さらに、両者の同族体毎の生成率を比較すると、塩素化ダイオキシン生成量に対して数%程度であることが認められた。ただし、今回測定したものは現在市販されている標準品 8 種類だけを対象として得られた結果であり、臭素系ダイオキシンの異性対数は理論的には約 4000 種(2, 3, 7, 8 異性体だけで

表 1 産業廃棄物焼却施設排ガス中に観察された臭素系および塩素化ダイオキシン類実測濃度の比較

Isomer (臭素系)	実測濃度 (ng/m ³ N)
2-Br-3,7,8-Cl-DD	0.040
2,3-Br-7,8-Cl-DD	0.043
TeXDDs*	2.2
1-Br-2,3,7,8-Cl-DD	0.088
PeXDDs*	2.7
2-Br-3,6,7,8,9-Cl-DD	0.0051
HxXDDs*	0.45
1-Br-2,3,6,7,8,9-Cl-DD	0.15
HpXDDs*	0.64
1-Br-2,3,4,6,7,8,9-Cl-DD	0.14
OcXDDs*	0.21
Total PXDDs	6.2
3-Br-2,7,8-Cl-DF	0.11
TeXDFs*	7.7
1-Br-2,3,7,8-Cl-DF	0.0
PeXDFs*	2.5
HxXDFs*	0.14
HpXDFs*	0.39
OcXDFs*	0.13
Total PXDFs	11
Total PXDDs + PXDFs	17

*XはBrを一つ以上持つBr, Cl混合異性体を示す

Isomer (塩素化)	実測濃度 (ng/m ³ N)
2,3,7,8-TCDD	1.4
TCDDs	400
1,2,3,7,8-PeCDD	5.9
PeCDDs	360
1,2,3,4,7,8-HxCDD	7.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	14
1,2,3,7,8,9-HxCDD	11
HxCDDs	330
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	74
HpCDDs	150
OCDD	61
Total PCDDs	1300
2,3,7,8-TCDF	7.9
TCDFs	650
1,2,3,7,8-PeCDF	19
2,3,4,7,8-PeCDF	20
PeCDFs	330
1,2,3,4,7,8-HxCDF	19
1,2,3,6,7,8-HxCDF	12
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.6
2,3,4,6,7,8-HxCDF	22
HxCDFs	190
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	37
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	14
HpCDFs	100
OCDF	37
Total PCDFs	1300
Total PCDDs + PCDFs	2600

約 900 種)以上も存在していること、並びにその中には最強毒性を有する 2,3,7,8-TCDD の毒性に匹敵する異性体が多数存在する可能性を秘めている可能性が高いことから、今後より詳細な検討が必要であるものと推察された。実際に臭素系ダイオキシンを投与したラットの体重増加抑制効果、胸腺萎縮及び肝薬物代謝酵素の誘導能を 2,3,7,8-TCDD を投与した場合と比較したときに、今回検出された 2-Br-3,7,8-Cl-DD や 2,3-Br-7,8-Cl-DD といった異性体の方がむしろ強い毒性を発現するという興味深い結果が報告されている¹⁰⁾。もし、この結果が事実であるならば、ダイオキシン類の実測濃度から、各種基準値を算出する際に用いる毒性等価係数が極めて低い 7～8 塩素化ダイオキシン類を測定するよりも、生成率は低くてもその係数が極めて高くなる可能性を秘めた 4～5 臭素系ダイオキシン類を測定した方が、より信憑性の高い環境リスク評価が遂行できるものと確信された。また同時に、今後の毒性研究や環境調査の進展状況によっては、現行の環境や排出基準値の見直しを迫る事態が生ずる可能性も予測することができた。

6. おわりに

以上、臭素化難燃材の需要動向、代表的な難燃材としての PBDEs と TBBPA の環境汚染実態および臭素系ダイオキシン類の発生実態等について紹介してきた。

ところで、PCB 問題は 20 年以上前に既に解決されたと一般的には捉えられているが、現実には PCB の廃棄、無害化処理は今まさに本格的に開始されようとしている。同様な問題は今回紹介した PBDEs や TBBPA についても例外ではない。確かに、難燃剤の需要動向を見ていると PBDEs の使用は減衰傾向にあり、近い将来完全に他の代替品に置きかわる可能性が高い。しかし、過去から現在まで 20 年以上に渡って我が国で使用されてきた、臭素系難燃材含有の工業製品等が、その耐用年数を超えこれから廃棄処理が成されていく。そして、その処理には産廃焼却処理が中心となるであろう。この時に現在、常時モニタリングされている塩素化ダイオキシンの他に、塩素と臭素が混合置換した、いわゆる臭素系ダイオキシン類の環境汚染実態の解明及びその抑制対策が急務となる。また将来的には、製品設計の段階からその廃棄・資源処理時までの環境影響を見据えた工業システムの構築が、今後益々重要な課題となるものと考察された。

〔謝辞〕

最後に、本報告は筆者が所属する摂南大学薬学部食品衛生学研究室にて、ここ数年間精力的に進めてきた研究成果に基づくものである。これら成果を得るにあたって、長期保存魚試料を提供して頂いた大阪府公害センターの奥村為男先生と統計資料等を提供して頂いた大阪府公衆衛生研究所の渡辺功先生には貴重な御助言と親切な御指導を頂いた。さらに、この研究成果の一部は文部科学省科学研究補助金(基盤研究(C);課題番号12670371)によるものであり、ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) Noren, K., Meironyte, D.: Chemosphere, 40, pp. 1111-1123 (2000)
- 2) Hardy, M.L.: Organohalogen Compounds, 47, pp. 41-44 (2000)
- 3) Sakai, S., Honda, Y., Takatsuki, H., Watanabe, I., Aoki, J., Nakamura, K., Shiozaki, K.: Organohalogen Compounds, 52, pp. 35-38 (2001)
- 4) Ohta, S., Ishizuka, D., Nishimura, H., Nakao, T., Aozasa, O., Shimidzu, M., Ochiai, F., Kida, F., Nish M., Miyata, H.: Chemosphere, 46, pp. 689-696 (2002)
- 5) 太田壮一:廃棄物学会誌, 12, pp 363-375 (2001)
- 6) De Boer, J., Horst, A., Wester, P.G.: Organohalogen Compounds, 47, pp. 85-88 (2000)
- 7) Sellstr, U., Kierkegaard, A., Alsberg, T., Jonsson, P. Wahlberg, C., Wit, de C.: Organohalogen Compounds, 40, pp. 383-386 (1999)
- 8) Dodder, N.G., Strandberg, B., Hites, R.A.: Organohalogen Compounds, 47, pp. 69-72 (2000)
- 9) Zegers, B.N., Lewis, W.E., Michael, R., Choy, T.A., Smeenk, C., Siebert, U., Boon, J.P.: Organohalogen Compounds, 52, pp.18-21 (2001)
- 10) WHO: Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, Environmental Health Criteria, p. 205 (1998)