「新たなPCB」といわれるPBDE汚染についての現状と課題

池田　こみち（環境総合研究所）

１．はじめに－PBDEとは

PBDEsとは、Polybrominated dephenyl Ether（ポリ臭素化ジフェニルエーテル）を指し、臭素系難燃剤の中で最も一般的に使用されている物質である。これらは、可燃性物質であるプラスチック、ゴム、木材、繊維等を燃えにくくするために用いられる物質で、火災予防や人命保護のためにこれまで大量に使用されてきたが、その影響については十分把握されてこなかった。中でもPBDEsは、ポリマー性プラスチック類を主原料とする製品類に多く用いられ、泡製品（消火剤等）、織物製品、電気製品に大量に使用されてきた。PBDEs には多くの異性体が存在し、DecaPBDE（10 臭素化 PBDE）が最も多く、次いでPentaPBDE（５臭素化）、OctaPBDE（８臭素化）化合物の順となっている。このうちペンタ-BDE についてはメーカーの自主規制により、現在日本では使用されてない[1)]、とされている。

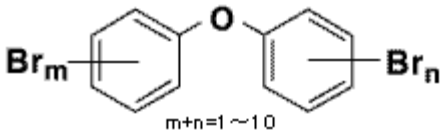

図1　ポリ臭素化ジフェニルエーテルの構造

２．PBDEの毒性

PBDEs の環境中の挙動特性は、塩化及び臭素化ナフタレン及びビフェニール類と類似ししていることから、その生物濃縮性や毒性が問題となっている。そのため、「新たなPCB」とも呼ばれている。PBDEsは、ダイオキシン類、PCB といった残留性有機汚染物質（POP's)の一種であり、油や脂質によく溶けるため、環境中での残留性や生物濃縮性・蓄積性を持つ化学物質である。また、粘着性が高く 土壌、底質、大気中の粒子状物質等に吸着しやすい性質をもっており、主な主な健康影響としては、肝臓や甲状腺への毒性、神経発達毒性を有しているとされている。焼却された場合には、臭素系ダイオキシン類を生成させることからプラスチックや織物類廃棄物の処理についても課題となっている。

一般に、ペンタ、オクタ、デカの３種類の工業原体はいずれも急性毒性・慢性毒性が低く、変異原性や発がん性も極めて弱いとされているが、低濃度の暴露が長期間続いた場合のヒトへの健康影響についてはまだ十分解明されていない。一方、生物蓄積性は PBDEs の種類によって異なっており、デカ-およびオクタ-BDE がほとんど生物に蓄積しないのに対して、ペンタ-BDE はポリ塩化ビフェニル（PCBs）に匹敵する高い蓄積性を示すとされている。

ラットを用いた動物実験では、ペンタ-BDE とオクタ-BDE には血中の甲状腺ホルモン濃度を低下させる作用があることが報告されている。甲状腺ホルモンは神経発育に重要なホルモンであり、胎児・新生児期におけるこれらの欠乏は深刻な健康影響を及ぼすことがある。新生仔マウスにペンタ-BDE の主成分を大量投与した実験で、回復不能な脳神経機能の障害（学習障害・行動異常）が報告されており、ヒトの場合でも胎児や新生児期における PBDEs の大量暴露によって同様の障害が引き起こされることが懸念されている。[1)]

３．PBDEsの環境中の濃度

旧厚生省が 1997 年時点でとりまとめている環境保健クライテリア 162 を見ると、PBDEs の環境中濃度は次のようにまとめられている。

「DeBDE は大気中および製造工場の近くで 25 μg/m ^{3}までの濃度において検出されている。日本において 1977 ～ 91 年の期間に採取された水のサンプル中に、DeBDE は検出されなかった。しかし、日本で同期間中に採取された河川および河口堆積物中では、約 12mg/kg 乾燥重量までの濃度で検出された。（中略）日本で採取された魚類のサンプルでは DeBDE

は検出されなかったが、ムラサキガイのサンプルでは、検出限界レベルの濃度が見出された。

DeBDE は、日本で採取されたヒトの脂肪組織サンプル中には認められなかったが、米国では５点のヒトの脂肪組織サンプル中の３点で DeBDE が検出された。

DeBDE のヒトへの暴露は、ポリマー類の製造および製剤の過程でおこり得る。一般集団への DeBDE の暴露は少ない。」

しかし、その後分析技術の進歩に伴い、多くの研究や測定が行われるようになり、次第に環境中の濃度も明らかになってきている。ダイオキシン類の濃度は法制度の整備に伴って次第に改善しているが、それに対して、PBDE などの未規制物質については指数的に濃度が増加しているとの報告もある。

