

学位論文全文に代わる要約 Extended Summary in Lieu of Dissertation

氏名： 朴 相我
Name

学位論文題目： 室内環境中ポリ臭素化ジフェニルエーテルの分布と挙動
Title of Dissertation および人体曝露の評価に関する研究

学位論文要約 Dissertation Summary

本研究では、代表的な添加タイプの臭素系難燃剤であるPBDEs (Polybrominated diphenyl ethers)を対象に研究を行った。PBDEsは3種の工業製品(c-Penta-, c-Octa-およびc-Deca-BDEs)があり、PCBs (Polychlorinated biphenyls)と類似した化学構造と特性を有し、難分解性と易脂溶性のためPBDEsは広範囲な環境および生体汚染を引き起こしている。いくつかのPBDEs異性体は動物実験により、生殖系、神経系、内分泌系に対する悪影響を誘発することが報告されており、2009年のストックホルム会議では、tetra-からhepta-BDEsまでの異性体が“new POPs”として指定されるなど、PBDEsは国際的にも関心の高い物質であり、現在、c-Penta-とc-Octa-BDEsは生産および使用が禁止されている。一方、未だに多くの国で使用されているc-Deca-BDEsは、分子量が大きく生体への吸収率が低いため生物学的利用性も低いとされてきたが、最近、血液や母乳などの人体試料から高臭素化PBDEs異性体(BDE-209など)が高い頻度で検出されている。

ヒトへのPBDEs曝露経路は既存のPOPsとは異なり、特にBDE-209などの高臭素化異性体の曝露は、食品経路よりハウスダストの摂取や吸入経路による曝露が主要ではないかと推測されている。さらに、PBDEsはTVやパソコン等日常生活で使う種々の家庭用品に幅広く使用されているため、室内環境でのPBDEs、特に高臭素化異性体の分布や挙動さらにヒトへの曝露経路を解明することは極めて重要であるが、それらの詳細は未だ解明されていない。

したがって、本研究では、低揮発性物質である高臭素化PBDEs (BDE-209)の室内環境中の存在状態と挙動および人体への曝露経路の解明を目的とし、(1)韓国の一般家屋の床ダスト($n=20$)および愛媛大学内の5カ所の床と棚の上のダスト試料および(2)アンダーセンサンプラとガス態吸着フィルタによって採取した室内浮遊ダストについて、PBDEsの汚染濃度および異性体組成を測定し、室内環境汚染の実態を明らかにした。次いで、(3)床および浮遊ダストの粒径別キャラクタリゼーションを行いPBDEsの室内環境での分布と挙動の解明を試みた。最後に、(4)それらの解析結果を基に、床ダストの摂取や浮遊ダストの呼気経路によるヒトへの高臭素化PBDEsの曝露経路について総合的な評価を加えた。

1. 室内床ダスト中のPBDEs

韓国の一般家屋の室内床ダスト中 Σ 27-PBDEsの平均濃度は1,900 ng/g(範囲: 474~9,860 ng/g)で、BDE-209が主成分(85.1%)として検出された。この結果は、以前の韓国の結果を含め、いくつかの国々よりは低値を示したが、日本やオーストラリアよりは高値を示した。愛媛大学の5カ所のダストは、電気・電子製品が相対的に多いコンピュータ室(8,960 ng/g)および分析機器室(2,460 ng/g)のダスト試料中PBDEsの濃度が一般的な室内環境である休憩室(354 ng/g)や教室(1,170 ng/g)より高値を示したが、韓国試料の組成と同様、BDE-209が主成分(72.0~84.4%)として検出された。床ダストは、韓国および日本においても高臭素化異性体主体のPBDEs汚染であることを確認した。一方、TV内部のダスト試料中PBDEsはBDE-209の寄与率が他の試料に比べ低値を示したものの高濃度(4,230 ng/g)であり、TV製品からのPBDEs放出に加えて、床ダストの主要なPBDEsの発生源はPBDEs難燃化電気・電子製品であることが分かった。

2. 室内浮遊ダスト中PBDEs

室内空気中のPBDEsについて、愛媛大学内の4カ所の室内浮遊ダスト試料中PBDEs

濃度は、PBDEsの揮散モデル実験である作動中のTVの後部(80.5 pg/m³)が最も高く、次に分析機器室(55.9 pg/m³)、そしてコンピューター室(40.2 pg/m³)であり、一般的な室内環境である教室(26.5 pg/m³)よりも高値を示した。一方、PBDEs組成についてみると、教室および機器分析室では、高臭素化異性体(特に、BDE-209)が主成分であったが、コンピューター室とTVの後部の浮遊ダスト試料には低臭素化異性体の比率が主成分として検出され、室ごとにPBDEsの組成が異なっていた。つまり、床ダストの主成分がBDE-209(80%前後)であったのに対して、浮遊ダストは低臭素化異性体の寄与が相対的に大きいことが確認された。本研究の結果より、室内浮遊ダストのPBDEs汚染は、室内に置かれた機器類や場所によって汚染の形態が異なること、さらに高臭素化PBDEsがコンピュータやTV等の発生源から揮散し空気中へ移行することが明らかとなった。

3. 室内床および浮遊ダストのキャラクタリゼーション

室内におけるPBDEsの挙動を明らかにするため、床ダスト試料をサイズ別(150~75 μm, 75~32 μm, <32 μm)に分級し分析をした結果、粒子サイズによるΣ27-PBDEsの濃度および組成の差は認められず、BDE-209などの高臭素化異性体を主成分(71.0~91.3%)とするものであった。一方、浮遊ダスト試料をサイズ別(I: >11~7.0 μm, II: 7.0~3.3 μm, III: 3.3~1.1 μm, IV: 1.1~0.43 μm, V: エアロゾル態, VI: ガス態)に分級し分析した結果、PBDEsの濃度は粒子態からガス態になるほど濃度が増加し、浮遊ダスト中のPBDEs濃度は床ダスト中に比べ、3桁以上の高値を示した。なお、浮遊ダストのサイズ別のPBDEs異性体分布は、PBDEsのK_{ad}、蒸気圧およびK_{oa}に相関し、粒子態からガス態に行くほどΣLow-BDEsの組成が増加する傾向であった。しかし、浮遊ダスト中PBDEsは、粒子態、そしてエアロゾルおよびガス態によって濃度および異性体組成が異なるものの、すべてのサイズから高臭素化異性体の存在が明らかとなった。

次いで、室内に存在するダストの起源と室内環境中PBDEsの挙動を明らかにするため、光学顕微鏡、EPMA、そしてFT-IRを使用してそれぞれのダスト試料のキャラクタリゼーションを行った。その結果、光学顕微鏡では、床ダストに含有されている物質は大きさの差はあったが、類似の物質組成を示しており、EPMAによる元素の成分は、炭素および酸素、窒素などの有機物を構成する元素が主成分であった。次いで、FT-IRによるダストの分子構造を解析した結果、床ダストは、プラスチック類、ペプチド結合およびセルロース由来のFT-IR波数が観察された。一方、浮遊ダストでは、床ダストとは異なり、主としてセルロース由来のFT-IR波数が観察された。

以上のようなダスト中のPBDEsおよびダストのキャラクタリゼーションの結果を基に、PBDEsの室内環境挙動を推測した。その結果、PBDEsは発生源から剥離より主として揮散により放出され、10 μm以下の微粒子に吸着、またPBDEsのエアロゾル態やガス態などの混合物として室内に浮遊する。浮遊ダストは時間とともに集合し大粒子化して沈降し、人間活動等によるダストと混じり床ダストとなる。床ダストのPBDEs濃度は浮遊ダストが他のダストに希釈され低濃度化し、床ダストのPBDEs組成は、低臭素化PBDEsの再揮発により、さらに高臭素化されると結論付けられた。

4. PBDEsの人体暴露経路および暴露量

まず、室内環境に存在するダストの経口摂取によるPBDEsの取込み量を各年齢グループ(乳幼児、子供、青少年、そして大人)に対して推定した。その結果、室内ダストの摂取による取込み量は、乳幼児グループが最も高い値(3.02 ng/kg·bw/day)を占め、すべての年齢グループでΣHigh-PBDEsによる暴露が大きく、特に、BDE-209がΣ27-PBDEs取込み量の72%以上であった。次に、浮遊ダストの肺吸入によるPBDEsの取込み量は、摂取経路と同様に乳幼児グループが最も高い値(18.4 pg/kg·bw/day)であり、ΣHigh-PBDEsのΣ27-PBDEs取込み量の69%であった。

しかし、高臭素化PBDEsは胃消化管吸収率が非常に低いため、室内ダストの摂食のみでは高臭素化異性体の体内蓄積を説明することが難しい。一方、呼吸経路のPBDEs取り込みは、肺胞深部まで移行するエアロゾルとガス態のPBDEsが大きく関与し、ここでは低臭素化のみならず、高臭素化異性体の肺胞を通しての体内吸収率も高い。したがって、浮遊ダストの呼吸吸入はヒト血液中の高臭素化PBDEsの高い残留にも大きく寄与していると思われる。本研究結果より、空気中のエアロゾルやガス態を含む浮遊粒子に含まれる高臭素化PBDEsが人体PBDEs暴露と蓄積を考える上でより重要な因子であることを初めて提示した。