2000 年８月にカリフォルニア州で開催された国際ダイオキシン会議では、九州大医療技術短期大学部の長山淳哉助教授らの調査で日本人の血液や母乳にも PBDE が高濃度に蓄積されていることが報告された。長山助教授らは、九州地方に住む成人男女 24 人の血液について、PBDE を含む四種類の計五種類の臭素系難燃剤の濃度を測定した。その結果 24 人すべてのサンプルからいずれかの臭素系難燃剤が検出され、PBDE については、脂肪 1g 当たり 4,946pg/g、最高値 18,000pg/g が検出されたことを発表している。国内の母乳中から、PBDE 濃度はそれまで、最高で 1 脂肪重量当たり 1,480pg/g とのデータが報告されていたが、これに比べてかなり高く、難燃剤の汚染が国内でも広がっていることが示唆された。（資料：Dioxin 2000 in California）

スウェーデンでの母乳の調査で PBDE の濃度が５年間で二倍になるなど、臭素系難燃剤の汚染が急速に進んでいることが分かり、人体への影響が懸念されるようになっている。

また、2002 年７月 14 日付け朝日新聞には次のような記事が掲載され、PBDEs の環境リスク、健康リスクに対する危惧が大きくクローズアップされることになった。

「PBDE は、ダイオキシンと類似構造を持っているが、これまで 200 種類もある構造を分けて分析することが困難であった。やっと精密分析が可能になって、1970 年に採取、凍結保存されていた人体の脂肪組織 10 検体と、2000 年に採取した同数の検体を分析した。

1970 年の脂肪 1g 中に検出されたのは、29pg/g だったが、2000 年採取の脂肪中には、約 44 倍の 1,288pg/g と高濃度が検出された。

PBDE の一部は、プラスチックや建材、繊維などの難燃剤に使用され、焼却や埋立てなどにより環境中に広がり、人体に取り込まれたと見られている。

ＥＵは、臭素原子が５つ含まれている種類について、体内に蓄積しやすいことから、５年後をめどに使用を禁止する方向である。

業界団体「日本難燃剤協会」によれば、国内需要量は、1990 年に 12,000 トンの最高値を記録し、以後、2000 年までに 68,000 トンが使われた。

毒性は、カナダなどで環境ホルモン作用を指摘する研究がある一方で、否定する見解もある。ＷＨＯは、焼却などで通常の塩素系ダイオキシンに匹敵する毒性を持つ「臭素化ダイオキシン」が発生する危険性を指摘している。

難燃剤メーカーが設立した「臭素科学・環境フォーラム」の事務局長、徳勢正昭事務局長は「欧州で問題視された臭素が５個の PBDE は現在、国内で生産・輸入されていない。魚類などの検査では毒性を否定する結果が出ており、高濃度でも人体に影響はないと認識している」と語った。（抜粋終）」

従来から、食物連鎖の頂点に立つクジラやイルカ、アザラシなどの怪獣には高濃度に蓄積が見られるとされており、1998 年の調査によれば、大西洋周辺の海棲生物中の PBDE 濃度として、次のようなデータも報告されている。

マッコウクジラ（脂肪）	78.5 ～ 136ppb
ハナジロカマイルカ（脂肪）	7,700ppb
ゴマフアザラシ（脂肪）	1,470ppb
サバ　（筋肉）	9.1ppb

出典：大西洋周辺の海棲生物中 PBDEs 濃度
PBDEs 濃度＝ 4・5 臭素化物の主要異性体３種の合計、de Boer et al, 1998

また、ペンタ DE の使用量が多いとされる北米の環境中濃度については、次のようなデータが報告されている。（表１参照）５大湖に生息する魚類に着いてみると、1975 年に比べて 27 年後の 2002 年には大幅に濃度が高くなっていることがわかる。また、カーペットやカーテンなどにも多用されていることから、室内の埃にも高濃度に蓄積している点が注目される。

表1カナダにおける環境中PBDE濃度の実態

五大湖の魚	1 ～ 10 ng/g 脂肪中（1975）
	500 ～ 1500 ng/g 脂肪中（2002）
下水汚泥	3 ～ 24 mg/kg
家庭の埃	10 ～ 3000 ug/kg
五大湖表面水	
オンタリオ湖	6 pg/L
ミシガン湖	25 ～ 160 pg/L
一般環境大気	
南オンタリオ地域	10 ～ 1300 pg/m3（2002）
北極圏カナダ	2 ～ 28 pg/m3（1994/5）

出典：Maxxam Analytics Inc., Presentation ppt

国内においても、これまでの研究によって、底質や生物相における PBDEs の濃度は明らかになっていたが、大気中の濃度については、十分な測定が行われておらず、実態が明らかになっていなかった。

そうしたなか、(独) 産業技術総合研究所では、1999 年に東京湾岸地域１０地点から松葉を採取し、PBDE 濃度を分析している。それによると、７臭素化と 10 臭素化 DE に加えて、4・５臭素化といった低臭素化化合物の DE が多く検出され、焼却炉が多く集積している都内の大気中にも、高濃度の PBDEs が含まれていることが明らかになっている。[3)]（表２参照）

一旦環境中に排出された PBDE は食物連鎖により最終的に魚介類などに蓄積し濃縮されていく。

表より、東京湾奥と房総半島先端では、合計濃度におよそ６倍も差が見られることに加え、テトラ・ペンタ DE の濃度に大きな差が見てとれる。

ダイオキシン類と同様に、ヒトの体内への PBDE の摂取は主として、食品からの影響が大きいものと考えられるが、既に述べたように、室内の埃や大気、都市部など発生源が集中している地域の一般環境大気中の濃度が高ければ、それだけ人体へのリスクも高くなることが危惧される。こうした環境ホルモン物質は、微量、低濃度であっても長期間にわたって暴露することにより、次世代にまでその影響が及ぶことが課題となっており、日本においても、環境中の PBDE 濃度について十分な監視を行っていくことが必要である。

表２ 松葉に含まれる PBDE 濃度例

単位：pg/g, 湿重量

異性体番号 IUPAC No.	臭素化	松葉採取地点	
		東京湾奥	房総半島先端
#47	4	91	12
#77	4	2.1	0.4
#100	5	7.5	1.3
#99	5	42	6.5
#126	5	<0.33	<0.33
#105	5	0.7	<0.33
#153	6	2.0	1.3
#183	7	17	<1.2
#190	7	<1.2	<1.2
#209	10	2265	367
合計濃度		2427	388

出典：Congener-Specific Data of PBDEs in Pine Needles, Tsuyoshi Okazawa, et al, Dioxin2004 Proceedings Vol.66, pp3774

４．PBDEに関する規制の動向

EU では、域内における電気電子機器の廃棄量の増加を背景に、電気製品に使用する化学物質の規制を強化する動きが活発となっている。RoHS 指令（Restriction of the use of certain Hazardous Substances）もその一つである。

4.1目的

電気電子機器類に含まれる特定有害化学物質の使用を制限することによって、環境破壊や健康に及ぼす危険を最小化することを意図している。これは、WEEE：廃電気電子機器指令（Waste Electrical and Electronic Equipment）を補完する指令と位置づけられている。

4.2概要

電気電子機器類に含まれる有害 6 物質（水銀、カドミウム、鉛、六価クロム、ポリ臭化ビフェニール（PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル（PBDE)）を原則として使用禁止とする。

・議論になっている特定化学物質の規制値（含有限界値）は、カドミウムが 0.01 %（100ppm)、その他 5 物質が 0.1 %（1000ppm）となる見通しとされている。

・すでに国内で規制を導入している加盟国ではそれを維持すること。また、代替品が未開発の場合、この禁止措置に一連の免除措置が設けられるが、欧州委員会は 2005 年 2 月 13 日までにこの免除措置の見直しを行い、科学技術の進歩に応じて変更を提案する予定としている。更に、すべての免除措置は、4 年ごとに見直すこととなっている。2006 年 7 月 1 日以降、ＥＵ市場ではこれら 6 物質を含む電気・電子機器類は実質的に販売できなくなる。

一方、北米エリアにおいては、カナダでは、カナダ環境保護法のリスクアセスメント（2004 年 5 月公示）において、PBDE を事実上廃絶すべき POP ｓと定義している。

これは、EU における 2003 年度の評価を受けたものである。そこで、2004 年７月から 24 ヶ月の間に連邦法による規制定め、その後 18 ヶ月以内に州レベルの規制実施を明らかにしている。

ペンタとオクタグループについて、北米での製造業者での生産と流通を中止することについて、DECA（Canadian Automated Export Declaration ）において議論が進められており、PBDEs の利用はカナダ、EUE、米国 13 州において順次段階的に禁止される見通しである。

米国では、2003 年９月８日、カリフォルニア州知事がサインし、「Ban on Harmful Chemicals Affecting Califorunians」法に基づき、ペンタ及びオクタの規制が 2008 年１月１日から発効することとなっている。ただし、デカは規制対象外となっている。同法の目的は、PBDE が高蓄積性をもつ化学物質であり、乳幼児を保護するためとされている。これは、EU の規制に呼応した措置とされている。

その他、メイン州法では、2004 年州法審議が開始され、法案名「Reduce Contamination of Breast Milk and the Environment from the Release of Brominated Chemicals in Consumer Products（LD1790)」の下で、PBDE を すべて禁止か、デカを除外するかが論議の対象となっている。ここでも、規制理由は高蓄積性・乳幼児保護が主な理由であり、予防原則や未然防止といった市民のリスク回避の理念がなどがその根底にあると思われる。[4),5)]

しかし、その一方で、産業界の圧力から、製品に最も使用されているデカ BDE が規制の対象外となることについては、多くの NGO や市民の間から批判が出ている。デカ BDE は、環境中でより有害なペンタやオクタなどに分解される可能性があることから規制の効果を上げるためには、デカを含むことが不可欠であるとの主張もある。

日本では、大手家電メーカや自動車メーカーにおいて、すでに EU や米国先進州の規制の動きに敏感に対応を進めているが、国としての規制の動きはまだ見られていない。それ以前に、環境中濃度についても十分な測定や解析が行われていないのが実態ではないだろうか。

５．今後のERIにおける取組

以上、PBDE についてその概要を述べたが、環境総合研究所（ERI）においては、これまで実施してきた「市民参加による松葉ダイオキシン調査」の実績を踏まえ、来年度以降、松葉に蓄積されている PBDE についての測定活動を展開することを計画している。

すでに、松などの針葉樹の針葉はダイオキシン類を始めさまざまな有害化学物質を効率的にかつ長期的に蓄積する特性を有しており、大気中の有害化学物質を監視する生物指標として非常に有効であることが明らかとなっている。

今後は、行政が測定する大気中濃度との相関についても研究を進め、焼却炉をはじめとする発生源周辺の大気中 PBDE 濃度を市民が手軽に測定できる体制を構築していきたいと考えている。

5.1　試料

焼却炉周辺とバックグランド地域を選定し、従来のダイオキシン類測定と同じ要領で松葉（主としてクロマツの針葉２年もの 100 g程度）を採取する。

5.2　分析

・分析機関：Maxxam Analytics Inc.（Ontario, Canada）
・分析方法：HRGC/MS 法
・準拠する手順：Draft EPA1614

米国環境保護庁（EPA）、オンタリオ州環境省（MOE）、及びカナダ環境省により 2003 年に開発された手順。米国連邦政府は当面 PBDE の規制を行う予定がなく、プロトコルは Draft のままだが、すでに Validation は終了しており、2003 年以降、すべての PBDE 分析に使用されており、国際的に広く認知された信頼性の高い方法である。

６．おわりに

2005 年の夏、カナダトロントで開催された第 25 回国際ダイオキシン会議シンポジウムでは、PBDE を取り上げた論文が 100 本近く発表された。母乳、臍帯血、母体血、血清など人体への蓄積・影響を調べたものとともに、魚介類や食品、室内の埃や廃家電処分場周辺の土壌といった多様な試料についての分析が行われ、環境中に広く存在する PBDE 汚染の実態が明らかになりつつある。カナダ・アメリカなど北米地域とヨーロッパからの報告かが多いが、ERI では、今年度実施するパイロット調査を踏まえ、日本からも世界に役立つ情報を発信できればと考えている。また、こうした活動を通じて、国内の大気中汚染レベルが明らかになり、市民の関心が高まれば、法制度の整備にも拍車がかかることも期待している。

７．参考文献

1)難燃剤 PBDEs による環境汚染について、公衛研ニュース 23、平成 16 年 1 月、大阪府立公衆衛生研究所、食品医薬品部食品化学課、 阿久津和彦
http://www.iph.pref.osaka.jp/news/Vol23/eiknews23.html
2)Dioxin 2005 Proceedings
3)Congener-Specific Data of PBDEs in Pine Needles, Tsuyoshi Okazawa, Nobuyasu Hanari, et al, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Dioxin2004 Proceedings Vol.66, pp3774-3778.
4)POPs Presentation ppt, Maxxam Analytics, Inc.
5)環境関連ページ　Q & A012, 日本電子株式会　社、よくわかる環境規制 Web より
http://www.jeol.co.jp/envi/regulation/qanda/q012.htm